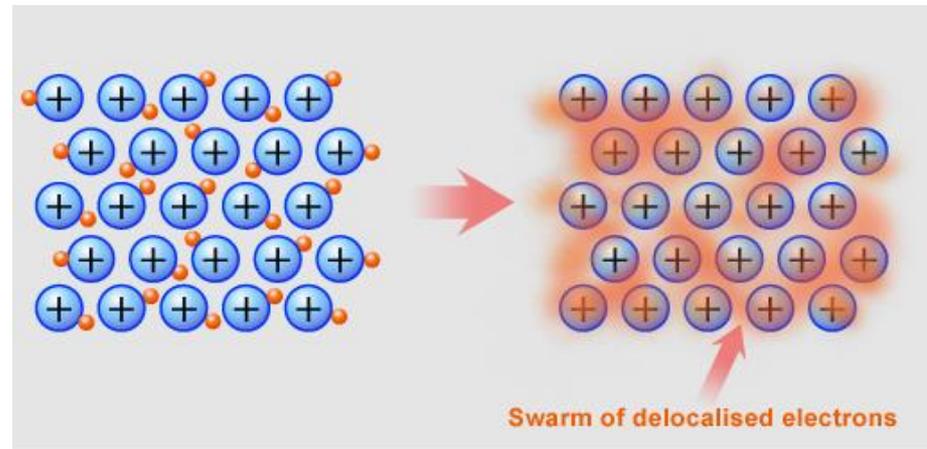


# Tema 7: El enlace metálico

1. Introducción: modelo del mar de electrones
2. Teoría de bandas
3. Propiedades de los metales
4. Factor de empaquetamiento atómico
  - 4.1. Hexagonal compacto
  - 4.2. Cúbico compacto
  - 4.3. Cúbico centrado en el cuerpo
  - 4.4. Cúbico simple
  - 4.5. Diamante
5. Aleaciones
  - 5.1. Disoluciones sólidas
  - 5.2. Compuestos intermetálicos
  - 5.3. Diagrama de Ketelaar



# Tema 7: El enlace metálico

## 6. Semiconductores

### 6.1. Intrínsecos

### 6.2. Extrínsecos

#### 6.2.1. Tipo N

#### 6.2.2. Tipo P

### 6.3. Células fotovoltaicas

### 6.4. Diodos emisores de luz (LED)

## 7. Superconductividad

### 7.1. YBCO

## 8. Materiales y conductividad



# Enlace (III) – Enlace metálico

¿Por qué reaccionan los átomos de los distintos elementos?

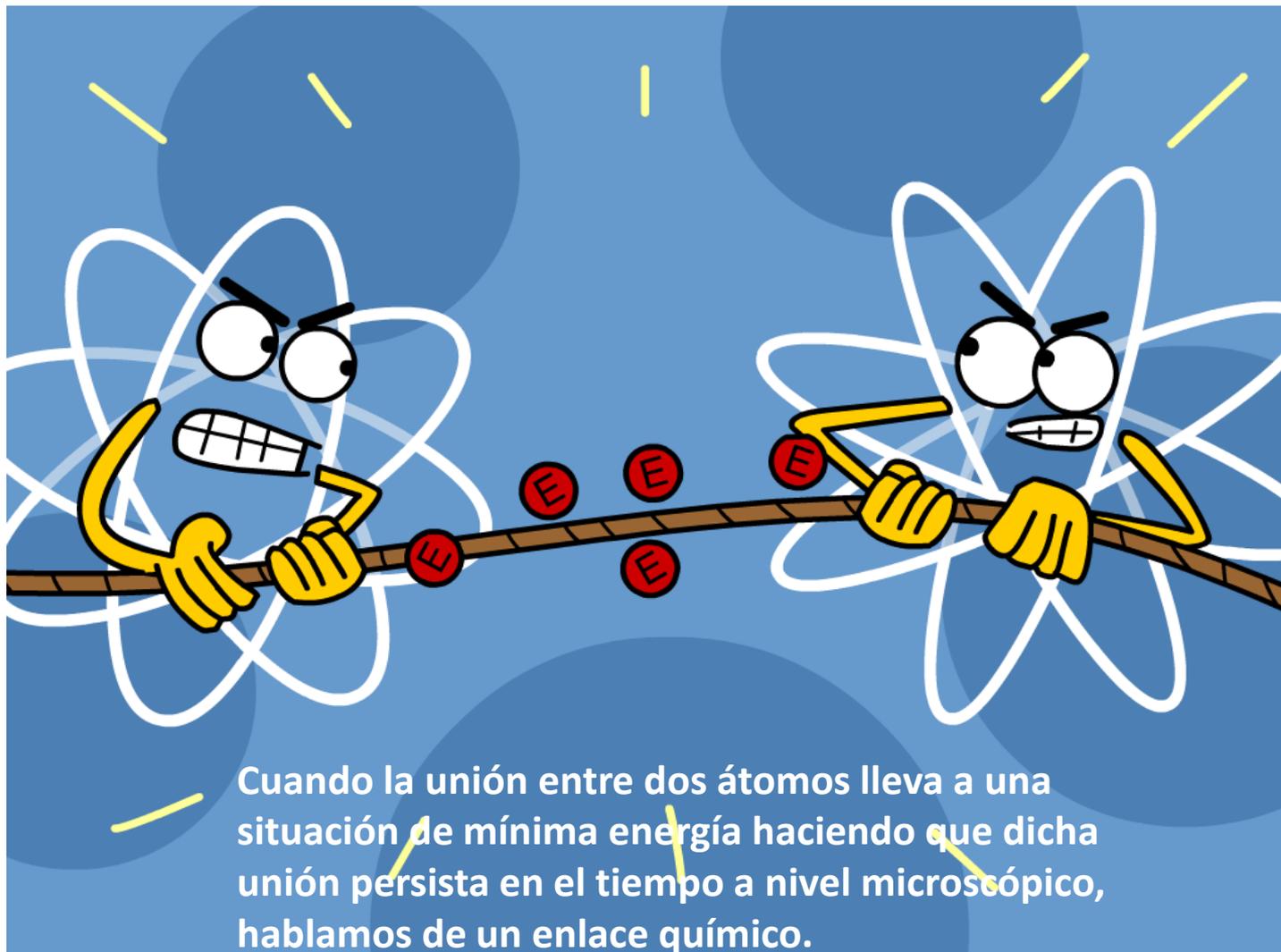
¿Cuáles son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas y a los iones en los compuestos iónicos?

¿Cómo condiciona esto las formas que adoptan?



# Enlace (III) – Enlace metálico

¿Qué es un enlace?



Quando la unión entre dos átomos lleva a una situación de mínima energía haciendo que dicha unión persista en el tiempo a nivel microscópico, hablamos de un enlace químico.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico

La formación de entidades moleculares discretas surge, en la mayoría de los casos, de la unión covalente entre átomos de diferente naturaleza, o si son iguales, entre no metales.

En otros casos, se producen enlaces que se extienden indefinidamente en las tres direcciones del espacio, dando lugar a empaquetamientos más o menos compactos. El carbono puro (diamante) es un buen ejemplo. Sin embargo, el carbono diamante es un buen aislante de la electricidad, mientras que el grafito, con una estructura hexagonal en capas, es conductor (cuando cambia la forma de cristalización de un elemento puro se habla de **alotropía**. Para un compuesto, se habla de **polimorfismo**). Los compuestos iónicos sólidos también son malos conductores. El silicio, el germanio y el estaño gris (alfa), todos con estructura tipo diamante, son semiconductores. El estaño blanco (beta) y el plomo, sin embargo, son conductores.



Los metales, por otro lado, son buenos conductores del calor, tienen brillo metálico y son dúctiles y maleables ... **¿cómo explicar estas propiedades tan diferentes de los otros compuestos?**

Transformación de estaño beta en alfa

[https://www.youtube.com/watch?time\\_continue=29&v=FUoVEmHuykM](https://www.youtube.com/watch?time_continue=29&v=FUoVEmHuykM)



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico

Para explicar las propiedades características de los metales, a principios de 1900 Paul Drüde estableció el modelo del **mar (o nube) de electrones** incluso antes del modelo atómico de Rutherford (1911). En este modelo, los electrones de valencia -más débilmente ligados al átomo y más aún en razón de la baja electronegatividad de los metales- se encuentran libremente vagando (como una nube) por la red metálica generada por el ordenamiento espacial de los cationes formados al perderse dichos electrones. De este modo todo el conjunto de los iones positivos del metal queda unido mediante la nube de electrones con carga negativa que los envuelve, sin que estos pertenezcan a ningún núcleo en particular.

Curiosamente, este intuitivo modelo predice gran parte de las propiedades únicas del enlace metálico, tales como:

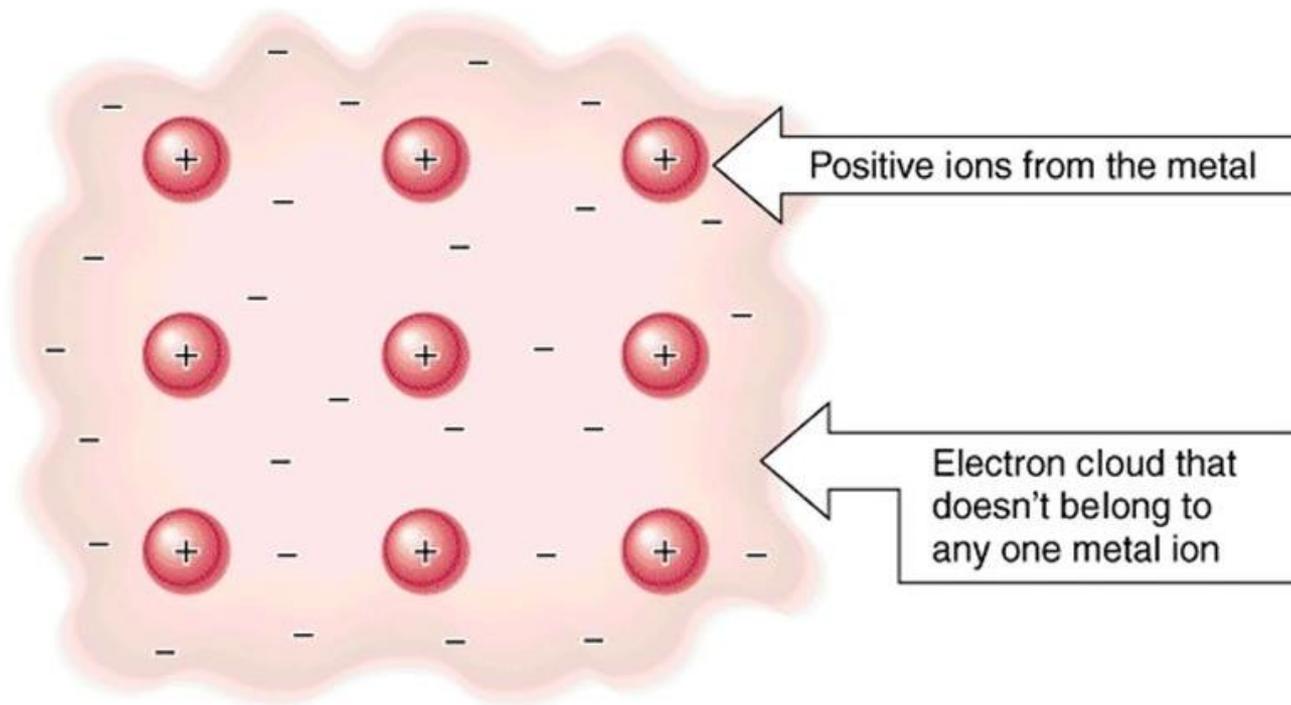
- i) Son buenos conductores del calor y la electricidad debido a que los electrones están libres en la estructura, pudiendo moverse fácilmente ante una diferencia de potencial térmico o eléctrico.
- ii) Son dúctiles y maleables ya que, localmente, los enlaces pueden romperse y volverse a formar ya que la nube de electrones acompaña a los núcleos en su movimiento.
- iii) El brillo metálico se explica debido a que los fotones se reflejan en la nube electrónica y, los que penetran, son absorbidos por lo que se muestran opacos.
- iv) El bajo calor específico se explica por la facilidad de los electrones para moverse a lo largo del sólido.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico

### Electron Sea Model Diagram



Copyright 1998 by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico

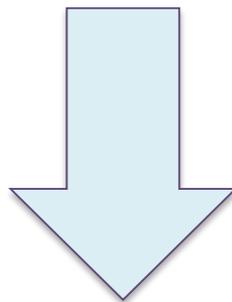
Sin embargo, este modelo no explica bien algunas propiedades como el calor específico (que debería ser mayor según este modelo) o el hecho de que, según este modelo, la fuerza del enlace debería aumentar con el número de electrones de valencia y, por tanto, los puntos de fusión.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico

Sin embargo, este modelo no explica bien algunas propiedades como el calor específico (que debería ser mayor según este modelo) o el hecho de que, según este modelo, la fuerza del enlace debería aumentar con el número de electrones de valencia y, por tanto, los puntos de fusión.



