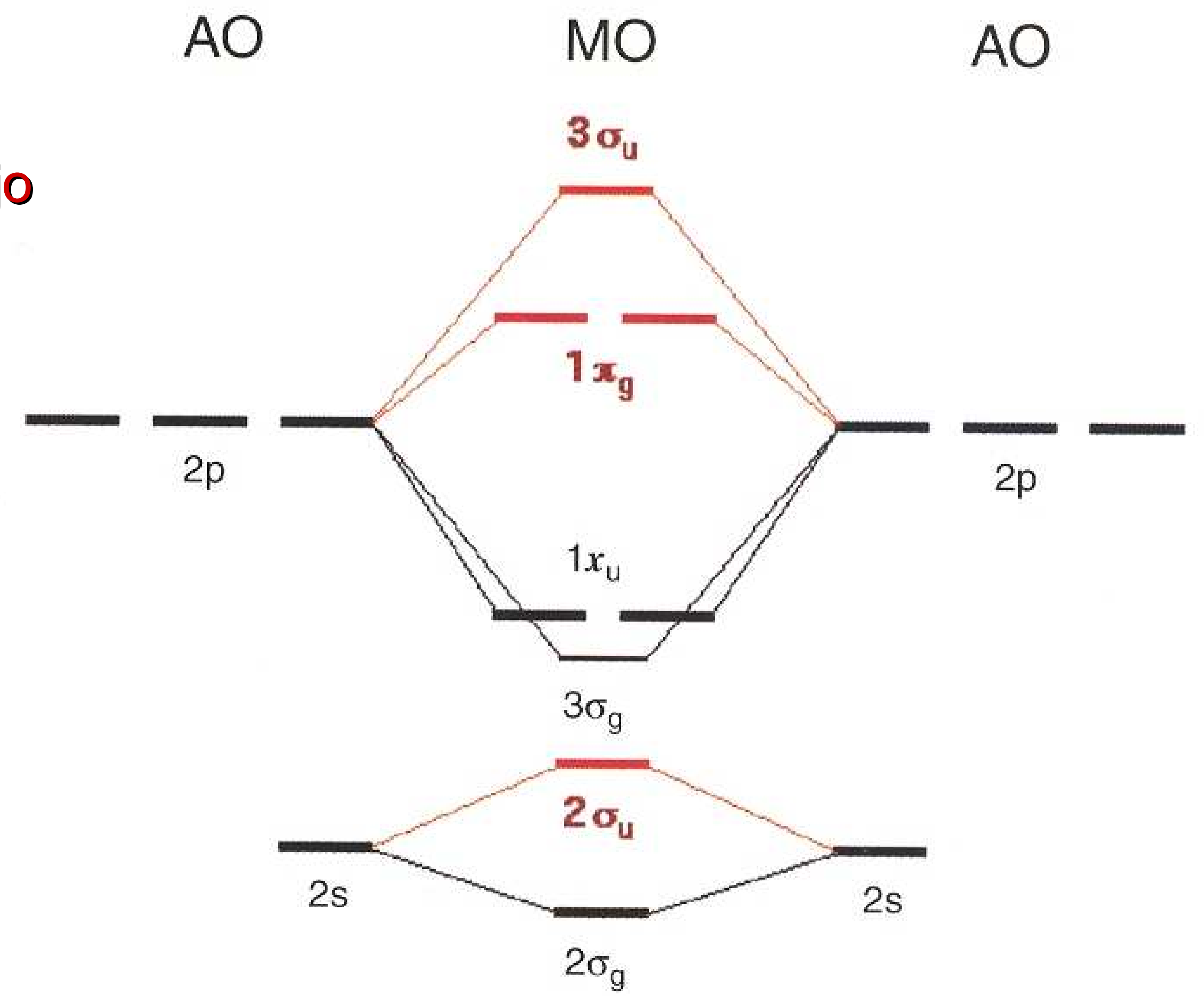
Redes Cristalinas

Ciencia de Materiales
Ing. en Mecatrónica
Otoño 2009
Lilia Meza Montes-IFUAP

Diagrama de correlación de enlaces moleculares

Antienlace : rojo

1s similar a 2s



Sólidos cristalinos y amorfos

- Estructura física: depende de ordenamiento de los átomos, iones, moléculas y de las fuerzas de enlace entre ellos
- Sólido o material **cristalino**: Si un patrón que se repite (orden a largo alcance)
- Amorfos: orden a corto alcance, sólo en la vecindad de la molécula
- Cuasicristales: ordenado y no periódico

Cristales

- Idealización
- Red espacial: ordenamiento tridimensional infinito
- Cada punto tiene un entorno idéntico (cubic_unit2)
- Una celda unitaria (mínimo volumen) repetitiva
- La red se describe especificando posición de los átomos en la celda.
- Motivo o base: Grupo de átomos asociados al punto
- Estructura cristalina = red + base

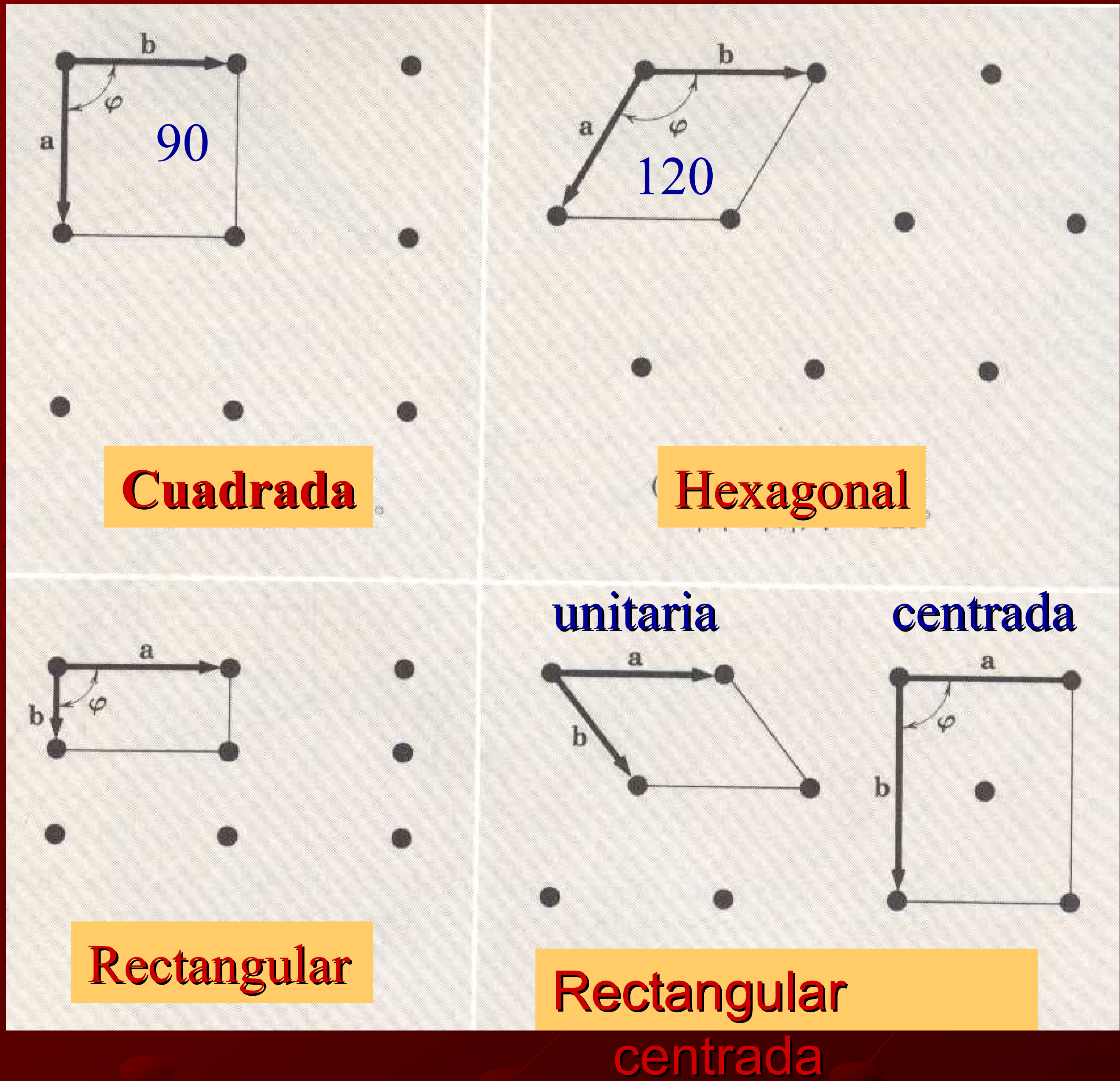
Celda

- Unitaria: celda de mínimo volumen con la cual se reproduce el cristal, contiene un átomo
- Convencional: celda de alta simetría con la cual se reproduce el cristal.
- Base: átomos asociados a un punto de la red de Bravais
- Vectores de traslación: vectores con que se traslada la celda para reproducir el cristal (primitivos: los más pequeños)

Sistemas cristalinos y Redes de Bravais

- Diferentes tipos de celdas unitarias
- Sólo se necesitan SIETE tipos de celdas (siete sistemas cristalinos)
- Bravais: Catorce celdas unitarias → todas las posibles redes
- Cuatro tipos básicos de celdas: simple, centrada en el cuerpo, centrada en las caras y centrada en las bases.

