

LA CIENCIA DE SIMULAR PROPIEDADES DE MATERIALES

por

Álvaro L. Morales*

Resumen

Morales, A.: La ciencia de simular propiedades de materiales. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **28** (107): 253-263, 2004. ISSN: 0370-3908.

Se presentan cuatro casos de simulación de propiedades de materiales. En el primer caso existen medidas experimentales y se trata de elaborar una teoría que las reproduzca. En el segundo caso hay evidencia experimental de la existencia de un defecto y se trata de diseñar una teoría que permita realizar experimentos más definitivos. En el caso siguiente se trata de estudiar un sistema muy complejo con base en aproximaciones relativamente simples pero que dan información importante. El último caso es netamente experimental y se realiza una simulación experimental del mismo. En todos los casos se hace énfasis en la física y en los métodos teóricos y experimentales.

Palabras clave: Ciencia de Materiales, Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia de Aniquilación de Positrones, Sistemas de Baja Dimensionalidad.

Abstract

We present four cases of simulating material properties simulation. The first case is based on existing experiments to develop an appropriate theory to reproduce them. In the second case there is experimental evidence of a defect and an attempt is made to develop a theory from which definite experiments can be designed. The following case treats a complicated system with simple theoretical approach that, nevertheless, provides useful information. The last case is purely experimental and an experimental simulation is performed. In all cases emphasis is given to the physics of the properties and to theoretical or experimental methods.

Key words: Materials Science, Mössbauer Spectroscopy, Positron Annihilation Spectroscopy, Low Dimensional Systems.

* Grupo de Estado Sólido, Instituto de Física, Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín, Colombia. Correo-e: amoral@fisica.udea.edu.co

Introducción

La última década ha visto el desarrollo vertiginoso en la obtención de propiedades de materiales ya sea mediante cálculos teóricos, por medidas experimentales o ambos. La comunidad científica ha acuñado el término simulación para los métodos usados en estos casos para denotar la complejidad creciente de las propiedades estudiadas, aunque este término es sinónimo del más tradicional modelación. Los avances tecnológicos y el desarrollo de métodos matemáticos y físicos para la inclusión de muchas partículas, del orden de 100.000 a 500.000, y sus interacciones por medios computacionales y los avances en técnicas experimentales para medir más exactamente y en una variedad más amplia muchas propiedades han sido la causa para ampliar el lenguaje necesario para expresar dichos desarrollos. Es importante resaltar que la posibilidad de realizar estudios con mayor profundidad y complejidad ha llevado a un estilo de trabajo interdisciplinario donde varios grupos de trabajo realizan una tarea específica. A continuación se presentan cuatro casos de simulaciones, con énfasis en los procesos físicos que se quieren estudiar, la metodología para llegar a alguna respuesta razonable, y finalmente se concluye sobre las bondades del resultado final.

Espectro Auger CVV de Li y Al

La espectroscopia Auger CVV (**Almbladh & Morales, 1989**, y referencias allí citadas), Coraza-Valencia-Valencia, mide la energía de los electrones de valencia Auger que son emitidos de los sólidos. El fenómeno Auger CVV es secundario al proceso de fotoemisión. En este último un electrón es expulsado del material usando radiación electromagnética, rayos X, o radiación de partículas, bombardeando el sólido con electrones. Para nuestros propósitos nos restringiremos a un proceso primario que expulsa electrones de la coraza atómica, el núcleo y los electrones que permanecen fuertemente ligados a él, especialmente de las capas K y L. Al perder un electrón la coraza atómica adquiere una carga positiva adicional con respecto a las demás corazas atómicas del sólido, a esta pérdida nos referiremos como a la creación de un hueco en la coraza. En estos términos, el proceso Auger CVV consiste en que un electrón de valencia decae a llenar el hueco dejado en la coraza y la energía de la transición es tomada por otro electrón de valencia el cual sale del sólido permitiendo la medida de su energía (ver la figura 1). Es importante anotar que si el tiempo de vida del hueco es corto en comparación con el tiempo de relajación de la etapa primaria, donde se producen excitaciones tales como fonones (vibraciones colectivas de la red),

plasmones (excitaciones colectivas de los electrones de conducción) y pares electrón-hueco (excitaciones alrededor del nivel de Fermi donde electrones son excitados a niveles por encima del nivel de Fermi dejando huecos por debajo del mismo), estas excitaciones podrían estar presentes en el momento de ocurrir la emisión Auger y afectar el espectro, para los sistemas aquí tratados no ocurre este fenómeno. De acuerdo con estos razonamientos el estado cuántico inicial de la transición Auger es el estado que contiene un hueco en la coraza atómica y el estado final es el estado cuántico fundamental del sólido con un electrón que viaja hacia el exterior (figura 1).

Visto el proceso Auger desde la configuración espacial, figura 1, la coraza atómica al perder un electrón queda cargada positivamente y los electrones de conducción son atraídos mediante la interacción Coulombiana y se apilan alrededor de la coraza respectiva. Este apilamiento de electrones apantalla el potencial de Coulomb de la coraza tan efectivamente, para el caso de Al y Li y en general para los metales simples, que las corazas primeros vecinos no se dan cuenta de la aparición de dicho potencial. Cuando ocurre la transición Auger estos electrones se deben alejar, y restaurar la distribución periódica de los mismos, para regresar al estado fundamental del sólido. Este movimiento es una corriente eléctrica; y analizada desde el punto de vista de las energías, los electrones se mueven a estados vacíos por encima del nivel de Fermi dejando estados vacíos por debajo del mismo (llamados huecos), estos pares electrón hueco formados interactúan por medio del potencial Coulombiano y forman una excitación colectiva del sólido llamada pares electrón-hueco. Estas excitaciones pueden tener una influencia dramática en el espectro Auger CVV.

