

G3B. QUÍMICA DE LOS METALES Y SEMICONDUCTORES

Composición química, estructura y propiedades eléctricas. Metales, conductores y semiconductores. Conductividad en otros materiales.

Temperatura y control de conductividad eléctrica en los metales.

Temperatura y control de conductividad eléctrica en los semiconductores intrínsecos.

Adición de impurezas y control de conductividad eléctrica en los semiconductores extrínsecos.

Teoría de bandas o de orbitales moleculares

Describe el enlace en términos de la teoría de orbitales moleculares (TOM) que se extienden sobre todo el cristal. Los orbitales de los átomos se superponen o traslapan y producen orbitales moleculares delocalizados que se extienden por toda la estructura. El número de orbitales moleculares producidos está en el orden del número de átomos en el cristal, es decir un número extremadamente grande de orbitales moleculares. Los orbitales moleculares en conjunto forman lo que se llama una banda continua de energía. El traslape de los diferentes tipos de orbitales, por ejemplo *s* o *p*, genera distintas bandas de energía, denominándose estas, la banda de valencia y la banda de conducción, quedando separadas ambas bandas por una brecha de energía.

Conductor

Sólido en el cual se superpone una banda de conducción a la banda de valencia, y los electrones de valencia pueden ser promovidos con facilidad, en presencia de un campo eléctrico, a la banda de conducción, donde se mueven libremente conduciendo la electricidad. Se caracterizan por tener alta conductividad eléctrica.

Aislante

Sólido en el cual la banda de valencia está totalmente ocupada por electrones y la brecha de energía es alta. Se caracterizan por tener baja conductividad eléctrica.

Semiconductores

Sólidos cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de los metales y la de los aislantes. La brecha de energía que separa las bandas de valencia y de conducción es medianamente estrecha.

Semiconductor intrínseco

Material con propiedades semiconductoras cuya conductividad queda determinada por la temperatura. Ejemplo: Si, Ge, GaAs.

Semiconductor extrínseco

Material con propiedades semiconductoras preparado al agregar impurezas que determinan el número de portadores de carga y por lo tanto la conductividad.

Existen de dos formas:

- 1) tipo *n*, producido por la adición a un semiconductor intrínseco, de una impureza donadora, es decir, átomo que tiene exceso de electrones de valencia, respecto del cristal donde se aloja;
- 2) tipo *p*, producido por la adición de una impureza aceptora, es decir, átomo que tiene defecto de electrones de valencia, respecto de los átomos del cristal huésped.

Semiconductores estequiométricos

Compuesto intermetálico, como por ejemplo el GaAs, que actúa como semiconductor. Se puede adicionar para mejorar su conducción.

Banda de conducción

Niveles de energía no ocupados hacia los cuales pueden saltar los electrones excitados para proporcionar conductividad, en presencia de un campo eléctrico.

Banda de valencia

Niveles de energía ocupados por electrones en sus estados energéticos más bajos.

Brecha de energía

Cantidad de energía, diferencia entre la parte inferior de la banda de conducción y la superior de la banda de valencia, que debe obtener un electrón para conducir en la banda de conducción.

Portadores de carga

Existen de dos tipos: electrones o huecos positivos. Los huecos positivos son niveles de energía sin ocupar en la banda de valencia. Dado que los electrones se mueven para llenarlos, los huecos se trasladan, produciendo una corriente.

Termistor

Dispositivo semiconductor particularmente sensible a cambios de temperatura, lo que le permite servir para una medición precisa de la misma.

Comportamiento eléctrico

En muchas aplicaciones, el comportamiento eléctrico del material es más crítico que su comportamiento mecánico. El alambre metálico utilizado para transmitir corriente a larga distancia debe tener una alta conductividad eléctrica, a fin de que se pierda poca energía por el calentamiento. Los aisladores cerámicos y poliméricos deben poseer propiedades aislantes que impidan los arcos eléctricos entre conductores. Los dispositivos semiconductores utilizados para convertir energía solar en energía eléctrica deben ser lo más eficiente posible para que las celdas solares sean una práctica fuente alternativa de energía.

Para seleccionar y utilizar los materiales para aplicaciones eléctricas y electrónicas, es necesario comprender cómo se controlan propiedades como la conductividad eléctrica. También es importante tomar en cuenta que el comportamiento eléctrico queda influido por la estructura y composición del material.

