

61
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



PROPIEDADES ELECTRICAS DEL DIOXIDO DE TITANIO (TiO_2)^{rutilo} IMPURIFICADO CON PENTOXIDO DE VANADIO (V_2O_5)^{2 5}

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
VICTORIA MACIAS GARCIA

MEXICO, D. F.

1991

FALLA DE CRIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Página.
CAPITULO I	
INTRODUCCION	3
CAPITULO II	
FUNDAMENTOS TEORICOS.	
1.- Antecedentes Históricos.	6
2.- Importancia del Estado Sólido.	9
2.1.- Defectos en cristales.	11
2.1.1.- Tipos de defectos.	12
2.1.1.1.- Tipos de desordenes.	14
3.- Clasificación de Materiales Solidos.	17
4.- Teoría de Bandas.	21
5.- Conductividad Eléctrica.	24
5.1.- Conductividad en Conductores, Aislantes y Semiconductores	25
5.1.1.- Conductividad en Superconductores.	30
5.2.- Punte de Wheatstone.	35
5.3.- Movilidad de carga	38
6.- Clasificación de Semiconductores.	45
6.1.- Semiconductores Intrínsecos. Semiconductores Extrínsecos.	47
6.1.1.- Semiconductor tipo n Semiconductor tipo p.	48 51

FALLA DE ORIGEN

	Página
6.2.- Funcion de Distribucion de Fermi-Dirac.	55
6.3.- Nivel de Fermi	59
6.4.- Doblamiento de Bandas.	60
6.5.- Oxidos tipo p y tipo n	
Difusión de óxidos.	64
6.6.- Portadores Mayoritarios	
Poratdores Minoritarios.	66
7.- Caracteristicas de los Semiconductores.	
7.1.- Resistividad.	67
7.2.- Efecto termoelectrico.	69
7.3.- Efecto magnético.	70
7.4.- Fotoefecto.	72
7.5.- Rectificación.	74

CAPITULO III PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DE LOS
MATERIALES UTILIZADOS (TiO_2 , V_2O_5 y Al_2O_3).

1.- Materiales Monocristalinos y Materiales Policristalinos.	76
2.- Dióxido de titanio como Semiconductor	78
2.1.- Propiedades y Estructura Cristalina del Dióxido de Titanio. (TiO_2)	79
2.2.- Usos y Aplicaciones de TiO_2 .	86
3.- Propiedades del Pentóxido de Vanadio.	87
3.1.- Toxicidad del V_2O_5 .	88

	Pagina
3.2.- Usos y Aplicaciones del V_2O_5	88
4.- Propiedades del Trióxido de Aluminio.	89
CAPITULO IV EXPERIMENTACION.	
Técnicas, Cálculos y Observaciones	90
1.- Obtención de Rutilo (TiO_2)	91
2.- Obtención de Trióxido de Aluminio (Al_2O_3)	92
3.- Difracción de Rayos-X.	93
4.- Impurificación.	
4.1.- Preparación de TiO_2 impurificado con Al_2O_3 .	98
4.2.- Preparación de TiO_2 impurificado con V_2O_5 .	100
5.- Prensado. Fabricación de Pastillas.	103
6.- Sinterizado.	105
7.- Fabricación de electrodos.	108
8.- Medición de Propiedades Electricas.	111
CAPITULO V RESULTADOS EXPERIMENTALES.	
Mediciones y Cálculos.	
1.- Masa, diametro y espesor.	113
2.- Area.	115
3.- Costante de celda.	115
4.- Volumen.	116

	Página
5.- Densidad.	116
6.- Grado de Sinterización.	117
7.- Tablas. y Gráficas.	122
CAPITULO VI DISCUSION Y CONCLUSIONES.	139
CAPITULO VII BIBLIOGRAFIA.	147

CAPITULO I

INTRODUCCION.

En virtud del incremento en la demanda energetica a nivel mundial, gracias al desarrollo de la ciencia y de la tecnologia, ya hay alternativas para el desarrollo de nuevas y diferentes formas de energia, entre ellas la transformacion de energia solar en electrica o quimica, dadas sus caracteristicas no contaminantes.

El avance de los estudios de conversion de energia solar ha permitido utilizar con gran éxito los materiales semiconductores; entendiendose por semiconductor aquel material cuya conductividad es funcion directa de la temperatura y/o de la energia luminosa y que tiene una conductividad de $10^2 - 10^{-9} \Omega^{-1}$ en comparacion con la de un metal que es $10^4 - 10^6 \Omega^{-1}$. Asi, el uso de estos materiales semiconductores, conduce a la busqueda de nuevos materiales para disminuir los costos y aumentar la eficiencia de sus aplicaciones, por lo que resulta importante determinar sus propiedades.

En el estudio de materiales semiconductores, se ha dado gran importancia al uso de electrodos policristalinos debido a que resulta mas economico trabajar con ellos que utilizar electrodos monocristalinos.

Uno de los materiales semiconductores utilizado actualmente es el TiO_2 (dióxido de titanio) policristalino, el cual tiene aplicaciones diversas en la industria de cerámica, pintura, papel, plástico, caucho, esmaltes de porcelana y componentes electrónicos, resultando particularmente importante en los sistemas electroquímicos capaces de utilizar la energía solar para producir electricidad o nuevas especies químicas.

Se ha descubierto que los semiconductores pueden ser impurificados para alterar drásticamente sus propiedades eléctricas; de esta manera, el presente trabajo pretende determinar la variación de la conductividad con el grado de sinterización del TiO_2 (en su forma de rutilo) policristalino impurificado, en unos casos con Al_2O_3 (trioxido de aluminio) en una proporción de 5% y 10% en mol, y en otros casos con V_2O_5 (pentóxido de vanadio) en una proporción de 1%, 5% y 10% en mol. Las temperaturas de sinterización de los casos impurificados con Al_2O_3 fueron de $1000^\circ C$, 1100° , 1200° y $1300^\circ C$; y los casos de impurificación con V_2O_5 fueron a $450^\circ C$ y $550^\circ C$, variando la temperatura de $50^\circ C$ en $50^\circ C$ en ambos casos. En este último caso las temperaturas aplicadas fueron menores debido a que la temperatura de fusión del pentóxido de vanadio es de $800^\circ C$, menor que la del trióxido de aluminio que es de $2005^\circ C$.

En la primera parte del trabajo se presentan antecedentes y bases teóricas sobre los semiconductores en general y posteriormente específicas del semiconductor de TiO_2 .

En la segunda parte se reportan las condiciones experimentales bajo las que se realizó la investigación de éste y sus correspondientes resultados. Finalmente se presentan las conclusiones a las que se llegaron en el presente estudio.

CAPITULO II.

FUNDAMENTOS TEORICOS.

1.- Antecedentes Históricos.

La historia de los semiconductores se remonta por lo menos a un siglo atrás (19). Pero sólo hasta la década de 1950-1959 se lograron grandes avances en la investigación de propiedades eléctricas, térmicas, magnéticas y ópticas de los semiconductores.

A fines del siglo XVIII solo existía dentro de la clasificación de los materiales eléctricos, dos clases: conductores y aislantes.

Estos nombres se dieron por la observación de sus respectivas capacidades para facilitar o imposibilitar la conducción de la corriente eléctrica. Sin embargo se sabía que existían algunos materiales que no pertenecían claramente a ninguna de estas dos clases y que, en efecto, eran malos conductores o malos aislantes. Se puede considerar que aquí da comienzo la historia de los semiconductores, siendo este el nombre que se dió a los materiales que no entraban correctamente en la clasificación conocida. (13,36,54,44).

En 1833, M. Faraday realizó observaciones acerca de lo que más tarde se conocería como semiconductor; descubrió que la resistividad eléctrica del sulfato de plata disminuye

con el aumento de temperatura, lo que se llama un coeficiente de temperatura negativo, cosa anómala con respecto a los materiales "comunes" en los que la resistividad aumenta con la temperatura.

En 1874 F. Braun, informó que las características eléctricas de los contactos entre los semiconductores y los metales no eran lineales, es decir, no obedecían a la ley de Ohm. Otro acontecimiento fue el descubrimiento realizado por E.H. Hall, en este mismo año, del efecto que lleva su nombre:

"Si un conductor, a través del cual pasa una corriente, se somete a un campo magnético perpendicular a la dirección del flujo de la corriente, se desarrolla un voltaje transversal que es perpendicular a la corriente y al campo magnético."

Después del descubrimiento del electrón por J.J. Thompson en 1898, el efecto Hall se convirtió en clave para comprender el proceso de la conducción eléctrica en los semiconductores (36).

Hacia 1915 con base en la demostración hecha por Hertz de la existencia de ondas electromagnéticas, se empezaron a usar semiconductores para detectar las ondas de radio; se utilizó el cristal de galena como detector. En 1920 se fabricaron rectificadores de selenio y de óxido de cobre. En 1923 aparece la primera contribución al estudio teórico de los rectificadores. (15).

En 1948, Shockley, Bardeen y Brattain inventaron el transistor, con el que empieza prácticamente la historia moderna de los semiconductores.

Poco después fue superado por completo el transistor original conocido como transistor de puntos de contacto, y sustituido en el mercado comercial por el transistor de unión P-N, inventado por Shockley. Este dispositivo vino a ser un sustituto del tubo de vacío por las ventajas que presentaba, esto es, menor tamaño, bajo consumo de potencial, mayor sencillez y, sobre todo, menor costo.

En la década de los cincuenta se aprendió a definir la configuración de superficie de los transistores usando técnicas de fotografía y se desarrolló además el método de difusión en estado sólido para introducción de impurezas en la formación de las regiones P-N. (36).

Al mismo tiempo se aplica la mecánica cuántica a los sólidos y se logra describir con gran detalle la estructura electrónica de los semiconductores. Por el lado práctico se establecen las bases para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos tales como laser, detectores de rayos-X y otros.

Con estos avances en la investigación de las propiedades de los semiconductores se han alcanzado considerables logros en la diversificación de sus aplicaciones que abarcan distintos campos, entre ellos los estudios actuales de electroquímica. (44, 54).

La investigación de la tecnología planar en 1962 y la generación de los circuitos integrados en 1963 han propiciado un gran desarrollo en el área de la microelectrónica.

2.- Importancia del Estado Sólido.

La mayor parte de los elementos (90%) son sólidos a temperaturas ordinarias, lo que también es cierto de los compuestos inorgánicos. También, aunque las reacciones químicas se realizan ordinariamente en disolución o en el estado de vapor, en la mayoría de las reacciones los reactivos y/o los productos son sólidos.

Los compuestos orgánicos (excepción hecha de los polímeros) existen como moléculas finitas en todos los estados de agregación. Esto significa, en primer lugar, que el problema estructural consiste en descubrir la estructura de la molécula finita y en segundo lugar, que esto se podría determinar, en principio, estudiando su estructura en el estado sólido, líquido o vapor. Como los sólidos cristalinos son estructuras periódicas, actúan como redes de difracción de los rayos-X y de los neutrones, por lo que, en principio, mediante estudios de difracción efectuados sobre el sólido, se puede determinar la estructura de cualquier molécula, aunque sea compleja.

La gran mayoría de los compuestos inorgánicos sólidos poseen estructuras en las que los átomos se unen formando sistemas que se extienden en una, dos o tres dimensiones; y como además, esta mayoría son compuestos de uno o más metales con un no metal, siendo la mayor parte de ellos sólidos, la mayor parte de la química inorgánica estructural se ocupa de las estructuras de los sólidos.

Un resultado particularmente importante del estudio de las estructuras cristalinas ha sido el reconocimiento de que los compuestos no estequiométricos no son tan raros como se creía. La no estequiometría implica la existencia de un desorden en la estructura y ordinariamente la presencia de un elemento en más de un estado de valencia, lo que puede dar lugar a una semiconductividad y a una actividad catalítica.

Las composiciones y propiedades y, por supuesto, la propia existencia de los compuestos no estequiométricos, se pueden entender solamente en términos de su estructura. Esto se presenta sobre todo en aquellos casos en los que la falta de estequiometría surge de la inclusión de átomos o de moléculas extrañas en una red cristalina.

2.1.- Defectos en Cristales. (2)

Varias de las propiedades importantes en los cristales dependen mucho de los tipos y concentraciones de los defectos que están presentes en un cristal.

Estas son:

- a) Resistencia mecánica.
- b) Cinética de transferencia de fase.
- c) Fenómeno de luminiscencia.
- d) Fotoconductividad.
- e) Color.
- f) Conducción eléctrica en :
 - Semiconductores.
 - Cristales iónicos.

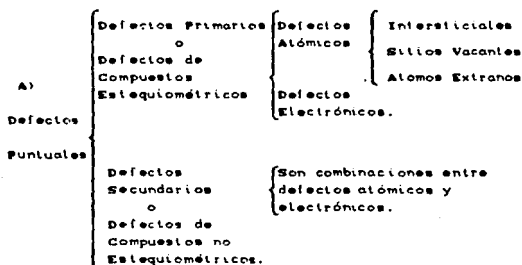
Un cristal perfecto se puede definir como aquel en que los átomos se ubican en sus posiciones correctas en la red de la estructura cristalina. Un cristal perfecto puede obtenerse, hipotéticamente, sólo a cero absoluto.

A todas las temperaturas reales se pueden obtener los cristales semiperfectos.

A partir del hecho que los átomos están vibrando, lo cual puede verse como una forma de defectos, un número de átomos están inevitablemente mal colocados en un cristal real. En algunos cristales el número de defectos presentes puede ser muy pequeño, por ejemplo el diamante de alta pureza tiene mucho menos del 1% de defectos.

2.1.1.- Tipos de Defectos. (2,55,61)

La clasificación general de defectos es la siguiente:



B) Defectos Lineales.

C) Defectos Planares.

A) Defectos Puntuales.

Involucra solamente un átomo o sitio, es lo que se llama átomo vacante o intersticial, se ignoran los átomos inmediatamente alrededor del defecto, apesar de que también están perturbados. Los defectos puntuales son los defectos "clásicos", propuestos en 1930 por Schottky, Frenkel, Wagner y otros, en su estudio de termodinámica estadística de defectos (56,62).

Los defectos puntuales conviene dividirlos en dos grupos:

- 1.- Defectos primarios.
- 2.- Defectos secundarios.

A su vez los defectos primarios se subdividen en :

- Defectos atómicos.
- Defectos electrónicos.

Como defectos atómicos se consideran, en general, los siguientes:

- Sitios vacantes en la red. (Fig. 1)
- Sitios intersticiales. (Fig. 2)
- Átomos extraños.



Fig. 1

Defecto por vacante

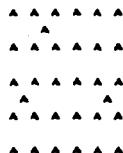


Fig. 2

Defecto por
intersticiales.

Átomos extraños se presentan en forma de sustitución o intersticial, dependiendo del tamaño atómico en relación al tamaño del sitio.

Algunas veces se usa el término defectos extendidos para incluir defectos que no caen en la categoría de los defectos puntuales.

B) Defectos Lineales.

Son defectos puntuales en dos dimensiones, se considera que en la tercera dimensión el defecto es muy extenso.

C) Defectos Planares.

Considera que todas las capas en la estructura cristalina pueden ser defectuosas.

2.1.1.1.- tipos de Desordenes.

Se consideran cuatro tipos de desordenes en un cristal estequiométrico $M_a X_b$.

1.- Desorden de Frenkel.

Este se conoce cuando se tiene igual número de vacantes en la red, que los que hay intersticialmente. (Fig. 3).

2.- Desorden de Schottky.

Es cuando se tiene igual número de sitios vacantes del catión y anión en la red. Está restringido por simplicidad al caso donde las valencias absolutas de catión y anión son iguales. (Fig. 4).

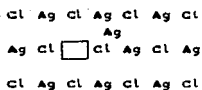


Fig. 3
Desorden de
Frenkel.

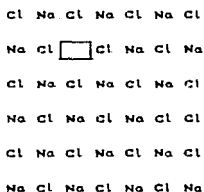


Fig. 4
Desorden de
Schottky.

3.- Desorden Antiestructura.

Es el desorden sustitucional en el cual, átomos de tipo *M* ocupan sitios de *X* y átomos *X* ocupan sitios de *M*. (*Fig. 5*).

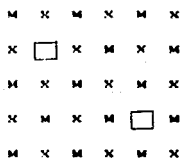


Fig. 5
Desorden antiestructura.

4.- Desorden en el que existe igual número de cationes y aniones intersticiales.

La ocurrencia de uno, no excluye la existencia del otro.

Lo anteriormente tratado es para compuestos M_aX_b que como tal están relacionados por un número entero (a y b) y pequeño; pero existen muchos compuestos que son estables sobre un intervalo de composición. Así en M_aX_b , a y b cubren un intervalo de valores, en este caso los cuatro tipos de defectos pueden no necesariamente estar presentes.

El criterio importante que se debe cumplir es la neutralidad de carga, así la formación de un defecto cargado de un signo debe ser balanceado por defectos de signo opuesto. Estos se consideran defectos electrónicos primarios.

Dentro de los defectos electrónicos, se debe atender al exceso de electrones presentes en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia [Ver sección 4.0] (esto es importante solo para los no metales, aislantes y semiconductores); en los cuales la banda de valencia queda separada de la de conducción por una brecha de energía prohibida.

Además de los defectos atómicos presentes, al incrementar la temperatura, se moverán electrones a la banda de conducción y así crecerá un exceso de electrones, en esa banda; por esto es llamado defecto electrónico.

3.- Clasificación de Materiales Sólidos.
(12,13,18,36,44).

Viendo así la importancia de la materia en estado sólido, para su estudio se clasifica en :

- a) Aislantes (dieléctricos).
- b) Semiconductores.
- c) Conductores (metales).
- d) Superconductores.

Hablando en el área de la electrónica, los materiales antes mencionados se clasificaron así de acuerdo a su resistividad (Tabla 1), que es la resistencia presentada por un material al paso de la corriente eléctrica entre las caras opuestas de un cubo unitario del material y que normalmente se expresa en ohm-cm .

Operacionalmente, la diferencia más importante es el orden de magnitud de la conductividad eléctrica, que es la capacidad de cada material para conducir la corriente eléctrica (Tabla 1), expresada en S (siemens) que en el sistema internacional es $(ohm)^{-1}$.

Tabla No. 1

Valores de Resistividad y Conductividad a Temp. Ambiente.

Materiales	Resistividad ($\Omega\text{-cm}$)	Conductividad (S)
Aislantes	$10^{10} - 10^{29}$	$10^{-14} - 10^{-22}$
Semiconductores	$10^{-4} - 10^{10}$	$10^2 - 10^{-9}$
Conductores	$10^{-6} - 10^{-4}$	$10^4 - 10^6$
Superconductores	0	∞

*Estos resultados son en condiciones ideales para superconductores. (Ver sección 5.1.1 de este capítulo)

Como era de esperarse, en la tabla anterior, mientras que la resistividad disminuye desde aislantes hasta superconductores, la conductividad aumenta.

Aunque no todos los tipos que contienen resistividades comprendidas en esta gama son semiconductores; por ejemplo, las resistividades de los malos conductores, tales como las láminas metálicas delgadas con capas superficiales de óxido, o algunos lingotes de metales policristalinos, en los que los cristales individuales están separados por bordes de granos con gran resistencia, permanecen dentro de esta gama.

Los metales conducen muy bien la corriente eléctrica, por el contrario, los aislantes no lo hacen.

Estos pueden constar de pequeñas moléculas aisladas (como el triyoduro de fósforo) en las cuales, las energías necesarias para ionizar el electrón de una molécula y transferirlo a una segunda, es demasiado grande como para que se lleve a cabo en condiciones de potenciales ordinarios. Por último, los sólidos que contienen iones covalentes, como el diamante y el cuarzo, por lo general son buenos aislantes.

El tercer tipo de sólidos comprende el grupo conocido como **semiconductores**. Estos son elementos con propiedades intermedias entre los metales y los no metales, como el silicio y el germanio, o compuestos entre estos elementos, como el arseniuro de galio, de diversas estructuras no estequiométricas o con defectos. Sus propiedades eléctricas van desde conducción hasta no conducción.

Se debe tomar en cuenta la temperatura para poder colocar un material dentro de alguna de las clasificaciones anteriores, debido a que existen materiales que a temperatura ambiente son verdaderos aislantes, pero al aumentar ésta, se comportan como conductores, este es el caso de los semiconductores. Así surgió la necesidad de hacer una clasificación que relacionara la resistencia y la temperatura.

Para saber si un material es conductor, debe existir una relación lineal de la resistividad con la temperatura de acuerdo a la siguiente proporcionalidad:

$$\rho = \rho_0 \frac{T}{T_0} \quad \dots \text{Ecuación No. 1}$$

En donde ρ_0 es la resistividad del metal a la temperatura T_0 (273°K) y ρ la resistividad del material a la temperatura T (temperatura requerida); esta relación muestra el aumento de de resistividad con el aumento de temperatura. En los aislantes, sucede lo contrario, según esta relación, al aumentar la temperatura puede ser que disminuya la resistividad a tal grado que pueda llegar a conducir la corriente; pero aclarando que en todos los casos, el material modifica su estructura para poder conducir una mínima parte de corriente, como es el caso de la madera, que al aplicarle la temperatura se nota un pequeño cambio en la resistividad, sólo que para esto, la madera se está convirtiendo en carbón.

En el caso de los semiconductores, la relación entre resistividad y temperatura es la siguiente:

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{f}{T} \quad \dots \text{Ecuación No. 2}$$

En donde ρ_0 y f son constantes; T es la temperatura en °K. Como se observa en esta Ecuación No. 2, en los semiconductores la resistividad disminuye con el aumento de temperatura.

Para el caso de los materiales superconductores, sus propiedades, se tratan en la Sección 5.1.1 de este capítulo.

4.- Teoría de Bandas. (51,18,31)

Segun la mecánica cuántica, para un átomo aislado, existen niveles de energía permitidos en los que pueden encontrarse los electrones, así como zonas prohibidas donde no pueden existir. Usando así el modelo del orbital molecular, cuando interaccionan dos átomos, se formarán dos orbitales moleculares con energía diferente a la de los orbitales originales. (Fig. 6).

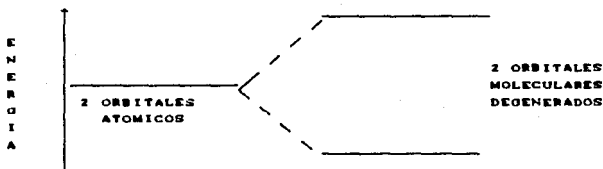


Fig. 6

Niveles de energía para la interacción de dos átomos.