El resultado del experimento Auger CVV, para Li y Al, es mostrado en la figura 2 con el símbolo (+). Para simular este espectro, en otras palabras, para obtener partiendo de las leyes de la mecánica cuántica un espectro teórico que reproduzca el experimental y nos dé claridad acerca de cómo ocurre este proceso y cuáles son las interacciones dominantes en el mismo, debemos acudir a los métodos más sofisticados existentes en la literatura científica. En este caso usamos la teoría de funcionales de densidad (TFD) (**Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965**) implementada a través del método LMTO, combinación lineal de orbitales de muffin-tin (molde de ponqué), (**Andersen, 1975**). Esta teoría nos proporciona los efectos de “un electrón”, que consisten en considerar que cada electrón se mueve en el campo promedio de todas las otras partículas en el sólido, y ha demostrado dar un conocimiento básico de una gran clase de propie-

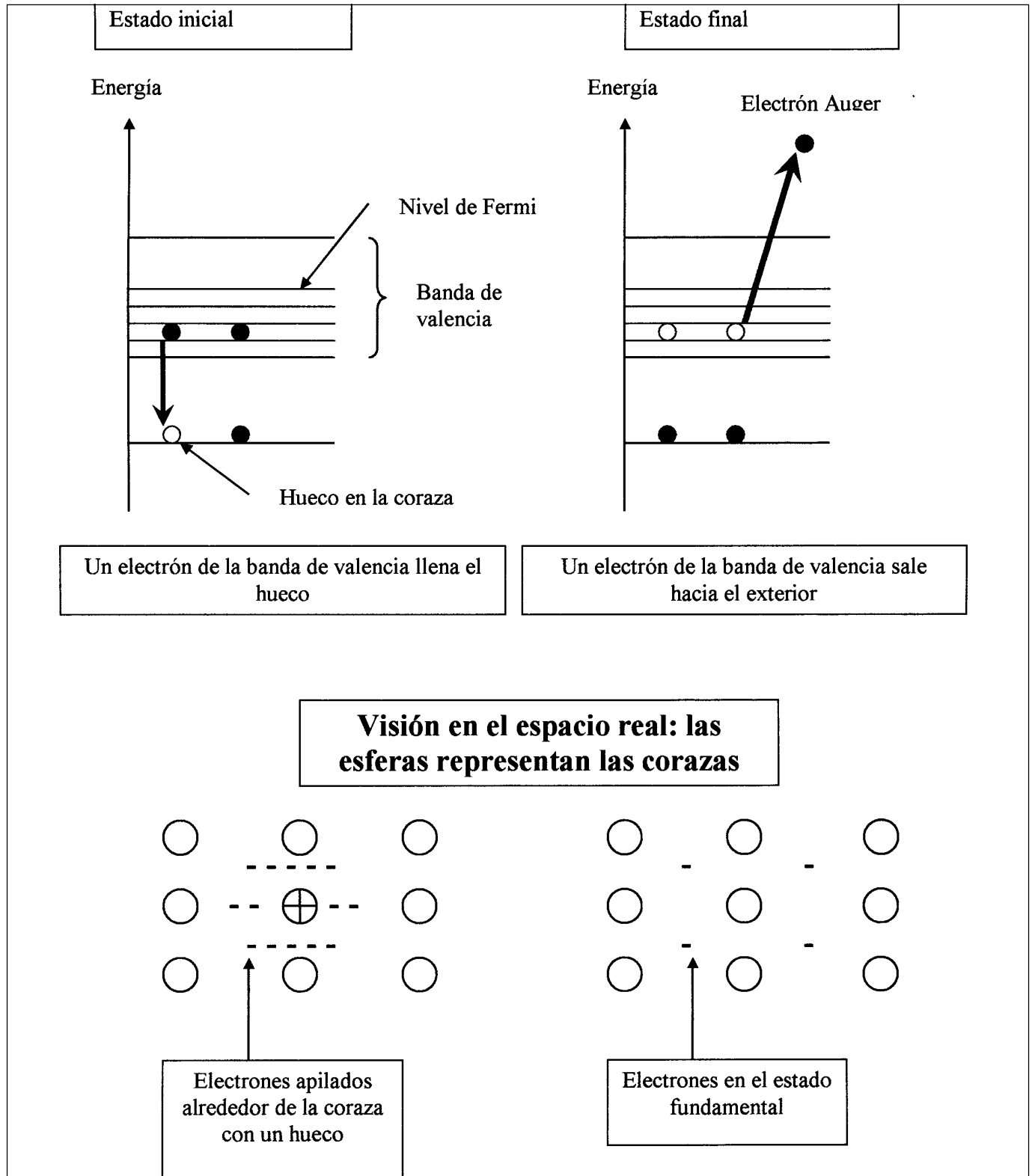


Figura 1. Estados inicial y final del proceso Auger CVV. El estado inicial contiene un hueco en la coraza atómica. El estado final contiene dos huecos en la banda de valencia y un electrón expulsado del sólido.

dades tales como energías de cohesión, los rasgos principales de las bandas de energía, y energías totales de átomos, moléculas y sólidos. Estas razones nos dan confianza en que esta metodología nos dará una descripción bastante razonable de las medidas producidas por la espectroscopia Auger CVV. La figura 2 muestra los resultados de los efectos de una partícula, la línea continua, los cuales presentan una forma similar a los experimentales pero presentan los máximos a energías menores. Esto nos lleva a concluir que el esquema de “una partícula” no describe el espectro Auger CVV. Es conveniente resaltar en este momento que la comparación con los resultados experimentales es válida desde el borde derecho, altas energías, hasta el punto máximo debido a que el espectro experimental burdo es pulido por los experimentalistas substrayendo estructuras que aparecen en la región izquierda debidas a radiación de fondo y a pérdidas de energía del electrón Auger por excitación de plasmones, excitaciones colectivas del gas de electrones.

