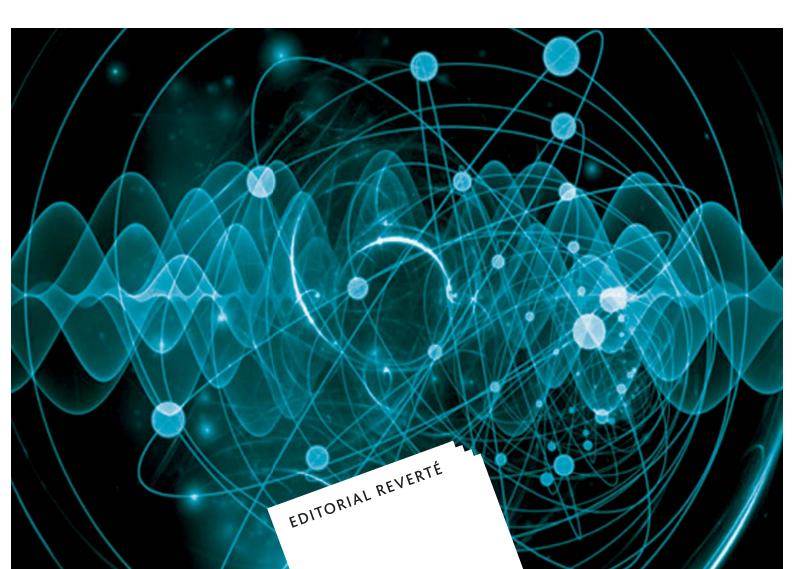
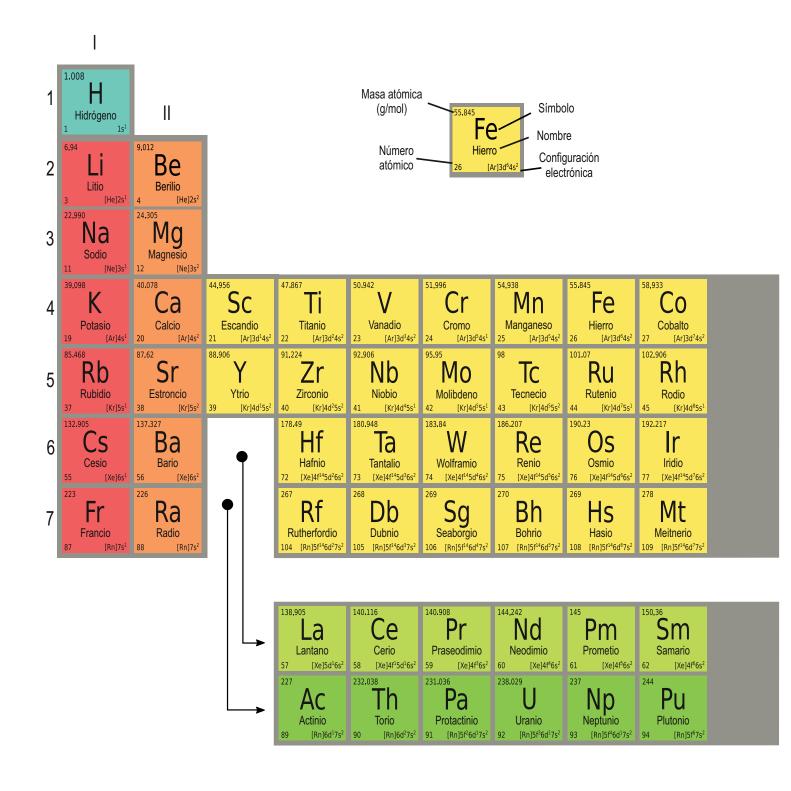


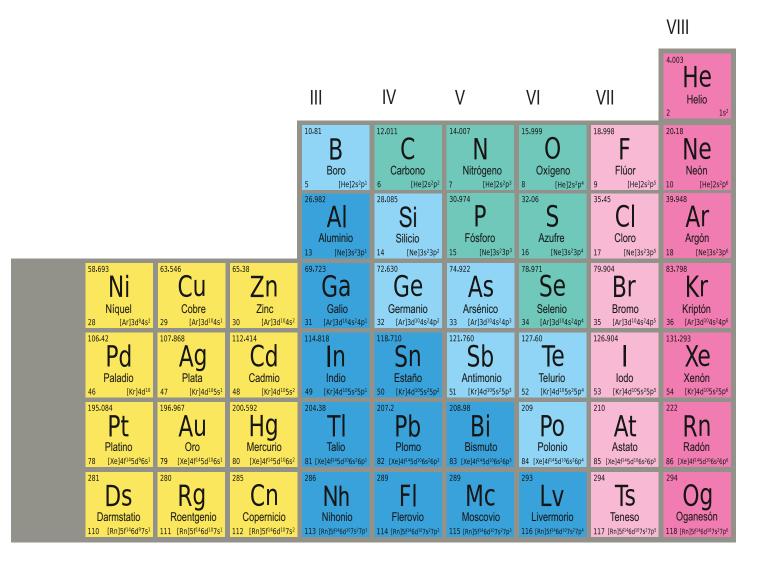
# **Sólidos**Un enfoque conceptual

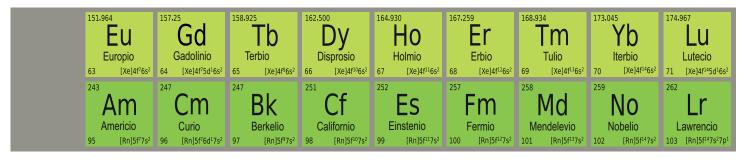
Valeria Ferrari

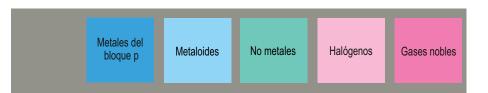












# **Sólidos**Un enfoque conceptual

# **Sólidos**Un enfoque conceptual

Valeria Ferrari



#### Sólidos. Un enfoque conceptual

Copyright ©, Valeria Ferrari

Esta edición:

© Editorial Reverté, 2022

Edición en papel:

ISBN: 978-84-291-4438-3

Edición en e-book (PDF): ISBN: 978-84-291-9707-5

Coordinación editorial: Patricia Reverté

#### Propiedad de:

Editorial Reverté, S.A. Calle Loreto 13-15, local B 08029 Barcelona Tel: (+34) 93 419 33 36 reverte@reverte.com www.reverte.com

Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra solo puede realizarse con la autorización de sus titulares, salvo las excepciones previstas por la Ley 23/2006 de Propiedad Intelectual, y en concreto por su artículo 32, sobre «Cita e ilustración de la enseñanza». Los permisos para fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra pueden obtenerse en Cedro (Centro Español de Derechos Reprográficos, ww.cedro.org).

 $a\ Lumi\ y\ Mateo,\\por\ ense\~narme\ siempre.$ 

#### Prefacio

#### ¿Por qué este libro?

Este libro busca acercar el fascinante universo de la física del estado sólido a lectores que deseen explorarlo de una manera intuitiva, poniendo especial énfasis en los conceptos físicos.

La física de los sólidos puede abordarse mediante desarrollos rigurosos de los aspectos matemáticos, físicos y químicos involucrados en los fenómenos. Alternativamente, este texto propone un enfoque conceptual centrado en la interpretación que hay detrás de esos desarrollos y en la interconexión de los diferentes fenómenos, con la finalidad de que esta disciplina pueda ser comprendida por una mayor cantidad de personas. Por este motivo, este libro puede ser de interés tanto para lectores que se inician en este campo como para aquellos que buscan una mirada conceptual de la física de los sólidos.

La variedad de fenómenos que abarca la física del estado sólido se ha ampliado enormemente en los últimos años, y se ha diversificado de manera interdisciplinaria. Por esta razón, varias áreas de investigación en el ámbito de las ciencias de materiales, presentan fenómenos que pueden explicarse en el marco de la física del estado sólido. Además, las técnicas de estudio utilizadas en los sólidos se han extendido a otras disciplinas. Fueron precisamente técnicas de difracción las que permitieron por primera vez conocer la estructura del ADN, y actualmente se emplean técnicas de espectroscopía para estudiar materiales biológicos. Dentro de la gran familia de ese tipo de técnicas se encuentra la espectroscopía Raman, utilizada en los museos más importantes del mundo para discernir los pigmentos que fueron usados en las distintas capas de pintura de una obra de arte, posibilitando conocer la forma de trabajo del artista y estimar de qué fecha data la obra. Estos ejemplos nos invitan a pensar que es interesante que las técnicas y los conceptos de esta disciplina puedan ser entendidos por un público más amplio. En ese sentido, la ciencia de materiales provee un ámbito en el cual convergen diversas disciplinas y uno de los objetiVIII Prefacio

vos de este libro es acercar los conceptos de la física del estado sólido a quienes deseen enriquecer su trabajo en áreas lindantes dentro del ámbito de la ciencia de materiales.

En el año 2010 tuve que dictar un curso introductorio de física del estado sólido para alumnos de la Maestría en Ciencias de Materiales en el Instituto Sabato de la Universidad de San Martín, Argentina. Aunque había dictado esta temática en carreras especializadas, en esa oportunidad por primera vez tenía que explicar estos conceptos a alumnos que no necesariamente tenían conocimientos específicos de mecánica cuántica y mecánica estadística o un manejo avanzado de análisis matemático. Preparar el contenido de ese curso resultó un desafío interesante y, en ese momento, comenzó a tomar forma este libro, buscando la manera de contar la física de los sólidos con un enfoque conceptual. A lo largo de los años, este curso ha tenido estudiantes de carreras muy diversas. Muchos de ellos han expresado que el curso les ha ampliado la mirada en sus ámbitos de trabajo en ciencias de materiales. Y aquellos que tenían conocimientos previos mencionaron que revisitaron los temas con una mirada enriquecedora.

La experiencia docente me ha mostrado que algunos temas en física hay que revisitarlos desde diferentes enfoques para entenderlos cabalmente. El proceso de aprendizaje es recursivo, en el sentido de que un mismo concepto se enriquece cada vez que es contado desde una perspectiva diferente. Esta forma de enseñanza también enriquece la labor docente, ya que al buscar distintas formas de explicar los conceptos a alumnos con diversos niveles de conocimientos, se propicia esa dinámica recursiva en la cual los conceptos se van asentando paulatinamente y van encajando como las piezas de un rompecabezas. Este proceso se ha volcado en el libro, intentando conectar diferentes temas y revisitando los conceptos conforme se avanza en el conocimiento.

Ahora estamos en condiciones de responder a la pregunta: ¿Por qué este libro?

Al momento de preparar aquel primer curso, no pude encontrar un único libro que desarrollara los contenidos introductorios a la física del estado sólido con un enfoque simple, conceptual y autocontenido. Y así nació la idea de este libro. Las herramientas matemáticas suelen ser andamiajes muy poderosos que nos permiten construir conocimiento, pero cuando buscamos explicar un concepto "con los dedos" se nos presenta el desafío de usar un punto de vista intuitivo, que puede parecer simple, pero que en realidad no lo es. Aunque las herramientas matemáticas son importantes para construir el conocimiento, cada tanto es necesario navegar por el mundo de la física sin la seguridad de esos andamiajes y adentrarnos en el ámbito de lo puramente conceptual. Esta es una de las invitaciones de este libro.

Con cada nuevo curso, y ahora imagino que con cada nuevo lector del libro, se renueva el reto que supuso preparar aquel primer curso introductorio, que Prefacio

posteriormente tomó la forma de este libro. En aquel entonces asumí el desafío fascinante de lograr que los conceptos básicos (y no tan básicos) de sólidos puedan llegar a un número mayor de personas. En estos años he comprobado que ese desafío puede ser superado mediante este camino de aprendizaje basado en los conceptos que se presenta en el libro.

Te invito a que me acompañes en este recorrido por la física de los sólidos y, si en el camino aparece una temática que desees explorar más profundamente, te voy a ir guiando con excelentes libros que abordan los temas con diversos niveles de complejidad, formando parte del amplio universo que comprenden tanto la ciencia de materiales como la física del estado sólido.

V. F. Buenos Aires, Argentina

### Contenido

| Pr     | Prefacio  |                 |  |
|--------|---|-----------------|--|
| 1      | Introducción a la física del estado sólido  | 1               |  |
|        | 1.1. ¿Qué nos proponemos estudiar?  | 1               |  |
|        | 1.1.1. Contenidos generales   | 2               |  |
|        | 1.1.2. Cómo usar este libro   | 3               |  |
|        | 1.2. Un sólido entendido desde la perspectiva de los estados de la materia                                      | 4               |  |
|        | 1.3. ¿Qué es la materia condensada?   | 9               |  |
|        | 1.4. Los elementos que componen la materia  |                 |  |
|        | 1.5. Los sólidos en la vida cotidiana   | 14              |  |
|        | 1.6. La física del estado sólido a la par de la tecnología  | 16              |  |
|        | 1.7. La ciencia de materiales y la física del estado sólido   |                 |  |
|        | 1.8. Fenómenos físicos en materiales  | 19              |  |
| I<br>2 | Estructuras cristalinas y espacio recíproco  Sólidos cristalinos  2.1. ¿Cuántos átomos hay dentro de un sólido? | $\frac{32}{34}$ |  |
|        | Ejercicios y preguntas conceptuales   | 38              |  |
| 3      | Estructuras cristalinas   | 39              |  |
|        | 3.1. Cómo representar las estructuras   | 39              |  |
|        | 3.2. Redes de Bravais   | 43              |  |
|        | 3.3. La celda de Wigner-Seitz   | 46              |  |
|        | 3.4. Estructuras cristalinas de materiales  | 47              |  |
|        | 3.5. Planos cristalinos   | 55              |  |
|        | Ejercicios y preguntas conceptuales   | 57              |  |

XII Contenido

| 4  | Espacio recíproco  | <b>5</b> 9 |
|----|--|------------|
|    | 4.1. Difracción para estudiar los materiales                                   | 59         |
|    | 4.2. ¿Por qué usar rayos X?  | 60         |
|    | 4.3. La ley de Bragg   | 62         |
|    | 4.4. La red recíproca  | 65         |
|    | 4.5. Las familias de planos y los índices de Miller                            | 70         |
|    | Ejercicios y preguntas conceptuales  | 71         |
| II | Dinámica de redes cristalinas  | 73         |
| 5  |  | <b>7</b> 5 |
|    | 5.1. Aproximación de Born-Oppenheimer  | 75         |
|    | 5.2. Vibraciones de la red: el origen de las ondas de sonido                   | 77         |
|    | 5.3. La energía de cohesión  | 78         |
|    | 5.4. Fuerzas interatómicas en cristales iónicos                                | 81         |
|    | 5.5. Fuerzas interatómicas cuando los átomos del sólido oscilan                | 84         |
|    | 5.6. Ondas acústicas en redes monoatómicas unidimensionales                    | 86         |
|    | 5.7. Velocidad de grupo y de fase  | 93         |
|    | Ejercicios y preguntas conceptuales  | 95         |
| 6  |  | 97         |
|    | 6.1. Condiciones de contorno   | 97         |
|    | 6.1.1. Ondas estacionarias   | 98         |
|    | · ·  | 101        |
|    | v  | 103        |
|    | v 1  | 105        |
|    |  | 109        |
|    | Ejercicios y preguntas conceptuales  | 110        |
| II | I Propiedades térmicas de los sólidos 1  | 13         |
| 7  | La energía térmica en los sólidos 1  | 15         |
|    | 7.1. La temperatura, el calor y la energía térmica                             | 115        |
|    | 7.2. El concepto de calor específico   | 116        |
|    | 7.3. Primeras mediciones del calor específico (y la sorpresa que trajeron) . 1 | 116        |
|    | Ejercicios y preguntas conceptuales  | 118        |
| 8  | ( I  | 19         |
|    | 1  | 120        |
|    |  | 120        |
|    |  | 121        |
|    | 1  | 123        |
|    | 1  | 128        |
|    |  | 128        |
|    | 8.2.2. La estadística de partículas idénticas                                  | 129        |