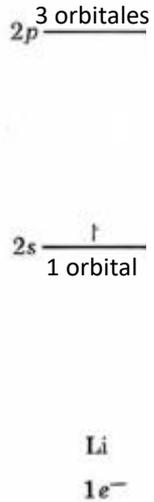
Teoría de OMMM



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico – Teoría de bandas

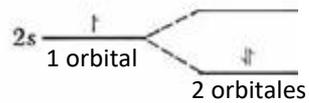
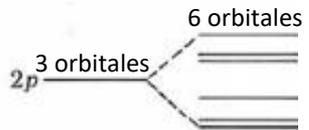
Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas**. Es el modelo aceptado actualmente.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico – Teoría de bandas

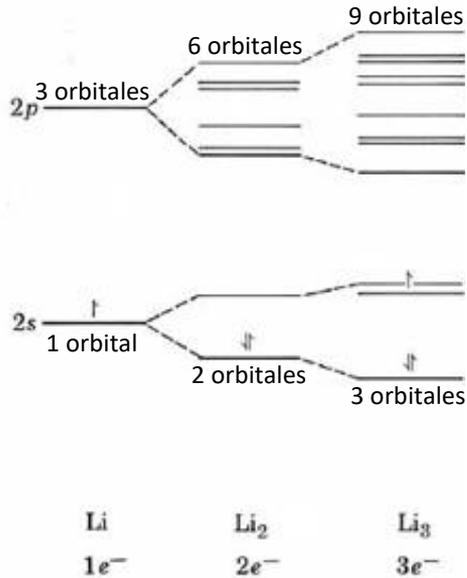
Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas**. Es el modelo aceptado actualmente.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico – Teoría de bandas

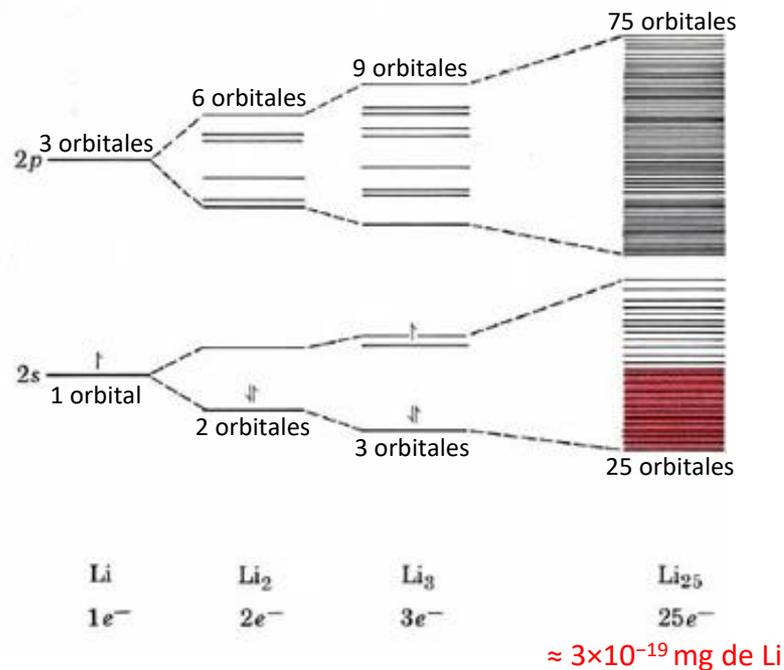
Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas**. Es el modelo aceptado actualmente.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico – Teoría de bandas

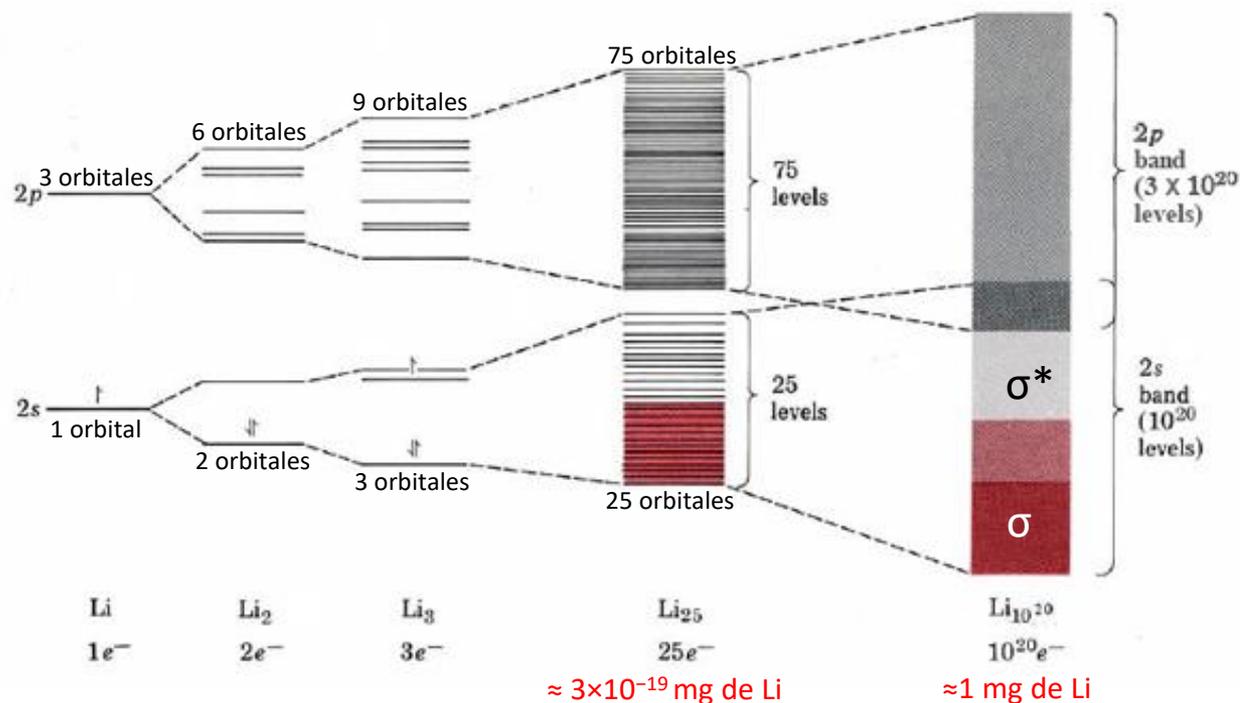
Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas**. Es el modelo aceptado actualmente.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico – Teoría de bandas

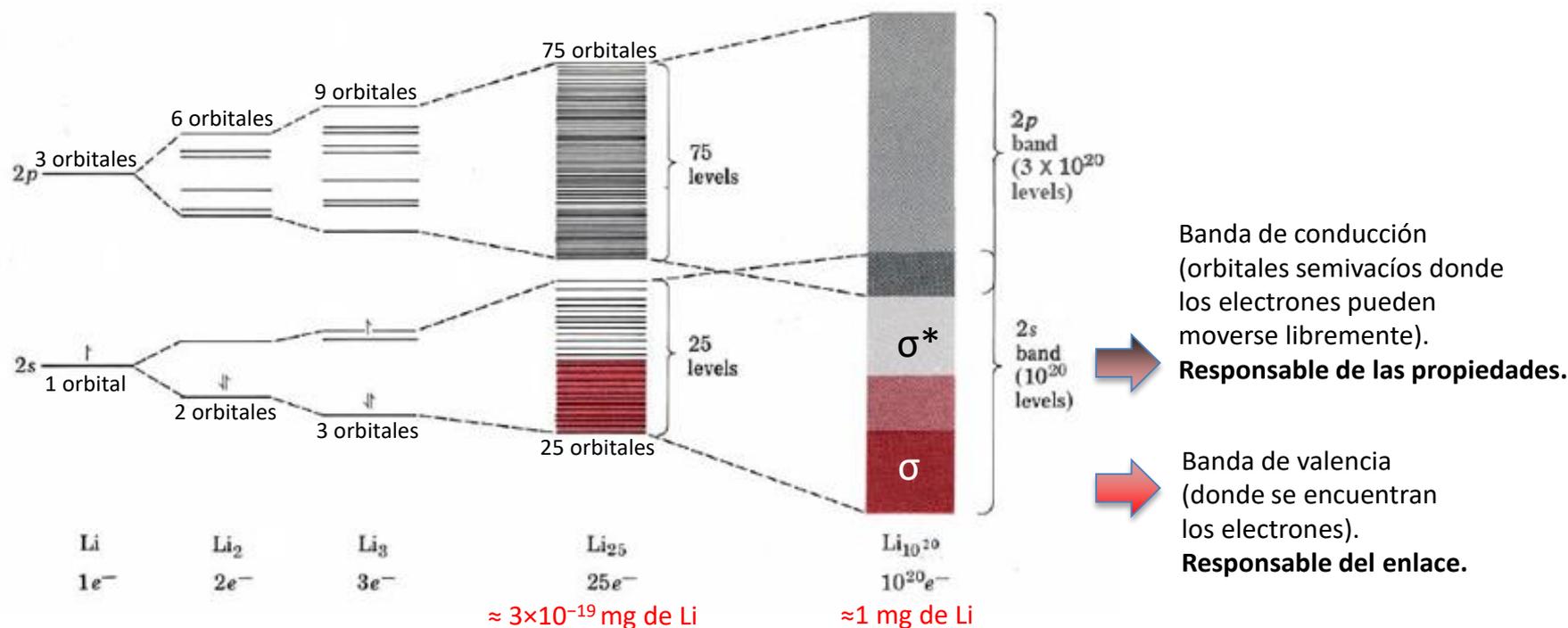
Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas**. Es el modelo aceptado actualmente.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico – Teoría de bandas

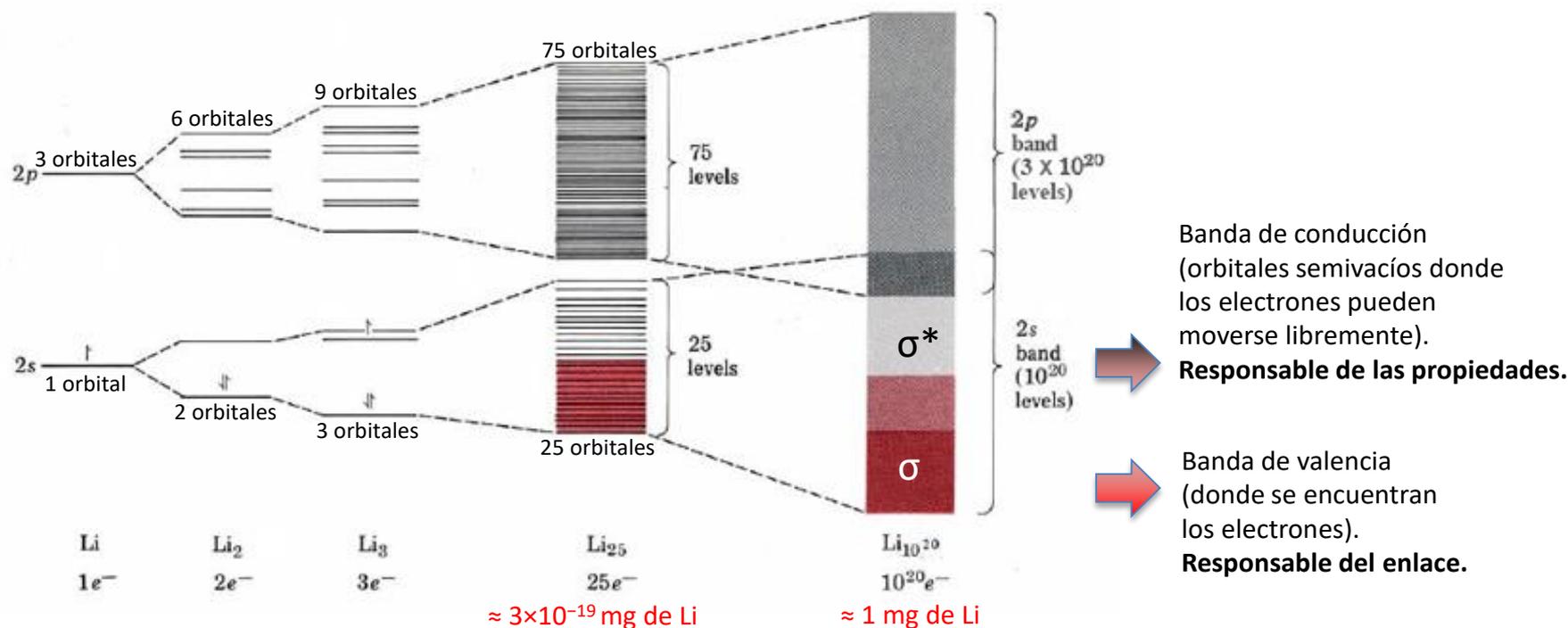
Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas**. Es el modelo aceptado actualmente.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico – Teoría de bandas

Este modelo de enlace, a partir de OOMM, es lo que se conoce como **teoría de bandas**. Es el modelo aceptado actualmente.