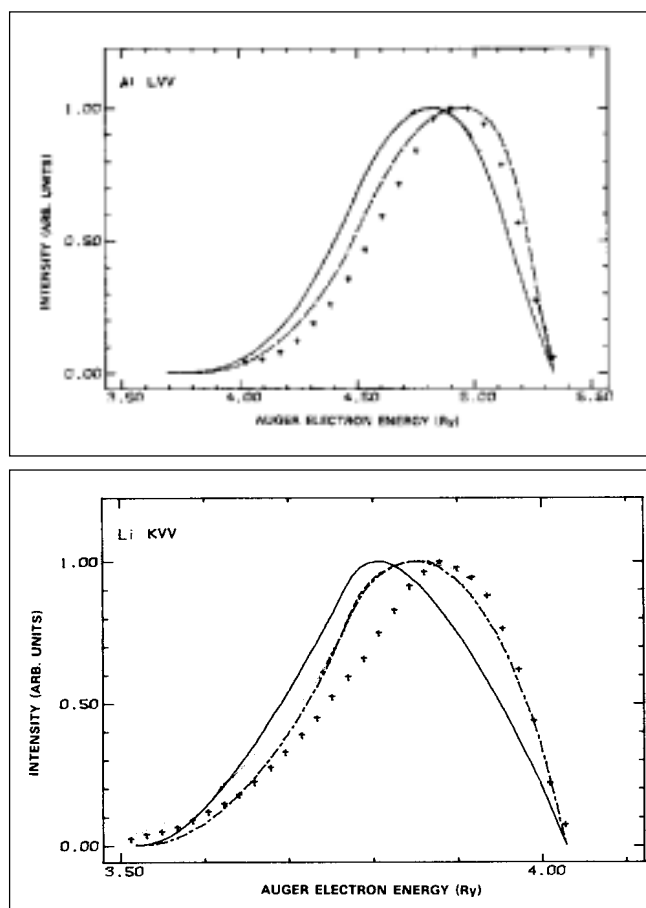


Figura 2. Comparación del espectro Auger experimental (+), para Li y Al, con el espectro simulado incluyendo sólo efectos de un electrón (línea continua), y efectos de muchos cuerpos (línea a trazos).

Para mejorar el acuerdo con los resultados experimentales es necesario incluir efectos de “muchos cuerpos” no considerados en la etapa anterior. Cuando un electrón de conducción llena el hueco presente en la coraza se produce la excitación de varios fenómenos colectivos, o de muchos cuerpos, debido a que cada partícula del sólido está conectada con todas las demás partículas, queremos decir que se producen fonones, plasmones y pares electrón-hueco. Además en su camino hacia fuera del sólido el electrón Auger sufre pérdidas de energía ya que crea plasmones volumétricos y superficiales. Todas estas pérdidas van a afectar el espectro. Los plasmones producen picos a la izquierda del máximo espectral y los fonones afectan el ancho del espectro y debido al procedimiento experimental mencionado arriba no es necesario incluirlos en una simulación ya que el espectro experimental no contiene esta información.

En su desplazamiento hacia el detector el electrón Auger se encuentra con la superficie del sólido la cual en general presenta propiedades muy diferentes del volumen, y en particular la energía de los electrones Auger para metales simples es del orden de 100 eV y por lo tanto el camino libre medio es de unos cuantos ángstrom, en consecuencia los electrones Auger que logran salir al exterior deben provenir de sitios atómicos cercanos a la superficie o de la superficie misma. Recordemos que la superficie está constituida por unos cuantos planos atómicos.

Para tener en cuenta los efectos de pares electrón-hueco se consideró un modelo de fermiones libres, el modelo de Mahan-Nozieres-De Dominicis (Mahan, 1967, Nozières & De Dominicis, 1969). Este modelo describe la dinámica de la transición Auger al pasar del estado inicial, con un hueco en la coraza, al estado final que es el estado fundamental del sólido. Los parámetros del modelo fueron ajustados para que reprodujeran los resultados de una partícula usando la técnica LMTO discutida anteriormente. Fue, por lo tanto, necesario calcular las energías del sólido con la presencia de un hueco en una de las corazas, esta es una simulación compleja ya que el potencial en esa coraza no es igual al potencial en todas las demás y de esta manera se rompe la simetría traslacional lo que impide utilizar el Teorema de Bloch para un cristal. Para simular esta impureza, el hueco en la coraza, se utilizó la técnica de considerar un agregado de átomos del cristal, manteniendo la estructura atómica del mismo, constituyendo una celda unitaria de gran tamaño con una de las corazas conteniendo un hueco. Esta celda unitaria se repite en todas las direcciones restaurando artificialmente la simetría traslacional y de esta manera se puede utilizar de nuevo el método LMTO para hallar los estados

energéticos y las funciones de onda. La celda utilizada contenía 16 átomos y fue el menor tamaño que garantizó una interacción pequeña entre las impurezas de celdas vecinas y el menor tiempo de computación. Los resultados se muestran en la figura 2 solo para Li (línea a trazos), para Al son muy pequeños como se discutirá más adelante, donde son muy importantes mejorando la descripción teórica del espectro y mostrando que los efectos de “un electrón” y colectivos de pares electrón-hueco describen razonablemente la región de altas energías del espectro Auger KVV, para Li el hueco se encuentra en la capa K.

Para tener en cuenta los efectos de la superficie, cambios en la distribución de energías de los electrones de conducción, y del camino libre del electrón Auger se simuló la superficie usando el método de tajadas, este consiste en construir una celda unitaria compuesta por un número adecuado de capas atómicas separadas por regiones vacías; con base en esta celda se restaura la simetría traslacional y se realiza el cálculo de funciones de onda y autovalores utilizando el método LMTO. La inclusión de los efectos de superficie para Al mejoran sustancialmente la comparación con el espectro LVV, con hueco en la capa L, experimental (figura 2 línea a trazos), para Li estos defectos son despreciables.

En conclusión para describir razonablemente el espectro Auger CVV en metales simples, y dependiendo del sistema particular, es necesario incluir efectos dinámicos debidos a la desaparición del hueco en el estado inicial del proceso y/o efectos de superficie debidos a la distorsión de los estados electrónicos como consecuencia del rompimiento de la simetría traslacional. Esta simulación demostró la necesidad de incluir efectos adicionales a los efectos de una partícula para obtener una descripción más adecuada de este tipo de proceso Auger.

Defectos en Silicio

El silicio es el material más importante en la actualidad debido a sus aplicaciones en dispositivos semiconductores los cuales se usan prácticamente en toda nuestra vida cotidiana. También es uno de los materiales más estudiados en todas sus propiedades cuyo conocimiento es necesario para mejorar su desempeño y conseguir aplicaciones más sofisticadas. A pesar de todo esto, el entendimiento de todas las propiedades del Si parece estar cada día más lejano. Por ejemplo la existencia de defectos en el material como vacancias, divacancias, agregados de vacancias, y complejos como vacancia-oxígeno, divacancia-oxígeno, vacancia- (múltiples oxígenos), etc., pueden afectar notablemente las características eléctricas del

material ya que producen estados de impureza en la banda prohibida. El papel que juegan estos defectos en las propiedades del material ha sido muy estudiado pero aún no se entiende plenamente.