De forma similar, cuando se tiene un gran número de átomos interaccionando, el número de niveles energéticos debe conservarse. Si el número de átomos aumenta de tal forma que estén presentes 10^{23} , se formarán 10^{23} orbitales deslocalizados y el espaciamiento entre los niveles energéticos será del orden de 10^{-23} eV., una magnitud tan pequeña que los estados energéticos individuales no pueden

distinguirse experimentalmente. Así, a estos niveles se les trata como niveles discretos y se considera que forman un continuo; una banda energética. (Fig. 7).

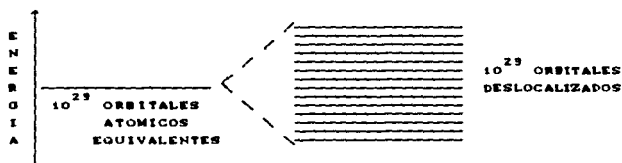


Fig. 7

Niveles de energía para la interacción de 10^{23} átomos.

Los electrones, en un átomo que se encuentra en niveles llenos, están sólidamente ligados con el núcleo y no participan en reacciones químicas, ni en la electroconductividad. Las funciones anteriores las realizan los electrones de los niveles no llenos, los más alejados del núcleo, los que están débilmente ligados a él, es decir, los electrones del nivel de valencia

Sobre el nivel de valencia existe un nivel de mayor energía, el llamado nivel de excitación o de conducción, al que pasan los electrones cuando han recibido la energía suficiente para hacerlo.

Si siguiendo el modelo del orbital molecular solamente para los dos últimos niveles de los átomos contenidos en un cristal, esto es, con los orbitales atómicos de valencia y conducción, se formará una banda de valencia y una banda de conducción, como se muestra en la Fig. 8.

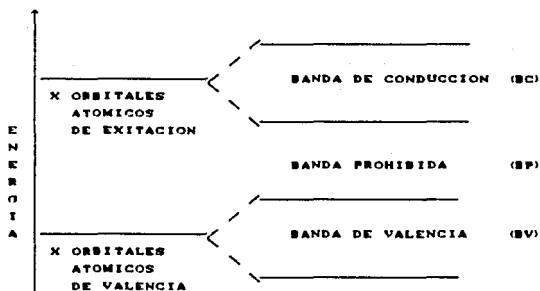


Fig. 8.

Cabe mencionar que la anchura de la banda no depende del número de átomos en el cristal. Al aumentar el número de átomos, aumenta el número de niveles energéticos de la banda, provocando que ésta se vuelva más compacta. La separación entre las bandas depende de la diferencia energética de los orbitales puros y de la distancia interatómica.

5.0.- Conductividad Eléctrica.

Cuando se aplica un campo eléctrico a un sólido, los electrones son acelerados. Estos pierden o disminuyen su energía cinética por colisiones con los átomos de la red.

La corriente que resulta es proporcional a la velocidad promedio de los electrones, la que está determinada por la intensidad del campo eléctrico aplicado y por la frecuencia de las colisiones. Solamente los electrones cuya energía está próxima a la superficie de Fermi pueden ser acelerados, ya que los demás ocupan estados que están rodeados por otros llenos y no pueden ser acelerados (cambiar de estado) por el Principio de Pauli. Si la banda de valencia está llena y no se superpone por bandas vacías, la falta de estados adyacentes vacíos limita severamente la conducción como en los aislantes y semiconductores. De esta manera, la Teoría de Bandas se aplica a la conductividad eléctrica que se produce en los tres tipos de sólidos: conductores, aislantes y semiconductores.

5.1.- Conductividad en Conductores, Aislantes y Semiconductores.

En un metal se produce la conducción debido a que los electrones de conducción llenan parcialmente la banda de valencia (BV) (Fig. 9 (a)) o ésta se superpone con una banda de conducción (BC) (Fig. 9 (b)) completando así los niveles de energía permitidos hasta un cierto nivel máximo. Por encima de estos límites existen niveles permitidos (Banda de conducción), pero salvo por unos pocos electrones excitados térmicamente, estos niveles no están ocupados. Sin embargo para que exista el proceso de conducción es esencial la existencia de estos niveles vacíos.

Suponiendo, por ejemplo, que en una sustancia hay una banda de niveles permitidos completamente llena de electrones, y que por encima de ella existe una banda de energía en la que no hay niveles permitidos. En tal sustancia no pasa corriente alguna cuando se aplica un campo exterior. Para que los electrones puedan ser acelerados por el campo exterior y contribuyan a la conducción, deben ser capaces de pasar a niveles de energía más altos (Banda de Valencia). Pero como todos los niveles están ocupados, y en cada estado no puede haber más que un solo electrón (contando como estados diferentes los de dos electrones con spin opuesto), el único proceso permitido es un intercambio entre dos electrones situados en estados diferentes. Este proceso no hace cambiar la cantidad de movimiento total del sistema de

de electrones y, por consiguiente, no da lugar a conducciones. Además, no existe una superposición entre la banda de valencia y la de conducción. Una sustancia de este tipo debe ser clasificada como aislante. En efecto, los aislantes se caracterizan por una banda de energía prohibida (BP) de grandes dimensiones entre la banda de valencia y la de conducción (Fig. 9 (c)). El diamante sirve como ejemplo de aislador, pues se ha encontrado que su banda de energía prohibida es de 7e.V., aproximadamente.

Muchos sólidos presentan una conductividad muy débil a temperaturas bajas, pero aumenta al incrementarse la temperatura, este será un material semiconductor, el cual se diferencia en que existe otra banda de niveles de energía permitidos que normalmente están desocupados; esta banda está separada de la banda inferior ocupada por una región en la que normalmente no hay estados electrónicos permitidos (BP). O sea que en este caso, la banda de energía prohibida (BP) es mucho más angosta que en el caso de los aislantes. En la Fig. 9 (d) se representan estas situaciones.

Así pues, las bandas de energía prohibidas en el Silicio y el Germanio que son dos semiconductores típicos, son 1.1 y 0.72 eV. respectivamente. A 300°K, la energía térmica de los electrones en la banda de valencia es demasiado baja para permitir que estos electrones crucen la banda de energía prohibida. Así, el silicio y el germanio tendrán conductividad muy bajas a estas temperaturas.

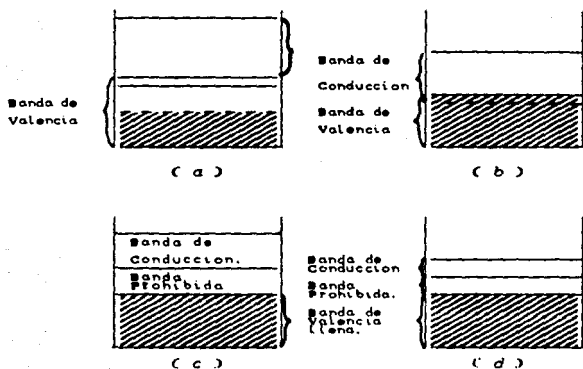


Fig. 9

Bandas de energía para : a) la superposición entre una banda de valencia parcialmente llena y una de conducción; b) la superposición entre una banda de valencia llena y una banda de conducción; c) separación entre la banda de valencia llena y la de conducción, por medio de una banda de energía prohibida en un aislador; y d) la separación entre la banda de valencia llena y la de conducción, mediante una banda de energía prohibida, en un semiconductor.

Conforme se eleva la temperatura y con ello la energía térmica de los electrones, se tendrán algunos electrones de valencia que podrán vencer la banda de energía prohibida y llegar a la conducción. Así, cuando se aplica un campo eléctrico, estos pocos electrones quedan libres para fluir por el cristal. Por consiguiente, el cristal de silicio y germanio manifestará una conductancia eléctrica limitada a temperaturas altas. Si se incrementan todavía más las temperaturas, aumentará el número de electrones y el resultado de esto será una mayor conducción eléctrica. Se puede afirmar que este tipo de conducción se debe al movimiento de los vacíos o "huecos", bajo la influencia de un campo eléctrico. (1)

Por otro lado, en un material semiconductor, el movimiento de sus portadores de carga, ya sean electrones o huecos, no está gobernado únicamente por las fuerzas externas aplicadas sino también por las fuerzas producidas por el potencial de los átomos del sólido, lo cual hace necesario, para simplificar su estudio, el empleo de una masa diferente a su masa real, a la que se denomina "masa efectiva".

Como se mencionó anteriormente, considerando las propiedades eléctricas de un cristal, estas quedan determinadas por la diferencia de energía de las bandas de valencia y de conducción, por lo que en el diagrama de bandas mostrado en la Fig. 10 se representa la variación de la energía en función de la distancia interatómica. Conforme disminuye la distancia interatómica, los átomos se acercan y

se produce una ampliación de las bandas, lo cual llega a distinguir dos zonas: una en la cual las bandas se superponen y otra en la cual las bandas se distinguen perfectamente.

La distancia interatómica de los materiales conductores queda dentro de la zona en donde las bandas de conducción y de valencia son indistinguibles energéticamente. La banda de valencia para los conductores puede estar parcialmente llena como en el caso del sodio, o totalmente llena, como en el caso del magnesio. La alta conductividad de estos metales se explica en base a la gran cantidad de niveles energéticos de que disponen los electrones para la sobreposición de las bandas, y que les permite moverse libremente bajo la aplicación de un campo eléctrico.

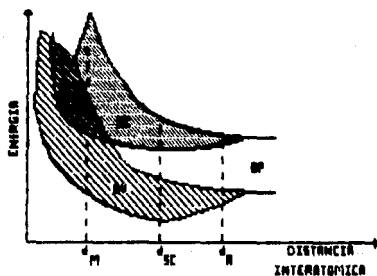


Fig. 10

Diagrama de bandas que muestra la distancia interatómica para un metal (d_M), para un semiconductor (d_{SC}) y para un aislante (d_A).

En el caso de un aislante la banda de valencia está totalmente llena, la distancia interatómica es muy grande y no hay sobreposición de bandas. Por lo tanto la banda prohibida para los electrones es tan grande que la energía requerida para excitarlos de la banda de valencia a la de conducción resulta mayor que la energía de fusión del material.

Los semiconductores al igual que los aislantes, se caracterizan por tener una banda de valencia llena, sin embargo la distancia interatómica es tal, que sólo se presenta una pequeña zona prohibida entre las bandas de valencia y conducción (0.5 a 3.5 eV.). Al aplicar la energía suficiente para que los electrones de la banda de valencia sean promovidos a la banda de conducción, es posible que los electrones puedan fluir libremente por la banda de conducción bajo la influencia de un campo eléctrico.

5.1.1.- Conductividad en Superconductores. (31,32)

En 1986, un descubrimiento excitante hecho por dos científicos, tuvo mucho impacto en la comunidad científica, la síntesis de nuevos materiales de alta temperatura que pueden conducir electricidad sin pérdida de energía.

Estos nuevos materiales prometen revolucionar la transmisión de la potencia eléctrica en todas sus áreas como son: transportación, electrónica, computación, medicina y ciencia.

Modelos Hipotéticos.

Para entender como funcionan los superconductores, es conveniente estudiar primero los no-superconductores. Los electrones en un conductor ordinario se mueven como respuesta a un campo eléctrico que es creado cuando se aplica voltaje externo al metal. En el modelo de un conductor ordinario, se representan generalmente los átomos como núcleos fijos con electrones que están esencialmente libres y recorren el metal porque la banda de energía más alta no está completamente llena. Sin embargo, los electrones no están verdaderamente "libres" porque ellos corren dentro de fonones (vibraciones del núcleo). Además existen colisiones que causan la resistencia de los metales al flujo de la corriente y aumenta el calor cuando la electricidad pasa a través de él.

Un superconductor es un material que a cierta temperatura puede conducir una corriente eléctrica sin la resistencia que genera el calor. A pesar de que en 1911 se descubrieron por primera vez los superconductores por Heike Kamerlingh (30,32), la primera teoría para explicar la superconductividad fue propuesta en 1957 por tres científicos americanos; J. Bardeen, L. Cooper y J.R. Schrieffer; dos electrones pueden experimentar una fuerza de atracción que conduce hacia la superconductividad por debajo de una

temperatura dada (temperatura crítica T_c). Esta atracción es posible hacerla si un ión cargado positivamente "sobre-apantalla" la repulsión normal entre los electrones. Cuando un electrón se mueve dentro de la estructura electrónica, atrae iones positivos al pasar por estos. Sin embargo cuando el electrón se escapa, los iones, que son mucho más pesados y mucho más lentos, no regresan inmediatamente a su posición inicial. Localmente, un exceso de cargas positivas atraen un segundo electrón con el cual forma un par con el primero.

La superconductividad resulta de que el par de electrones ya no se comportan como electrones individuales. Los electrones normales obedecen el Principio de Exclusión de Pauli, que dice que para un estado determinado no pueden existir dos electrones con el mismo estado mecánico cuántico; las funciones de onda de los electrones no se entrecruzan. Sin embargo, en un superconductor con saltos de pares de electrones, las funciones de onda de los pares se entrecruzan considerablemente. Como resultado, todos los pares en un superconductor se comportan más bien como una sola unidad; estos se mueven como uno. Algunas colisiones todavía tienen lugar, pero no tienen suficiente energía para romper los pares de electrones ni la naturaleza de sobreposición natural de las funciones de onda del electrón. La sobreposición elimina la resistencia y como resultado no se pierde energía a través del calor.

Aunque hay todavía muchos electrones que no están en un estado de superconductividad, (esto es, no apareados) no producen calor porque son "eliminados" del proceso conductivo por los electrones apareados que corresponden al estado superconductor. Este proceso es similar al paso de la corriente eléctrica a través de un circuito en paralelo conteniendo un resistor con resistencia finita y un resistor con resistencia cero; la corriente siempre tenderá a fluir por la resistencia cero, "eliminando" el paso de corriente por el resistor finito.

El modelo anterior, predice que los materiales que normalmente no se consideran como buenos conductores pueden llegar a ser buenos superconductores. Un aspecto importante de la hipótesis es que los electrones deben ser capaces de formar pares enlazados. En los superconductores conocidos antes de 1936, los electrones formaron estos pares enlazados solo con la ayuda de una interacción con iones, haciendo que los materiales fabricados con fuertes atracciones entre electrón-ión, fueran buenos candidatos; los mismos materiales que se había pensado que eran malos conductores. Esto condujo a Johannes Georg Bednorz y Karl Alex Müller a realizar estudios en materiales cerámicos, los cuales normalmente se usaron como aislantes.

En una interesante alteración de hechos, ahora aparece que la superconductividad de nuevos superconductores de alta temperatura (93 K o más) no es causada de ninguna manera por la interacción electrón - ión (fonón). La última teoría propuesta por algunos científicos , es que la superconductividad es el resultado de el apareamiento mediante el spin : la interacción entre espines provoca el apareamiento de electrones, no la interacción con los iones. (47)

Actualmente, algunos científicos están trabajando con superconductores cerámicos hechos de bismuto y de talio. Sin embargo, estos materiales presentan un comportamiento extraño cuando se exponen a un campo magnético. Esto parece que se debe a que su temperatura crítica decrece y su estructura de malla se funde.

Aplicaciones.

Una característica importante de los superconductores de alta temperatura es su capacidad para poder ser enfriados con nitrógeno líquido ($T^{\circ} > T^{\circ}$ nitrógeno, -196°C) cuyo costo es mucho más bajo comparado con el helio líquido que es bastante más caro.

Este argumento económico sugiere que los superconductores enfriados con nitrógeno pueden ser útiles en la industria electrónica, de transporte, medicina e investigación. (23)

5.2.- Puente de Wheatstone.

Los métodos para medir la conductividad son los mismos que para medir la resistencia, y el puente de Wheatstone es el más adecuado para ello, su diagrama esquemático se observa en la Fig. 22.

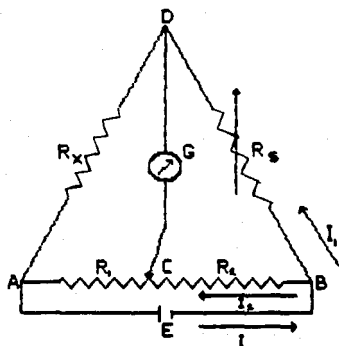


Fig. 22

Principio de corriente directa del puente de Wheatstone.

La resistencia R_x , que se busca, se coloca en una rama del puente, y una resistencia variable conocida, R_s , en la otra. AB es un alambre variable uniforme de deslizamiento sobre el que se mueve el punto de contacto C. Para balancear

el puente se mueve el cursor a lo largo de esta resistencia hasta que no hay paso de corriente de la batería a través del galvanómetro G. Al alcanzar esta situación, se leen los valores de las resistencias R_x , la que corresponde desde A a C, R_1 y R_2 que corresponden a CB, con lo cual se calcula el valor de R_x teniendo en cuenta las siguientes consideraciones.

Cuando la corriente I de la batería, alcanza el punto B, se divide en dos caminos paralelos según las intensidades I_1 e I_2 . Estas producen una caída de potencial a lo largo de la resistencia que atraviesan.

El propósito de balancear el puente es encontrar un punto a lo largo de AB, esto es C, tal que la caída de potencial desde B a C son iguales a la de B a D. Cuando se encuentra este punto, D y C se localizan en el potencial y no hay ningún flujo de corriente por la rama que contiene el galvanómetro. La condición de balance es entonces:

$$R_x I_1 = R_2 I_2 \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 3}$$

Pero, cuando estas caídas de potencial IR son iguales, las de DA y CA deben serlo también, de ahí que:

$$R_x I_2 = R_1 I_2 \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 4}$$

Al dividir ahora la Ecuación 4 por la Ecuación 3 resulta:

$$\frac{R_x}{R_e} = \frac{R_1}{R_2} \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 5}$$

y por lo tanto:

$$R_x = R_e * (R_1 / R_2) \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 6.}$$

Sabiendo que la resistencia de un conductor al paso de la corriente se puede determinar mediante la ley de Ohm, se acostumbra en vez de hablar de resistencia, hacerlo de conductancia, que es simplemente el recíproco de la resistencia eléctrica (42).

También es sabido que la resistencia de un conductor cualquiera es directamente proporcional a su longitud e inversamente al área de su sección transversal, esto es:

$$R = \rho * (l / A) \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 7}$$

donde R es la resistencia en ohms(Ω); l la longitud en (cm), A el área en cm^2 y ρ la resistencia específica cuyo valor depende de las características y naturaleza del conductor. Así, de la ecuación anterior se deduce que la expresión de la conductancia es:

$$L = (1/R) = (1/\rho) * (A/l) = L_e * (A/l) \dots \text{Ecuación No. 8}$$

donde $L_s = (l/\rho)$ es la conductancia específica del conductor. Esta cantidad puede considerarse como la de un cubo de 1cm de arista de cierto material, y se expresa en recíprocos de ohms (σ) que son los siemens (S).

Aunque el principio del puente de Wheaststone es el mismo en diferentes casos, se han introducido diversas modificaciones en la técnica, para la determinación tanto de la resistencia como de la conductividad.

5.3.- Movilidad de Carga. (2, 9, 13, 18)

Si se toma un sólido cualquiera (cobre, hierro, etc.) a cuyos extremos se conecta una batería eléctrica que produce, a lo largo del circuito, una corriente I (amper) con una magnitud de :

$$I = \frac{V}{R} \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 9}$$

Donde V es el voltaje de la batería (volts) y R la resistencia del sólido (ohms). La sustitución de un sólido por otro manteniendo el voltaje constante, producirá una corriente I distinta, debido a que la resistencia eléctrica es proporcional a la resistividad y por tanto varía de un sólido a otro, de acuerdo con la expresión:

$$R = (\rho \times l) / A \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 10}$$

donde ρ es la resistividad de la muestra, l la longitud y A el área de su sección.

La corriente es un fenómeno macroscópico resultante del transporte de cargas eléctricas por un alto número de portadores que pueden ser, según el caso, electrones o huecos. Existe una relación íntima entre la resistividad eléctrica y el número de portadores que participan en el proceso de conducción.

La resistividad eléctrica se define como:

$$\rho = l / (\eta e \mu) \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 11.}$$

donde η es la concentración de electrones (número de electrones/cm³) en el sólido, e la carga eléctrica de un electrón y μ la movilidad, o sea la velocidad V de un electrón por unidad de campo eléctrico aplicado. Las unidades de movilidad se expresan en cm²/ voltio-seg. El campo eléctrico F se define a su vez por:

$$F = V / l \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 12.}$$

Combinando todas las ecuaciones mencionadas (Ecuaciones No. 10, 11 y 12), se ve que resulta:

$$j = (I/A) = \eta e \mu F = \eta e v \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 13.}$$

donde j , I , F y v representan cantidades vectoriales.

Esto indica que en los sólidos la densidad de corriente es proporcional a la concentración de electrones n y que cuando la resistividad es más alta, menor es el número de electrones que participan en la conductividad.

La disminución observada de la conductividad de los metales con la temperatura, fue explicada en términos de un descenso de la movilidad electrónica, que aparece con el incremento en la ruptura de la dispersión de la red cristalina ocurrida a altas temperaturas.

Para un semiconductor, la ecuación:

$$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_h \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 14.}$$

relaciona la conductividad con la concentración de carga (n , p) y la movilidad de huecos (μ_h) y electrones (μ_e). El tipo de curva de la variación de la conductividad con la temperatura cuando es observada experimentalmente en semiconductores se muestra en la Figura 12, para algunos ejemplos de germanio tipo n.

Como se ve en la Figura 12, los cambios en la región intrínseca están dominados por el incremento exponencial de la concentración de carga con la temperatura. La influencia de la movilidad de carga es, sin embargo aparente en el rango extrínseco donde la caída en la movilidad con un aumento en la temperatura, acoplada a una constante de concentración de carga, esencialmente explica por qué la conductividad observada decrece con la temperatura.

Hay un número de diferentes mecanismos de dispersión, los cuales influyen en las movilidades observadas en electrones y huecos de semiconductores. Se pudo con dificultad explicar detalladamente las variaciones observadas de la movilidad con la temperatura y el contenido de impureza de prueba de las muestras. El mecanismo dominante de diferentes muestras puras es la dispersión de la red de fonones (la energía de vibración de red de onda elástica está cuantificada, un cuanto de energía en una onda elástica recibe el nombre de fonón, en analogía con el fotón que, es el cuanto de energía en una onda electromagnética (40) y, asumiendo la constante de energía global de superficie para el semiconductor, una variación de la movilidad de acuerdo a T^{-4} se podría decir que se encuentra asociada. Esta dependencia es observada para muestras casi intrínsecas de germanio (Figura 13).

