

## Técnicas de caracterización de Materiales– Clase 3

### Estructuras Cristalinas

A partir de la definición de Red de Bravais como una red de puntos abstracta. Definimos el concepto de base.

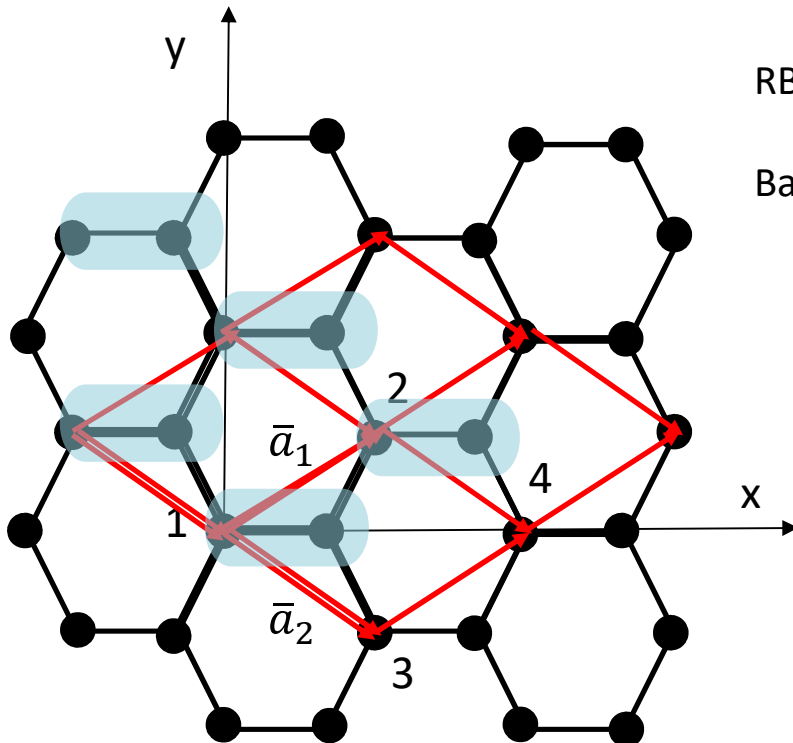
**Base:** Es un arreglo de átomos, moléculas o iones que se repite en cada celda primitiva de manera tal que:

**ESTRUCTURA CRISTALINA = RED DE BRAVAIS + BASE**

Red de puntos periódica

Arreglo de átomos

Ejemplos: **1) grafeno (red panal de abeja)**



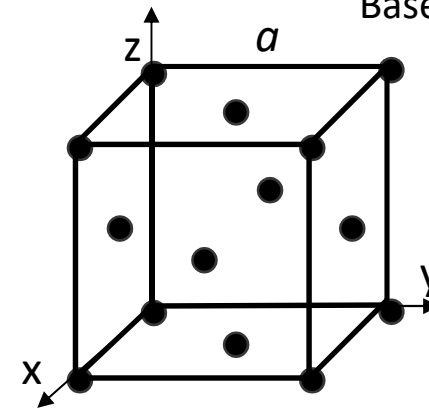
RB: Oblicua  
bidimensional  
Base: C (0,0)  
C (1/3,1/3)

RB: SC  
Base: Cl (0; 0; 0)  
Cs (1/2; 1/2; 1/2)

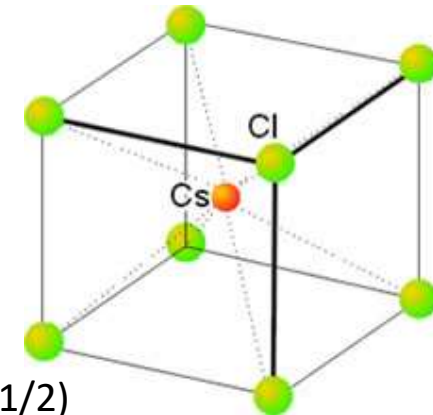
2) **Cobre (Cu)**

RB: FCC

Base: Cu (0,0,0)



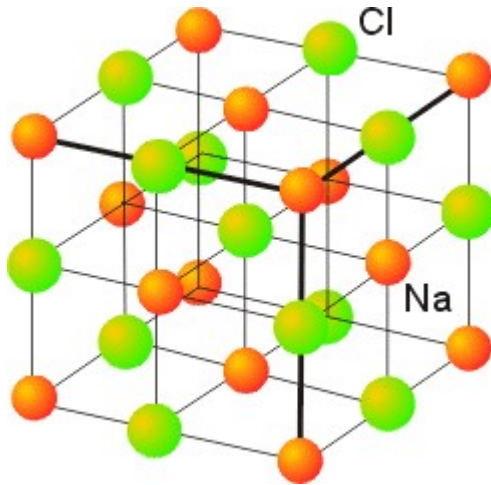
3) **Cloruro de Cesio (ClCs)**



# Técnicas de caracterización de Materiales– Clase 3

## Estructuras Cristalinas

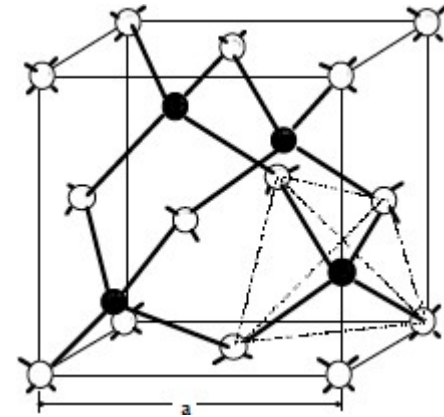
### 4) Cloruro de Sodio (ClNa)