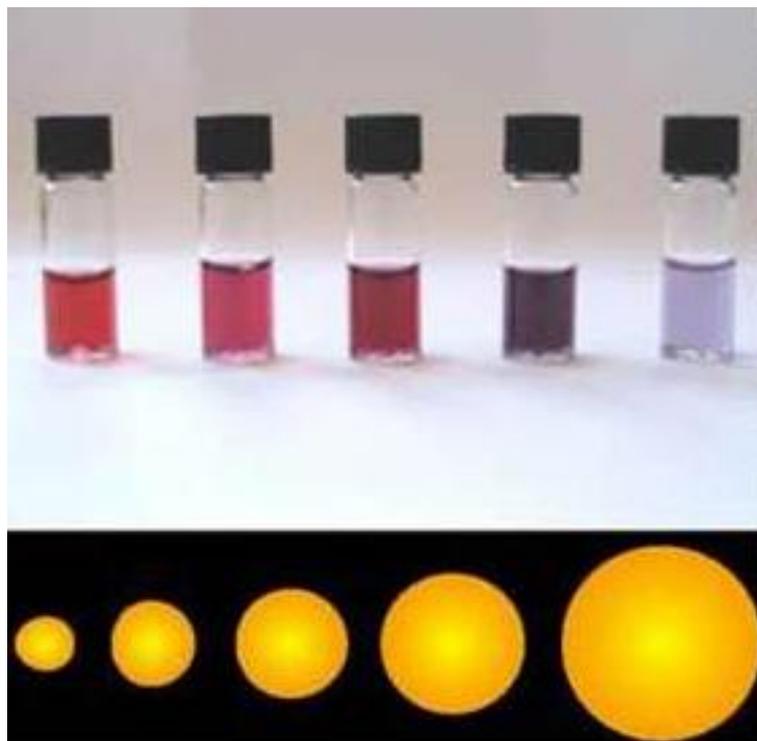


La formación de una banda no es una característica del átomo sino del elevado número de átomos que participan en el enlace a nivel de estructura. Un átomo de oro NO tiene las mismas propiedades que una nanopartícula de oro, ni esta las mismas que el oro metálico.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico – Teoría de bandas



5 nm ← 90 nm

Radio atómico del oro: 0.144 nm

La formación de una banda no es una característica del átomo sino del elevado número de átomos que participan en el enlace a nivel de estructura. Un átomo de oro NO tiene las mismas propiedades que una nanopartícula de oro, ni estas las mismas que el oro metálico.

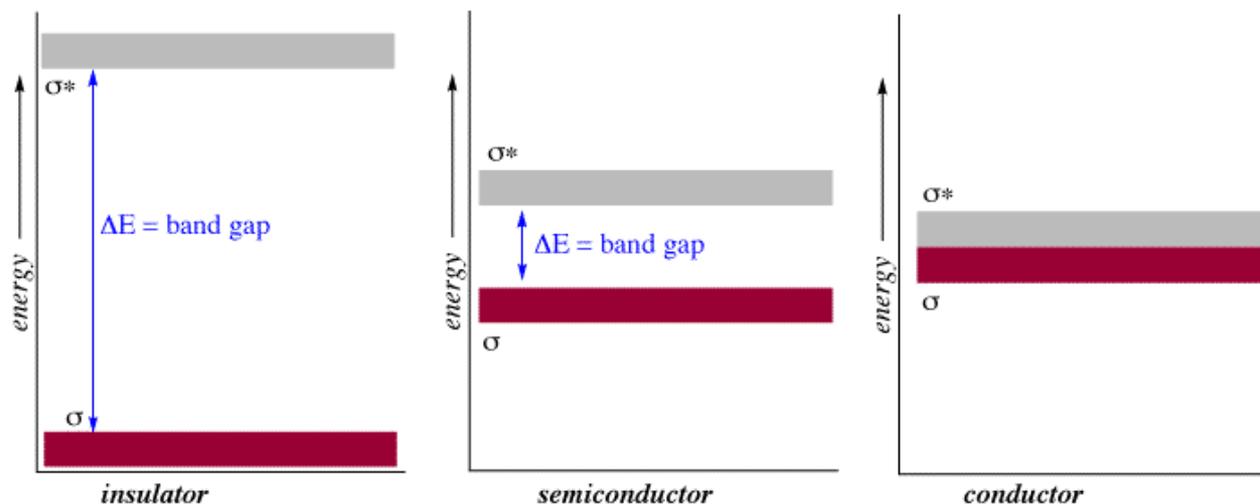


# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico – Teoría de bandas

Por tanto, en estructuras tridimensionales, ha de considerarse que cada orbital molecular se forma mediante la aportación individual de cada átomo .... pero hay un gran número de átomos, y eso genera 'bandas' de orbitales que, a efectos prácticos, se comportan como un continuo de energía. La propiedad de conducir más o menos la electricidad y a qué temperatura depende, entre otras cosas, de la diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción. Atendiendo a esta, podemos tener: aislantes, semiconductores y conductores.

**Banda prohibida,**  
Corresponde al gap de energía entre la banda de valencia y la de conducción.



Professor Patricia Shapley, University of Illinois, 2012



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Enlace metálico – Propiedades

La movilidad de los electrones puede explicar la conductividad y la conducción del calor. De igual forma, los electrones libres no están limitados en su capacidad de absorber fotones de luz visible, por lo que resultan opacos. Y también son capaces de re-irradiar luz a la misma frecuencia que la incidente, lo que explica el brillo.

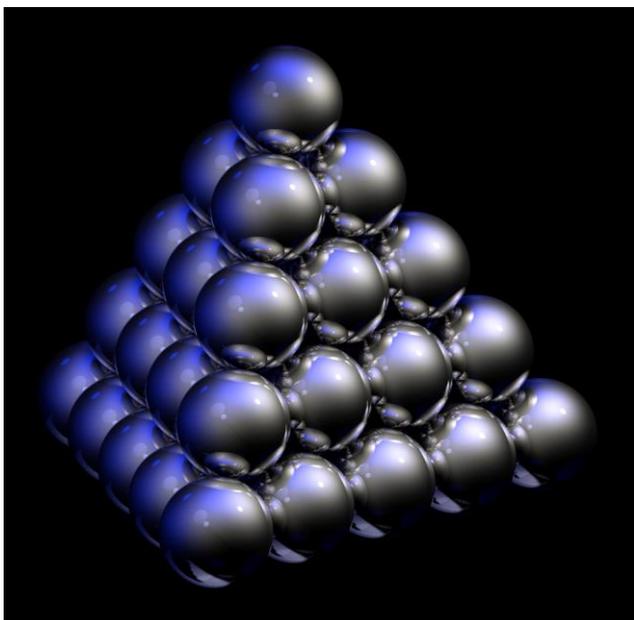
La deformación se explica porque la estructura interna permanece prácticamente inalterada una vez deformado el metal, siendo por tanto el conjunto orbital de bandas muy flexible a una readaptación energética.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento

Como ya se mencionó en el tema del enlace iónico, muchos metales presentan un **empaquetamiento compacto**, CCP (cúbico) o HCP (hexagonal), ya que es la mejor disposición para esferas iguales. En el empaquetamiento compacto el **índice de coordinación** es 12.



By User:Greg L (English Wikipedia) [GFDL ([www.gnu.org/copyleft/fdl.html](http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html)) or CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)], via Wikimedia Commons

Por tanto, el **empaquetamiento compacto** es la disposición de un número infinito de esferas de forma que ocupen la mayor fracción posible de un espacio infinito tridimensional. Carl Friedrich Gauss demostró que el mayor grado de ocupación o factor de empaquetamiento (fracción de volumen de una celdilla unidad ocupada por átomos) que puede obtenerse con una disposición periódica es  $\frac{\pi}{6}\sqrt{2} = 0.74$ .

$$FEA (APF) = \frac{N_{at/celdilla} \times V_{at}}{V_{celdilla}}$$

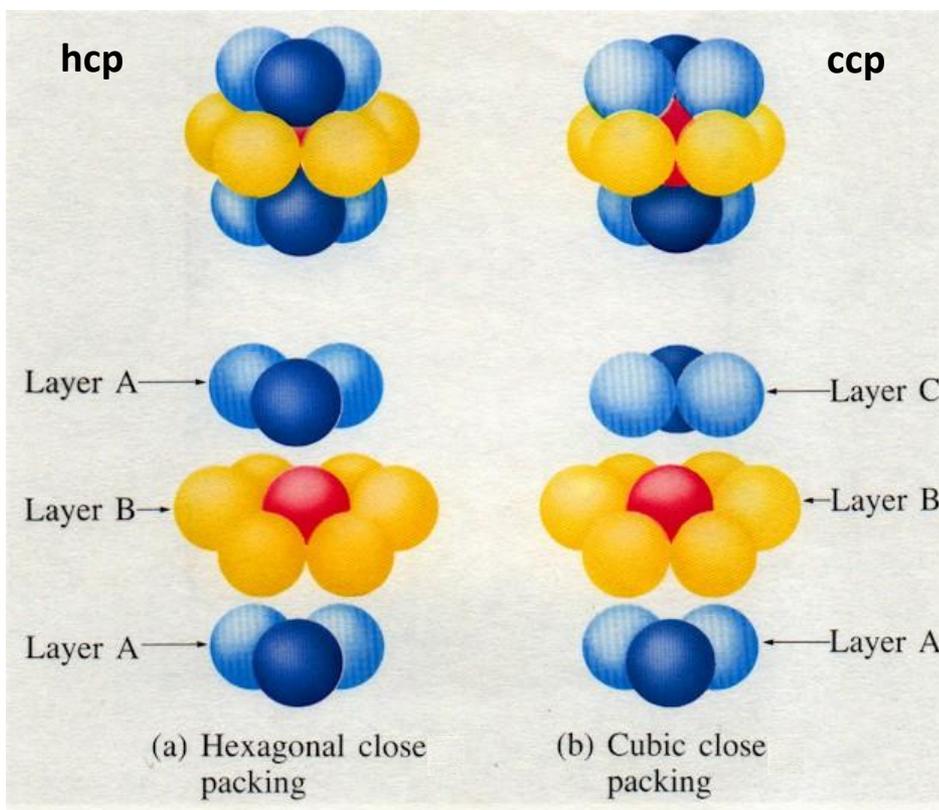
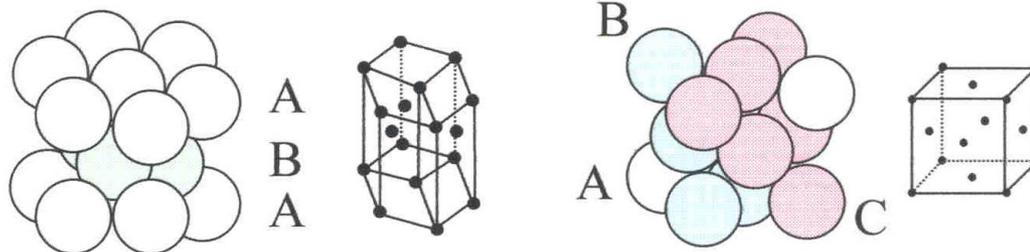
**Factor de empaquetamiento atómico**



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Empaquetamiento compacto

Dos tipos



Empaquetamiento hexagonal compacto

Índice de coordinación = 12

Be, Mg, Zn, Cd, Ti, Zr, Co ...