Redes 2 D



b
a
φ
90
Cuadrada
b
a
φ
120
Hexagonal
a
b
φ
Rectangular
unitaria
centrada
a
b
a
b
φ
Rectangular centrada

Redes de Bravais

Un arreglo infinito de puntos con un arreglo y orientación que parecen los mismos, vistos desde cualquier punto del arreglo.

Todos los puntos con vectores de posición de la forma

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

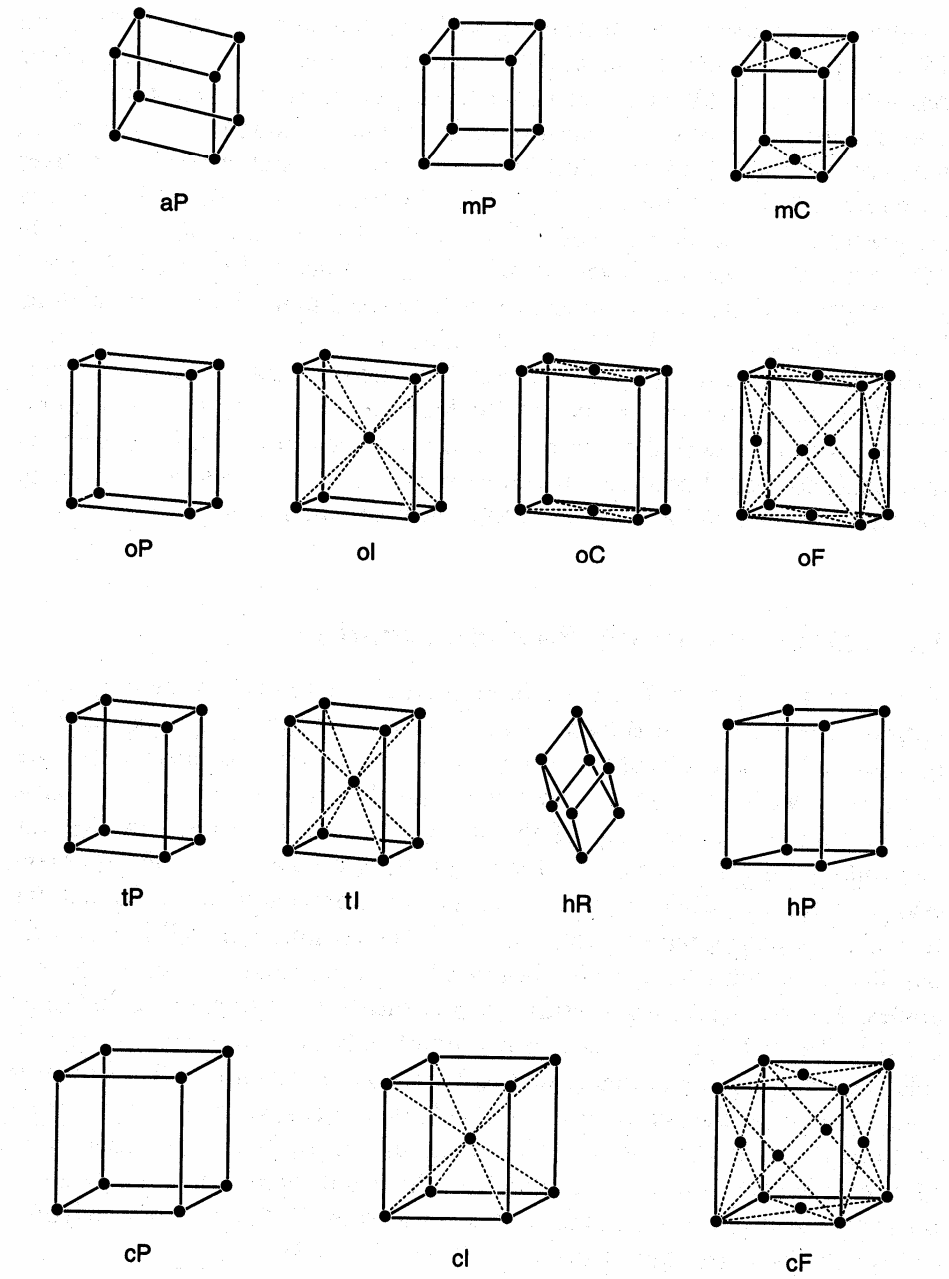
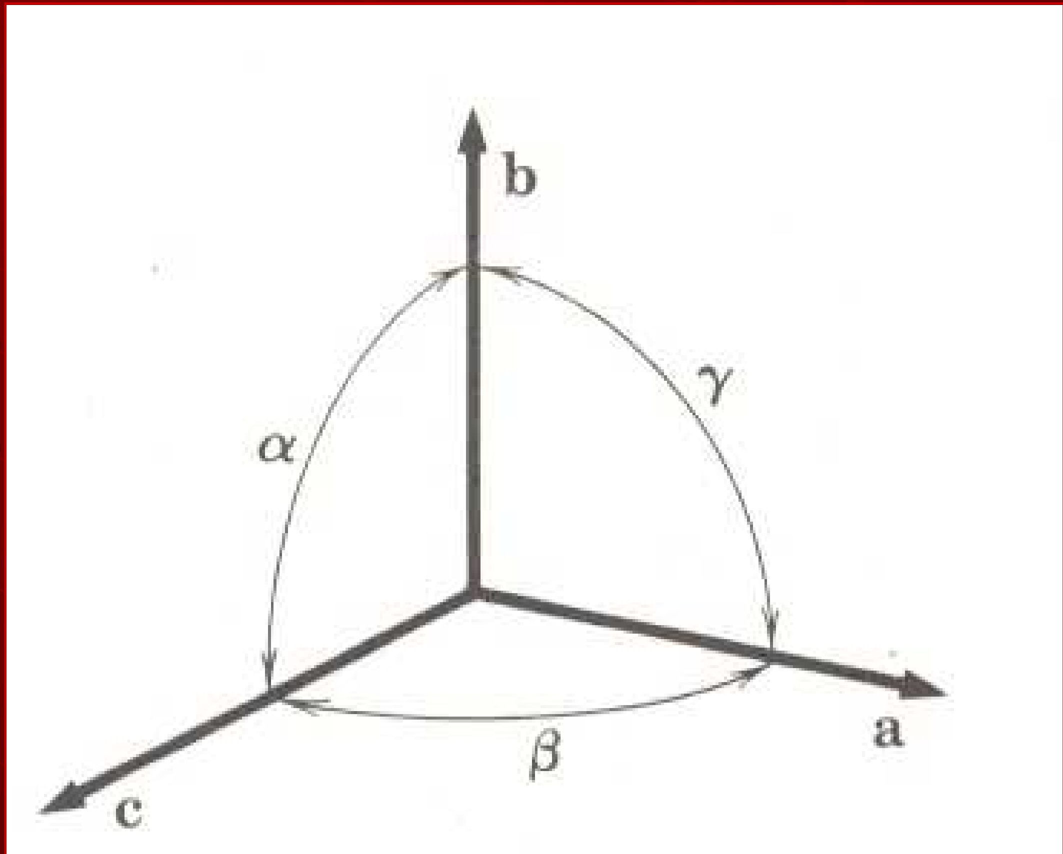


Fig. 1.3 The fourteen Bravais lattice unit cells and associated lattice symbols.