Contenido XIII

|               | 8.2.3. Funciones distribución en mecánica estadística                          | 130 |
|---------------|--|-----|
|               | 8.2.4. Promedios estadísticos, densidad de estados y energía interna           | 133 |
|               | Ejercicios y preguntas conceptuales  | 136 |
| 9             | El calor específico de los sólidos   | 139 |
|               | 9.1. La importancia del calor específico                                       | 139 |
|               | 9.2. El calor específico y la energía interna                                  | 141 |
|               | 9.3. Observaciones experimentales en materiales                                | 143 |
|               | 9.4. La ley de Dulong y Petit  | 144 |
|               | Ejercicios y preguntas conceptuales  | 145 |
| 10            | Vibraciones térmicas en un sólido y fonones                                    | 147 |
|               | 10.1. Osciladores armónicos cuánticos  | 147 |
|               | 10.2. Energía de un oscilador armónico lineal                                  | 152 |
|               | 10.3. Modelo de Einstein   | 153 |
|               | 10.4. Modelo de Debye  | 156 |
|               | 10.4.1. Densidad de estados vibracional  | 160 |
|               | 10.4.2. Contribución fonónica al calor específico                              | 164 |
|               | Ejercicios y preguntas conceptuales  | 166 |
| $\mathbf{IV}$ | Propiedades electrónicas de los sólidos  | 169 |
| - •           | ropicados electromeas de los sendos  | 100 |
| 11            | Electrones en un sólido cristalino   | 171 |
|               | 11.1. La aproximación de Born-Oppenheimer                                      | 171 |
|               | 11.2. Potencial debido a los iones del sólido                                  | 173 |
|               | 11.3. La aproximación de un electrón y el llenado de los niveles               | 174 |
|               | 11.4. La estructura electrónica de los átomos                                  | 175 |
|               | 11.5. Estructura de bandas en sólidos  | 176 |
|               | Ejercicios y preguntas conceptuales  | 180 |
| 12            | Electrones libres en los sólidos   | 181 |
|               | 12.1. El modelo más simple de un metal: electrones libres                      | 181 |
|               | 12.2. Sobre la discretización de las energías y las etiquetas de los estados . | 185 |
|               | 12.3. El mar de electrones y la energía de Fermi                               | 187 |
|               | 12.4. El gas de electrones a temperatura finita                                | 189 |
|               | 12.4.1. La ocupación de los estados electrónicos                               | 189 |
|               | 12.4.2. Contribución electrónica al calor específico                           | 193 |
|               | Ejercicios y preguntas conceptuales  | 196 |
| 13            | Electrones en un potencial periódico   | 197 |
|               | 13.1. Suposiciones y aproximaciones  | 197 |
|               | 13.2. Ondas de Bloch $\hdots$  | 199 |
|               | 13.3. Consecuencias del potencial periódico: estructura de bandas              | 201 |
|               | 13.4. El caso de un potencial muy débil: electrones cuasilibres                | 204 |
|               | 13.5. Modelo de ligadura fuerte  | 209 |
|               | Ejercicios y preguntas conceptuales  | 217 |
|               |  |     |

XIV Contenido

| 14        | Estructura de bandas en materiales                           | 219 |
|-----------|--|-----|
|           | 14.1. Ocupación electrónica de las bandas                    | 219 |
|           | 14.2. Metales, aislantes y semiconductores                   |     |
|           | 14.3. Cómo interpretar las estructuras de bandas             |     |
|           | 14.4. Propiedades ópticas de los materiales                  |     |
|           | 14.4.1. Las bandas y los colores: absorción y emisión de luz |     |
|           | 14.4.1. Las bandas y los colores, absorcion y emision de luz |     |
|           |  |     |
|           | Ejercicios y preguntas conceptuales                          | 240 |
| <b>15</b> | Revisitando conceptos  | 243 |
|           | 15.1. Densidad de estados y su relación con las bandas       | 243 |
|           | 15.2. Zonas de Brillouin                                     |     |
|           | 15.3. Ondas en los sólidos y el espacio recíproco            |     |
|           | 15.3.1. Velocidad de grupo, de fase y relación de dispersión |     |
|           | 15.3.2. Oscilaciones en los sólidos                          |     |
|           | 15.3.3. La perspectiva de Laue para la difracción            |     |
|           | 15.4. Superficies de Fermi                                   |     |
|           | Ejercicios y preguntas conceptuales                          |     |
| 16        | Con la mirada de la física del estado sólido                 | 265 |
| Еp        | oílogo   | 269 |
| Ag        | gradecimientos   | 271 |
| Íno       | dice de temas  | 277 |
| So        | bre la autora  | 285 |



## Introducción a la física del estado sólido

Este primer capítulo marca el comienzo de un viaje por el mundo de los materiales sólidos. Un viaje que nos permitirá mirar con nuevos ojos a los materiales que forman parte de nuestra vida cotidiana. La propuesta es que durante el recorrido nos planteemos muchas preguntas y que encontremos interesantes respuestas. Buscaremos entender por qué algunos materiales tienen determinadas características y de qué manera conocer sus propiedades permite diseñar dispositivos y materiales que mejoren nuestra calidad de vida. En un futuro, esos dispositivos formarán parte de nuestra cotidianidad y esa búsqueda de mejora continua descubriendo nuevos materiales es el modo en el cual evoluciona la tecnología. Este libro invita a dar un primer paso en la dirección de esa búsqueda. Empecemos el viaje...

#### 1.1. ¿Qué nos proponemos estudiar?

Este libro fue inspirado por un curso introductorio de física del estado sólido y el contenido de ese curso se ha plasmado en estas páginas. Uno de los principales objetivos es presentar y comprender los fenómenos que exhiben los materiales que se encuentran en estado sólido. En el camino, necesitaremos presentar principios físicos fundamentales, conceptos matemáticos y técnicas experimentales que son necesarias para el estudio de los materiales sólidos. Abordaremos, por un lado, los conceptos que son la fundamentación microscópica de fenómenos que se despliegan tanto a escala macroscópica como microscópica. Por otro lado, sentaremos los pilares que permiten profundizar estudios posteriores en áreas diversas que están incluidas dentro del vasto campo de la ciencia de materiales.

#### 1.1.1. Contenidos generales

La propuesta del libro es introducir los conceptos acerca de los sólidos en forma gradual, construyendo el conocimiento desde ideas simples para luego abordar los conceptos más complejos. Los contenidos que exploraremos pueden agruparse en cuatro grandes categorías que van a acompasar las partes principales en que se divide el libro. En lo que sigue se describe someramente cada una de esas partes y cómo, a su vez, estas partes se subdividen en capítulos. Al final de la mayoría de los capítulos se incluyen ejercicios y preguntas conceptuales, los cuales se presentan en un orden que permite ir avanzando paulatinamente en el aprendizaje.

- Parte I: Estructuras cristalinas y espacio recíproco donde comenzamos a pensar en el origen de las estructuras sólidas a partir de preguntarnos cómo se mantienen unidos los átomos en los materiales. Luego nos focalizamos en los diferentes tipos de redes en las cuales cristalizan los materiales sólidos y cómo se pueden caracterizar sus estructuras mediante experimentos de difracción. En particular, para describir el fenómeno de difracción va a ser necesario definir un nuevo espacio llamado espacio recíproco, que es análogo al espacio real. Estos temas se exploran en los Capítulos 2, 3 y 4.
- Parte II: Dinámica de redes cristalinas en la cual describimos cómo se mueven los átomos de un sólido alrededor de sus posiciones cristalinas y qué consecuencias tiene este movimiento en las propiedades de los cristales. Estos temas se desarrollan en los Capítulos 5 y 6.
- Parte III: Propiedades térmicas de los sólidos donde se describen las propiedades de los sólidos como consecuencia de aplicar temperatura al material. Luego de una breve introducción general en el Capítulo 7, en el Capítulo 8 mostramos conceptos y nociones básicas de mecánica estadística y de cuántica (la lectura de este capítulo es opcional para quienes tengan conocimientos previos de esas asignaturas). El corazón de esta parte del libro se encuentra en los Capítulos 9 y 10, que abordan las propiedades térmicas de los materiales.
- Parte IV: Propiedades electrónicas de los sólidos en la cual se exploran las propiedades que surgen de considerar el efecto de los electrones en el material. Luego de una breve introducción al tema en el Capítulo 11, comenzamos por el caso de electrones libres en el Capítulo 12. En el Capítulo 13 confinamos a los electrones a un potencial periódico, que es característico de los sólidos. En el Capítulo 14 nos focalizamos en el análisis de estructuras de bandas de materiales reales. El Capítulo 15 revisita conceptos claves, buscando enmarcarlos en una perspectiva general que conecta los conocimientos adquiridos.

Finalmente, en el Capítulo 16 hacemos un recorrido imaginario percibiendo la cotidianidad con la mirada de la física de los sólidos. Este capítulo, casi como un juego, nos hace conscientes de lo que aprendimos.

#### 1.1.2. Cómo usar este libro

Este libro ha sido pensado para que estudiantes de un curso introductorio a la física de los sólidos puedan aprender esta disciplina con un solo libro de texto y en castellano. Este libro se apoya en el camino andado por otros autores<sup>1</sup> que han descripto las temáticas de física del sólido mediante diferentes enfoques y para diversas audiencias y, en algunos temas, me he basado en demostraciones rigurosas de esos libros, en aras de focalizar el contenido en lo conceptual.

Los contenidos de este libro son autocontenidos (valga la redundancia) y el aprendizaje que se plantea es ir avanzando correlativamente. A modo de hoja de ruta, se sugiere que en primer lugar se desarrollen los contenidos de cada capítulo, sumando a esto el refuerzo de la correspondiente lectura por parte de los alumnos. El siguiente paso es realizar los ejercicios y responder o discutir las preguntas conceptuales antes de avanzar al siguiente capítulo. Los contenidos principales abarcan desde el inicio hasta el Capítulo 14 inclusive. El Capítulo 15 revisita e incorpora conceptos con la intención de conectar ideas. Por esta razón, quienes tengan conocimientos previos pueden consultar secciones salteadas de este capítulo en cualquier instancia de lectura del libro, ya que es una invitación a integrar conceptos. Finalmente, el Capítulo 16 propone un cierre que permite conectar lo aprendido con situaciones de la vida cotidiana.

La importancia de resolver ejercicios la podemos entender mediante una analogía donde la Física puede verse como un deporte. En el sentido que demanda participación y, sobre todo, práctica. Como en los deportes, para aprender física jes necesario practicar haciendo ejercicios! Esto está vinculado al hecho que la Física es una ciencia cuantitativa. Es decir, muchos conceptos físicos pueden ser explicados mediante palabras, pero también pueden describirse usando fórmulas matemáticas (pensemos, por ejemplo, en conceptos como velocidad, aceleración, fuerza y energía). Esto es debido a que las magnitudes físicas se expresan en cantidades que pueden medirse y calcularse a partir de otras cantidades que, a su vez, son también medibles. Debido a esto, la Física siempre puede entenderse de una manera más completa cuando se comprende la matemática asociada a los conceptos.

Para lograr una convergencia entre conceptos y matemática, es necesario practicar resolviendo problemas. En el proceso de resolverlos, es importante recurrir al conocimiento adquirido en forma de conceptos y "traducirlos" al

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Podemos mencionar, por ejemplo, los libros que se encuentran en las Refs. [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

lenguaje matemático, el cual a su vez, es el medio para resolver los problemas y para continuar adquiriendo nuevos conceptos. Por esta razón recomiendo fuertemente que, en paralelo a la lectura, se realicen los desarrollos presentados para aprovechar otra oportunidad de aprendizaje. Esta es la manera en que va decantando el conocimiento en física, en un camino de ida y vuelta entre conceptos y ejercicios.

La propuesta es que este libro sea parte de un curso con clases participativas, donde la discusión de los fenómenos físicos sean el eje de intercambio entre alumnos y docentes, resaltando que lo esencial son los fenómenos emergentes de los resultados por sobre la realización detallada de los cálculos que involucra el problema. Para favorecer este intercambio, las preguntas y ejercicios al final de cada capítulo plantean un punteo para autoevaluarse, generar discusión y también fijar los conceptos que son importantes para ir avanzando. Los ejercicios y preguntas buscan ser iniciadores de charlas entre compañeros o consultas a los docentes. Las preguntas se plantean a modo de guía de estudio y discusión, por lo cual algunas no tienen una única forma de responderse. La idea es los lectores disfruten el proceso y las discusiones que surjan, ya que es lo que permitirá afianzar los contenidos.

Finalmente, una aclaración pragmática. A lo largo del libro, se nota con tipografía **negrita** cuando aparece un término en la instancia donde se explica o se define el mismo. La tipografía *itálica* se usa para poner énfasis o para términos en otros idiomas.

### 1.2. Un sólido entendido desde la perspectiva de los estados de la materia

Una primera exploración para entender el mundo de los materiales sólidos es a partir del conocimiento que seguramente todos tenemos relativo a los estados de la materia. Si miramos a nuestro alrededor (les propongo que por un momento dejen de leer este libro y se regalen el ejercicio de esa mirada), vamos a descubrir que la mayoría de los materiales que encontramos en la vida diaria puede clasificarse en alguno de estos tres estados: sólido, líquido o gaseoso.

Pensando más allá de los materiales, nuestro propio cuerpo es una combinación perfecta de esos tres estados de la materia. Por un lado, existen gases circulando por el cuerpo como el oxígeno que ingresa con cada inhalación y el dióxido de carbono que sale con cada exhalación. Además tenemos fluidos que circulan constantemente por el cuerpo, como la sangre y la linfa, entre los más importantes. ¡Y tenemos sólidos dentro del cuerpo! Esa materia está

conformada por nuestra estructura ósea que sostiene nuestros órganos y que, además, permite que nos movamos.

En una primera instancia, estas observaciones nos permiten reconocer que prácticamente todo lo que está a nuestro alrededor (incluso la materia de la que está compuesto nuestro propio cuerpo) está en uno de los tres estados que mencionamos. Sabemos también que la materia está compuesta de átomos (o conjuntos de átomos agrupados en moléculas), de manera que lo siguiente que podemos preguntarnos es si es posible que existan uno o más parámetros que permitan determinar si lo que observamos es un sólido, un líquido o un gas, de acuerdo a cómo estén dispuestos esos átomos en la trama propia de la materia en cuestión.

En este punto es útil pensar en otro ejemplo que nos permita observar una característica de los estados de la materia. Tomemos el caso del agua. Como su fórmula química lo indica (H<sub>2</sub>O), el agua está compuesta por dos átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno. Sin embargo, siendo esos átomos los componentes básicos del agua, cabe preguntarnos por qué a veces observamos el agua en estado líquido, otras veces en forma de hielo y otras en estado gaseoso. Más específicamente, ¿qué mecanismo o parámetro será determinante para que los átomos que componen el agua, den lugar a una estructura tan diferente como el agua que bebemos, el hielo que enfría nuestras bebidas o el vapor que emana de una olla al calentar agua? Más generalmente, surge la pregunta ¿será posible usar ese parámetro como una característica que permita "crear" un material líquido, sólido o gaseoso a partir de los átomos que componen la materia? En lo que sigue, exploraremos cómo se disponen los átomos en cada uno de esos estados, con la intención de encontrar ese parámetro.

En los gases, los átomos o moléculas están relativamente lejos unos de otros y las fuerzas entre ellos no son lo suficientemente intensas como para mantener unidos a los átomos (o las moléculas) entre sí. Por lo tanto, hay comparativamente pocas moléculas por unidad de volumen y podemos afirmar que la densidad de la sustancia es relativamente baja. Por ejemplo, un gramo mol de un gas ideal ocupa un volumen de 22 litros a 0 °C y a presión atmosférica. En los gases, la energía cinética positiva de las moléculas es mayor que la energía potencial de interacción mutua (la cual usualmente es negativa ya que las fuerzas intermoleculares son atractivas). Esto significa que el sistema tiene una energía cinética neta y que, si el gas no estuviera confinado en un recipiente, las moléculas se escaparían al infinito. La situación es similar a lo que sucede en un cohete. Para que pueda despegar, es necesario darle una velocidad inicial hacia arriba más grande que la velocidad asociada a la energía gravitacional

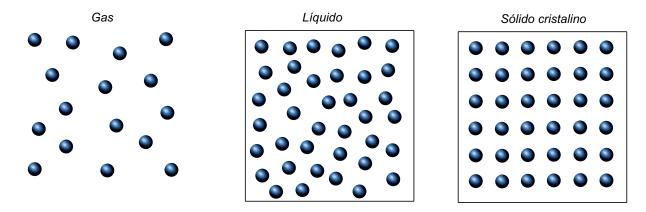
<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>La discusión sobre los diferentes estados de la materia se puede encontrar en las Refs. [10] y [11]. En particular en [11] se explora en detalle el caso del agua.

que le ejerce una fuerza hacia abajo. De esta manera, el cohete tiene energía cinética positiva mayor que la energía potencial gravitacional negativa y por lo tanto, se "escapa" hacia el infinito en lugar de caer a la superficie de la Tierra. En un gas, sucede algo parecido con las partículas (ya sean átomos o moléculas) que lo componen. La situación en un gas es que las velocidades moleculares son, en promedio, mayores que las velocidades asociadas con las fuerzas de atracción intermoleculares. Si planteamos un modelo de gas *ideal*, las fuerzas intermoleculares son despreciables (lo que equivale a asumir que en nuestro modelo son cero) y las moléculas se comportan como partículas que son libres de moverse, excepto por las ocasionales colisiones (elásticas) entre ellas o con la pared del recipiente que contiene al gas.

