

Física del Estado Sólido I

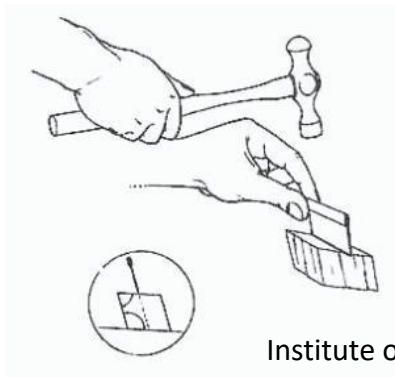
Tema 1: Sólidos cristalinos

Tema 1: Sólidos cristalinos

¿Qué es un cristal?

Un cristal ideal está formado por una distribución periódica tridimensional de átomos

Desde hace siglos se observó que los cristales adquieren de manera natural formas geométricas sencillas, que se pudieron clasificar en unos pocos grupos. Se pueden romper a lo largo de planos muy bien definidos en volúmenes cada vez más pequeños, con la misma forma.



Institute of Physics



Caltech

Un cristal ideal se construye mediante la **repetición** (infinita) de una unidad estructural (**celda unidad**) en el espacio.

Tema 1: Sólidos cristalinos

La **estructura cristalina** se describe en función de:

1) un patrón periódico infinito de puntos (**red cristalina**)

y

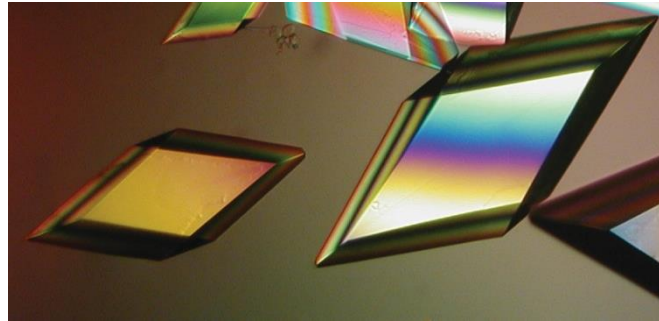
2) un átomo o grupo de átomos (**base o motivo**) que se asocia a cada punto de la red.

La estructura cristalina está descrita por la red cristalina y la base

La base puede ser desde un solo átomo hasta muchísimos átomos (p. ej. proteínas)



Cristales de magnesio



Cristales de lipoproteínas

Muchas propiedades físicas y químicas dependen de la estructura cristalina

La estructura cristalina se determina habitualmente mediante **métodos de difracción**

Tema 1: Sólidos cristalinos

Red cristalina

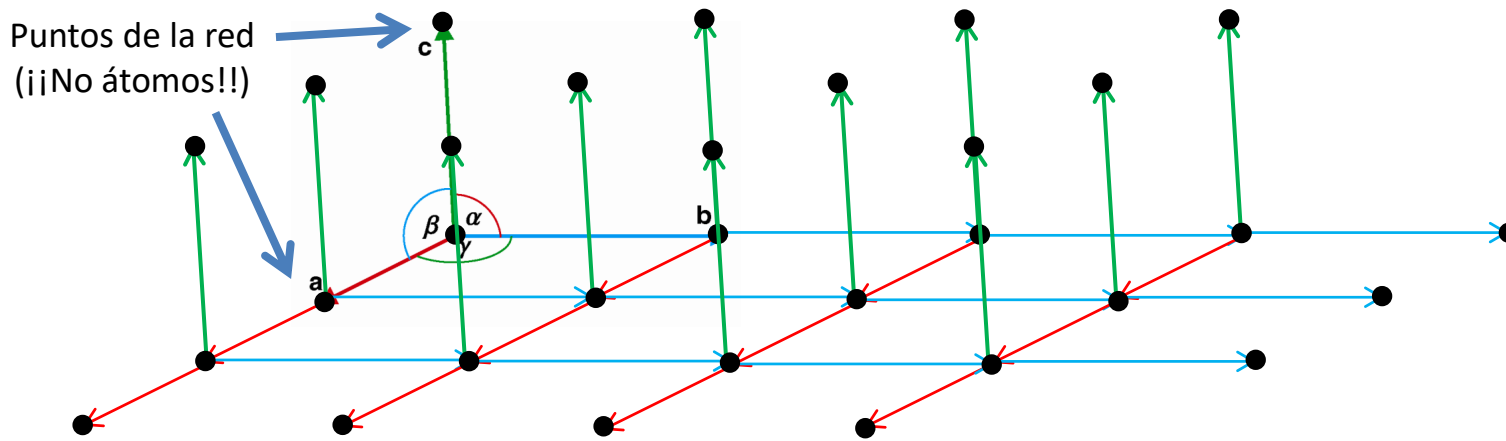
Es un patrón periódico (infinito) de puntos

Desde un punto de la red cristalina, la posición de cualquier otro punto de la red está definida por la expresión:

$$\vec{P}(uvw) = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

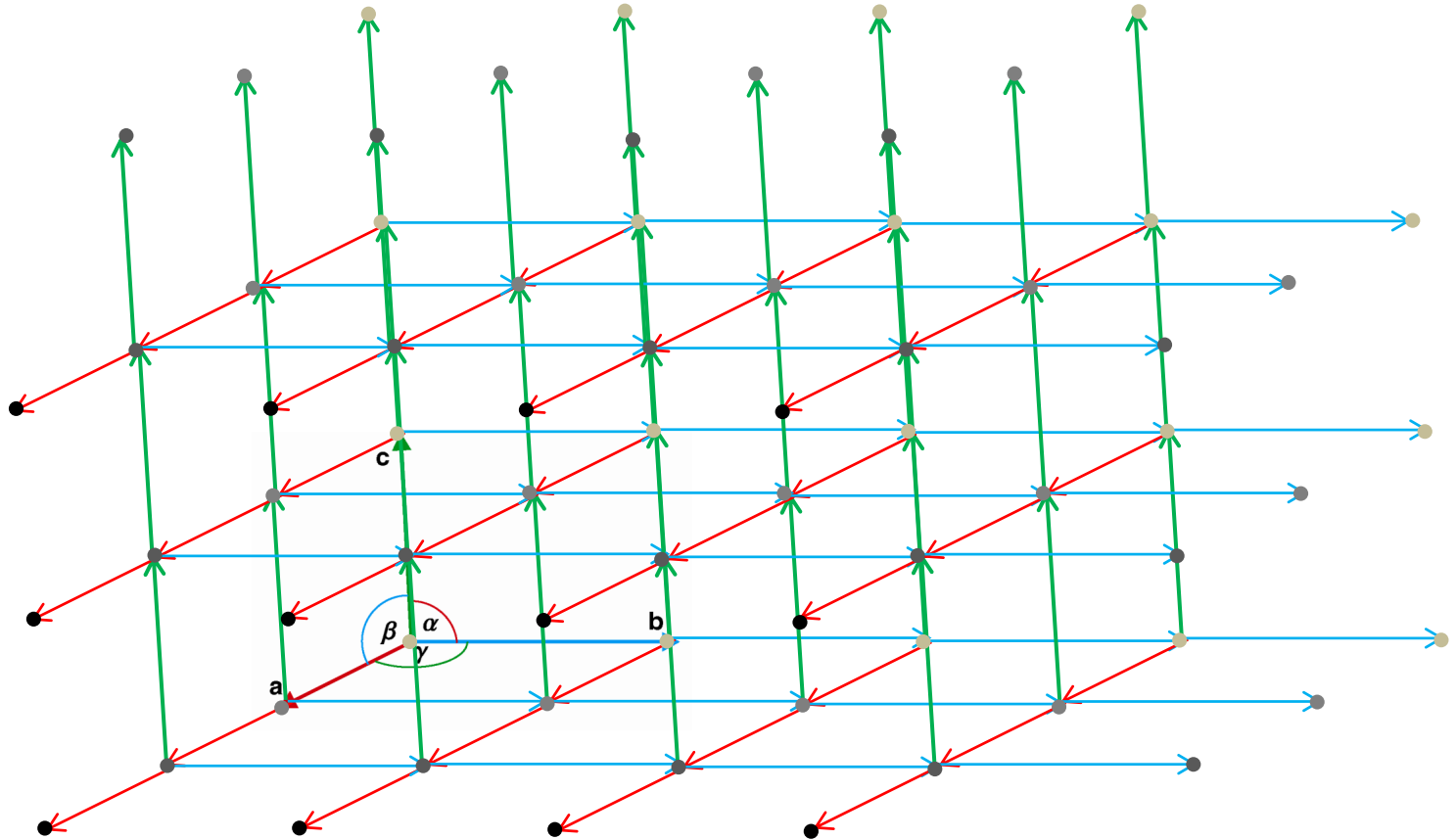
\vec{a} , \vec{b} y \vec{c} son los vectores de traslación de la red

u , v , w son números enteros arbitrarios



Tema 1: Sólidos cristalinos

Construcción de la red cristalina a partir de los vectores de traslación de la red

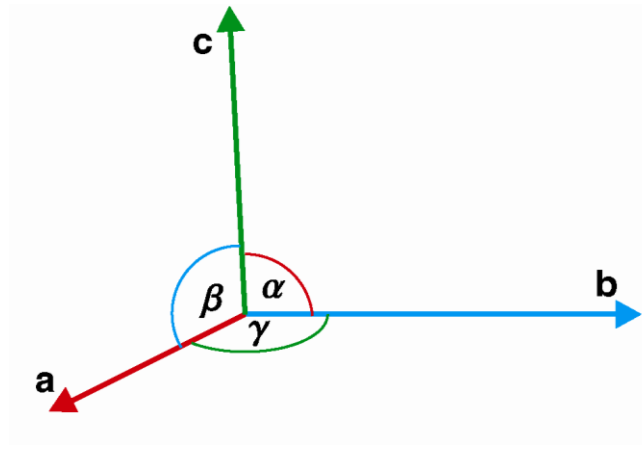


Tema 1: Sólidos cristalinos

Parámetros de la red o parámetros de la celda unidad:

