

# **Formas habituales de representación de estructuras cristalinas**

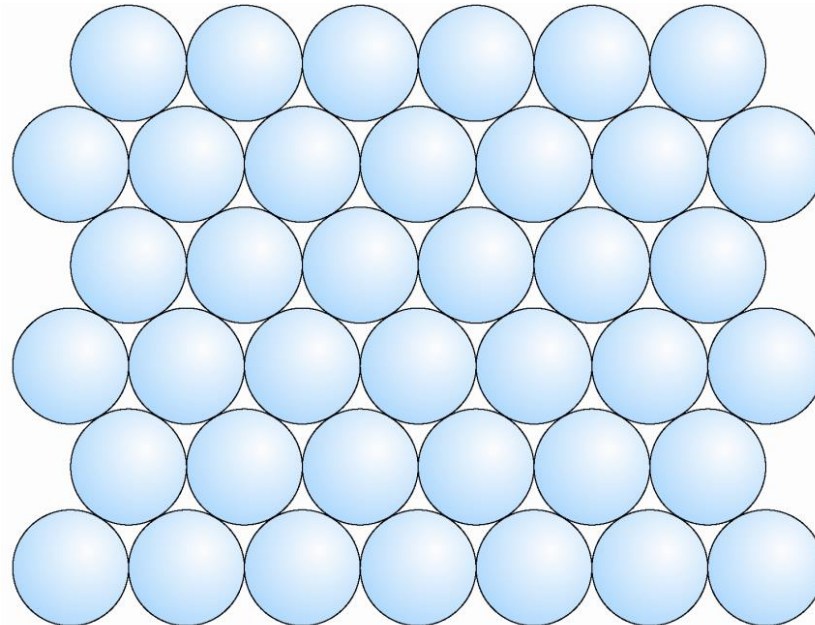
# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Representación en forma de empaquetamiento de esferas

A veces conviene describir las posiciones atómicas en una red como si fueran esferas empaquetadas.

En 2 dimensiones:

La forma de colocar las esferas de la forma más compacta posible es con simetría hexagonal

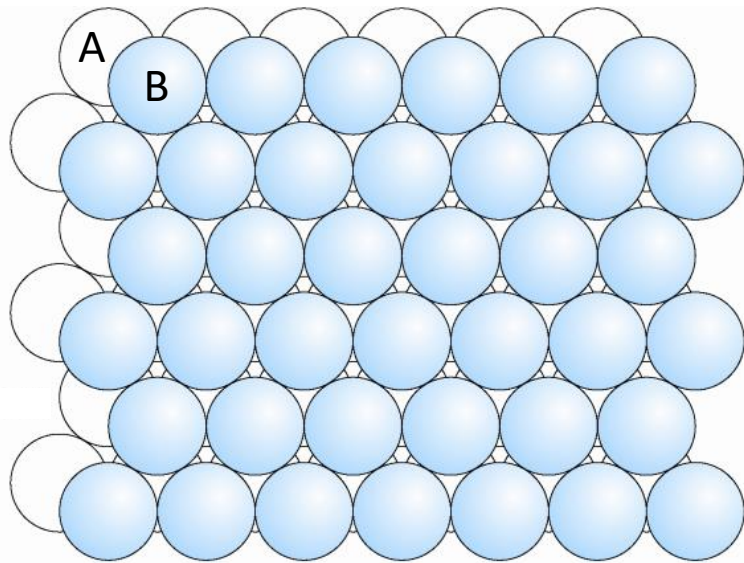


# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Formas de empaquetamiento de esferas

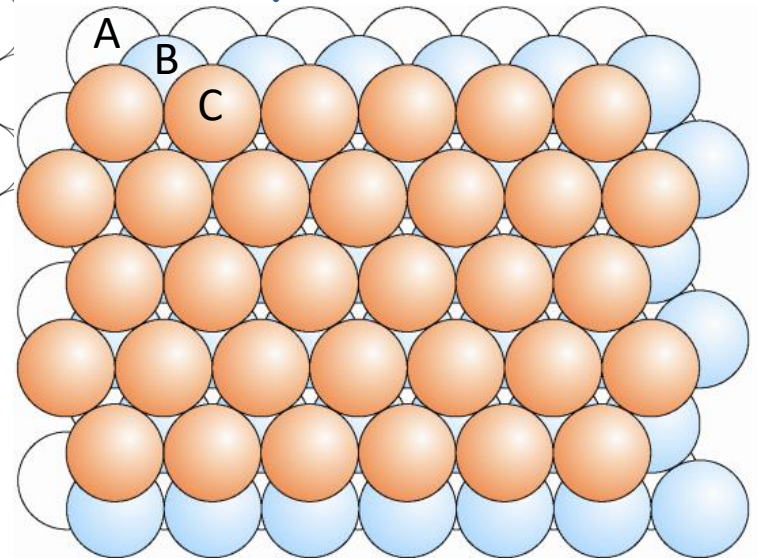
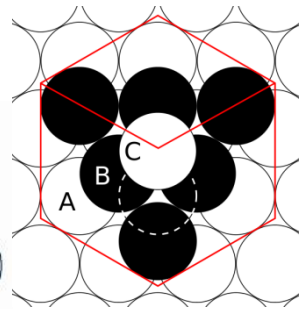
En 3 dimensiones:

Las dos formas de apilamiento más compactas sólo difieren en la forma de apilamiento



**Hexagonal compacto:**

Secuencia de planos ...ABABAB...



**FCC (cúbico compacto) :**

Secuencia de planos ...ABCABC...