Ejes cristalinos y ángulos

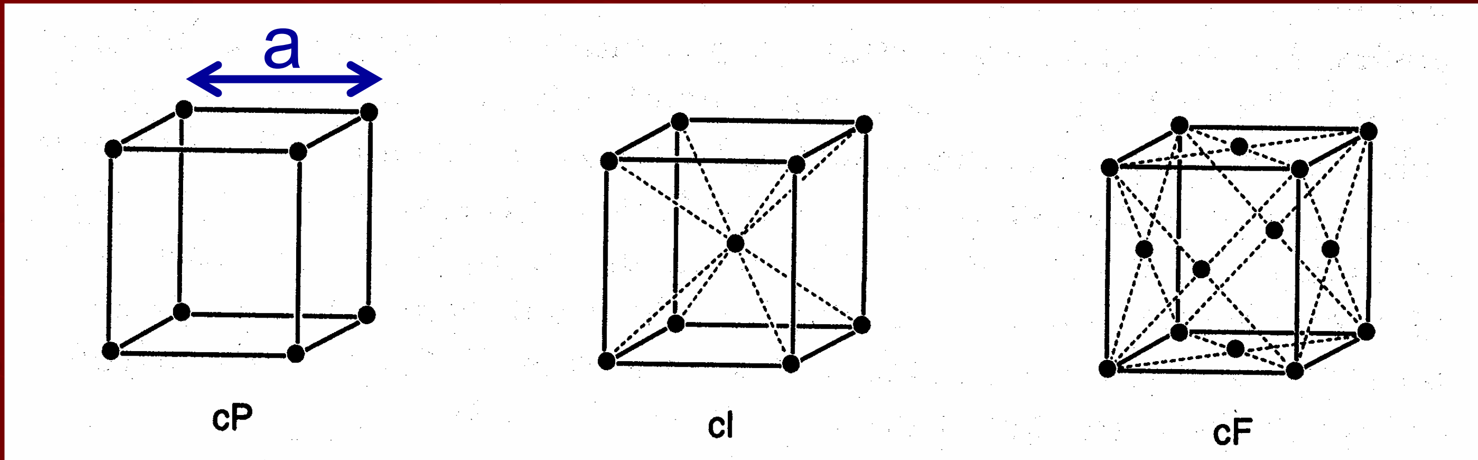


3 D

1. Sistema cúbico: tres redes

Nombre	Símbolo de la red	Restricciones en ejes y ángulos
simple	P o sc	a=b=c $\alpha=\beta=\gamma=90º$
Centrada en el cuerpo	I o bcc	a=b=c $\alpha=\beta=\gamma=90º$
Centrado en las caras	F o fcc	a=b=c $\alpha=\beta=\gamma=90º$

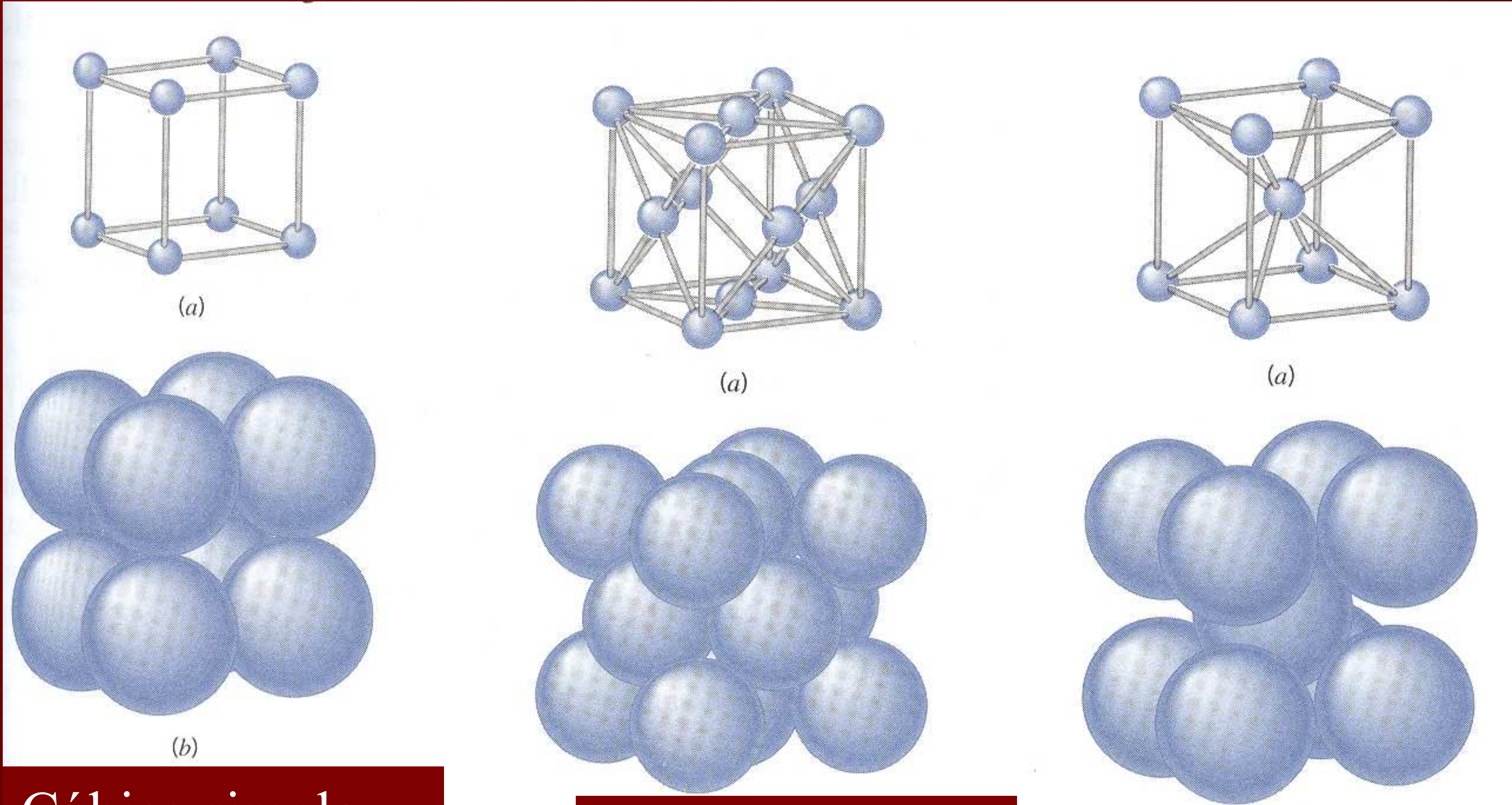
Sistema cúbico



simple centrada en el cuerpo centrada en la cara

El cubo indica la celda convencional, el lado a del cubo es la constante de la red

Sistemas cúbicos



Cúbica simple

Cúbica centrada en la cara

Cúbica centrada en el cuerpo

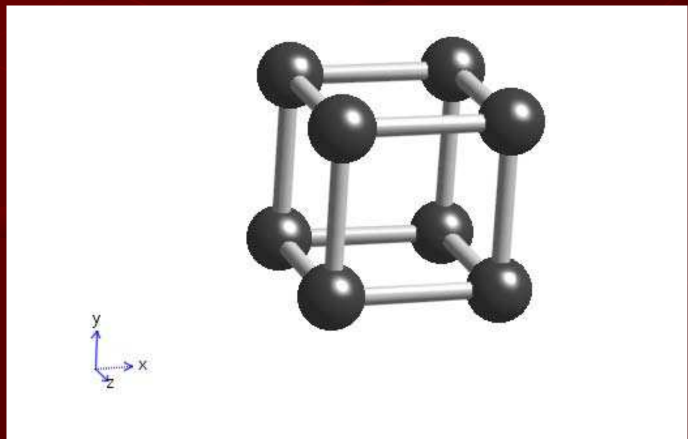
Cúbica simple (sencilla)

- Celda unitaria: un átomo en cada vértice del cubo
- Un átomo por celda unitaria
- Número de coordinación (vecinos más cercanos) = 6
- La más simple