Empaquetamiento cúbico compacto

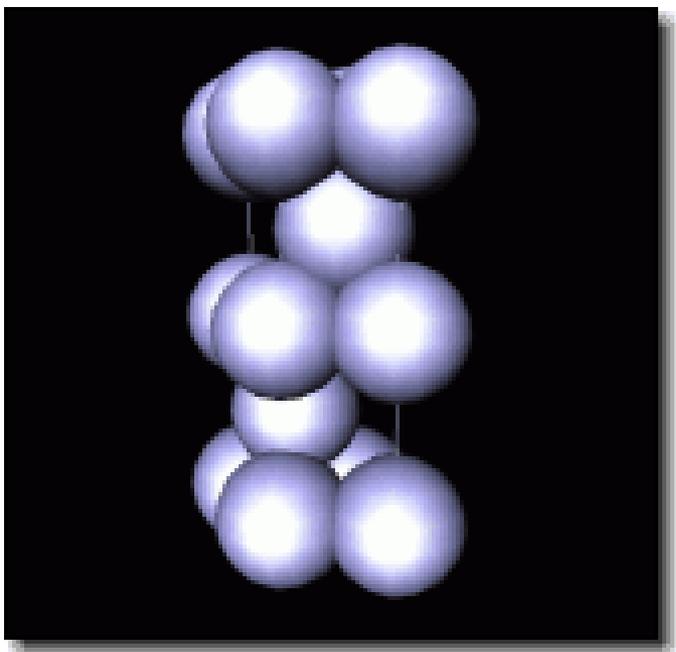
Índice de coordinación = 12

Al, Pb, Ni, Cu, Ag, Au, Pt ...

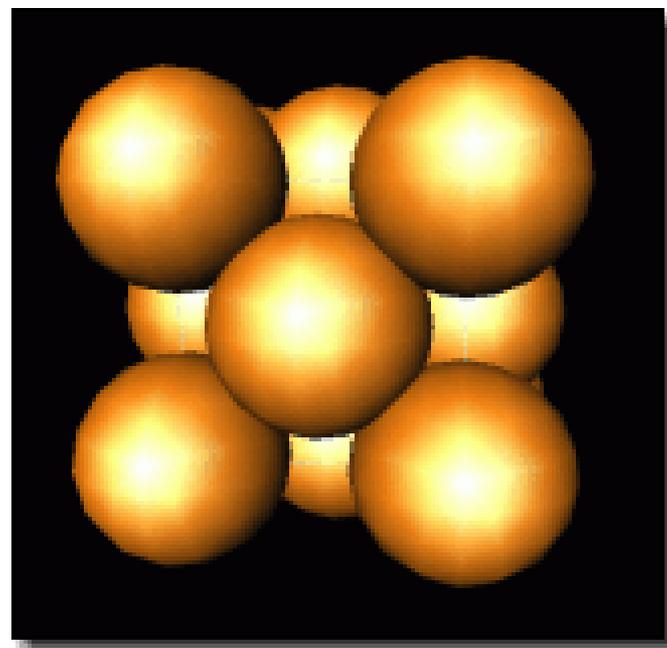


# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Empaquetamiento compacto



Magnesio (Mg): HCP



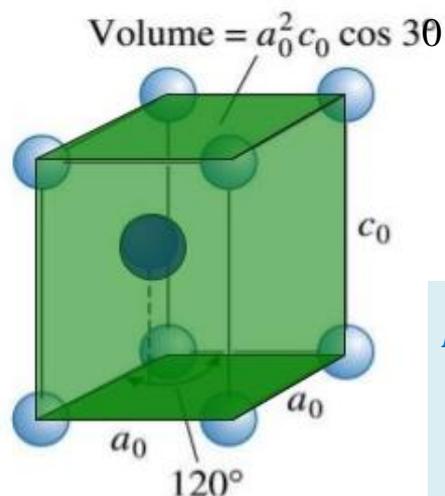
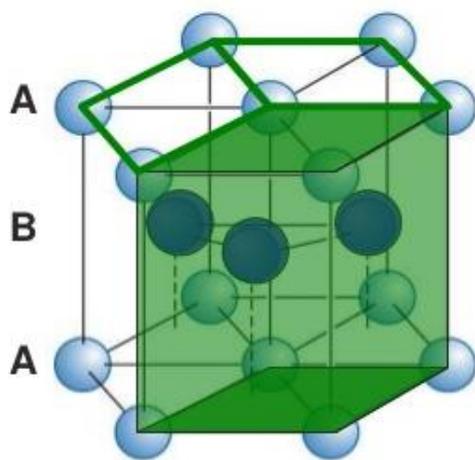
Oro (Au): CCP



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación

Para determinar el FEA de una red, hemos de tener en cuenta cuál es la **dirección compacta**. Esta es aquella en la que los átomos se hayan en contacto directo en la estructura cristalina (línea de máxima densidad atómica). En el caso de un empaquetamiento HCP, la dirección compacta son los planos basales.



$$FEA = \frac{N_{at/celdilla} \times V_{at}}{V_{celdilla}}$$

$$N_{at/celdilla} = 4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} + 1 = 2$$
$$V_{at} = \frac{4}{3} \pi r^3$$
$$V_{celdilla} = b \times h = a^2 \times \cos 30 \times c$$

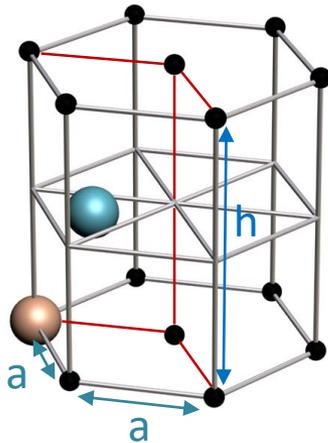
$$a = 2r$$

- El número de coordinación es 12
- 2 puntos de red
- La dirección compacta es el plano basal del prisma hexagonal
- El factor de empaquetamiento en esta estructura es 74%



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación



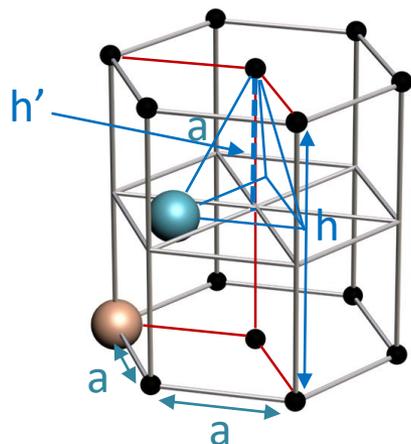
$$a = 2r$$

$$b = a^2 \times \cos 30 = 2r^2\sqrt{3}$$



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación



$$a = 2r$$

$$b = a^2 \times \cos 30 = 2r^2\sqrt{3}$$

Por geometría se sabe que la altura de un tetraedro ( $h'$ ) puede calcularse como:

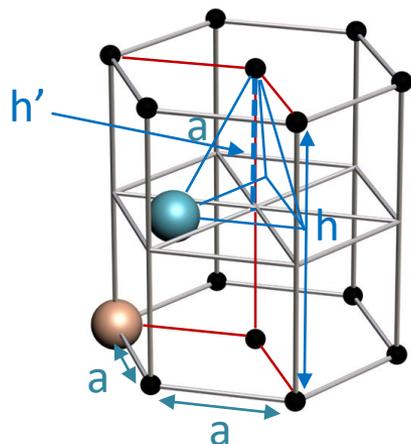
$$h' = \frac{a\sqrt{6}}{3} = \frac{2r\sqrt{6}}{3}$$

$$h = 2h' = c = \frac{4r\sqrt{6}}{3}$$



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación



$$a = 2r$$

$$b = a^2 \times \cos 30 = 2r^2\sqrt{3}$$

$$V_{\text{celd}} = b \times h = 2r^2\sqrt{3} \times \frac{4r\sqrt{6}}{3} = 8r^3\sqrt{2}$$

Por geometría se sabe que la altura de un tetraedro ( $h'$ ) puede calcularse como:

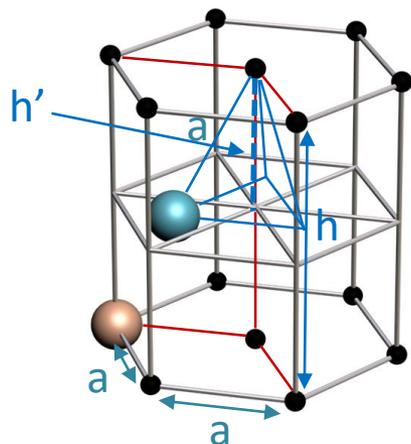
$$h' = \frac{a\sqrt{6}}{3} = \frac{2r\sqrt{6}}{3}$$

$$h = 2h' = c = \frac{4r\sqrt{6}}{3}$$



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación



Por geometría se sabe que la altura de un tetraedro ( $h'$ ) puede calcularse como:

$$h' = \frac{a\sqrt{6}}{3} = \frac{2r\sqrt{6}}{3}$$
$$h = 2h' = c = \frac{4r\sqrt{6}}{3}$$

$$a = 2r$$

$$b = a^2 \times \cos 30 = 2r^2\sqrt{3}$$

$$V_{\text{celd}} = b \times h = 2r^2\sqrt{3} \times \frac{4r\sqrt{6}}{3} = 8r^3\sqrt{2}$$

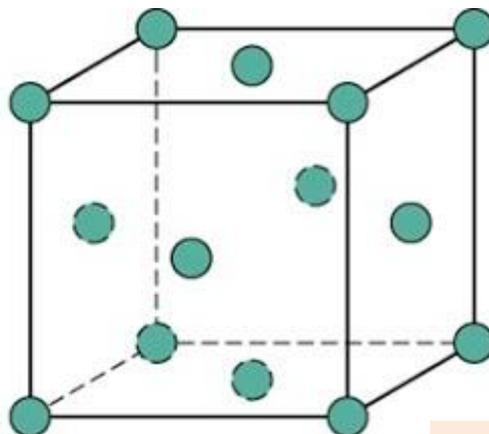
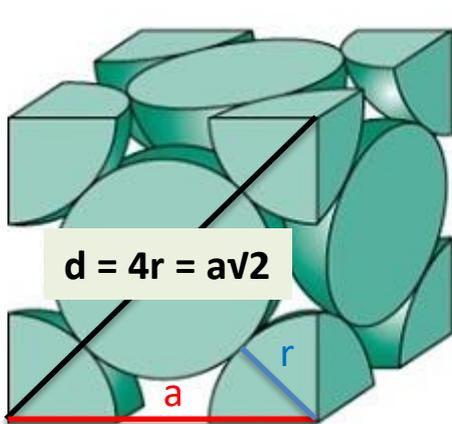
$$\Rightarrow FEA = \frac{\frac{8}{3}\pi r^3}{8r^3\sqrt{2}} \Rightarrow FEA = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.740$$



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación

En el caso de una red FCC, estamos justamente ante un empaquetamiento CCP, siendo, en este caso, la dirección compacta la diagonal de las caras (d).



Al, Pb, Ni, Cu, Ag, Au, Pt ...

$$FEA = \frac{N_{at/celdilla} \times V_{at}}{V_{celdilla}}$$

$$N_{at/celdilla} = 4$$

$$V_{at} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$V_{celdilla} = a^3$$

$$d = 4r = a\sqrt{2}$$

$$\Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \Rightarrow V_{celdilla} = a^3 = \frac{32r^3}{\sqrt{2}}$$

$$\Rightarrow FEA = \frac{\frac{16}{3}\pi r^3}{\frac{32r^3}{\sqrt{2}}} \Rightarrow FEA = \frac{\pi}{6}\sqrt{2} = 0.740$$

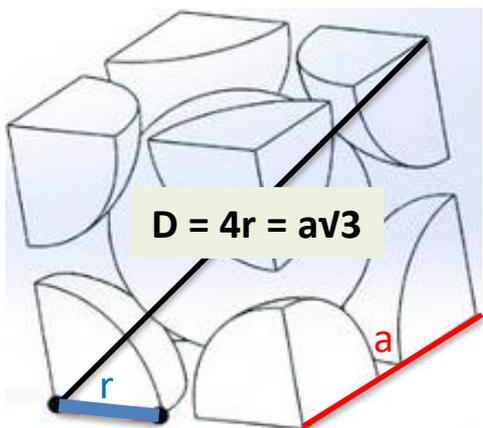
- El número de coordinación es 12
- 4 puntos de red
- La dirección compacta es la diagonal de las caras
- El factor de empaquetamiento en esta estructura es 74%



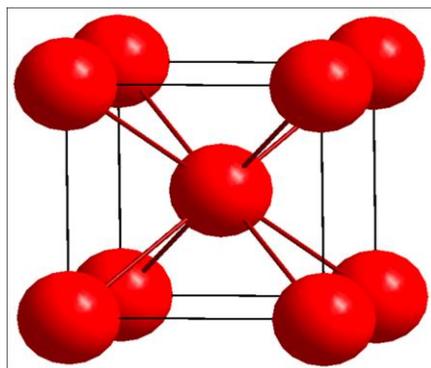
# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación

Otros metales se empaquetan según una red BCC. En estos casos, ya no estamos ante un empaquetamiento compacto (CCP). Así, el índice de coordinación disminuye a 8 y el FEA a un 68%, siendo la dirección compacta en este caso la diagonal del cubo de la celda unidad (D).