En un sólido cristalino la situación es opuesta porque sus átomos, ubicados en una red periódica, se encuentran fuertemente ligados unos a otros por importantes fuerzas atractivas. Un esquema comparativo puede verse en la Fig. 1.1, que muestra los casos extremos de sólidos y gases. Dentro de un sólido, los átomos vecinos se encuentran tan cerca entre sí que la distribución electrónica externa de cada átomo se solapa y esto provoca que los átomos interactúen. En otras palabras, tomando en cuenta a los electrones, podemos decir que los átomos están en contacto unos con otros. En este estado, la materia se encuentra muy condensada y por lo tanto, la densidad de átomos es mucho mayor que en el caso de los gases discutido anteriormente. Un gramo mol de un sólido cristalino típicamente ocupa un volumen de sólo 10-100 ml y los átomos están a una distancia de aproximadamente 2 Å. Bajo esas circunstancias, la energía del sistema es mayormente energía potencial negativa asociada con las fuerzas atractivas entre los átomos. Aunque los átomos adquieran energía cinética (por ejemplo, mediante temperatura), ésta constituye sólo una pequeñísima proporción de su energía total. La energía total es, por lo tanto, negativa. Por esta razón, las partículas permanecen ligadas en posiciones de equilibrio bien definidas. En estas circunstancias, si sometemos al sistema a una cierta temperatura, el único efecto en las partículas debido a la energía térmica es oscilar alrededor de sus posiciones de equilibrio<sup>3</sup>.

En un cristal *ideal* los átomos oscilan con movimientos armónicos cuya amplitud es menor que el espaciado interatómico. Este procedimiento de simplificar los sistemas para poder describirlos se denomina *modelización* y es una forma usual de resolver problemas en física (que usaremos intensivamente en este libro). La idea es extraer las características relevantes para describir un sistema y hacer un **modelo** de la realidad que permita calcular sus propiedades o explicar un experimento. Veremos que modelar los sólidos como cristales idea-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Este punto lo estudiaremos ampliamente en el Capítulo 5, incluyendo la descripción del movimiento vibracional de los átomos que sucede al proporcionar energía térmica a los sólidos.



**Figura 1.1:** Esquemas de un gas, un líquido y un sólido. En el gas, los átomos se encuentran mucho más dispersos y alejados entre sí (baja densidad) en comparación al caso de un líquido o de un sólido (que presentan alta densidad de átomos). En el gas no se dibuja un contorno para evidenciar que las partículas no se encuentran dentro de límites definidos.

les será adecuado para explicar varias propiedades que presentan los materiales reales.

Finalmente tenemos el caso de los **líquidos**, que se encuentran en condiciones intermedias entre los gases y los sólidos. En este caso, la densidad y el espaciado interatómico son mucho más parecidos a los de las sustancias sólidas que a los de los gases. En los líquidos, sin embargo, no hay ninguna regularidad geométrica como en el sólido cristalino y los átomos o moléculas están ubicados al azar, como se muestra en el panel central de la Fig. 1.1. Observando con detenimiento esta figura, es posible vislumbrar un parámetro característico que determine el estado de la materia. Un candidato es el *orden*, o más precisamente, la *regularidad* que presentan los átomos de la materia en cuestión. En un extremo, tenemos los gases que no tienen regularidad alguna entre sus átomos y en el otro extremo los sólidos cristalinos que presentan tanto periodicidad como regularidad perfectas.

Para compatibilizar una imagen que englobe los tres estados de la materia y que permita entender las transiciones entre esos estados, es útil imaginar qué sucede a nivel de los átomos cuando suministramos, por ejemplo, energía térmica al material. Tratemos de esbozar cualitativamente la imagen microscópica de un sólido (con átomos ubicados en sus posiciones de equilibrio) que es sometido a un incremento de temperatura. En una primera instancia, si la temperatura es un poco mayor respecto a la que el material tiene originalmente, este proceso va a incrementar la energía cinética de los átomos. Como hemos mencionado, esta energía cinética tiene que ser puramente vibracional, con un movimiento oscilatorio alrededor de sus posiciones de equilibrio. Imaginemos que la temperatura aumenta un poco más, entonces la amplitud de las vibraciones atómicas en el cristal va a incrementarse paulatinamente. Si continuamos subiendo la temperatura, eventualmente llegaremos a la situación en

la cual las distancias que los átomos recorren en esas vibraciones (o sea, la amplitud de su movimiento) será del orden de la separación interatómica. En este punto, si seguimos aumentando la temperatura, los átomos van a tener suficiente energía cinética como para liberarse de sus posiciones de equilibrio originales y como consecuencia, van a moverse más o menos libremente por el espacio, sumando energía cinética de traslación. Los átomos aún están ligados unos a otros en una fase compacta y densa pero tienen ahora energía cinética traslacional y no sólo la que habíamos considerado originalmente que era puramente vibracional. En ese estado, los átomos pueden moverse bastante libremente dentro de la sustancia pero sin embargo, no pueden escapar al infinito, por lo cual los átomos permanecen dentro de los límites del material, conservando su volumen. Si por un momento dejamos de hacer zoom en esta imagen microscópica y observamos nuestro sistema a nivel macroscópico, lo que sucede es que la sustancia que inicialmente era un sólido cristalino...; se ha fundido! Lo que observaríamos en ese caso es que el material tiene la consistencia de lo que llamamos líquido. Regresando a la imagen microscópica, los átomos ya no están en posiciones fijas, sino aleatorias. Es decir, la estructura que caracterizaba el sólido cristalino, debido a la temperatura, comienza a perder regularidad y el material, paulatinamente, se va fundiendo (o en otras palabras, se va transformando en un líquido). Continuemos con esta visión a nivel de los átomos para entender qué sucede si sometemos el material a una temperatura aún mayor. Proporcionarle energía térmica va a provocar que aumente la energía cinética de traslación y los átomos comenzarán a dispersarse (es decir, ya no hay regularidad en sus posiciones). Esa energía puede ser tal que los átomos puedan incluso salir de los límites del recipiente que contiene el material. En ese caso, si observamos el material a nivel macroscópico podemos decir que el estado de la materia tiene el aspecto de un gas.

En una dada temperatura, por ejemplo a temperatura ambiente, distintas sustancias pueden existir en alguno de los tres posibles estados. Teniendo en cuenta lo discutido, podemos distinguir tres factores que determinan los estados de la materia. Un factor es la magnitud de las fuerzas entre los átomos o moléculas y otro es la densidad de las partículas que componen la sustancia. En los gases, las fuerzas son débiles (y la densidad es muy baja) mientras que en los sólidos cristalinos las fuerzas interatómicas atractivas son fuertes (y la densidad es alta). Como vimos, la densidad de partículas es similar en el caso de los líquidos y los sólidos. Para distinguirlos, entra en juego el tercer factor, la regularidad. En los sólidos cristalinos, la regularidad se extiende por todo el cristal y decimos que presentan un orden de largo alcance. En los líquidos, en cambio, la regularidad está restringida a regiones que agrupan conjuntos de átomos, por lo cual decimos que la regularidad es de corto alcance.

En resumen, hemos encontrado que las fuerzas entre átomos son importantes para entender el origen microscópico de los sólidos. La pregunta realmente

compleja de responder es qué es lo que determina la magnitud de esa fuerza entre átomos, en una sustancia dada. Esta es una de las preguntas centrales que buscamos responder. Encontrar esa respuesta nos va a ocupar gran parte del libro.

#### 1.3. ¿Qué es la materia condensada?

Entender los materiales desde la perspectiva de los estados de la materia permite comprender por qué el estudio de aquellos que son sólidos o líquidos suele agruparse en una disciplina común llamada materia condensada<sup>4</sup>. Ese nombre tiene sentido porque ambos materiales (tanto sólidos como líquidos) representan fases condensadas que se caracterizan por presentar distancias interatómicas pequeñas y con una alta densidad de partículas, las cuales pueden ser átomos o moléculas. En este libro vamos a ocuparnos prioritariamente de las sustancias cristalinas, es decir, aquellas cuyos átomos se encuentran en posiciones que se repiten periódicamente en el espacio y que pueden modelarse como un cristal ideal. Sin embargo, en algunos conceptos haremos alusión a otros materiales que, aunque no pertenecen al mundo de los sólidos cristalinos, tienen relevancia en ciencia de materiales.

Dentro del universo de los materiales sólidos, otra posibilidad además del arreglo cristalino perfecto es que los átomos estén ubicados más o menos al azar. Es decir, si la estructura no presenta un orden de largo alcance como en el caso de un cristal perfecto pero sus átomos se encuentran en posiciones determinadas en el espacio. Estos materiales se llaman materiales amorfos y la representación esquemática de los átomos en esos materiales es muy similar a la de un líquido. Esta similitud tiene su origen en que una forma de obtención de este tipo de sólidos es logrando una fase líquida muy viscosa y enfriando rápidamente. Regresando a la mirada a nivel microscópico, en este caso es necesario imaginar qué sucede en este proceso térmico con el material líquido. Lo que obtenemos es una imagen instantánea con los átomos dispuestos en las posiciones a una temperatura determinada y, es por esta razón, que el panel central de la Fig. 1.1 representa tanto a un sólido amorfo como a un líquido. La diferencia es que en un líquido la imagen es una instantánea a un tiempo dado, mientras que en un material amorfo esa imagen queda prácticamente fija al transcurrir el tiempo, con los átomos en esas posiciones de equilibrio. Como ejemplos de sólidos amorfos podemos mencionar materiales cotidianos como el vidrio y también algunos plásticos. En la fabricación de vidrio, en primer lugar se eleva la temperatura del material para moldearlo y luego se enfría rápidamente. De esta manera se fija la estructura, dando forma a este

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Un libro introductorio a materia condensada se encuentra en la Ref. [11].

conocido material amorfo. Curiosamente, los átomos que componen un vidrio son los mismos que forman la arena, pero la apariencia de ambos materiales es muy diferente debido a la estructura microscópica. Si pudiéramos observar el arreglo de átomos, notaríamos que la arena está compuesta de diminutos cristales de cuarzo (es decir, una estructura cristalina ordenada de silicios y oxígenos), mientras que en el vidrio veríamos una imagen (congelada en el tiempo, como una fotografía) que tiene los mismos átomos que la arena, pero sin orden de largo alcance.

Los sólidos amorfos son ampliamente utilizados en la industria electrónica, tanto en semiconductores como en celdas solares y, debido a su particular estructura, se utilizan sólidos amorfos para fabricar materiales con mayor flexibilidad como, por ejemplo, películas de gran tamaño de un compuesto en forma de geles, películas delgadas mesoporosas, nanopartículas y otros materiales nanoestructurados.

Existen otros materiales que no responden al modelo de cristal ideal por presentar imperfecciones originadas en el proceso de fabricación. En efecto, es posible que materiales que están compuestos por los mismos átomos, obtenidos mediante distintos métodos de síntesis, den lugar a defectos en el arreglo cristalino de los átomos. Si esas imperfecciones son aisladas, se denominan **defectos** puntuales, como se muestra en la Fig. 1.2. Una posibilidad es que falte un átomo en el arreglo, lo cual se denomina vacancia o vacante. Otra posibilidad es que existan átomos extras en la red, los cuales pueden ser del mismo elemento que el material matriz, o pueden ser átomos de otro tipo. En ese último caso se denominan impurezas. Si los átomos extra están ubicados en posiciones no cristalográficas, se llaman defectos o impurezas intersticiales. Por el contrario, si las impurezas están en sitios de la red cristalina, se denominan sustitucionales. Las impurezas, aún si son agregadas en una pequeñísima proporción al material base, pueden cambiar drásticamente las propiedades físicas y eléctricas de un material<sup>5</sup>. Como ejemplo podemos citar el hierro que es un material frágil y dúctil, pero que al ser dopado con impurezas de carbono (en proporciones menores al 2 %) se transforma en uno de los materiales más rígidos y fuertes de la industria: el acero.

Cuando un defecto se extiende a lo largo de una línea o por una determinada región, se dice que el defecto se encuentra extendido en el material. En ese caso podemos encontrar regiones del material con cristales que tienen

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Ampliaremos el papel de las impurezas en diferentes instancias del libro. Como este libro trata de los sólidos cristalinos, en los casos que estudiaremos, el número de impurezas es pequeño en relación al número de átomos del material. En la Sección 3.4 discutiremos brevemente sobre las impurezas en relación a la estructura cristalina de los sólidos, en la Sección 14.2, en referencia a las propiedades en semiconductores y en la Sección 14.4, en lo que concierne a las propiedades ópticas de los materiales.

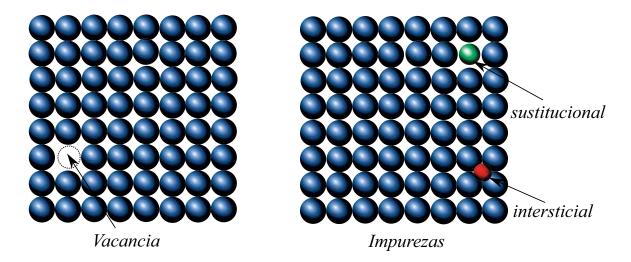
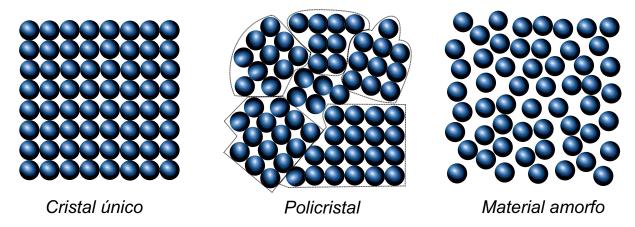


Figura 1.2: Diferentes tipos de defectos puntuales en una red cristalina. Una vacancia es debida a un sitio vacante en una posición cristalográfica de la red cristalina. Las impurezas (intersticial o sustitucional) se producen cuando se introduce un átomo de otro tipo respecto a la red de átomos subyacente. En el caso que el átomo intersticial sea del mismo tipo que la red subyacente, se denomina defecto intersticial.

diferentes orientaciones de la red de átomos, separadas por regiones de menor tamaño que presentan desorden local. Estas sustancias se denominan **materiales policristalinos** y están compuestas por diferentes *cristalitas* o granos individuales. Cada grano puede pensarse como un pequeño cristal perfecto en el cual la estructura atómica tiene un orden dentro de la cristalita, pero cada una presenta una orientación diferente del cristal (observar el panel central de la Fig. 1.3). De hecho, una forma de síntesis de materiales policristales con una distribución aleatoria de las cristalitas. Existen materiales policristalinos de origen natural como los minerales o policristales fabricados, como es el caso de aleaciones y cerámicos.

¿Será útil estudiar la física de los materiales cristalinos para entender el comportamiento de materiales con defectos? Afortunadamente sí. El tratamiento consiste en plantear un modelo de cristal ideal. Este modelo es una simplificación de la realidad que permite encontrar la solución matemáticamente y luego extrapolar la descripción de problemas más complejos, utilizando las aproximaciones adecuadas. En el caso de un material policristalino, por ejemplo, la idea es resolver en primer lugar un sólido cristalino perfecto considerando cada una de las diferentes orientaciones de un cristal dado. Luego, modelar el material real teniendo en cuenta las propiedades que surgen de las diferentes orientaciones. En el caso de un material con defectos puntuales, las vacancias o impurezas pueden ser consideradas como pequeñas perturbaciones respecto al cristal ideal.

El parámetro que marca la diferencia entre un sólido cristalino (que técnicamente se denomina **cristal único**), un policristal y un sólido amorfo es



**Figura 1.3:** Modelo esquemático de la estructura atómica para diferentes tipos de sólidos. Un cristal único tiene periodicidad en toda la muestra. Un material policristalino o policristal presenta periodicidad dentro de cada cristalita o grano (que son las regiones delimitadas mediante líneas punteadas). Un sólido amorfo no tiene orden de largo alcance.

la escala de longitud que permite relacionar los átomos entre sí por simetría traslacional, como se observa en la Fig. 1.3. La estructura atómica de un cristal ideal se repite periódicamente en el espacio en todo su volumen (podemos decir que la escala de longitud es infinita). Un policristal está compuesto por cristalitas o granos. Si nos restringimos al interior de cada cristalita, podemos pensar que estamos en las condiciones de un cristal ideal, ya que dentro de cada grano la estructura tiene orden. Sin embargo, a una escala de longitud suficientemente grande (digamos, del orden del tamaño de la muestra) ya no encontramos periodicidad. En un material amorfo no tenemos simetría traslacional, pero la estructura no es totalmente al azar. Las distancias entre los átomos están bien definidas porque hay un orden de corto alcance en el material. Esas distancias son similares a las de un cristal único (por eso es un material sólido) pero no presentan orden de largo alcance, como los materiales cristalinos. Es interesante saber que las propiedades que caracterizan a los materiales (mecánicas, ópticas, magnéticas y electrónicas) pueden atribuirse, en parte, a las diferencias en estructura que se observan entre las tres clases de sólidos presentados en la Fig. 1.3. Se puede dedicar un libro específico a cada uno de estos materiales, pero de aquí en adelante nos focalizaremos fundamentalmente en los sólidos cristalinos.