Son las siguientes 6 magnitudes (tres de ellas distancias y otras tres angulares)

- longitudes de los vectores de traslación de la red
- ángulos α , β , γ

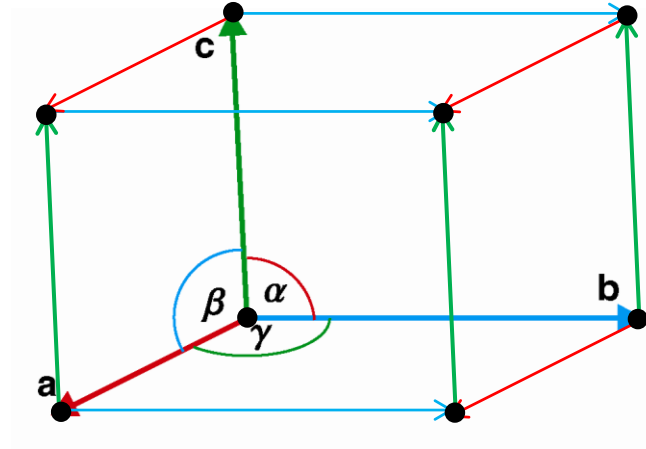


Definición de los ángulos

- α es el ángulo entre los vectores **b** y **c**
- β es el ángulo entre los vectores **c** y **a**
- γ es el ángulo entre los vectores **a** y **b**

Tema 1: Sólidos cristalinos

El paralelepípedo formado por los vectores de la base define la **celda unidad** de la red.



Sólo hacen falta 7 tipos distintos de celda unidad para especificar todas las redes tridimensionales

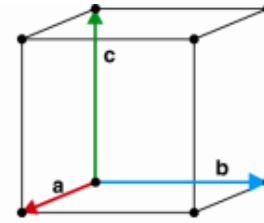
Cúbica	Triclínica
Tetragonal	Hexagonal
Ortorrómbica	Trigonal (o romboédrica)
Monoclínica	

Tema 1: Sólidos cristalinos

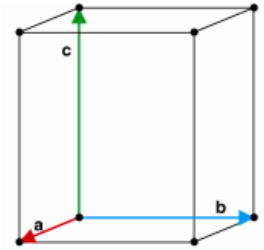
Los siete tipos de redes

Sistema **Parámetros de la celda unidad**

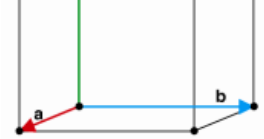
Cúbico $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ →



Tetragonal $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ →



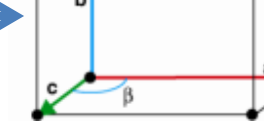
Ortorrómbico $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ →



Hexagonal $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ →



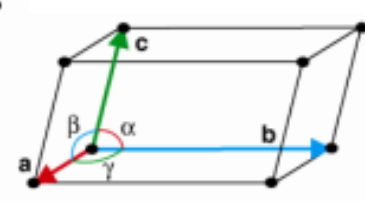
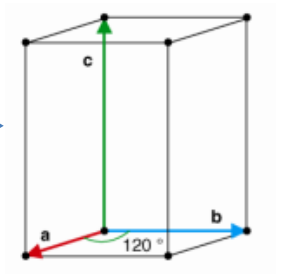
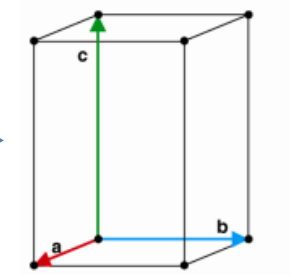
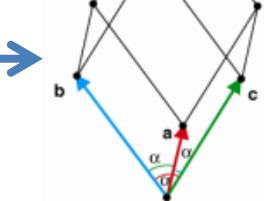
Monoclínico $a \neq b \neq c$; $\alpha = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma = 90^\circ$ →



Triclínico $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ →

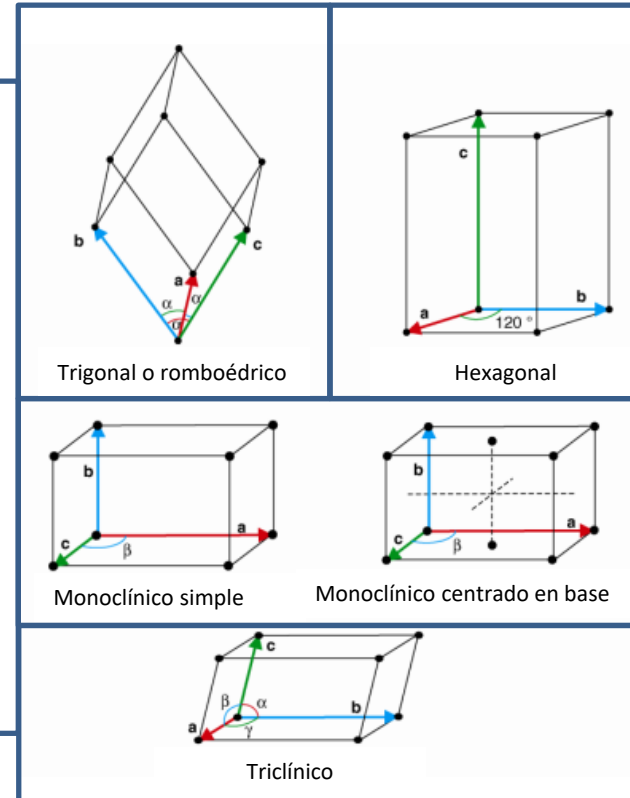
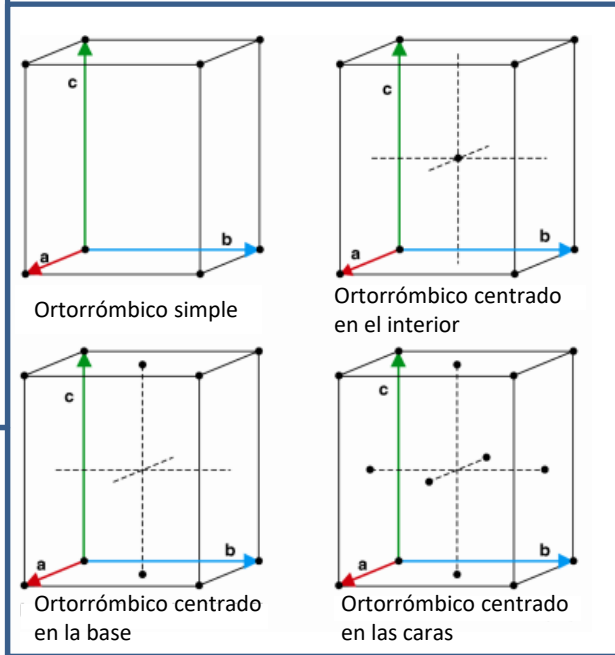
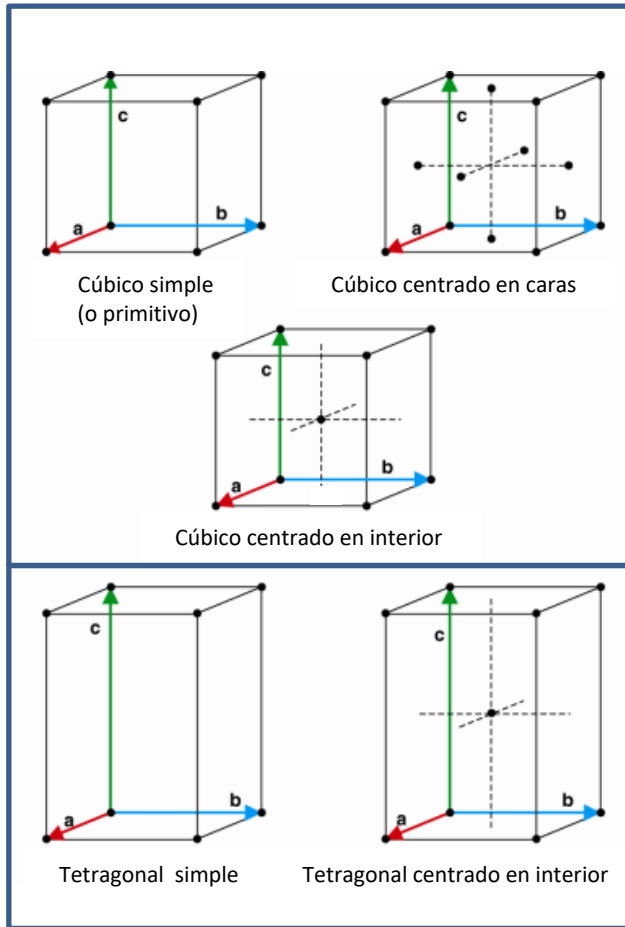


Trigonal
(ó romboédrico) $a = b = c$; $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ →



Tema 1: Sólidos cristalinos

... dan lugar a 14 redes tridimensionales: las redes de Bravais



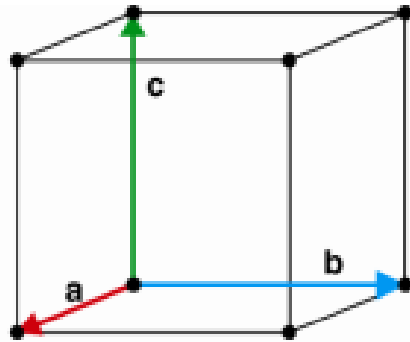
En varias de ellas hay **más de un punto de la red en la celda unidad**