Fe, V, Cr, Mo, W, Nb...



$$FEA = \frac{N_{at/celdilla} \times V_{at}}{V_{celdilla}}$$

$$N_{at/celdilla} = 2$$

$$V_{at} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$V_{celdilla} = a^3$$

$$D = 4r = a\sqrt{3}$$

$$\Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}} \Rightarrow V_{celdilla} = a^3 = \frac{64r^3}{3\sqrt{3}}$$

$$\Rightarrow FEA = \frac{\frac{8}{3}\pi r^3}{\frac{64r^3}{3\sqrt{3}}} \Rightarrow FEA = \frac{\pi}{8}\sqrt{3} = 0.680$$

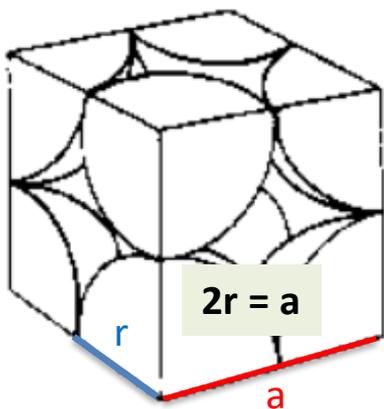
- El número de coordinación es 8
- 2 puntos de red
- La dirección compacta es la diagonal del cubo
- El factor de empaquetamiento en esta estructura es 68%



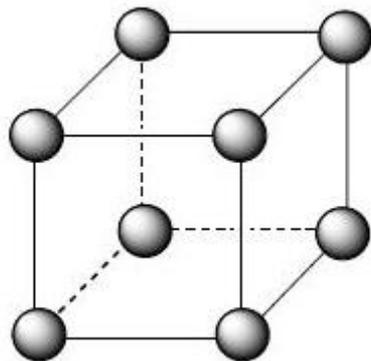
# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación

Los metales menos densos se empaquetan según una red SC. Para estos metales, el índice de coordinación disminuye a 6, y el FEA a un 52%, siendo la dirección compacta en este caso la arista del cubo de la celdilla unidad (a).



Fe, V, Cr, Mo, W, Nb...



$$FEA = \frac{N_{at/celdilla} \times V_{at}}{V_{celdilla}}$$

$$N_{at/celdilla} = 1$$
$$V_{at} = \frac{4}{3}\pi r^3$$
$$V_{celdilla} = a^3$$

$$a = 2r \Rightarrow V_{celdilla} = a^3 = 8r^3$$

$$\Rightarrow FEA = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{8r^3} \Rightarrow FEA = \frac{\pi}{6} = 0.524$$

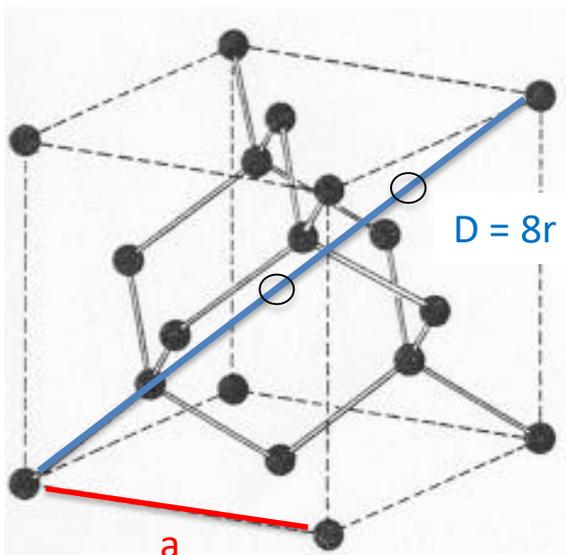
- El número de coordinación es 6
- 1 punto de red
- La dirección compacta es la arista del cubo
- El factor de empaquetamiento en esta estructura es 52.4%



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación

Los semimetales carbonóideos y algunos metales del bloque p se empaquetan según esta red, típica del carbono. En este caso, como aparte del empaquetamiento cúbico, hay también huecos tetraédricos ocupados, no seguimos la línea de máxima densidad, sino que hacemos uso de la geometría a partir de la diagonal del cubo, considerando también espacios vacíos.



Ge, Sn

- El número de coordinación es 4
- 8 puntos de red
- El factor de empaquetamiento en esta estructura es 52.4%

$$FEA = \frac{N_{at/celdilla} \times V_{at}}{V_{celdilla}}$$

$$N_{at/celdilla} = 8$$

$$V_{at} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$V_{celdilla} = a^3$$

$$a = \frac{8r}{\sqrt{3}} \Rightarrow V_{celdilla} = a^3 = \frac{512}{3\sqrt{3}} r^3$$

$$\Rightarrow FEA = \frac{\frac{32}{3} \pi r^3}{\frac{512}{3\sqrt{3}} r^3} \Rightarrow FEA = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0.340$$



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación

Hexagonal compacta (HCP): **0.740**

Cúbica centrada en las caras (CCP): **0.740**

Cúbica centrada en el cuerpo (BCC): **0.680**

Cúbica simple (CS): **0.524**

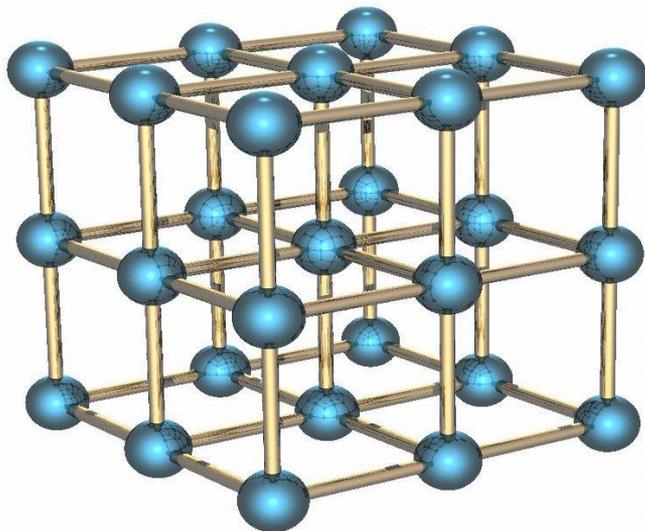
Cúbica diamante: **0.34**



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación

EJERCICIO: Determine el FEA de la red alfa del Po, que es el único ejemplo conocido de red cúbica simple (SC) formada por átomos iguales, teniendo en cuenta que la distancia interatómica es  $3,352 \text{ \AA}$ . Finalmente, determine su densidad teórica (experimental =  $9,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).



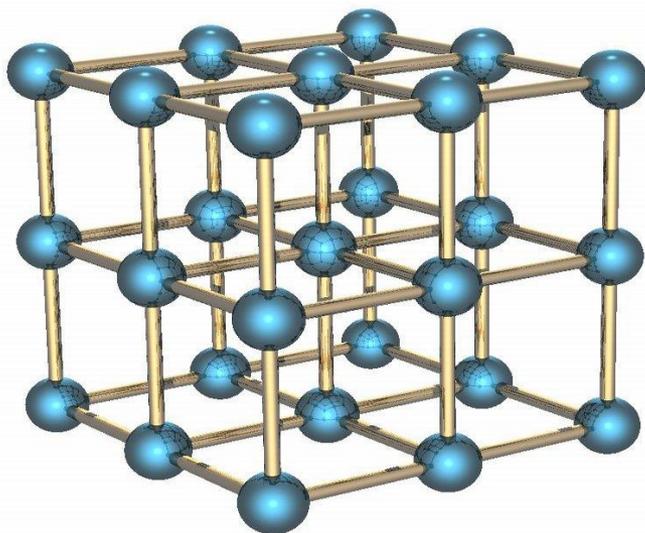
By Cadmium at English Wikipedia - Transferred from en.wikipedia to Commons., Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2791450>



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Factor de empaquetamiento – Determinación

EJERCICIO: Determine el FEA de la red alfa del Po, que es el único ejemplo conocido de red cúbica simple (SC) formada por átomos iguales, teniendo en cuenta que la distancia interatómica es 3,352 Å. Finalmente, determine su densidad teórica (experimental = 9,4 g · cm<sup>-3</sup>).



By Cadmium at English Wikipedia - Transferred from en.wikipedia to Commons., Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2791450>

$$\rho_T = \frac{N_{at/celdilla} \times M}{V_{celdilla} \times N_A}$$

$$N_{at/celdilla} = 1 \text{ at/celdilla}$$

$$M = 209 \text{ g/mol}$$

$$V_{celdilla} = a^3 = (3.352 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3/\text{celdilla}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ at/mol}$$

$$\rho_T = \frac{1 \text{ at/celdilla} \times 209 \text{ g/mol}}{3.766 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{celdilla} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ at/mol}}$$

$$\rho_T = 9,2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Aleaciones

Una **aleación** es una combinación de dos o más metales, o de metales y no metales, preparados por mezcla de los compuestos fundidos cuyo enfriamiento produce un sólido que exhibe propiedades metálicas. Las aleaciones pueden ser: **disoluciones homogéneas sólidas**, en las que los átomos de un metal están distribuidos al azar entre los átomos del otro, o materiales de composición y estructura definida llamados **compuestos intermetálicos**. Las disoluciones sólidas se clasifican como sustitucionales o intersticiales.

### *Disoluciones sólidas sustitucionales*

En una disolución sólida sustitucional hay reemplazo atómico, por lo que el metal soluto ocupa algunas de las posiciones que les correspondería al metal disolvente.

Estas disoluciones están favorecidas cuando las características de los átomos del soluto y disolvente son similares, es decir, cuando: a) sus radios atómicos y electronegatividades son parecidas (menos de un 15% de diferencia, en el caso de los radios), y b) las estructuras en las que cristalizan los elementos son iguales.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Aleaciones

### *Formación de disoluciones sólidas sustitucionales*

<i>Metal</i>	<i>Radio metálico (Å)</i>	<i>Electronegatividad de Pauling</i>	<i>Estructura cristalina del metal puro</i>	
Ni	1,25 ✓	1,91 ✓	ccp ✓	Se combinan en cualquier proporción en aleaciones $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$
Cu	1,28 ✓	1,90 ✓	ccp ✓	
Na	1,86 ✗	0,93 ✓	ccc ✓	No forman disoluciones sólidas (diferencia de radios del 20%).
K	2,30 ✗	0,82 ✓	ccc ✓	
Cu	1,28 ✓	1,90 ✓	ccp ✗	Son sólo parcialmente miscibles. El latón $\alpha$ tiene la estructura ccp del cobre y composición $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ , donde $0 < x < 0,38$ .
Zn	1,37 ✓	1,65 ✓	hcp ✗	

### *Disoluciones sólidas intersticiales*

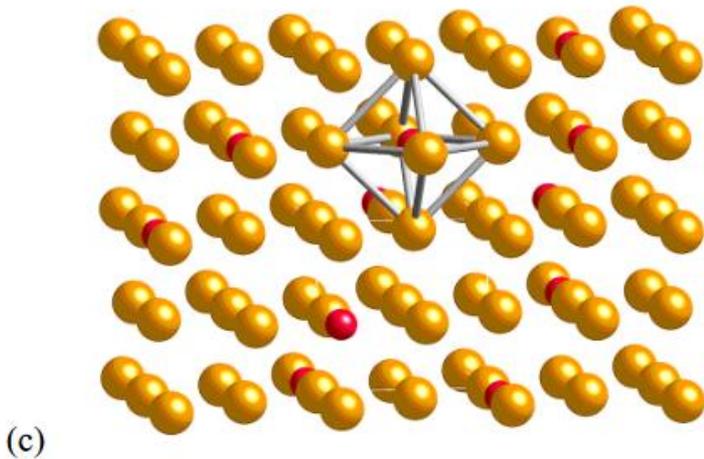
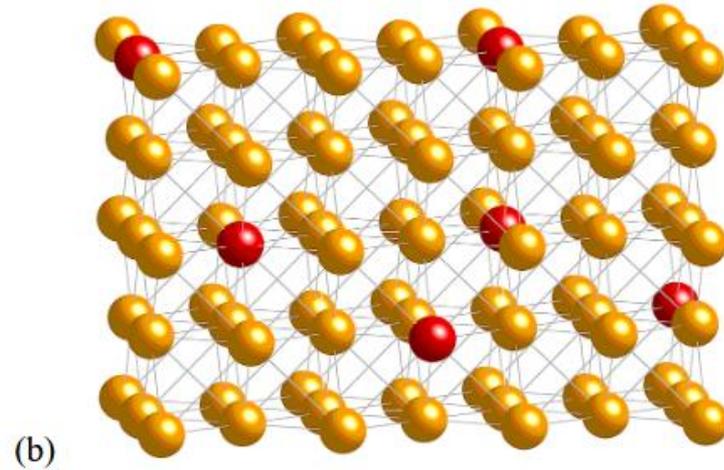
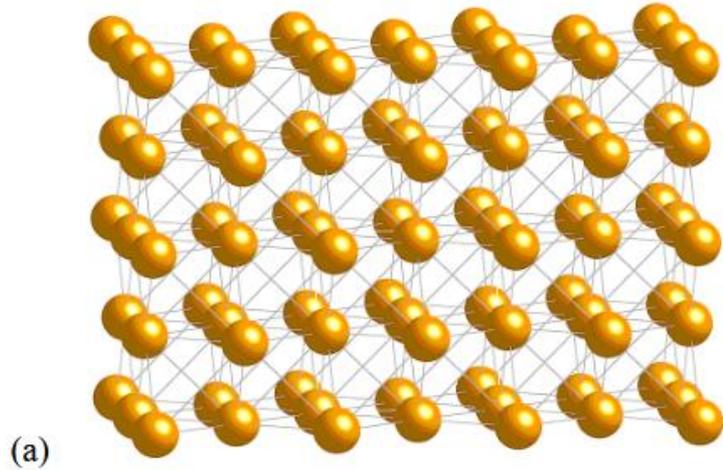
En una disolución sólida intersticial, el metal soluto ocupa algunos de los huecos de la estructura del metal disolvente, por lo que no hay reemplazo atómico.