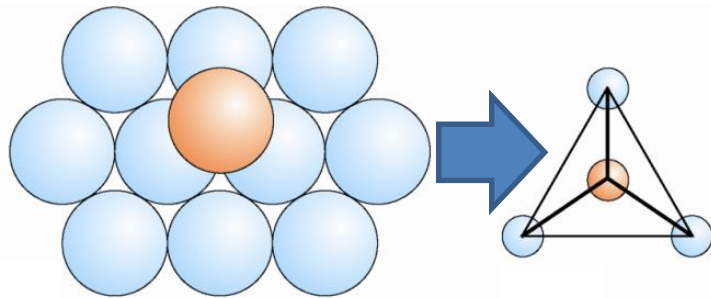
# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Representación en forma de poliedros

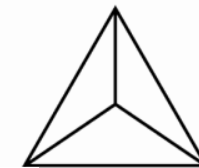
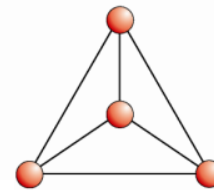
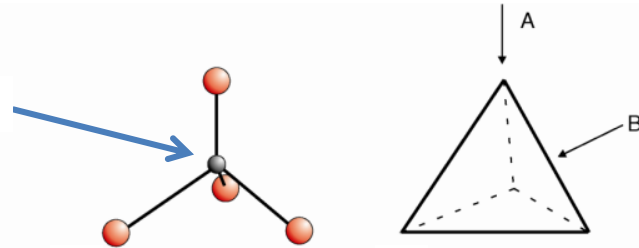
A menudo es necesario centrar nuestra atención en el entorno local de cierto átomo o ion. Para ello, es muy útil la representación en forma de poliedros, que en la mayoría de los casos se reducen a **tetraedros y octaedros**.

Suelen representar un átomo de metal en el centro, rodeado por átomos no metálicos. Se unen con líneas los no metálicos para formar el poliedro.

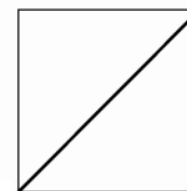
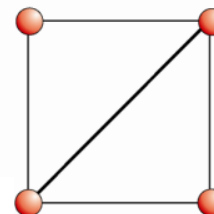
### Tetraedro



Átomo de metal



Vista desde arriba  
(A)

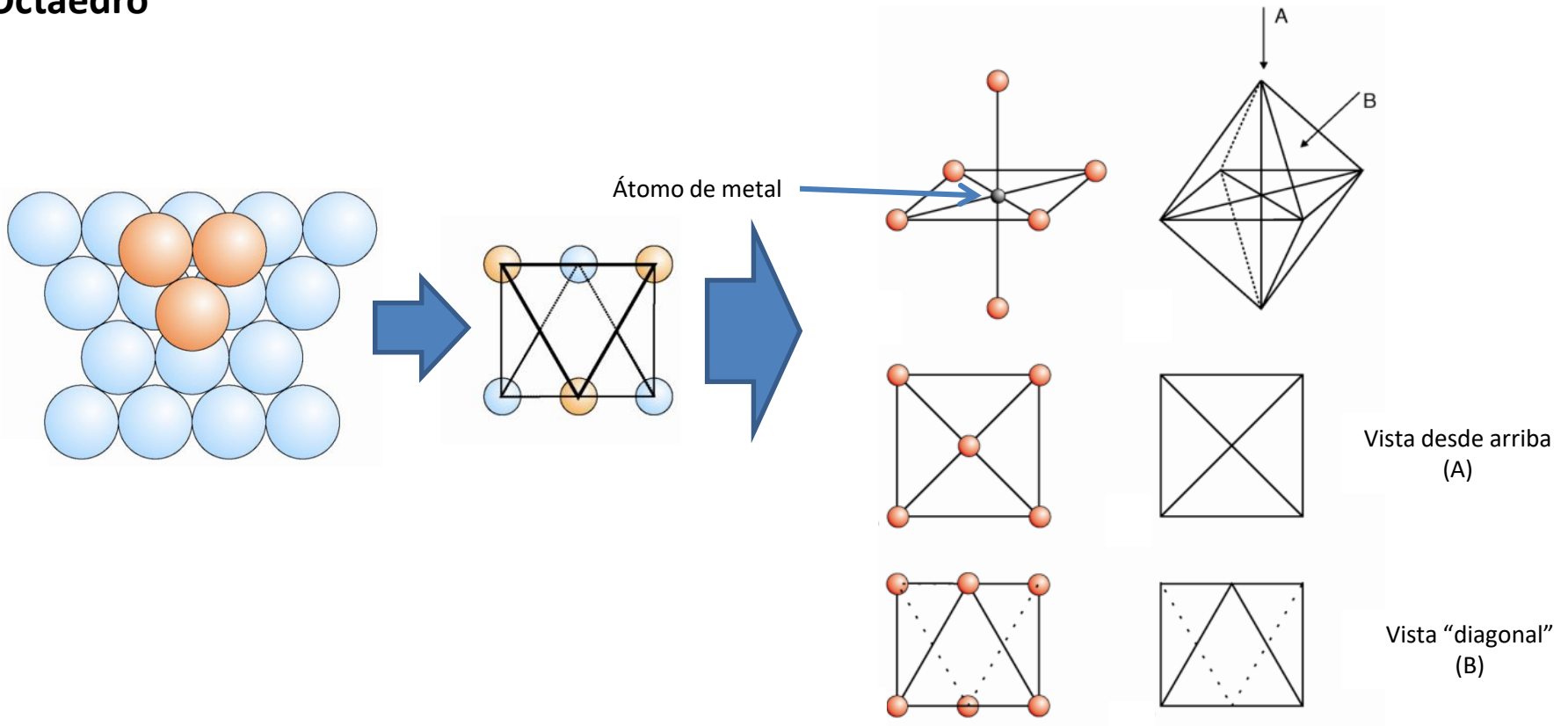


Vista desde la arista  
(B)

# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Representación en forma de poliedros

### Octaedro



# Tema 1: Sólidos cristalinos

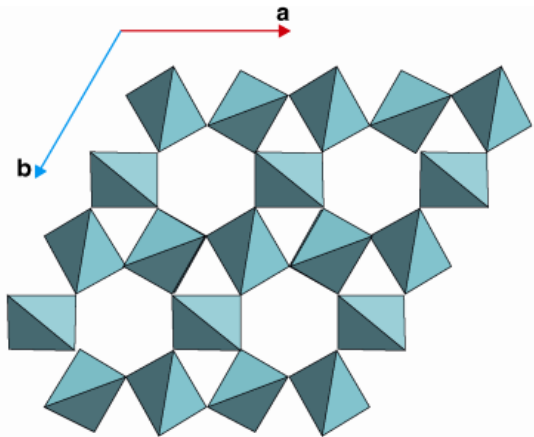
## Representación en formas de poliedros

Las estructuras cristalinas suelen representarse de las siguientes maneras.  
En algunos casos, los poliedros están distorsionados en los materiales reales.