Tema 1: Sólidos cristalinos

*Posiciones de los puntos
siempre como fracciones de a, b, c*

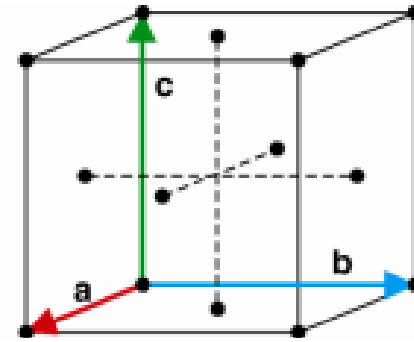
Cúbico simple

$(0,0,0)$ $(1,0,0)$
 $(0,1,0)$ $(0,0,1)$
 $(0,1,1)$ $(1,0,1)$
 $(1,1,0)$ $(1,1,1)$



Cúbico simple

Redes de Bravais cúbicas

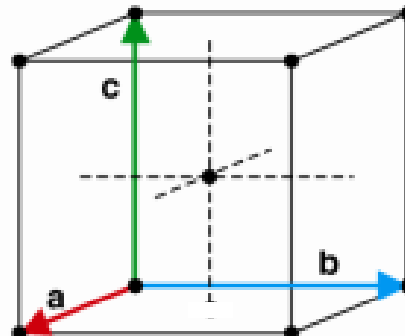


Cúbico centrado en las caras
(*face centered cubic FCC*)

FCC

Los del cúbico simple y:

$(1/2, 0, 1/2)$ $(1/2, 1/2, 0)$
 $(1/2, 1, 1/2)$ $(1/2, 1/2, 1)$
 $(0, 1/2, 1/2)$ $(1, 1/2, 1/2)$



Cúbico centrado en el interior
(*body centered cubic BCC*)

BCC

Los del cúbico simple y:

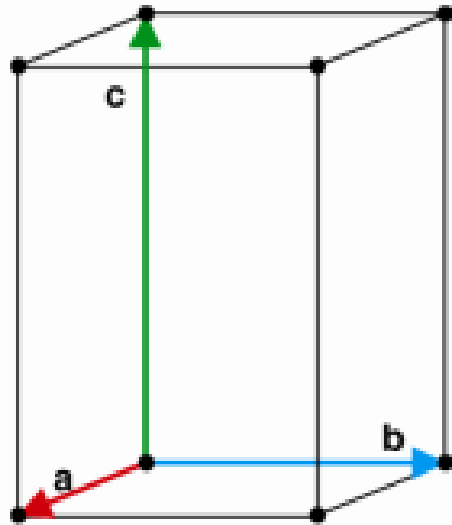
$(1/2, 1/2, 1/2)$

Tema 1: Sólidos cristalinos

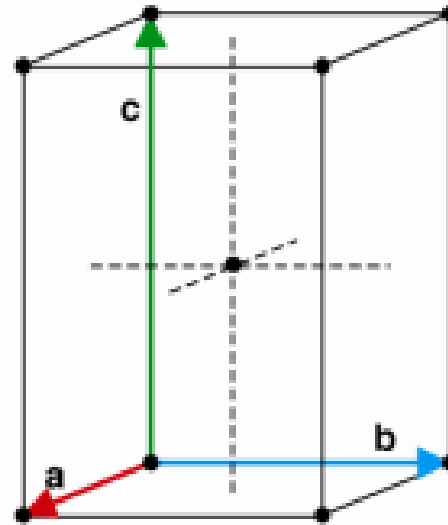
Redes de Bravais tetragonales

*Posiciones de los puntos
siempre como fracciones de a, b, c*

*Igual que
en el cúbico
simple*



Tetragonal simple



Tetragonal centrado en el cuerpo

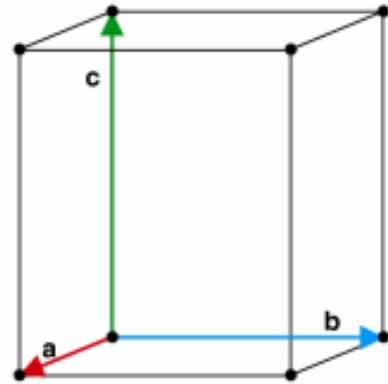
*Igual que
en el BCC*

Tema 1: Sólidos cristalinos

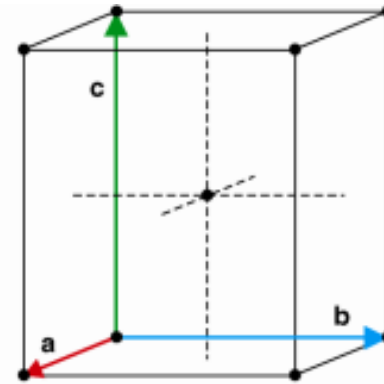
Posiciones de los puntos

Igual que en el cúbico simple

Redes de Bravais ortorrómbicas



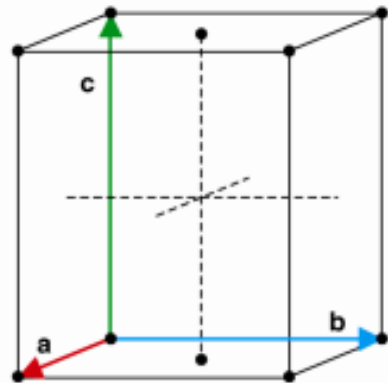
Ortorrómbica simple



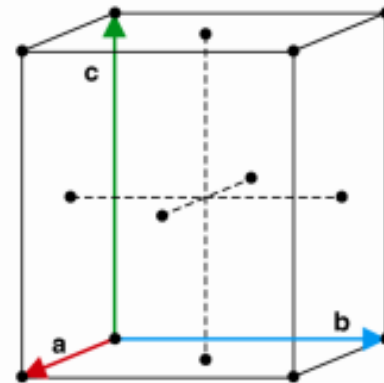
Ortorrómbica centrada en el cuerpo

Igual que en el BCC

Igual que en el FCC, excepto los de las caras laterales



Ortorrómbica centrada en la base



Ortorrómbica centrada en las caras

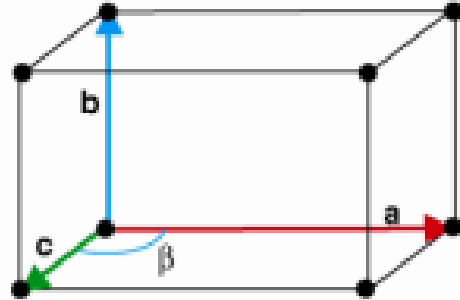
Igual que en el FCC

Tema 1: Sólidos cristalinos

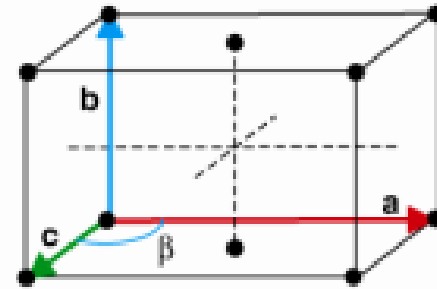
Redes de Bravais monoclinicas

Posiciones de los puntos

Igual que en el cúbico simple



Monoclínica simple



Monoclínica centrada en la base

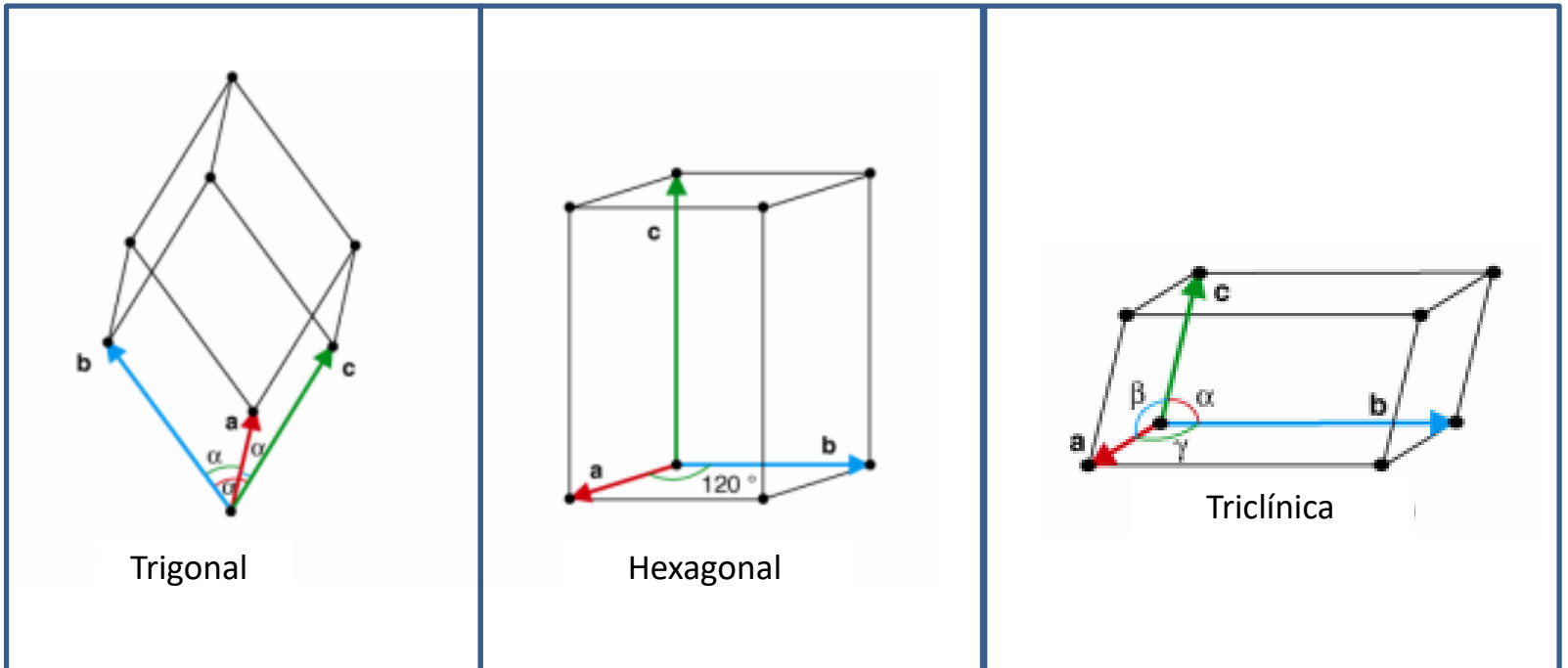
Igual que en el FCC, excepto los de las caras laterales