Antes de finalizar este recorrido por los estados de la materia, veamos una curiosidad. Como este libro trata sobre materiales cristalinos, puede suponerse que ya no estudiaremos propiedades de los gases, pero no es así. Además de los sólidos, dedicaremos tiempo y esfuerzo al estudio de propiedades de gases ideales de partículas libres. A primera vista, esto puede parecer sorprendente, teniendo en cuenta que los gases parecen el extremo opuesto de los materiales cristalinos. Sin embargo, los gases serán útiles para entender las propiedades eléctricas de las sustancias conductoras, puesto que, como veremos, en estos

materiales los electrones son esencialmente libres de moverse dentro del cristal y, por lo tanto, pueden modelarse como un gas de partículas libres.

#### 1.4. Los elementos que componen la materia

Si nos preguntamos acerca de la composición de la materia y la importancia de los materiales sólidos, en una primera instancia, podemos preguntarnos en relación a la mayor o menor abundancia de los elementos que se encuentran en la corteza terrestre. El elemento más abundante es el oxígeno que conforma alrededor de un 46 % de masa de esa corteza. En segundo puesto tenemos al silicio que lo encontramos en un 28 % y en tercer lugar, encontramos al aluminio que comprende sólo un 8 % de la masa.

En una segunda instancia, podemos pensar en términos de compuestos. Por ejemplo, combinando los dos elementos más abundantes obtenemos la sílice, que es un óxido de silicio y conforma el 59 % de la masa de la corteza terrestre. Ese material está compuesto por unidades que contienen un átomo de silicio y dos átomos de oxígeno resultando en la fórmula química SiO<sub>2</sub>. Este es el material que compone, en gran parte, la arena que se encuentra en forma natural en playas y ríos. Es curioso entender que a partir de este mismo material (más precisamente, partículas de dióxido de silicio de alta pureza) se fabrican chips de computadoras, cables de fibra óptica y varios otros componentes que conforman el amplio mundo de los dispositivos electrónicos usados en la actualidad.

Si por un momento nos permitimos observar qué hay más allá de nuestro planeta Tierra, la situación es bien diferente ya que el elemento más abundante en el Universo es el hidrógeno (más precisamente, es el 75 % de la masa del Universo y constituye el 90 % de los átomos que lo forman). En segundo lugar en abundancia encontramos al helio, aportando un 4 % de esa masa. Es decir, el Universo está formado en su mayoría por los dos elementos más livianos que existen.

En este punto podemos preguntarnos cómo surgen los diferentes elementos. Dado que los átomos son los elementos constituyentes de los sólidos y, en general, de todos los sistemas de materia condensada, es interesante responder esta pregunta. La respuesta puede sorprender: ¡la mayoría de los átomos que componen la materia tienen un origen cosmológico! En efecto, los dos elementos más abundantes en el Universo (hidrógeno y helio) se formaron a partir del Big Bang. Los demás elementos se formaron a partir de eventos que involucraron estrellas. Sucede que algunas estrellas, cuando están llegando al final de su vida, presentan explosiones que, mediante reacciones nucleares, dan origen a diferentes tipos de átomos. Esos elementos son los constituyentes de la mayor parte de la materia a nuestro alrededor.

Es asombroso tomar consciencia que los átomos que componen nuestro propio cuerpo se originaron a partir de explosiones de estrellas<sup>6</sup>. A partir de esta idea, surgió la expresión que estamos hechos de polvo de estrellas<sup>7</sup>. Como hemos mencionado, el cuerpo humano es un sistema donde conviven sólidos, líquidos y gases, en perfecta armonía. Los huesos y los dientes son las estructuras sólidas que componen nuestro propio cuerpo, pero hay también una diversidad de estructuras complejas y tejidos con diferentes grados de elasticidad, como por ejemplo, los músculos y los órganos. La mayor parte de la materia en nuestro cuerpo (cerca del 96 % de la masa) está formada por sólo cuatro elementos: oxígeno, carbono, hidrógeno y nitrógeno. Esos mismos átomos son los componentes principales de toda la materia orgánica. En menor porcentaje (cerca del 3%) estamos compuestos por calcio y fósforo, que se encuentran fundamentalmente en la estructura ósea y los dientes. Completan nuestra composición otro tipo de elementos como, por ejemplo, potasio, hierro, azufre, sodio, cloro, magnesio, etc. Cada uno de esos elementos cumple una función específica para el buen funcionamiento de la biología y la química de nuestro cuerpo.

#### 1.5. Los sólidos en la vida cotidiana

Como primer paso para comprender la preponderancia de los sólidos en la vida cotidiana, imaginemos que usamos un color para etiquetar el estado de la materia en cada uno de los elementos que se encuentran en la tabla periódica. Es decir, supongamos que con cada tipo de átomo se forma una determinada sustancia. De acuerdo al estado en que se encuentra esa sustancia (sólido, líquido o gaseoso), pintamos con un determinado color el cuadradito de la tabla que corresponde a ese elemento. Para mantener las condiciones presentes en nuestra vida cotidiana, vamos a considerar temperatura y presión ambiental para evaluar el estado de la sustancia. El resultado puede observarse en la Fig. 1.4 donde se aprecia que la mayoría de los elementos puros (o sea, formados

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Este asombro fue expresado por el físico Richard Feynman: "Si, en algún cataclismo, se destruyera todo el conocimiento científico y solamente una oración pudiera pasarse a la siguiente generación de criaturas, la frase que contiene la mayor cantidad de información en la menor cantidad de palabras es que todas las cosas están hechas de átomos. En esa única frase hay una enorme cantidad de información sobre el mundo, si aplicamos solamente un poco de imaginación y pensamiento" [12]. Feynman consideraba que uno de los descubrimientos astronómicos más importantes era que las estrellas están hechas de los mismos átomos que componen la materia en la Tierra [12].

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Esta frase fue popularizada por Carl Sagan quien expresó: "El nitrógeno en nuestro ADN, el calcio en nuestros dientes, el hierro en nuestra sangre, el carbono en nuestros pasteles de manzana, todo fue hecho en el interior de estrellas que colapsaron." "El cosmos está dentro nuestro: estamos hechos de polvos de estrellas. Nosotros somos una forma de que el universo se conozca a sí mismo."[13].

por un solo tipo de átomos) cristaliza en estado sólido. Todos esos materiales son nuestro objeto de estudio.

Los materiales sólidos compuestos por más de un tipo de átomo también son estudiados por la física del estado sólido y, por lo tanto, la cantidad de materiales en estado sólido que podemos encontrar a nuestro alrededor es aún mayor que la que muestra la tabla periódica.

Finalmente, si hacemos el simple ejercicio de observar atentamente de qué material está compuesto cada objeto que se encuentra a nuestro alrededor, tomaremos conciencia de la abundancia de materiales sólidos presentes en nuestra vida cotidiana.

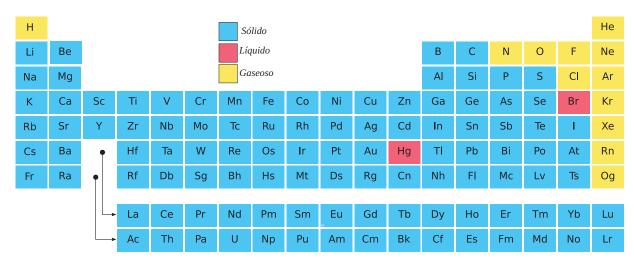


Figura 1.4: Tabla periódica con el estado de la materia en el que se encuentran los diferentes elementos, a presión y temperatura ambiente. La mayoría de los elementos cristaliza en fase sólida.

Es interesante preguntarnos la razón por la cual la mayoría de los elementos son sólidos a temperatura ambiente. Responder a esta pregunta nos llevará gran parte de este libro, pero podemos empezar a pensar sobre cuáles son los factores en juego. Un aspecto importante que puedo adelantar es que los átomos o moléculas en estas sustancias sólidas están ligados entre sí formando una "red" de ligaduras. Sucede que, a la temperatura media en la cual se desarrolla la vida en la Tierra (digamos unos 25 grados centígrados), no existe suficiente energía que pueda romper esas ligaduras. Por lo tanto, en la mayoría de los elementos, el material permanece unido en estado sólido.

Si observamos nuevamente la Fig. 1.4, veremos que hay poco más de una docena de elementos que se encuentran en estado gaseoso. Esos elementos están compuestos por moléculas que no están ligadas entre sí como en el caso de los sólidos. Cada una de esas moléculas están compuestas por uno o dos átomos, como por ejemplo el oxígeno  $(O_2)$  y el nitrógeno  $(N_2)$ . En efecto, esos elementos son los componentes mayoritarios del aire que respiramos. Por lo tanto, a la

temperatura compatible con la vida, esos materiales afortunadamente existen en estado gaseoso y ello nos permite respirar unas veinte mil veces al día.

Finalmente, la Fig. 1.4 indica que solamente en dos casos hay elementos puros que son líquidos a temperatura ambiente. Uno de ellos es el mercurio (Hg), ampliamente conocido por su uso en termómetros. Ese material se introduce en un pequeño tubo de vidrio y es el líquido perlado brillante<sup>8</sup> que se mueve en el termómetro. Algunas de las propiedades que permiten el uso del mercurio en termómetros son: que es líquido a temperatura ambiente y que posee un alto coeficiente de dilatación. Cuando se produce un aumento de temperatura, el mercurio se dilata y sube por el tubo, indicando si tenemos o no fiebre<sup>9</sup>. Además, el mercurio tiene un alto punto de ebullición, lo cual es conveniente para medir altas temperaturas sin que sus propiedades se modifiquen. Lo que nos muestra este simple ejemplo del termómetro es que ha sido necesario entender y aprovechar sus propiedades para que sea posible inventar este dispositivo<sup>10</sup>. Es decir, un uso adecuado de las propiedades de los materiales conduce a la creación de nuevos dispositivos y al desarrollo de tecnologías. Un entendimiento a nivel microscópico de las propiedades de los materiales es la propuesta de la física del estado sólido y está directamente ligado a ese desarrollo tecnológico. En lo que sigue, profundizamos un poco más sobre este tema, observando cómo ha sido este proceso a lo largo de la historia de la humanidad.

#### 1.6. La física del estado sólido a la par de la tecnología

Es importante observar cómo, a lo largo de la historia, la tecnología ha evolucionado a partir de la retroalimentación del entendimiento y utilización de las propiedades de los materiales que se utilizan. Veremos que en su mayoría se trata de materiales sólidos (o más generalmente sistemas de materia condensada). Por lo tanto, el entendimiento y la búsqueda de nuevos materiales viene acompañada de un enfoque microscópico como el que propone la materia condensada.

Para comenzar, es útil tener presente la definición de tecnología:

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Esta característica da origen a la palabra mercurio, que proviene del griego y significa "líquido plateado".

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Para ajustar el valor de la altura con la temperatura, el termómetro tiene que ser calibrado adecuadamente durante el proceso de fabricación.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Un libro ameno que conecta los temas de física del sólido con aplicaciones a dispositivos tecnológicos, curiosidades y experiencias cotidianas se encuentra en la Ref. [14].

**Tecnología.** Es el conjunto de conocimientos que permite que las personas construyan objetos para adaptar el medio en el que viven y satisfacer sus necesidades.

A la luz de esa definición, es interesante preguntarnos qué imágenes aparecen en nuestra cabeza cuando pensamos en tecnología. Es ilustrativo hacer ese ejercicio mental y observar cómo cambiarían esas imágenes si estuviéramos viviendo en otro período de la historia de la humanidad. La importancia de los materiales puede advertirse en el hecho que las edades históricas se nombran según el principal material usado durante ese período y, en su mayoría, se trata de materiales sólidos.

La búsqueda de nuevos materiales es tan antigua que podemos remontarnos muchísimo tiempo atrás llegando, por ejemplo, a la Edad de piedra. Así llamada porque uno de los materiales utilizados en la vida diaria eran justamente, esos cristales naturales que llamamos piedras. Por supuesto que también se utilizaban otros materiales naturales como la madera, el barro y hasta los huesos. Esos materiales, aunque provenientes de la naturaleza, teniendo en cuenta el uso que se le daban, eran los objetos que constituían la tecnología en aquel momento de la historia. Posteriormente comienza un período que se conoce como la Edad de los metales, que abarca la de cobre, la de bronce y la de hierro. En la edad de cobre se descubre la metalurgia acompasada por el manejo de técnicas de fundición, lo que permite la fabricación de aleaciones de materiales, utilizando mayoritariamente la aleación de cobre y estaño que da lugar al bronce. Finalmente, en la edad de hierro encontramos nuevos materiales que permitieron la construcción de herramientas que, como su nombre lo indica, <sup>11</sup> se fabricaban mayoritariamente con hierro. También surge en este período el acero, a partir de una aleación de hierro y carbono.

Actualmente utilizamos una diversidad de materiales como los cerámicos, los semiconductores y los polímeros, por nombrar algunos. Es importante tener en cuenta no sólo el tipo de material, sino la forma y la dimensionalidad del mismo. En efecto, las dimensiones pueden cambiar totalmente las propiedades de un material, como se ha comprobado en la búsqueda de la miniaturización en varias tecnologías actuales. Además, de la mano de la sofisticación de técnicas de fabricación y síntesis de muestras, actualmente la tecnología se compone de materiales que pueden ensamblarse en estructuras complejas, involucrando diferentes tipos de materiales, con el objetivo de aumentar la funcionalidad de los mismos [15].

El desarrollo en tecnología abarca, en la actualidad, aplicaciones que involucran materiales en el ámbito de la materia condensada. Como ejemplos

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>La palabra *herramienta* toma el nombre de un elemento sólido ya que justamente el vocablo significa "instrumento de hierro".

podemos mencionar desde el funcionamiento eficiente de aviones, maquinarias o autos eléctricos hasta los transistores presentes en la industria electrónica. Combinando técnicas de crecimiento de materia condensada con materiales biológicos, la ciencia de materiales también tiene un rol importante en el campo de la medicina. La posibilidad de sintetizar muestras que contienen partículas con dimensiones en la escala del nanómetro (llamadas nanopartículas) permite obtener materiales que pueden circular por el torrente sanguíneo, con lo cual la ciencia de materiales es también relevante para tratamientos médicos. Esta rama de la ciencia de materiales en la cual se desarrollan dispositivos a escalas nanométricas se denomina **nanotecnología** y es uno de los campos de investigación más pujantes de la actualidad.

### 1.7. La ciencia de materiales y la física del estado sólido

Veamos cómo se inserta la física del estado sólido en el contexto de la ciencia de materiales y cómo se retroalimentan mutuamente ambas disciplinas. Empecemos por describir los objetivos de cada una.

La ciencia de materiales se centra en entender, diseñar y producir materiales analizando las relaciones entre síntesis (fabricación) y procesamiento de materiales, sus propiedades y su estructura detallada. Esto incluye el estudio a nivel macroscópico de una amplia gama de materiales como metales, polímeros, cerámicos y semiconductores. La física del estado sólido, se focaliza en entender y modificar las propiedades de los materiales en estado sólido, desde el punto de vista de la física básica y en relación a la estructura electrónica y atómica de los materiales.

Observando los objetivos de ambas disciplinas, podemos concluir que la física del estado sólido y la ciencia de materiales tienen enfoques complementarios y diferentes de problemas similares. En este libro, dado que buscamos la mirada de la física del estado sólido, nos focalizaremos en los fenómenos que determinan (a nivel microscópico o, en otras palabras, a nivel de los átomos) qué propiedades macroscópicas tienen los materiales. Uno de nuestros principales focos de atención serán los fenómenos asociados a propiedades relativas a los electrones presentes en el sólido. Estas propiedades son relevantes para los materiales electrónicos como, por ejemplo, los semiconductores que componen los circuitos integrados y los transistores, materiales constitutivos de los dispositivos electrónicos presentes en nuestra vida cotidiana.

Como hemos visto, la investigación en materiales ha tenido un rol primordial en el desarrollo de la tecnología a lo largo de la historia de la humanidad y continúa teniendo un enorme impacto. A la luz de lo que describimos, es claro que para investigar y hacer desarrollo tecnológico en ciencia de materiales, es esencial comprender los fundamentos básicos de la física del estado sólido. Veremos que necesitaremos también conocer los principios fundamentales de la mecánica cuántica, ya que las leyes de la física clásica no son adecuadas para describir el comportamiento de la materia a escala atómica. Este entendimiento a nivel microscópico y cómo usar este conocimiento para modificar las propiedades de un material, nos permitirá estar en un lugar ideal para el diseño de nuevos materiales útiles para el progreso de la humanidad.