Ejemplos:

### Tetraedros

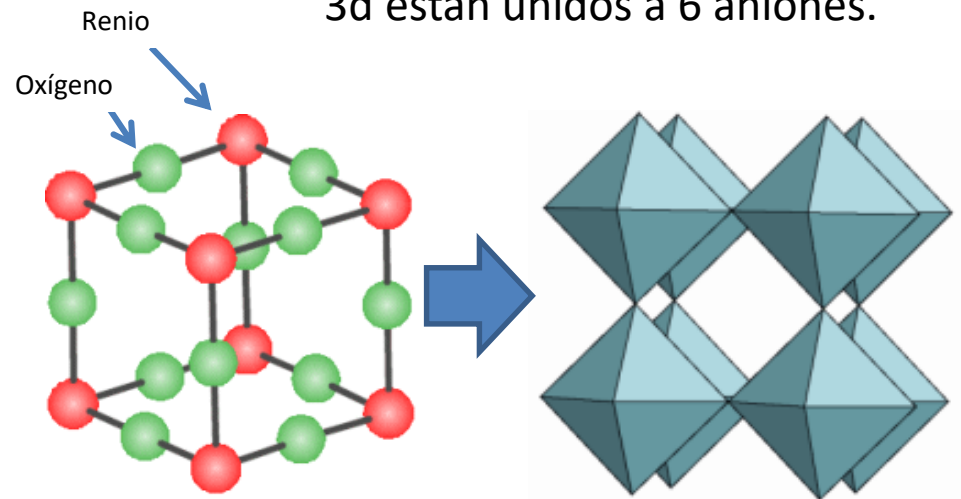
Fase  $\beta$  del cuarzo,  $\text{SiO}_2$ . Red *hexagonal*.  
Cada Si unido a 4 átomos de O ( $\text{sp}^3$ )



### Octaedros

$\text{ReO}_3$ . Red cúbica

Los iones de los metales de transición  
3d están unidos a 6 aniones.



# Difracción y red recíproca

# Tema 1: Sólidos cristalinos

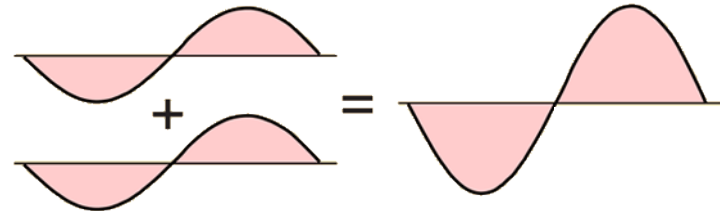
## Difracción

Se interpreta como la superposición de haces de radiación electromagnética tras interactuar el haz original con algún objeto.

*Superposición de ondas:* el haz resultante se halla sumando los haces superpuestos

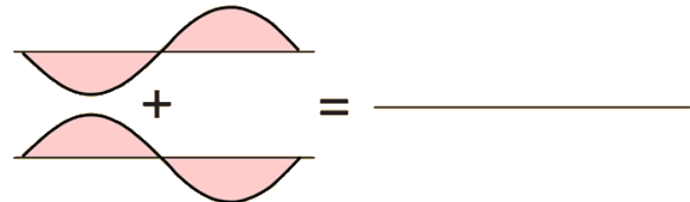
### Máximo de difracción

- Si la diferencia de recorrido  $\Delta l = \lambda, 2\lambda, 3\lambda, 4\lambda, \dots$  → interferencia constructiva



### Mínimo de difracción

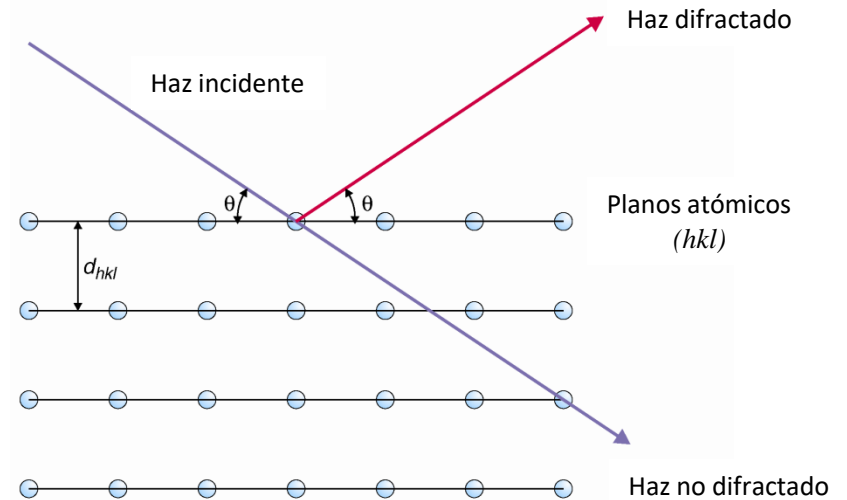
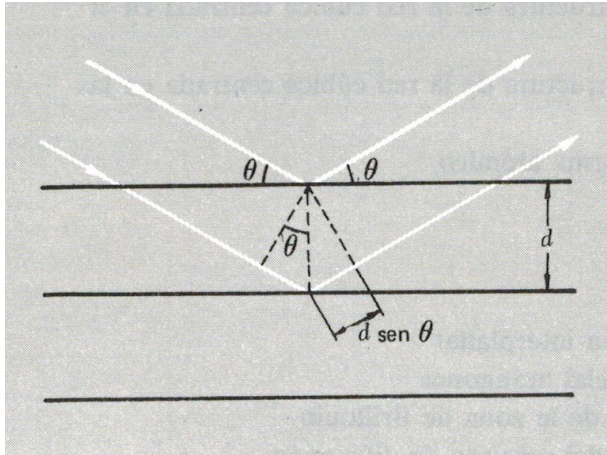
- Si  $\Delta l = \lambda/2, 3\lambda/2, 5\lambda/2, 7\lambda/2, \dots$  → interferencia destructiva





# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Determinación de la estructura cristalina: Difracción



$$\text{Ley de Bragg : } 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

condición de máximo de difracción

Donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar entre planos de índice  $(hkl)$ ,  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el plano y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X incidentes

# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Determinación de la estructura cristalina: Difracción

Las técnicas más comunes para obtener la estructura cristalina son:

- Difracción de rayos-X (la más común, con diferencia)
- Difracción de electrones (normalmente, en un microscopio electrónico de transmisión)
- Difracción de neutrones

### - Difracción de rayos-X (XRD)

Es la herramienta de determinación de estructura más importante.