En empaquetamientos compactos, los átomos del soluto pueden ocupar huecos octaédricos o tetraédricos. El tamaño de estos huecos define el átomo que pueden alojar ya que el radio de la esfera que teóricamente puede ocupar dichos huecos está entre 0.732 y 0.414 veces el radio del metal para los huecos octaédricos y entre 0.414 y 0.225 para los tetraédricos.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Aleaciones



(a) Empaquetamiento compacto de esferas de un metal puro. (b) En una disolución sólida sustitucional, los átomos de soluto (en rojo) sustituyen en la red cristalina a átomos de disolvente (en amarillo). (c) En una disolución sólida intersticial, los átomos de soluto ocupan huecos de la red cristalina del metal disolvente. Las líneas mostradas en el dibujo unen los 6 átomos metálicos que conforman un hueco octaédrico donde se aloja un átomo pequeño (en rojo).



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Aleaciones

Por ello, los átomos del soluto son pequeños (como B, C o N) y suelen ocupar los huecos octaédricos, que son los de mayor tamaño. El resultado puede ser la formación de un compuesto de estequiometría definida, no al azar, pero variable, (como el carburo de wolframio, WC) o lo que sería propiamente una disolución sólida intersticial en la que los átomos pequeños se distribuyen al azar en el disolvente (también llamados **compuestos no estequiométricos**).



Un clase importante de este tipo de materiales lo constituyen los aceros ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{C}_x$ ) que son aleaciones de hierro con cantidades de carbono que oscilan entre 0,03 y 1,5%. La proporción de carbono en un acero determina de forma muy importante sus propiedades.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Aleaciones

### *Compuestos intermetálicos*

El término compuesto intermetálico ha sido utilizado con significados variados, pero podríamos definirlo como cualquier fase sólida compuesta por dos o más metales, incluyendo opcionalmente algún no metal, que forman compuestos de estequiometría y estructura definidas.

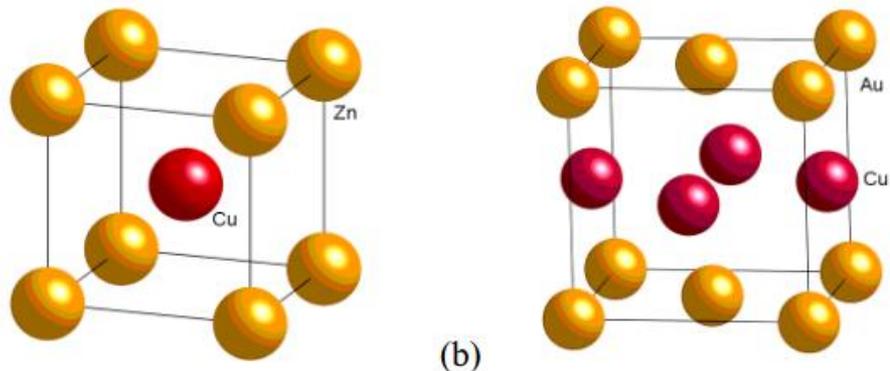
### 1. Aleaciones ordenadas

Las disoluciones sólidas discutidas anteriormente se obtienen preferentemente cuando la mezcla fundida se enfría rápidamente, de forma que los átomos de soluto se distribuyen aleatoriamente en los del disolvente y la composición de la aleación viene dada por la de la disolución, dentro de los límites de miscibilidad. Si el enfriamiento es lento, es más probable que se obtengan estructuras ordenadas por cristalización de los metales constituyentes por separado o por formación de compuestos intermetálicos. El latón  $\beta$  (CuZn, con Zn 45-50%) es un ejemplo de compuesto intermetálico frente al latón  $\alpha$  (Zn  $< \approx 35\%$ ). Por otra parte, los átomos metálicos de distinto tamaño, como cobre (1,28 Å) y oro (1,44 Å), se combinan preferencialmente en estructuras ordenadas como AuCu o AuCu<sub>3</sub>, ya que son más compactas y, por ende, más estables.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Aleaciones



(a) El latón β (CuZn) tiene estructura de tipo cloruro de cesio. (b) Estructura del AuCu.

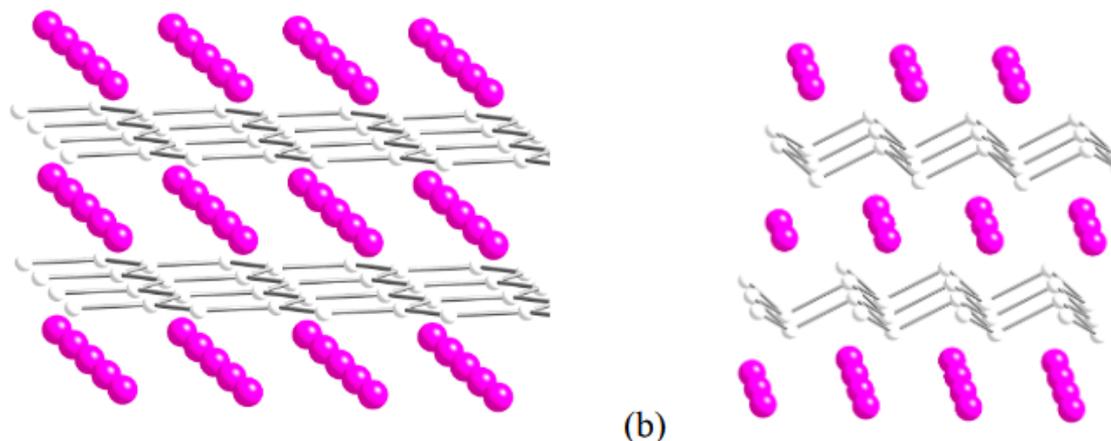
## 2. Fases de Zintl

Estudiadas por Zintl en la década de 1930, están formadas por un elemento electropositivo (componente catiónico) que puede ser un metal alcalino, alcalino-térreo o lantánido, y un componente aniónico formado por un elemento de los grupos principales de moderada electronegatividad. La parte aniónica cumple con los requerimientos de los compuestos de valencia normal, es decir con la regla de octeto. Estos compuestos no son completamente iónicos (aunque son a menudo quebradizos) y suelen tener algunas propiedades metálicas, incluyendo lustre. Ofrecen a menudo un compromiso entre las propiedades de las cerámicas y los metales cuando la dureza y/o la resistencia a las altas temperaturas es lo suficientemente importante como para sacrificar algo de la resistencia a la fractura y facilidad de procesamiento característica de los metales.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Aleaciones



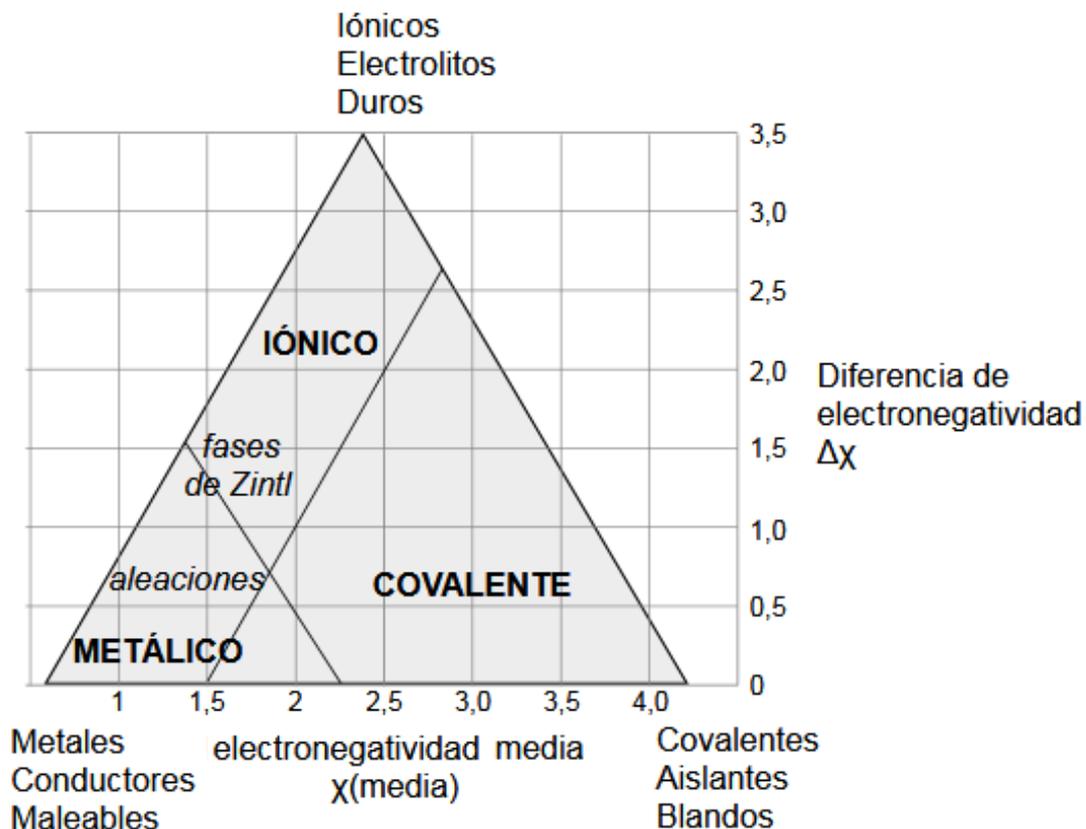
Obsérvese que las fases de Zintl combinan un elemento muy electropositivo con otro menos electropositivo. En un **diagrama de Ketelaar**, se encuentran por encima de las verdaderas aleaciones.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Aleaciones

Diagrama de Ketelaar



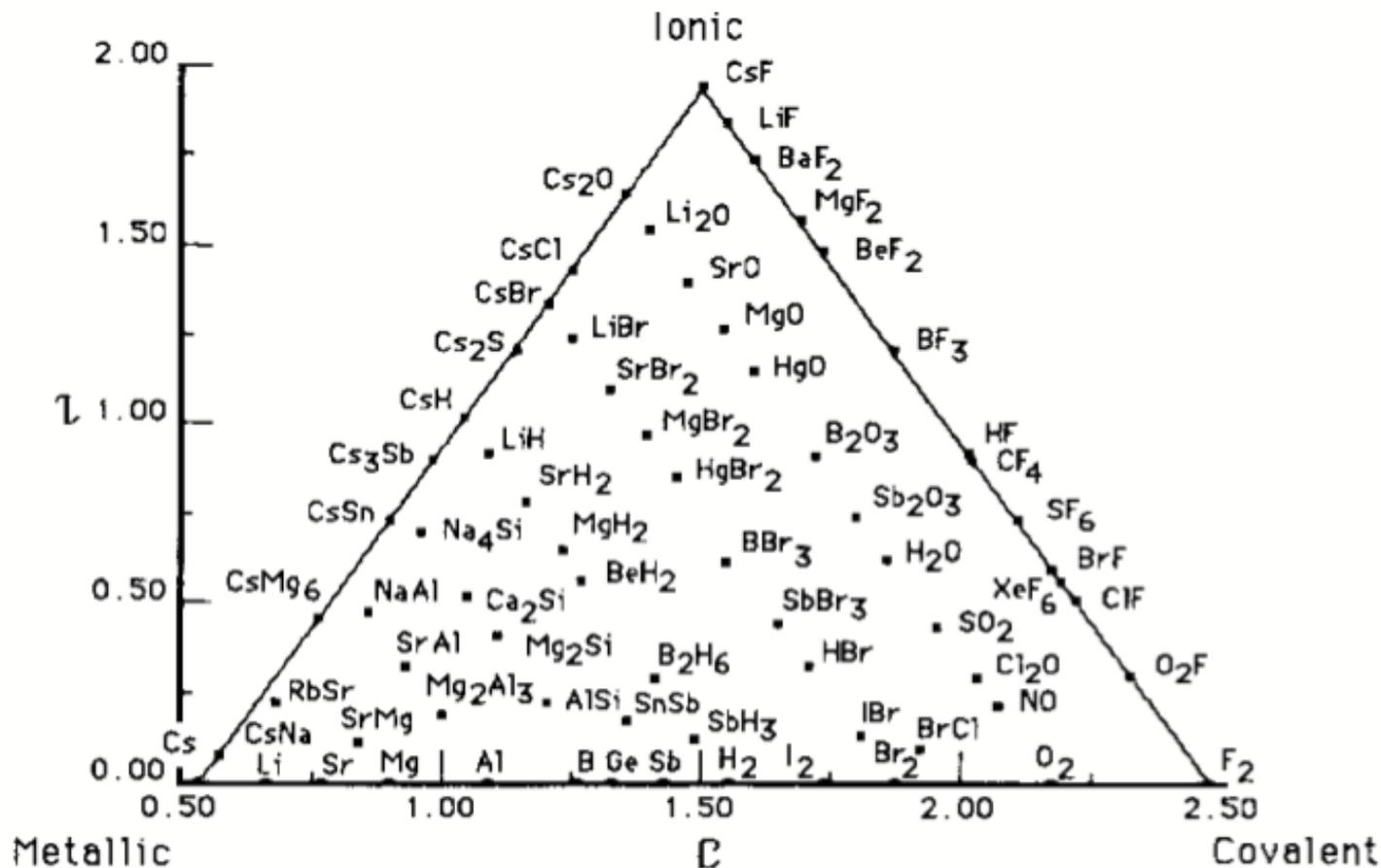
Propiedades generales de los sistemas binarios (constituidos por dos átomos diferentes) en función de la diferencia de electronegatividad de los elementos constituyentes y la electronegatividad media.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Aleaciones