Para ilustrar esta visión diferente y a la vez complementaria entre el abordaje de estas disciplinas, veamos un caso concreto. Pensemos qué sucede cuando se produce la fractura de un material. Por tomar un ejemplo simple, tomemos el caso de un lápiz. Imaginemos que partimos ese lápiz en dos partes iguales. Desde el punto de vista de la ciencia de materiales ha ocurrido una fractura del material y podemos decir que, como consecuencia de esa fractura, obtenemos dos pedazos del mismo material, que es esencialmente grafito recubierto de madera. En otras palabras, tenemos dos lápices, cada uno con la mitad de la longitud del lápiz original, pero antes y después de ocurrida la fractura, el tipo de material es el mismo. ¿Qué podemos decir desde el punto de vista de la física del estado sólido? Para ello, vamos a focalizarnos a nivel microscópico teniendo en cuenta que el interior del lápiz está compuesto de grafito. Ese material, como veremos más adelante, presenta átomos de carbono dispuestos en una estructura cristalina específica. Sabemos que el lápiz tiene también un recubrimiento exterior de madera y en nuestra descripción, para simplificar, por el momento dejaremos de lado esa capa. Entonces, al cortar el lápiz, lo que ha sucedido a nivel de los átomos es que se han cortado algunos enlaces entre átomos de carbono de la estructura del grafito. Los átomos que están de un lado y otro del corte se separan y luego, forman parte de dos trozos diferentes, cada uno en su estructura interior de átomos de carbono que es idéntica a la que constituía el lápiz original, pero con la mitad del volumen.

Para ponerlo en términos simples, podemos decir que cuando miramos desde la física del estado sólido nos ponemos unos anteojos especiales que permiten tener la visión microscópica (a nivel de los átomos) y cuando miramos desde la ciencia de materiales, usualmente observamos el problema a nivel macroscópico. Ambas visiones son importantes y se retroalimentan, permitiendo el desarrollo y evolución de la tecnología.

#### 1.8. Fenómenos físicos en materiales

La importancia de estudiar los fenómenos asociados a la física del estado sólido es doble. Por un lado, es necesario para encontrar nuevas propiedades de materiales o directamente nuevos materiales con vistas a aplicaciones tecnológicas. Por otro lado, es importante entender y continuar descubriendo nuevos fenó-

menos físicos, desde el punto de vista de la ciencia básica. Por supuesto que estas dos vías se retroalimentan para descubrir nuevas tecnologías y diseñar materiales.

Los fenómenos que describe la física del estado sólido son muy amplios y en este libro nos focalizaremos solamente en algunos de ellos. En lo que sigue, listamos los fenómenos más importantes (y algunas preguntas que pueden ser respondidas desde una visión microscópica).

■ Mecánicos: que tratan acerca de la respuesta de los materiales a fuerzas mecánicas, presiones y tensiones. Estos fenómenos abarcan el estudio de la estructura y pueden explicar, por ejemplo, aspectos como la dureza o fragilidad de un material.

En el ámbito de los fenómenos asociados a las propiedades mecánicas, podemos hacernos la siguiente pregunta: si los sólidos son materiales compuestos por átomos que forman determinadas estructuras, ¿cómo podemos explicar la existencia de materiales que se deforman frente a tensiones pero al quitarle esa tensión, vuelven a su condición inicial, mientras que, bajo las mismas condiciones, otros sólidos se rompen? Estas propiedades no las vamos a explorar en profundidad, pero vamos a esbozar cuál puede ser el origen microscópico de las diferencias que presentan los materiales a nivel macroscópico. En particular, vamos a explorar cuál es la energía que mantiene cohesionados a los átomos en un sólido y cuáles son las fuerzas que dan origen a esa cohesión.

■ **Térmicos:** en los cuales se estudia cómo responde el material a la temperatura y tienen que ver con la transmisión del calor y la capacidad calorífica de los materiales.

En este tema, una de las preguntas que se puede presentar es la siguiente: ¿Por qué algunos sólidos son mejores conductores del calor y otros, en cambio, son aislantes? La respuesta a esta pregunta se relaciona con la capacidad que tiene cada material, de mantener y almacenar energía térmica. En ese sentido, profundizaremos sobre cómo surgen esas diferencias entre materiales y veremos que es necesario tener en cuenta la estructura microscópica de los mismos.

■ Eléctricos: en los cuales se observa cómo responde el sistema a campos eléctricos aplicados (por ejemplo, mediante un voltaje) y qué factores determinan la resistencia o conductividad eléctrica que presenta un material. En estos fenómenos, los electrones de los átomos serán los protagonistas y van a ser fundamentales para determinar el carácter de las propiedades eléctricas del material. Son los fenómenos que permiten explicar por qué un material es metal, aislante o semiconductor. En la última parte del libro, abordaremos este tema.

■ Magnéticos: son los fenómenos que se originan como respuesta del material a campos magnéticos. El estudio de estos fenómenos abarca propiedades magnéticas diversas como ferromagnetismo, ferrimagnetismo, paramagnetismo, antiferromagnetismo, etc.

Una primera pregunta que surge desde el punto de vista de la ciencia básica es el origen microscópico de la razón por la cual un material presenta o no propiedades magnéticas. El magnetismo es de fundamental importancia en la industria moderna ya que es la base del funcionamiento de variados dispositivos como, por ejemplo, motores eléctricos, generadores, transformadores, etc. Además es utilizado en almacenamiento magnético, por lo cual, existe un enorme interés por este tipo de materiales en la tecnología actual. La explicación a nivel microscópico del origen del magnetismo en materiales suele ser compleja y puede involucrar interacciones entre los electrones del material<sup>12</sup>.

• Ópticos: son los fenómenos que tienen que ver con la respuesta de los materiales a la luz. En particular, podemos mencionar los fenómenos de absorción, emisión o transmisión de la luz, por ejemplo.

Un ejemplo concreto de materiales que aprovechan las propiedades ópticas son las fibras ópticas, utilizadas ampliamente en diferentes industrias. Estas son utilizadas actualmente en telecomunicaciones, en iluminación y en diagnóstico médico. Además, el uso de la óptica ha permitido un avance importantísimo en las capacidades tanto de medición como de fabricación de materiales puesto que la luz puede ser usada en procesos fotoquímicos que permiten producir muestras con precisión y control.

Algunas preguntas relacionadas a propiedades ópticas son: ¿por qué algunos sólidos son transparentes mientras que otros son opacos? o ¿qué determina el color de un determinado material? Responder estas preguntas requiere un abordaje desde una fundamentación microscópica y es lo que haremos hacia el final del libro.

Para describir los fenómenos mencionados, la física del estado sólido hace uso de determinados principios físicos que son los marcos teóricos o herramientas que nos proveen la base para describirlos y entenderlos. En particular, podemos enumerar los siguientes principios:

Las **leyes de Newton**, que se usan para describir las propiedades de la mecánica clásica.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Un libro de texto dedicado a las propiedades magnéticas en el campo de la materia condensada se encuentra en la Ref. [16].

- Las **ecuaciones de Maxwell**, que describen los fenómenos electromagnéticos.
- Las leyes de la termodinámica, que son usadas para explicar los fenómenos térmicos.
- La **mecánica estadística**, que describe los sistemas que contienen una gran cantidad de partículas idénticas. Veremos que será necesaria en el estudio de los sólidos, ya que contienen una gran cantidad de átomos y electrones.
- La **mecánica cuántica**, que abarca la física de los sistemas de dimensiones reducidas y se pone en acción, en las descripciones a nivel atómico.

Es importante mencionar que en la actualidad, tanto en investigación básica como en la industria, es necesario utilizar una combinación de varios de los fenómenos mencionados. Es decir, para avanzar en la funcionalidad de los materiales, es necesario que esas propiedades se retroalimenten e interrelacionen en diferentes escalas de energías. Algo similar ocurre con la fundamentación microscópica, dado que requiere el uso de una combinación de los marcos teóricos mencionados.

En lo que respecta a este libro, nos vamos a focalizar mayoritariamente en las propiedades térmicas y en las propiedades eléctricas, pero también haremos una breve introducción a las propiedades ópticas. En lo que se refiere a los marcos teóricos, por un lado usaremos la mecánica clásica solamente cuando las escalas de los fenómenos involucrados permitan considerar a los átomos o moléculas como partículas clásicas. Por otro lado, para describir algunos fenómenos a escala microscópica, será imprescindible recurrir a las leyes de la cuántica. Y finalmente, teniendo en cuenta la cantidad de partículas involucradas, será necesario utilizar la mecánica estadística. En particular, promediar magnitudes microscópicas va a posibilitar vincular las propiedades a nivel microscópico con su contraparte a nivel macroscópico, siendo que estas últimas están gobernadas por las leyes de la termodinámica.

## Parte I

## Estructuras cristalinas y espacio recíproco



Como hemos mencionado en el capítulo anterior, para entender cómo se forman los sólidos y explicar sus propiedades, es necesario focalizarse principalmente en dos aspectos. El primero se relaciona con las fuerzas que mantienen unidos a los átomos de un sólido, que, como veremos, son determinantes en el enlace químico entre los átomos. El segundo factor es el ordenamiento estructural de los átomos dentro del sólido, que da lugar a las estructuras cristalinas. Estos son los puntos básicos sobre los cuales nos centraremos en los próximos dos capítulos.

### 2.1. ¿Cuántos átomos hay dentro de un sólido?

En esta sección nos preguntamos acerca del número de partículas que componen nuestro sistema. Este es un número con el que trabajaremos de aquí en adelante y es importante tomar consciencia de su magnitud. Además, este número se encuentra en la definición de la disciplina que nos ocupa:

Física del estado sólido. Es la física que gobierna el estado de la materia en la cual un gran número de átomos están químicamente ligados entre sí tal que producen un material sólido denso.

Una de las claves de esa definición es que en un sólido hay un número importante de átomos involucrados, pero ¿cuál es realmente ese número? La respuesta la podemos obtener a partir del dato sobre la densidad de un material y sorprende: ¡es del orden de unos  $10^{23}$  átomos por cm³! Con mayor precisión es  $6.022 \times 10^{23}$  y se denomina **número de Avogadro**  $(N_{\rm A})$ . Entonces,  $N_{\rm A}$  representa el número de partículas con las que trabajamos para describir los materiales a nivel atómico.

Tratemos de entender la dimensión de ese número. Tenemos que pensar en una pequeña caja de aproximadamente 1 cm<sup>3</sup>, en la que caben unos  $10^{23}$  átomos. Puede ser difícil imaginar la magnitud de un número que tiene del orden de 20 decimales, pero hagamos el intento llevándolo a un ejemplo macroscópico. Si en lugar de átomos, tuviéramos una cantidad  $N_{\rm A}$  de pelotas de básquet y las colocáramos todas juntas, ¡formaríamos una esfera del tamaño del planeta Tierra!

Otra forma de hacernos una idea sobre la magnitud de este número es compararlo con las estrellas que tiene el universo, que es de alrededor de  $10^{22}$ . Este número se acerca al que queremos imaginar pero, en realidad, para tener  $N_{\rm A}$  estrellas, ¡necesitaríamos 10 universos! Bien, ese es el número de átomos que encontramos en un pedacito de metal como en el caso de un anillo. Este ejemplo también nos ilustra sobre la alta densidad de partículas en los materiales, ya que en un anillo llevamos una cantidad de átomos mayor que la cantidad de estrellas en el universo.

A primera vista, parece una tarea imposible y abrumadora tratar de resolver un sistema con esa cantidad de partículas. Sin embargo, el hecho de que el número de átomos involucrados es precisamente de ese orden de magnitud es lo que hace posible una descripción cuantitativa del sistema mediante modelos aplicables específicamente a los sólidos. Hay un requisito importante para que esos modelos puedan resolverse y es que los átomos participantes no sean simplemente elegidos al azar de la tabla periódica de los elementos. El sólido debe estar compuesto por un número acotado de elementos y esos átomos deben estar ubicados siguiendo un ordenamiento en el espacio. Estas dos características serán cruciales para sortear la aparente dificultad de tener que resolver un problema con un número tan descomunal de partículas como el que se encuentra en los materiales.

#### 2.2. ¿Qué mantiene unidos a los átomos?

En esta sección queremos entender de qué se trata el llamado **enlace químico** entre los átomos, que es lo que permite que los átomos de un material sólido formen una determinada estructura.

Dado que buscamos abordar el estudio desde un punto de vista microscópico, es necesario pensar en las unidades constitutivas de los sólidos, que son los átomos. Como sabemos, los átomos están compuestos por protones, neutrones y electrones. Los protones y los neutrones se encuentran en el centro del átomo formando el núcleo, mientras que los electrones rodean ese núcleo. Pensemos, en primer lugar, en el enlace químico entre dos átomos dentro de un sólido. Es razonable pensar que en la zona del enlace entre los dos átomos puede haber

electrones que sean compartidos por ambos átomos debido a la superposición de las nubes electrónicas de cada uno.

En lo que sigue haremos un breve repaso de los principales puntos necesarios para encarar nuestro entendimiento de la materia a nivel microscópico, es decir, a escala de los átomos. Empecemos por recordar cuáles son los estados electrónicos para un átomo. Estos estados se clasifican teniendo en cuenta los niveles para un electrón en un potencial radialmente simétrico como se resuelve en el átomo de hidrógeno [17]. Los niveles se ubican en un ordenamiento típico de menor a mayor energía de acuerdo a la siguiente secuencia,

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, \dots$$
 (2.1)

Los números de esa serie son los valores denominados **números cuánticos principales** que toman valores enteros y se designan con la letra n (n = 1, 2, 3, 4, 5, ...). A mayor valor de n, más alejado del núcleo es probable encontrar a un electrón en ese estado. La energía asociada al nivel ocupado por un electrón depende del correspondiente valor de n y, conforme aumenta n, los niveles de energía se van acercando entre sí [1, 17].

Los electrones con una determinada energía, tendrán diferentes distribuciones electrónicas en el espacio y esto da lugar al concepto de orbitales con simetrías y formas variadas. En efecto, las letras en la serie (2.1) designan los valores de **momento angular orbital** l del electrón y tienen que ver con la forma del orbital. En particular, l=0 designa el orbital s, l=1 se refiere al orbital p, l=2, al orbital d y l=3, hace referencia al orbital f. Los diferentes tipos de orbitales s, p, d y f pueden verse en la Fig. 2.1. Los valores que toma l están supeditados al valor de n puesto que l=0,...,n-1.

Finalmente, tenemos el **número cuántico magnético** denotado con la letra m. Este número está supeditado al valor de l ya que puede tomar 2l+1 valores, más precisamente m=-l,...,+l. Este número tiene que ver esencialmente con la particular simetría u orientación, en el espacio del orbital en cuestión. Con esta información podemos completar la Tabla 2.1, donde se le da un nombre a cada uno de los orbitales, teniendo en cuenta su forma y su orientación. Como los distintos m van a dar lugar a orbitales con diferente simetría y orientación, se incluyen los ejes cartesianos en su denominación (ver Fig. 2.1).

Si queremos escribir con una notación concisa y general, podemos decir que un orbital atómico se describe consignando los valores  $(n \, l \, m)$  que se llama la **configuración electrónica** y especifica las propiedades o características de

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Para el átomo de hidrógeno, la energía depende solamente de n como  $\epsilon_n = \frac{-13,62}{n^2}$  eV. En el caso de átomos con más electrones, la energía depende no sólo de n, sino también de l [17].

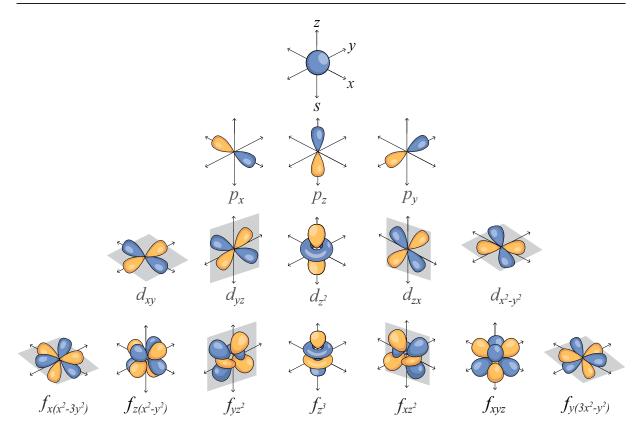


Figura 2.1: Los orbitales atómicos s, p, d, f denotan la distribución electrónica en el espacio, en relación al núcleo que se considera ubicado en el centro. Los ejes de referencia x, y, z se muestran en el gráfico del orbital s (que tiene simetría esférica) pero son idénticos para los otros orbitales.

ese orbital atómico. Como la fundamentación de todos estos conceptos surge de la cuántica, designaremos a estos números con el nombre de **números cuánticos**. Podemos decir que esta terna de números es como la huella digital de un determinado orbital, ya que indica tanto su energía y distancia al núcleo, como su forma y orientación.

| tipo | l | m                      | orbitales  |
|------|---|------------------------|--|
| s    | 0 | 0                      | s  |
| p    | 1 | -1, 0, 1               | $p_x, p_y, p_z$  |
| d    | 2 | -2, -1, 0, 1, 2        | $d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}$   |
| f    | 3 | -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 | $f_{x(x^2-3y^2)}, f_{z(x^2-y^2)}, f_{yz^2}, f_{z^3}, f_{xz^2}, f_{xyz}, f_{y(3x^2-y^2)}$ |

Tabla 2.1: Orbitales correspondientes a estados electrónicos, teniendo en cuenta los valores de l y m. Los orbitales se esquematizan en la Fig. 2.1.