Tema 1: Sólidos cristalinos

Redes de Bravais trigonal, hexagonal y triclínica

Posiciones de los puntos

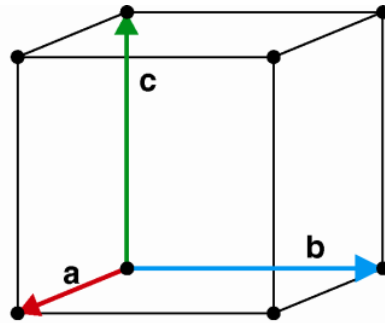
*Igual que
en el cúbico
simple*



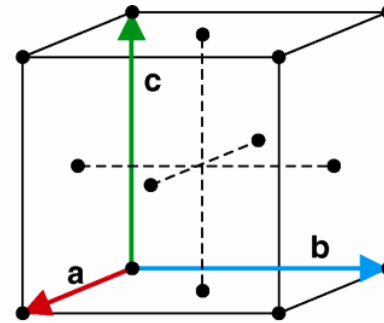
Tema 1: Sólidos cristalinos

¿Cómo se calcula el número de puntos de red por celda? cada punto hay que dividirlo por las celdas que lo comparten (depende de si está en una esquina, una arista, una cara o el interior)

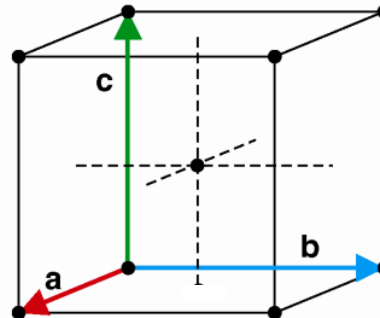
CUESTIONES



Cúbico simple



Cúbico centrada en caras
(*face centered cubic* **FCC**)



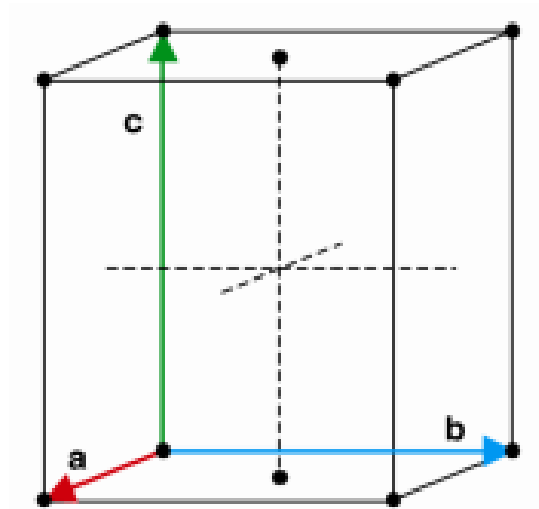
Cúbico centrado en el cuerpo
(*body centered cubic* **BCC**)

Tema 1: Sólidos cristalinos

Cálculo de los puntos de red por celda:

¿Cuántos puntos por celda hay en las redes centradas en la base?

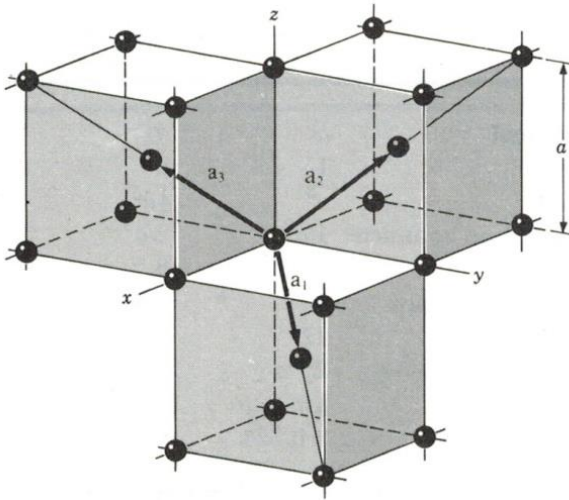
Ejemplo:



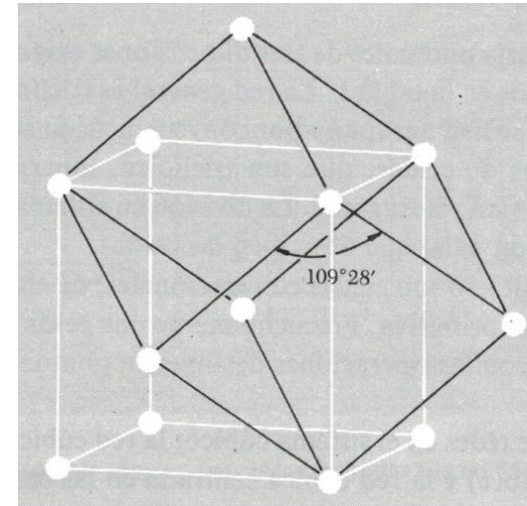
Ortorrómbica centrada
en la base

Tema 1: Sólidos cristalinos

La celda unidad más pequeña posible para cualquiera de las redes es llamada la **celda primitiva**. Contiene un único punto de red.



Vectores de traslación primitivos de la estructura BCC



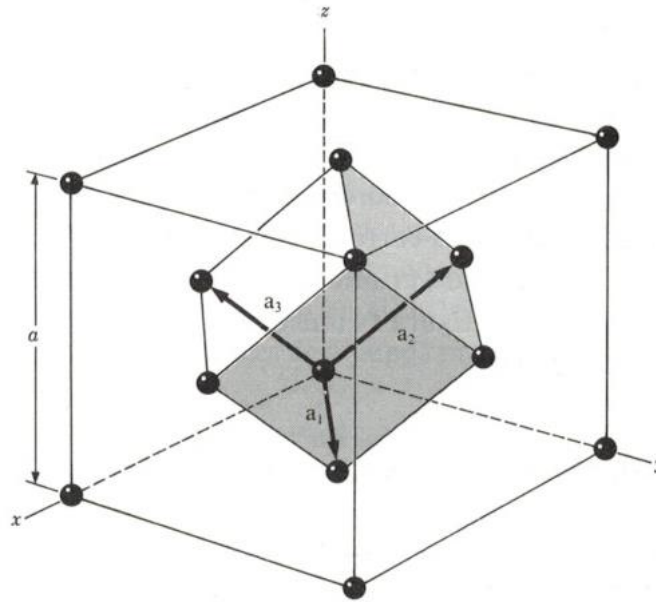
Celda primitiva de la estructura BCC

CUESTIONES

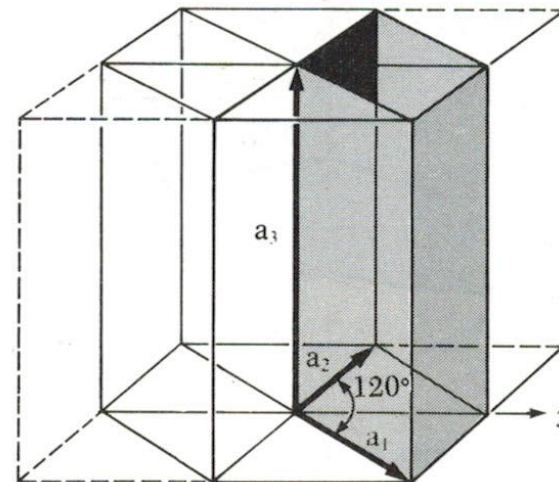
Tema 1: Sólidos cristalinos

Vectores de traslación primitivos
y celda primitiva de la estructura
FCC

CUESTIONES



Vectores de traslación primitivos
y celda primitiva de la estructura
hexagonal

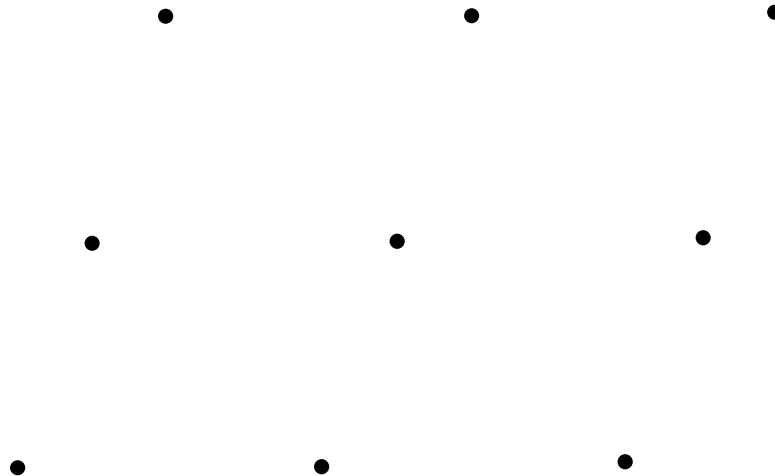


Tema 1: Sólidos cristalinos

Método de Wigner-Seitz para la obtención de una celda primitiva:

1. Líneas rectas que unan un punto de la red con todos los puntos de la red próximos
2. Dibujar nuevas líneas (planos en 3D) en el punto medio de estas líneas y normales a ellas
3. Sombrear el área (volumen en 3D) más pequeña encerrada por estas líneas (planos en 3D)

