

## TEORÍA DE ZONAS (o de BANDAS)

### Segunda parte de Electrones en Sólidos.

El Modelo de Electrones en una Caja, o modelo de Sommerfeld, desarrollado para los metales, establece, según vimos, que la función densidad de estados energéticos permitidos de los electrones de valencia es una función continua de la raíz cuadrada de la energía. Ahora veremos la Teoría de Zonas (o de Bandas), un modelo más complejo y completo, que considera la presencia de los cationes del material. Es decir, se considera la interacción de las ondas electrones de valencia con la red cristalina.

Un resultado básico de esta Teoría de Zonas es que la distribución de densidad de estados  $N(E)$  del Modelo de Sommerfeld) se modifica. Por la complejidad de esta teoría, su desarrollo no corresponde al contenido de este curso. De modo que aquí presentaremos varios resultados importantes de ella, sin demostrarlos, lo cual se hace en cursos de Física del Estado Sólido. Un resultado importantísimo de esta teoría establece que todas las ondas electrónicas que satisfacen la ley de Bragg, son ondas electrónicas prohibidas dentro del cristal. Debido a lo anterior, aparecen energías prohibidas, correspondientes a **aperturas de energía** en la distribución  $N(E)$  modificada, ver Figura 1. Esto define zonas de energía permitidas, llamadas **zonas de Brillouin**. En esas zonas se ubicarán los electrones disponibles. Nótese que en estas modificaciones influye mucho la estructura cristalina, a través de la Ley de Bragg. Para el llenado de las zonas aquí también deben considerarse el concepto de energía de nivel de Fermi y el efecto de la temperatura sobre el llenado electrónico de los estados.

Otro resultados de la teoría es que, para un cristal cualquiera, todas sus zonas tienen la capacidad de estados electrónicos disponibles, valor que llamaremos  $\eta_{ed}$ , número de estados disponibles en cada zona. Un estado queda definido por el trío  $(n_x, n_y, n_z)$ . En general,  $\eta_{ed} = f N_a$ , donde  $f$  es un factor que depende sólo de la estructura cristalina

del material y  $N_a$  es el número de átomos del cristal. Nótese que mientras más grande sea el cristal, mayor será el número de electrones de valencia, pero también será mayor la capacidad electrónica de cada zona,  $\eta_{ed}$ .

Así, por ejemplo, todos los cristales CCC presentan zonas con la misma capacidad específica de estados, con un factor  $f = 1$ . Por tanto, para los cristales CCC,  $\eta_{ed}$  es igual al número de átomos del cristal respectivo,  $N_a$ .

Recuérdese que en un estado energético electrónico puede haber hasta dos electrones, por el Principio de Exclusión de Pauli. Por otra parte, en un elemento de valencia  $v$ , el número de electrones de valencia,  $N_e$ , servirá  $N_e = v N_a$ . En seguida, a  $T = 0$  [K], por el principio de Exclusión de Pauli, debe cumplirse que el número de estados llenos,  $\eta_{ell}$ , es igual a  $N_e/2$ ; es decir,  $\eta_{ell} = N_e/2$ .

De lo anterior se desprende:

$$\begin{aligned}\eta_{ed} &= f N_a = f (N_e / v) \\ &= f (2N_e / 2v) \\ &= (2f/v) (N_e / 2) \\ &= (2f/v) \eta_{ell};\end{aligned}$$

Así:

$$\eta_{ell} = (v/2f) \eta_{ed}.$$

A continuación analizaremos el llenado de la zona donde se ubican los electrones de valencia y la posición de  $E_F$  respecto de las aperturas de energía. Tal posición relativa controla el carácter conductor/semiconductor/aislador de un elemento; una de las características de esta teoría es que abarca una variedad de materiales independientemente de si sus electrones de valencia están libres o localizados.

Cabe precisar que para que un electrón próximo al nivel de Fermi pueda acelerar, es necesario que haya estados libres por sobre ese nivel. Un resumen esquemático de lo que sigue se presenta en la **Tabla 1**.