Pero se encontraron desviaciones de esta relación en muchos semiconductores. Esto fue atribuido a desviaciones en las bandas de energía global y a la dispersión por ramas de fonones ópticos. La dispersión de vida a donadores ionizados o aceptores es más pronunciada cuando la velocidad de la carga libre es baja, a fin de que sea observada a bajas temperaturas cuando la dispersión de la red es al mismo tiempo menos importante. La dispersión de impurezas ionizadas fue investigada por Cowell y Weisskopf usando la fórmula clásica de dispersión de Rutherford; resultando una dependencia de dispersión de acuerdo a $T^{3/2}$.

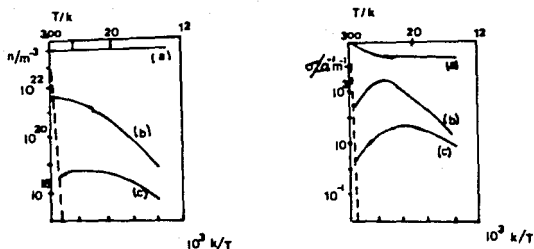


Fig. 12

Dependencia de A) la concentración de carga y B) la conductividad en muestras tipo n de Ge. Correspondiendo los pares de curvas a), b) y c) a tres muestras que contienen diferentes contenidos de impurezas.

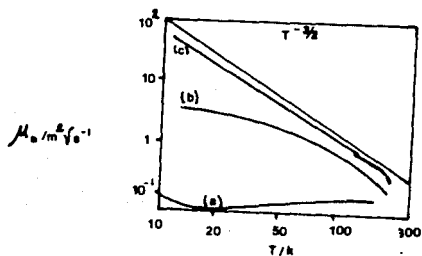


Fig. 13

Dependencia con la temperatura de movilidad de muestras de Ge tipo n. Las tres muestras corresponden a las comparadas en la Fig. 12.

A muy bajas temperaturas, sin embargo, los donadores y aceptores no son ionizados ni dispersados por los átomos neutros de las impurezas. Por otro lado, la conductividad eléctrica de una sustancia puede ser metálica o electrolítica, y según su clase, puede circunstancialmente dar información sobre la forma de enlaces existentes entre sus átomos. Para ello se debe distinguir la conductividad de los líquidos de las sustancias sólidas, pues en estas últimas la clase de conductividad depende, además, de factores relacionados con su estado de orientación, que en la fusión carecen de importancia. Las sustancias cristalinas pueden poseer conductividad electrónica, o electrolítica, o bien ser aisladoras. La conductividad eléctrica producida por los electrones puede ser típicamente metálica, en cuyo caso disminuye al aumentar la temperatura, o puede corresponder al tipo de conductividad de los semiconductores que es directamente proporcional a dicho aumento.

En los cristales, la presencia o falta de conductividad no es prueba de una forma especial de enlace. Los cristales formados por iones, de las sales heteropolares, por ejemplo, de los haluros alcalinos, lo mismo que en los enlaces con cristales con enlace atómico homopolar, son generalmente excelentes aislantes.

Cuando los cristales poseen una conductividad electrolítica elevada, esta debe atribuirse a defectos reticulares.

Existen cristales en los cuales el incumplimiento de las leyes de Faraday muestra que, aparte de la conductividad electrolítica, tiene lugar simultáneamente una conductividad metálica; la proporción de ambas clases de conductividad es modificada por la temperatura. En consecuencia, es muy posible que una sustancia cristalina, en un sector de temperatura dado, sólo posea prácticamente conductividad electrolítica, y en otro, sólo posea conductividad metálica. Este fenómeno se presenta en una de las tres modificaciones del ioduro de cobre (I), la cual, por debajo de los 240°C , solo poseen conductividad metálica, y por encima de los 390°C , tan solo conductividad electrolítica. El sulfuro de plata también es un conductor mixto que a los 0°C solo conduce electrolíticamente y al aumentar la temperatura y la densidad de corriente se convierte parcialmente en conductor electrolítico, hasta que a la temperatura de 179°C en la que se efectúa la transformación en sulfuro, se alcanza aproximadamente la proporción de 21% de conductividad electrónica; y 79% de conductividad iónica.

La existencia de la conductividad metálica indica la presencia de electrones móviles, como en los metales, señalando con ello la existencia de una especie de enlace que por lo menos se habrá estrechamente relacionada con el enlace metálico. Pero inversamente, la existencia de conductividad electrolítica no se puede considerar como prueba de la presencia de un enlace iónico propiamente dicho, pues todos los demás ensayos demuestran que los haluros de

plata, por ejemplo, debido a la mayor deformabilidad del ión plata no son compuestos tan estrictamente heteropolares como los haluros alcalinos, los cuales en estado cristalino casi no presentan conductividad.

6.- Clasificación de Semiconductores.

Los materiales con características semiconductoras, pueden ser clasificadas desde diferentes puntos de vista. Uno de ellos puede ser por su estructura química como se observa a continuación en la *Tabla No. 2.*

En cambio, considerando el tipo de portadores que intervienen en el proceso de conducción, los semiconductores pueden dividirse en dos grupos:

- a) Iónicos.
- b) Electrónicos.

En el primer caso, la corriente se desplaza debido al transporte de iones, pero por su estabilidad son poco empleados.

En los semiconductores electrónicos, los portadores son los electrones (de carga negativa) y los huecos (de carga positiva). En realidad los huecos no existen como partículas físicas, son ausencia de electrones . (32). (Ver sección 6.r).

Tabla No. 2

Nombre	Fórmula	Clasificación.
Germanio	Ge	Elementos
Silicio	Si	
Selenio	Se	
Estaño	Sn	
Arseniuro de galio	GaAs	Compuestos Intermetálicos.
Antimoniuro de aluminio	AlSb	
Antimoniuro de indio	InSb	
Oxido cuproso	Cu_2O	Oxidos
Oxido de zinc.	ZnO	
Oxido de magnesio	Mn_2O_3	Metálicos.
Dióxido de titanio	TiO_2	
Sulfuro de plomo	PbS	Sulfuros
Sulfuro de cadmio	CdS	
Seleniuro de cadmio	CdSe	
Telururo de bismuto.	Bi_2Te_3	Metálicos.
Ferrita ferrosa	$FeFe_2O_4$	Oxidos
Manganita de níquel	$NiMn_2O_4$	Metálicos.
Titanato de magnesio	$MgTi_2O_4$	Tipo Mineral
Antraceno	$C_{14}H_{10}$	Compuestos
Naftaleno	$C_{10}H_8$	Orgánicos.

6.1.- Semiconductores Intrínsecos.

Semiconductores Extrínsecos. (1)

Los semiconductores que se componen de átomos de un solo tipo (lo cual indica que la cantidad de electrones en la banda de valencia será exactamente la misma que la de huecos), por ejemplo el silicio y el germanio, y que dependen para su semiconductividad de electrones que se excitan térmicamente a través de la banda prohibida, se conocen con el nombre de intrínsecos. Esto es, los electrones se pueden excitar para atravesar la banda prohibida, empleando fotones de energía suficiente.

La conductividad inducida en esta forma se conoce como fotoconductividad. Es importante observar que la diferencia entre la conductividad de un metal y la de un semiconductor, se debe a la diferencia en la cantidad de electrones libres o en la conducción presente en cada uno de ellos.

Un segundo tipo de semiconductor es aquel cuya semiconductividad depende de la presencia de pequeñas cantidades de átomos de impurezas dentro del cristal que efectúa esta función, lo cual indica que no cumple con la igualdad indicada anteriormente. Estos semiconductores se denominan extrínsecos o de impurezas. Los átomos de impurezas vienen a ocupar lugares en la red del cristal que tenían otros átomos del mismo cristal. Por lo general, estos átomos se introducen agregando una cantidad conocida de impurezas

por fusión dejando luego que crezca el cristal. Otra forma de introducir las impurezas es difundiendo las en el cristal del semiconductor puro. Debe recalcar el hecho de que la cantidad de átomos de impurezas agregadas es extremadamente pequeña, casi siempre del orden de 10^{14} átomos de impurezas por cm^3 .

6.1.1.- Semiconductor extrínseco tipo n.

Semiconductor extrínseco tipo p. (1)

La presencia de átomos extraños, como impurezas, puede alterar el comportamiento del semiconductor de modo muy importante. Este efecto se puede entender mejor con la ayuda de la explicación de la Fig. 14 como ejemplo en el que se ilustra una dimensión planar bidimensional de la red cristalina tetrahédrica del silicio.

Cada línea comprendida entre los átomos del silicio representa un enlace de par de electrones. Introduciendo un átomo de impureza del grupo VA de la tabla periódica, es decir, fósforo, arsénico o antimonio, en lugar de uno de los átomos de silicio, la estructura resultante es la que aparece en la fase 14(c). Los elementos del grupo VA tienen como configuración electrónica externa $ns^2 np^3$ y por lo tanto, los átomos de estos elementos tienen un electrón más que el silicio. Así pues, al substituir un átomo de silicio del

crystal con uno de arsénico, solo cuatro de los cinco electrones de valencia del arsénico se usan para formar enlaces covalentes; el quinto electrón gira en las órbitas de Bohr, que se supone están muy alejadas del núcleo positivo de arsénico. En la Fig. 14(c) esta órbita se indica mediante un círculo punteado. Debido a la gran distancia que lo separa del núcleo, la fuerza de atracción ejercida sobre el electrón es baja y por tanto, el electrón está unido solo en forma ligera al núcleo del arsénico. Entonces se puede considerar que, básicamente, los átomos de impurezas del grupo VA le han donado un electrón al cristal semiconductor.

Parece ser que, puesto que estos electrones están unidos muy levemente en el cristal, se requerirá menos energía para impulsarlos hacia la banda de conducción del cristal de silicio. En un diagrama de bandas de energía, esto significa que los niveles energéticos que se producen gracias a estos electrones donados, serán superiores a los de la banda de valencia, pero un poco más bajos que los de la banda de conducción. Esto se muestra esquemáticamente en la Fig. 14(d) en el caso de los átomos donadores de arsénico en un cristal de silicio. Los niveles donadores están situados en este caso a solo 0.04 eV. por debajo de la banda de conducción. Estos niveles de energía donadores se representan mediante las líneas horizontales de trazos cortos para indicar que dichos niveles están localizados en ciertas direcciones en el cristal y no son continuos a todo lo largo de este, como las bandas de valencia y conducción.

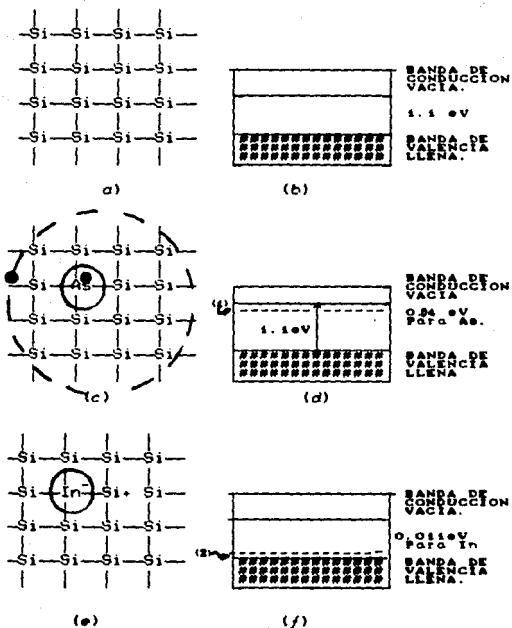


Fig. 14

- 1.- Niveles de energía donadores, que contiene electrones donados. 2.- Niveles de energía receptores, vacios

Por esta razón, los elementos del grupo VA se conocen como donadores. El cristal resultante se denomina semiconductor tipo n; esto significa el número de electrones es mayor que el de huecos.

Esta ubicación de los niveles donadores proviene del hecho de que los átomos donadores están ubicados en determinados puntos de la red de los cristales. Se puede ver que se necesitaría una menor cantidad de energía para promover los electrones de un nivel donador a una banda de conducción vacía, que la que se necesita para hacerlo con electrones de una banda de valencia llena a una de conducción. Por tanto, la semiconductividad aumentará enormemente, en comparación con un semiconductor intrínseco.

Semiconductor tipo p.

Tratando ahora otro tipo de átomos de impurezas, puede sustituirse, por ejemplo, un átomo de silicio del cristal con uno de los elementos del grupo IIIA, como son boro, aluminio, galio o indio. La estructura resultante es la que se muestra en un arreglo planar bidimensional en la Fig. 14(e) en el que se usa un átomo de indio como impureza.

Los elementos del grupo IIIA tienen la configuración de valencia externa $ns^2 np^1$. Así pues, cuando un átomo de silicio se substituye con uno de indio, solo se pueden formar tres enlaces completos de par de electrones entre el indio y los cuatro silicios más cercanos que le rodean. A fin de completar el cuarto par de electrones, al átomo de impureza

puede aceptar un electrón de uno de los átomos de silicio que lo circundan, Esta transferencia de un electrón da como resultado una carga negativa en el átomo de indio y una positiva en las cercanías del átomo de silicio, como se ve en la Fig. 14 (e). Ahora, se puede decir que existe un "hueco" que gira en las órbitas de Bohr, alrededor del ión negativo de indio. Las impurezas que dan origen a huecos al recibir electrones, se conocen como impurezas receptoras y el semiconductor se denomina tipo p, lo cual significa que el número de huecos es mayor que el de electrones.

También en este caso, la semiconductividad de los semiconductores tipo p se puede explicar de acuerdo a un diagrama de bandas de energía. El diagrama de bandas de energía para la impureza de indio en el silicio se muestra en la Fig. 14 (f).

Los niveles de energía producidos por los huecos positivos, se deben a la energía de enlace de estos últimos con el ión de impureza negativamente cargado, de la misma manera que se forman los niveles donadores de un electrón y una impureza donadora de carga positiva. Los niveles receptores se producen inmediatamente por encima de la banda de valencia llena. La gran proximidad de estos niveles vacíos de impurezas receptoras, permite que la promoción de electrones de valencia a estos niveles receptores sea relativamente fácil. Por tanto, esto explica, en parte, la mayor conductividad de los semiconductores tipo p, en comparación con los intrínsecos. La pérdida de electrones de

la banda de valencia origina vacíos o huecos en dicha banda. Cuando se aplica un campo eléctrico, los electrones de diferentes niveles de la banda de valencia pueden pasar a los huecos y contribuyen también a la semiconductividad neta. Cuando se dice que la conducción se debe al movimiento de estos huecos positivos en una dirección relativa al campo aplicado, en realidad se describe al movimiento de los electrones en dirección opuesta.

Esta nomenclatura se basa en que los electrones son negativos (n) y los huecos positivos (p).

Energéticamente puede explicarse lo que sucede cuando un semiconductor posee impurezas en su red, para un semiconductor tipo n: La impureza proporciona un nuevo nivel energético permitido (E_d , en la Fig. 15) dentro de la banda prohibida. Este nivel tiene una densidad electrónica alta y se encuentra cerca de la banda de conducción del semiconductor. Así, es posible promover un electrón a la banda de conducción, requiriéndose menor energía si se excita desde el nivel donador que si se extrae de la banda de valencia del semiconductor.

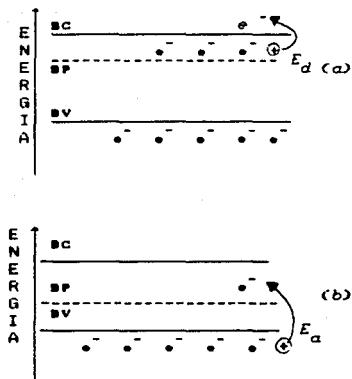


Fig. 15

Localización del nivel energético de la impureza

- a) para un semiconductor extrínseco tipo n;
- b) para un semiconductor extrínseco tipo p.

Si la impureza es aceptora, origina un nuevo nivel energético en la zona prohibida (E_a , en la Fig. 15), el cual se encuentra libre de electrones y cercano a la energía límite superior de la banda de valencia. Para originar huecos, basta proporcionar energía con una magnitud tal que el electrón pase al nivel aceptor y esta energía resulta menor que si se excitara a la banda de conducción (Fig. 15).

En ciertos casos, algún defecto en la red cristalina produce semiconductores extrínsecos. Cuando falta un átomo en la red (vacante reticular), esta vacante puede actuar como impureza aceptora; o por el contrario, si se tienen átomos ocluidos entre los átomos situados en sus posiciones normales (átomo intersticial), tales átomos pueden actuar como donadores de electrones. (31)

6.2.- Función de Distribución de Fermi-Dirac. (22)

La concentración de electrones y huecos depende, en ausencia de impurezasceptoras o donadoras, de dos factores:

- a) La situación relativa de las bandas y
- b) La energía suministrada al sistema.

El modelo que a continuación se presenta es válido tanto para excitación térmica como para excitación luminosa.

En un sólido, la distribución de los electrones en los diferentes niveles energéticos, esta gobernada por la estadística de Fermi-Dirac.

De esta estadística se obtiene la "Función de Distribución de Fermi-Dirac". Esta función, para un sistema de partículas de cierta clase, en equilibrio termodinámico y con fuerzas de interacción poco apreciables, permite conocer la probabilidad de que cierto nivel energético esté ocupado por un electrón, y ello está dado por la ecuación siguiente:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f) / Kt}} \quad \dots \text{Ecuación No. 15}$$

Donde $f(E)$ es dicha probabilidad; E es la energía del nivel del cual se requiere conocer la probabilidad; k es la constante de Boltzman; t es la temperatura absoluta y E_f es la energía del nivel de Fermi. (Potencial electroquímico de los electrones).

La función de distribución de Fermi-Dirac para un semiconductor intrínseco se observa en la Fig. 16 a); en el que la columna A muestra la probabilidad de ocupación de los diferentes niveles energéticos por un electrón (E), como una función de la energía de los niveles ($f(E)$). En la banda de conducción hay un gran número de niveles energéticos, la probabilidad de ocupación de estos estados es pequeño, y por lo tanto que habrá pocos electrones en la banda de conducción, por otra parte, también existen muchos estados energéticos en la banda de valencia, y la mayoría están ocupados por electrones, ya que la probabilidad de ocupación de dichos estados es cercana a la unidad. Así, en la banda de valencia habrá pocos niveles desocupados, es decir habrá pocos huecos.

La función de distribución de Fermi-Dirac es simétrica alrededor del nivel de Fermi. Como se observa en la Fig. 16 a) columna B, para el caso del semiconductor intrínseco, como el número de niveles energéticos es igual en la banda de valencia y en la banda de conducción y además se tiene la misma densidad de huecos que de electrones respectivamente, el nivel de Fermi estará localizado exactamente a la mitad de la banda prohibida. Aun aumentando la temperatura permanecerá ahí, pues el número de electrones en la banda de conducción y el número de huecos en la banda de valencia será siempre idéntico.

Para un semiconductor tipo n (Fig. 16 b) la concentración de electrones en la banda de conducción es mayor que la de huecos en la banda de valencia, entonces el nivel de Fermi se localiza más cercano a la banda de conducción. Para un semiconductor tipo p, el nivel de Fermi está más cerca de la banda de valencia ya que existen más electrones en ella. (Fig. 16 c).

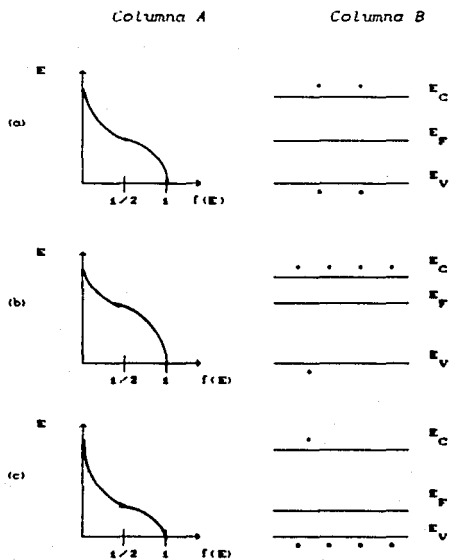


Fig. 16

Función de distribución de Fermi-Dirac. para
 a) Semiconductor intrínseco, b) tipo n y c) tipo p.

6.3. - Nivel de Fermi.

El nivel de Fermi (esto es, el nivel que posee la energía de Fermi), representa el potencial electroquímico de los electrones en el sólido, además cabe mencionar que para el nivel de Fermi, la probabilidad $f(E)$ de ocupación es exactamente un medio.

De la Ecuación No. 15 se observa que :

$$\lim_{T \rightarrow 0^{\circ}\text{C}} f(E) = 1 \quad \dots \quad E < E_f \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 16}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0^{\circ}\text{C}} f(E) = 0 \quad \dots \quad E > E_f \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 17}$$

Lo anterior significa que niveles con energías menores a la del nivel de Fermi tienen una probabilidad alta de encontrarse ocupados y que niveles con energía mayores suelen estar desocupados.

Si $f(E)$ es la probabilidad de que el nivel con energía E esté ocupado por electrones, entonces la probabilidad de que dicho nivel este ocupado por huecos es :

$$f_h(E) = 1 - f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_f)/kT}} \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 18}$$

Considerando que a la temperatura del cero absoluto $f(E)$ es cero en el nivel de conducción (E_C) y $f(E)$ igual a uno en el nivel de valencia (E_V), por lo tanto todos los electrones estarán en el nivel de valencia (E_V).

6.4.- Doblamiento de las bandas.

Si se considera a un electrón que se encuentra en equilibrio térmico, que no circula por él ninguna corriente ni se somete al efecto de un campo eléctrico o magnético, en estas condiciones, tanto las bandas como el nivel de Fermi se representan por líneas horizontales (Fig. 17 columna A), a esta situación se le denomina estado de banda horizontal. Un ejemplo de este caso sería un semiconductor en el vacío.

Suponiendo que el semiconductor está en contacto con otro material, ya sea un metal u otra solución electrolítica, se formará una doble capa. La doble capa consiste en cargas de signos opuestos acumuladas en la interfase. La ordenación estructural de la interfase denominada doble capa electrolítica, explica el comportamiento cinético de los procesos de electrodos. En el sistema semiconductor-electrolito también deben considerarse los dipolos orientados en la interfase. La separación de estas cargas y la orientación de los dipolos dan lugar a una diferencia de potencial llamada "potencial interno" o de Galvani; el cual

resulta al sumar el potencial generado por la separación de cargas (potencial de Volta) más el debido a la orientación de los dipolos (potencial de superficie).