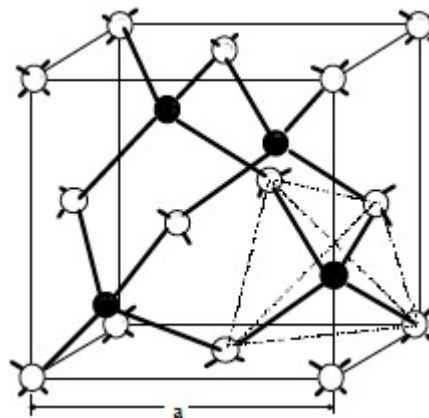
RB: FCC  
Base: Cl (0; 0; 0)  
Na (0; 1/2; 0)

### 5) Diamante

Red de Bravais: FCC  
Base: C (0; 0; 0)  
C(1/4; 1/4; 1/4)



### 6) Zinc blende (ZnS)



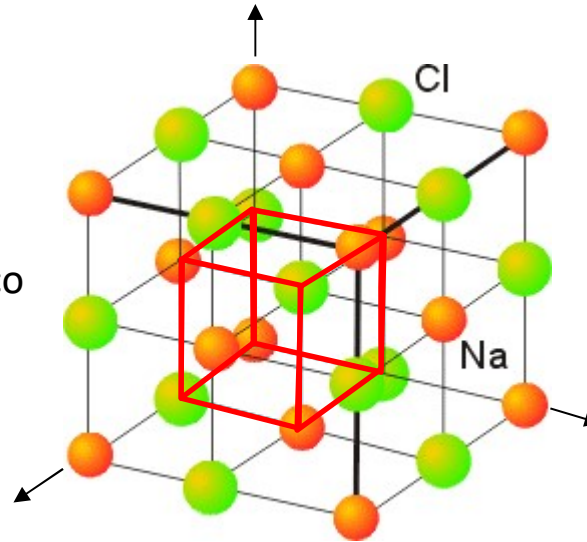
RB: FCC  
Base: Zn (0; 0; 0)  
S (1/4; 1/4; 1/4)

# Técnicas de caracterización de Materiales– Clase 3

## Estructuras Cristalinas

Usualmente, para describir las estructuras cristalinas, es más conveniente elegir una Red Bravais y una base de manera que La descripción resulte sencilla. Un caso típico son las estructuras cristalinas cúbicas.

### Cloruro de Sodio



**Red de Bravais:**  
Simple cubica

Base:

- Na (0; 0; 0)
- Na (1/2; 1/2; 0)
- Na (0; 1/2; 1/2)
- Na(1/2 ; 0; 1/2)
- Cl (0; 1/2; 0)
- Cl (1/2; 0; 0)
- Cl (0; 0; 1/2)
- Cl (1/2; 1/2; 1/2)

**Red de Bravais:**

Simple Cúbica

Base:

- C (0; 0; 0)
- C(1/4; 1/4; 3/4)
- C(1/2; 1/2; 0)
- C (3/4; 1/4; 1/4)
- C(1/2; 0; 1/2)
- C(1/4; 3/4; 1/4)
- C(0; 1/2; 1/2)
- C(3/4; 3/4; 3/4)

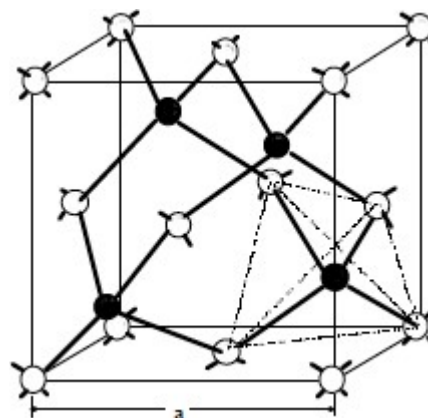
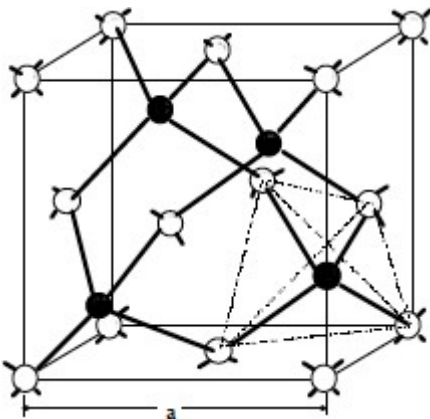
**Red de Bravais:**

Simple cúbica

Base:

- Zn (0; 0; 0)
- Zn(1/2; 1/2; 0)
- Zn (1/2; 0; 1/2)
- Zn (0; 1/2; 1/2)
- S(3/4; 1/4; 1/4)
- S(1/4; 1/4; 3/4)
- S (1/4; 3/4; 1/4)
- S(3/4; 3/4; 3/4)