El Si es producido por el método de Czochralsky y por la técnica de zonas flotantes. En la primera se obtienen concentraciones de oxígeno del orden de 10^{18} y en el segundo caso la concentración es dos órdenes de magnitud menor. Debido a estas altas concentraciones de oxígeno se forman complejos vacancia-oxígeno los cuales han atraído el interés de la comunidad científica. A temperatura ambiente las vacancias aisladas no son estables y se unen a otras vacancias y al oxígeno para formar, por ejemplo, defectos vacancia-oxígeno (VO), vacancia-dos oxígenos (VO_2), dos vacancias-oxígeno (V_2O), y agregados mayores de defectos. **Trauwaert et al.**, (1995) encontraron evidencia indirecta de la existencia del defecto V_2O y por lo tanto es necesario encontrar resultados más directos para su verificación.

El método más adecuado para simular defectos en materiales, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, es la técnica de aniquilación de positrones. Esta técnica consiste en enviar positrones hacia el material los cuales son atrapados fácilmente por estos defectos debido a que allí encuentran la menor repulsión Coulombiana por parte de las corazas iónicas. Los positrones atrapados se aniquilan con los electrones que los rodean con un tiempo de vida que es proporcional a la densidad de carga electrónica, este tiempo de vida es medido experimentalmente y es una huella digital del defecto, desafortunadamente muchos defectos pueden presentar tiempos de vida similares lo que hace difícil su identificación. Sin embargo, la aniquilación de positrones también permite medir la energía llevada por los rayos gama producidos en la aniquilación y esta energía lleva información de la colisión electrón-positrón la cual ocurre entre un positrón sin energía cinética, atrapado en la red y en equilibrio térmico con el sólido, y un electrón que tiene una velocidad debida al estado cuántico de energía en que se encuentra. Esta velocidad produce un “ensanchamiento Doppler” de la energía del rayo gama producto de la desintegración, un aumento de la energía del rayo gama con respecto a una aniquilación en el vacío, y contiene información directa de la distribución de velocidades (o momentos) de los electrones. La medida del ensanchamiento Doppler proveniente de aniquilación con los electrones de la coraza iónica, también conocido como componentes altas del momento, trae información sobre el medio químico del defecto (**Kuriplach et al.**, 1998, y referencias allí citadas), o la distribución atómica

a su alrededor, y esta información adicional permite una mejor caracterización del defecto.

Usando la teoría de funcionales de densidad implementada con métodos autoconsistentes como el LMTO y no autoconsistentes como el método de superposición atómica (ATSUP), es posible calcular los tiempos de vida del positrón y la distribución de componentes altas del momento de los electrones. La diferencia esencial entre estos métodos es en el tamaño de la celda unitaria que se puede utilizar la cual es substancialmente mayor para el caso no autoconsistente. La comparación con los valores experimentales arroja luces sobre la identificación de los defectos. La implementación de estos métodos para este caso debe incluir el hecho de que por definición el positrón tiene sus números cuánticos diferentes a los del electrón, no se aplica el principio de exclusión de Pauli, y por lo tanto estamos ante la descripción de un sistema de dos componentes interactuantes, electrones y positrones.

Para simular estas propiedades de los defectos una parte generalmente considerando defectos ideales (figura 3), que son aquellos obtenidos al retirar uno o varios átomos de un cristal perfecto; así, si retiro un átomo de Si obtengo una vacancia ideal. Los resultados obtenidos de esta manera arrojan tendencias sobre el comportamiento de los defectos, pero en la realidad del laboratorio los defectos nunca son ideales debido a que al retirar un átomo se tiene un desequilibrio de las fuerzas que actúan sobre los átomos vecinos y la fuerza resultante mueve los átomos hasta alcanzar un nuevo equilibrio. En consecuencia los átomos alrededor del defecto ya no se encuentran en las posiciones ordenadas del cristal, se produce un rompimiento de la simetría traslacional, y para simularlo es necesario utilizar el método descrito en la sección anterior. Además, para simular un defecto real debemos conocer las posiciones actuales de los átomos. Esta es una tarea muy difícil y en sí misma requiere una simulación especial. Afortunadamente esta es un área muy activa en la literatura y allí encontramos una simulación de las nuevas posiciones para el defecto V_2O (Ewels *et al.*, 1995).

La Tabla 1 muestra una comparación de cálculos teóricos y medidas experimentales para los defectos divacancia y V_2O , vemos que el tiempo de vida no sería decisivo para identificar el defecto pues los valores se cruzarían con los de la divacancia, nótese la imprecisión en las medidas. Los valores para el cristal perfecto (volumen) se muestran para comparación. La figura 4 muestra los cálculos de la distribución de momentos para las corazas (normalizada con respecto al volumen), comparados

con la divacancia y el volumen, vemos que es posible identificar el defecto pero hasta el momento no se tienen medidas experimentales de buena calidad. Esta simulación está esperando que algún grupo experimental perfeccione las medidas de ensanchamiento Doppler de la radiación gama proveniente de la desintegración del po-

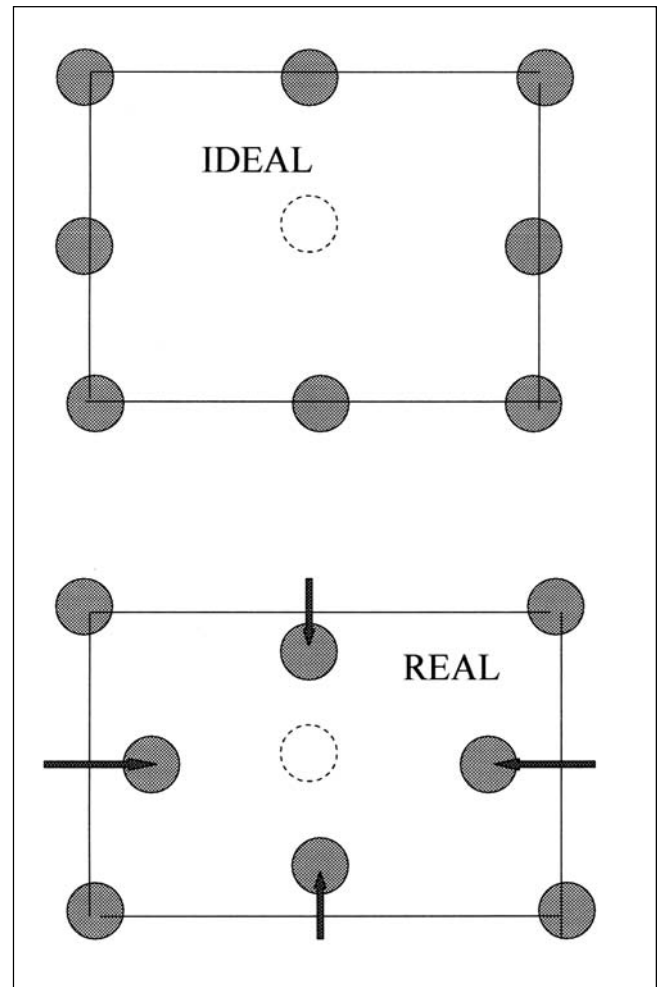


Figura 3. Formación de una vacancia ideal y esquema de las deformaciones que ocurren en una vacancia real.