Fuentes de rayos-X: las más comunes son las líneas  $K_\alpha$  de Cr, Fe, Co, Cu, Mo ó Ag (longitudes de onda discretas).

También se puede realizar con radiación sincrotrón, láser de electrones libres, fuentes de generación de armónicos altos,... (longitudes de onda seleccionables pero mucho menos accesibles)

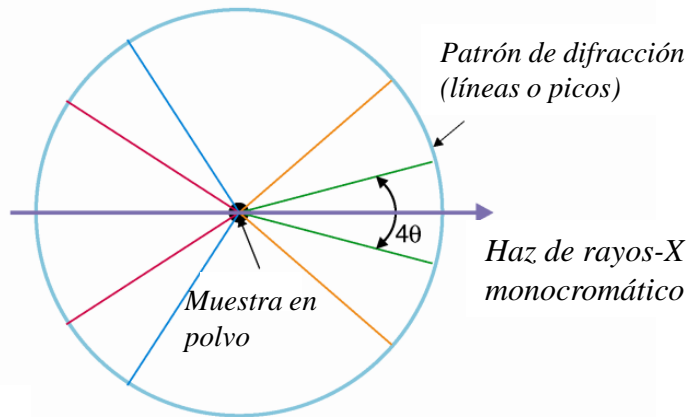
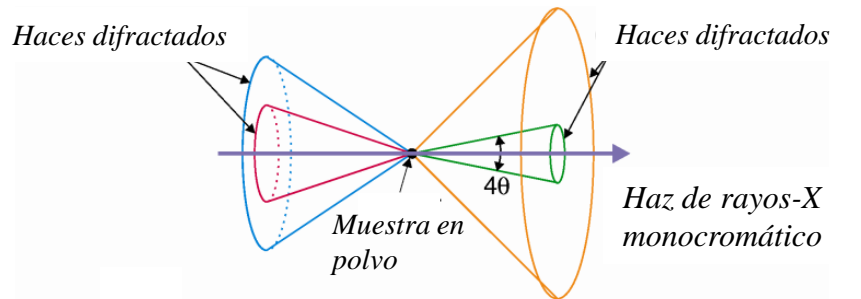
Ventajas de XRD: **a)** prácticamente no necesita preparación de las muestras; **b)** es no destructiva; **c)** proporciona información del volumen del material (los cristales absorben muy poco los rayos-X); **d)** da información sobre posible degradación y/o tamaño medio de micro- o nanocristales

Desventajas de XRD: **a)** Hace falta una cantidad apreciable de material; **b)** no es fácil obtener resolución espacial (puede hacer falta un sincrotrón para ello)

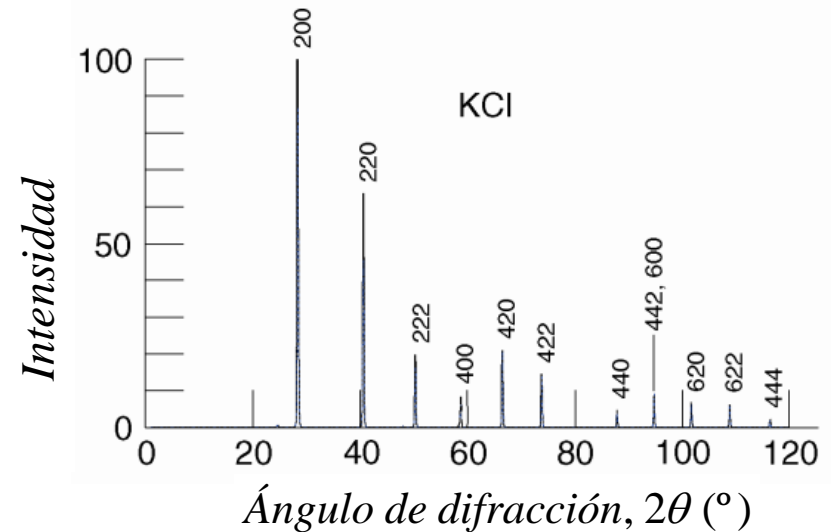
# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Determinación de la estructura cristalina: Difracción

Ejemplo de espectro de difracción de rayos-X de una muestra en polvo



Ausencias sistemáticas por ser centrada en caras (también las redes centradas en el interior o centradas en la base). Además, los átomos presentes en el cristal también pueden cancelar ciertas reflexiones (en KCl, la  $\{111\}$ )



A partir de la ley de Bragg y las posiciones (ángulos) de los picos de difracción, se obtiene la distancia interplanar de los planos con índices  $(hkl)$   $d_{hkl}$

# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Determinación de la estructura cristalina: Difracción

### - Difracción de electrones (en microscopio electrónico de transmisión)

Se basa en que los electrones (y resto de partículas) tienen asociada una longitud de onda (principio de *de Broglie*)

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \lambda \text{ long. onda; } h \text{ cte. Planck; } p \text{ momento de la partícula}$$

Con energías apropiadas, la longitud de onda es  $\approx \text{\AA}$   $\rightarrow$  difracción en cristales

Ventaja: puede llegar a tener altísima resolución espacial (micro- y nanoestructuras)

Desventajas: **a)** las muestras tienen que ser extremadamente finas (unos 100 nm como máximo); **b)** la teoría es más complicada, debido a difracciones múltiples; **c)** se pueden estropear más rápidamente las muestras que con rayos-X.