Volviendo a nuestra pregunta inicial sobre qué es lo que mantiene unidos a los átomos de un sólido, estamos empezando a advertir que los responsables de esas uniones son unos diminutos entes<sup>2</sup> que se mueven a una determinada distancia respecto al núcleo de los átomos... ¡son los electrones!

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Aunque sabemos que las medidas son arbitrarias, en este caso decimos que los electrones son diminutos en relación al tamaño de los átomos. En particular, la masa de los núcleos es miles de veces más grande que la masa de los electrones.

#### 2.3. Construyendo la tabla periódica

Comprender el rol que juegan los diferentes tipos de átomos que componen un determinado material tiene que ser una de las claves para entender las propiedades del mismo. Además, hemos visto que la distribución electrónica de cada átomo que compone la estructura, puede ser determinante para el enlace químico. La información acerca de la distribución electrónica de los átomos constituyentes de los materiales se encuentra en la tabla periódica de los elementos. Entonces, un buen punto por donde comenzar nuestro estudio es recordar cómo se construye esta tabla.

Los estados disponibles para los electrones se ubican en niveles de energía creciente dispuestos de la forma que se muestra en la Fig. 2.2 (por el momento, sólo nos concentraremos en la parte central de esta figura, es decir, en el ordenamiento de los niveles). Si imaginamos que esos niveles son cajitas, como se muestra en la Fig. 2.3, podemos ir llenando imaginariamente esas cajitas con electrones. El llamado diagrama de Moeller (ver Fig. 2.3) provee una forma simple de recordar el ordenamiento en energía de los niveles. Cuando la primera cajita contenga un solo electrón, habremos "construido" el primer elemento de la tabla periódica: el átomo de hidrógeno (H) que tiene el nivel 1s ocupado. Por esto, su configuración electrónica se escribe como  $1s^1$ .

Al agregar el siguiente electrón, tenemos que considerar otra condición. Por el principio de exclusión de Pauli, cada estado puede llenarse con hasta dos electrones, un electrón con spin up ( $\uparrow$ ) y otro, con spin down ( $\downarrow$ ). Es decir, la ocupación máxima de cada nivel (o cajita) es de dos electrones,  $\uparrow$  y  $\downarrow$ . Por lo tanto, el orbital 1s puede albergar otro electrón y de esta forma tenemos el segundo elemento de la tabla periódica: el helio (He), cuya configuración electrónica se escribe como  $1s^2$ .

Agregar electrones aumenta consistentemente la carga del núcleo atómico. Esto es justamente lo que sucede al recorrer los distintos elementos de la tabla periódica comenzando desde el hidrógeno y haciendo un recorrido de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. La idea es que aumenta paulatinamente el número atómico Z y consistentemente el número de electrones, teniendo en cuenta para el llenado de niveles el principio de exclusión de Pauli.

Continuemos, por ejemplo, con el siguiente nivel: el 2p. Hemos visto (ver Tabla 2.1) que los orbitales p tienen tres niveles disponibles:  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ . Cada uno de ellos es una cajita que puede contener hasta dos electrones. Por lo tanto, el nivel 2p se completa con 6 electrones. Estos electrones se suman a los 2 electrones en el nivel 2s. Es decir que el nivel con número cuántico principal n=2 puede llenarse con 8 electrones en total. Sumando la contribución del nivel n=1, obtenemos el gas noble neón que tiene número atómico Z=10 y cuya configuración electrónica es  $Ne=1s^22s^22p^6$ .

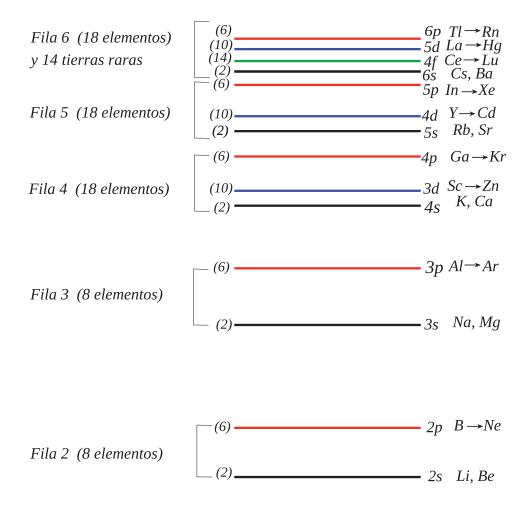


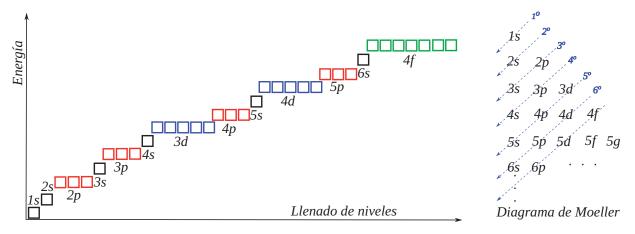
Figura 2.2: Llenado de niveles de energía con electrones, para formar los diferentes elementos de la tabla periódica. Justo a la izquierda de cada nivel se consigna (entre paréntesis) el número de electrones que puede ocupar ese nivel. Los niveles se llenan progresivamente, comenzando por el hidrógeno con un electrón y conforme aumenta el número de electrones, se van formando los elementos. En el extremo izquierdo de la figura se muestran las filas de la tabla periódica que se van completando (indicando, entre paréntesis, el número de elementos por fila). En el extremo derecho de la figura se consignan los elementos correspondientes a esas filas.

Escribir estas configuraciones electrónicas puede dar lugar a una línea cada vez más larga y, como hemos adelantado, los electrones que realmente juegan un papel importante en las propiedades de los sólidos son los que ocupan las órbitas más externas, llamados **electrones de valencia**. Por esta razón, se

suele escribir la configuración electrónica referida al átomo noble más cercano. Por ejemplo, el lantano tiene 57 electrones y su configuración electrónica se escribe [Xe]  $5d^16s^2$ , dejando en evidencia los niveles ocupados por los electrones de valencia.

Los electrones van llenando los orbitales en orden creciente de n y luego en orden creciente de l. Pero hay que notar que cuando el valor de n va aumentando, los niveles de energía se van acercando unos a otros y comienzan a solaparse. Por ejemplo, el nivel 4s es un poco más bajo en energía que el 3d y, por eso, el 4s se llena antes que el orbital 3d, como indica el ordenamiento de la Fig. 2.2.

Al ocupar los niveles con electrones (aumentando correspondientemente el número atómico) podemos ir "construyendo" los diferentes elementos. Esto se muestra a cada costado de la Fig. 2.2, donde se consignan los elementos (a la derecha de la figura) y las filas de la tabla periódica (a la izquierda). Observemos que hay una correspondencia entre el número de fila (denominado **período**) y el mayor nivel n que se ha llenado. De esta manera, podemos inferir que la tabla periódica da información acerca del nivel ocupado por los electrones de valencia. Por otro lado, los números de las diferentes columnas (denominados **grupos** en la tabla periódica) denotan el número de electrones de valencia. En lo que sigue veremos que esta información tiene un rol crucial en las propiedades de los sólidos que son construidos a partir de esos átomos.



**Figura 2.3:** A la izquierda se muestra un esquema de los niveles de la Fig. 2.2, evidenciando el ordenamiento en energía (no está a escala). Las cajitas representan los niveles. Estos pueden ocuparse, como máximo, por dos electrones  $(\uparrow, \downarrow)$ , por el principio de exclusión de Pauli. El llenado de niveles se produce paulatinamente desde la menor energía hacia energías mayores, dando lugar a la formación de los diferentes elementos de la tabla periódica (ver Fig. 2.2). A la derecha se presenta el diagrama de Moeller que permite recordar el ordenamiento (y el llenado) de los niveles.

#### 2.4. Juntando átomos para construir un sólido

La descripción sobre la configuración electrónica es válida para cada átomo aislado, pero recordemos que nosotros queremos entender cómo se forma, a partir de esos átomos, un s'olido. Es decir, un material compuesto por una cantidad de átomos que es del orden del  $N_{\rm A}$ .

Para fijar ideas, hagamos un experimento imaginado en el cual partimos de un conjunto de átomos aislados que acercamos gradualmente. Si durante ese experimento representáramos gráficamente la energía del sistema ¿Qué observaríamos? La porción de esa curva que corresponde a los átomos aislados ya la conocemos, puesto que debe ser como los niveles de la Fig. 2.2. Supongamos que los átomos de nuestro experimento son de berilio, que tiene configuración electrónica [He]  $2s^2$ . En ese caso, sólo necesitamos conocer la parte inferior de la Fig. 2.2, puesto que los átomos tendrán sus estados 2s completamente ocupados y sus niveles 2p desocupados. Cuando los átomos de berilio se acerquen entre sí, sus electrones comenzarán a experimentar diferentes fuerzas debido a que ya no estarán aislados. Como consecuencia, se modificarán las energías del sistema, conforme el material se va formando.

A partir del experimento imaginado, observaríamos que la energía del sistema sigue la curva de la Fig. 2.4. Podemos distinguir principalmente dos efectos. Por un lado, cuando los átomos se acercan, se produce un *engrosamiento* de los niveles asociados a cada átomo aislado. Por otro lado, la energía del sistema disminuye cuando los átomos están a la distancia a la cual se ubican en el cristal. Esta situación ocurre, precisamente, ¡en el momento en que se forma el material!

En esas circunstancias, es decir al formarse el sólido, los átomos se encuentran separados por unos pocos ángstroms y ya no podemos decir que el sistema tiene niveles de energía, sino que es necesario hablar en términos de bandas de energía. Volveremos a este concepto en varias oportunidades e incluso vamos a poder comprender el origen físico y químico de la formación de esas bandas en los sólidos.

En la Fig. 2.4 es evidente que las bandas se originan a partir de los orbitales de los átomos que componen el sólido. En efecto, las bandas suelen conservar características de los orbitales atómicos de los que provienen. Esta particularidad suele denominarse carácter de las bandas y puede ser del tipo s, p, d o f. La idea es que al formarse un sólido, las bandas del material, de alguna manera, cuentan la historia de cómo se formó ese sólido, ya que reflejan características típicas de los niveles atómicos correspondientes a los átomos que constituyen el material. Además, las bandas dependen de la distancia entre los átomos que forman el sólido y, a su vez, esto está relacionado con los enlaces químicos que determinan las propiedades físicas, químicas y conductoras de esos materiales.

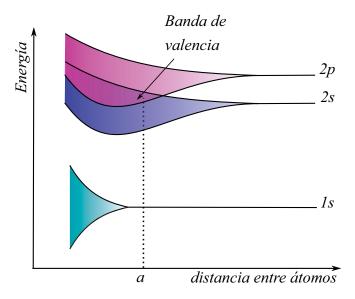


Figura 2.4: Ensanchamiento de los niveles de energía al acercar átomos de berilio. A la derecha, los átomos se encuentran muy separados y hacia la izquierda, se van acercando paulatinamente. Cuando están a distancia a, se forma el sólido y se consolidan las bandas. Los niveles atómicos de menor energía (como el 1s) se ensanchan en menor medida, conservando su carácter atómico en el sólido. Las bandas 2s y 2p se solapan, formando la banda de valencia del material.

Ese ensanchamiento es el llamado ancho de banda y depende directamente del solapamiento de las funciones que representan los orbitales de los electrones involucrados (esto lo mostraremos en el Capítulo 13). Observemos que este ensanchamiento es más importante en las capas más externas ocupadas, ya que las capas más cercanas al núcleo mantienen su carácter atómico y prácticamente no se modifican. Los electrones en estas capas se encuentran en los llamados niveles del core o carozo, porque aunque están en un sólido, esos electrones se comportan básicamente como si estuvieran en el átomo aislado. Esto es debido a que, al formarse el material, esos electrones no experimentan la presencia del átomo vecino debido a que se encuentran en las capas internas y más cercanas al núcleo.

Cuando se produce una superposición de las bandas, no es posible asociarlas con las características de un solo orbital atómico. Un ejemplo lo encontramos en la Fig. 2.4, donde el material presenta una banda 2s-2p debido al solapamiento de las bandas 2s y 2p. Esta es la llamada **banda de valencia** que, como veremos, es responsable no sólo del tipo de enlace químico entre los átomos, sino que permite explicar el carácter metálico del berilio.

En el proceso de formación del material (y en consecuencia, de las bandas) la energía disminuye (ver Fig. 2.4), evidenciando que los átomos ganan energía por estar en el sólido. Si continúa disminuyendo la distancia entre átomos, esa ganancia de energía es superada por la energía de repulsión de los átomos y, por lo tanto, ya es conveniente continuar acercándolos. En la Fig. 2.4 esto ocurre en la distancia a, que es justamente la distancia óptima a la cual los

átomos se van a ubicar en una determinada red cristalina. De esta manera, podemos vislumbrar que este proceso va a determinar la estructura particular de un determinado material. Estos conceptos los retomaremos al presentar las estructuras en las cuales cristalizan los sólidos, pero primero es importante entender los diferentes tipos de enlaces que mantienen unidos a los átomos en esas estructuras.

#### 2.5. Enlaces entre átomos

La estructura de los cristales puede entenderse observando las propiedades de los átomos que lo conforman, como aprendimos en la construcción de la tabla periódica (ver Sec. 2.3). Es posible identificar categorías de átomos dependiendo de la naturaleza de los electrones que participan activamente en la formación del sólido. Los electrones de las capas más externas (electrones de valencia) son aquellos que van a interactuar más fuertemente con electrones similares en los átomos vecinos. En cambio, los orbitales de los electrones del carozo, prácticamente no se ven afectados cuando el átomo se rodea de sus átomos vecinos en un sólido. Por lo tanto, para varios propósitos, es razonable prescindir en nuestra descripción de esos electrones de capas más profundas y tener en cuenta especialmente a los electrones de valencia.

Podemos imaginar que estos electrones de valencia son como un "pegamento" que une a los átomos y permite que estos se encuentren en posiciones fijas en el espacio, formando un material sólido. Dependiendo del tipo de electrones, ese pegamento va a ser diferente, que es lo mismo que decir que se van a formar distintos tipos de enlaces químicos o ligaduras en el sólido. Y es razonable pensar que esos enlaces serán determinantes en las propiedades de los materiales en cuestión. Para evidenciar esto, es interesante "pintar" la tabla periódica, poniendo el foco en los orbitales ocupados por los electrones de valencia. Esto se muestra en la Fig. 2.5, donde es fácil comprender que debido a la forma de construir la tabla periódica, los diferentes elementos se agrupan de acuerdo al orbital que ocupan los últimos niveles del átomo que forma el elemento. Por el momento, observar la tabla periódica en esta disposición es puramente ilustrativo, pero este concepto será retomado más adelante, ya que veremos que los materiales construidos con elementos que pertenecen al mismo grupo, tienen propiedades similares.

Hay un factor determinante para entender los diferentes tipos de enlaces que ocurren en los sólidos y es el grado de solapamiento entre los orbitales atómicos de los átomos involucrados. En un extremo, el solapamiento puede estar limitado sólo a átomos vecinos, mientras que en el otro extremo, este solapamiento puede abarcar un gran número de átomos.

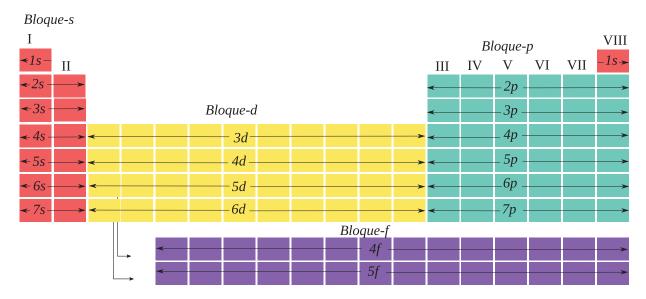


Figura 2.5: Representación de la tabla periódica agrupando con colores los elementos que tienen el mismo tipo de orbitales en sus últimos niveles ocupados.

En el primer caso, el grado de solapamiento y, por lo tanto, cuán fuerte es la ligadura, depende esencialmente de la distancia entre los átomos y los ángulos a los cuales se encuentran los mismos. Una unión de este tipo es el llamado **enlace covalente**, que se da usualmente entre átomos de igual valencia (es decir, que comparten la configuración electrónica externa), como se muestra en la Fig. 2.6(a). Este tipo de enlace está formado por electrones que se encuentran en orbitales que poseen direcciones muy definidas en el espacio<sup>3</sup>.

Hay otro tipo de unión que también ocurre cuando hay un pequeño solapamiento de las funciones que describen a cada orbital. Es el llamado **enlace iónico** que se forma a partir de la unión de dos tipos diferentes de átomos: uno que cede electrones (convirtiéndose en un ión positivo) y otro que toma esos electrones (transformándose en un ión negativo). Esta transferencia de electrones entre uno y otro átomo los mantiene unidos, como se muestra en la Fig. 2.6(b).