Jensen en 1995 propone un triángulo con los límites entre  $F_2$  (totalmente covalente), Cs (totalmente metálico) y CsF (totalmente iónico). Esto es verdad según las electronegatividades de Pauling, pero no en %CI basados en momentos dipolares, donde el más iónico es el LiF.





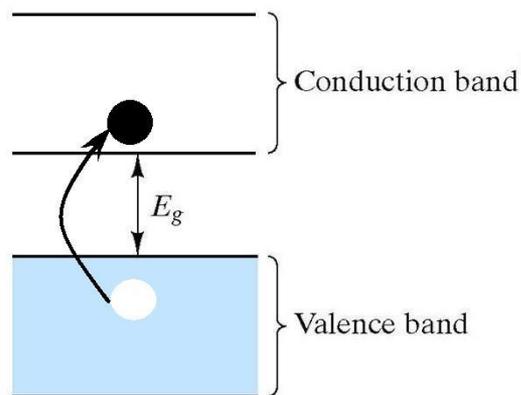
# Enlace (III) – Enlace metálico

## Semiconductores

Los semiconductores tienen ciertas propiedades especiales que les hacen ser parte indispensable de componentes electrónicos.

Lo que determina las propiedades electrónicas de un semiconductor es la energía de separación (gap) entre la banda de valencia y la de conducción.

En casos como el Si y Ge, la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía están separadas solo por un pequeño incremento de energía que los electrones pueden vencer con cierta energía térmica. A temperatura ambiente, este gap es de 1,12 eV para el Si y 0,67 eV para el Ge (1 eV = 96.5 kJ/mol).



En el caso del CdS, la energía de la luz violeta y parte de la azul es suficiente para promover electrones a la banda de conducción, así que absorben estas radiaciones, mientras que las demás (de menor energía) son reflejadas. De ahí su color.



# Enlace (III) – Enlace metálico

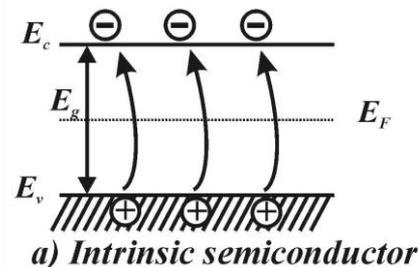
## Semiconductores

Cuanto mayor la energía térmica, más electrones pasan a la banda de conducción. Esto explica el aumento de la conductividad eléctrica con la temperatura en estos semiconductores (y el hecho de que a 0 K sean aislantes).

Estos materiales se denominan **semiconductores intrínsecos**. Constituyen un material puro y, a una cierta temperatura presentan un número de portadores (electrones o huecos positivos) constante, donde el número de electrones libres es igual al número de huecos.

La aplicación de una diferencia de potencial lleva al establecimiento de una corriente de electrones hacia el polo positivo y una corriente de huecos hacia el polo negativo.

El nivel de Fermi ( $E_F$ ) es el nivel energético que tiene probabilidad 1/2 de ser ocupado.



- ⊖ *Electrons in conduction band (mobile)*
- ⊕ *Holes in the valence band (mobile)*
- ⊕ *Positive ions (immobile donors)*
- ⊖ *Negative ions (immobile acceptors)*

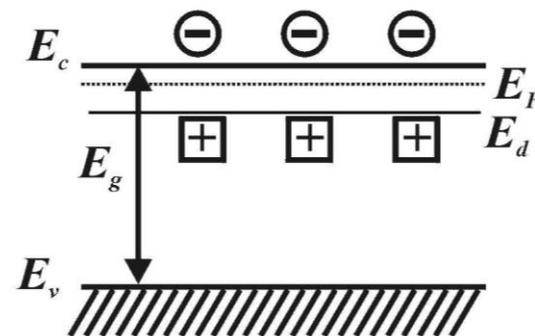


# Enlace (III) – Enlace metálico

## Semiconductores

En muchos semiconductores, denominados **semiconductores extrínsecos**, la magnitud de la energía interbandas está cuidadosamente controlada por la adición de impurezas: **dopaje**.

Cuando dopamos el Si con P, **el nivel de energía de los átomos de P se sitúa justo debajo de la banda de conducción**. El P utiliza 4 de sus 5 electrones en enlazarse a los cuatro átomos de Si vecinos, mientras que el quinto electrón puede promoverse de la banda de valencia a la de conducción si la energía térmica es suficiente, dejando un ion  $P^+$  inmóvil. Los átomos de P actúan como átomos dadores y a estos semiconductores se les llama **semiconductores de tipo n**, en referencia a que los portadores de carga son electrones con carga negativa.

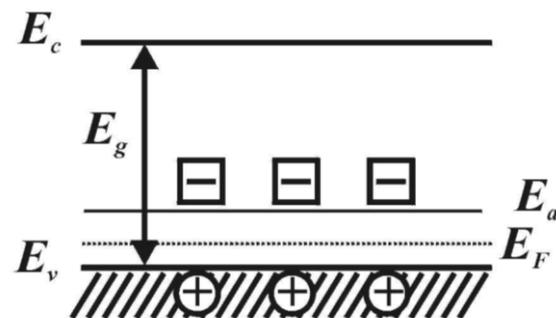


# Enlace (III) – Enlace metálico

## Semiconductores

En muchos semiconductores, denominados **semiconductores extrínsecos**, la magnitud de la energía interbandas está cuidadosamente controlada por la adición de impurezas: **dopaje**.

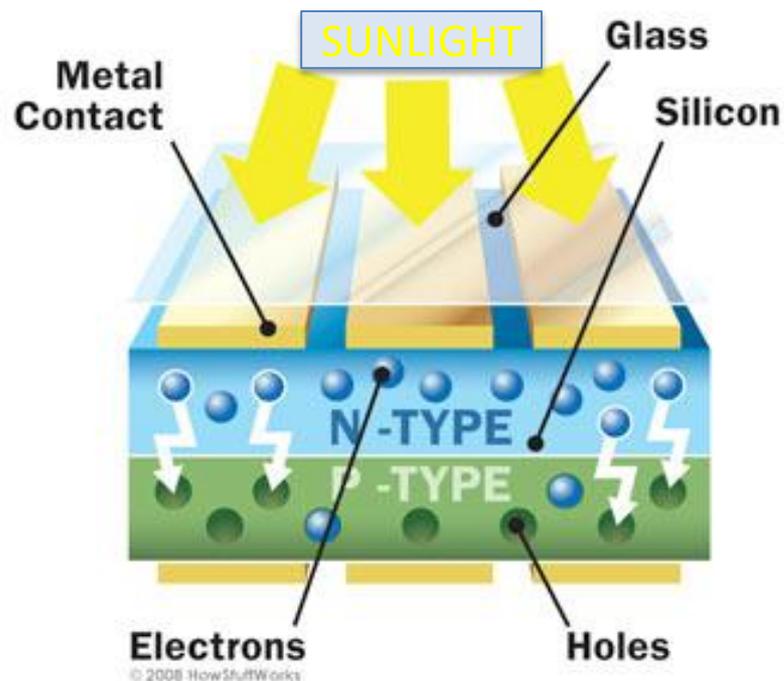
Cuando dopamos el Si con Al (o B), el nivel de energía de los átomos de aluminio se sitúa justo por encima de la banda de valencia del Si. Como el Al tiene solo tres electrones, pero ha de rodearse de cuatro átomos en la red del Si, el cuarto enlace tiene solo un electrón. Por tanto, es muy fácil promover un electrón de la banda de valencia al átomo de aluminio, generando un  $\text{Al}^-$  inmóvil. Aquí los átomos de aluminio están actuando como **átomos aceptores**. Cuando ocurre esto, se genera un agujero positivo en la banda de valencia. Como la conductividad consiste en la migración de agujeros positivos (los átomos de  $\text{Al}^-$  son inmóviles), se les denomina **semiconductores de tipo p**.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Semiconductores

### Célula solar fotovoltaica

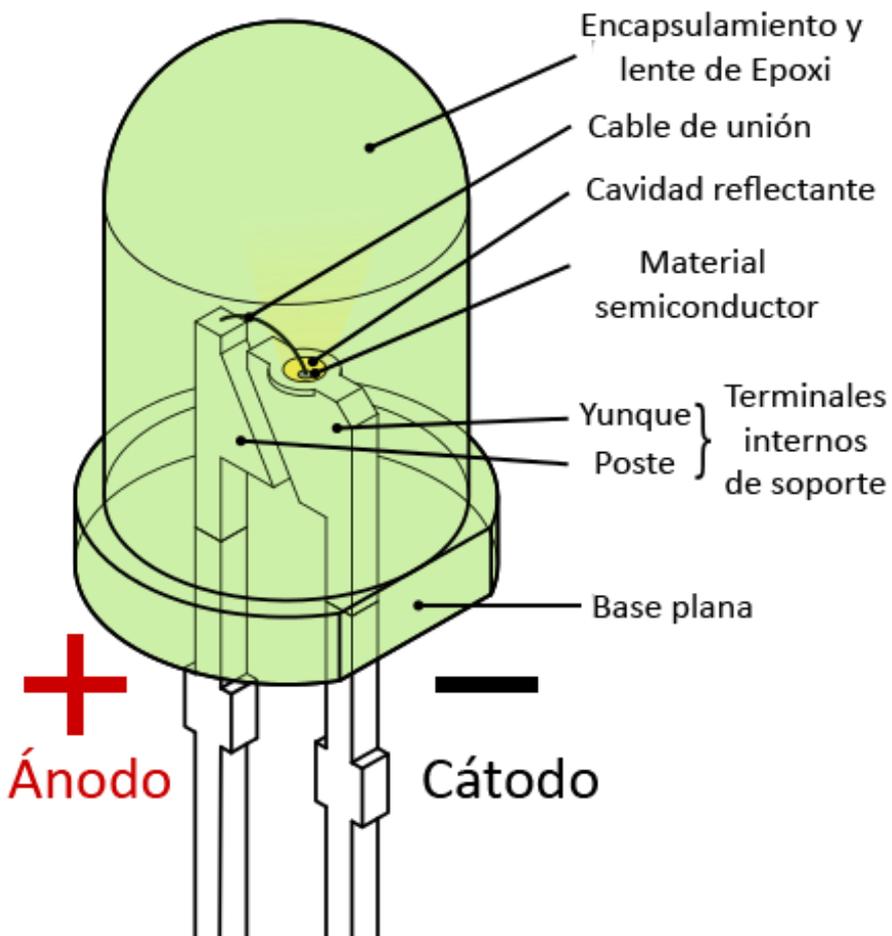


En la combinación e interacción entre conductores de tipo p y del tipo n es en lo que se basa, por ejemplo, la producción de electricidad en las **células solares fotovoltaicas** ya que se genera una diferencia de potencial entre ambos semiconductores.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Semiconductores