Tabla 1. Tiempos de vida usando el LMTO y el ATSUP en picosegundos (ps) para V_2O

Defecto	ATSUP (ps)	LMTO (ps)	Experimento (ps)
Volumen	218	220	218
Divacancia ideal	302	299	
Divacancia real	286		295-325
V_2O real	297	286	

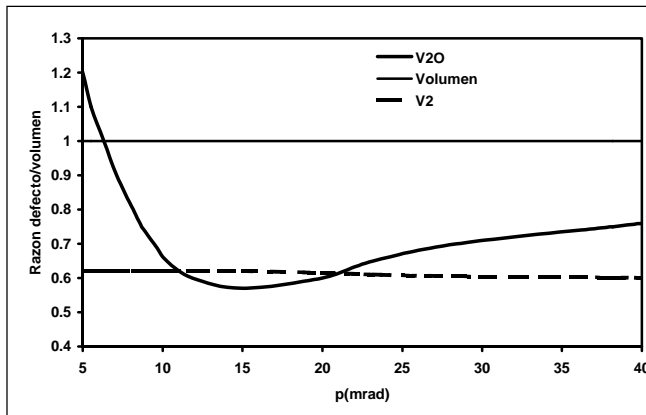


Figura 4. Razón entre la distribución de momentos del defecto y la distribución de momentos en el volumen para una divacancia y el defecto V_2O . La diferencia implica que este último es distinguible en este tipo de experimentos.

sitrón atrapado por el defecto, y también el perfeccionamiento en la obtención de una muestra que contenga un número apreciable de dichos defectos.

Estructuras de baja dimensionalidad

Las técnicas modernas de crecimiento de materiales, tales como crecimiento epitaxial por haces moleculares, deposición de la fase química de vapor de compuestos metal-orgánicos, litografía por haces de electrones, han llevado a la producción de estructuras cristalinas cada vez de menores dimensiones y más perfectas. Sistemas de este tipo basados en semiconductores como GaAs son muy promisorios para desarrollar dispositivos electrónicos más pequeños y eficientes y por ende a multitud de nuevas aplicaciones. La figura 5 muestra esquemáticamente como se construye un pozo cuántico de GaAs-(Ga,Al)As, este consiste de una capa de GaAs del orden de 2-20 nm incrustada entre dos capas de $Ga_{1-x}Al_xAs$, con x del orden de 0.3-0.4, con una forma plana. La región entre los dos materiales, la región de la interfaz, presenta un cambio abrupto en las propiedades electrónicas de ambos materiales y esta característica es la primordial para el comportamiento físico de estas heteroestructuras. Para comparación mencionamos la diferencia con las junturas p-n creadas uniendo el mismo material semiconductor con diferentes impurezas, tipo p con impurezas aceptoras, y tipo n con impurezas donadoras. La juntura p-n es una interfaz entre los dos materiales pero para llegar al equilibrio termodinámico ocurre un flujo de electrones hacia el material tipo p y de huecos hacia el material tipo n. El pozo cuántico ideal involucra dos materiales semiconductores diferentes, los cuales no se han dopado, y no hay transferencia de

cargas al formar la interfaz, esta debe estar libre de impurezas, defectos y deformaciones. La sustitución de Al por Ga produce un material con un ancho de la banda prohibida, región de energías prohibidas para el electrón que separa la banda de valencia y la banda de conducción, mayor que en GaAs (ver la parte inferior de la Figura 5 que muestra el pozo desde el punto de vista de la energía). De esta forma tenemos que la región central tiene estados posibles para el electrón y las regiones vecinas son prohibidas para él, en consecuencia el electrón que puede estar en el pozo se encuentra confinado a una región espacial muy pequeña en la dirección perpendicular a las interfaces, pero es libre en las otras dos direcciones. La diferencia de energías entre estas dos regiones constituye la barrera de potencial que es alrededor de 0.25 eV para GaAs. Este confinamiento produce estados cuantizados que tendrán consecuencias determinantes en las propiedades de los pozos y de donde se derivan las posibles aplicaciones para construir dispositivos electrónicos. Si adicionalmente se confina el sistema en otra dirección,

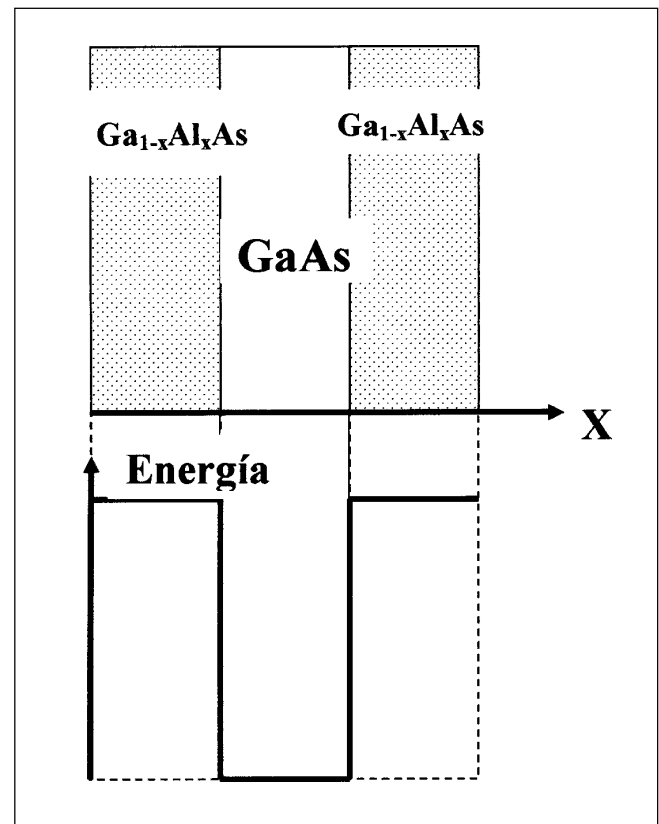


Figura 5. Esquema de cómo se construye un pozo cuántico. La parte inferior muestra el pozo desde el punto de vista de las energías posibles de los electrones.

creciendo otras dos interfaces, se obtiene un hilo cuántico y si se confina en todas las direcciones se obtiene un punto cuántico. Experimentalmente también se producen pozos dobles, múltiples, así como arreglos de puntos e hilos cuánticos.