Ejemplo en 2 dimensiones:



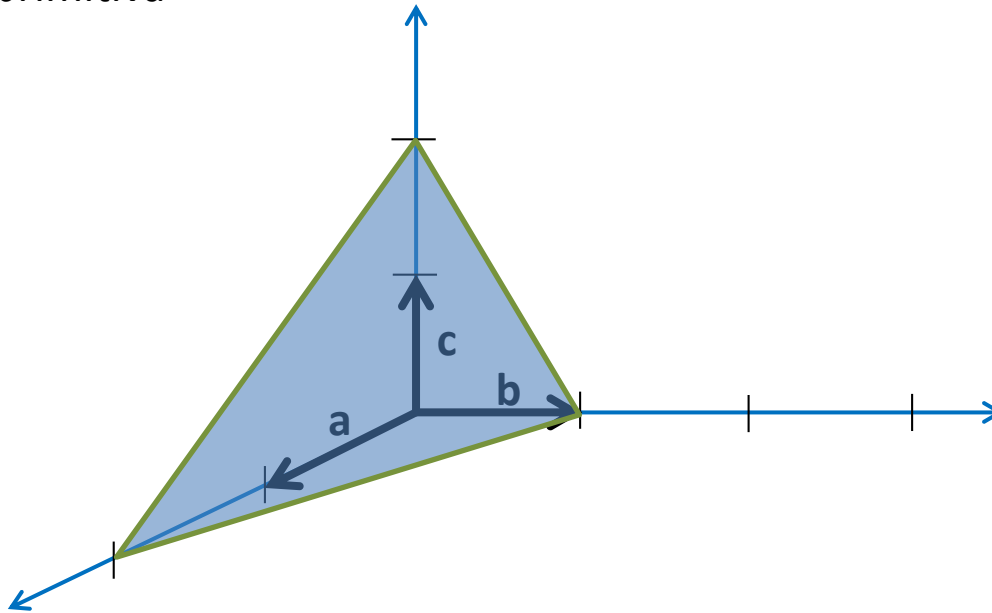
CUESTIONES

Tema 1: Sólidos cristalinos

Índices de Miller de los planos cristalinos

La forma más útil de especificar la orientación de un plano es mediante los índices determinados de la siguiente forma:

Paso 1. Se encuentran las intersecciones del plano sobre los ejes en función de los parámetros de red, a , b y c . Los ejes pueden ser de una celda primitiva o no primitiva

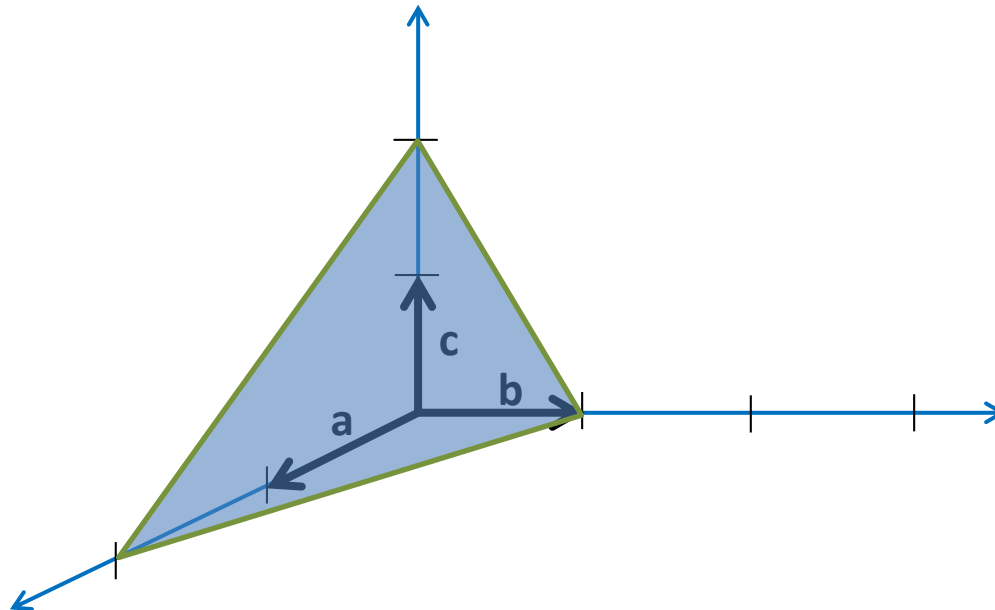


CUESTIONES

Tema 1: Sólidos cristalinos

- Paso 2.**
- se toman los recíprocos de estos números
 - se reducen a tres números enteros que tengan la misma relación o cociente (normalmente los números enteros más pequeños posible)
 - el resultado, indicado entre paréntesis (hkl) se denomina índice del plano.
 - si algún número es negativo, se indica encima. Por ejemplo: $(3\bar{2}1)$
 - si no corta algún eje, el índice de ese eje es cero, 0

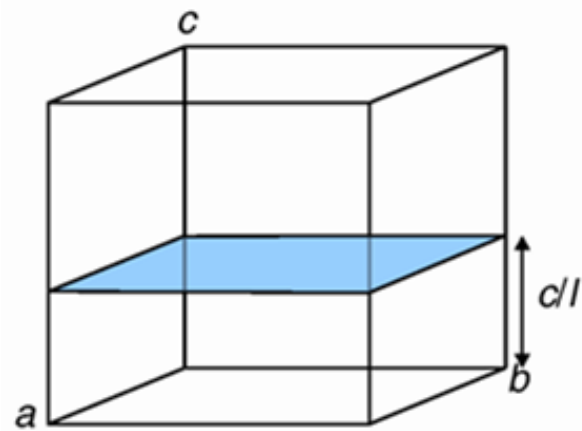
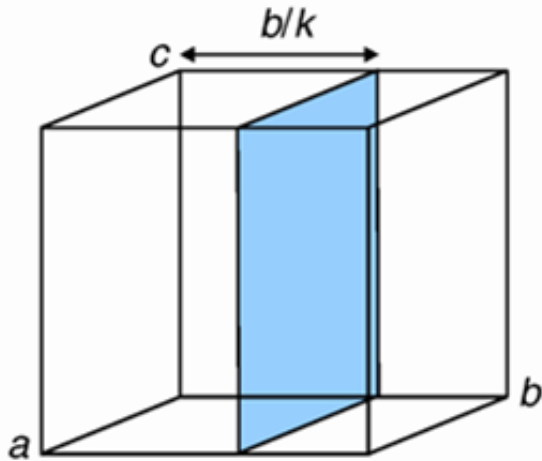
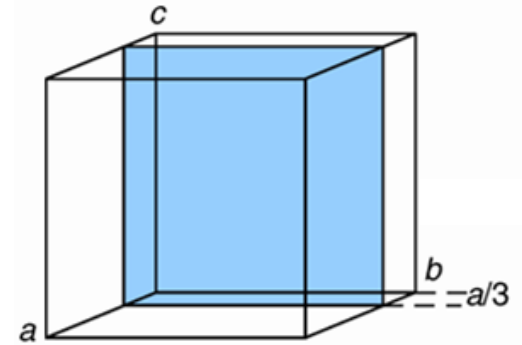
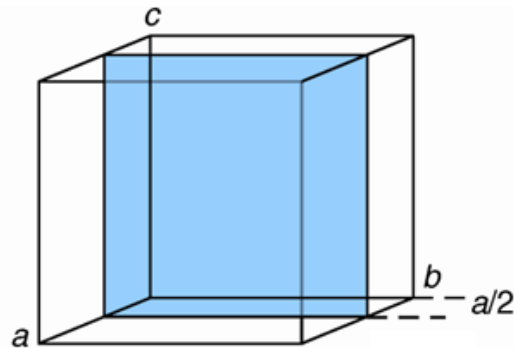
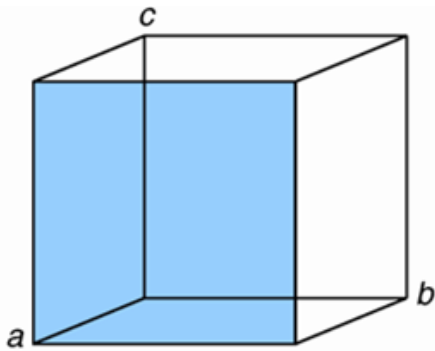
CUESTIONES