Patrón de difracción  
de electrones e un TEM



# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Determinación de la estructura cristalina: Difracción

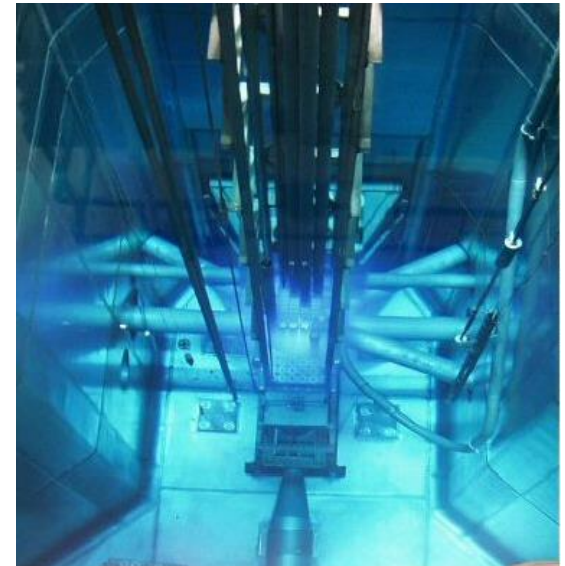
### - Difracción de neutrones

Se basa, en que los neutrones (igual que los electrones) tienen asociada una longitud de onda (principio de *de Broglie*)

Ventajas: **a)** es a menudo capaz de distinguir entre átomos difíciles de distinguir con rayos-X (su dispersión, *scattering*, no depende del número atómico) ; **b)** son partículas con spin e interactúan con electrones, proporcionando información de las propiedades magnéticas del material.

Desventajas: **a)** se necesita un reactor nuclear;  
**b)** no posee resolución espacial

Reactor nuclear  
<http://www.itn.pt>



# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Red recíproca

Las técnicas de caracterización de la estructura cristalina se basan en la **difracción**. Estas técnicas representan la red recíproca.

Además, muchas de las propiedades físicas de los cristales son descritas de la manera más sencilla utilizando la red recíproca. Por ejemplo, *las propiedades de conducción eléctrica*, como veremos en el Tema 4, o las propiedades térmicas, como se verá en *Fís. Est. Sól. II*

La red recíproca se construye a partir de las redes de Bravais (*definidas en el espacio real*). La red recíproca ocupa el *espacio recíproco* (espacio de las k, números de onda).

Se define a partir de los tres **vectores de traslación de la red recíproca**:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad ; \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad ; \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$

El factor  $2\pi$  no se indica en cristalografía. Pero en Física del Estado Sólido es muy conveniente

# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Red recíproca

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad ; \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad ; \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$

## Propiedades de la red recíproca

- el producto escalar de los vectores de traslación de las redes directa y recíproca cumple

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{a}^* &= 2\pi \quad ; \quad \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 2\pi \quad ; \quad \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 2\pi \\ \vec{a} \cdot \vec{b}^* &= \vec{b} \cdot \vec{a}^* = \vec{a} \cdot \vec{c}^* = \vec{c} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0 \end{aligned}$$

- cualquier punto de la red recíproca está dado por el vector:

$$\vec{G} = v_1 \vec{a}^* + v_2 \vec{b}^* + v_3 \vec{c}^*$$

donde  $v_1, v_2, v_3$  son números enteros

# Tema 1: Sólidos cristalinos

---

## Red recíproca

### Ejemplo

Cúbica simple  $\vec{a} = a \cdot \hat{u}_x$  ;  $\vec{b} = a \cdot \hat{u}_y$  ;  $\vec{c} = a \cdot \hat{u}_z$  (con  $a = 2\text{Å}$ )

¿Cuáles son los vectores de traslación de la red recíproca?

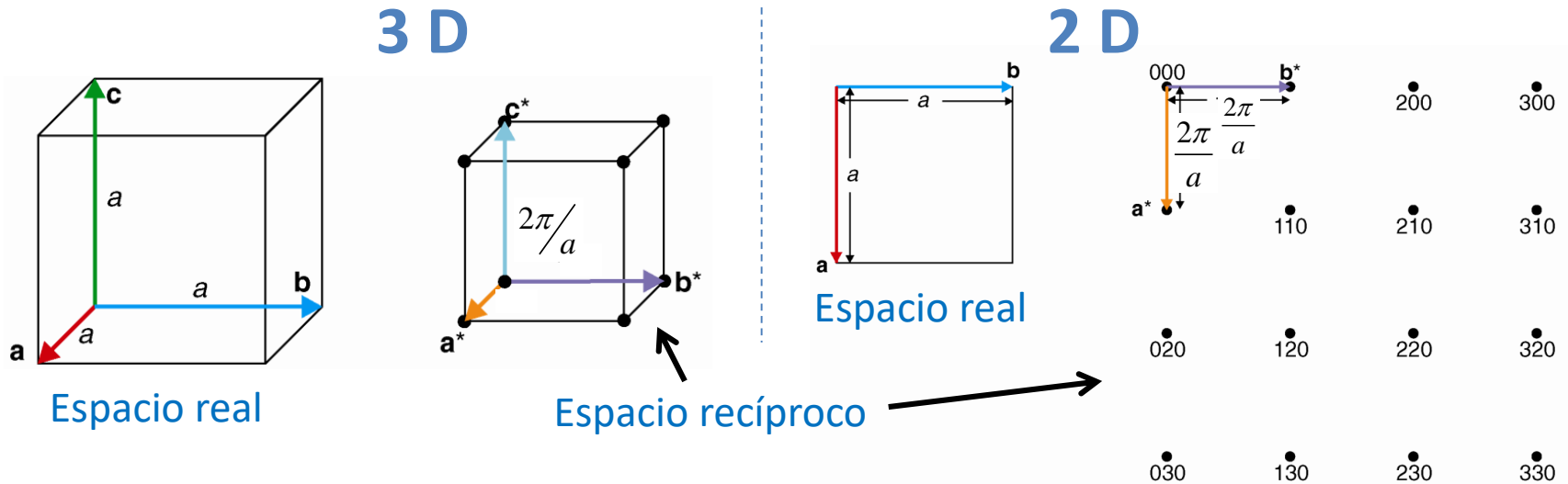


# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Propiedades de la red recíproca