En el caso de una intercara metal-electrolito, al aplicar una carga negativa al metal, los electrones fluyen libremente hacia la intercara concentrándose allí, si se supone que no hay transferencia de carga. En el caso de un semiconductor, la concentración de electrones es mucho más baja y el movimiento de estos es más restringido. Así, el semiconductor se comporta como un electrolito diluido donde la zona de carga, en vez de ser una estrecha región en la superficie, constituye una zona de varios \AA de carga difusa, denominada región de carga espacial.

En caso de haber transferencia de carga entre el semiconductor y el electrolito (o el metal), los niveles de Fermi de ambos materiales tenderán a igualarse. En el interior del semiconductor, esto es, fuera de la región de carga espacial, la posición relativa del nivel de Fermi respecto a las bandas de valencia y conducción, permanecerá inalterada. Sin embargo, en la región de carga espacial se producirá un doblamiento de las bandas (Fig. 17 Columna B) que representa el campo eléctrico ahí formado. Este doblamiento genera una barrera energética que se opone a la libre transferencia de carga, llamado Barrera de Schottky

A la izquierda en la columna A se representa la situación antes del contacto (potencial de banda horizontal) y en la columna B después del contacto, y alcanzarse el equilibrio ($E_f = E^o$).

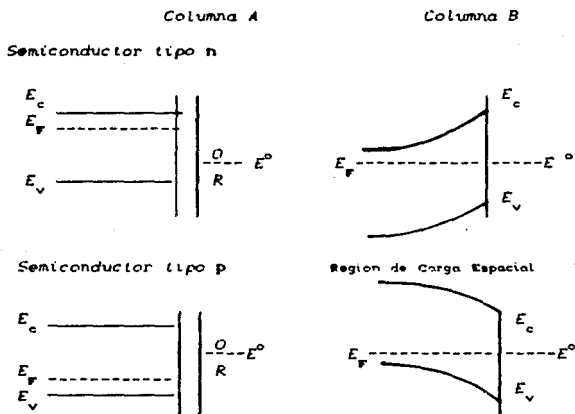


Fig. 17

Doblamiento de las bandas que representa el campo eléctrico generado al poner en contacto un semiconductor con una solución que contiene un par redox (O/R). Columna A antes de haber contacto (potencial de banda horizontal). Columna B después del contacto y alcanzarse el equilibrio $E_f = E^o$.

Al poner en contacto un semiconductor con un metal o electrolito, se puede generar algún caso como los siguientes:

- a) Formación de una región de acumulación: en la región de carga espacial aumenta la concentración de portadores mayoritarios respecto a la concentración en el interior del semiconductor.
- b) Formación de una capa de empobrecimiento: la concentración de portadores mayoritarios disminuye en la región de carga espacial.
- c) Formación de una región de inversión: Los portadores minoritarios se acumulan en la región de carga espacial, volviéndose mayoritarios e invirtiendo las características de el material.

El resultado neto es la creación de un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y la solución. Para un semiconductor tipo n, en general, el campo se formará en dirección del seno del semiconductor hacia la interfase.

6.5.- Oxidos de tipo p y de tipo n.

Difusión de óxidos. (28).

En los semiconductores de tipo p y n , como se vió anteriormente, se incluye a estos óxidos de los dos tipos respectivamente.

Así, para el caso del ZnO, el exceso de Zn puede acomodarse como intersticial en la red del óxido, lo que esquemáticamente se representa como en la Fig. 18.

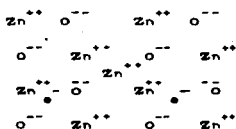


Fig. 18

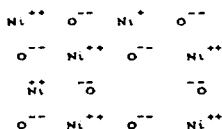


Fig. 19

Pero en el caso del NiO, los iones O²⁻ son demasiado grandes para acomodarse en sitios intersticiales, y la presencia de un exceso de oxígeno conduce a la formación de vacancias de Ni²⁺. Esto se representa esquemáticamente en la Fig. 19.

Durante el crecimiento del óxido, al formarse una nueva capa de óxido sobre NiO, el oxígeno absorbido toma electrones e iones Ni²⁺ del interior del cristal de NiO. De esta manera, el oxígeno que se incorpora a la red de óxido crea huecos en la red cristalina, o sea, produce vacancias de cationes en la red, y vacancias de electrones en el cristal.

Oxidos de este tipo conducen la electricidad por movimientos de huecos de electrones (portadores positivos) y son los llamados de tipo p. En todos los óxidos de este tipo la concentración de defectos, y por lo tanto, la conductividad aumenta al aumentar la presión de oxígeno.

El ZnO no estequiométrico conduce la electricidad por movimiento de electrones libres (portadores negativos) y la conductividad es del tipo n. Los óxidos de tipo n presentan una disminución en la conductividad eléctrica al aumentar la presión de oxígeno. Los óxidos de este tipo son: TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , etc.

De esta manera un óxido protector de la corrosión será más eficaz conforme menor sea el número de defectos iónicos que contenga y más difícil será su movimiento. Así por ejemplo, el FeO presenta una concentración de defectos muy grande, y su capacidad protectora a alta temperatura es pobre. En cambio el NiO tiene pocos defectos, y el Cr_2O_3 y el Al_2O_3 son muy buenos protectores de la corrosión debido a su pequeño contenido de defectos.

6.6.- Portadores Mayoritarios y

Portadores Minoritarios. (48, 51)

Se debe hacer notar que el carácter extrínseco de un semiconductor no siempre se debe a la adición de impurezas.

En la práctica cualquier semiconductor presentará impurezas tanto de donadores como de aceptores, pero por lo general, predominará alguna de ellas. La densidad de portadores de carga es la diferencia entre un semiconductor tipo n y uno tipo p. En ambos casos, uno de los dos tipos de portadores está en mayor proporción.

Los portadores de carga que se encuentran en mayor proporción ya sean electrones o huecos, se llaman "portadores mayoritarios" y aquellos que se encuentran en menor proporción reciben el nombre de "portadores minoritarios".

Así, para un semiconductor tipo n los portadores mayoritarios son los electrones y los huecos serán portadores minoritarios; mientras que para un semiconductor tipo p son los huecos los portadores mayoritarios.

7.0.- Características de los Semiconductores.

7.1.- Resistividad. (36,51).

Los semiconductores tienen un coeficiente de temperatura negativo a diferencia de los metales que es positivo. Esto se debe a que al aumentar la temperatura de un semiconductor, aumenta también la cantidad de portadores al formarse los pares electrón-hueco, disminuyendo de esta manera la resistividad del material.

La medida de la resistividad a la temperatura ambiente no es suficiente para clasificar un material determinado, ya que un semiconductor fuertemente extrínseco o muestras intrínsecas de determinados semiconductores, podrían tener una resistividad aproximada a la de un metal a la misma temperatura; pero al considerar la dependencia de la resistividad con la temperatura, esto se aclara.

En la Fig. 40 se indica esta dependencia de la resistividad con la temperatura en tres muestras de germanio tipo n que contienen cantidades diferentes de impurezas. Las curvas a, b, y c crecen al aumentar la concentración de impurezas. En el centro y a la derecha, es decir, a bajas temperaturas, las resistividades dependen de las cantidades de impurezas de las muestras. Pero a temperaturas elevadas, o sea a la izquierda, todas las curvas se unen y la resistividad desciende rápidamente; en esta región el coeficiente de temperatura de la resistividad es marcadamente negativo. (43).

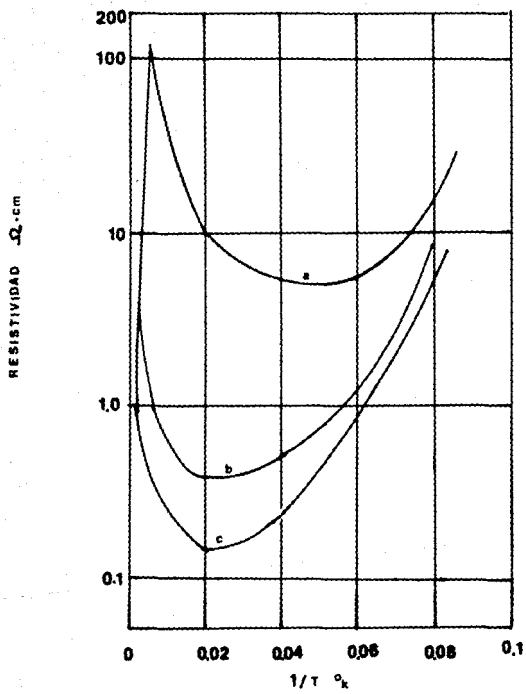


Fig. 20

Relación de la resistividad del germanio tipo n y 1/T
 (según Debye y Conwell.)

Esta región de coeficientes negativos de temperatura, es la característica de los semiconductores. La razón de el rápido descenso de la resistividad con la temperatura en esta zona es que la densidad de portadores intrínsecos, que aumenta rápidamente, se hace mucho mayor que la densidad de portadores asociados a las impurezas.

7.2.- Efecto Termoeléctrico. (36).

Cuando se calienta el extremo de un semiconductor, el aumento de temperatura incrementará la energía de los electrones produciendo un desplazamiento de portadores hacia el lado frío. Lo que se conoce como difusión, la cual provoca que el lado frío adquiera una carga (negativa) contraria a la de la unión caliente produciendo una fuerza electromotriz (f.e.m.) que se opone a la difusión y que se conoce como f.e.m. de Seebeck, por lo que este efecto es llamado "Efecto Seebeck". En caso de que este semiconductor fuese del tipo p, entonces el extremo frío se cargaría positivamente y el signo de la f.e.m. de Seebeck se invertiría. De esta explicación se deduce que la medida de la f.e.m. de Seebeck en un sistema (semiconductor-metal, por ejemplo), (Fig. 21) proporcionará una indicación de si el semiconductor es del tipo n o p. Además, La f.e.m. de Seebeck en un semiconductor de unión n-p será comparativamente grande. (37).

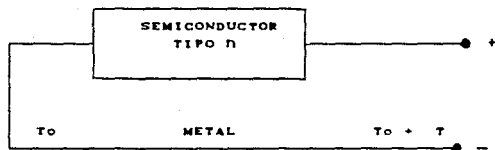


Fig. 21

Producción de una f.e.m. de Seebeck con un termopar semiconductor tipo n-metal.

7.3.- Efecto Magnético.

El movimiento de los portadores de carga adquiere nuevas características en presencia de un campo magnético, y para poder estudiar estas, se realiza algo como lo siguiente:

Si a un filamento de un sólido, al que se le aplica un campo eléctrico F en dirección longitudinal, y es sometido a un campo magnético H , perpendicular a F , entonces se produce un voltaje en dirección perpendicular a F y H . Este es el voltaje de Hall (Fig. 22)

Este efecto Hall es utilísimo en la física de los semiconductores porque permite estudiar directamente la concentración de los portadores de carga y su signo.

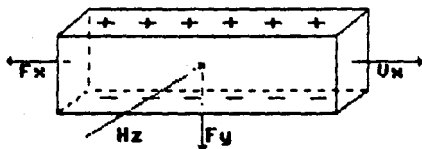


Fig. 22

Efecto Hall. Campo eléctrico aplicado en dirección x (F_x),
 y un campo magnético en dirección z (F_z) produciendo
 un campo eléctrico F_y .

La medida de este campo eléctrico F_y dará la concentración de electrones n . El campo eléctrico será negativo cuando los portadores de carga estén constituidos por electrones (semiconductor tipo n) y positivo cuando estén constituidos por huecos. (semiconductor tipo p).

El efecto Hall es grande en los semiconductores comparado con los metales. Una medida del voltaje de Hall unido a otra de resistividad permite determinar las concentraciones de portadores en un semiconductor y la velocidad a la que se mueven cuando se encuentran sometidos a un campo eléctrico.

7.4 Fotoefectos (49).

Los semiconductores son sensibles a la radiación electromagnética infrarrojo, visible y ultravioleta del espectro (con longitudes de onda entre 10^{-7} cm y 10^{-5} cm). Los efectos asociados se conocen como "Efectos Bequerel" y contribuyen a la fotovconductividad que es un aumento en la conductividad del semiconductor cuando se encuentra bajo iluminación. La razón de este aumento de la conductividad es que la radiación incidente crea portadores libres dentro del semiconductor. Otro fenómeno es el efecto fotovoltaico, que es el nombre dado a una f.e.m. cuando se ilumina una unión metal-semiconductor o en una unión de semiconductores de diferentes tipos (la unión de semiconductor tipo n con uno tipo p se le conoce como unión p-n).

La interacción de la luz en un semiconductor consiste en la ruptura de un enlace de valencia y en la transferencia de la energía de un fotón a un electrón, formándose un par de portadores libres: el par electrón hueco. Para que el par se forme es necesario que la energía del fotón (ϵ) sea igual o mayor que la energía de la banda prohibida (E_{pp}). La energía del fotón se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\epsilon = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 19.}$$

Donde ϵ es la energía del fotón dada en (erg); h la constante de Plank que vale 6.625×10^{-27} erg-seg.; ν es la frecuencia del fotón en seg^{-1} ; c es la velocidad de la luz que es 2.998×10^{10} cm seg^{-1} ; y λ , la longitud de onda del fotón en erg.

Así, para un semiconductor de TiO_2 con una energía de banda prohibida de 3.2 eV., se necesitarían fotones con una energía igual a 5.12×10^{-18} erg., que equivale a una λ de 3.88×10^{-8} cm y corresponde a longitudes de onda del ultravioleta.

Un proceso asociado con los fotoefectos es la "recombinación", que es un retorno del semiconductor a su estado de equilibrio. Un electrón puede recombinarse con un hueco en "centros de recombinación" que consisten en una impureza vacante o en general de una imperfección cristalina, representados por un nivel de energía dentro de la banda prohibida.

Cuando la iluminación es constante, se produce una concentración de portadores de carga que se recombinan parcial o continuamente lográndose un nuevo estado de equilibrio. En este estado, el incremento de la conductividad puede ser apreciable y observarse fácilmente.

7.5.- Rectificación.

La relación entre la corriente y el voltaje para una resistencia dada, es lineal e independiente de la polaridad del voltaje aplicado. Esta conducta está de acuerdo con la ley de Ohm ("La resistencia de un conductor es la misma cualquiera que sea el voltaje aplicado para medir la resistencia") y la resistencia se denomina comúnmente ohmica. La mayoría de los contactos entre un semiconductor y un metal no son ohmicos, es decir, no obedecen la Ley de Ohm, de modo que la corriente no está relacionada linealmente con el voltaje aplicado.

Además se observa una relación de dependencia diferente entre la corriente y el voltaje para las dos polaridades distintas del potencial aplicado. Esto es debido a que la corriente es mucho mayor en un sentido que en otro cuando se aplica un voltaje alterno simétrico. Las características de rectificación se obtienen también para las uniones entre semiconductores p-n. (Fig. 23).

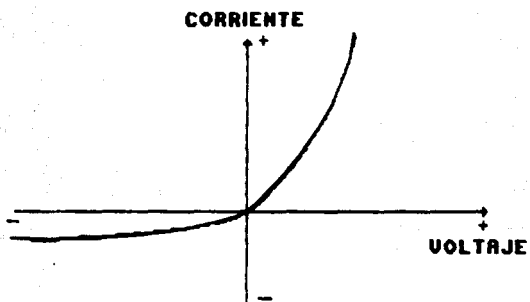
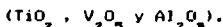


Fig. 23

Característica no lineal entre corriente
y voltaje de un contacto semiconductor-metal.

CAPITULO III

PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DE LOS MATERIALES UTILIZADOS



1.- Materiales Monocristalinos y Policristalinos.

(41,23).

En el estado solido, definiendo este como el material cuyas particulas constituyentes (átomos, iones o moléculas) están relativamente fijas, exceptuando las vibraciones térmicas, y en el que además se encuentran una o varias fases, existen dos extremos; uno de perfecto orden y otro en el cual los átomos iones o moléculas están en completo desorden.

Es raro encontrar el estado de perfecto orden (Fig. 24a), en el cual el patrón atómico o unidad reticular cristalina se extiende intacta através del solido, manifestándose en forma macroscópica. Es más comun encontrar cristales que tienen pequeñas imperfecciones en el patrón atómico. (Fig. 24b).

La manifestación más obvia de orden cristalino en una escala microscópica y macroscópica es la de un cristal producido en forma espontánea, por ejemplo, un copo de nieve que tiene forma hexagonal.

El termino monocristal implica un solido en el cual el patron atomico esta interrumpido por pequeñas imperfecciones y para muchos casos esas imperfecciones se ignoran.

El extremo de completo desorden es tambien raro, y aun en algunos solidos amorfos se encuentra un pequeño orden despues de una gran región de desorden.

Entre los dos extremos, pueden existir muchos estados intermedios. Por ejemplo, un solido puede ser un agregado de cristales, en cuyo caso a tales masas se les conoce como policristalinos.

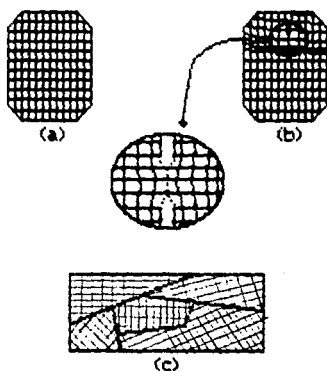


Fig. 24

Representación bidimensional de orden cristalino

- a) Monocristal perfecto, b) Monocristal con imperfección
y c) Material policristalino

Un policristal es una sola fase, y consiste en un agregado de cristales que tienen diferente orientación. (Fig. 24 c). Los cristales individuales (monocristales) en tales agregados se les conoce como granos.

2.- Dióxido de titanio como semiconductor.

Debido a sus propiedades, el TiO_2 se encuentra dentro de los materiales óxidos semiconductores, tales como el óxido de zinc (ZnO) con un intervalo de energía de 3.3eV. de banda prohibida. Los óxidos de metales de transición son más complicados que los óxidos semiconductores debido a que las capas de sus iones metálicos no están llenas. En general los óxidos de este tipo (metálicos) deberían ser aisladores, ya que la capa $2p$ del oxígeno está completa y los niveles exteriores de los cationes están vacíos debido a la transferencia de los electrones. En consecuencia, la banda correspondiente está vacía. Sin embargo los niveles $3d$ y $4d$ pueden ensancharse a las bandas que están parcialmente llenas. Como resultado, el movimiento de los electrones en las bandas d hace posible la conducción. Si los electrones participan en los enlaces, como es el caso de el TiO_2 , dos electrones d ya no estarán en la banda $3d$ sino en la banda $2p$ del oxígeno extra. En este caso los enlaces son iónicos. Como la banda $3d$ del TiO_2 puro está vacía, este

óxido sería un aislador, pero las desviaciones de la estequiometría ideal pueden producir huecos en la banda $2p$ del oxígeno, o electrones de conducción en la banda $3d$ del titanio, para convertir al TiO_2 en un semiconductor extrínseco. De esta forma, se puede tener semiconducción debida a transiciones hacia, y desde, la banda $3d$, la que puede o no participar en los enlaces. La movilidad de los portadores en la banda d es usualmente muy baja; es del orden de 10^{-6} $m^2/voltio-seg$. Los huecos o electrones presentes en otra banda pueden tener entonces una influencia dominante. (45).

2.1.- Propiedades y Estructura Cristalina del Dióxido de Titanio (TiO_2). (10,20,28,51,34).

El titanio, (titanita) TiO_2 con peso molecular de 79.9g, se encuentra en la naturaleza en forma de minerales como: rutilo (tetragonal) (Fig. 25), anatasa (tetragonal) (Fig. 25), brookita (ortorrómbica), ilmenita $FeTiO_3$, y perouskita ($CaTiO_3$). Los tres óxidos de titanio más conocidos son el rutilo, la anatasa y la brookita. La anatasa y la brookita son formas monotrópicas y se transforman en rutilo estable a una velocidad que aumenta con la temperatura. Para los minerales naturales en ausencia de mineralizadores, Schroeder (39) encontró que la brookita se transformaba en

rutilo por encima de 650°C ., mientras que la conversión de anatasa a rutilo se producía a $915 \pm 15^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, en presencia de fundentes adecuados, Runtig (39) encontró que la anatasa y la brookitta se convertían en rutilo (Fig. 25) a temperaturas mucho más bajas ($400^{\circ}\text{-}500^{\circ}\text{C}$.) que las publicadas por Schroeder (39).

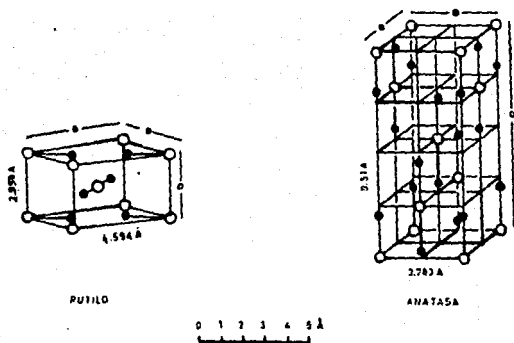


Fig. 25

Celdas elementales cristalinas de: a) anatasa y b) rutilo.



Fig. 26
Estructura del TiO_2 (rutilo).

Las tres formas cristalinas del dióxido de titanio se encuentran en la naturaleza, pero sólo la anatasa y el rutilo se producen industrialmente. En el proceso de fabricación se controla la formación de las especies cristalinas.

Casi todos los óxidos de titanio pueden ser preparados por combinación directa de titanio metálico y oxígeno; por tratamiento de sales de titanio en solución acuosa; por la reacción de compuestos de titanio inorgánicos y volátiles con oxígeno; por oxidación o hidrólisis de compuestos de titanio orgánicos.

La anatasa y el rutilo se caracterizan por sus altos índices de refracción, que son la causa de su gran opacidad y su alto poder de cubrimiento en relación con otros pigmentos blancos. Además, el dióxido de titanio es extraordinariamente

estable a temperaturas ordinarias. Es relativamente insoluble en agua, acidos inorgánicos (diluidos), ácidos orgánicos y alcalis diluidos. Solamente son solubles en ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido fluorhídrico (HF) concentrados y calientes. Un calentamiento prolongado del mineral lo hace más insoluble. Puede fundirse con bismuto de potasio o carbonatos para formar titanatos alcalinos.

Bajo el nombre de "blanco de titanio" el óxido tiene cierta aplicación comercial como pigmento blanco. Las formas que se encuentran en la naturaleza son generalmente coloreadas incluso negras, debido a la presencia de impurezas como el hierro. La anatasa y el rutilo son polvos cristalinos de apariencia terrosa opaca, el primero de color blancuzco y el segundo amarillento y tienen buena adherencia al pastillado

En la tabla No. 3 se muestran algunas propiedades físicas para los tres minerales de dióxido de titanio. (34).