Cuando los orbitales involucrados se desparraman a lo largo de una distancia que es grande comparada con la distancia entre átomos (es decir, la función que describe ese orbital tiene un alcance que abarca varios átomos), decimos que tenemos un **enlace metálico**. Como veremos, estos enlaces están formados por electrones compartidos por todos los átomos del sólido produciendo un "mar" de electrones que se mueven por el cristal. Los materiales que surgen de esas uniones son *metales*.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Los funciones que describen a los orbitales del enlace pueden pensarse como combinaciones lineales de las funciones correspondientes a los orbitales atómicos de los átomos que participan del enlace. Ampliaremos este tema en la Sec. 11.5.

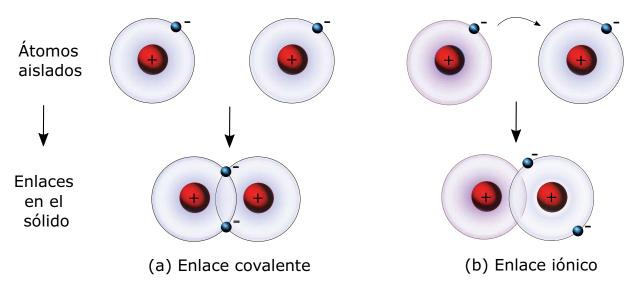


Figura 2.6: Esquemas de la formación de enlaces en un sólido. En la parte superior se representan los átomos aislados y en la parte inferior, los átomos en el sólido. (a) enlace covalente, en el cual la carga se comparte entre los átomos que participan de la unión. (b) enlace iónico, donde hay transferencia de carga de un átomo hacia el otro. Los átomos de las uniones iónicas son de diferente tipo ya que uno tiene tendencia a donar electrones y el otro, a recibir la carga.

Pensemos ahora qué sucede al formar un sólido con las diferentes uniones entre átomos. Tanto en los cristales iónicos como en los covalentes, los electrones están localizados en la cercanía de sus núcleos, como se muestra en la Fig. 2.6. Es decir, los electrones prácticamente no se mueven porque están fuertemente ligados a los iones mediante enlaces iónicos o porque están confinados en enlaces dispuestos en una "red" de ligaduras covalentes. Por este motivo, los materiales con esas ligaduras son usualmente semiconductores o aislantes.

En los cristales metálicos, los electrones de valencia ya no pueden asociarse a un sitio atómico particular ya que se mueven libremente por todo el cristal, como se representa esquemáticamente en la Fig. 2.7. Estos electrones pueden modelarse como un gas de partículas libres y el cristal, como el recipiente que contiene al gas. Este cristal se mantiene unido por una atracción electrostática neta entre los iones de la red que están positivamente cargados y el gas de electrones cargado negativamente. Como estos electrones son libres de moverse, por ejemplo, en la dirección de un campo eléctrico aplicado, los metales son buenos conductores de la electricidad. Los metales son también buenos conductores del calor, y tienen propiedades ópticas de alta reflectividad. Estas propiedades están directamente relacionadas con el hecho que el sistema de electrones puede pensarse como un gas de partículas libres, como veremos a partir del Capítulo 12.

Es interesante observar cómo la direccionalidad de los enlaces puede influir en las propiedades mecánicas de los materiales. En los metales, como los electrones de valencia se encuentran dispersos y homogéneamente distribuidos, las ligaduras son muy poco direccionales, lo cual contribuye a la maleabilidad de

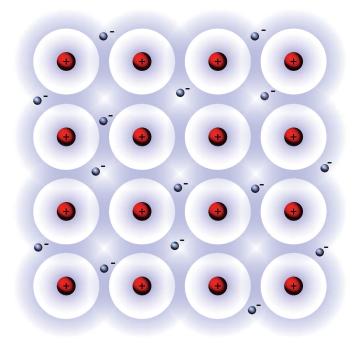


Figura 2.7: Representación esquemática de un material metálico. Las esferas centrales representan el ión metálico (o sea, el núcleo de cada átomo y sus electrones del carozo). Las esferas pequeñas representan los electrones de valencia que forman el "mar" de electrones.

los metales. En oposición, los sólidos covalentes, debido a sus ligaduras muy direccionales, tiene tendencia a ser materiales frágiles<sup>4</sup>.

Existen otros dos tipos de enlaces que son importantes en materia condensada. Se trata de los llamados **sólidos moleculares** que pueden verse como redes cristalinas de moléculas. Uno de ellos es el enlace de Van der Waals que está presente en átomos que no tienen electrones de valencia disponibles para compartir. Recordemos que los electrones son los responsables de las uniones entre los átomos y si estos átomos no tienen electrones para compartir, es razonable pensar que formarán enlaces muy débiles y, por lo tanto, los sólidos de estos elementos no serán estables. Estos elementos son los gases nobles en la tabla periódica y, aunque en una primera visión podemos pensar que no son relevantes para el entendimiento de los sólidos, son este tipo de uniones las que mantienen unidas a algunas estructuras cristalinas formadas por heteroestructuras de capas alternadas de átomos. Un ejemplo de este tipo de unión lo encontramos en el grafito, material de la mina de los lápices. El grafito está compuesto por sucesivas capas de átomos (llamadas grafeno) que están unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas son tan débiles que podemos romper las uniones entre capas con la simple presión de un lápiz sobre un papel, como veremos en la Sec. 3.4.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>En la Ref. [18] Capítulo 1 se discute en profundidad acerca de los diferentes tipos de enlaces y su relación con las propiedades de los materiales.

Finalmente, tenemos el **enlace hidrógeno** que se forma cuando hay un átomo de hidrógeno presente en la ligadura. Debido a que el átomo de hidrógeno posee una masa pequeña, no tiene electrones en el carozo y tiene una alta energía de ionización, las ligaduras con átomos de hidrógeno son cualitativamente diferentes a otro tipo de ligaduras. Una característica especial del hidrógeno es que al formar una ligadura, su electrón se aleja de su núcleo y se dirige hacia el átomo con el que se liga, dejando una carga positiva que es muy efectiva para atraer nubes electrónicas.

Este tipo de enlace cobra importancia en muestras biológicas y es esencial para la vida puesto que es responsable de la doble hélice del ADN y también le da estructura a las proteínas. Un ejemplo cotidiano de enlace hidrógeno se encuentra en la sustancia agua, donde los átomos de hidrógeno de cada molécula H<sub>2</sub>O son atraídos hacia los oxígenos de las moléculas adyacentes. En el caso del hielo, esas interacciones son lo suficientemente fuertes como para crear ligaduras entre las moléculas de agua y permitir la formación de un cristal.

#### Ejercicios y preguntas conceptuales

- **2.1** Siguiendo los lineamientos de la Tabla 2.1, realice un listado de los valores posibles de l y m, para cada valor de n. Ordene este listado acomodando en una misma fila los orbitales correspondientes a cada valor de n = 1, 2, ..., 7.
- 2.2 Observe el ordenamiento de energías de la Fig. 2.2 y coteje que este orden puede recordarse siguiendo el llamado diagrama de Moeller, cruzando líneas oblicuas sobre el listado realizado en el problema anterior.
- 2.3 Realice un gráfico cualitativo similar a la Fig. 2.4, para el elemento sodio. Describa el proceso desde la situación de átomos aislados hasta la formación de un sólido. ¿Qué propiedades espera que tenga ese material?
- **2.4** Basándose en el diagrama de Moeller o en la Fig. 2.2, encuentre la estructura electrónica de los siguientes átomos: Ar (Z = 18), Ge (Z = 32), K (Z = 19) y Fe (Z = 26). ¿Qué propiedades químicas son esperables para estos elementos? Justifique su respuesta y coteje con información sobre las propiedades de estos materiales.
- 2.5 Describa cualitativamente los diferentes tipos de enlaces que existen en materia condensada. Para cada tipo de enlace ¿Cómo espera que sean las propiedades de un material cuyos átomos están ligados con ese enlace? Busque ejemplos de materiales con cada enlace y coteje su respuesta con la información encontrada.



## Estructuras cristalinas

Cuando dos átomos están ligados químicamente entre sí, se ubican a una distancia que está determinada por la condición de que la energía de interacción entre ellos sea mínima. Esta es, por ejemplo, la idea que hay detrás de la formación de una molécula diatómica, ya que la misma gana energía al formarse, respecto de la situación en la que los dos átomos están aislados. Si extrapolamos la situación de la molécula al caso de un sólido compuesto de átomos iguales, ese mínimo de energía sólo puede lograrse cuando cada átomo tiene un entorno idéntico, puesto que todos los pares de átomos ganan energía al estar ubicados a la misma distancia entre sí. Esto va a dar lugar a un arreglo periódico tridimensional que se conoce como **estructura cristalina**. Si tenemos más de un tipo de átomo, esa estructura también va a formarse, pero en ese caso es posible identificar unidades compuestas por unos pocos átomos. Estas unidades se repiten periódicamente en el espacio, formando el cristal.

Esta característica de las estructuras cristalinas de replicarse idénticamente en el espacio, nos va a permitir estudiar los materiales mediante herramientas que hagan uso de esta propiedad de cristalinidad, focalizándonos en las unidades que se repiten periódicamente. Es importante mencionar que un sólido real puede no presentar periodicidad perfecta. En el caso que existan desviaciones de la estructura cristalina, como en el caso de defectos, dislocaciones, etc., estos pueden estudiarse como pequeñas perturbaciones de la periodicidad perfecta.

#### 3.1. Cómo representar las estructuras

Para representar la estructura cristalina vamos a utilizar un arreglo de puntos. Cada punto no necesariamente representa un único átomo, sino que puede representar un grupo, incluso, de distintos tipos de átomos. Ese grupo de átomos conforma una unidad que se denomina base. Esas unidades se replican perió-

dicamente en el espacio y, de esa manera, se conforma la estructura completa del cristal. El conjunto de puntos constituye una red que se llama **red cristalina**. Es decir, el cristal se describe especificando la red cristalina y la base de átomos que se ubica en cada punto de la red.

Estos conceptos los podemos entender gráficamente mediante una analogía simple. Si cambiamos de escala, pasando desde el nivel de los átomos hacia dimensiones macroscópicas, podemos pensar que un sólido puede ser similar a una pared de ladrillos. Imaginemos que dibujamos un punto en un lugar fijo de cada ladrillo (supongamos que los ladrillos son idénticos y que ese punto es el centro de gravedad de cada uno). Una vez construida la pared, si observamos el conjunto de todos los puntos, obtenemos la red cristalina asociada a esa pared de ladrillos, como se muestra en la Fig. 3.1. La pared de ladrillos ejemplifica la estructura de una red cristalina bidimensional. En un sólido, cada ladrillo puede representar un átomo o un grupo de átomos, los cuales repetidos en el espacio, dan lugar a diferentes materiales que tienen en común la misma red cristalina subyacente. Si el ladrillo representa un grupo de átomos, ese conjunto constituye la base. Hemos mencionado que el sólido se construye ubicando la base en cada punto de la red cristalina: este es un proceso análogo a colocar ladrillos en los puntos de la red cristalina de la Fig. 3.1, construyendo la pared.

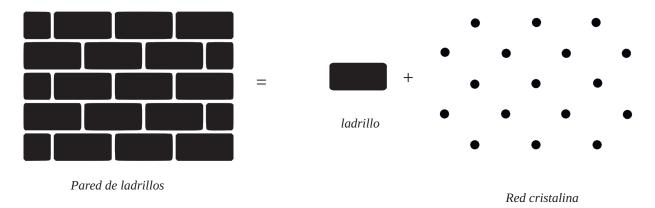


Figura 3.1: Ejemplo de una estructura que se describe como una red cristalina más la base. La pared de ladrillos (análoga a un cristal, pero a escala macroscópica) puede describirse mediante un arreglo de puntos (red cristalina) donde cada punto representa un ladrillo (base). Colocando cada ladrillo en los puntos de esa red, construimos la pared. De igual manera, un cristal se describe consignando la red cristalina subyacente y la base de átomos que se replica en cada punto de la red.

Este ejemplo muestra que la red cristalina es, en realidad, un objeto abstracto que permite definir la periodicidad subyacente del sólido. La base, en cambio, está constituida por objetos concretos y reales: puede ser un átomo o un conjunto de átomos. Usando estos dos conceptos es posible representar el cristal: ubicando la base en cada punto de la red cristalina se obtiene la estructura cristalina del material.

El estudio de las estructuras cristalinas en materiales es parte de un campo llamado **cristalografía** [19]. En lo que sigue introducimos definiciones y conceptos de cristalografía que serán útiles para nuestro estudio. Para fijar ideas sobre cómo describir los puntos de una red, tomemos un arreglo de puntos en dos dimensiones como el que se muestra en la Fig. 3.2, donde se definen diferentes regiones llamadas *celdas*. Replicando cada celda mediante traslaciones en el espacio, se generan todos los puntos de la red cristalina correspondiente. Por esta razón, estas celdas se denominan celdas unidad.

Formalmente, una **celda unidad** consiste en una porción del cristal que al ser trasladada periódicamente en el espacio, reproduce la estructura cristalina en su totalidad, sin que se produzcan regiones superpuestas ni zonas vacías. En la Fig. 3.2 podemos observar que las celdas unidad no son únicas. En este punto, resulta útil pensar en una analogía simple de cubrir una superficie con cerámicos. Cada cerámico puede pensarse como la celda unidad bidimensional y la superficie es análoga a una estructura cristalina bidimensional. Es claro que es posible utilizar diferentes tamaños de cerámicos que, repetidos periódicamente en el espacio, pueden cubrir la misma superficie.

Dentro del universo de posibles celdas unidad, encontramos las llamadas primitivas. Una **celda primitiva** es la celda unidad más pequeña que podemos definir en una red y es aquella que contiene un solo punto. Es interesante hacer el ejercicio de observar que todas las celdas de la Fig. 3.2 son celdas unidad (porque mediante traslaciones generamos el conjunto de puntos del cristal) pero solamente algunas son celdas primitivas.

Para describir las celdas, tomaremos un conjunto de vectores linealmente independientes que llamaremos **vectores primitivos** o **vectores base**. Si cada punto de la red cristalina lo asociamos a un vector  $\vec{R}$  como se muestra en la Fig. 3.2, ese vector puede expresarse como una combinación lineal de los vectores primitivos,

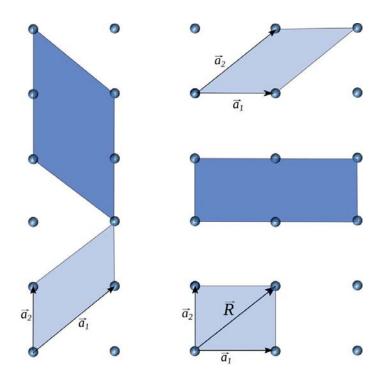
$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \tag{3.1}$$

donde  $n_1, n_2$  son enteros. La Ec. (3.1) expresa que todo punto de esa red se obtiene trasladándose un número entero de veces en la dirección del vector  $\vec{a}_1$  y otro número entero en la dirección de  $\vec{a}_2$ . En la Fig. 3.2 se muestran ejemplos de pares de vectores primitivos  $\{\vec{a}_1; \vec{a}_2\}$  evidenciando que cada par permite obtener diferentes celdas que al ser replicadas, generan la misma red.

Esta idea se puede generalizar a tres dimensiones (3D). Cualquier punto de la red puede escribirse como:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \tag{3.2}$$

donde  $n_1, n_2, n_3$  son números enteros y los vectores primitivos  $\{\vec{a}_1; \vec{a}_2; \vec{a}_3\}$  son aquellos que generan la red cristalina en tres dimensiones.



**Figura 3.2:** Celdas unidad para una red bidimensional rectangular. Las celdas sombreadas más claras son las celdas primitivas (contienen un solo átomo). En ese caso, se muestran los correspondientes vectores primitivos  $\vec{a_1}$  y  $\vec{a_2}$ . Las celdas sombreadas más oscuras son celdas unidad que no son primitivas. El vector  $\vec{R}$  describe puntos de la red y puede definirse en términos de una combinación lineal de vectores primitivos.

Para describir una celda unidad conviene listar una serie de parámetros que se especifican en la Fig. 3.3 para el caso más general en 3D. Además de los vectores primitivos, tenemos los ángulos entre esos vectores  $(\alpha, \beta y \gamma)$  y los **parámetros** o **constantes de red** (a, b, c) que describen las longitudes a lo largo de cada eje de la celda y usualmente se asocian a las longitudes de los vectores primitivos.

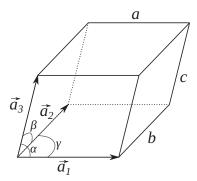
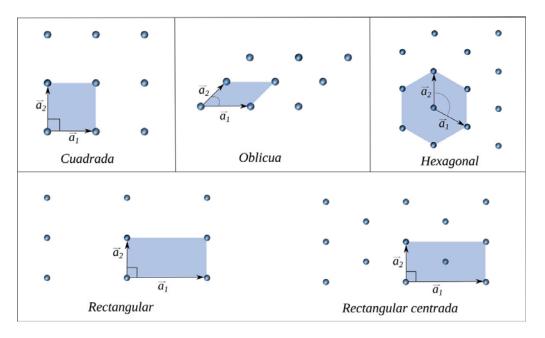


Figura 3.3: Descripción de los vectores primitivos, los parámetros de red y los ángulos axiales en una celda unidad en tres dimensiones. Los diferentes valores que toman los parámetros dan lugar a las redes de Bravais de la Fig. 3.5, como se muestra en la Tabla 3.1.