- La distancia a cualquier punto de la red recíproca  $G = (h, k, l)$  desde el origen es igual a  $2\pi/d_{hkl}$ , siendo  $d_{hkl}$  la distancia entre dos planos consecutivos  $(hkl)$  del espacio real.
- La dirección del vector que llega hasta cualquier punto de la red recíproca  $G = (h, k, l)$  desde el origen es perpendicular a los planos  $(hkl)$  en el espacio real
- Para cristales cúbicos, tetragonales y ortorrómbicos se cumple:  $a^* = \frac{2\pi}{a}$  ;  $b^* = \frac{2\pi}{b}$  ;  $c^* = \frac{2\pi}{c}$

y los ejes de la red recíproca son paralelos a los de la red directa

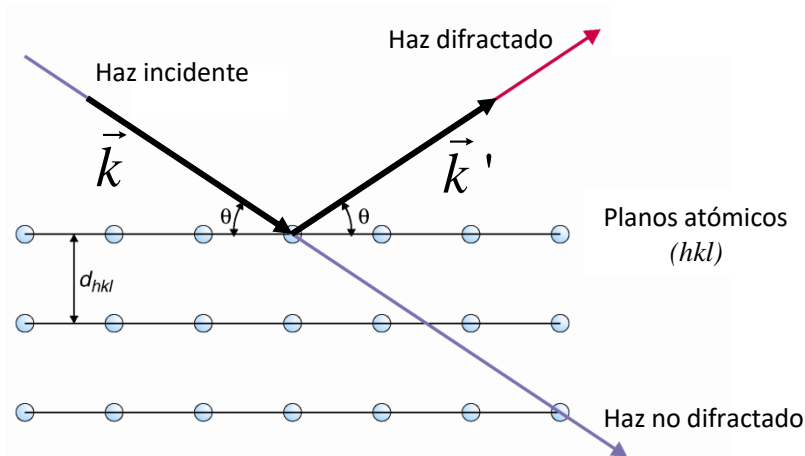


# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Propiedades de la red recíproca

Condición de Bragg para la difracción, definida a través de la red recíproca:

- los vectores de onda de los haces incidente y difractado son  $\vec{k}$  y  $\vec{k}'$ , respectivamente



Es un proceso elástico:  
Se conserva la energía

$$\rightarrow k = |\vec{k}| = |\vec{k}'| = k'$$

se produce difracción de rayos-X cuando se cumple  $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$  o, lo que es lo mismo,

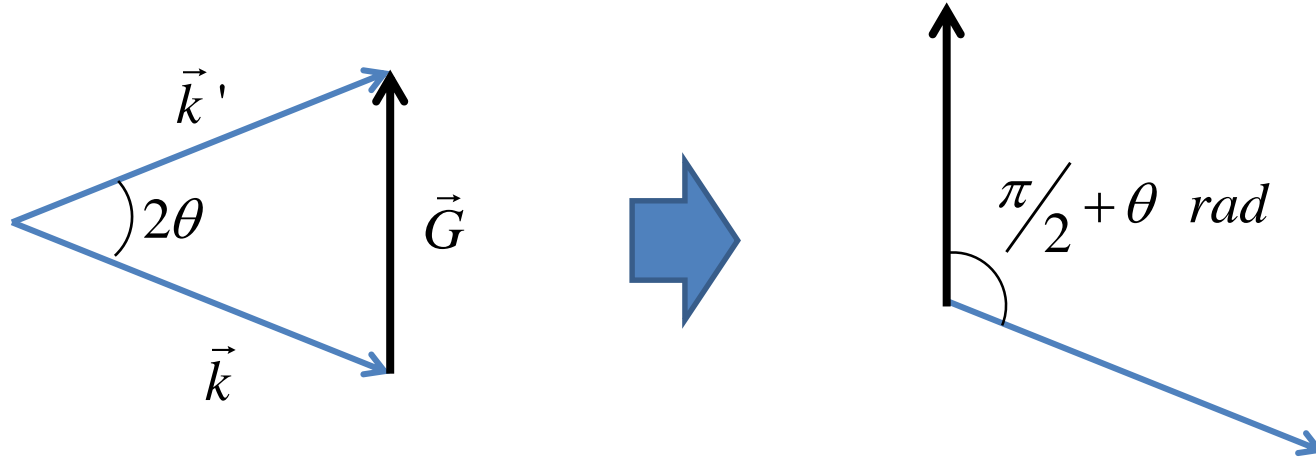
$$(\vec{G} + \vec{k})^2 = (\vec{k}')^2 \Rightarrow G^2 + k^2 + 2kG = k'^2 = k^2 \Rightarrow$$

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$$

# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Propiedades de la red recíproca

Demostración:

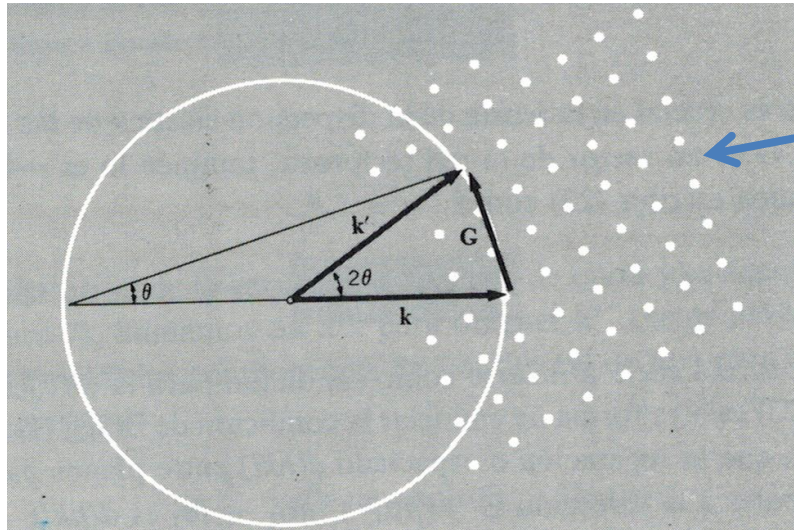


# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Propiedades de la red recíproca

Representación a partir de la esfera de Ewald de la **condición de Bragg para la difracción** a partir de la red recíproca:

- Se dibuja el vector de onda  $k$  en la dirección del haz de rayos-X incidente y se escoge el origen de forma que  $k$  termine en un punto cualquiera de la red recíproca.
- Se dibuja una esfera de radio  $k = 2\pi/\lambda$  alrededor del origen de  $k$ .
- Se forma un haz difractado si esta esfera corta a otro punto cualquiera de la red recíproca
- El haz de rayos-X difractado se propaga en la dirección de  $k' = k + G$
- El ángulo  $\theta$  es el ángulo dado por la ley de Bragg



Puntos de la red recíproca

# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Zonas de Brillouin

Brillouin dio el enunciado de la condición de difracción que más se utiliza en la física del estado sólido: es la base de la teoría de bandas de energía de los electrones y de otras excitaciones elementales de otros tipos.