La fuente natural más importante de TiO_2 es el rutilo. Los depósitos de rutilo más importantes a escala comercial se encuentran en Florida, Quebec y Australia.

Tabla 3

Propiedades físicas de los minerales de titanio

Propiedad	Anatasa	Rutilo	Brookita.
Sistema Cristalino.	Tetragon	Tetragonal	Orto-rrómbico.
Pto. Fusión (°C)	----	1825	----
Peso Especifico.	3.9	4.27	4.13
Indice de Refracción.	2.52	2.72	2.63
Dureza (escala Mohs).	5.5 - 6.	7.0 - 7.5	5.5 - 6.0
Calor Especifico (Cal/°C g)	0.169	0.169	----
Cte. Dieléctrica media	48	114	78
Conductividad eléctrica en aire (mho/cm) a temperatura ambiente	----	10^{-13} - 10^{-14}	----
a 500°C	5.5×1	----	----
a 1200°C	----	0.12	----

A pesar de que el desarrollo del TiO_2 ha tenido variaciones, se ha utilizado desde hace muchos años y se sigue utilizando como semiconductor y fotocatalizador debido a la respuesta que presenta al ser iluminado.

En la *Tabla 4* se ilustran algunas reacciones que se han obtenido con TiO_2 iluminado, ya sea como electrodo en celdas fotoelectroquímicas o como fotocatalizador.

Tabla 4

Procesos Fotosintéticos y Fotocatalíticos para $n TiO_2$

Reacción	Polvo	Comentarios	Ref.
1. $-H_2O \longrightarrow H_2 + O_2$	TiO_2	Rutilo utilizado en forma de electrodo.	(52)
2. $-2H^+ + 1/2 O_2 + 2Cl^- \longrightarrow H_2O + Cl_2$	TiO_2	TiO_2 utilizado en forma de electrodo. Fase liq.	(5)
3. $-RCOOH \longrightarrow RH + CO_2$	PI/ TiO_2	Partículas de TiO_2 con PI	(5)
4. $-H_2O \longrightarrow H_2 + O_2$	PI/ TiO_2	disperso en la superficie	(4)
5. $-2CH_4 + NH_3 + 2H_2O \longrightarrow$	PI/ TiO_2	Se utilizan como catalizador. Fase líquida.	(26,27)
6. $-M^{n+} \longrightarrow M$	TiO_2	Partículas de TiO_2 . Se utilizan como catalizador bajo iluminación. Fase líquida.	(5)
7. $-CO_2 \longrightarrow CH_3OH, HCOH$	TiO_2	Se utilizan como catalizador bajo iluminación. Fase líquida.	(5)
8. $-N_2 \longrightarrow NH_3$	Fe/ TiO_2	Fe disperso en la superficie del TiO_2 . Catalizador. Fase gas.	(5)
9. $-RH \longrightarrow$ Cetonas	TiO_2	TiO_2 utilizado en partículas como catalizador. Fase gas.	(5)
10. $-CN^- + 2OH^- \longrightarrow CNO^- + H_2O$	TiO_2	TiO_2 anatasa o rutilo. Catalizador. Fase liq.	(7)

Las reacciones 1 y 4 de la tabla, se refieren a la foto-oxidación del agua, que da como productos H_2 y O_2 . El H_2 se puede utilizar como combustible. También se ha logrado aclarar el mecanismo de la formación de O_2 en las hojas verdes, haciendo la similitud entre el TiO_2 y la clorofila.

La depositación de metales mostrada en la reacción 6, es otra aplicación de gran importancia en la electroquímica moderna, ya que el alto costo de la energía eléctrica ha elevado el costo de estos productos.

La síntesis del metanol, o del aldehído fórmico a partir de CO_2 ; la síntesis de amoníaco o las síntesis de aminoácidos, son todas ellas importantes y económicas ya que las materias primas de las que se parte son baratas y no requiere gran cantidad de energía.

La oxidación del ión CN^- (reacción 10) es muy útil, ya que mucha de la contaminación es debida a esta especie y puede eliminarse fácilmente con este tipo de electrodos.

Todas las reacciones anteriores y muchas más que se llevan a cabo con otro tipo de polvos semiconductores están en etapa de investigación y de adecuamiento, pero se está trabajando sobre ello para que pronto puedan ser utilizadas a gran escala.

2.2.- Usos y Aplicaciones del dióxido de titanio.

El TiO_2 se usa como tal o en mezclas de 70% a 50% de sulfato cálcico para las industrias de pintura, papel, plástico, caucho, cerámica, esmaltes de porcelana y otras aplicaciones.

Otro uso importante del dióxido de titanio está en los compuestos de tipo electrónico. En instalaciones de radio y televisión se usan mucho los condensadores de TiO_2 y por su eficiencia, son muy útiles en unidades de miniatura, como por ejemplo en los audífonos para sordos. Se fabrican los componentes dieléctricos por compresión del polvo de rutilo muy puro en la forma deseada y calentando luego la pieza prensada hasta sinterizar las partículas. Como la humedad es perjudicial a las propiedades eléctricas de la mayoría de los materiales, las piezas se calientan a fuego, a temperatura alta, para eliminar porosidad. Muchas veces se agregan aditivos al dióxido de titanio para cambiar sus propiedades eléctricas a sus propiedades de elaboración. (50).

3.- Propiedades y Características del Pentóxido de Vanadio (V_2O_5). (29,39)

El pentóxido de vanadio se prepara por calentamiento del metavanadato de amonio (NH_4VO_3). Su composición es: 43.98% de oxígeno y 56.02 % de vanadio. Su peso específico es 3.35.

Los cristales que constituyen el pentóxido de vanadio son ortorrómbicos y de un color que va desde el amarillo hasta el café. Funde sin disociación a $660^\circ C$ y cristaliza de nuevo desde el estado de fusión en la forma de agujas largas rojas. Por encima de la temperatura de fusión su reactividad es extremadamente elevada y disuelve muchos materiales ácidos, básicos y metálicos. Se disocia en dióxido de vanadio y oxígeno a temperaturas ligeramente superiores a las de fusión. La disociación es reversible, y la presión parcial de equilibrio del oxígeno es reproducible si la fase condensada permanece inalterable; pero un gran cambio en la presión de oxígeno, acompaña a pequeños cambios en la composición. Este comportamiento está estrechamente asociado probablemente con el comportamiento catalítico del pentóxido de vanadio.

El pentóxido de vanadio es poco soluble en agua: 0.8g/100ml H_2O a $20^\circ C$ (la solución es ácida). Reacciona con las soluciones alcalinas, las cuales forman vanadatos solubles, y con soluciones de ácidos fuertes, las cuales forman sales de vanadio, probablemente como sales de VO^{5+} .

tanto en estabilidad como en facilidad para formar ácidos, el pentóxido de vanadio está situado entre los óxidos superiores de los dos elementos vecinos. Es más ácido que el dióxido de titanio y más estable que el óxido de cromo.

3.1.- Toxicidad del pentóxido de vanadio.

El V_2O_5 causa irritación al sistema respiratorio y puede causar palidez en la piel, dolor en el pecho, tos, pulsación rápida del corazón y cambios en el pulmón. Cuando es ingerido causa disturbios gastrointestinales y puede causar alergia.

3.2.- Usos y Aplicaciones del pentóxido de vanadio.

El V_2O_5 se utiliza como catalizador en la oxidación del SO_2 a SO_3 , de alcohol a acetaldehído, etc.; en la fabricación de vidrio para eliminar las longitudes de onda inferiores a 3589 Å (inhibe la transmisión de luz ultravioleta). También se usa como depolarizador, como revelador en fotografía; en la forma de vanadato de amonio es más usado en la fabricación y manufactura de anilina negra.

4.- Propiedades del trióxido de Aluminio (Al_2O_3).

El trióxido de aluminio se obtiene por combustión del aluminio y por calcinación del hidróxido o sales de aluminio y ácido volátil. Es amorfo, de color blanco; punto de fusión de $2015^{\circ}C$; absorbente. Insoluble en agua, e inalterable por los ácidos. El trióxido de aluminio cristalino constituye en la naturaleza el corindón, que granulado e impurificado es el esmeril (de dureza 9 en la escala de Mohs); constituye además el zafiro (azul), el rubí (rojo) y el topacio oriental (amarillo). Piedras preciosas en las cuales la alumina cristalizada está coloreada por impurezas. Desde el punto de vista estequiométrico existe en varias formas polimórficas, especies hidratadas, etc., cuya formación depende de las condiciones de preparación. En el α - Al_2O_3 los iones óxidos forman un ordenamiento hexagonal compacto, mientras que los iones Al^{3+} se encuentran distribuidos en forma simétrica entre los intersticios octaédricos.

El α - Al_2O_3 es estable a temperaturas altas e indefinidamente metaestables a temperaturas bajas. Esta forma existe en la naturaleza (el mineral corindón) y puede ser preparada por calentamiento a más de $1000^{\circ}C$ a partir del óxido hidratado. El α - Al_2O_3 es muy duro y resistente a la hidratación y al ataque por los ácidos.

CAPITULO IV

EXPERIMENTACION.

Técnicas, Cálculos y Observaciones.

En este capítulo, se presentan las actividades necesarias para la preparación del material utilizado en la experimentación. Se explica también la técnica utilizada, así como observaciones y cálculos.

- 1.- Obtención de Rutilo (TiO_2).
- 2.- Obtención de Oxido de Aluminio (Al_2O_3).
- 3.- Difracción de Rayos-X.
- 4.- Impurificación.
 - 4.1.- Preparación de TiO_2 impurificado con Al_2O_3 .
 - 4.2.- Preparación de TiO_2 impurificado con V_2O_5 .
- 5.- Pastillado.
- 6.- Sinterizado.
- 7.- Fabricación de electrodos.
- 8.- Medición de propiedades eléctricas.

1.- Obtención de Rutilo (TiO_2).

Para realizar la transformación de TiO_2 en su forma cristalina de anatasa a rutilo, se calienta la anatasa en un crisol dentro de una mufla a $1000^\circ C$ por espacio de 24 hrs.

Así, el polvo obtenido tuvo una apariencia de piedra muy dura y amarillenta, color característico del rutilo; comprobándose esta transformación cristalográficamente por difracción de Rayos-X con un difractograma de Rayos-X marca Phillips FW 1050/15, con un tubo de cobre, filtro de níquel y longitud de onda de radiación de 1.54 Å. Los patrones fueron comparados con los de la "Committee on Powder Diffraction Standards". La cristalografía correspondió a la del rutilo. (Fig 27).

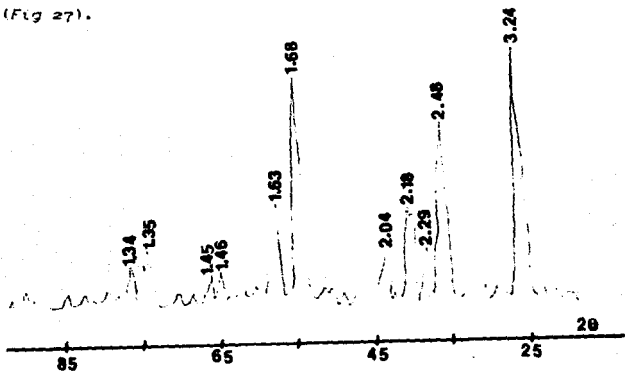


Fig. 27

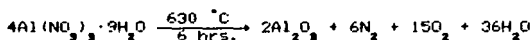
Difractograma patrón de rutilo

Los numeros sobre los picos indican la distancia interplanar.

Posteriormente se procede a la molienda del rutilo, dentro de un mortero de agata hasta convertirlo en un polvo fino, listo para ser utilizado.

2.- Obtención de Oxido de Aluminio (Al_2O_3).

En esta etapa se trabaja con una muestra del polvo de nitrato de aluminio nonahidratado (grado analítico) que se oxida a alta temperatura, bajo condiciones que se indican en la reacción se obtendrá el Al_2O_3 según :

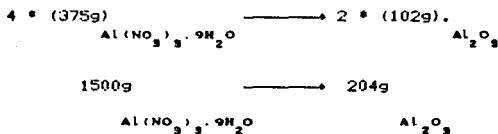
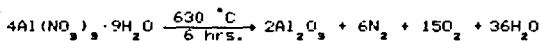


Así, se coloca una muestra de 10g. de $4Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en un crisol dentro de la mufla, se enciende, y cuando se alcanza la temperatura de $630^\circ C$ se mantiene el control estable por espacio de 6 hrs. Después se apaga la mufla y ya cuando esté fría, se extrae el crisol con Al_2O_3 .

Dentro de la observaciones cabe mencionar que el color permaneció blanco, y la apariencia de este último polvo fue más compacto.

También para comprobar esta transformación se realizó una difracción de Rayos-X.

Estequiométricamente los cálculos de la reacción anterior son los siguientes:



Entonces:

$$(204\text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 1500\text{g}_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}) * 10\text{g}_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 1.36\text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

3.- Difracción de Rayos-X.

A partir de 1880, estudios intensos de la conductividad eléctrica de los gases permitieron el descubrimiento de los electrones libres (J.J.Thompson,1897), de los rayos positivos y de los Rayos-X (Roentgen, 1895).(16)

La técnica de difracción de Rayos-X es ampliamente utilizada para el análisis estructural de polvos cristalinos.

Comunmente con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de radiación X y los electrones de la materia por la que pasa provoca dispersión. Cuando son dispersados Rayos-X por el medio ambiente ordenado de un cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersos, por que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

El resultado en la difracción es: cuando un haz de Rayos-X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros, regularmente espaciados del cristal, es una difracción del haz muy parecida a la radiación visible cuando es refractada por una rejilla de reflexión.

Los requisitos para la difracción son:

- 1) El espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación; y
- 2) Los centros de dispersión deben estar distribuidos en una forma muy regular.

W.L. Bragg trató la difracción de Rayos-X por cristales como se representa en la Fig. 28. En ella un haz estrecho incide en la superficie del cristal con un ángulo θ ; hay dispersión como consecuencia de la acción recíproca de la radiación con los átomos situados en O , P y R .

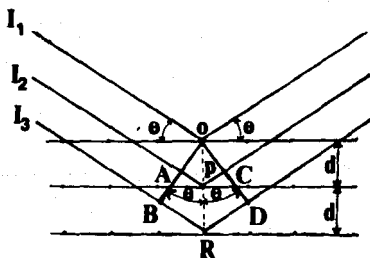


Fig. 28

Difracción de Rayos-X por un cristal.

Si la distancia

$$AP + PC = n \lambda \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 20}$$

donde n es un entero, la radiación dispersada estará en fase en CCD, y el cristal reflejara la radiación X, pero se vé facilmente que:

$$AP = PC = d \sin \theta \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 21}$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. Así las condiciones para la interferencia constructiva sobre el haz con ángulo θ son :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 22}$$

La ecuación anterior se llama Ecuación de Bragg y es de fundamental importancia.

Se observa que los Rayos-X son reflejados del cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición que:

$$\sin \theta = n \lambda / 2d \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 23}$$

En todos los demás ángulos hay interferencia destructiva.

Medición de la Difracción.

Para estudios analíticos de difracción, la muestra se reduce a un polvo muy fino homogéneo. En tal forma, el enorme número de pequeños cristales se orienta en todas las direcciones posibles; así cuando un haz de Rayos-X atraviesa el material, un número importante de partículas puede esperarse que se orienten de tal modo que cumplan la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier posible espaciamiento interplanar.

Las muestras pueden mantenerse en el haz en tubos capilares de vidrio de pared delgada o celofán. Alternativamente, puede mezclarse una muestra con un aglutinador no cristalino apropiado y moldearse de forma apropiada.

La identificación de una especie por un patrón de difracción del polvo, se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o de 2θ) y sus intensidades relativas. El ángulo de difracción de 2θ se determina por espaciamiento entre un conjunto particular de planos; con la ayuda de la ecuación de Bragg, esta distancia d se calcula fácilmente partiendo de la longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medio. Las intensidades de las líneas dependen del número y la clase de centros de reflexión atómica que existen en cada conjunto de planos. La identificación de los cristales es empírica.

La American Society for Testing Materials (ASTM) publica tarjetas para archivo que contienen espaciamiento de

intensidades de líneas relativas para compuestos puros; se han compilado datos de casi 10,000 materiales cristalinos. (55).

4.-Impurificación.

Como se mencionó en la sección 6.1. del capítulo II, la presencia de átomos extraños, como impurezas, altera el comportamiento de un semiconductor de modo importante.

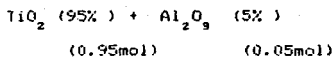
Uno de los objetivos de este trabajo es conocer las propiedades eléctricas del TiO_2 impurificado. La impurificación se realizó incorporando de manera directa las dos sustancias, esto es, se colocó en un mortero el TiO_2 y se incorporó la impureza en la proporción deseada.

4.1.- Preparación TiO_2 impurificado con Al_2O_3 .

Aquí se realiza un impurificado por medio de la incorporación directa de dos componentes.

En este caso, para obtener una concentración de impureza de Al_2O_3 al 5% (en mol) en TiO_2 (rutilo) se realizan los siguientes cálculos:

Caso A



Sabiendo que:

$$m = PM * n \quad \dots \quad \text{Fórmula No. 1}$$

donde m es la masa de una sustancia en (g); PM es el peso molecular en (g/mol) y n el número de moles.

Y si el P.M. del TiO_2 es 79.9 g/mol. y el P.M. del Al_2O_3 es 102 g/mol; y además $n_{\text{TiO}_2} = 0.95$ y $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.05$, entonces:

$$m_{\text{TiO}_2} = 75.905\text{g} \quad \text{y} \quad m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5.1\text{g}$$

Sumando las masa tanto de dióxido de titanio como de su correspondiente impureza, se obtiene la masa total de la mezcla:

$$m_T = 81.005\text{g.}$$

Para preparar 10g de la mezcla (m_M), se aplica lo siguiente:

$$(m_{\text{TiO}_2} * m_M) \div m_T = m_{N_{\text{TiO}_2}} \quad \dots \quad \text{Fórmula No. 2}$$

donde $m_{N_{\text{TiO}_2}}$ es la masa necesaria de TiO_2 .

Ahora al aplicar la Fórmula No.3, se obtendrá la masa necesaria de impureza (m_{Ni}) para preparar una masa de 10g como anteriormente se indicó.

$$(m_{Ni} + m_M) \cdot m_T = m_{Ni} \dots \text{Fórmula No. 3}$$

Así, se obtuvieron los siguientes resultados:

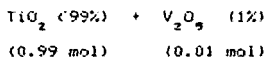
$$m_{NiO_2} = 9.37g \quad \text{y} \quad m_{Ni} = 0.629g_{Al_2O_3}$$

De esta manera en un mortero se colocan las cantidades de los componentes anteriores según la relación encontrada y se pulverizan hasta incorporación total; para evitar que el polvo salga del mortero durante su mezclado y se rompa así la relación de sus componentes, se agrega acetona en pequeñas cantidades. Al terminar, se observó que la mezcla resultante quedó color hueso.

4.2.- Preparación de LiO_2 impurificado con V_2O_5 .

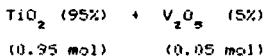
Una segunda impurificación pero ahora con pentóxido de vanadio, sigue los mismos pasos que el caso anterior pero variando el porcentaje de impureza que en este caso será de 1%, 5% y 10% en mol respectivamente.

Caso B.



Si el P.M. de TiO_2 es 79.9g/mol y el P.M. del V_2O_5 es 181.8g/mol; entonces, aplicando las Fórmulas 1, 2 y 3 se obtiene que las cantidades necesarias para preparar 20g de mezcla (m_M) son: $m_{N \text{ TiO}_2} = 19.55\text{g}$ y $m_{N_i} = 0.449\text{g}$ V_2O_5

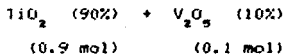
Caso C.



Para este caso, queriendo preparar también 20g de muestra (m_M) y aplicando las Fórmulas 1, 2 y 3, se obtiene que:

$$m_{N \text{ TiO}_2} = 17.86\text{g} \quad \text{y} \quad m_{N_i} = 2.138\text{g}$$

Caso D.



También aplicando las Fórmulas 1, 2 y 3 se obtiene que:

$$m_{N \text{ TiO}_2} = 11.97\text{g} \quad \text{y} \quad m_{N_i} = 3.026\text{g} \quad \text{V}_2\text{O}_5$$

para preparar $m_M = 20\text{g}$.

Observaciones: Se nota que en el polvo de las mezclas de dióxido de titanio con pentóxido de vanadio, aumenta el color amarillento opaco conforme se eleva la concentración de impureza ya que este polvo de V_2O_5 presenta una coloración ocre oscuro.

El polvo se mezcla en un mortero de ágata con unas gotas de acetona quedando un polvo de consistencia fina.

A continuación se enlistan los diferentes casos que se realizaron en el laboratorio con base en lo anteriormente descrito con el fin de facilitar su identificación. (Tabla 5).

Tabla No. 5

Casos	% en mol de TiO_2	% en mol de impureza (Al_2O_3)	Temperatura de Sinterizado. ($^{\circ}C$)
A)	95	5	1000
A')	95	5	1100
A'')	95	5	1200
		(V_2O_5)	
B)	99	1	450
B')	99	1	550
C)	95	5	450
C')	95	5	550
D)	90	10	450
D')	90	10	550

5.- Prensado. Fabricación de Pastillas.

De las mezclas anteriores, se procede a realizar el pastillado, es decir, formar comprimidos con los polvos por medio del prensado.

Esto se realizó para permitir un adecuado manejo de las muestras y determinar la conductividad eléctrica de los polvos de rutilo policristalino impurificado.

Las pastillas se elaboraron mediante el método de Hodge (34) que consiste en introducir el polvo en un molde especialmente diseñado para esto, llamado "dado" (Fig. 29); posteriormente, se aplica presión sobre este dado para compactación del polvo. Para controlar esta presión se efectúa en una prensa con manómetro, ya que el control de la presión aplicada es un factor que afecta la calidad de la pastilla.

Con esta técnica, se colocan 3g de muestra, pesados en un vidrio de reloj, y se añaden al dado, tapándolo posteriormente.

Al llevar al dado a la prensa y aplicar diferentes presiones, se observó que la presión ideal para manejar las pastillas fue de 70 Kg/cm^2 sin que esta se fracture al tocarla. De esta manera se obtuvieron 10 pastillas de cada tipo, a las que se les midió: masa, espesor y diámetro. (Ver Tabla No. 6 Cap. IV).