Veamos qué ocurre en el Cu a  $T=0$  [K]. El Cu tiene valencia 1 ( $v=1$ ) y, por tratarse de un cristal CCC, se cumple  $f=1$ . Entonces  $\eta_{\text{ell}} = (1/2) \eta_{\text{ed}}$ ; esto significa que hay suficientes electrones para llenar hasta la mitad de la primera banda de estados permitidos, ver Figura 3. O, lo que es lo mismo, el nivel de Fermi del Cu se encuentra en la mitad de la primera zona, y lejos del límite superior de esa zona, donde se encuentra la primera apertura de energía. Este es un resultado importante. En efecto, como el nivel de Fermi del Cu está muy lejos de la apertura de prohibición, al acelerar los electrones de valencia con temperatura o algún tipo de campo (eléctrico, por ejemplo), los electrones efectivamente acelerados no llegarán a interactuar significativamente con la apertura. De modo que los electrones de valencia no llegarán a “ver” a la apertura; todo ocurre como si ella no existiera. Recuerdese que tal apertura resulta de la interacción de los electrones con los cationes (ley de Bragg). Así, los electrones de valencia del Cu en la práctica no interactúan con los cationes; todo ocurre como si, para efectos del modelo, estos últimos no existiesen. Tal es la explicación de por qué el modelo de electrones libres en una caja (primer modelo, donde se hace abstracción de los cationes), funciona bien para los metales, buenos conductores eléctricos.

El Al es un metal con  $v=3$  y, por ser un cristal CCC, presenta  $f=1$ . En consecuencia:  $\eta_{\text{ell}} = (3/2) \eta_{\text{ed}}$ . Es decir, a tal temperatura los electrones libres del metal (o de valencia) completan la primera zona y la mitad de la segunda. El nivel de Fermi del Al se encuentra en la mitad de la segunda zona, ver Figura 4. También el Al es un buen conductor, pues su  $E_F$  queda distante de la apertura siguiente de energías prohibidas.

El Na es un metal CCC ( $f=1$ ) con  $v=2$ . En consecuencia, su nivel de Fermi está al final de la primera zona. Pero es un buen conductor eléctrico (no lo afecta mucho la primera apertura de energía) porque la

primera y segunda banda se traslapan, ver Figura 5.

El C, Si y Ge son tres elementos con valencia 4 y que presentan estructura cristalina diamante ( $f=2$ ). Sabemos que no son metales, pero el modelo de zonas también es aplicable a sus electrones de valencia; este es un gran logro del modelo de zonas. En este caso se llega a  $\eta_{\text{ell}} = \eta_{\text{ed}}$ ; esto significa que  $E_F$  está en la parte superior de la primera zona (zona de valencia) y justo frente a la apertura de energía correspondiente, ver Figura 6. En este caso, las aperturas, que tiene un ancho significativo, sí interactuarán con los electrones de valencia. Esos electrones de valencia están formando enlaces covalentes. Estos tres elementos están en una misma columna de la tabla Periódica, columna IVA; el C es el más covalente, por estar más arriba y el Si el más metálico (relativamente), por estar más abajo. Ello explica que la apertura energética es mucho mayor en el C (7eV) que en el Ge (1,7eV) y el Si (0,74eV).

El ancho de las aperturas de energía es una propiedad del elemento, que depende de la estructura electrónica externa. Hay materiales con aperturas mayores que otros. Incluso hay casos, como el Na, en que existe traslape de bandas sucesivas.

Consideremos excitaciones térmicas (similar es el análisis para excitaciones por voltaje) del C, Si y Ge. Con  $T=300$  y  $6.000$  K, la energía cinética  $kT$  aportada térmicamente, vale  $1/40$  y  $1/2$  eV, respectivamente. Con excitaciones de  $300$  K, los electrones en el nivel de Fermi no alcanzarán a sobrepasar la apertura de energía en forma significativa, para pasar a la segunda zona. Con  $6.000$  K, una fracción de los electrones podría saltar, pero a esa temperatura los tres materiales ya estarían fundidos. Para estos materiales, la primera zona se llama de valencia y la segunda zona es la de conducción. De todas maneras, el Si y el Ge (**semiconductores**) conducirán algo más que el C diamante, que es considerado un aislador. Aquí se trata de sacar a los electrones de valencia desde los enlaces, para

transformarlos en electrones libres dejando un hueco positivo en los pares electrónicos de los enlaces covalentes. Nótese que en estos materiales, a mayor temperatura, habrá un número mayor de electrones de conducción y de huecos positivos, que son recursos escasos, los que serán un factor decisivo para aumentar la conductividad eléctrica de semiconductores con la temperatura.