Conductividad eléctrica y la ley de Ohm

Forma habitual de la ley de Ohm:

$$V = I \cdot R$$

Donde V es el voltaje (V), I es la intensidad de corriente (A) y R la resistencia al flujo de la corriente (ohms, Ω).

La resistencia R es una característica del tamaño, la forma y las propiedades del conductor:

$$R = \rho \cdot L/A = \sigma^{-1} \cdot L/A$$

Donde l es la longitud (cm) del conductor, A es el área de la sección (cm^2) del conductor, ρ es la resistividad eléctrica ($\Omega \cdot \text{cm}$), y σ , que es la recíproca de ρ , la conductividad eléctrica ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

En componentes diseñados para conducir energía eléctrica, es importante minimizar las pérdidas de energía y minimizar el calentamiento del conductor.

La energía eléctrica o potencia eléctrica P (watts, W) que se pierde al fluir una corriente a través de una resistencia, está dada por:

$$P = V \cdot I = I^2 \cdot R$$

Una resistencia R elevada da como resultado una mayor pérdida de energía.

Densidad de corriente

Flujo de electrones a través de una sección transversal dada:

$$J = I/A$$

Control de la conductividad de los metales

La conductividad de un metal puro queda determinada por la estructura electrónica de sus átomos. Pero se puede cambiar por efecto de la temperatura. Cuando se incrementa la temperatura de un metal, la energía térmica hace que vibren los átomos. En cualquier instante, el átomo puede no estar en su posición de equilibrio y por ello interactuará y dispersará electrones. Se reduce, entonces, la trayectoria libre media, y aumenta la resistividad. El cambio de resistividad en función de la temperatura puede estimarse a partir de la siguiente ecuación:

$$\rho_t = \rho^0(1 + \alpha \Delta t)$$

Donde ρ_t es la resistividad debida a la vibración térmica, ρ^0 es la resistividad a la temperatura ambiente estandar (25°C), Δt es la diferencia entre la temperatura de interés y la ambiente, y α es el coeficiente de resistividad por temperatura. La relación entre resistividad y temperatura es lineal a lo largo de un rango amplio de valores. Ejemplos del coeficiente de resistividad por temperatura aparecen en la **tabla 1**.

Control de la conductividad eléctrica en los semiconductores

El comportamiento de un semiconductor, en relación al aumento de temperatura, es opuesto al de los metales. Conforme se incrementa la temperatura aumenta la conductividad de un semiconductor porque están presentes más portadores de carga. Al aumentar la temperatura, algunos electrones son promovidos desde la banda de valencia a la banda de conducción generando además huecos, en la banda de valencia, como portadores de carga.

Ejercicios

1) Una de las formas de obtener silicio puro, utilizado en chips de computación y celdas solares, es a través de la reducción de la sílice empleando magnesio. Sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 79%.

a) Escribir la reacción.

b) Calcula la masa de silicio que puede obtenerse por reducción de 2 kg de sílice con exceso de magnesio.

2) Al aplicar una densidad de corriente de 90000 A/cm², a un alambre de cobre de 100 m de longitud, se encuentra que la resistencia del alambre es de 1.5 ohms. Calcula:

a) el diámetro del alambre.

b) el voltaje aplicado.

Material	Conductividad (ohm ⁻¹ . cm ⁻¹)
Cu	5,98 . 10 ⁵

3) El carbono grafito es un sólido que se utiliza como electrodo en el armado de la pilas. Explica brevemente por qué siendo un no metal se emplea con ese fin y cómo se produce la conducción eléctrica en este material.

Explica brevemente si hay similitud con la conducción eléctrica en los metales.

Dibuja un fragmento de la estructura cristalina del carbono grafito.

4) Previendo que la pérdida de energía, de un conductor de aluminio de 3 mm de diámetro, debe ser menor de 180 W, cuando está fluyendo una corriente de 10 A en un circuito. ¿Cuál es la longitud máxima del conductor?

Material	Conductividad (ohm ⁻¹ . cm ⁻¹)
Al	3,77 . 10 ⁵

5) La conductividad eléctrica de una solución de AgNO_3 aumenta con la temperatura, en cambio, la conductividad eléctrica de la plata metálica disminuye con la temperatura. Explica a que se debe.