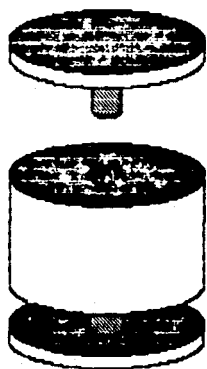


Fig. 29

Dado

Una vez obtenidas las pastillas, se lleva a cabo el proceso de sinterizado en aire, calentando a una temperatura de 1000°C , 1100°C y 1200°C durante cinco horas para las pastillas impurificadas con Al_2O_3 y a una temperatura de 450°C y 550°C también durante cinco horas para las pastillas impurificadas con V_2O_5 en sus tres concentraciones (Ver tabla No. 5).

El procedimiento es el siguiente:

En un ladrillo refractario se colocan tres pastillas de una misma concentración (Fig. 30) y se introducen a una mufla; se enciende, y después de alcanzar la temperatura deseada, se mantiene ésta durante cinco horas.



Fig. 30

Colocación de pastillas en el ladrillo refractario.

6.- Sinterizado. (15).

El sinterizado es el proceso de unión de polvos finos o fibras por medio de temperatura, dando suficiente cohesión a la masa, a pesar de que la temperatura aplicada esté lejos de fundir el material. Este proceso va acompañado de un incremento en la conductividad, resistencia mecánica, ductibilidad y , en muchos casos, de la densidad.

La sinterización se realiza por evaporación y condensación, por un transporte de masa por flujo viscoso o por difusión.

Este proceso de enlace de polvos finos, se utiliza cuando constituye un método económico de fabricación de un cuerpo en particular.

El tamaño de partícula que se emplea, oscila entre 0.5 y 200 micras. Si se desea un incremento en la densidad, se utiliza una mezcla de polvos de tamaño fino y grande; si por el contrario se desea obtener un cuerpo poroso, se utilizará un polvo que fluctúe en un intervalo pequeño.

La preparación para el sinterizado consiste en prensado y consolidación del polvo con el fin de colocar a las partículas en contacto íntimo. El método de prensado depende de la forma, compresibilidad y resistencia mecánica del material en sí.

Las técnicas de prensado que se usan incluyen su realización en frío con dados y estas son: Extrusión con aglutinantes, prensado isotáctico (la presión se trasmite uniformemente en todas direcciones por medio de un gas o líquido) y moldeo por desplazamiento. Durante la operación de prensado, deben tomarse en cuenta variables como el nivel de presión, la fricción causada en la paredes del dado, las tensiones de expulsión y las características de endurecimiento por trabajo. Preparada la muestra, se realiza el proceso de unión de polvos por efecto de una temperatura

suficientemente elevada. Para algunos materiales, tales como la amalgama de plata es suficiente la temperatura ambiente para lograrlo. Ordinariamente sin embargo, debe usarse una temperatura mayor a la temperatura ambiente, por lo cual se emplea una gran variedad de técnicas.

El cambio de las propiedades durante la sinterización es una consecuencia de la modificación del tamaño, forma del cuerpo y cantidad de porosidad, a medida que la temperatura se aproxime a un punto en el que se produzca un transporte de masa. La temperatura involucrada está próxima a la de recristalización del material y de hecho el mecanismo de sinterización comprende movimientos atómicos parecidos a los de la recristalización. Generalmente la distancia promedio de la migración es similar al tamaño de partícula.

En la Fig. 3r se ilustra un mecanismo de sinterización esférica y consiste en la evaporación desde la superficie convexa a la condensación en la superficie cóncava del cuello.

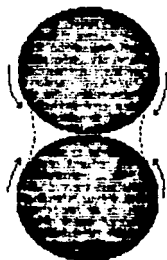


Fig. 31

Transporte de masa en la sinterización de esferas.

7.- Fabricación de Electroodos. (57)

Las pastillas sinterizadas se preparan para medir su conductividad.

Primeramente se probó aplicar en cada una de las caras de la pastilla pintura de plata de alta conductividad (Fig. 32) con el fin de efectuar contacto con alambre de cobre, utilizando soldadura Sn-Pb para esta unión.

Sin embargo esta técnica no funcionó del todo, ya que al soldar el alambre de cobre, la pintura de las caras de las pastillas se despegaba por completo de éstas impidiendo el manejo de los electrodos.



Fig. 32

Pastilla pintada con pintura de plata.

Al cabo de un tiempo y varias pruebas de realizar este contacto, se ideó hacer una especie de pinza-prensa que, por un lado sujetara la pintura con el contacto de la lámina; por otro lado, que el material utilizado soportara las temperaturas a las que se trabajaría; y por último, que no afectara a la unión electrodo-contacto (pastilla-lámina de oro) alterando sus resultados. Entonces el instrumento se observa en la Fig. 33.

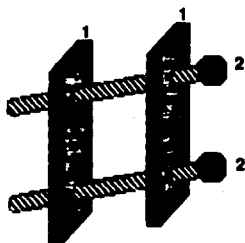


Fig. 33

"Pinza-Prensa": 1.- Placas de acero. 2.- Tornillos.

En la Fig. 34 se ilustra la forma de colocar todas las partes que forman el electrodo listo para ser utilizado.

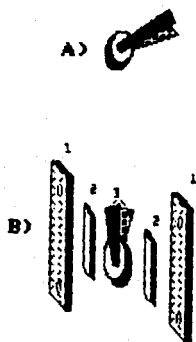


Fig. 34

A) Pastilla con contacto de lámina de oro.

B) Colocación de las partes del electrodo:

1.- Placa de acero. 2.- Material cerámico.

3.- Placas de oro.

8.- Medicion de Propiedades Electricas.

Para medir la resistividad, se utilizo un video puente de conductividad Mod. 2100/2110 ESI conectado a un termopar de rodio-platino, a un indicador digital de temperatura y una mufla vertical (Fig. 35)

Mostrando el equipo como se observa en la figura, se enciende el videopuente y se deja calentar durante una hora para que la temperatura se estabilice; transcurrido este tiempo, se programa al video puente, para obtener la lectura directa de conductancia (G_p), siendo esta cifra, el promedio de 10 lecturas internas. Asi, sucesivamente se realizan las lecturas manteniendo constante el voltaje, el cual debe ser el menor posible para no afectar la pastilla; se hace un barrido de frecuencias desde 1000 Hz. hasta 20,000 Hz., para cada aumento de temperatura de 50°C en 50°C hasta llegar a 500°C y posteriormente en descenso hasta alcanzar la temperatura ambiente.

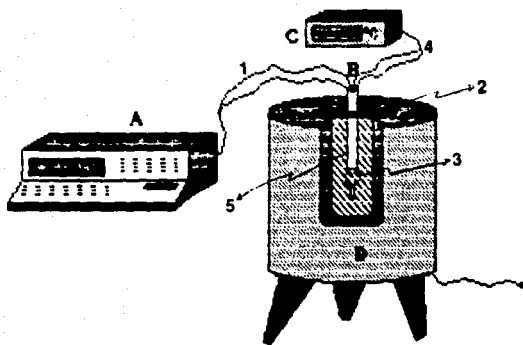


Fig. 35

A) Videopuente.

B) Termopar:

1.- Conexión termopar-videopuente

2.- Soporte del termopar.

3.- Conexión con láminas de oro.

4.- Conexión termopar-indicador de temperatura.

C) Indicador digital de temperatura.

D) Mufia vertical:

5.- Lugar donde se introduce el termopar.

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Mediciones y Cálculos.

1.- Medición de masa, diámetro y espesor de las pastillas.

En la *Tabla No. 6* se presentan las mediciones de masa, diámetro y espesor de cada pastilla (siguiendo la secuencia previamente planteada en la *Tabla No. 5* del Cap. IV (pág. 102), siendo estos el promedio de diez valores de cada caso de pastillas, después de ser expuestas a sus respectivas temperaturas de sinterizado.

Posteriormente se plantean los cálculos necesarios para obtener los siguientes datos de las pastillas:

- 2.- Área (A)
- 3.- Constante de celda (K_c)
- 4.- Volumen (V)
- 5.- Densidad (D)
- 6.- Grado de Sinterización ($\%S$)

Tabla No 6

Casos.....	Masa.....	Espesor.....	Diámetro.
	m	t	φ
	(g)	(cm)	(cm)
Temperatura de Sinterizado 1000°C			
A) TiO ₂ + Al ₂ O ₃	0.480	0.266	0.950
95% 5%			
Temperatura de Sinterizado 1100°C			
A') TiO ₂ + Al ₂ O ₃	0.483	0.270	0.936
95% 5%			
Temperatura de Sinterizado 1200°C			
A'') TiO ₂ + Al ₂ O ₃	0.486	0.260	0.940
95% 5%			
Temperatura de Sinterizado 450°C			
B) TiO ₂ + V ₂ O ₅	0.485	0.260	1.130
99% 1%			
C) TiO ₂ + V ₂ O ₅	0.490	0.265	1.140
95% 5%			
D) TiO ₂ + V ₂ O ₅	0.480	0.250	1.130
90% 10%			
Temperatura de Sinterizado 550°C			
B') TiO ₂ + V ₂ O ₅	0.495	0.260	1.125
99% 1%			
C') TiO ₂ + V ₂ O ₅	0.495	0.270	1.125
95% 5%			
D') TiO ₂ + V ₂ O ₅	0.500	0.255	1.130
90% 10%			

2.- Area (A)

Para obtener el área de las pastillas se toma como base el área de un círculo cuya fórmula es :

$$A = (\phi^2 * \pi) / 4 \quad \dots \quad \text{Fórmula No. 1}$$

Donde A es el área de la pastilla en (cm²) y ϕ es el diámetro en (cm).

De esta manera, al aplicar la Fórmula No. 1 a cada caso de pastilla se obtienen los resultados del área en la Tabla No. 7.

3.- Constante de Celda (Kc).

Para obtener la constante de celda se aplica la siguiente fórmula:

$$K_c = r / A \quad \dots \quad \text{Fórmula No. II}$$

Donde r es el espesor dado en (cm), A es el área en (cm²) y K_c la constante de celda dada en (cm⁻¹), cuyos valores obtenidos para cada caso de pastilla, aplicando la fórmula anterior, aparecen en la Tabla No. 7.

4.- Volúmen (V).

Para obtener estos valores de volúmen se utiliza como base el volúmen de un cilindro, que se obtiene por:

$$V = [(\phi^2 \cdot \pi) / 4] \cdot \epsilon$$

o sea:

$$V = A \cdot \epsilon \quad \dots \quad \text{Fórmula No. III}$$

Donde A es el área dada en (cm^2). ϵ es el espesor en (cm) y por lo tanto V es el volúmen en (cm^3). En la Tabla No. 7 aparecen los resultados obtenidos para cada caso..

5.- Densidad (D).

La densidad de las pastillas se obtiene de la siguiente fórmula:

$$D = m / V \quad \dots \quad \text{Fórmula No. IV}$$

Donde m es la masa expresada en (g), V el volúmen en (cm^3) y D es la densidad en (g/cm^3). Las densidades obtenidas para cada comprimido se muestran en la Tabla No.7.

6.- Grado de Sinterización.

Este factor, grado de sinterización, se obtiene partiendo de la densidad de un monocristal de TiO_2 que corresponde a 4.26 g/cm^3 , al cual se considera como 100%.

Sabiendo que :

$$^{\circ}S = (D / 4.26) * 100 \quad \dots \quad \text{Fórmula No. V}$$

Donde D es la densidad en (g/cm^3) y $^{\circ}S$ el grado de sinterización dado en valores de porcentaje (%); de esta manera se obtienen los valores de grado de sinterización para cada caso de pastilla anotados en la Tabla No. 7.

Para obtener las gráficas de $\log \rho$ vs. $1/T$, se deben hacer algunas consideraciones, si se recuerda la Ecuación No. 2:

$$\rho = \rho_0 e^{\beta * \frac{1}{T}} \quad \dots \quad \text{Ecuación No. 2}$$

donde ρ es la resistividad a la temperatura T y donde ρ y ρ_0 son constantes.

Tabla No. 7

Casos....	Area..... (cm ²)	Constante... de celda (cm ⁻¹)	Volumen... (cm ³)	Densidad.... (g/cm ³)	Grado de Sint. (%)
	A	K _c	V	D	°S
A)	0.709	0.375	0.189	2.545	59.76
A')	0.688	0.392	0.186	2.599	61.03
A'')	0.694	0.375	0.180	2.693	63.23
B)	1.003	0.259	0.261	1.860	43.66
B')	0.994	0.262	0.258	1.915	44.96
C)	1.021	0.260	0.270	1.812	42.52
C')	0.994	0.272	0.268	1.844	43.30
D)	1.003	0.249	0.251	1.914	44.94
D')	1.003	0.254	0.256	1.955	45.90

NOTA: Las letras de la columna Casos corresponden a los citados en la Tabla No. 6 (pag. 102)

Aplicando logaritmos:

$$\log \rho = \log \rho_0 + (\rho * (1/T)) \dots \text{Ecuación No. 24}$$

esta ecuacion es similar a la de una recta:

$$y = b + m x \dots \text{Ecuación No. 25}$$

se obtiene que:

$$Y = \log \rho \quad x = (1/T)$$

De esta manera, para representar en una gráfica logaritmo de la resistividad como función de el inverso de la temperatura, se debe considerar que :

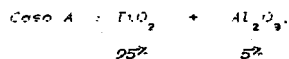
$$\rho = (1 / (G * K_c)) \dots \text{Ecuación No. 26}$$

donde G es el valor de conductancia, expresado en siemens, leído directamente del videopuente de conductividad y K_c la constante de celda expresada en cm^{-1} obtenida anteriormente en el punto numero 3).

A continuación se presentan las tablas y sus correspondientes gráficas obtenidas para cada caso de pastilla al considerar $\log \rho$ vs. $1/T$ a una frecuencia constante de 20.000 Hz y voltaje de 100 mV.

En las siguientes tablas aparece en la primera columna la temperatura de operación ($T(^{\circ}C)$) a la cual se obtuvieron las mediciones de conductancia ($G(\mu S)$) cuyos valores aparecen en la tercera columna; en la segunda columna se obtuvo el inverso de la temperatura dada en grados Kelvin ($1/T(K)$); y en la cuarta columna aparecen los valores del logaritmo de la resistividad ($\log \rho$ (a cm)) habiendo aplicado la Ecuación No. 20 para cada caso de electrodo con su respectiva constante de celda.

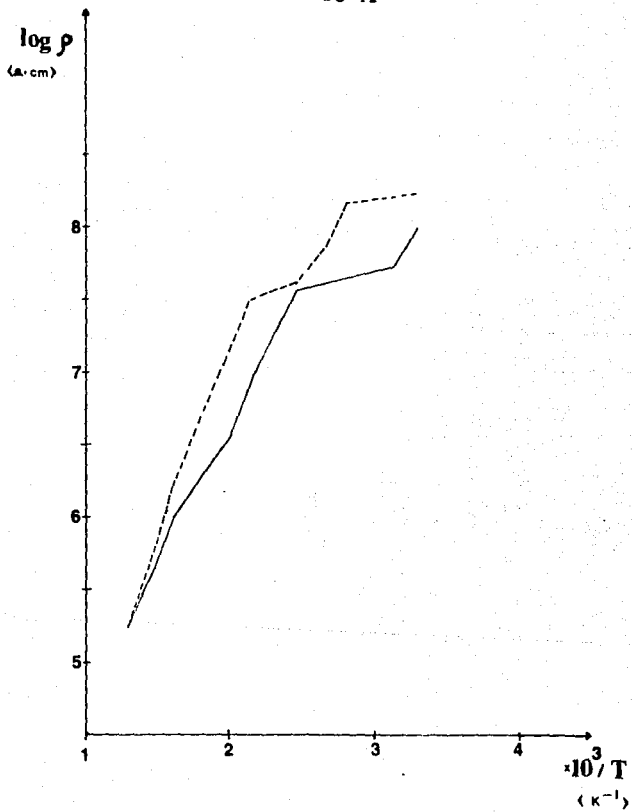
En las siguientes gráficas obtenidas, la línea continua indica las mediciones hechas al aumentar la temperatura y la línea punteada indica las mediciones hechas al disminuir la temperatura (ver *Tabla No. 5 pag. 102*).

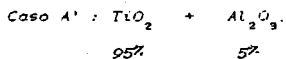


Temperatura de Sinterizado : 1000°C.

T (°C)	$1/T$ ($10^3/K$)	ρ (nS)	$\log \rho$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
33	3.27	0.02	8.0495
48	3.12	0.05	7.7411
99	2.69	0.06	7.6409
138	2.43	0.07	7.5662
189	2.16	0.24	7.0416
227	2.00	0.69	6.5847
289	1.78	1.46	6.2630
355	1.59	2.59	6.0130
409	1.47	5.95	5.6515
443	1.40	8.24	5.5098
498	1.30	15.06	5.2483
439	1.40	8.54	5.4945
399	1.49	3.55	5.8757
346	1.61	1.60	6.2217
300	1.75	0.69	6.5674
257	1.89	0.29	6.9569
199	2.12	0.08	7.5120
141	2.42	0.06	7.6223
107	2.63	0.04	7.8736
64	2.80	0.02	8.1847
33	3.27	0.01	8.2584

Gráfica No1
Caso A

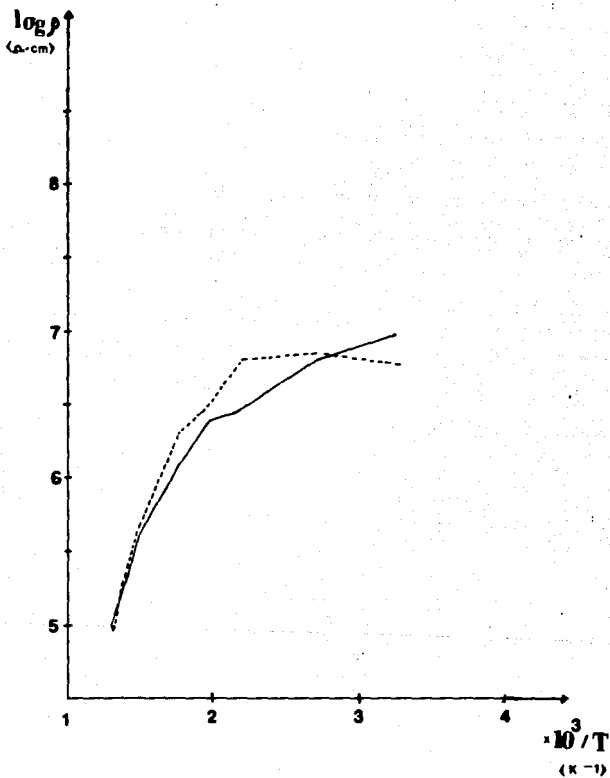




Temperatura de Sinterizado : 1100°C.

T (°C)	$1/T$ ($10^3/K$)	G (nS)	$\log \rho$ (Ω cm)
39	3.21	0.27	6.998
99	2.69	0.41	6.815
145	2.39	0.64	6.6197
196	2.13	0.93	6.4568
238	1.96	1.03	6.4144
305	1.73	2.18	6.0874
358	1.58	4.21	5.8015
406	1.47	6.18	5.6351
444	1.39	11.98	5.3477
493	1.31	24.00	5.0458
500	1.29	29.12	4.9618
460	1.36	13.85	5.2847
410	1.46	6.09	5.6411
337	1.64	3.79	5.8478
250	1.90	0.99	6.4320
186	2.18	0.41	6.8125
152	2.35	0.39	6.8377
98	2.70	0.36	6.8670
33	3.27	0.44	6.7311

Gráfica No 2
Caso A'



Caso A'': TiO_2 + Al_2O_3 .

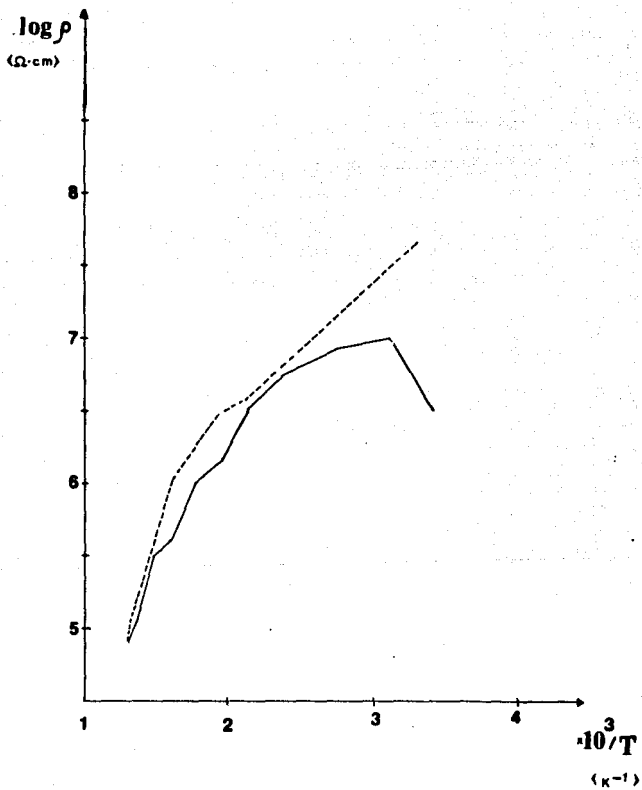
95%

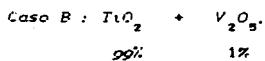
5%

Temperatura de Sinterizado : 1200°C.