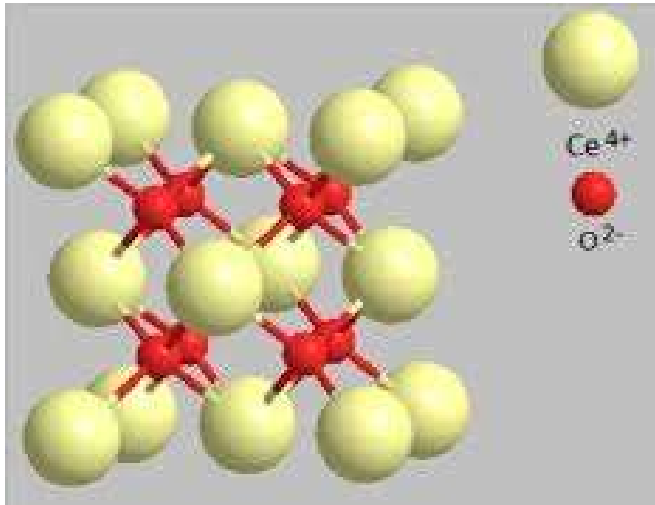
### Diamante



# Técnicas de caracterización de Materiales– Clase 3

## Estructuras Cristalinas

### Fluorita $\text{MO}_2$



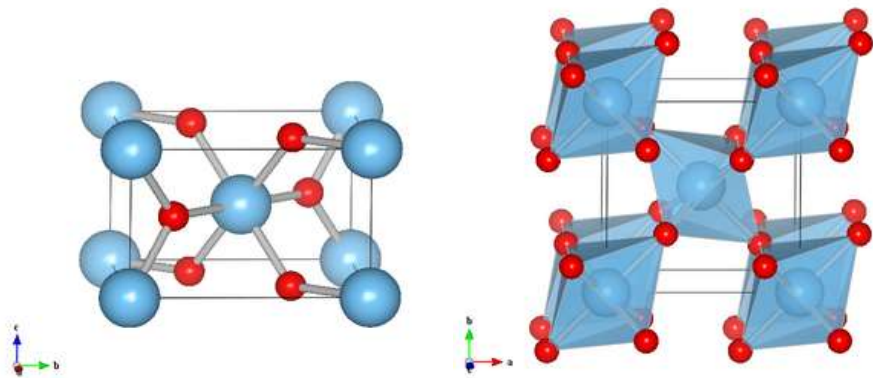
$\text{Ce} (0,0,0); (1/2,0,1/2); (1/2,1/2,0); (0, 1/2, 1/2)$   
 $\text{O}(1/4,1/4,1/4); (3/4,1/4,1/4); (3/4,3/4,1/4); (1/4,3/4,1/4)$   
 $\text{O}(1/4,1/4,3/4); (3/4,1/4,3/4); (3/4,3/4,3/4); (1/4,3/4,3/4)$

Table 1.10 Some compounds with fluorite or antifluorite structure,  $a$  (Å)

| Fluorite structure   |        | Antifluorite structure |        |                        |        |                       |       |
|----------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|-----------------------|-------|
| $\text{CaF}_2$       | 5.4626 | $\text{PbO}_2$         | 5.349  | $\text{Li}_2\text{O}$  | 4.6114 | $\text{K}_2\text{O}$  | 6.449 |
| $\text{SrF}_2$       | 5.800  | $\text{CeO}_2$         | 5.4110 | $\text{Li}_2\text{S}$  | 5.710  | $\text{K}_2\text{S}$  | 7.406 |
| $\text{SrCl}_2$      | 6.9767 | $\text{PrO}_2$         | 5.392  | $\text{Li}_2\text{Se}$ | 6.002  | $\text{K}_2\text{Se}$ | 7.692 |
| $\text{BaF}_2$       | 6.2001 | $\text{ThO}_2$         | 5.600  | $\text{Li}_2\text{Te}$ | 6.517  | $\text{K}_2\text{Te}$ | 8.168 |
| $\text{CdF}_2$       | 5.3895 | $\text{UO}_2$          | 5.372  | $\text{Na}_2\text{O}$  | 5.55   | $\text{Rb}_2\text{O}$ | 6.74  |
| $\beta\text{-PbF}_2$ | 5.940  | $\text{NpO}_2$         | 5.4334 | $\text{Na}_2\text{S}$  | 6.539  | $\text{Rb}_2\text{S}$ | 7.65  |

### Rutilo

$\text{Ti}: (0,0,0); (1/2,1/2,1/2)$   
 $\text{O}(x,x,0); (1-x, 1-x, 0); (1/2+x,1/2-x,1/2); (1/2-x,1/2+x, 1/2)$



La estructura antifluorita es del tipo  $\text{M}_2\text{O}$

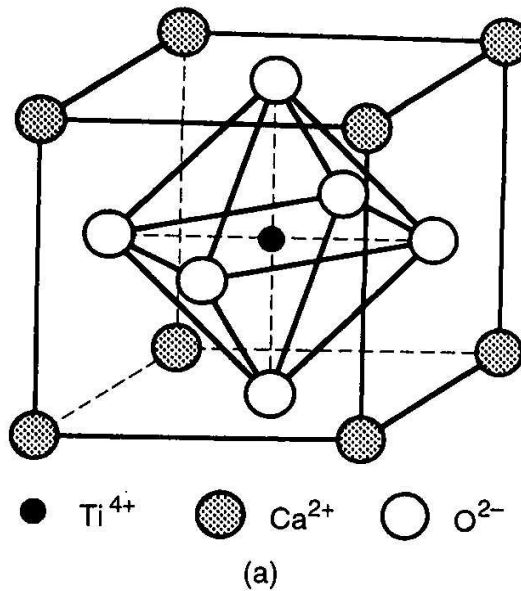
Table 1.15 Some compounds with the rutile structure (Wyckoff, 1971, Vol. 1)

|                      | $a$ (Å) | $c$ (Å) | $x$   |                | $a$ (Å) | $c$ (Å) | $x$   |
|----------------------|---------|---------|-------|----------------|---------|---------|-------|
| $\text{TiO}_2$       | 4.5937  | 2.9581  | 0.305 | $\text{CoF}_2$ | 4.6951  | 3.1796  | 0.306 |
| $\text{CrO}_2$       | 4.41    | 2.91    |       | $\text{FeF}_2$ | 4.6966  | 3.3091  | 0.300 |
| $\text{GeO}_2$       | 4.395   | 2.859   | 0.307 | $\text{MgF}_2$ | 4.623   | 3.052   | 0.303 |
| $\text{IrO}_2$       | 4.49    | 3.14    |       | $\text{MnF}_2$ | 4.8734  | 3.3099  | 0.305 |
| $\beta\text{-MnO}_2$ | 4.396   | 2.871   | 0.302 | $\text{NiF}_2$ | 4.6506  | 3.0836  | 0.302 |
| $\text{MoO}_2$       | 4.86    | 2.79    |       | $\text{PdF}_2$ | 4.931   | 3.367   |       |
| $\text{NbO}_2$       | 4.77    | 2.96    |       | $\text{ZnF}_2$ | 4.7034  | 3.1335  | 0.303 |
| $\text{OsO}_2$       | 4.51    | 3.19    |       | $\text{SnO}_2$ | 4.7373  | 3.1864  | 0.307 |
| $\text{PbO}_2$       | 4.946   | 3.379   |       | $\text{TaO}_2$ | 4.709   | 3.065   |       |
| $\text{RuO}_2$       | 4.51    | 3.11    |       | $\text{WO}_2$  | 4.86    | 2.77    |       |