Tema 1: Sólidos cristalinos

Ejemplos en una red cúbica

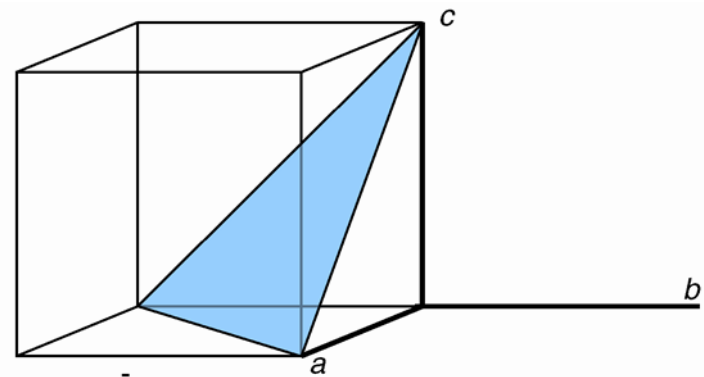
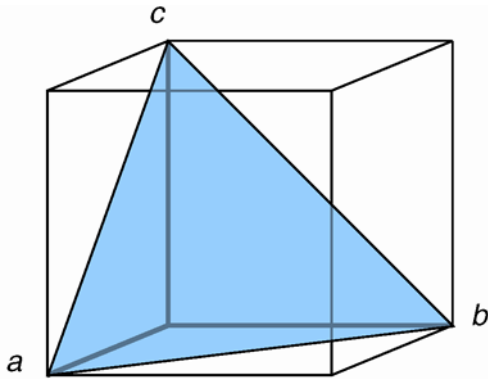
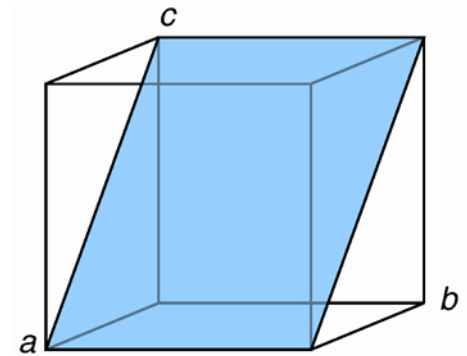
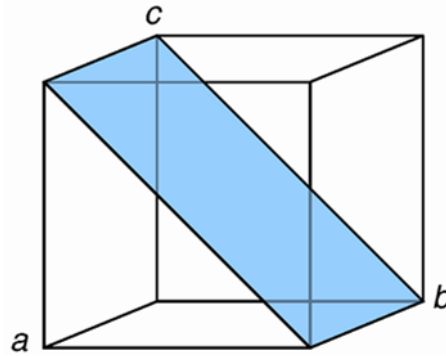
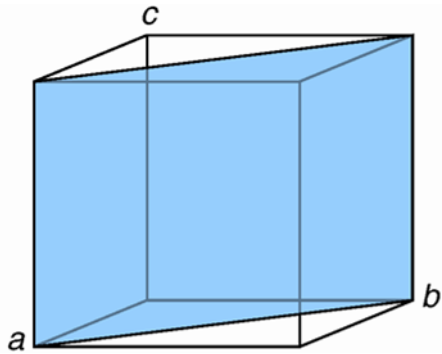
CUESTIONES



Tema 1: Sólidos cristalinos

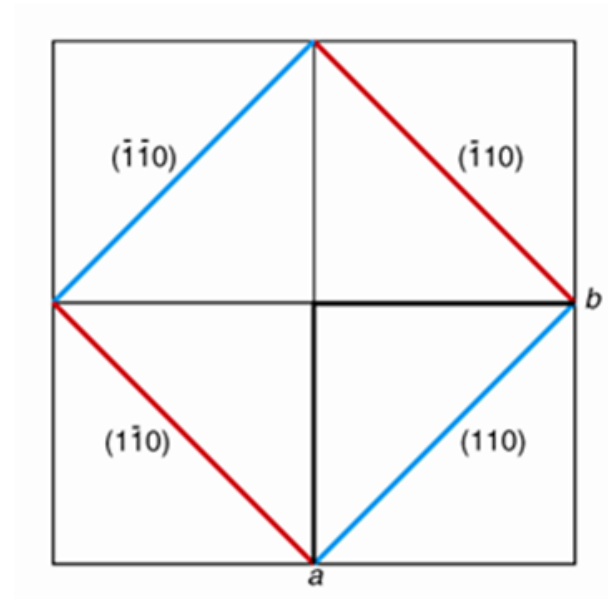
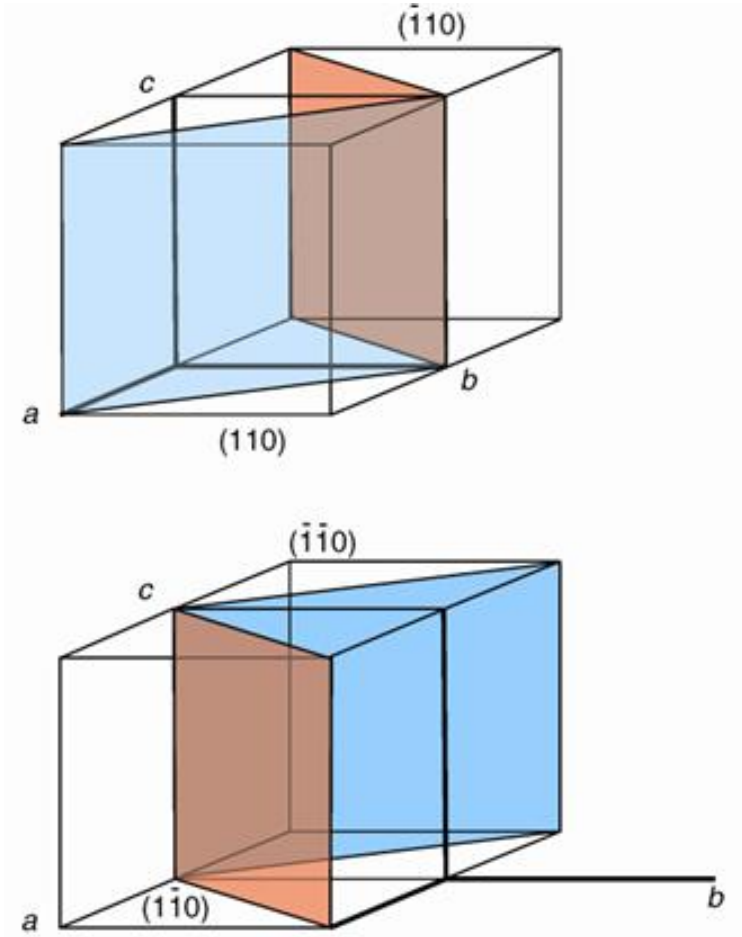
Ejemplos en una red cúbica

CUESTIONES



Tema 1: Sólidos cristalinos

Ejemplos en una red cúbica



“Vista desde arriba”

Tema 1: Sólidos cristalinos

En redes con alta simetría (cúbica, por ejemplo), hay varios planos que son equivalentes entre sí:

(100) (010) (001) son idénticos entre sí

(110) (101) (011) $(\bar{1}10)$ $(\bar{1}01)$ $(0\bar{1}1)$ son idénticos entre sí

(111) $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ $(1\bar{1}\bar{1})$ $(\bar{1}1\bar{1})$ son idénticos entre sí

A los conjuntos de planos idénticos se les designa entre llaves $\{hkl\}$

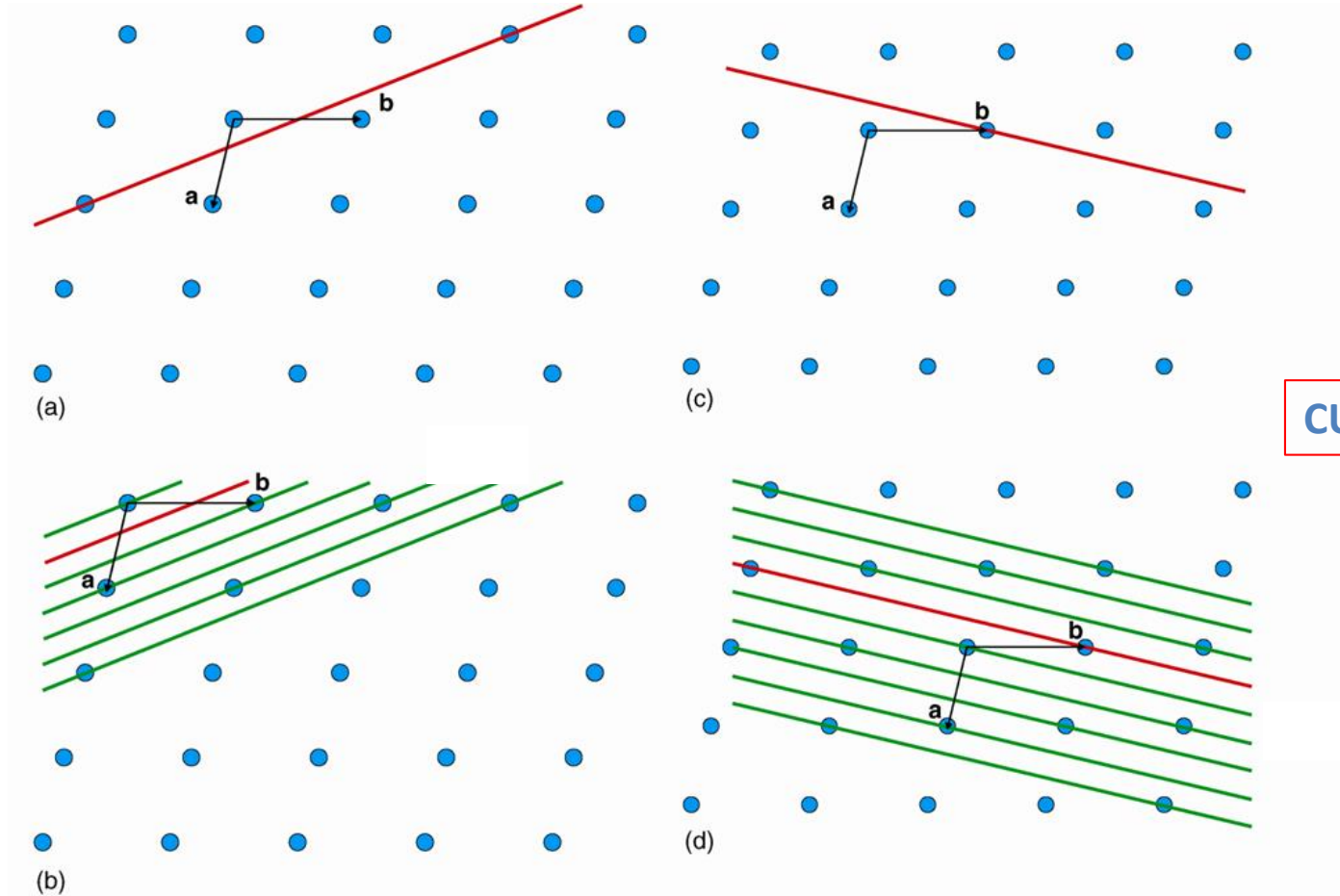
Tema 1: Sólidos cristalinos

Distancia interplanar y volumen de la celda unidad en algunos sistemas cristalinos