El pozo cuántico posee propiedades fundamentales, sus estados cuánticos de energía, y otras propiedades derivadas como propiedades ópticas y propiedades del transporte. Cada propiedad que se quiera simular constituye una línea de investigación muy vasta dentro del estado sólido. Debido a la importancia de conocer los estados de impurezas confinadas dentro del pozo, sometidas a diferentes campos externos, nos hemos dedicado a simular tales propiedades. Su importancia se deriva de la necesidad de conocer este comportamiento el cual tiene incidencia en la dinámica de portadores y en los mecanismos de recombinación, en procesos de transporte, y que finalmente llevará a perfeccionar estas heteroestructuras para aplicaciones futuras. Hemos considerado un pozo cuántico, con una impureza donadora, sometido a los efectos simultáneos de una presión hidrostática y un campo eléctrico externos (Morales *et al.*, 2002, y referencias allí citadas).

La modelación de estas propiedades puede ser una tarea titánica si se piensa en métodos de primeros principios, anteriormente mencionados. Sin embargo, existen métodos menos sofisticados, y de avanzada, que producen información muy valiosa como la aproximación de la masa efectiva donde se reemplaza la compleja estructura de bandas del sistema (figura 6), la energía como función del momento cristalino (\mathbf{K}), por una masa efectiva para el electrón, calculada en el mínimo de la banda de conducción. En otras palabras, la interacción del electrón con la red cristalina se incluye redefiniendo su masa.

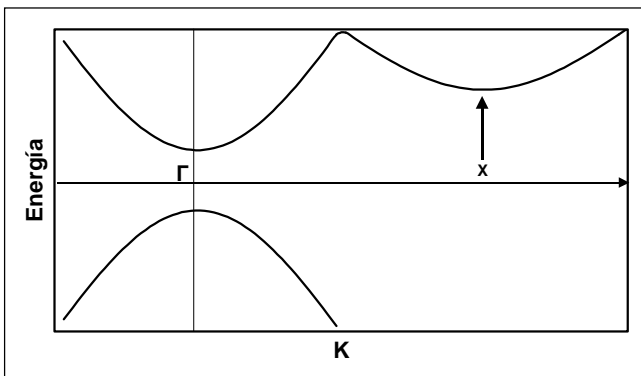


Figura 6. Esquema de las bandas de energía del GaAs material base para la construcción de pozos cuánticos.

El uso de esta metodología ha sido probada por varias décadas y sigue proporcionando información valiosa para estos sistemas. Los efectos de la presión se han tomado de los datos experimentales, citados en la literatura científica, para el cambio de la masa efectiva y la altura de la barrera de potencial en función de la presión. La inclusión del campo eléctrico en el hamiltoniano del sistema no presenta problema ya que se obtiene fácilmente una solución numérica; así mismo el término de la impureza se calcula usando el método variacional de la mecánica cuántica, el cual consiste en construir una función de onda dependiente de parámetros apropiados y minimizar la energía con respecto a estos. Con estos valores para la energía se obtiene la energía de enlace del electrón (figura 7), la cual muestra una variación lineal creciente, para un pozo de 20 nm y un campo eléctrico aplicado de 100 KV/cm, en función de la presión y el campo eléctrico hasta un valor de 13.5 Kbar. En este valor el GaAs pasa de ser un cristal de banda prohibida directa, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren al valor $\mathbf{K} = 0$, a banda indirecta, donde el mínimo de la banda de conducción ocurre a un valor de $\mathbf{K} \neq 0$. El fenómeno se debe a que al variar la presión el valor mínimo de la energía en la banda de conducción cambia del punto $\mathbf{K} = 0$ (punto Γ) a un valor $\mathbf{K} = \mathbf{K}_x$ (punto X), conocido en la literatura científica como el cruce Γ -X (figura 6). Para presiones mayores la altura de la barrera decrece fuertemente y la energía de enlace decrece. Para comparación y para observar solo el efecto de la presión se muestra el caso sin

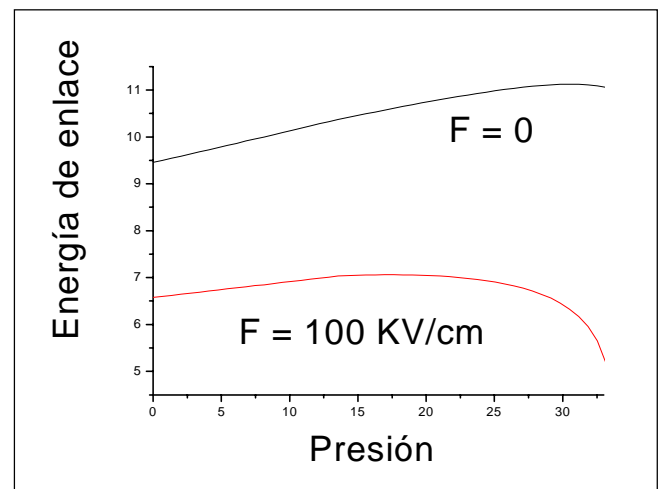


Figura 7. Energía de enlace, para un electrón en un pozo cuántico, en función de la presión. En la figura de arriba el campo eléctrico es cero. La figura de abajo muestra el efecto simultáneo de campo eléctrico y presión sobre el electrón.

campo eléctrico aplicado. Esta información es muy útil para los experimentalistas que pueden tener una visión de los efectos de la presión y el campo eléctrico, externos y/o internos, aplicados sobre las posibles energías del electrón confinado en la estructura.