Elementos con sc

A 20ºC

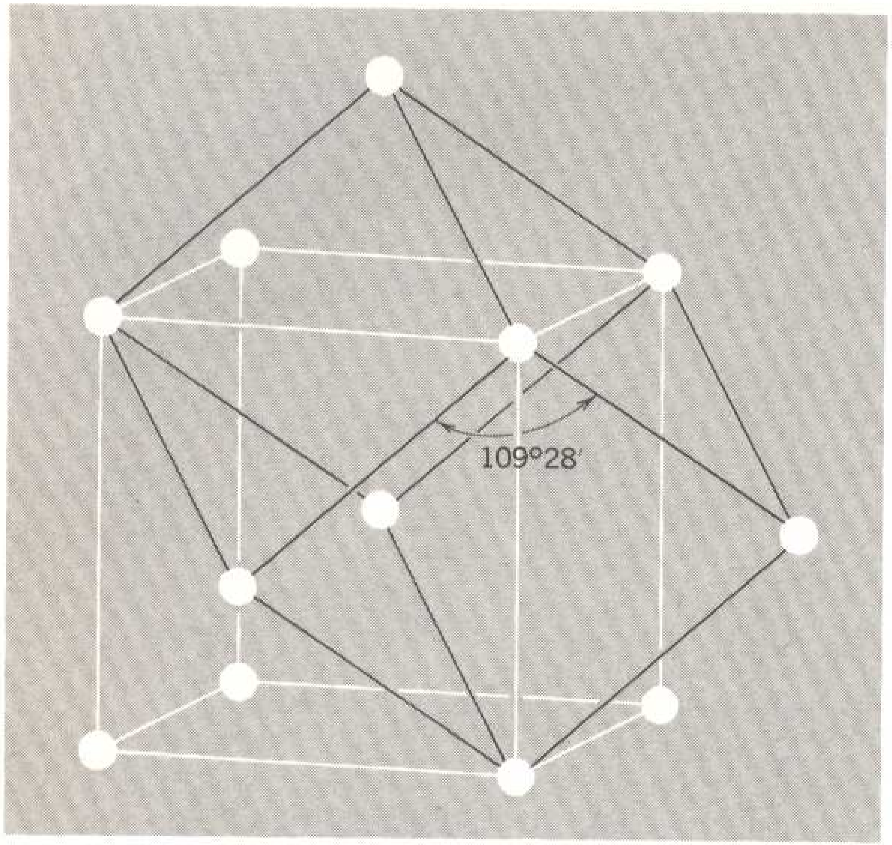
Metal	Constante de red a (nm)	Radio atómico R (nm)
Po	0.289	

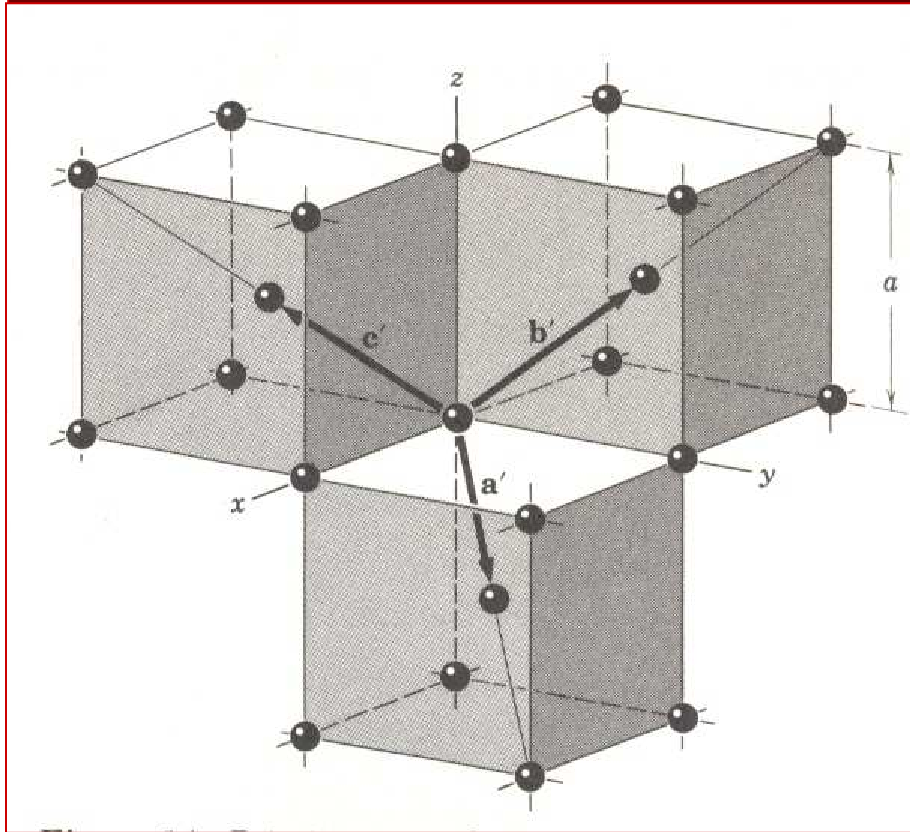


Cúbica centrada en el cuerpo

- Celda unitaria: un átomo en cada vértice y uno en el centro del cubo
- Dos átomo por celda unitaria
- Número de coordinación = 8

Cúbica centrada en en el cuerpo (bcc)