Sistema	Distancia interplanar	Volumen de la celda unidad
<i>Cúbico</i>	$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$	a^3
<i>Tetragonal</i>	$d_{hkl}^2 = \left[\frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1}$	a^2c
<i>Ortorrómbico</i>	$d_{hkl}^2 = \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1}$	abc

Tema 1: Sólidos cristalinos

Determinación de los índices de Miller



CUESTIONES

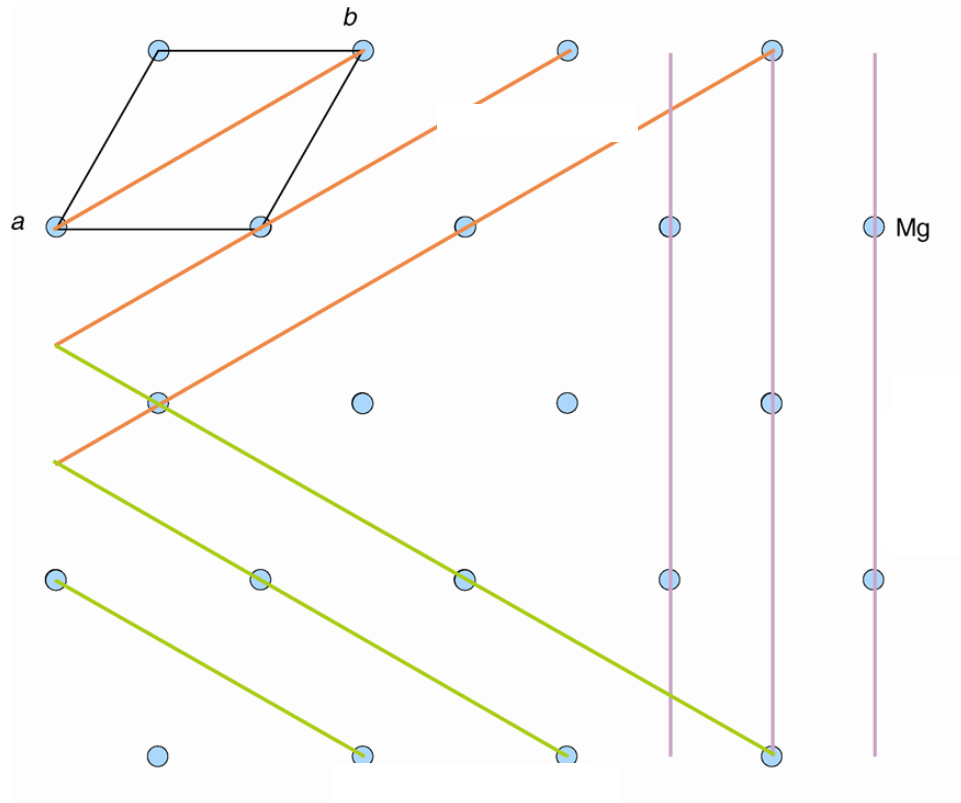
Tema 1: Sólidos cristalinos

Índices de Miller-Bravais en cristales hexagonales

Si sólo se indican tres índices de plano en la red hexagonal, hay planos equivalentes que por sus índices no se reconocen como tales.

Se arregla indicando cuatro índices (sólo en hexagonal), de la siguiente manera:

$$(hkil) \quad \text{con} \quad i = -(h+k)$$



CUESTIONES

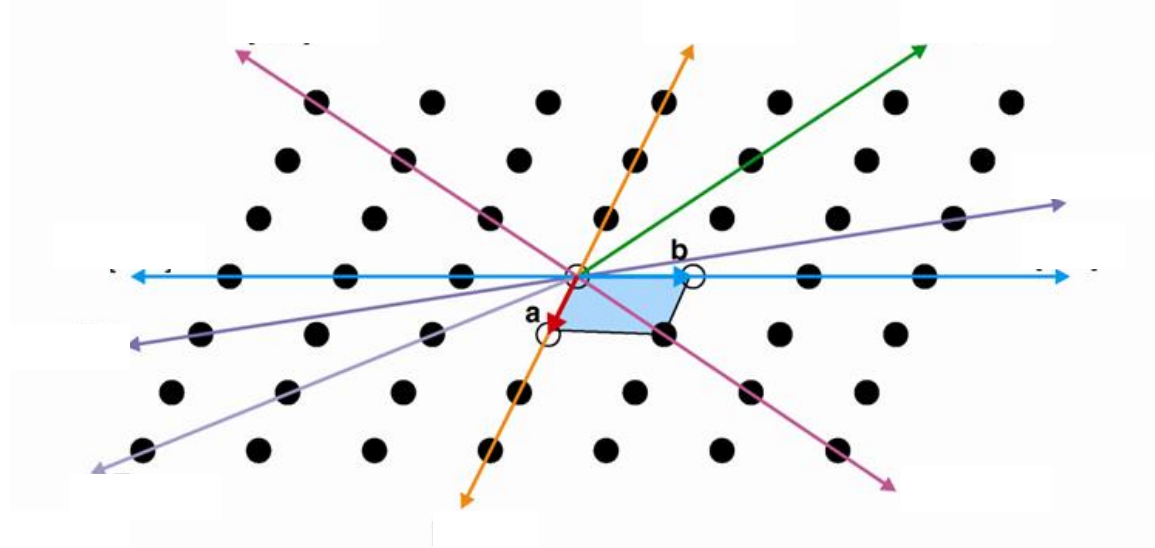
Tema 1: Sólidos cristalinos

Direcciones cristalográficas

La dirección $[uvw]$ es el vector que va desde el origen hasta el punto de la red con coordenadas u, v, w

El conjunto de direcciones idénticas (por la simetría del cristal) se representan por:

$$\langle uvw \rangle$$



CUESTIONES

Estructura cristalina

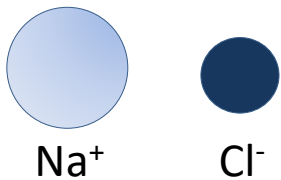
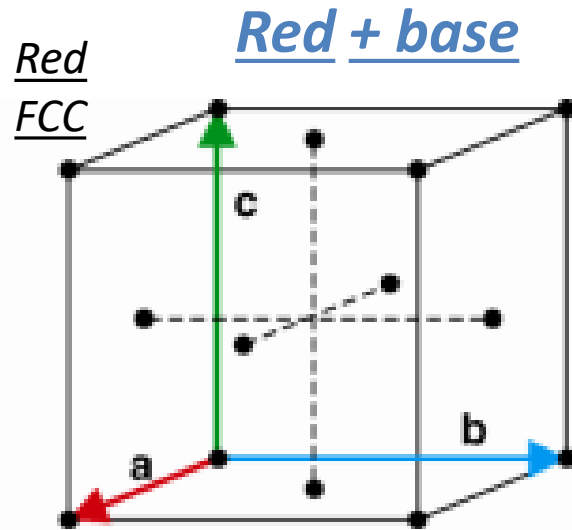
Tema 1: Sólidos cristalinos

Estructura cristalina

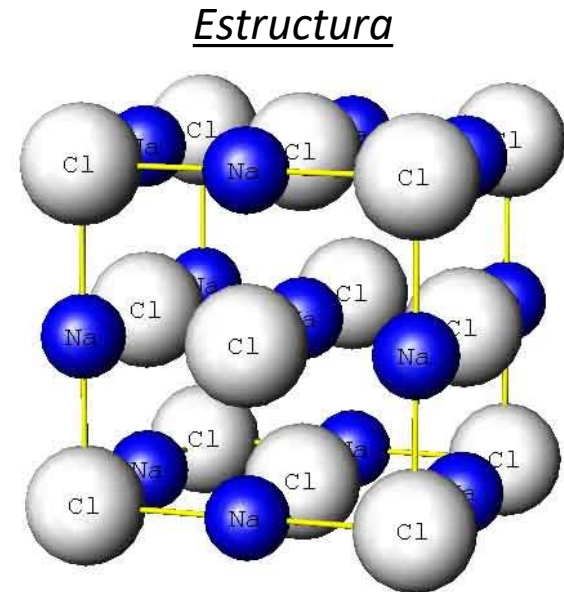
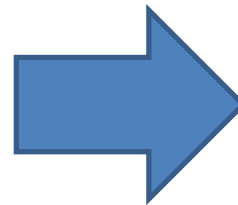
RED + BASE

Añadimos la base (uno o varios átomos/iones) a cada punto de la red cristalina en cada caso.