# Técnicas de caracterización de Materiales– Clase 3

## Estructuras Cristalinas

### Perovskitas $ABO_3$



### orthorhombic modification

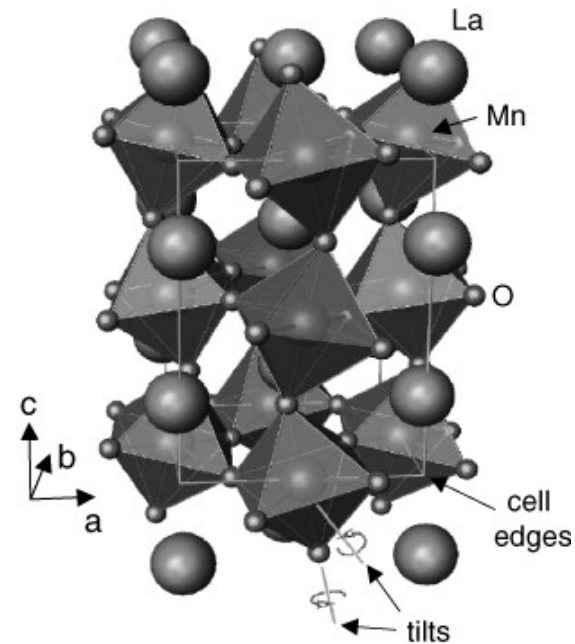


Table 1.18(a) *Some compounds with the perovskite structure*

| Compound  | $a(\text{Å})$ | Compound   | $a(\text{Å})$ |
|-----------|---------------|------------|---------------|
| $KNbO_3$  | 4.007         | $SrTiO_3$  | 3.9051        |
| $KTaO_3$  | 3.9885        | $SrZrO_3$  | 4.101         |
| $KIO_3$   | 4.410         | $SrHfO_3$  | 4.069         |
| $NaNbO_3$ | 3.915         | $SrSnO_3$  | 4.0334        |
| $NaWO_3$  | 3.8622        | $SrThO_3$  |               |
| $LaCoO_3$ | 3.824         | $CsCaF_3$  | 4.522         |
| $LaCrO_3$ | 3.874         | $CsCdBr_3$ | 5.33          |
| $LaFeO_3$ | 3.920         | $CsCdCl_3$ | 5.20          |
| $LaGaO_3$ | 3.875         | $CsHgBr_3$ | 5.77          |
| $LaVO_3$  | 3.99          | $CsHgCl_3$ | 5.44          |

Table 1.18(b) *Perovskites: some composition–property correlations*

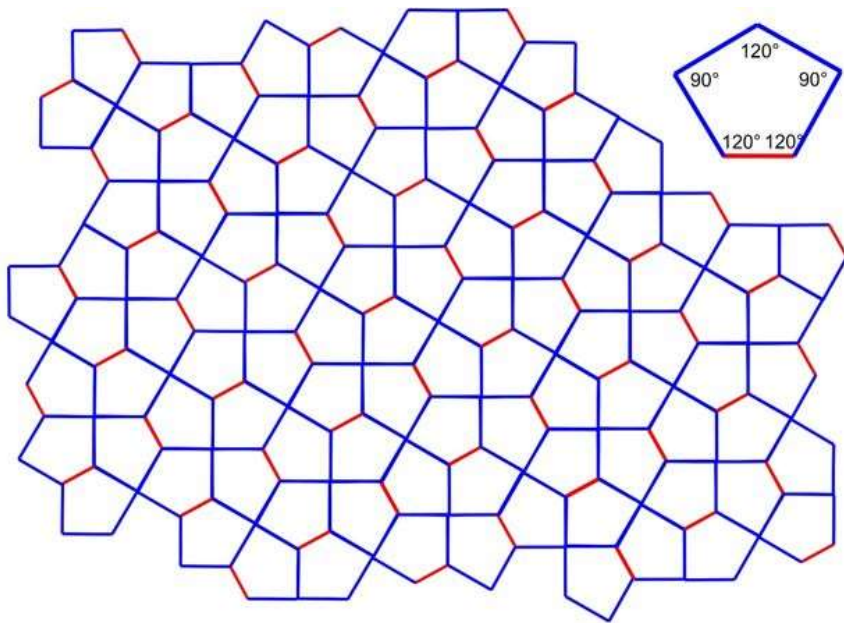
| Composition                  | Property   |
|------------------------------|--|
| $CaTiO_3$                    | dielectric   |
| $BaTiO_3$                    | ferroelectric                                      |
| $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$    | relaxor ferroelectric                              |
| $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$        | piezoelectric                                      |
| $(Ba_{1-x}La_x)TiO_3$        | semiconductor                                      |
| $(Y_{1/3}Ba_{2/3})CuO_{3-x}$ | superconductor; $O^{2-}$ ion conductor             |
| $Na_xWO_3$                   | mixed conductor ( $Na^+$ , $e^-$ ); electrochromic |
| $SrCeO_3:H$                  | proton conductor                                   |
| $RE\ TM\ O_{3-x}$            | mixed conductor ( $O^{2-}$ , $e^-$ )               |
| $Li_{0.5-3x}La_{0.5+x}TiO_3$ | $Li^+$ ion conductor                               |
| $\Delta\ MnO_{3-\delta}$     | giant magnetor resistance effect                   |