Celda primitiva

Vectores primitivos

a’= a(**x**+**y**-**z**)/2

c’= a(**x**-**y**+**z**)/2

b’= a(-**x**+**y**+**z**)/2

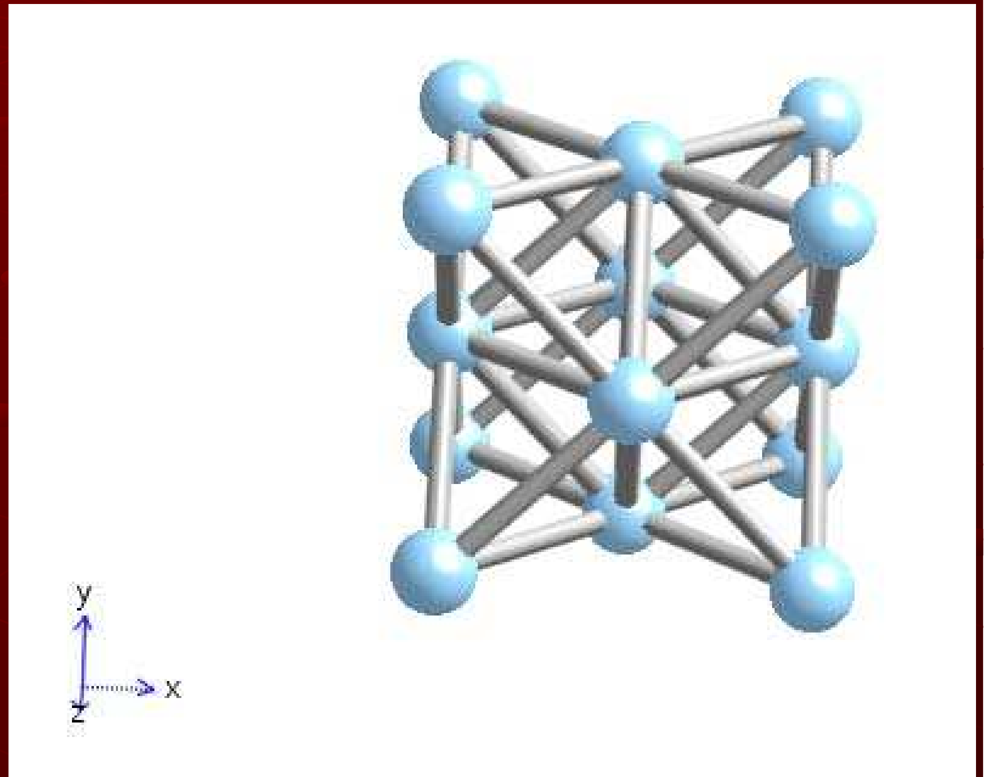
Metales con bcc

A 20ºC

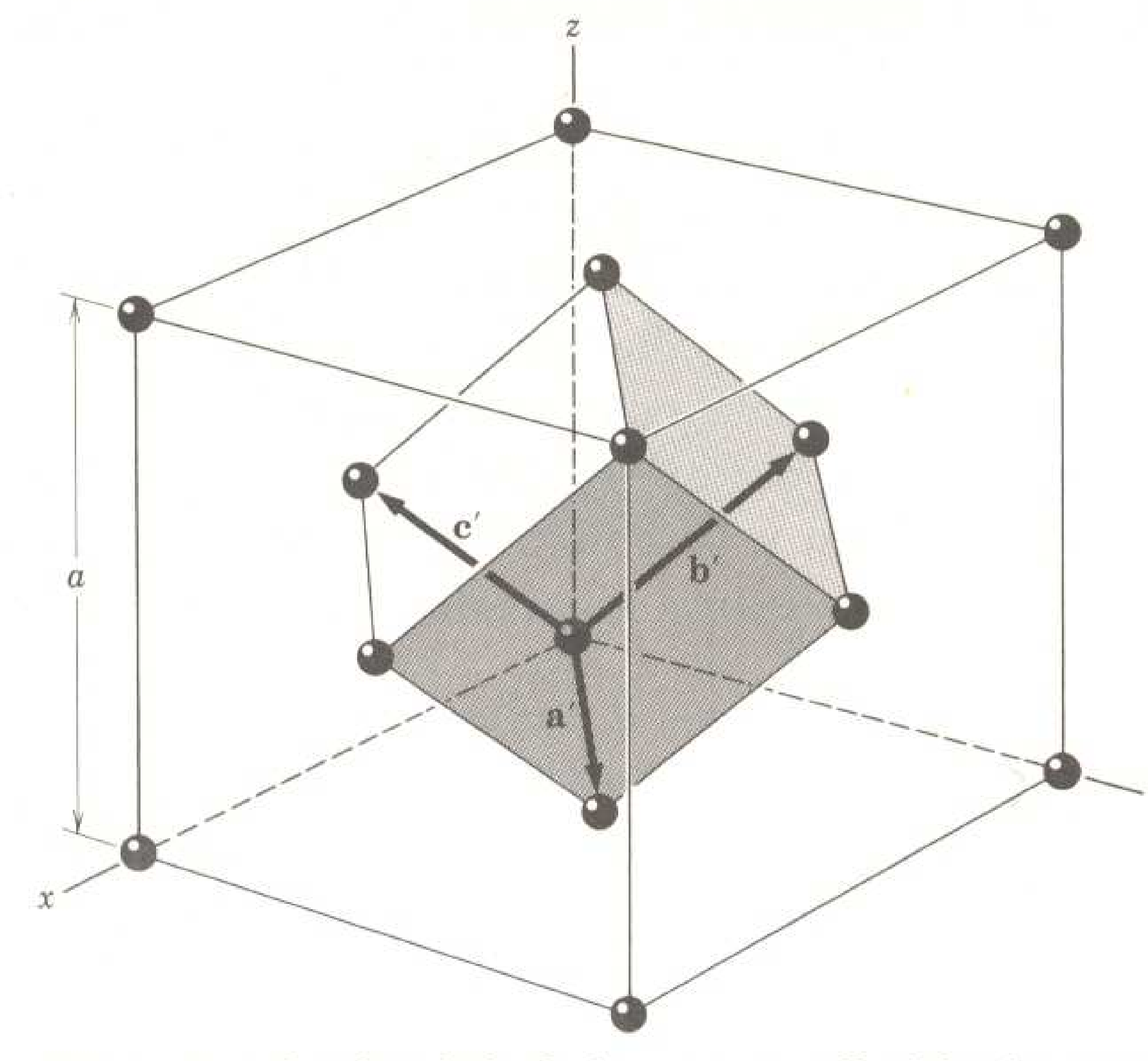
Metal	Constante de red a (nm)	Radio atómico R (nm)
Cr	0.289	0.125
Na	0.429	0.186
K	0.533	0.231
Fe	0.287	0.124

Cúbica centrada en las caras

- Celda convencional: un átomo en cada vértice y uno en cada cara del cubo
- Cuatro átomos por celda unitaria
- Número de coordinación = 12



Cúbica centrada en la cara (fcc)



$\mathbf{a}' = a(\mathbf{x}+\mathbf{y})/2$

$\mathbf{b}' = a(\mathbf{y}+\mathbf{z})/2$

$\mathbf{c}' = a(\mathbf{z}+\mathbf{x})/2$

Metales con fcc

A 20ºC

Metal	Constante de red a (nm)	Radio atómico R (nm)
Al	0.405	0.143
Cu	0.3615	0.128
Au	0.408	0.144
Pb	0.495	0.175

Características de redes cúbicas

	simple	bcc	fcc
Volumen celda	a^3	a^3	a^3
Puntos por celda	1	2	4
Puntos por unidad de volumen	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Número de vecinos más cercanos	6	8	12
Distancia a vecinos más cercanos	a	$3^{1/2}a/2=$ 0.866a	$a/2^{1/2}=$ 0.707a

Factor de empaquetamiento atómico

Fracción de empaquetamiento (APF) : máxima proporción del volumen disponible que puede ser llenado con esferas duras

$$APF = \frac{\text{Volumen de los átomos en la celda unitaria}}{\text{Volumen de la celda}}$$

	Simple	bcc	fcc
APF	$\pi/6$ $=0.524$	$3^{1/2}\pi/8$ $=0.680$	$2^{1/2}\pi/6$ $=0.740$

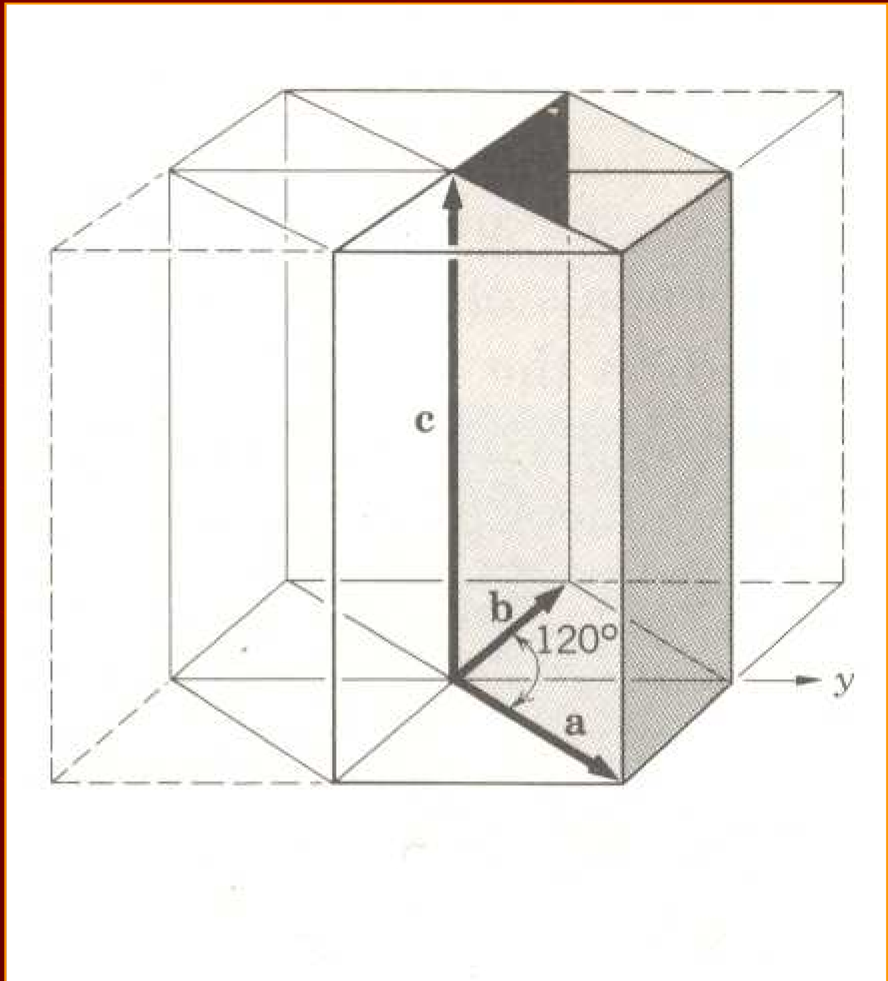
Ejemplo bcc :

Cuántas celdas hay en un cm^3 de hierro ($a=0.287\times10^{-9}$m $=0.287$nm)?

2. Sistema hexagonal: una red

Nombre	Símbolo de la red	Restricciones en ejes y ángulos
Hexagonal	P	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90º$ $\Gamma=120º$

Sistema hexagonal



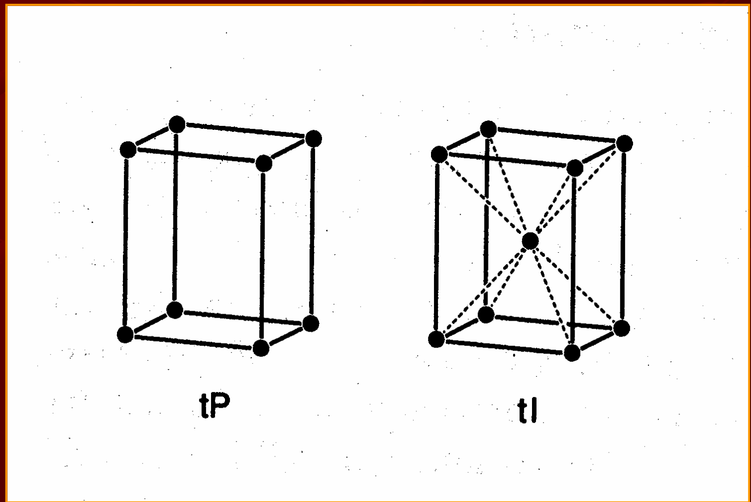
Celda primitiva

$a=b$

En realidad, cristalizan en HCP (hexagonal compacta)