Ejemplo:



Base: Cl en (0,0,0) y Na en (0, 1/2, 0)



<http://www.askiitians.com/iit-jee-chemistry/physical-chemistry/salt-hydrolysis.aspx>

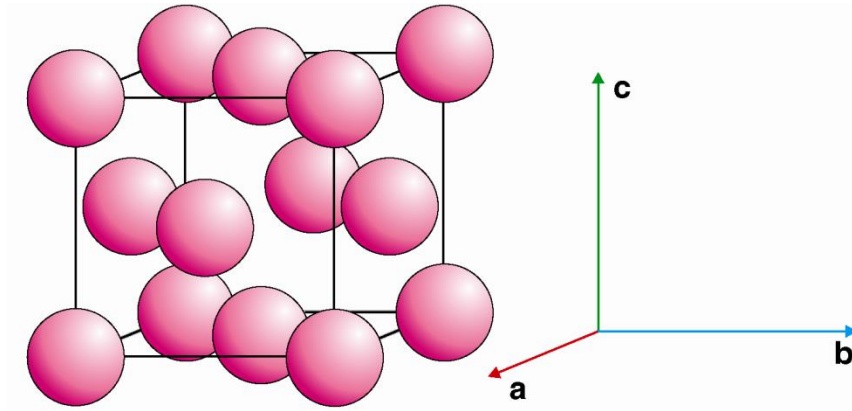
Tema 1: Sólidos cristalinos

Estructuras cristalinas

Casos importantes de estructuras cristalinas (red + base)

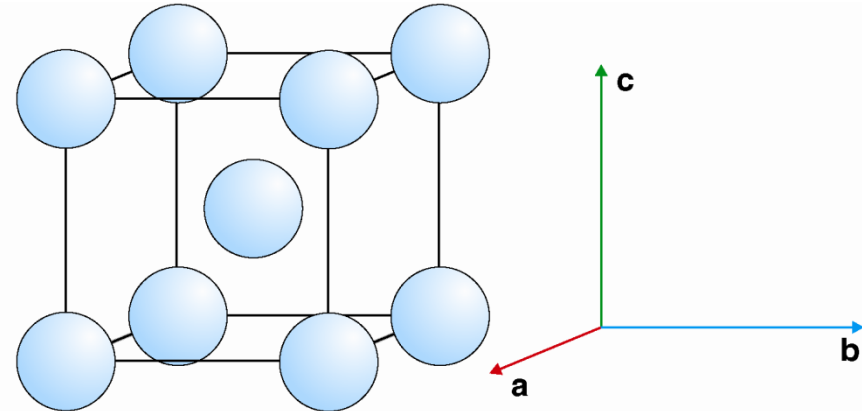
Cu FCC (Cúbica compacta)

Base simple



W Cúbica BCC

Base simple



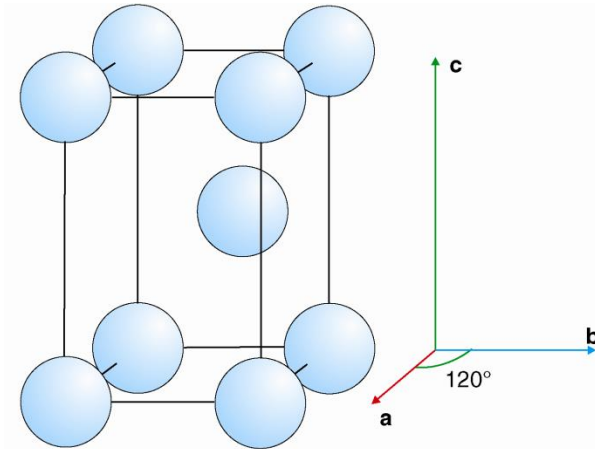
Tema 1: Sólidos cristalinos

Estructuras cristalinas

Casos importantes de estructuras cristalinas (red + base)

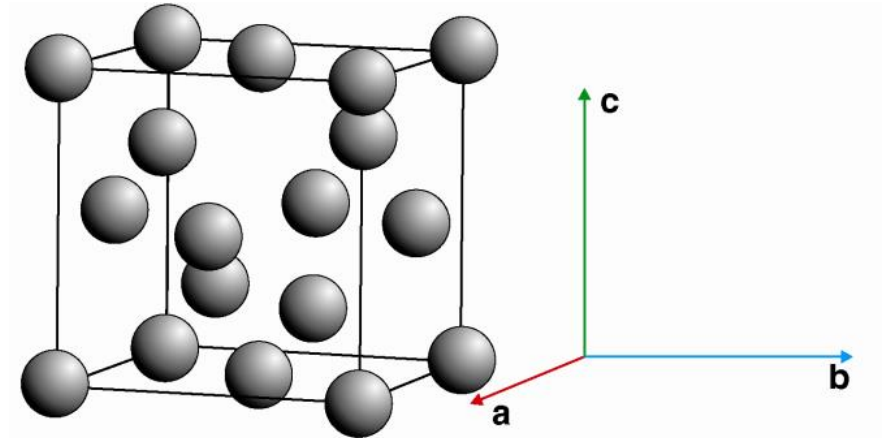
Mg Hexagonal compacta (HCP)

Base doble en $(0, 0, 0)$; $(2/3, 1/3, 1/2)$



Diamante FCC

Base doble en $(0,0,0)$; $(1/4, 1/4, 1/4)$



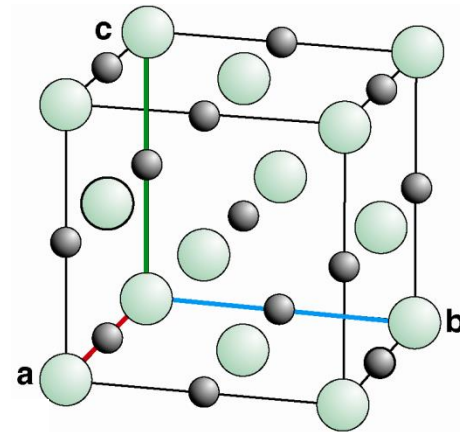
Tema 1: Sólidos cristalinos

Estructuras cristalinas

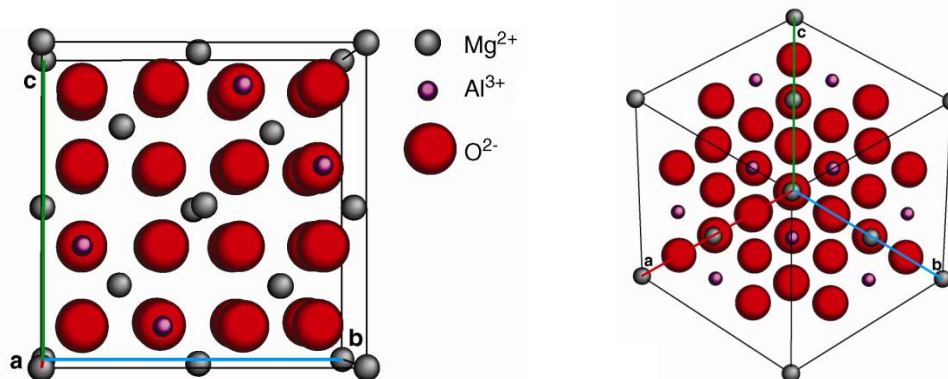
Casos importantes de estructuras cristalinas (red + base)

NaCl FCC

Base doble: Na (0,0,0); Cl ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)



MgAl₂O₄ Espinela
Cúbica, FCC



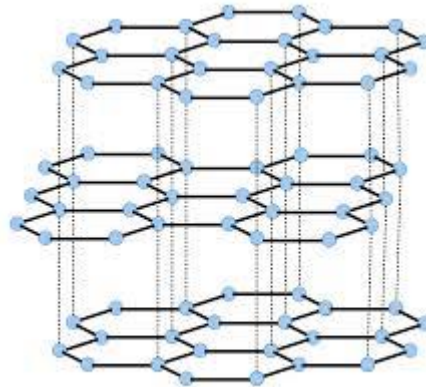
Tema 1: Sólidos cristalinos

Un mismo compuesto puede poseer diferentes estructuras cristalinas (por cambios en la temperatura, presión,...) → **polimorfismo**

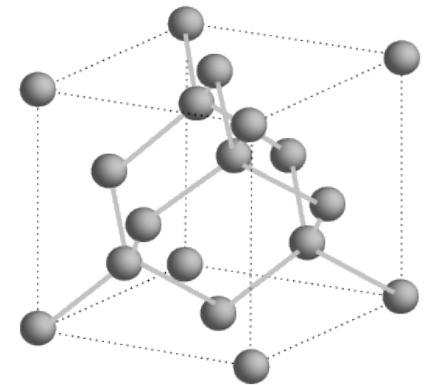
A los diferentes polimorfos de los elementos se les llama **alótropos**

Ejemplo: diamante y grafito son alótropos del carbono

Grafito: hexagonal



Diamante: cúbica centrada en las caras (con base doble)

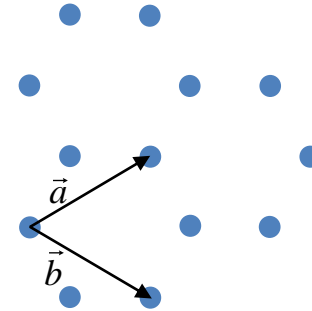
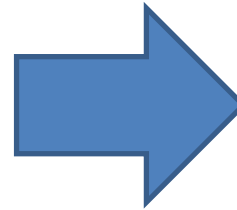
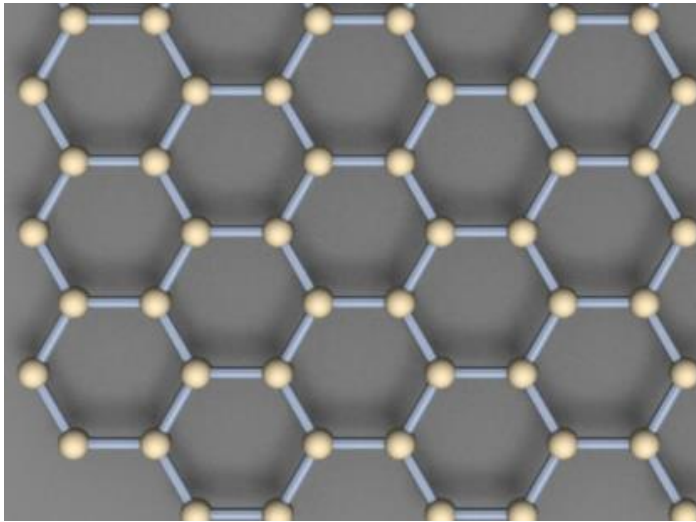


Tema 1: Sólidos cristalinos

Estructuras cristalinas

Casos importantes de estructuras cristalinas (red + base)

Cristales bidimensionales (monocapas): ejemplo, grafeno



Según el esquema ¿cuál es la base?

Otros cristales bidimensionales: WS_2 , MoS_2 and WSe_2