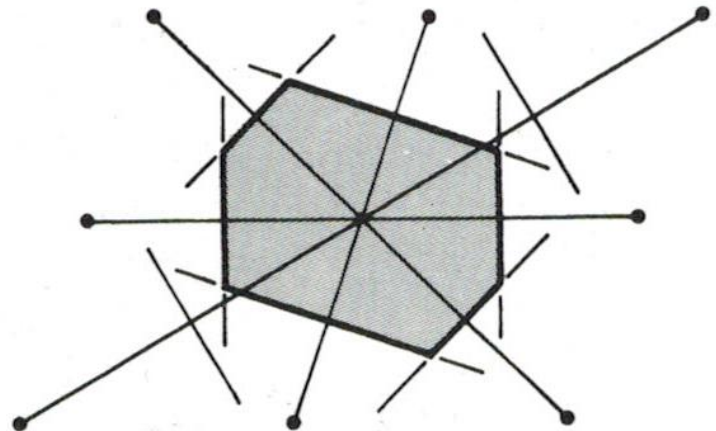
***La primera zona de Brillouin es la celda primitiva de Wigner-Seitz en la red recíproca.***

Recordamos cómo se obtiene:

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 normal a ellas
3. El área (volumen en 3D) más pequeña encerrada por las líneas es la 1ª zona de Brillouin

Ejemplo en 2 dimensiones:

El área oscura es la **primera zona de Brillouin**



# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Zonas de Brillouin

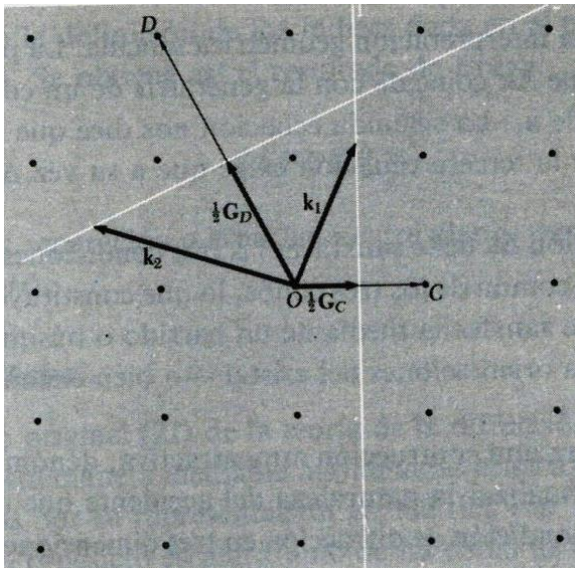
¿Por qué son importantes estas zonas de Brillouin?

**Las superficies en el límite de la primera zona de Brillouin cumplen la condición de difracción de Bragg**

Esta idea es esencial en la estructura de bandas de energía de los electrones de los cristales

### **Demostración:**

En las superficies se cumple:  $\vec{k} \cdot \frac{\vec{G}}{2} = \left(\frac{G}{2}\right)^2 \Rightarrow 2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$



Por las propiedades del prod. escalar, en la figura:

$$\vec{k}_1 \cdot \frac{\vec{G}_C}{2} = \left(\frac{G_C}{2}\right)^2 \quad \vec{k}_2 \cdot \frac{\vec{G}_D}{2} = \left(\frac{G_D}{2}\right)^2$$

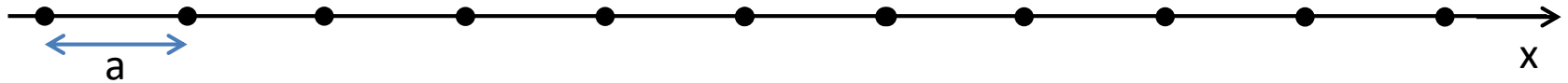
# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Zonas de Brillouin

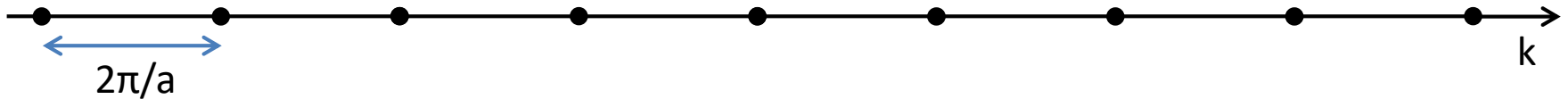
Ejemplo:

Primera zona de Brillouin de una red unidimensional:

Red directa (espacio real)



Red recíproca (espacio recíproco o de las  $k$ ) ¿Cuál es la primera zona de Brillouin de esta red?

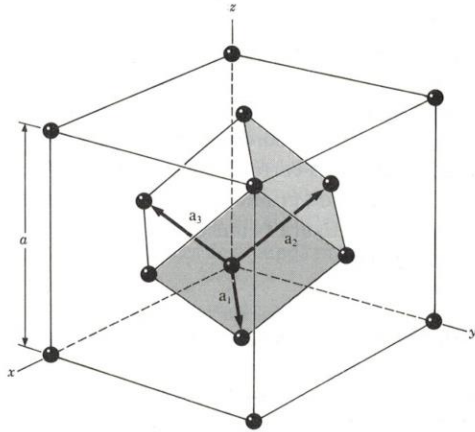


# Tema 1: Sólidos cristalinos

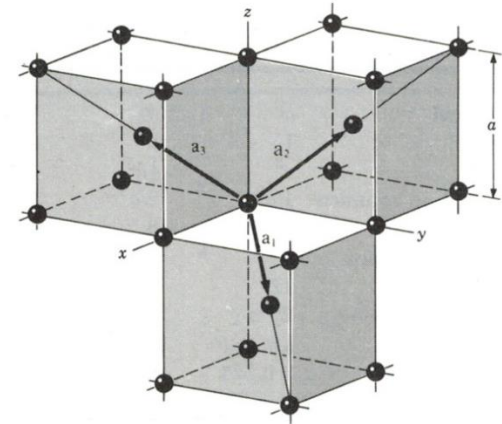
## Zonas de Brillouin

¿Cómo son estas zonas de Brillouin para las redes 3D que conocemos?