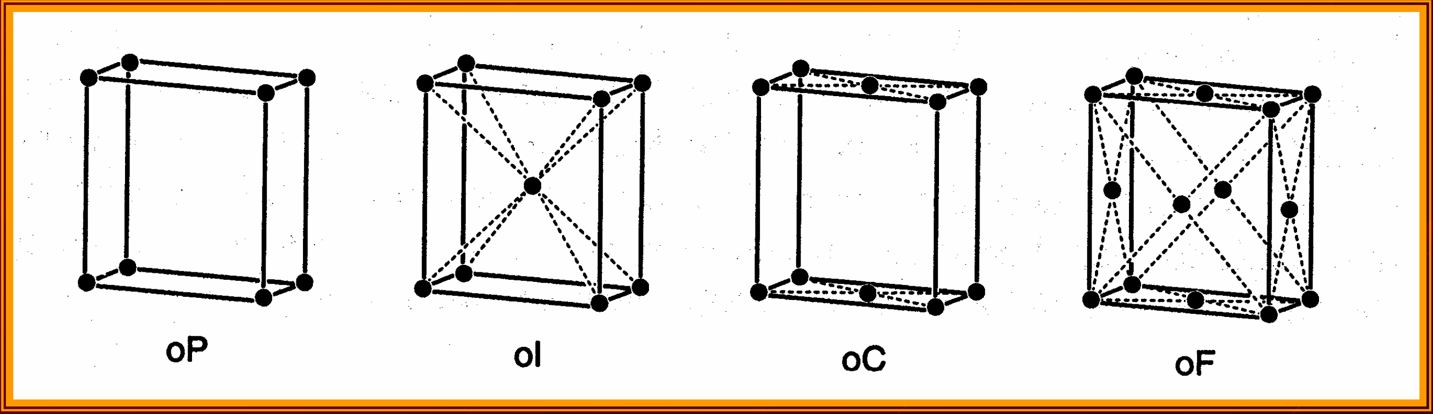
3. Sistema Tetragonal: dos redes

Nombre	Símbolo de la red	Restricciones en ejes y ángulos
Tetragonal simple	tP	a=b≠c α=β=γ=90º
Tetragonal centrado en las caras	tI	a=b≠c α=β=γ=90º



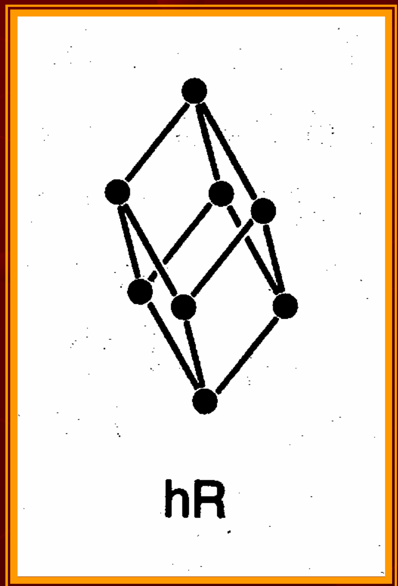
4. Sistema Ortorrómbico: cuatro redes

Nombre	Símbolo de la red	Restricciones en ejes y ángulos
Simple (sencillo)	oP	a≠b≠c α=β=γ=90º
Centrado en el cuerpo	oI	
Centrado en las bases	oC	
Centrado en las caras	oF	



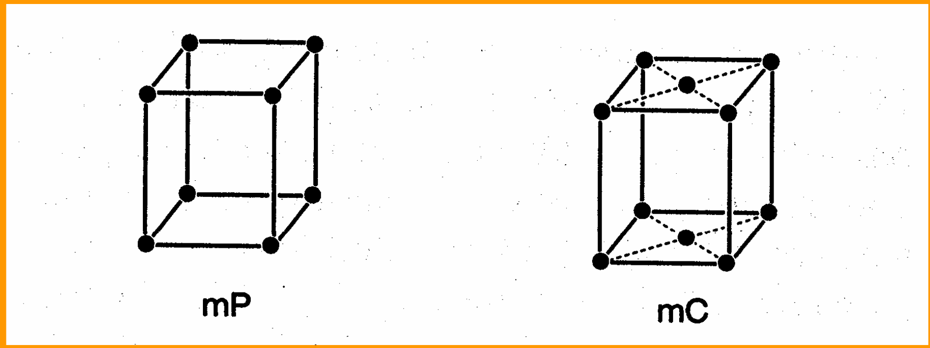
5. Sistema Rombohédrico (Trigonal): una red

Nombre	Símbolo de la red	Restricciones en ejes y ángulos
simple	hR	a=b=c α=β=γ <120º≠90º



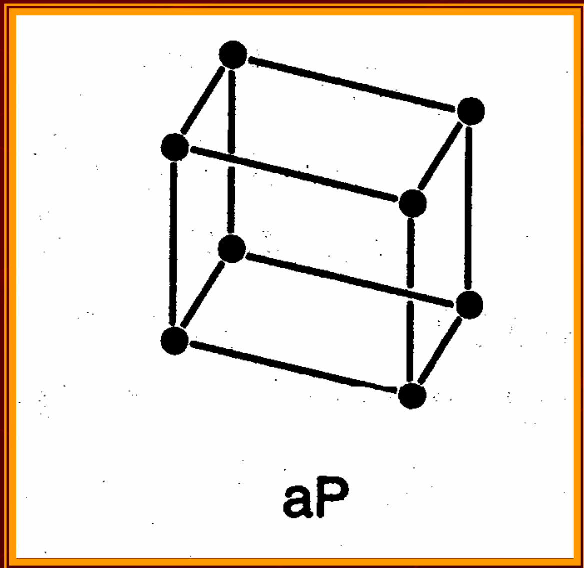
6. Sistema Monoclínico: dos redes

Nombre	Símbolo de la red	Restricciones en ejes y ángulos
simple	mP	a≠b≠c α=γ=90º ≠ β
Centrado en las bases	mC	



7. Sistema Triclínico: una red

Nombre	Símbolo de la red	Restricciones en ejes y ángulos
simple	aP	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90º$



Estructura usual de los elementos

Hexagonal	31
BCC	15
FCC	18
Sc	1
Monoclínico	2 (F, Pu)
Ortorrómbico	7 (Ga, S, Cl, I, U, Np)
Tetragonal	3 (B, In, Pa)
Rombohédrico	5 (Hg, As, Sb, Bi, Sm)
Diamante	C, Si, Ge

Estructura usual de los elementos

- Hexagonal 31
- BCC 15
- FCC 18
- Sc 1
- Monoclínico 2 (F, Pu)
- Ortorrómbico 7 (Ga, S, Cl, I, U, Np)
- Tetragonal 3 (B, In, Pa)
- Rombohédrico 5 (Hg, As, Sb, Bi, Sm)
- Diamante C, Si, Ge

Planos cristalinos

Indices de Miller

Superficies

Puntos y direcciones en la red

Posiciones atómicas

Vectores

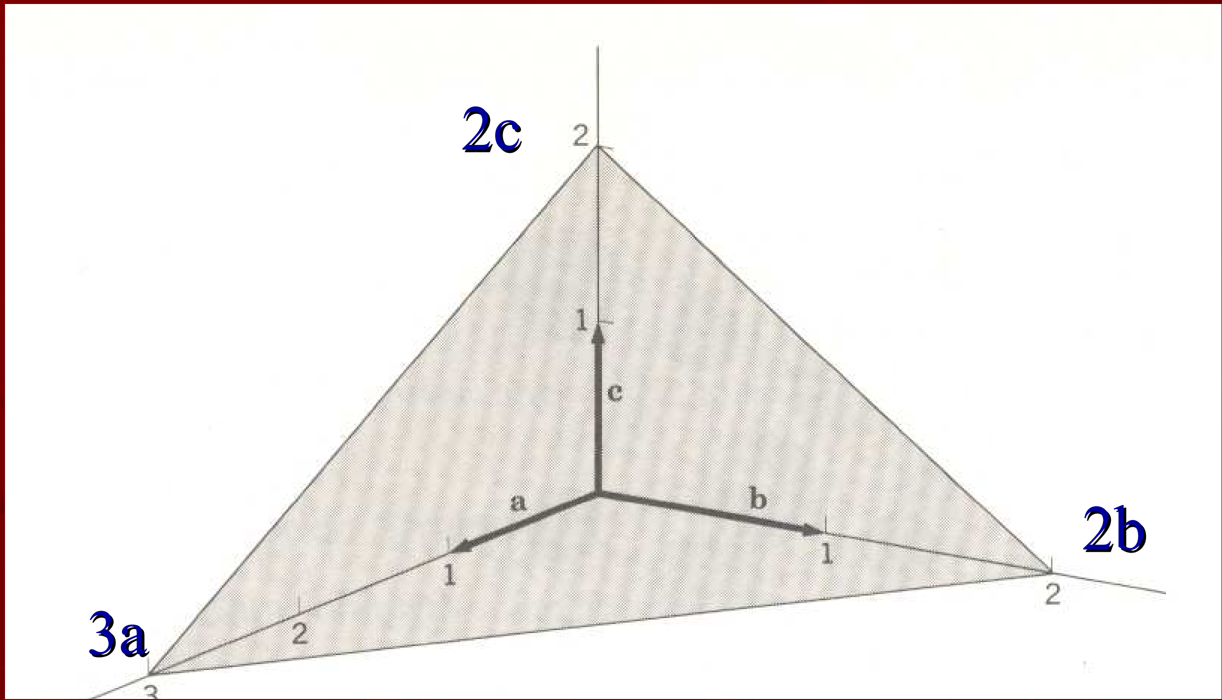
Posiciones

- Ejes cartesianos
- En unidades de la red
- (n,m,l)
- Ejemplo: posiciones del sistema cúbico
- Solo los átomos por celda
- BCC : (0,0,0), (1/2,1/2,1/2)