## Técnicas de caracterización de Materiales– Clase 3

### Estructuras Cristalinas

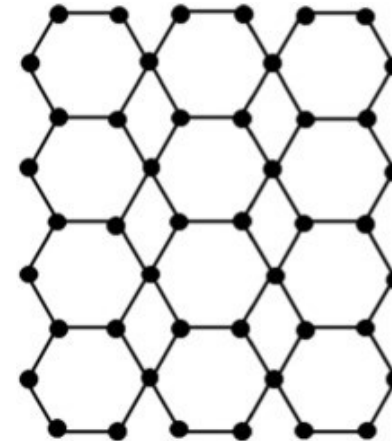
**Problema propuesto 2.** En el embaldosado pentagonal de El Cairo un plano bidimensional está completamente ocupado por pentágonos. Un pentágono individual está formado por 4 lados de igual longitud (azules) y uno de diferente longitud (rojo) a ángulos de  $90^\circ$  y  $120^\circ$

- Determinar la red de Bravais 2D del embaldosado de El Cairo.
- Dibujar los vectores unitarios más el ángulo  $\gamma$  entre ellos. Determinar el valor de este último.
- Cuántas baldosas hay por celda unidad?



**Problema propuesto 3.** Los hexágonos de la estructura cristalina periódica 2D que se muestra en la figura son regulares y su arista mide  $d$ .

Expresar esta estructura como una red de Bravais más una base, elegir la celda primitiva lo más pequeña y simétrica posible y asumir todos los átomos iguales. Determinar los vectores de red de la red de Bravais en función de  $d$ . ¿Cuántos puntos de la red hay por celda unidad?





# Técnicas de caracterización de Materiales– Clase 3

## Red Recíproca

La Red Recíproca es un concepto asociado a las redes periódicas (redes de Bravais).

Definición: Dado una red de Bravais  $\bar{R}$ , y el universo de los vectores de onda  $\bar{k}$ ,

$$\bar{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \bar{n}$$

la Red Recíproca está conformada por el conjunto de vectores de onda  $\bar{G}$  que tienen la periodicidad de la Red de Bravais.

$$e^{i\bar{G} \cdot (\bar{R} + \bar{r})} = e^{i\bar{G} \cdot \bar{r}} \quad e^{i\bar{G} \cdot \bar{R}} = 1$$

Recordemos que en notación compleja,

$i$  = unidad imaginaria y de manera general un número complejo se escribe como:  $z = a + i b$

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \operatorname{sen} \theta$$

$$\operatorname{sen} \theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2} \quad \cos \theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

$$e^{i\bar{G} \cdot \bar{R}} = \cos \bar{G} \cdot \bar{R} + i \operatorname{sen} \bar{G} \cdot \bar{R}$$

## Construcción de la Red Recíproca

Definimos los vectores  $\bar{b}_i$  a partir de los vectores primitivos  $\bar{a}_i$  de la RB

$$\bar{b}_1 = 2\pi \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 \times \bar{a}_3}$$

$$\bar{b}_2 = 2\pi \frac{\bar{a}_3 \times \bar{a}_1}{\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 \times \bar{a}_3}$$

$$\bar{b}_3 = 2\pi \frac{\bar{a}_1 \times \bar{a}_2}{\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 \times \bar{a}_3}$$

Los  $\bar{b}_i$  no son coplanares y son l. i. por otro lado se cumple que:

$$\bar{b}_i \cdot \bar{a}_j = 2\pi \delta_{i,j} \quad (1)$$

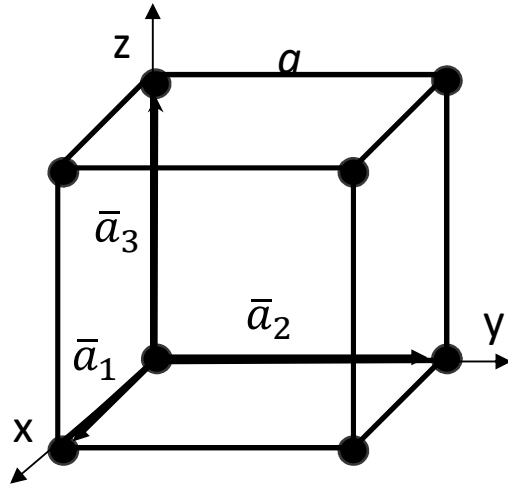
Se puede demostrar que los vectores de la Red Recíproca pueden escribirse como una combinación lineal de los vectores  $\bar{b}_i$