La corrosión en aceros autoprotectores

Son bien conocidas las propiedades protectoras o inhibidoras de la corrosión de la película de herrumbre que se forma sobre un acero autoprotector, cuando las condiciones atmosféricas y climáticas son poco agresivas. Lo que es poco conocido, a pesar de todas las investigaciones realizadas, son los mecanismos de formación de dicha capa y del papel que juega cada fase, óxido de hierro, en tales propiedades. El entendimiento de los mecanismos de corrosión sería el primer paso para desarrollar procedimientos de protección efectivos que disminuyan los costos debidos al deterioro de los aceros y aumente su funcionalidad en aplicaciones diversas.

Los aceros de baja aleación, o autoprotectores, se caracterizan por contener pequeñas cantidades, del orden de 0.5% at., de cationes Cr^{3+} , Cu^{2+} , y Mn^{2+} , los cuales le imparten sus características de protección especialmente en atmósferas con bajos contenidos de contaminantes, cloruros y sulfatos. La Tabla 2 presenta la composición típica de ellos y para comparación se incluye la composición de un acero de bajo contenido de carbono (A36). La herrumbre formada sobre la superficie del material presenta una estructura de capas (Cook *et al.*, 1999), la principal situada sobre la superficie del acero está compuesta por goethita, la más externa es una capa de lepidocrocita, y entreveradas aparecen pequeñas capas de magnetita y/o maghemita. Del orden de 80% de la herrumbre es goethita. Esta última fase es muy especial por cuanto su tamaño de partícula es muy pequeña, del orden de unos cuantos nanómetros, y se tiene evidencia que contiene cationes de Cr^{3+} reemplazando al Fe; y además, es un óxido que presenta propiedades magnéticas y eléctricas que deben jugar un papel fundamental en su comportamiento. Estas propiedades son las responsables para

la formación de una capa homogénea, impermeable, muy densa, y con buenas propiedades mecánicas que impide la penetración hacia la superficie del acero de la humedad, el oxígeno, los contaminantes y de esta forma impide el proceso electroquímico responsable del deterioro del material.

En razón que la goethita es la fase más importante en la herrumbre del acero autoprotector se ha diseñado un experimento que simule su formación y sus propiedades morfológicas, eléctricas y magnéticas; y de esta manera obtener luces que sirvan de guía en el entendimiento de los posibles mecanismos que controlan el proceso corrosivo (Morales *et al.*, 2003, y referencias allí citadas). La idea es producir goethita a partir de precursores químicos que contengan elementos presentes en la superficie del acero tales como hierro, cromo, cobre, manganeso, carbono, cloruros, sulfatos, agua, y oxígeno. La Tabla 3 muestra las síntesis realizadas conjuntamente con resultados de difracción de rayos X (XRD) y medidas BET de área superficial. Hay dos grupos de reacciones, en el primero se parte del precursor cloruro ferroso para obtener las muestras GC, CrGC y MnGC, estas últimas en presencia de los cationes Cr^{3+} y Mn^{2+} , en el segundo se usa sulfato ferroso para producir GS y CuGS, esta última en presencia de Cu^{2+} . En todos los experimentos se usa el carbonato de sodio para simular la presencia del carbono y se burbujea oxígeno durante la reacción para simular su presencia. XRD muestra goethita pura para las síntesis basadas en cloruro ferroso y una mezcla de goethita y lepidocrocita para las derivadas de sulfato ferroso. Las medidas BET muestran un tamaño de partícula menor para CrGC.

Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante la espectroscopia Mössbauer, en el modo de transmisión, usando una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh, a temperaturas ambiente (TA) y de nitrógeno líquido (TNL). El análisis del espectro Mössbauer requiere de la confección de un modelo acorde con la información que el mismo muestra, este modelo se aplica a través de un programa computacional, en este caso se usó el DIST3E (Vanden-

Tabla 2. Composición típica de aceros autoprotectores comparados con la de un acero de bajo carbono.

Acero	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	Al
A588	0.14	0.97	0.012	0.016	0.12	0.31	0.59	0.36	0.037
A588	0.12	1.06	0.006	0.013	0.77	0.01	0.59	0.33	0.038
A588	0.14	1.00	0.009	0.018	0.75	0.31	0.57	0.35	0.052
A588	0.14	0.76	0.018	0.022	0.337	0.03	0.46	0.44	0.007
A36	0.073	0.54	0.009	0.011	0.007	0.022	0.000	<0.001	0.004

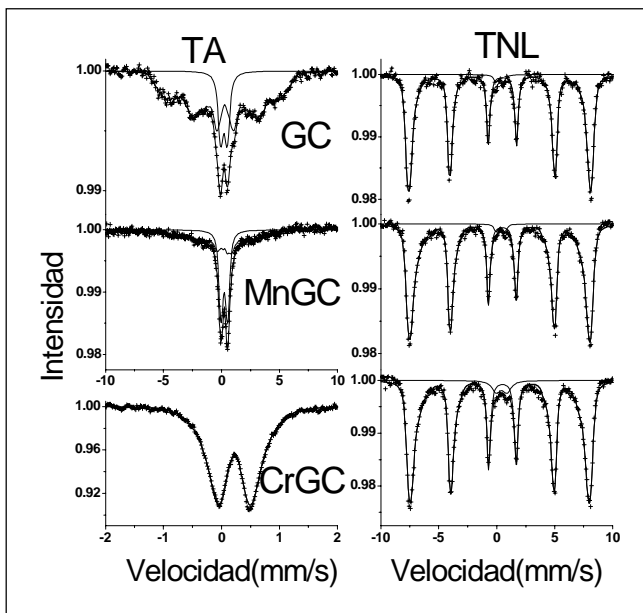


Figura 8. Espectros Mössbauer de la goethita a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido.