6) Se hace pasar una corriente de 10 A a través de un alambre de 2 mm de diámetro y de 2000 m de largo. Calcula la pérdida de energía si el alambre está fabricado de:

- a) cobre.
- b) carburo de silicio.
- c) silicio.

Material	Conductividad ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Cu	$5,98 \cdot 10^5$
SiC	10^{-1} a 10^{-2}
Si	5×10^{-6}

7) El óxido del metal neodimio, Nd_2O_3 , se usa en el cristal de los tubos de televisión en color para aumentar el contraste. El neodimio tiene un punto de fusión de 1020°C , un punto de ebullición de 3075°C y una densidad de 7 g/cm^3 . Su masa atómica es 144,2.

En base a estos datos, explica a que tipo de sólido pertenece.

8) Explica la diferencia entre conductores, aislantes y semiconductores utilizando diagramas de niveles de energía.

9) Clasifica cada uno de los siguientes materiales como semiconductor intrínseco, extrínseco tipo n , o extrínseco tipo p :

- a) In - Sb
- b) Si adicionado con P
- c) Ga - As adicionado con Se
- d) Cd-Te
- e) Al – Sb adicionado con Cd.

Dibuja en el plano, para cada caso, un fragmento del cristal y representa la estructura de Lewis.

10)a) Calcula el número de portadores de carga extrínsecos por cm^3 en un semiconductor tipo n , cuando un átomo de germanio de cada millón es reemplazado por un átomo de fósforo.

b) Representa en el plano la estructura del cristal y los electrones entre átomos.

11) La brecha de energía entre las bandas del semiconductor seleniuro de cadmio, utilizado en las células solares es de 198 kJ/mol . Calcula la longitud de onda de la luz que absorbe esta sustancia.

Datos: Constante de Planck: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ Velocidad de la luz: $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

12) ¿Cómo influye el cambio de la temperatura en la conductividad eléctrica de un semiconductor y en la conductividad eléctrica de un conductor? Explica a qué se debe.

13) ¿A qué temperatura la conductividad eléctrica del oro se reduce a la mitad de su conductividad a temperatura ambiente de 25°C ?

Metal $\rho_t = \rho^0(1 + \alpha \Delta t)$	Resistividad a 25°C: ρ^0 (ohm . cm)	Coefficiente de resistividad por temperatura: α (ohm . cm / °C)
Au	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,0040

14)a) Un cristal de silicio durante el proceso de cristalización se le introdujo antimonio como impureza en una relación de 10^{17} electrones /cm³. Calcula el porcentaje m/m de antimonio presente.

b) Representa en el plano la estructura del cristal y los electrones entre átomos. Indica de qué tipo de semiconductor se trata.

Dato: $\delta_{Si} = 2.33 \text{ g/cm}^3$.

15) Estima la temperatura a la cual la resistividad eléctrica del berilio iguala a la del cromo.

Metal $\rho_t = \rho^0(1 + \alpha \Delta t)$	Resistividad a 25°C: ρ^0 (ohm . cm)	Coefficiente de resistividad por temperatura: α (ohm . cm / °C)
Be	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,0250
Cr	$12,90 \cdot 10^{-6}$	0,0030

16) Un dispositivo de "mando a distancia" para la apertura de puertas utiliza luz infrarroja de 1500 nm. Sabiendo que la brecha de energía de los semiconductores Si y Ge es 107 kJ/mol y 65 kJ/mol, respectivamente, indica si alguno de estos materiales es apropiado para operar a la longitud de onda indicada.

Datos: Constante de Planck: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ Velocidad de la luz: $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

17) Para el magnesio, el cobre y la plata, calcula la temperatura requerida para disminuir a la mitad la conductividad de cada uno a 25°C.

Metal $\rho_t = \rho^0(1 + \alpha \Delta t)$	Resistividad a 25°C: ρ^0 (ohm . cm)	Coefficiente de resistividad por temperatura: α (ohm . cm / °C)
Ag	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,0041
Cu	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,0068
Mg	$4,45 \cdot 10^{-6}$	0,0165

18) El fosforo de indio, In P, absorbe luz a 600 nm ¿Cuál es la brecha de energía entre las bandas de este semiconductor?