$$\bar{G} = \sum_{i=1}^3 m_i \bar{b}_i \quad / m_i = \text{entero}$$

## Técnicas de caracterización de Materiales– Clase 3

### Red Recíproca

#### 1) Red de Bravais Simple cúbica



Vectores primitivos de la RB

$$\bar{a}_1 = a(1,0,0) = a \bar{e}_x$$

$$\bar{a}_2 = a(0,1,0) = a \bar{e}_y$$

$$\bar{a}_3 = a(0,0,1) = a \bar{e}_z$$

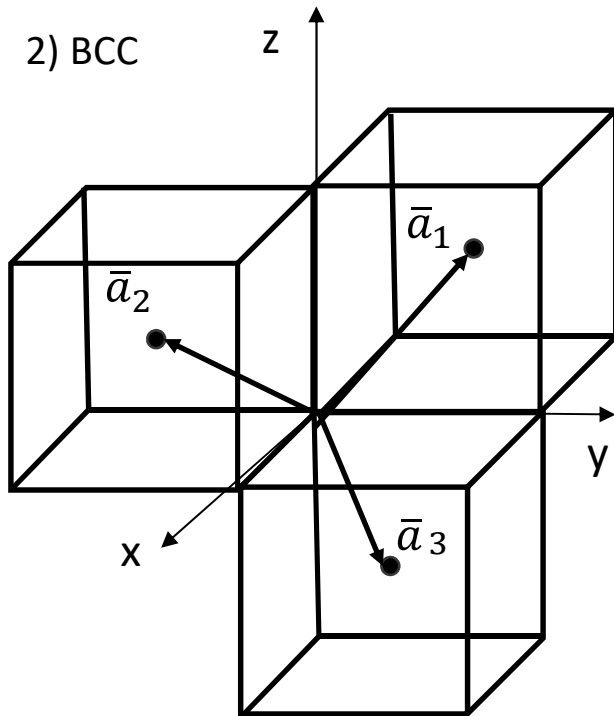
$$\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 \times \bar{a}_3 = a^3$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{b}_1 = 2\pi \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 \times \bar{a}_3} = 2\pi \frac{a^2 \bar{e}_x}{a^3} = \frac{2\pi}{a} \bar{e}_x \\ \bar{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \bar{e}_y \\ \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \bar{e}_z \end{array} \right.$$

La red recíproca de una red simple cúbica es otra red simple cúbica de lado:

$$b = \frac{2\pi}{a}$$

#### 2) BCC



Vectores primitivos de la RB

$$\bar{a}_1 = \frac{a}{2}(-1,1,1)$$

$$\bar{a}_2 = \frac{a}{2}(1,-1,1)$$

$$\bar{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,-1)$$

$$\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 \times \bar{a}_3 = \frac{a^3}{2}$$

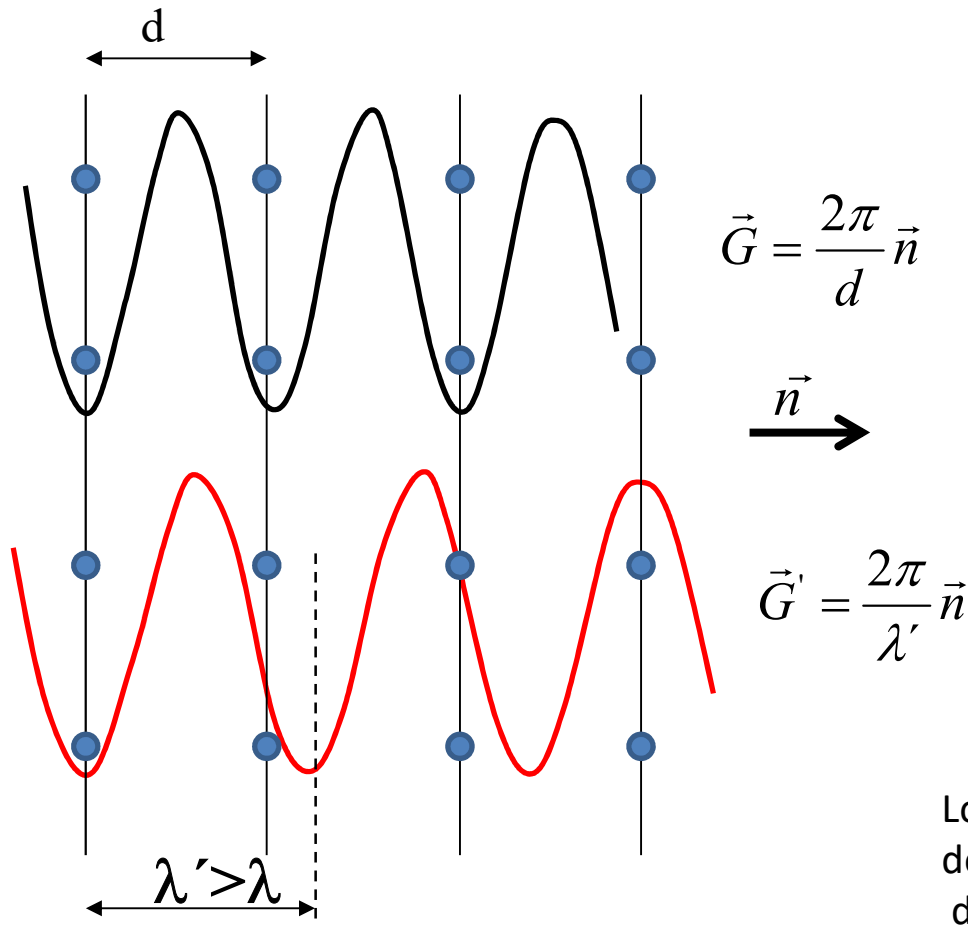
$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{b}_1 = 2\pi \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 \times \bar{a}_3} = 2\pi \frac{a^2/2 (0,1,1)}{a^3/2} \\ \quad \quad \quad = \frac{4\pi}{a} \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ \bar{b}_2 = \frac{4\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \\ \bar{b}_3 = \frac{4\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \end{array} \right.$$

Observar que los vectores  $\bar{b}_i$  generan una red de puntos FCC de lado  $4\pi/a$



## Técnicas de caracterización de Materiales– Clase 3

### Relación entre planos de red y la red recíproca



Sea la onda plana definida por  $\vec{G}$ ,

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = e^{i\frac{2\pi}{d}\vec{n}\cdot\vec{r}} = e^{i\frac{2\pi}{\lambda}\vec{n}\cdot\vec{r}}$$

Tiene un periodo  $\lambda = d$ , de manera que la onda plana tiene el mismo valor en cada plano, es decir en cada punto  $\vec{R}$ , y más aún, si  $\vec{r} \in$  a los planos de la RB tenemos que,