Direcciones

- Ejes cartesianos
- En unidades de la red
- [nml]
- Ejemplo: posiciones del sistema cúbico
- Todas las direcciones equivalentes <nml>

Planos Cristalinos: índices de Miller

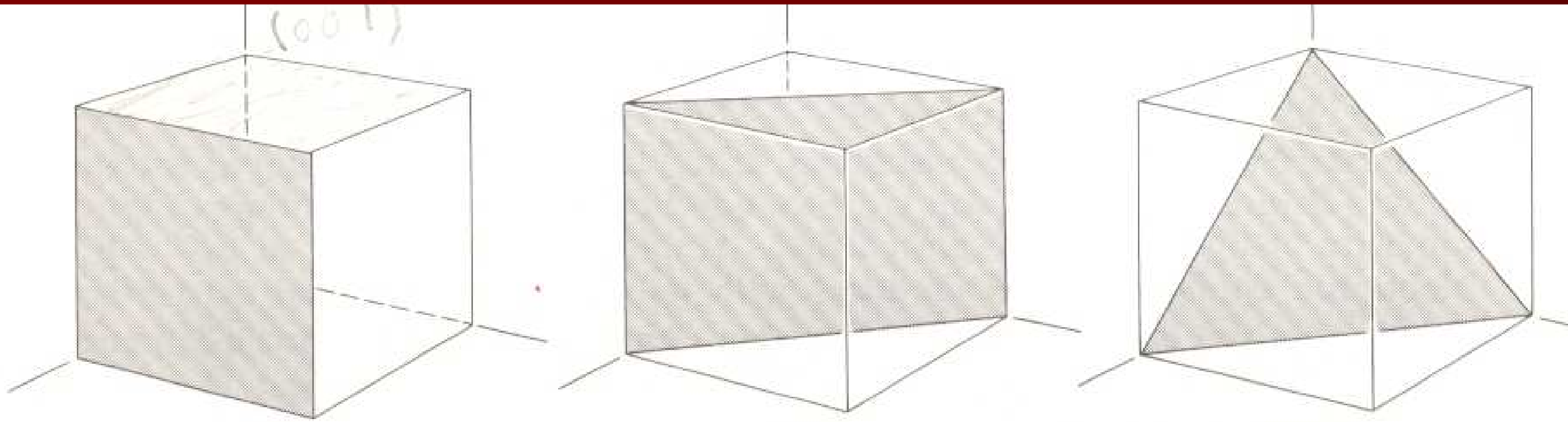


Intersecciones del plano
Con ejes:
3a, 2b, 2c
Recíprocos:
1/3, ½,1/2
Enteros más pequeños
Con la misma razón
(multiplicar por 6)
233 → índices del plano

(233)

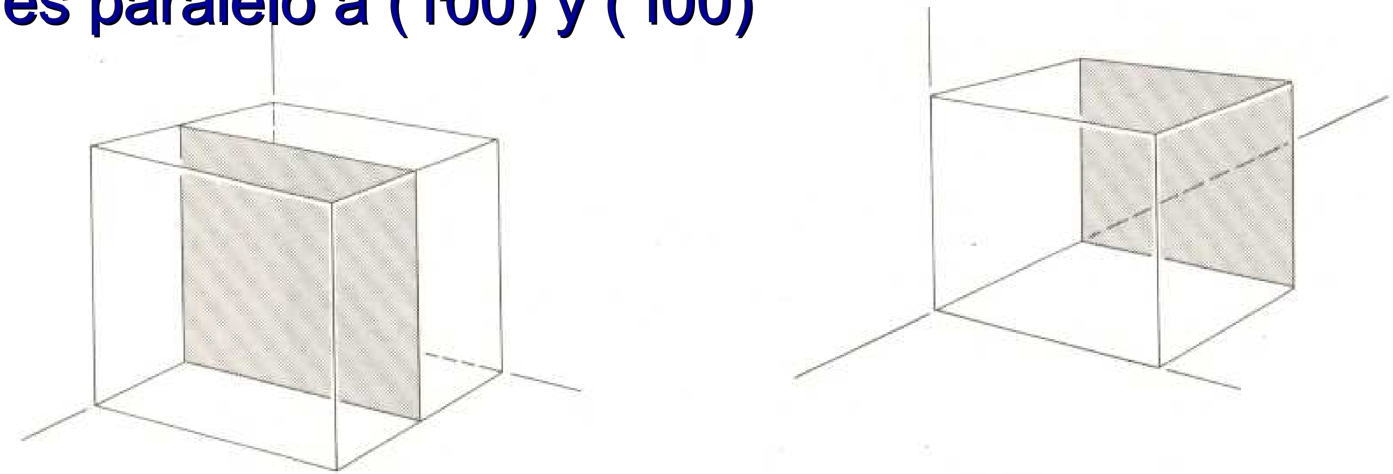
Número infinito de planos con estos índices: familia [233]

Ejemplos: red cúbica



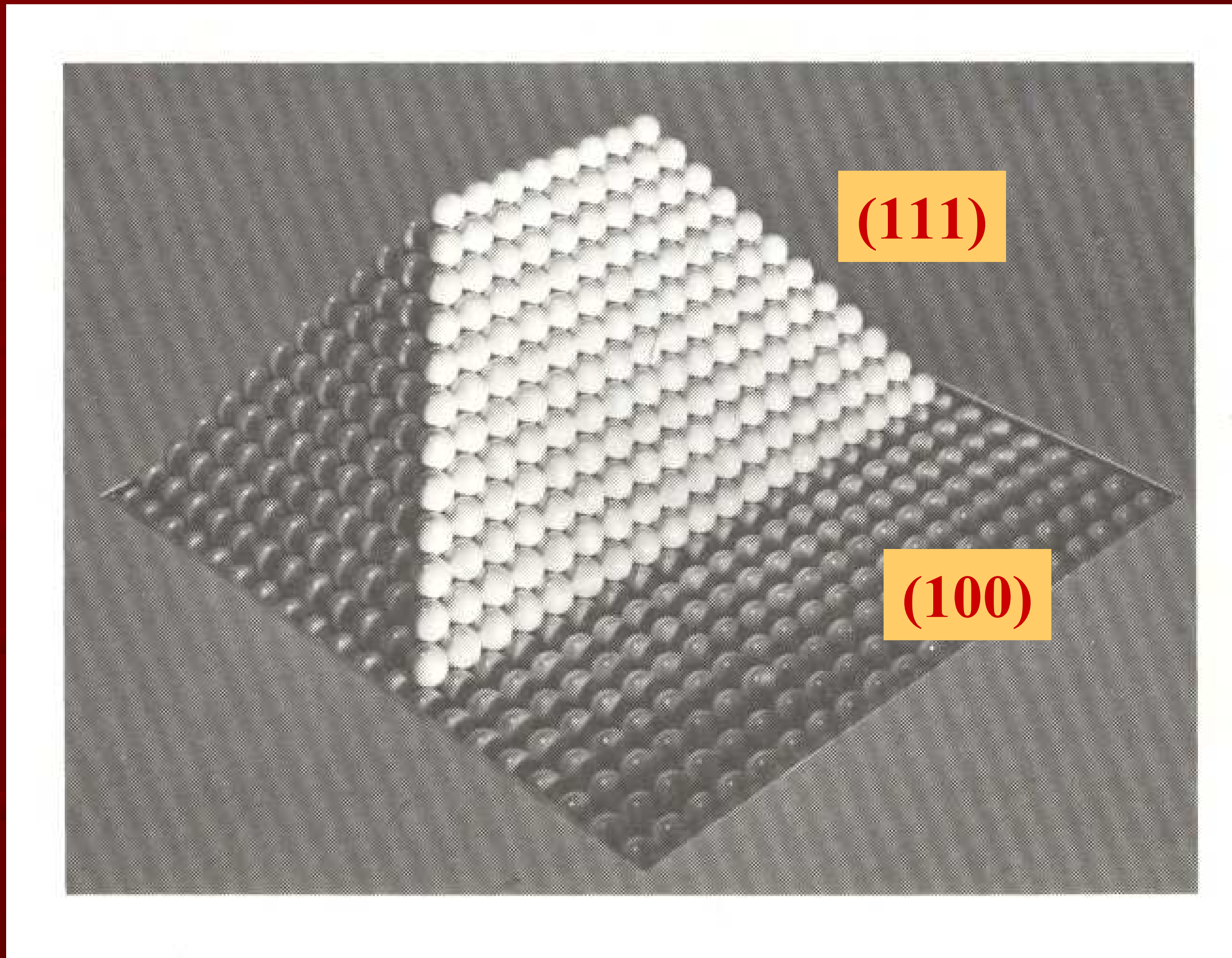
(100) (110) (111)