Datos: Constante de Planck: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ Velocidad de la luz: $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Respuestas:

1)b) 738g

2) a) 0,12 cm

b) 1672 v

4) 480 m

6) a) 1,07 kW

b) $6,4 \cdot 10^6 \text{ kW}$

c) $1,3 \cdot 10^{11} \text{ kW}$

10)a) $4,4 \cdot 10^{16}$ átomos de P /cm³

11) 604 nm

13) 275 °C

14)a) 8,7 ppm de Sb

15) 170°C

16) Como la energía del haz infrarrojo es de 79,7 kJ/mol puede activar la corriente eléctrica en el Ge y por lo tanto accionar el dispositivo de apertura.

17) Mg: 86°C; Cu: 172°C; Ag: 269°C

18) 199 kJ

Tabla 1
Coefficientes de resistividad por temperatura de los metales

Metal $\rho_t = \rho^0(1 + \alpha \Delta t)$	Resistividad a 25°C: ρ^0 (ohm . cm)	Coefficiente de resistividad por temperatura: α (ohm . cm / °C)
Ag	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,0041
Al	$2,65 \cdot 10^{-6}$	0,0043
Au	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,0040
Be	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,0250
Ca	$3,91 \cdot 10^{-6}$	0,0042
Co	$6,4 \cdot 10^{-6}$	0,0060
Cr	$12,90 \cdot 10^{-6}$	0,0030
Cu	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,0068
Fe	$9,1 \cdot 10^{-6}$	0,0065
Mg	$4,45 \cdot 10^{-6}$	0,0165
Ni	$6,4 \cdot 10^{-6}$	0,0069

Tabla 2
Brechas de Energía en diferentes semiconductores

Material	Brecha de Energía/kJ.mol ⁻¹
C	520
Si	107
Ge	65
Sn	8
ZnS	341
GaP	216
GaAs	130
GaSb	65
InSb	16
InAs	35
ZnO	308
CdS	233
PbS	36

Tabla 3
Conductividad eléctrica en los materiales

Material	Estructura electrónica	Conductividad a 25°C/ohm ⁻¹ . cm ⁻¹
POLÍMEROS:		
Politetrafluoroetileno		10 ⁻¹⁸
Poliestireno		10 ⁻¹⁷ a 10 ⁻¹⁹
Polietileno		10 ⁻¹⁵
Epoxi		10 ⁻¹² a 10 ⁻¹⁷
MATERIALES CERÁMICOS:		
Vidrio de sílice		10 ⁻¹⁷
Alúmina (Al ₂ O ₃)		10 ⁻¹⁴
Nitruro de boro (BN)		10 ⁻¹³
Carburo de silicio (SiC)		10 ⁻¹ a 10 ⁻²
Carburo de boro (B ₄ C)		1 a 2
SÓLIDOS DEL GRUPO IV A:		
C (diamante)	1s ² 2s ² 2p ²	< 10 ⁻¹⁸
Si 3s ² 3p ²	5 . 10 ⁻⁶
Ge 4s ² 4p ²	0,02
Sn 5s ² 5p ²	0,9 . 10 ⁵
METALES ALCALINOS:		
Na	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	2,13 . 10 ⁵
K 3s ² 3p ⁶ 4s ¹	1,64 . 10 ⁵
METALES ALCALINOTÉRREOS:		
Mg	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²	2,25 . 10 ⁵
Ca 3s ² 3p ⁶ 4s ²	3,16 . 10 ⁵
METALES DEL GRUPO IIIA:		
Al	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹	3,77 . 10 ⁵
Ga 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	0,66 . 10 ⁵
METALES DE TRANSICIÓN:		
Fe 3d ⁶ 4s ²	1,00 . 10 ⁵
Ni 3d ⁶ 4s ²	1,46 . 10 ⁵
METALES DE GRUPO IB:		
Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	5,98 . 10 ⁵
Ag 4d ¹⁰ 5s ¹	6,80 . 10 ⁵
Au 5d ¹⁰ 6s ¹	4,26 . 10 ⁵

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1A																	8A
1 H 1.00797																	2 He 4.003
3 Li 6.939	4 Be 9.012																10 Ne 20.183
11 Na 22.99	12 Mg 24.31																18 Ar 39.948
19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.909	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.905	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.1	45 Rh 102.90	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.4	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.6	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.905	56 Ba 137.34	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227															
58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 147	62 Sm 150.25	63 Eu 152	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97				
90 Th 232.04	91 Pa 231	92 U 238.03	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 254	100 Fm 253	101 Md 256	102 No 254	103 Lw 257				