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = cte$$

En particular esto es válido para  $\vec{R} = 0$ , es decir que:

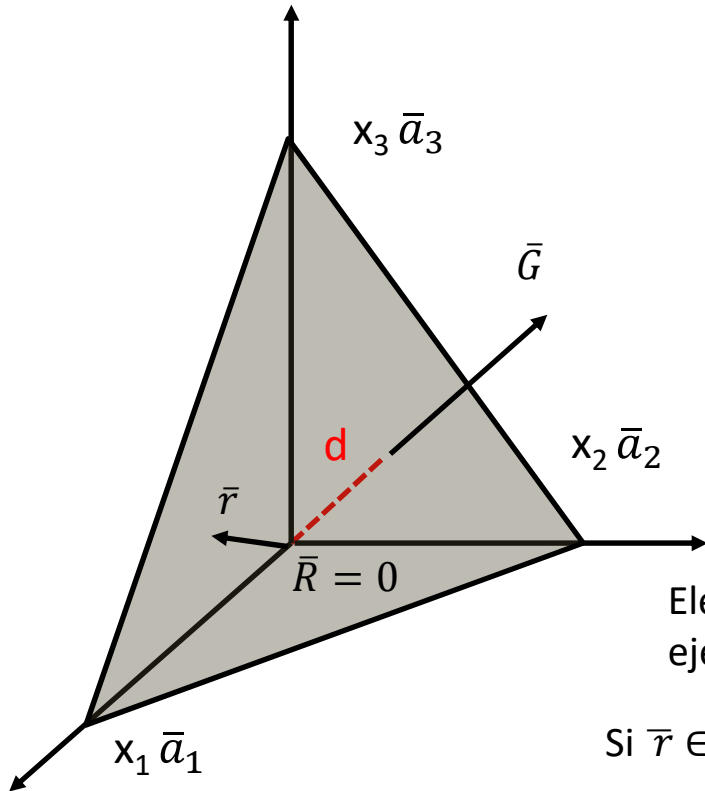
$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{0}} = 1 \Rightarrow \vec{G} \in RR$$

Lo que queremos mostrar es que  $\vec{G}$  es el vector de la RR más corto y perpendicular a esta familia de planos.

Si tomamos un  $\vec{G}'$  de módulo menor  $\Rightarrow \lambda' > \lambda = d$ , se puede ver gráficamente que la onda plana no tiene el mismo valor en todos los puntos de la RB de la familia de planos, por lo tanto  $\vec{G}' \notin RR$

## Técnicas de caracterización de Materiales– Clase 3

### Índices de Miller y vectores de la red recíproca



-> Los índices de Miller identifican a una familia de planos  
 -> Cada familia de planos tiene un vector  $\vec{G} \in RR \perp$  al plano que identifica. Siendo el más corto

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{d} \vec{n}$$

Si  $\vec{G} \in RR$ , lo podemos escribir como:

$$\vec{G} = h \bar{b}_1 + k \bar{b}_2 + l \bar{b}_3$$

donde  $h, k, l$  son enteros y  $\bar{b}_i$  son la base de la RR

Elegimos el plano más cercano al origen y vemos donde corta a los ejes en unidades de los vectores de red.

Si  $\vec{r} \in$  al plano  $\vec{G} \cdot \vec{r} = \frac{2\pi}{d} |\mathbf{n}| |\vec{r}| \cos \angle \vec{G}\vec{r}$  distancia entre planos  $d$

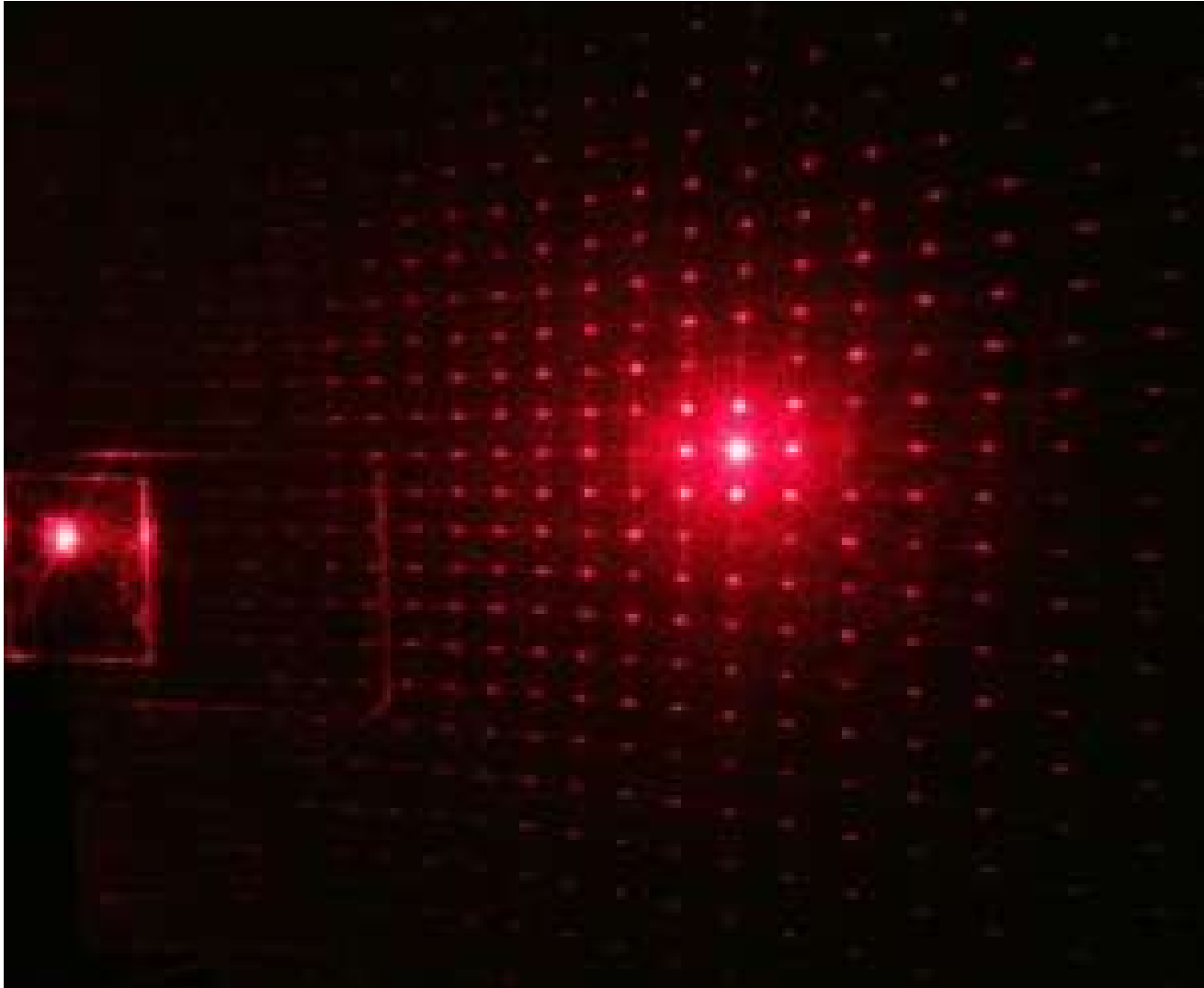
$$\therefore \vec{G} \cdot \vec{r} = 2\pi$$