T (°C)	1/T (10 ³ /K)	G (nS)	log ρ_s (Ω cm)
20	3.41	0.75	6.5492
51	3.09	0.28	6.9804
93	2.73	0.31	6.9349
153	2.35	0.50	6.7279
197	2.13	0.84	6.5027
241	1.95	1.79	6.1726
295	1.76	2.64	6.0040
356	1.59	6.69	5.6007
407	1.47	8.69	5.4868
455	1.37	22.30	5.0777
500	1.29	33.20	4.9046
485	1.32	23.41	5.0565
440	1.40	11.72	5.3570
405	1.47	6.71	5.5994
355	1.59	2.52	6.0242
300	1.75	1.56	6.2324
248	1.92	0.88	6.4832
205	2.09	0.71	6.5746
84	2.80	0.16	7.2163
27	3.33	0.05	7.7728

Gráfica No 3
Caso A"

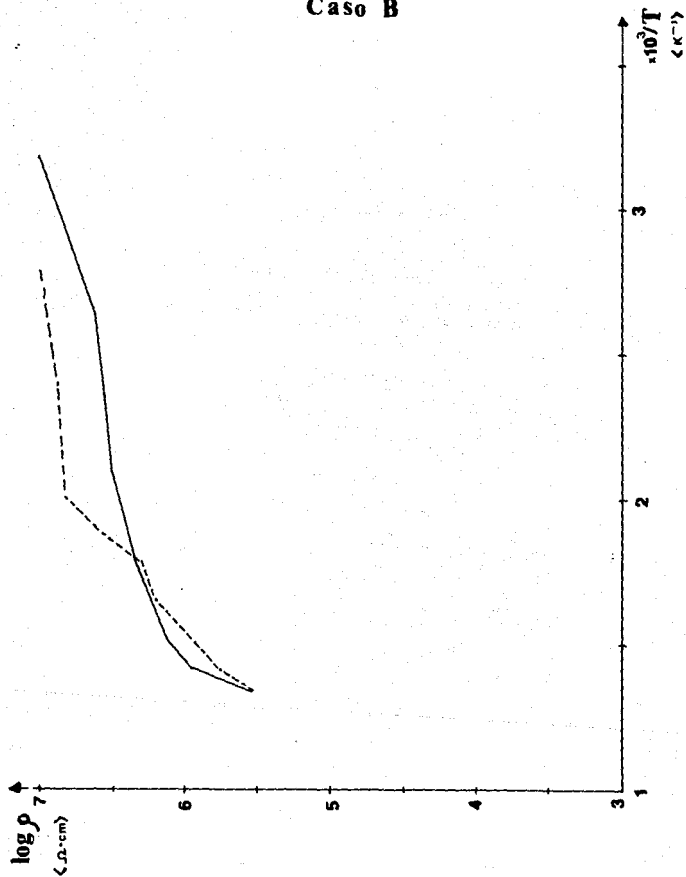


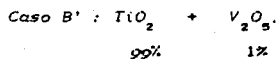


Temperatura de Sinterizado : 450°C.

T (°C)	$1/T$ ($10^3/K$)	G (nS)	$\log \rho$ (Ω cm)
41	3.18	0.312	7.0921
106	2.64	0.905	6.6296
151	2.36	1.050	6.5651
203	2.10	1.190	6.5107
293	1.77	1.773	6.3376
367	1.52	2.827	6.1349
430	1.42	5.199	5.6704
462	1.36	10.490	5.5655
473	1.34	11.370	5.5305
438	1.41	6.927	5.7457
391	1.51	4.397	5.9413
333	1.65	2.348	6.2156
289	1.72	1.672	6.3140
258	1.88	1.000	6.5863
216	2.04	0.567	6.6327
143	2.40	0.525	6.8661
85	2.79	0.410	6.9735

Gráfica No 4
Caso B

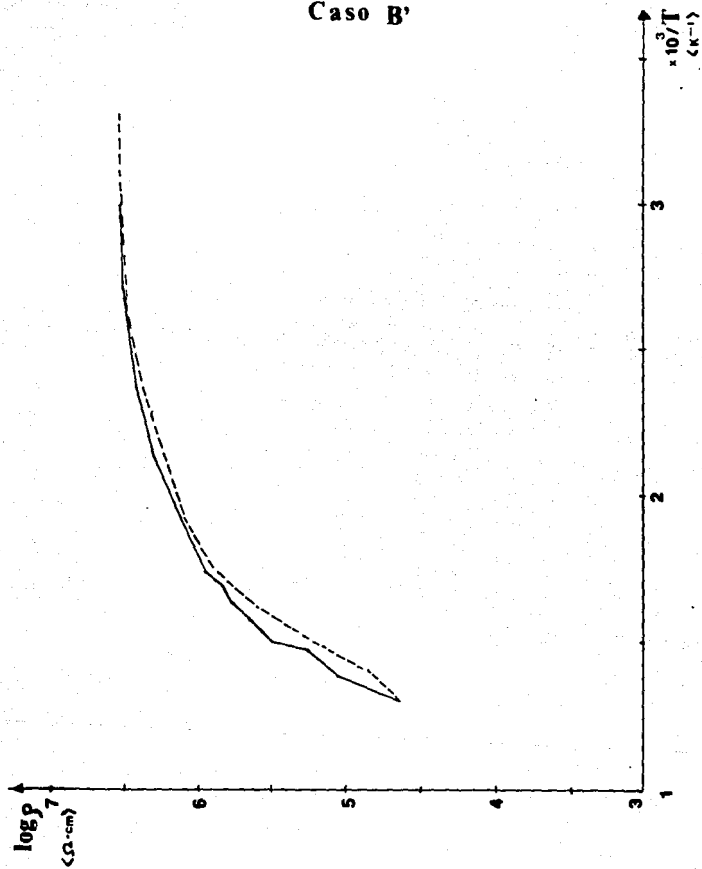


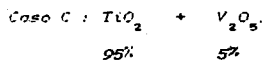


Temperatura de Sinterizado : 550°C.

T (°C)	$1/T$ ($10^3/K$)	G (nS)	$\log \rho$ ($\Omega \cdot cm$)
62	2.99	1.07	6.5530
98	2.70	1.14	6.5255
149	2.37	1.40	6.4372
197	2.13	1.88	6.3090
249	1.92	2.88	6.1224
302	1.74	4.21	5.9583
318	1.69	5.44	5.8471
342	1.63	6.63	5.7610
366	1.56	9.05	5.6256
393	1.50	11.63	5.5168
408	1.47	21.11	5.2579
448	1.39	33.10	5.0626
498	1.30	88.29	4.6365
439	1.40	53.13	4.8571
403	1.48	26.09	5.1659
339	1.63	8.63	5.6465
300	1.75	4.83	5.8988
247	1.92	2.91	6.1179
202	2.11	2.12	6.2567
149	2.37	1.58	6.3835
103	2.66	1.23	6.4925
49	3.11	1.05	6.5612

Gráfica No.5
Caso B'

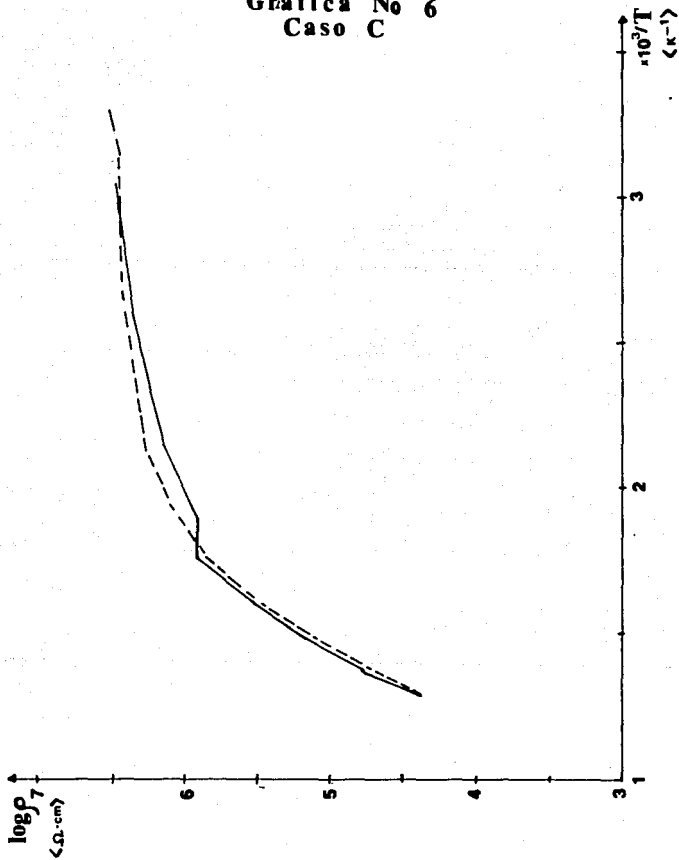


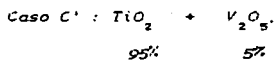


Temperatura de Sinterizado : 450°C.

T (°C)	$1/T$ ($10^3/K$)	G (nS)	$\log \rho$ ($\Omega \text{ cm}$)
55	3.05	1.38	6.4464
111	2.60	1.63	6.3741
150	2.36	2.05	6.2745
193	2.15	2.67	6.1598
255	1.89	4.56	5.9273
294	1.76	4.53	5.9302
352	1.60	11.53	5.5245
403	1.48	26.70	5.1598
455	1.37	65.03	4.7732
504	1.29	163.55	4.3726
451	1.38	68.22	4.7524
405	1.47	29.53	5.1106
353	1.60	13.07	5.4700
298	1.75	5.47	5.8483
242	1.94	2.97	6.1135
198	2.12	2.11	6.2620
144	2.40	1.63	6.3741
100	2.68	1.40	6.4402
46	3.13	1.31	6.4690
29	3.31	1.15	6.5256

Gráfica No 6
Caso C

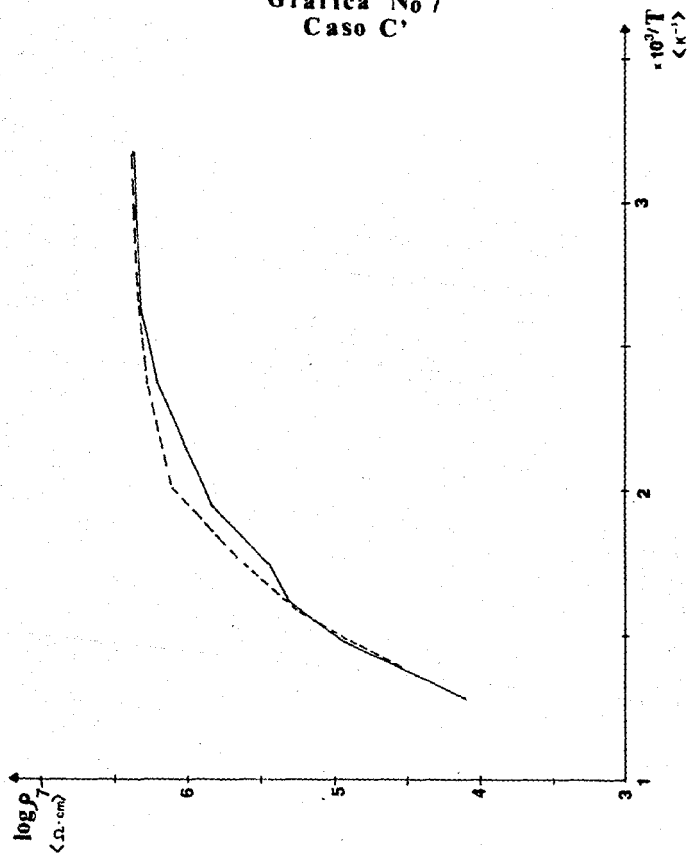


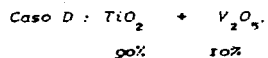


Temperatura de Sinterizado : 550°C.

T (°C)	$1/T$ (10 ³ /K)	G (nS)	$\log F.$ (n cm)
43	3.16	1.50	6.3899
101	2.67	1.68	6.3433
148	2.38	2.23	6.2177
190	2.16	3.32	6.0454
241	1.95	5.27	5.8439
298	1.75	12.85	5.4571
346	1.62	17.40	5.3254
404	1.48	42.21	4.9406
449	1.39	102.60	4.5549
506	1.28	283.00	4.1142
446	1.39	103.0	4.5532
403	1.48	44.36	4.9191
357	1.59	20.20	5.2607
298	1.75	8.64	5.6294
249	1.92	4.10	5.9530
204	2.10	2.62	6.1479
150	2.36	1.98	6.2694
106	2.64	1.65	6.3485
76	2.87	1.56	6.3729
44	3.15	1.50	6.3899

Gráfica No 7
Caso C'

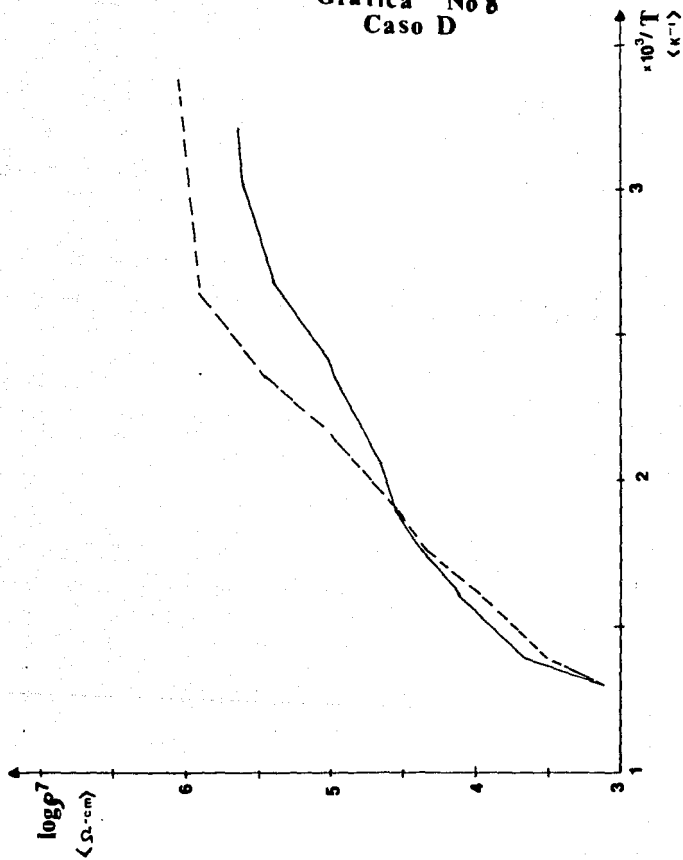


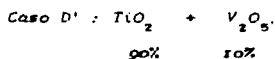


Temperatura de Sinterizado : 450°C.

T (°C)	1/T (10 ³ /K)	G (nS)	log p. (n cm)
39	3.21	9.01	5.6487
57	3.03	9.84	5.6104
100	2.68	15.21	5.4212
152	2.35	42.48	4.9751
198	2.12	77.28	4.7152
248	1.92	105.00	4.5821
295	1.76	164.90	4.3661
349	1.61	303.70	4.1209
397	1.49	535.70	3.8744
449	1.39	896.70	3.6507
498	1.30	3059.00	3.1177
449	1.39	1212.00	3.5198
400	1.49	787.50	3.7071
351	1.60	426.70	3.9732
296	1.76	173.00	4.3653
254	1.90	110.20	4.5611
197	2.13	42.23	4.9777
191	2.16	38.63	5.0164
150	2.36	14.23	5.4501
105	2.65	4.75	5.9267
25	3.36	3.50	6.0592

Gráfica No 8
Caso D

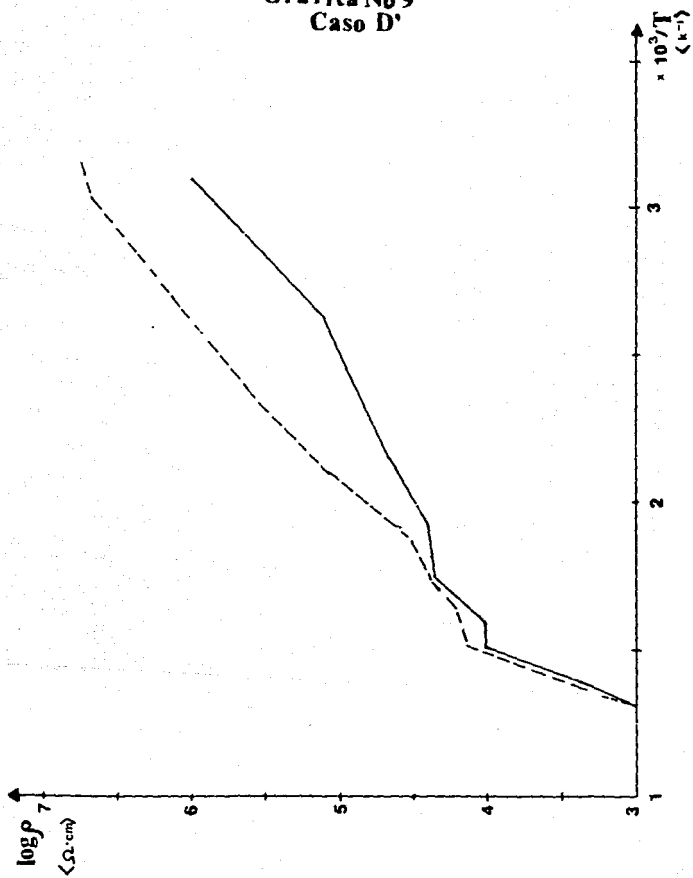




Temperatura de Sinterizado : 550°C.

T (°C)	$1/T$ ($10^3/K$)	G (nS)	$\log \rho.$ (Ω cm)
50	3.10	10.08	5.5912
107	2.63	28.79	5.1355
146	2.39	47.72	4.9160
193	2.15	81.79	4.6820
249	1.92	154.20	4.4066
300	1.75	167.60	4.3704
356	1.59	275.00	4.1554
396	1.49	375.30	4.0203
447	1.39	1626.00	3.3836
507	1.28	4053.00	2.9869
472	1.34	2262.00	3.2402
388	1.51	285.20	4.1396
341	1.63	248.80	4.1989
302	1.74	171.60	4.3602
263	1.87	119.30	4.5181
204	2.10	31.91	5.0908
154	2.34	11.48	5.5348
98	2.70	2.73	6.1589
56	3.04	0.82	6.6820
32	3.28	0.71	6.7447

Gráfica No 9
Caso D'



CAPITULO VI

DISCUSION Y CONCLUSIONES.

La siguiente discusión de resultados se realizó, tomando como punto de partida dos trabajos previos que se refieren a :

- 1.- Determinación de resistividad y grado de sinterización en TiO_2 puros;
- 2.- Determinación de resistividad y grado de sinterización en TiO_2 impurificado con Al_2O_3 al 1% en mol; cuyos resultados se presentan en la Tabla No. 8.

En este trabajo se realizaron las determinaciones de resistividad y grado de sinterización en TiO_2 impurificado con:

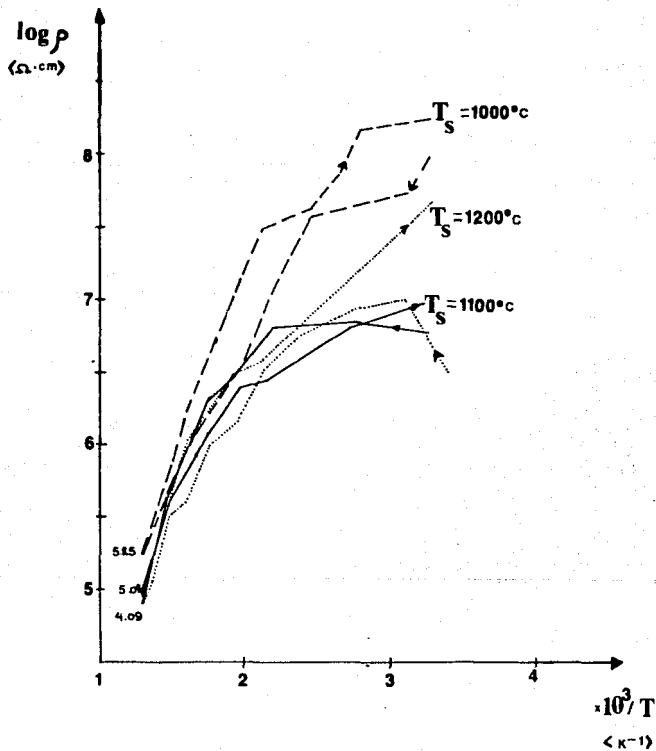
Caso A).- Al_2O_3 al 5% en mol. (Tabla No. 8, pag 143)

Caso B).- V_2O_5 al 1% en mol. (Tabla No. 9, pag 144)

Caso C).- V_2O_5 al 5% en mol. (Tabla No. 9, pag 144)

Caso D).- V_2O_5 al 10% en mol. (Tabla No. 9, pag 144)

Gráfica No 10
CASOS A,A',A''



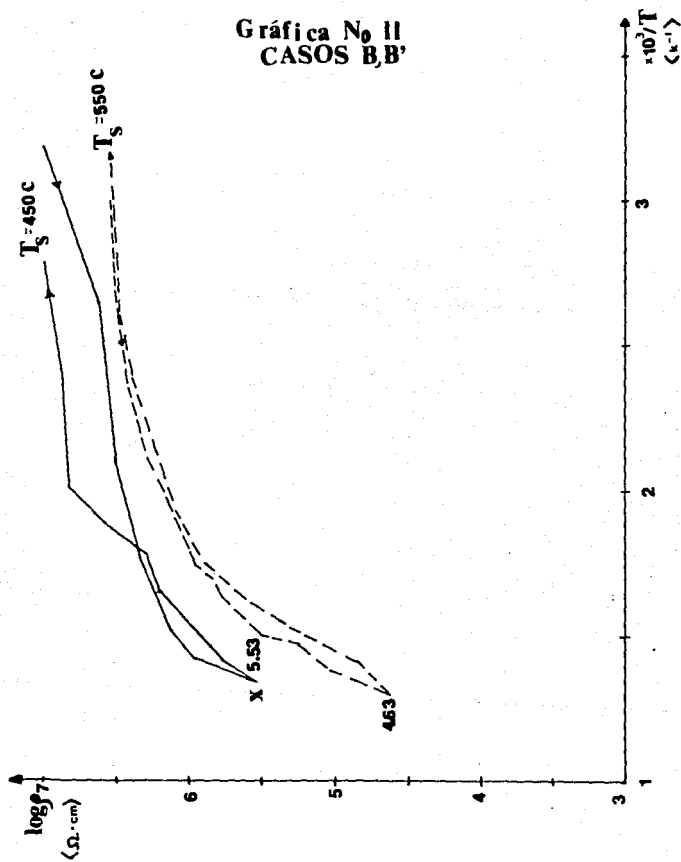
Las muestras estudiadas presentaron histéresis térmica, lo que puede apreciarse en las Gráficas No. 10, 11, 12 y 13, al considerar $\log. p$ vs. $1/l$ de muestras trabajadas a las mismas concentraciones pero diferente grado de sinterización, donde las flechas sobre las líneas indican: hacia la izquierda, aumento de temperatura de operación; y hacia la derecha, disminución de temperatura. Las medidas fueron hechas en aire (ver Tabla No. 5, pag 102).

Para explicar los datos obtenidos en las gráficas puede ser considerado el efecto de O_2 quimisorbido. La Figura No. 36 muestra las especies de O_2 quimisorbidas presentadas por varios investigadores (57,58). Sobre la base de estudios de fotodesorción, Barry y Stone sugieren que la forma prevaleciente del oxígeno desde la temperatura ambiente hasta $200^\circ C$ es como O^- y que por arriba de $300^\circ C$ es como O^{2-} .