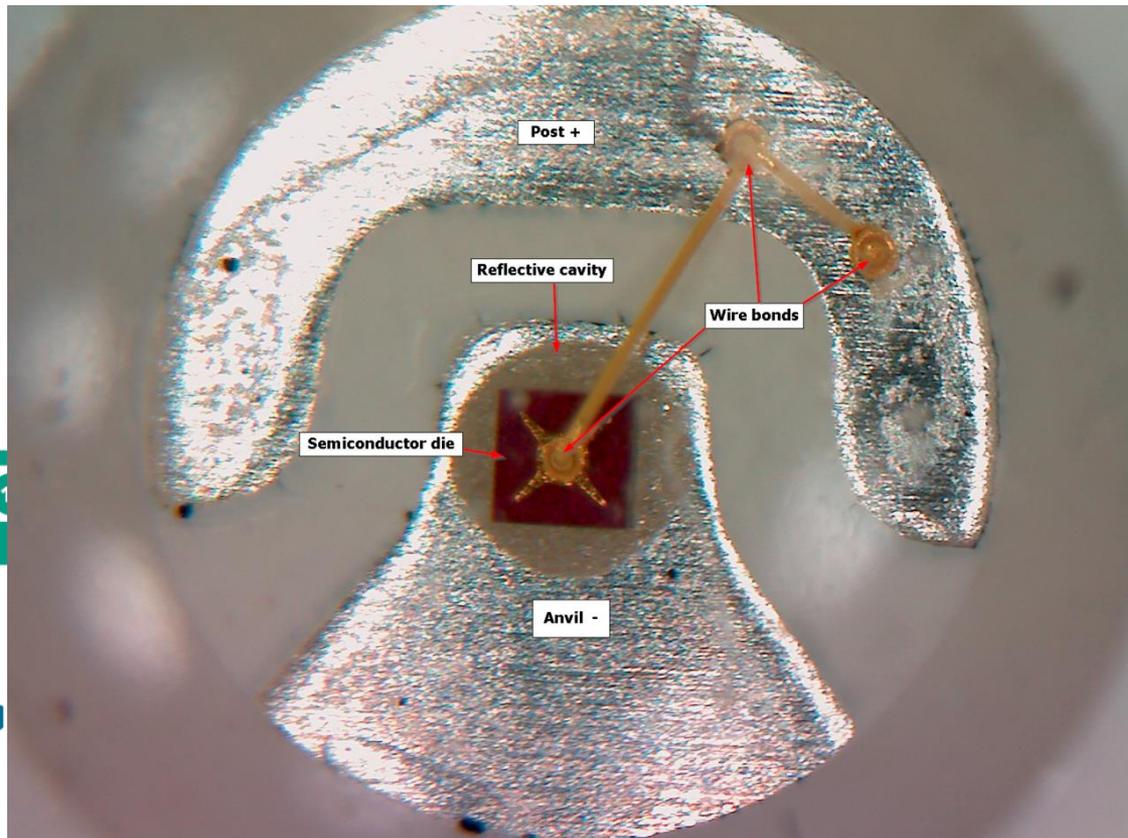


Un **diodo emisor de luz** (también conocido como LED, del inglés light-emitting diode) es una fuente de luz constituida por un material semiconductor dotado de dos terminales. Se trata de un diodo de unión p-n, que emite luz cuando está activado. Si se aplica una tensión adecuada a los terminales, los electrones se recombinan con los huecos en la región de la unión p-n del dispositivo, liberando energía en forma de fotones. Este efecto se denomina *electroluminiscencia*, y el color de la luz generada (que depende de la energía de los fotones emitidos) viene determinado por la anchura de la banda prohibida del semiconductor. El GaAs, por ejemplo, se puede dopar con Te y Zn.



# Enlace (III) – Enlace metálico

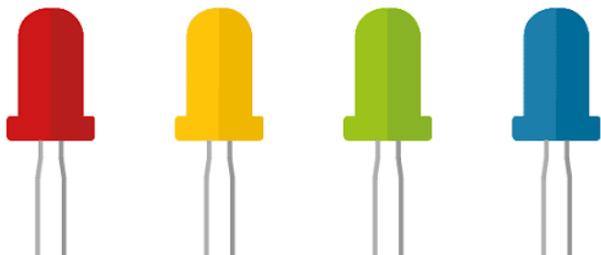
## Semiconductores



Unconventional2 – Trabajo propio

### CHEMISTRY ADVENT 2017

#### CHRISTMAS LIGHT CHEMISTRY



RED	YELLOW	GREEN	BLUE
GaAsP / GaP	GaP	GaP	GaN
AlGaInP		GaN	

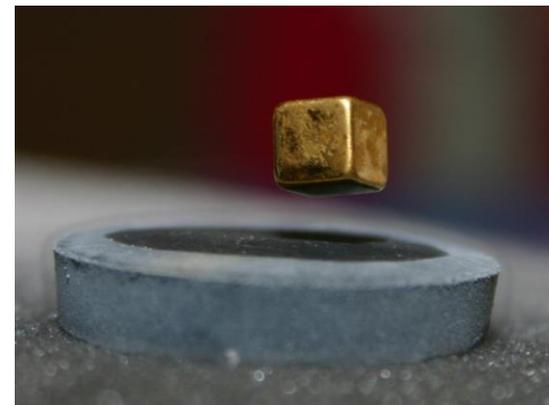
LEDs (light-emitting diodes) give off light when current is passed through them. They are made from semiconducting materials; the colour of light emitted depends on the materials used. Many of these materials are based on gallium, such as gallium arsenide phosphide (GaAsP), gallium phosphide (GaP), gallium nitride (GaN), and aluminium gallium indium phosphide (AlGaInP).



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Superconductores

La **superconductividad** es un fenómeno cuántico y fue descubierto por Onnes en 1911. Hace referencia a la capacidad intrínseca que poseen ciertos materiales para conducir corriente eléctrica sin resistencia ni pérdida de energía en determinadas condiciones.



La resistividad eléctrica de un conductor metálico disminuye gradualmente a medida que la temperatura se reduce. Sin embargo, en los conductores ordinarios, como el cobre y la plata, las impurezas y otros defectos producen un valor límite. Incluso cerca de cero absoluto una muestra de cobre muestra una resistencia no nula. La resistencia de un superconductor, en cambio, desciende bruscamente a cero cuando el material se enfría por debajo de su *temperatura crítica*.

La superconductividad ocurre en una gran variedad de materiales, incluyendo elementos simples como el estaño y el aluminio, diversas aleaciones metálicas y algunos semiconductores fuertemente dopados. La superconductividad, normalmente, no ocurre en metales nobles como el cobre y la plata, ni en la mayoría de los metales ferromagnéticos.

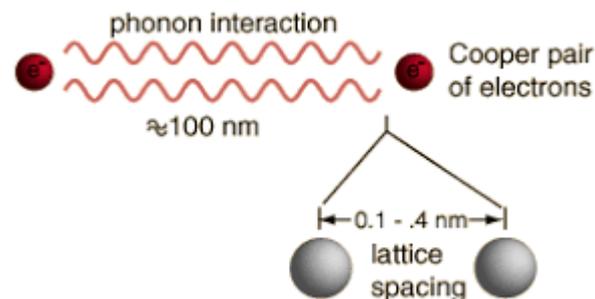
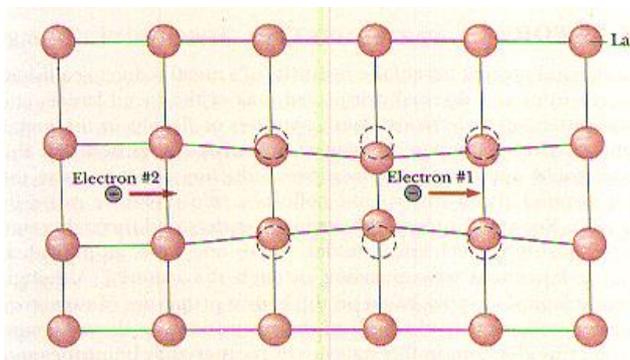
A temperatura ambiente, los iones del metal vibran separándose frenéticamente (para un electrón sería como querer cruzar una pista de baile abarrotada sin tirar ni una gota de su bebida). Las constantes colisiones entre los electrones y iones convierten la energía eléctrica en calor: esto es la resistencia eléctrica.



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Superconductores

Pero si bajamos la temperatura notablemente, las vibraciones de los iones ceden y se crea una red estable. Ahora los electrones pueden pasar libremente por la red sin ninguna colisión y por tanto sin ninguna resistencia. La teoría microscópica más aceptada para explicar los superconductores es la Teoría BCS, presentada en 1957. La idea es que los electrones se aparean formando un par de fermiones que se comporta como un bosón. Esta pareja se denomina *par de Cooper* y su enlace está justificado en las interacciones de los electrones entre sí mediada por la estructura cristalina del material. Este 'enlace electrónico' tiene una longitud de un centenar de nanómetros, es decir es muy largo, pero al parecer efectivo para producir el efecto. La conexión entre electrones tiene lugar como consecuencia de su interacción con el *fonón* (movimiento vibratorio) de la red, a modo de un 'vacío de campo eléctrico'.



Gracias a esto, se puede pasar una corriente enorme por un superconductor sin sobrecalentarlo, lo que permite crear electroimanes de una gran potencia. Actualmente se usan en los escáneres MRI (tomografía), resonancia magnética nuclear, súper ordenadores, aceleradores de partículas (como el gran colisionador de hadrones), trenes de levitación magnética, etc.

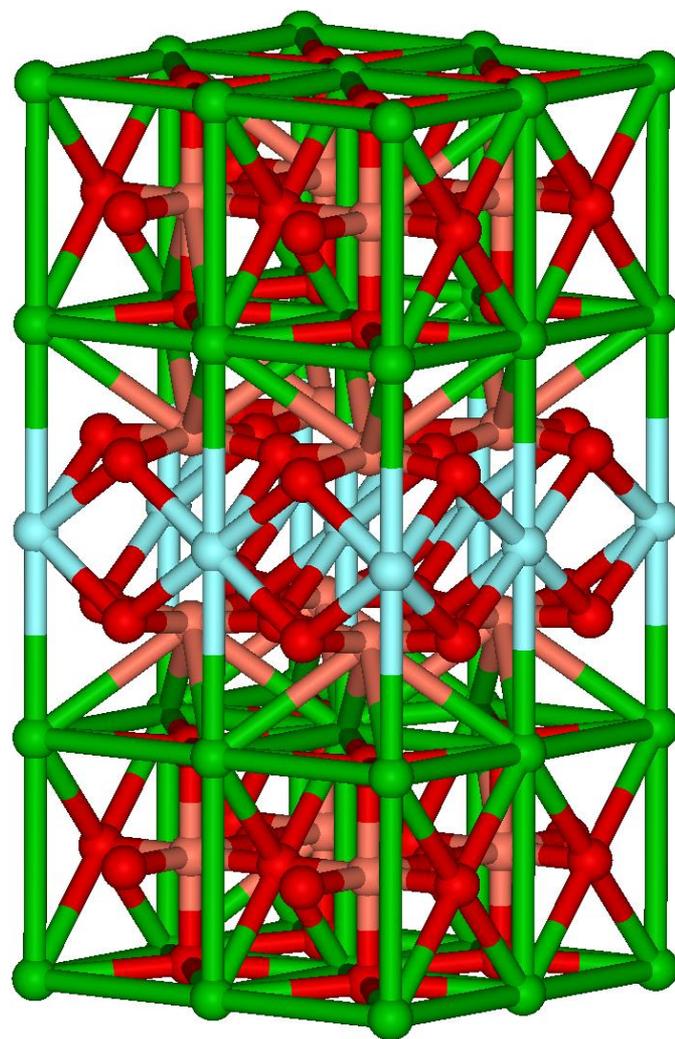


# Enlace (III) – Enlace metálico

## Superconductores

No todos los metales son superconductores ni todos los superconductores son metales. Una muestra está en el óxido de itrio, boro y cobre (YBCO), descubierto en 1987, un material cerámico con propiedades de superconductor a temperaturas relativamente altas (95 K). Su composición química es  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  y tiene estructura de perovskita. Fue el primer material en mostrar estas características a temperatura del nitrógeno líquido, lo que permitió la aparición y el avance de nuevas aplicaciones.

Superconductor YBCO



# Enlace (III) – Enlace metálico

## Materiales y conductividad

Comportamiento general, en función de la temperatura, de los materiales respecto a su conductividad en unidades Siemens por centímetro.

Puede verse el comportamiento atípico de un superconductor y cómo disminuye la conductividad al bajar la temperatura en un semiconductor.

Un conductor metálico, típicamente aumentará su conductividad al disminuir la temperatura.