Tabla 3. Síntesis de goethita

Muestra	Reacción química	XRD	BET (m ² /g)
GC	FeCl ₂ ·4H ₂ O + NaHCO ₃	G	99.1 ± 0.4
CrGC	FeCl ₂ ·4H ₂ O + 5%CrCl ₃ + NaHCO ₃	G	
MnGC	FeCl ₂ ·4H ₂ O + 5%MnCl ₂ + NaHCO ₃	G	
GS	FeSO ₄ ·7H ₂ O + NaHCO ₃	G + L	47 ± 1
CuGS	FeSO ₄ ·7H ₂ O + 5%CuSO ₄ + NaHCO ₃	G + L	

berghe *et al.*, 1994). El espectro para analizar es muy complejo como se puede ver en la Figura 8, para los casos GC, MnGC, y CrGC, estos muestran a TA un doblete y un sexteto muy anchos para GC, y se vuelven más anchos siguiendo la secuencia MnGC, CrGC. En este último el sexteto ha desaparecido por completo. La forma del espectro nos dice que la goethita puede tener propiedades morfológicas, eléctricas, y magnéticas, provenientes de una posible combinación de características tales como poseer una distribución extensa de tamaño de partículas, partículas con muchas imperfecciones cristalográficas, sustitución de catión por hierro importante, efectos de relajación debidos a la presencia de partículas menores de 13 nm. Todas estas características, aún por separado, pueden llevar a obtener un espectro de esta forma y no existe una manera de separar estas contribuciones. El es-

pectro a TNL nos muestra un sexteto dominante y un doblete muy pequeño, la forma asimétrica de las líneas nos confirma las características ya mencionadas. Las peculiaridades del espectro nos llevan a usar un análisis basado en distribuciones pero independiente de las propiedades de la muestra. En otras palabras, existe una distribución de los parámetros hiperfinos de la muestra que pueden provenir de distintas fuentes las cuales no podemos determinar separadamente. Este desconocimiento no fue un impedimento ya que el objetivo fundamental de la simulación fue obtener una tendencia en la distribución de tamaño de partículas (tp) basados en los tamaños críticos, que producen una desaparición del sexteto, a TA, 13 nm, y a TNL, 8 nm.

La Tabla 4 muestra los resultados para la distribución de tamaños de partícula en cada sistema comparado con la obtenida para un acero autoprotector (AA) (Cook *et al.*, 1999).

Tabla 4. Distribución de tamaño de partícula para la goethita

	tp < 8nm	8nm < tp < 13 nm	tp > 13 nm	BET (m ² /g)
GS			100	
CuGS		19	81	47
GC	2	16	82	
MnGC	2	47	51	
CrGC	5	95	0	99
AA	10	48	42	
Promedio	2	54	44	

Los resultados de esta simulación nos dan una idea de los procesos que posiblemente suceden sobre la superficie del acero y del papel que cumplen los cationes de Cr³⁺, Cu²⁺, y Mn²⁺ en la formación de una capa protectora, con las propiedades adecuadas antes mencionadas. Vemos que los cationes inducen la formación de partículas nanométricas de goethita lo cual es un paso fundamental para la obtención de dicha película inhibidora de la corrosión. Cr es el catión que induce la formación en mayor porcentaje de partículas nanofásicas, le siguen Mn y Cu en ese orden. Comparando los valores encontrados en el AA con el promedio sobre las goethitas producidas en la presencia de los cationes obtenemos unos números que nos muestran una tendencia bastante razonable que nos lleva a concluir sobre un posible efecto combinado necesario para obtener las excelentes propiedades de los aceros de baja aleación.

Conclusiones

La simulación de propiedades de materiales requiere de varios pasos, no necesariamente sucesivos, necesarios para llegar a un resultado exitoso. El paso más importante es el de tener un conocimiento profundo de la física que rodea la propiedad en cuestión. Es muy importante conocer cómo se mide la cantidad física, cuáles son las limitaciones experimentales en su medida y cuáles son los procedimientos que los experimentalistas usan para presentar sus resultados. El conocimiento de la literatura científica al respecto nos proporciona información valiosa sobre los métodos usados en modelaciones anteriores y los que corrientemente se usan en el presente y cuál es el estado actual en la descripción de la propiedad. También la literatura científica nos brinda datos muy valiosos que nos permiten enriquecer los estudios que realizamos y ahorrarnos pasos intermedios relativamente complejos. Tomar la decisión apropiada sobre el método computacional más ventajoso de acuerdo con los recursos que se tienen o desarrollar los programas computacionales apropiados para el problema que se enfrenta. Realizar pruebas suficientes de los programas computacionales que se van a utilizar.

El caso de simular las propiedades anticorrosivas de aceros autoprotectores es muy compleja ya que aún no es posible plantear el problema desde las bases electroquímicas del mismo y menos a partir de las leyes de la mecánica cuántica y es necesario acudir a simulaciones de tipo experimental que por lo menos arrojen alguna luz sobre los procesos que allí ocurren.

Bibliografía

- Almbladh C.-O. & A.L. Morales** 1989. Theory of Auger core-valence-valence processes in simple metals. I. Total yields and core level lifetime widths. *Phys. Rev B* 39, 3489-3502.
- . 1989. Theory of Auger core-valence-valence processes in simple metals. II. Dynamical and surface effects on Auger line shapes. *Phys. Rev B* 39, 3503-3516.
- Andersen O.K.** 1975. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B* 12, 3060.
- Cook D.C., S.J. Oh, R. Balasubramanian & M. Yamashita.** 1999. *Hyp. Int.* 122, 59-70.
- Ewels C.P., Jones R. & S. Öberg.** 1995. *Mater. Sci. Forum* 196-201, 1297.
- Hohenberg P. & W. Kohn.** 1964. *Phys. Rev. B* 136 B864.
- Kohn W. & L.J. Sham.** 1965. *Phys. Rev. B* 140, A1133.
- Kuriplach J., A.L. Morales, C. Dauwe, D. Segers & M. Šob.** 1998. Vacancies and vacancy-oxygen complexes in silicon: Positron annihilation with core electrons. *Phys. Rev. B* 58, 10475-10483.
- Mahan D.G.** 1967. *Phys. Rev* 163, 612.
- Nozières P. & De Dominicis C.T.** 1969. *Phys. Rev.* 178, 1097.
- Morales A.L., C.A. Barrero, F. Jaramillo, C. Arroyave & J.M. Greneche.** 2003. Properties of goethite grown under the presence of Cr^{3+} , Cu^{2+} , y Mn^{2+} ions. (Aceptado para publicación en *Hyperfine Interactions*).
- Morales A.L., A. Montes, S.Y. López & C.A Duque.** 2002. Simultaneous effects of hydrostatic stress and an electric field on donors in a GaAs-(Ga,Al)As. *J. Phys. Condens. Matter* 14, 987-995.
- Trauwaert M.-A., J. Vanhellefont, H. E. Maes, M.A. Van Babel, G. Langouche & P. Clauws.** 1995. *App. Phys. Lett.* 66, 3056
- Vandenbergh R., E. De Grave & P.M.A. De Bakker.** 1994. *Hyp. Int.* 83, 29.