En particular para  $\vec{r} = x_1 \bar{a}_1$  tenemos que  $\vec{G} \cdot x_1 \bar{a}_1 = h x_1 \bar{b}_1 \cdot \bar{a}_1 = 2\pi h x_1 = 2\pi$

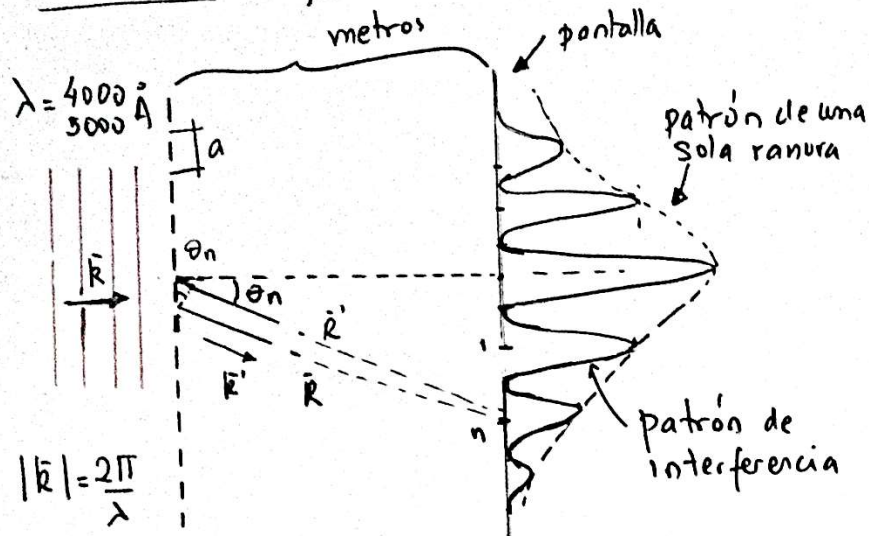
$$\therefore x_1 = \frac{1}{h} ; x_2 = \frac{1}{k} ; x_3 = \frac{1}{l}$$

Es decir las componentes del  $\vec{G}$  más corto  $\in RR$  y  $\perp$  a la familia de planos, son los índices de Miller de esa familia de planos

## Difracción en una rendija cuadrada



# Difracción y Red recíproca



La distancia  $R'$  la podemos aproximar como

$$|\bar{R}'| = |\bar{R}| + a \sin \theta_n$$

Como  $|\bar{R}| \approx |\bar{R}'| \gg a$  consideramos  $\bar{R} \parallel \bar{R}'$

De la condición de interferencia constructiva:

$$a \sin \theta_n = n \lambda \frac{2\pi}{2\pi}$$

$$a \sin \theta_n = \frac{2\pi n}{|\bar{k}|} \quad (1)$$

En el caso de una red unidimensional de periodo  $a$ , el vector primitivo de la RR resulta:

$$\bar{b} = \frac{2\pi}{a} \hat{e}_x$$

observar que si  $\bar{a} = a \hat{e}_x$

$$\bar{a} \cdot \bar{b} = 2\pi \Rightarrow \bar{b} \in \text{RR}$$

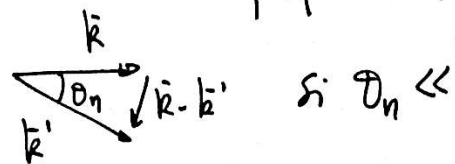
por lo tanto  $\bar{b}$  cumple con la condición:

$$e^{i n \bar{b} \cdot \bar{R}} = e^{i n \bar{b}_m \bar{a}_n} = e^{i 2\pi n m} = 1$$

↑    ↑  
enteros

Reordenando (1)

$$|\bar{k}| \sin \theta_n = n \frac{2\pi}{a} = n |\bar{b}|$$



$$|\bar{k}| \sin \theta_n \approx |\bar{k} - \bar{k}'|$$

$$\Rightarrow \boxed{|\bar{k} - \bar{k}'| \approx n \bar{b}}$$

El módulo del vector cambio de dirección correspondiente a los máximos de interferencia está cuantificado en valores de  $\bar{b} = \frac{2\pi}{a} \hat{e}_x$