En el Cu y el Al, la zona (o banda) de valencia es la misma zona de conducción. Así para el Cu, todo ocurre en la primera zona o banda de Brillouin. En el Na, hay un traslape entre su zona de valencia y aquella de conducción. En cualquier caso, lo característico de los metales es que hay estado libres por sobre el nivel de Fermi. En las bandas de conducción de los metales y del Si o Ge diamante, la conducción es por electrones libres.

El Ge y el Si son conocidos materiales semiconductores. No obstante, las aperturas de energías de estos cristales puros son demasiado elevadas para aplicaciones prácticas. Los semiconductores de uso tecnológico basados en Si y Ge son semiconductores dopados con pequeñas cantidades (algunas partes por millón) de un tercer elemento. Dependiendo del tipo de semiconductor de interés, se usan dopantes de valencia 5 (conductividad tipo n) o bien de valencia 3 (conductividad tipo p). Estos dopantes forman soluciones sólidas de sustitución en la matriz respectiva. (El Si y Ge tienen estructura diamante). Estos dopantes modifican la estructura de zonas y hacen aparecer unas aperturas más estrechas, superables con los voltajes usuales de los equipos electrónicos. Nótese que los dopantes no reducen el ancho de la apertura prohibida original, sino que modifican el mecanismo de

conducción, aprovechando las impurezas; el nuevo mecanismo tiene un ancho de apertura manejable en electrónica. Los semiconductores de Ge y Si de interés en ingeniería son los dopados (o semiconductores extrínsecos) y no los puros (o semiconductores intrínsecos).

La Electrónica consiste principalmente en controlar señales bajo la forma de pequeñas corrientes. Básicamente nos interesa: conduce o no conduce, para sistemas de lógica binaria. (No se trata de conducir potencia).

Con combinaciones de cristales dopados ya sea con elementos de valencia 3 o 5, se fabrica una variedad de dispositivos electrónicos; por ejemplo, una unión pn permite contar con un diodo rectificador.

Los rangos de temperaturas de trabajo de los equipos electrónicos son relativamente estrechos, por ejemplo, entre 10 y 40°C. Esto se debe a que si la temperatura fuese muy alta, la energía térmica podría ser suficientemente elevada como para que hubiese conducción, independientemente del voltaje aplicado, y las válvulas electrónicas quedarían fuera de control. Si la temperatura ambiente fuese muy baja respecto de las especificaciones, los electrones cercanos al nivel de Fermi estarían muy lentos y los voltajes normales de trabajo no alcanzarían a producir conducción (señal). Los semiconductores industriales se pueden diseñar para que trabajen en distintos rangos de temperatura. Así por ejemplo, las especificaciones de electrónica militar son diferentes para el Ártico que para el Ecuador.

**Tabla 1. Llenado electrónico de las zonas y disponibilidad de estados libre por sobre  $E_F$ .**

| Elemento  | Estructura cristalina del elemento | Factor f de la estructura cristalina | Valencia del elemento, v. | $\eta_{el}/\eta_{ed} = (v/2f)$ | Llenado electrónico de las zonas a 0 [K].            | Características de la apertura* de energía superior a $E_F$ .   |
|-----------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--|---|
| Cu        | CCC                                | 1                                    | 1                         | 1/2                            | Hay suficientes electrones para completar 0,5 zonas. | Apertura distante de $E_F$ . La zona de valencia es la misma zona de conducción. Ver Figura 3.                                    |
| Al        | CCC                                | 1                                    | 3                         | 3/2                            | Hay suficientes electrones para completar 1,5 zonas. | Apertura distante de $E_F$ . La zona de valencia es la misma zona de conducción. Ver Figura 4.                                    |
| Na        | CCC                                | 1                                    | 2                         | 1                              | Hay suficientes electrones para completar 1,0 zonas. | Dos zonas traslapadas. $E_F$ al final de la primera zona. Continuidad entre la zona de valencia y la de conducción. Ver Figura 5. |
| C, Ge, Si | Diamante                           | 2                                    | 4                         | 1                              | Hay suficientes electrones para completar 1,0 zonas. | Apertura* entre la zona de valencia y la de conducción. Ver Figura 6.   |

\*: El ancho de la apertura es función del elemento (en términos del enlace específico).