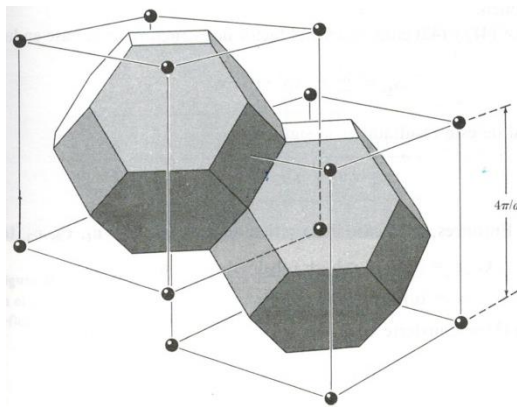
La red recíproca de la FCC: es una BCC



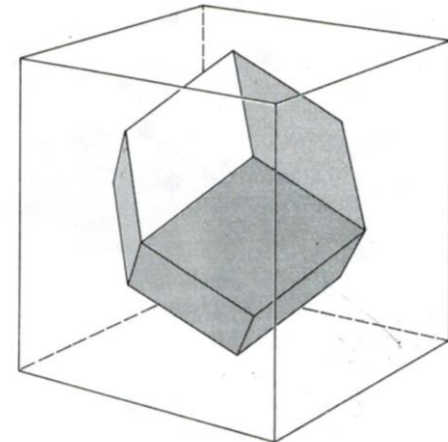
La red recíproca de la BCC: es una FCC



Red directa  
(espacio real)



Primera zona  
de Brillouin

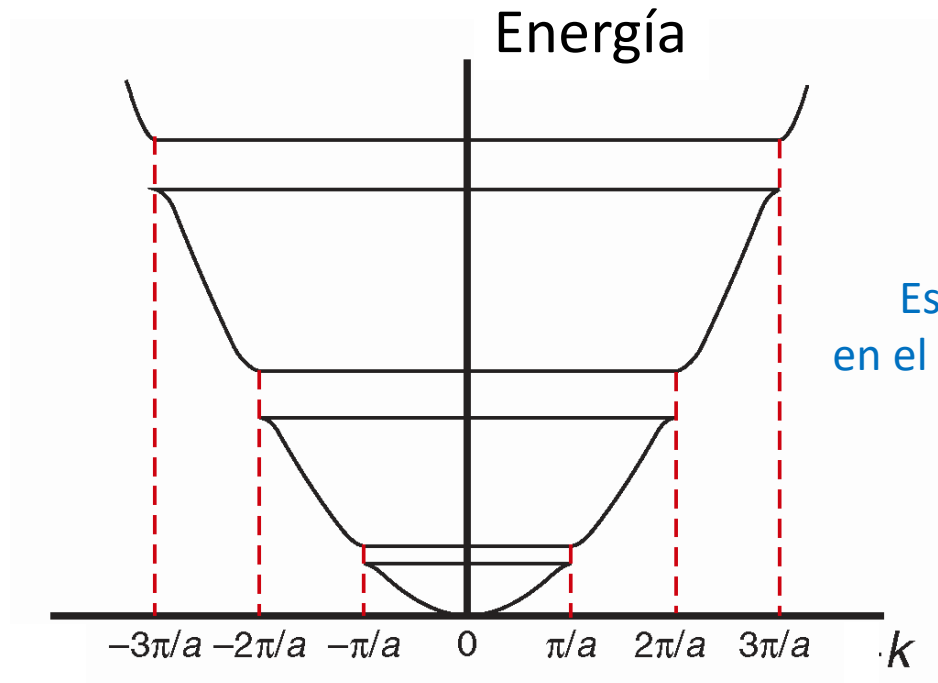
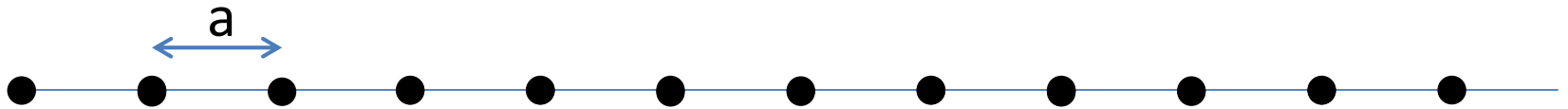




# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Zonas de Brillouin

Zonas de Brillouin de una red unidimensional y bandas de energía electrónicas

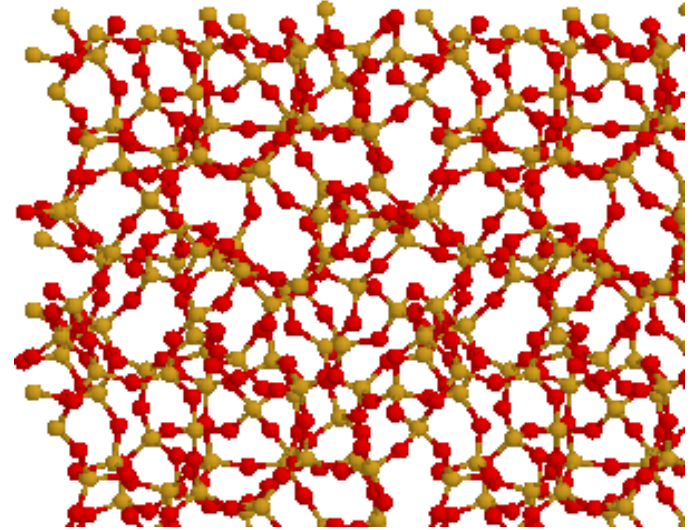


Estas ideas serán fundamentales en el tema 4 (Electrones en potenciales periódicos)

# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Materiales amorfos: vidrios

La distribución de átomos no es periódica



Sólo existe el orden a corto alcance, a unos pocos átomos vecinos.

Se forman cuando un líquido a alta temperatura se enfría rápidamente, sin dar tiempo a que los átomos se ordenen formando un cristal.

No poseen un punto de fusión definido, sino que se van ablandando desde un estado claramente sólido hasta un estado de líquido viscoso.

El más común: silicato. Su componente principal es  $\text{SiO}_2$

# Tema 1: Sólidos cristalinos

## Cuasicristales (cristales cuasiperiódicos)

- Se pueden considerar compuestos por ciertas unidades estructurales, todas orientadas de forma idéntica, separadas por cierta cantidad de material desordenado
- Presentan orden de orientación, no de traslación
- Se dice que son materiales *aperiódicos*

El patrón de Penrose es un ejemplo de patrón aperiódico  
Es el equivalente en 2D de los cuasicristales

Difracción de electrones  
en un cuasicristal