3.2 Redes de Bravais 43



**Figura 3.4:** Las 5 redes de Bravais en dos dimensiones: cuadrada, oblicua, hexagonal, rectangular y rectangular centrada. Estas redes están agrupadas en 4 sistemas cristalinos en 2D: cuadrado, oblicuo, hexagonal y rectangular. Se muestran las celdas unidad para cada caso.

#### 3.2. Redes de Bravais

Considerando todas las posibilidades de disponer arreglos de puntos, encontraremos, sorprendentemente, que no son infinitas. Esas posibilidades se agrupan, por propiedades de simetría, en diferentes sistemas cristalinos<sup>1</sup>. Cada sistema se asocia a una determinada celda unidad. Considerando la posibilidad de tener átomos adicionales dentro de esas celdas, encontramos el conjunto de redes posibles denominadas **redes de Bravais**. Las redes de Bravais son aquellas que se construyen mediante puntos en el espacio definidos por la Ec. (3.2). Por esta razón, el vector  $\vec{R}$  se denomina **vector de Bravais**. Las redes de Bravais tienen la siguiente particularidad: el "paisaje" (entorno de primeros vecinos) que se observa en cada punto de la red es idéntico para todos los puntos de la red.

Se puede demostrar que en 2D hay solamente 4 sistemas cristalinos que tienen asociadas sus respectivas celdas unidad. Los sistemas se denominan: cuadrado, rectangular, hexagonal y oblicuo. Si consideramos átomos dentro de la celda rectangular, se obtienen 5 redes de Bravais, como se muestra en la Fig. 3.4. Estas redes tienen el mismo nombre que los sistemas previamente mencionados, pero se suma la red rectangular centrada.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Cada sistema cristalino se caracteriza por una propiedad particular de simetría como, por ejemplo, invariancia ante rotaciones de determinado ángulo o alrededor de determinados ejes o inversiones. En la Ref. [1], Capítulo 1 se indican las simetrías asociadas a cada sistema.

| estructura de bandas, 180, 201, 204, 209 | para electrones libres, 182                                     |
|--|---|
| cálculos teóricos de, 224                | función distribución  |
| concepto de, 176                         | concepto de, 128  |
| del aluminio, 228                        | de Boltzmann, 131   |
| del diamante, 230                        | de Bose-Einstein, 132, 158                                      |
| efectos del potencial en la, 207         | de Fermi-Dirac, 132, 190  |
| en materiales, 219                       | en mecánica estadística, 130                                    |
| esquema reducido o repetido, 206         | galio, arseniuro de, 53, 109, 223                               |
| gap, 207                                 | gap, 108, 207, 221, 232, 233, 235                               |
| número de bandas, 208                    | gas de electrones, 13, 36, 181, 229                             |
| ocupación, 219, 228                      | a temperatura finita, 189                                       |
| experimento de la doble rendija, 121     | a temperatura $T = 0 \text{ K}, 187$                            |
| •  | gases, 5, 12, 78  |
| Fermi                                    | germanio, 52, 223   |
| esfera de, $187$ , $257$                 | grafeno, 37, 48, 237, 238                                       |
| mar de, 188                              | grafito, $19, 37, 48, 237, 238, 266$                            |
| nivel de, 190                            | granos de un cristal, 11, 12                                    |
| superficies de, 257, 259                 | hamiltaniana 120 120 144 145                                    |
| Véase también energía de Fermi           | hamiltoniano, 120, 120, 144, 145<br>hidrógeno, átomo de, 27, 80 |
| Fermi-Dirac                              | Hooke, ley de, 86, 148, 160                                     |
| estadística de, 132, 190                 | huecos, 192, 221, 222   |
| función distribución de, 132, 190        | 100005, 102, 221, 222   |
| fermiones, 132, 132, 219                 | impurezas, $10, 12, 54, 198, 223, 235$                          |
| fibra óptica, 13, 21                     | donadoras o aceptoras, 235                                      |
| física del estado sólido                 | instersticiales o sustitucionales, 10                           |
| definición de, 25                        | niveles de, 236   |
| fenómenos físicos en, 20                 | incertidumbre, principio de, 121                                |
| y ciencia de materiales, 18              | índices de Miller, 56, 71, 255                                  |
| y tecnología, 16                         | para describir planos, 70                                       |
| fonones, 132, 147, 158, 194, 205, 232    | industria, 21   |
| fotones, 132, 225, 232, 233, 236         | electrónica, 10, 18, 222, 223                                   |
| frecuencia de Debye, 163                 | lápiz, 19, 37, 48, 266  |
| frecuencia de Einstein, 153              | Laue, condición de, 255   |
| frecuencia de oscilación, 149, 166       | LEDs, 53, 237   |
| fuerzas interatómicas                    | ley de Bragg, $64$ , $255$ , $256$                              |
| en cristales iónicos, 81                 | equivalencia con condición de Laue.                             |
| en redes cristalinas, 84                 | 254   |
| función de onda, 124                     | ley de Dulong-Petit, 117, 120, 144, 154<br>164                  |
| de Bloch, 209                            | ley de Hooke, 86, 148, 160                                      |
| en el modelo de ligadura fuerte, 214     | leyes de Newton, 22, 80, 88                                     |
| en sólidos, 253                          | límite clásico, 100, 128, 154                                   |

| líquidos, 7<br>longitud de enlace, 84, 211, 212<br>luz, 122, 132<br>absorción o emisión de, 21, 231<br>visible, 61, 64, 232  | metalurgia, 17<br>microscopio de efecto túnel (STM), 173<br>Miller, índices de, 56, 71, 255<br>para describir planos, 70<br>modelo, 7, 11, 87, 166, 181<br>modelo de Debye, 156  |
|--|--|
| magnetismo, 21, 245 materia condensada, 9, 17, 119 materiales amorfos, 9, 10, 12, 60 arqueológicos, 238 ciencia de, 1, 9, 18 color de los, 21, 231, 236 cristalinos, 9 diseño de, 19, 20, 139, 222 efectos de la dimensionalidad en, 17, 238 en medicina, 18, 21, 54 estructuras cristalinas en, 47 fabricación de, 10, 11, 18, 21, 98 frecuencias en, 77, 164 funcionalidad de los, 18, 22, 187 historia de los, 17 investigación en, 18 nanoestructurados, 10 para telecomunicaciones, 21 policristalinos, 11, 12 mecánica cuántica, 22, 80, 118 amplitud de probabilidad, 124 conceptos de, 120 operadores en, 125 postulados de la, 123 mecánica estadística, 22, 120, 129, 134 conceptos de, 128 Véase también función distribución en mecánica estadística metales, 36, 37, 49, 50, 196, 234 alcalinos, 196, 197, 226, 227 de transición, 196 definición de, 220 modelo de electrones libres para, 181 | calor específico en el, 165 densidad de estados en el, 160 ideas del, 156 modos normales en el, 159 relación de dispersión en el, 163 modelo de Einstein, 153 calor específico en el, 155 modelo de electrones cuasilibres, 204 modelo de electrones libres, 181, 182 modelo de ligadura fuerte, 209 modelo de resortes, 85, 105, 144, 147 modelo Tight Binding (TB) 209 modos normales, 101, 159, 254 de vibración, 161 en red unidimensional, 101 módulo de Young, 94 muestras, síntesis de, 10, 18, 21, 98 nanociencia, 238 nanomateriales, 222, 238 nanopartículas, 10, 18, 187 nanotecnología, 18, 238 neutrones, difracción de, 60 Newton ecuación de, 88, 125, 148 leyes de, 22, 80, 88 nitruro de boro, 47 número cuántico, 28, 186 bandas, 208, 258 magnético m, 27 momento angular orbital l, 27 principal n, 27 número de Avogadro, 25, 97 número de coordinación, 49 ondas, 78 |
| nobles, 196, 229, 234  | acústicas, 76, 86  |

| de Bloch, 201  | potencial periódico, 197, 198, 201                 |
|--|--|
| de sonido, 76, 78, 158, 253                              | principio de exclusión de Pauli, 29, 132,          |
| electromagnéticas, 61, 122, 233, 254                     | 181, 185, 219                                      |
| en los sólidos, 253                                      | principio de incertidumbre, 121                    |
| estacionarias, 98  | probabilidad                                       |
| infrasónicas, 77   | de ocupación, 190                                  |
| paquete de, 124, 253                                     | de salto, 211                                      |
| planas, 250  | propagación, constante de, 89                      |
| sónicas, 77  | propiedades  |
| viajeras, 101  | eléctricas, 13, 20, 176, 222, 262                  |
| Véase también función de onda                            | electrónicas, 171, 181, 197, 219                   |
| optoelectrónica, 237                                     | magnéticas, 21, 262                                |
| orbital antienlazante o antibonding, 177                 | mecánicas, 20, 36, 37, 94                          |
|  | ópticas, 21, 231, 263                              |
| orbital enlazante o bonding, 177                         | térmicas, 20, 115, 139, 147, 263                   |
| orbital molecular, 177                                   | Raman, espectroscopía, 237                         |
| orbitales atómicos, 27                                   | rayos X, 61, 249, 254                              |
| orden, de largo o corto alcance, 8–10, 12, 60            | difracción de, 55, 59, 71, 254                     |
| oscilador armónico, 152                                  | red  |
| cuántico, 147  | constante de, 42                                   |
|  | parámetro de, 42                                   |
| parámetro de red, 42                                     | red panal de abejas, 48                            |
| partículas distinguibles o indistinguibles,              | red real o red directa, 66                         |
| 131  | red recíproca, 65                                  |
| Pauli, principio de exclusión de, 29, 132, 181, 185, 219 | redes cristalinas, 34, 40<br>dinámica de, 75       |
| películas delgadas, 10                                   | redes de Bravais, 43                               |
| periodicidad, 12   | BCC, FCC, cúbica simple, 45, 49                    |
| piedras preciosas, 54, 235                               | en 2D, 43  |
| planos   | en 3D, 44  |
| cristalinos, 55  | parámetros de celdas en, 45                        |
| de Bragg, 256, 257, 261                                  | relación de dispersión, 90, 163, 253               |
| familia de, 55, 71, 256                                  | para la cadena diatómica, 105                      |
| índices de Miller para describir, 70                     | para la cadena monoatómica, 90                     |
| plásticos, 9, 54   | ramas óptica y acústica, 107, 109                  |
| policristal, 11, 12                                      |  |
| polímeros, 17, 54  | Schrödinger. Véase ecuación de Schrödinger.        |
| polimorfismo, 48   | dinger<br>seleniuro de cadmio, 238                 |
| portadores de carga, 223                                 | ,  |
| potencial débil. Véase modelo de electro-                | semiconductores, 17, 18, 35, 49, 53, 109, 233, 267 |
| nes cuasilibres, 207                                     | definición de, 222                                 |
| potencial iónico, 173                                    | intrínsecos o extrínsecos, 222                     |

| tipo-n o tipo-p, 223   | termodinámica, 22, 120, 142              |  |  |
|--|--|--|--|
| sílice, 13   | termómetro, 16                           |  |  |
| silicio, 13, 52, 229, 231, 267                                       | transistores, 18                         |  |  |
| comparación con el diamante, 231                                     | oransistores, 10                         |  |  |
| estructura de bandas del, 230  | vacancias (vacantes), 10, 198            |  |  |
| sistemas cristalinos, 43, 45   | valencia, electrones de, 30, 31, 34, 176 |  |  |
| sodio, 189, 211  | vector de Bravais, 43                    |  |  |
| cloruro de, 53   | vector de propagación o de onda, 67, 89  |  |  |
| estructura de bandas del, 226  | vectores base. Véase vectores primitivos |  |  |
| sólido cristalino, 6, 12, 222  | vectores primitivos, 42                  |  |  |
| sonido, 78, 95   | de la red directa, 41                    |  |  |
| definición de, 253   | de la red recíproca, 68                  |  |  |
| ondas de, 76, 78, 158, 253   | velocidad                                |  |  |
| velocidad del, 94, 160, 163  | de fase, 94, 232, 251                    |  |  |
| STM (microscopio de efecto túnel), 173                               | de grupo, 93, 232, 253                   |  |  |
| superceldas, 206<br>superficies, 98, 173, 183, 187, 225              | del sonido, 94, 160, 163                 |  |  |
| superficies, 90, 173, 103, 107, 223                                  | vibraciones atómicas, 8                  |  |  |
| tabla periódica  | vidrio, 9, 10, 231, 233                  |  |  |
| construyendo la, 31  | vidilo, 0, 10, 201, 200                  |  |  |
| de superficies de Fermi, 263   | Wigner-Seitz, celda de, 46               |  |  |
| estados de la materia en la, 15                                      |  |  |  |
| tecnología, 1, 16, 18, 19, 222                                       | Young, módulo de, 94                     |  |  |
| definición de, 17  | zona de Brillouin, 248                   |  |  |
| y física del sólido, 16  | bordes de, 91, 256                       |  |  |
| temperatura de Debye, 164  | definición de, 247                       |  |  |
| temperatura de Einstein, 153   | en una red cuadrada, 248                 |  |  |
| temperatura de un material, 115                                      | esquema reducido a la primera, 206,      |  |  |
| teorema de Bloch, 199  | 260                                      |  |  |
| teorema de equipartición, 144<br>teoría del funcional de la densidad | primera (1ZB), 90, 91, 107, 205, 206     |  |  |
| (DFT), 224   | segunda (2ZB), 248                       |  |  |
| · //   |  |  |  |

## Sobre la autora



Valeria Ferrari es Doctora en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires. Durante los años 2000-2006 realizó estadías postdoctorales en el Reino Unido, en la University College London y en la Universidad de Cambridge. Durante ese período ha sido Research Fellow del Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) del Reino Unido y del Clare Hall de Cambridge. Actualmente es miembro vitalicio del College Clare Hall de la Universidad de Cambridge.

En paralelo con su trabajo de investigación, ha sido docente de Física del estado sólido en la Universidad de Buenos Aires y en la Universidad de Cambridge. Actualmente es Profesora Titular de la Universidad Nacional de San Martín, Argentina, donde dicta Introducción a la Física del estado sólido en la Maestría y en el Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales del Instituto Sabato. Ha publicado artículos en prestigiosas revistas internacionales, entre ellas *Physical Review Letters*, *Nanoletters y Nature*. Ha supervisado a alumnos en tesis de maestría, licenciatura y doctorado en Física y en Ciencia de Materiales, tanto en la Universidad de Buenos Aires como en la Universidad de San Martín.

Actualmente es Investigadora del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina (CONICET) en el Instituto de Nanociencias y Nanotecnología (INN) con lugar de trabajo en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) en Argentina, donde realiza investigaciones teóricas sobre propiedades electrónicas en sistemas actuales de Física del estado sólido.



## Valeria Ferrari

# **Sólidos**Un enfoque conceptual

Con un enfoque didáctico y coloquial, este libro presenta el fascinante universo de la física del estado sólido a lectores que deseen explorarlo de una manera intuitiva y conceptual. Va dirigido principalmente a estudiantes de grado y postgrado de ingenierías y carreras científicas y, en general, a todos aquellos que necesiten acercarse por primera vez a este campo.

El libro se divide en cuatro partes. La primera parte trata sobre el origen de los sólidos, las estructuras en las cuales estos cristalizan y las técnicas de difracción que posibilitan el estudio de esas estructuras. La segunda parte explica la dinámica de los átomos en los sólidos, que da lugar a las ondas de sonido en materiales. La tercera parte está dedicada a las propiedades térmicas de los materiales, focalizando en el calor específico. La cuarta parte se enfoca en las propiedades electrónicas de metales, aislantes y semiconductores poniendo énfasis en el análisis de estructuras de bandas e introduciendo las propiedades ópticas de los materiales. Se incluye un capítulo que integra y entrelaza los conceptos claves en el estudio de los sólidos. Y para cerrar, en el último capítulo se hace un recorrido imaginario y lúdico que permite relacionar lo aprendido con situaciones de la vida cotidiana.

Los pilares que definen el libro son: presentación e integración de conceptos mediante un relato claro y accesible; ejercicios y preguntas conceptuales para que el estudiante pueda autoevaluarse; e ilustraciones que permiten comprender los temas desde una perspectiva visual.

La Ciencia de Materiales actual se nutre de un enfoque interdisciplinario que exige que el conocimiento de la física del estado sólido pueda ser abordado desde diversas ramas de la ciencia y la ingeniería. Este libro, con un estilo coloquial y ameno, busca que este conocimiento pueda ser parte de ese aprendizaje.