# FIGURAS

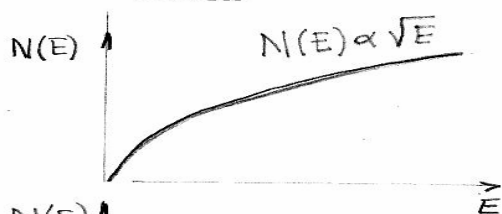


Figura 1. Función densidad de estados electrónicos disponibles, según el Modelo de Electrones en una Caja.

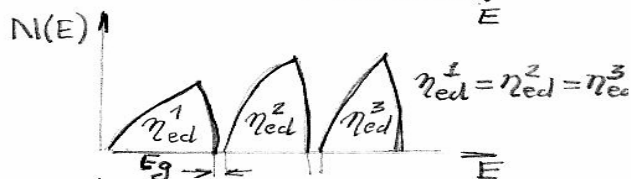


Figura 2. Función densidad de estados electrónicos disponibles, según el Modelo de Zonas, el cual considera la interacción de los electrones de valencia con los cationes. Todas las Zonas presentan el mismo número de estados disponibles  $\eta_{ed}$ .

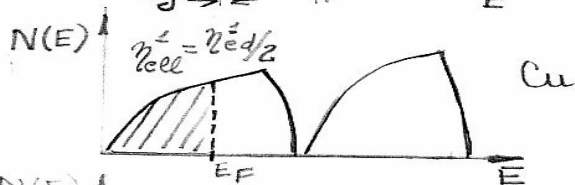


Figura 3. Función densidad de estados llenos, según el Modelo de Zonas, para un cristal de Cu, a  $T = 0$  [K]. Los electrones llenan la mitad de la primera Zona. Inmediatamente por sobre de  $E_F$  existen estados disponibles, según se espera para un conductor eléctrico.

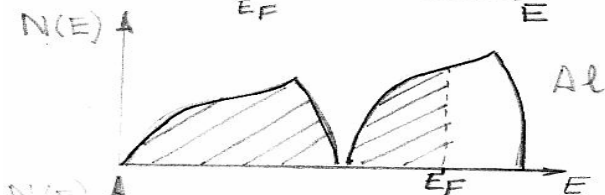


Figura 4. Función densidad de estados llenos, según el Modelo de Zonas, para un cristal de Al, a  $T = 0$  [K]. Los electrones llenan la mitad de la segunda Zona. Inmediatamente por sobre de  $E_F$  existen estados disponibles, según se espera para un conductor eléctrico.

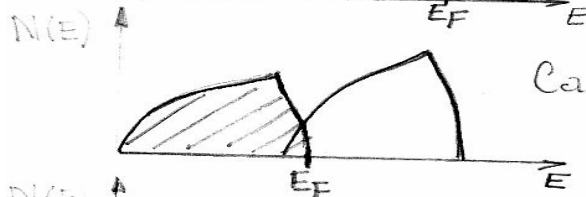


Figura 5. Función densidad de estados llenos, según el Modelo de Zonas, para un cristal de Ca, a  $T = 0$  [K]. Los electrones llenan completamente la primera Zona, estando dicha Zona traslapada con la segunda. Inmediatamente por sobre de  $E_F$  existen estados disponibles, según se espera para un conductor eléctrico.

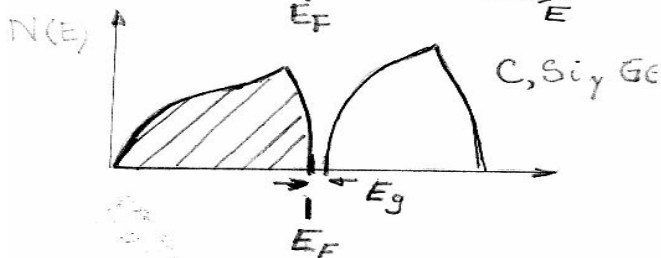


Figura 6. Función densidad de estados llenos, según el Modelo de Zonas, para cristales de C, Si y Ge, de estructura diamante, a  $T = 0$  [K]. Los electrones llenan completamente la primera Zona. Inmediatamente por sobre de  $E_F$  existe una apertura de energía, según se espera para materiales no conductores. El ancho  $E_g$  de esa apertura decrece al pasar del C, al Si y al Ge, sucesivamente.

### Efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de metales y semiconductores.

La conductividad eléctrica por electrones en un metal, depende de la densidad electrónica efectiva disponible (número de electrones libres que realmente conducen, por unidad de volumen) y de la “fricción” de estas partículas con los cationes de la red. (Los electrones del gas prácticamente no interactúan entre sí, para estos efectos). Recuérdese que no todos los electrones libres conducen, sino que sólo aquellos que están próximos al nivel de Fermi.

En los metales, a una temperatura distinta a la del cero absoluto, la densidad de electrones que efectivamente conduce es relativamente alta y, con el aumento de la temperatura, esta densidad sólo aumenta aún más. Más importante que el efecto anterior es que, cuando se aumenta la temperatura, aumenta la sección eficaz de los átomos debido al incremento en las amplitudes de vibración atómica; este factor tiende a que la conductividad decrezca y es el factor predominante. El resultado neto es que la conductividad eléctrica de un metal decrece al aumentar su temperatura.

Por el contrario, en los semiconductores puros o extrínsecos (p.e., Si no dopado), los electrones libres de conducción (y los en igual número huecos positivos en los enlaces) son escasos. Al aumentar la temperatura, aunque aumenta la sección eficaz de los átomos, también aumenta, lo que es muy importante, la cantidad de electrones que se liberan de sus enlaces covalentes, pasando a ser electrones libres de conducción. El resultado neto de aumentar la temperatura es que la conductividad de los semiconductores crece.

La resistividad eléctrica de un metal cristal perfecto es nula a 0[K]. (Lo anterior NO constituye el fenómeno de superconductividad, el cual se asocia a resistividad nula a temperaturas distintas de 0 [K] ). Al aumentar la cantidad de defectos cristalinos, la resistividad crece. Hay defectos que dependen de la temperatura y otros que no. Así, al aumentar la temperatura, crece la

sección eficaz de los cationes y, en consecuencia, la resistividad neta aumenta. Por otra parte, la densidad de defectos cristalinos tales como bordes de grano, impurezas disueltas, dislocaciones, etc., también incrementan la resistividad; la contribución de estos defectos no depende, en lo principal, en forma directa de la temperatura. Ellos producen una resistividad residual al cero absoluto, ver Ecuación 1. (A temperaturas suficientemente elevadas, la temperatura podría afectar a estos defectos (multiplicar o disminuir), con lo que habrá un efecto adicional sobre la resistividad del material,  $\rho$  ).

$$\rho_{\text{total}} = \rho(\text{residual, por defectos}) + \rho(T)$$

A  $T = 0[\text{K}]$  se tiene que  $\rho(T) = 0$  y  $\rho_{\text{total}} = \rho(\text{residual, por defectos})$ .

Veamos ahora un ejemplo: ¿por qué la conductividad de los metales puros (p.e., Cu, Fe puro) es mejor que aquella de sus soluciones sólidas (p.e., Cu versus bronce)? La respuesta es que al disolver en una matriz metálica átomos extraños, estos defectos puntuales (átomos en solución sólida) que distorsionan la red, producen un aumento de la resistividad del material.

¿Por qué muchos sartenes de acero inoxidable vienen recubiertos por abajo con una capa de cobre? Estos aceros de alta aleación contienen una gran cantidad de átomos de Cr y Ni, preferentemente, en solución sólida en el Fe. Respuesta: como este acero es mal conductor del calor, se producirían zonas muy calientes y otras frías, en la parte baja del sartén, dañándolo rápidamente (particularmente a su eventual capa interna de teflón) y cocinando mal; con el cobre mejora la conductividad térmica (la cual también es preferentemente por electrones en los metales), y el calor se distribuye mejor. ¿Por qué el acero inoxidable es un mal conductor de calor? Ello se debe a que normalmente hay muchos elementos de aleación (Cr, Ni, etc.) en solución sólida en la matriz de Fe; tales “impurezas” disueltas, bajan la conductividad de la matriz.