De acuerdo con Barry y Stone y Doerffler y Hauffe (57,58) se puede concluir tentativamente que el oxígeno es transformado con el incremento de temperatura como sigue:



Gráfica No II
CASOS B, B'



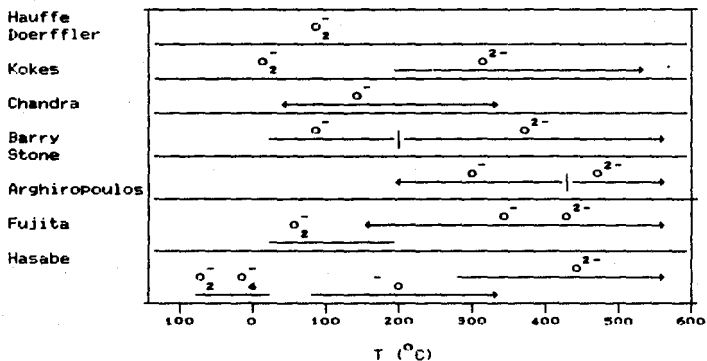
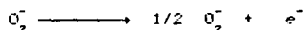


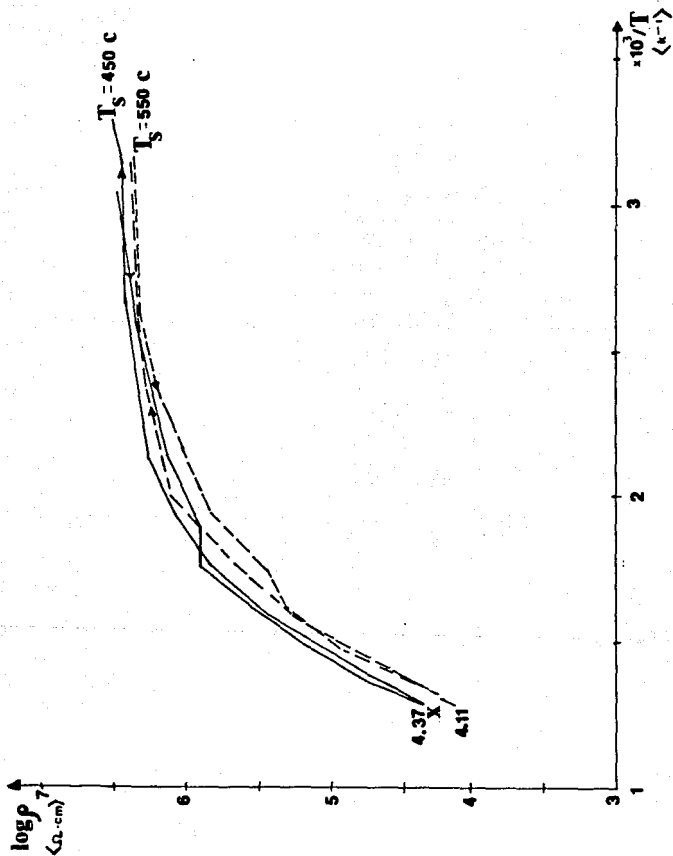
Fig. 36

Especies de oxígeno quimisorbidas reportadas por varios investigadores

Puesto que las especies de O_2 quimisorbidas están acompañadas por un proceso de transferencia de electrones la conductividad eléctrica de TiO_2 podría discutirse tomando en cuenta el efecto de la quimisorción. En las gráficas 10, 11, 12 y 13 la dependencia de ρ con el grado de sinterización puede apreciarse mejor en el punto X esto se puede explicar considerando que al aumentar la temperatura ocurre la reacción:



Gráfica No 12
CASOS C, C'



y, por lo tanto, ocurre también la desorción del oxígeno quimisorbido que se encontraba en la superficie del cuerpo sinterizado teniendo como consecuencia que la resistividad disminuya. Durante el enfriamiento la reacción ocurre en sentido inverso y por tanto la resistividad aumenta.

A continuación se presentan mediante tablas las comparaciones de densidad, grado de sinterización y resistividad del dióxido de titanio puro e impurificado con trióxido de aluminio (Tabla No. 8), e impurificado con pentóxido de vanadio, (Tabla No. 9) para el análisis de dichos valores.

Gráfica No 13
CASOS D, D'

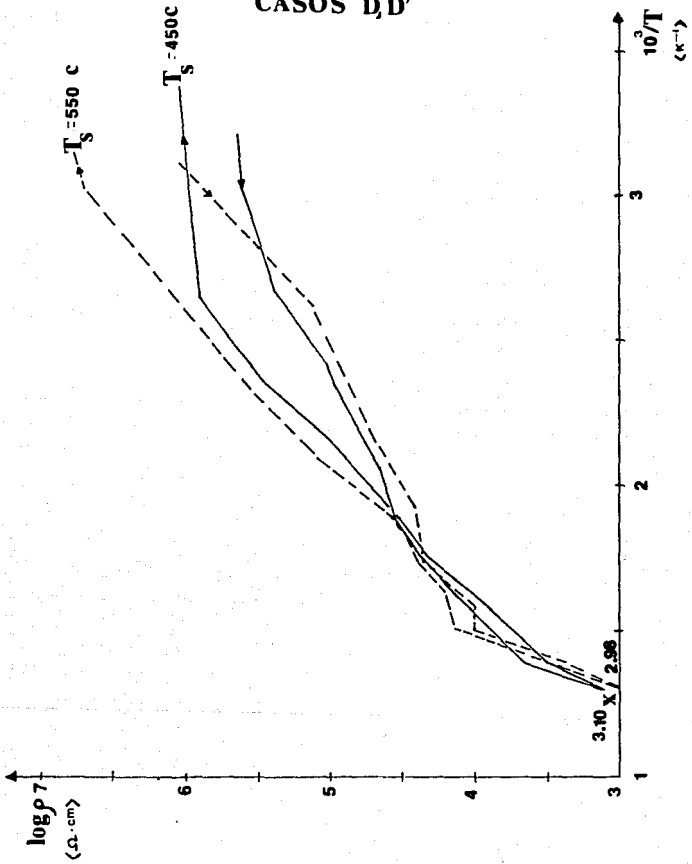


Tabla No. 8

	TiO ₂ puro	TiO ₂ + Al ₂ O ₃			
		99%	1%	95%	5%
T _S = 1000°C.					
D (g/cm ³)	2.20	2.23		2.55	
°S (%)	51.93	52.09		59.76	
ρ * 10 ⁶ (Ω cm)	2511.8	316.23		177.83	
T _S = 1100°C.					
D (g/cm ³)	2.49	2.33		2.60	
°S (%)	58.79	54.84		61.02	
ρ * 10 ⁶ (Ω cm)	398.0	251.18		91.20	
T _S = 1200°C.					
D (g/cm ³)	2.85	2.44		2.70	
°S (%)	66.99	57.31		63.23	
ρ * 10 ⁶ (Ω cm)	251.18	158.49		79.43	
T _S = 1300°C.					
D (g/cm ³)	3.44	3.05		---	
°S (%)	80.15	71.71		---	
ρ * 10 ⁶ (Ω cm)	158.49	83.18		---	

Tabla No. 9

	Caso B		Caso C		Caso D.	
	TiO ₂ + V ₂ O ₅		TiO ₂ + V ₂ O ₅		TiO ₂ + V ₂ O ₅	
	99%	1%	95%	5%	90%	10%
T _S = 450°C.						
D (g/cm ³)	1.86		1.81		1.91	
°S (%)	43.66		42.53		44.94	
ρ*10 ⁶ (Ω cm)	316.2		25.12		1.26	
T _S = 550°C.						
D (g/cm ³)	1.92		1.84		1.96	
°S (%)	45.66		43.3		45.89	
ρ*10 ⁶ (Ω cm)	39.8		12.58		1.0	

En las tablas No. 8 y No. 9 : T_S representa la temperatura de sinterización; °S es el grado de sinterización; ρ la resistividad y D la densidad de las pastillas.

Cabe mencionar que en la Tabla No. 8 falta la determinación del grado de sinterización y resistividad en TiO₂ impurificado con 5% en mol de Al₂O₃ a la temperatura de sinterizado de 1300°C y en la Tabla No. 9 falta la determinación de grado de sinterizado y resistividad a las temperaturas de sinterizado de 450°C y 550°C del TiO₂ puro por falta de equipo disponible y tiempo en los dos casos.

De estas tablas se puede observar lo siguiente:

1.- Conforme aumenta la cantidad de impureza adicionada, la resistividad disminuye; supuestamente lo que ocurre es que al aumentar el número de iones trivalentes aumenta el número de huecos y por lo tanto la conductividad aumenta. En el caso de que la impureza sea el V_2O_5 , se tiene una impureza de tipo pentavalente y lo que ocurre, supuestamente, es que habrá electrones libres con lo cual aumenta la conductividad. (13, 16).

2.- A medida que aumenta la temperatura de sinterización, aumenta la densidad de las pastillas y el grado de sinterización. La densidad de un monocristal de TiO_2 es de 4.26 g/cm^3 (50.1). Así se observa que, a medida que aumenta el grado de sinterización y aumenta también la densidad de las pastillas, los valores del TiO_2 impurificado se acercan al valor de un monocristal de TiO_2 ; también se observa que la resistividad disminuye en la medida que se acerca la densidad de las pastillas a la de un monocristal de TiO_2 .

3.- Se puede decir que el grado de sinterización, a una cierta temperatura, no se ve afectado en gran medida con las concentraciones utilizadas.

Por lo tanto, se observa en estas mismas graficas que, en la medida que aumenta el grado de sinterizacion, la resistividad disminuye.

De cualquier manera, desde el punto de vista economico, resulta conveniente utilizar TiO_2 policristalino ya que es mucho mas barato comparado con un monocristal de TiO_2 . Entre otras ventajas se encuentra que el TiO_2 es fácil de trabajar, se encuentra en la naturaleza en forma abundante y la literatura informa gran cantidad de usos.

Por todo el análisis anterior se concluye que las dos impurezas trabajan favorablemente disminuyendo la resistividad del TiO_2 como se pretendia en el objetivo planteado. Sin embargo cabe mencionar que en el caso de la impureza Al_2O_3 se puede trabajar a mayores temperaturas que en el caso del V_2O_5 , puesto que así lo permiten sus puntos de fusion.

Se muestra interesante, en estudios posteriores, variar las condiciones de trabajo, como por ejemplo observar como varian las mediciones de conductividades bajo presiones reducidas ; además, se podrían aumentar las cantidades adicionadas de impurezas y saber hasta qué punto se beneficia la conductividad del TiO_2 , planteando como posible hipótesis que una sustancia extraña se considerará como impureza mientras no supere el 50% agregado puesto que en este punto se consideraría como una mezcla y superando este porcentaje, entonces el semiconductor a tratar pasaría a ser, entonces, una impureza.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ander, P., Sonnese, A.; PRINCIPIOS DE QUIMICA
Edit. Limusa, S.A.; Mexico, 1981.
- 2.- Ayora Nieves, M. A.; OBTENCION DE ELECTRODOS
SEMICONDUCTORES DE ZnO POR SINTERIZADO CON ADICION
DE IMPUREZAS; Tesis; Fac. de Quimica; U.N.A.M.; 1987.
- 3.- Bard, A. J.; DESIGN OF SEMICONDUCTORS
PHOTOELECTROCHEMICAL SYSTEMS FOR SOLAR ENERGY
CONVERSION; J. of Physical Chem., 86, 2, 172-177, (1982).
- 4.- Bard, A. J.; HETEROGENEOUS PHOTOSYNTHETIC PRODUCTION OF
AMINO ACIDS FROM METHANE-AMINA-WATER AT Pt/TiO₂; J. Am.
Chem. Soc.: 101, 3127, (1979).
- 5.- Bard, A. J.; PHOTOELECTROCHEMISTRY; Science; 207,
139-144, (1980).
- 6.- Bard, A. J.; PHOTOELECTROCHEMISTRY AND HETEROGENEOUS
PHOTOCATALYSIS AT SEMICONDUCTOR; Journal
of Photochemistry; 10, 59-75, (1979).1979).
- 7.- Bard, A. J.; Frank, S. N.; HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS
OF CYANIDE ION IN AQUEOUS SOLUTION AL TiO₂ POWDER;
J. Am. Chem. Soc.: 99, 1, 303-307. (1977)

- 8.- Bard, A. J., Frank, S. N.; SEMICONDUCTOR ELECTRODES II; Am. Chem. Soc.; 97, 226, 7427-7433, (1975)
- 9.- Bard, A. J., Khol, P. A., Frank, S. N.; SEMICONDUCTOR ELECTRODES IX; J. Electrochem. Soc.; 124, 2, 225-229, (1977).
- 10.- Bargallo, M.; TRATADO DE QUIMICA INORGANICA; Porrúa; Mexico, 1972.
- 11.- Bamski, George; SEMICONDUCTORES; Serie de Fisica; Vol 6 O.E.A.; U.S.A., Washington. D.C., 1970.
- 12.- Bockris, J.O.M., Reddy, A.K.H.; MODERN ELECTROCHEMISTRY Vol II; Plenum Press; N.Y., 1970.
- 13.- Borisov, E., Piatrova, I.; LOS SECRETOS DE LOS SEMICONDUCTORES; 2a. ed., MIR; U.R.S.S., 1975.
- 14.- Braun, H., Buler, K. J.; ELECTRONIC CONDUCTIVITY OF LEAD DIOXIDE POWDER: SEPARATION OF CORE AND SURFACE RESISTANCE OF THE PARTICLES; J. Appl. Electrochem.; 10, 441, (1980).
- 15.- Brophy, Jere H; PROPIEDADES TERMODINAMICAS; Ed. Limusa-Wiley; Vol II; Mexico 1968.

- 16.- Cassagnol, E. J.; FISICA Y ELECTROICA DE LOS SEMICONDUCTORES; 2a. ed. Parninfo; España, 1970.
- 17.- Castellán, Gilbert; FISICOQUIMICA; 2a. ed. Fondo Educativo Interamericano; México, 1978.
- 18.- Castro Acuña, C. M.; ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOELECTROQUIMICAS EN SEMICONDUCTORES; Tesis; Div. E. Pgdo.; Fac. Química; U.N.A.M.; México, 1981.
- 19.- Castro Acuña, C. M., Genesca, J., Rius de Riepen, M.; CELDAS FOTOELECTROQUIMICAS; Afinidad; 40, 127, (1983).
- 20.- Conway, B. E., Salomon, M.; ELECTROCHEMISTRY: ITS ROLE IN TEACHING PHYSICAL CHEMISTRY; Journal of Chem. Educ.; Vol 44, 10, (1967).1967).
- 21.- Cotton, F. A.; QUIMICA INORGANICA; Ed Limusa; Mexico, 1980.
- 22.- Crove, A. S.; PHYSICS TECHNOLOGY OF SEMICONDUCTORS DEVICES; John Wiley and Sons; U.S.A.; 1967.
- 23.- Dagani, R.; "SUPERCONDUCTIVITY: A REVOLUTION IN ELECTRICITY IS TAKING SHAPE"; Chemical and Engineering News; 65 (19). p.8; 1987.

- 24.- Davies, D. A.; WAVES, ATOMS AND SOLID; Longman; London and N.Y., 1978.
- 25.- Dent Glasse, L.S.; CRISTALOGRAPHY AND ITS APLICATIONS; Van Nostrand Reinhold Co.; Gran Bretaña, 1977.
- 26.- Fijishima, A., Honda, K.; ELECTROCHEMICAL EVIDENCE FOR THE MECANISM OF PRIMARY STAGE OF PHOTOSYNTHESIS; Bull. Soc.; Japan; 44, 4, 1148-1156, (1971).
- 27.- Fijishima, A., Honda, K.; ELECTROCHEMICAL PHOTOLYSIS WATER AT A SEMICONDUCTOR ELECTRODE; Nature; 238, 37-38, (1972).
- 28.- Galvele, Jose R.; CORROSION. SERIE DE QUIMICA; Comision de Energia Atómica; Buenos Aires, Argentina, 1979.
- 29.- Gandara Tovar, A.J.; ESTUDIO DE LAS PROFIEADES SEMICONDUCTORAS DEL PENTOXIDO DE VANADIO; Tesis, Fac. Quimica; U.N.A.M.; Mexico, 1987.
- 30.- Gleich, J.; IN THE TRENCHES OF SCIENCE; New York Times Magazine; 16 August 1987; p.28.

- 31.- González R., E., Hernández G., L. D.; ESTUDIO DEL TiO_2 COMO ELECTRODO SEMICONDUCTOR POLICRISTALINO; Tesis; Fac. Química; U.N.A.M.; México, 1984.
- 32.- Grant. P.; DO IT YOURSELF SUPERCONDUCTORS; New Scientist; 30 July 1987; p.28.
- 33.- Halliday, D., Resnick, R; FISICA PARTE II.; Cia. Edit. Continental, S.A.; México, 1977.
- 34.- Hodge, I. M., Ingram, M. D., West, B. R.; IONIC CONDUCTIVITY OF $Li_4SiO_4GeO_4$ AND THEIR SOLID SOLUTIONS; Journal of the American Ceramic Society; 59, 7-8, 360, (1976).
- 35.- Huckel, W.; QUIMICA ESTRUCTURAL INORGANICA; Ed, Reverté; Barcelona, 1953.
- 36.- Hyde, F. J.; SEMICONDUCTORES; Ed. Urma; España, 1971.
- 37.- Kip, Arthur F.; FUNDAMENTOS DE ELECTRICIDAD Y MAGNETISMO; Mc Graw-Hill Book; U.S.A., 1972.
- 38.- Kirk, R.E., Othmer, D. F.; ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; Vol 14; Interscience Encyclopedia; U.S.A.; 1982

- 39.- Kirk, R.E., Othmer, D. F.; ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; Vol --; Intersciencie Encyclopedia; U.S.A.; 1982.
- 40.- Kittel, Charles; LA INTRODUCCION A LA FISICA DEL ESTADO SOLIDO; Ed. Reverté; Barcelona, 1970.
- 41.- León López, E. G.; PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LOS SEMICONDUCTORES; Colección Ciencia y Tecnología; ESIME; I.P.N.; México, 1971.
- 42.- Maron, S. M., Prutton, C. F.; FUNDAMENTOS DE FISICOQUIMICA; Ed. Limusa; México, 1973.
- 43.- Mc. Devitt, J. T.; PHOTOELECTROCHEMICAL SOLAR CELLS; J. Chem. Educ.; 61, 217, (1984).
- 44.- Migralia, C. A.; LOS SEMICONDUCTORES Y SUS APLICACIONES; Ed. Paraninfo; Madrid, 1969.
- 45.- Moffatt, W. G., Persall, G. W., Wulff, J.; THE STRUCTURE AND PROPIERTIES OF MATERIALS; Vol 1; John Wiley and Sons; U.S.A., 1967.
- 46.- More, W. J.; SEVEN SOLID STATES; W. A. Benjamin INC.; N.Y., 1967.

- 47.- Muller, K.A. and J.G. Bednorz; "THE DISCOVERY OF A CLASS OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS"; in Science: 237 (4819); pp.1133-1139; 1987.
- 48- Ramirez Pérez, B.; EFECTO DEL GRADO DE SITERIZACION EN LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE RUTILO; Tesis; Fac. Química; U.N.A.M.; México, 1987.
- 49.- Rose, R. M., Shepard, L. A., Wulff, J.; THE ESTRUCTURE AND PROPIERTIES OF MATERIALS, Vol IV; John Wiley and Sons; U.S.A., 1967.
- 50.- Rose, R. M., Shepard, L. A., Wulff, J.; PROPIEDADES ELECTRONICAS; Colección: Introducción a la Ciencia de los Materiales. Vol IV; Ed. Limusa-Wiley, S.A.; Mexico, 1968.
- 51.- Ruvalcava, J. R.; ELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES POLICRISTALINOS; Tesis; Fac. Química; U.N.A.M.; México, 1982.
- 52.- Salvador, F.; INFLUENCE OF pH ON THE POTENCIAL DEPENDENCE OF THE EFFICIENCY OF WATER PHOTO-OXIDACION AT TiO_2 ELECTRODES; J. Electrochem. Soc.; 123, 9, 1895-1900.

- 53.- Salvador, P. G. Gutiérrez, G.; BANDGAP AT THE $n\text{TiO}_2$ / ELECTROLYTE INTERFASE; J. Electroanalytical Chem.; 138, 457-463, (1982).
- 54.- Shalimova, K. V.; FISICA DE LOS SEMICONDUCTORES; Ed. MIR; Moscú, 1975. 1975.
- 55.- Skoog, D.A., West, D. M.; ANALISIS INSTRUMENTAL; Ed. Interamericana; México, 1975.
- 56.- Swalin, R.; THERMODYNAMICS OF SOLID; 2a. ed. John Wiley and Sons; U.S.A., 1972. 1972.
- 57.- Takata, M., Tsubone, D., Yanagida, H.; DEPENDENCE OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ZnO ON DEGREE OF SINTERING; Journal of the American Ceramic Society N-59, 1-2 y 4-8 (1976).
- 58.- Tejada C. S., Castro, A., C. M., Rius de R., M.; EFECTO DEL OXIGENO ADSORBIDO EN LAS PROPIEDADES ELECTRICAS Y MAGNETICAS DE POLVOS INDUSTRIALES DE ZnO ; Rev. Soc. Química de México, 27,6,313-317. (1983).
- 59.- THE MERCK INDEX; Merck and Co; U.S.A., 1976.
- 60.- Vijn, A. K.; THE CUTTING EDGE OF ELECTROCHEMISTRY; Chem. Tech.; 748, (Dic.1985).1985).

- 61.- Wells, A. F.; STRUCTURAL INORGANIC CHEMISTRY;
p. 2;1975.
- 62.- West, Anthony R.; SOLID STATE CHEMISTRY AND ITS
APPLICATIONS; John Wiley and Sons; N.Y., 1984.
- 63.- Wrighton, M. S.; PHOTOELECTROCHEMISTRY: INORGANIC
PHOTOCHEMISTRY AT SEMICONDUCTOR ELECTRODES; J. Chem.
Educ.; 60, 877, (1983).
- 64.- Subiaur, Gómez C. A.; PRUEBAS ELÉCTRICAS DEL TiO_2
IMPURIFICADO CON Al_2O_3 ; Tesis; Fac. de Química UNAM;
México 1984.