(200) es paralelo a ($\bar{1}$00) y ($\bar{1}$00)

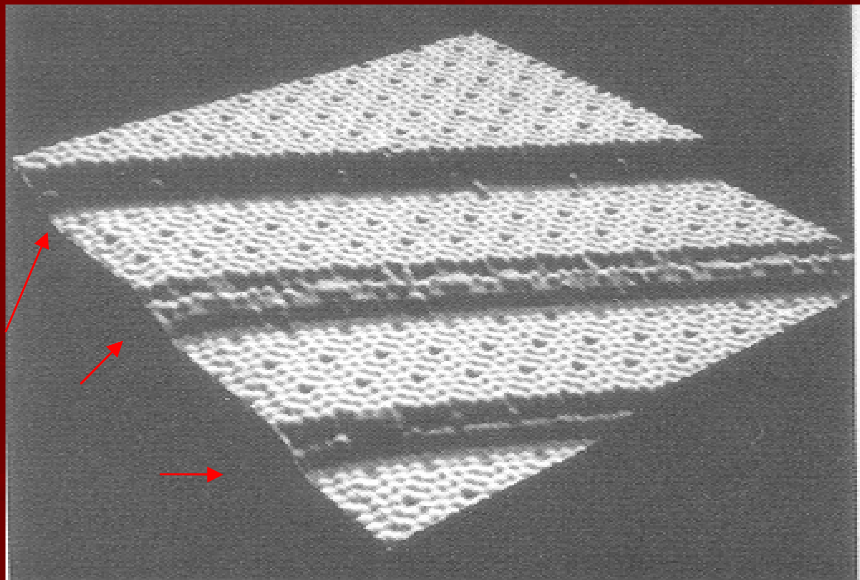


(200) ($\bar{1}$00)

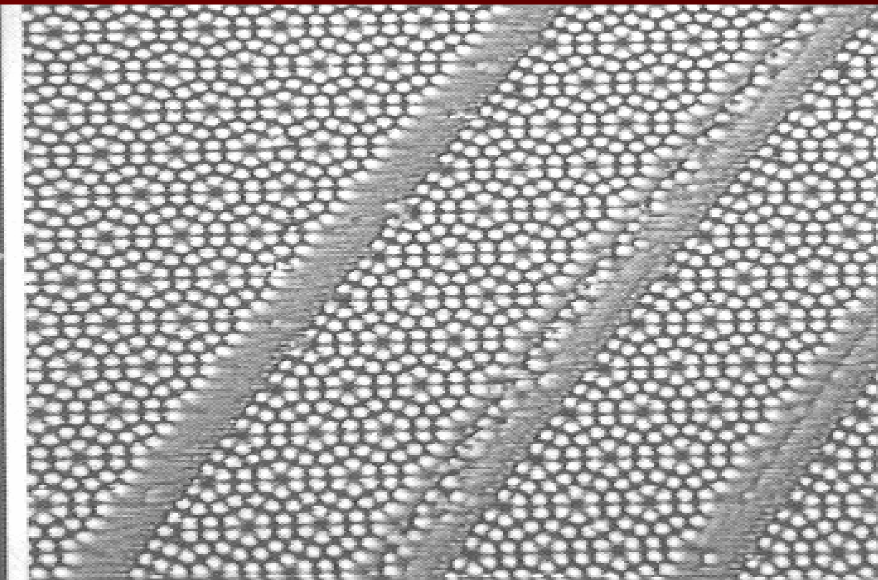
Ejemplos: fcc



Superficie de Si 110(7x7)



Terrazas



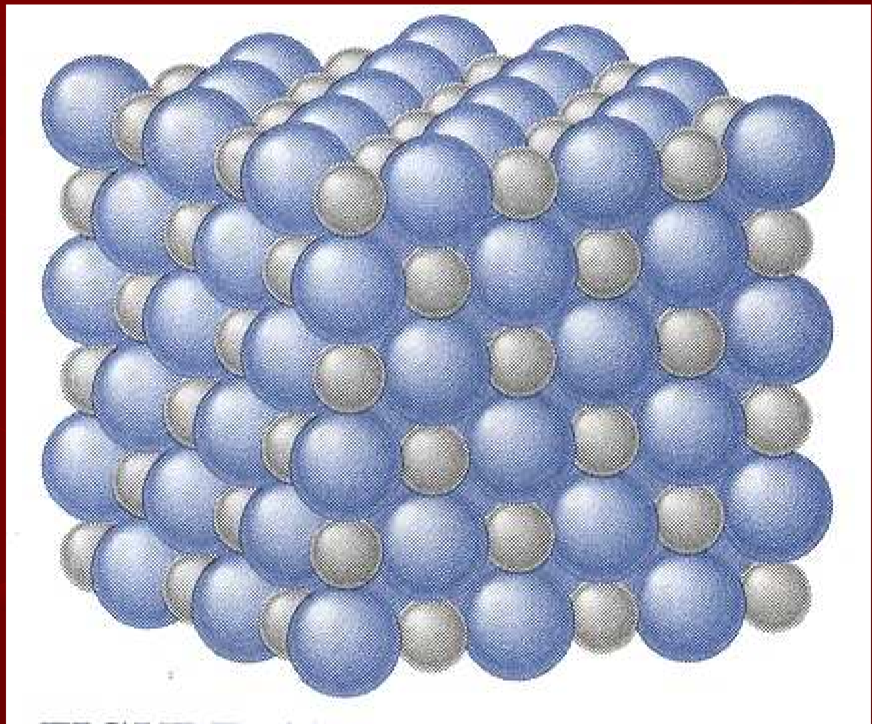
Vista frontal

Otras estructuras cúbicas

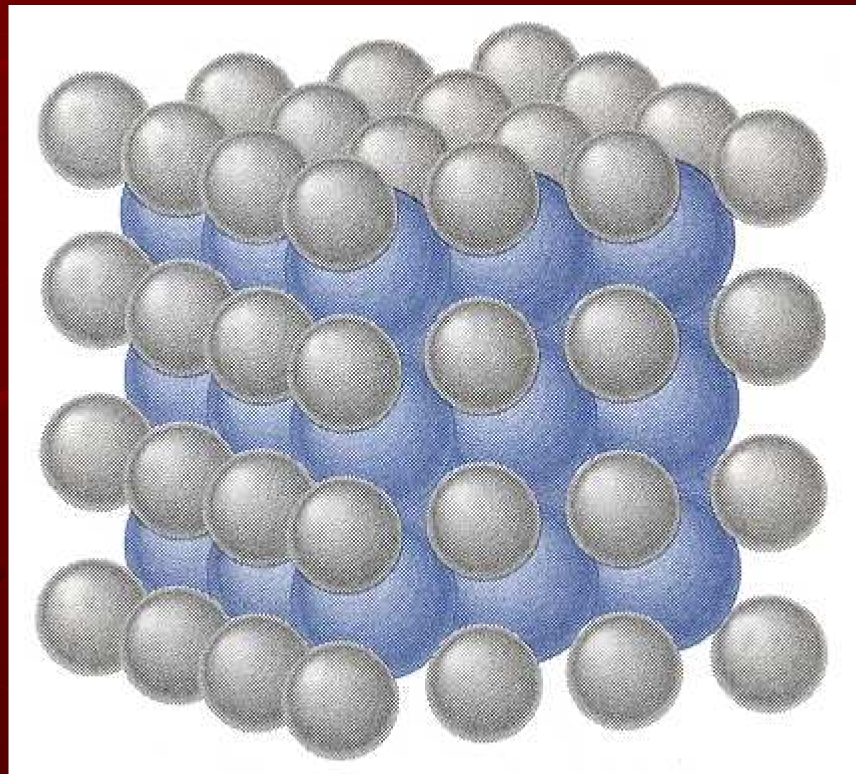
NaCl

CsCl

NaCl y CsCl



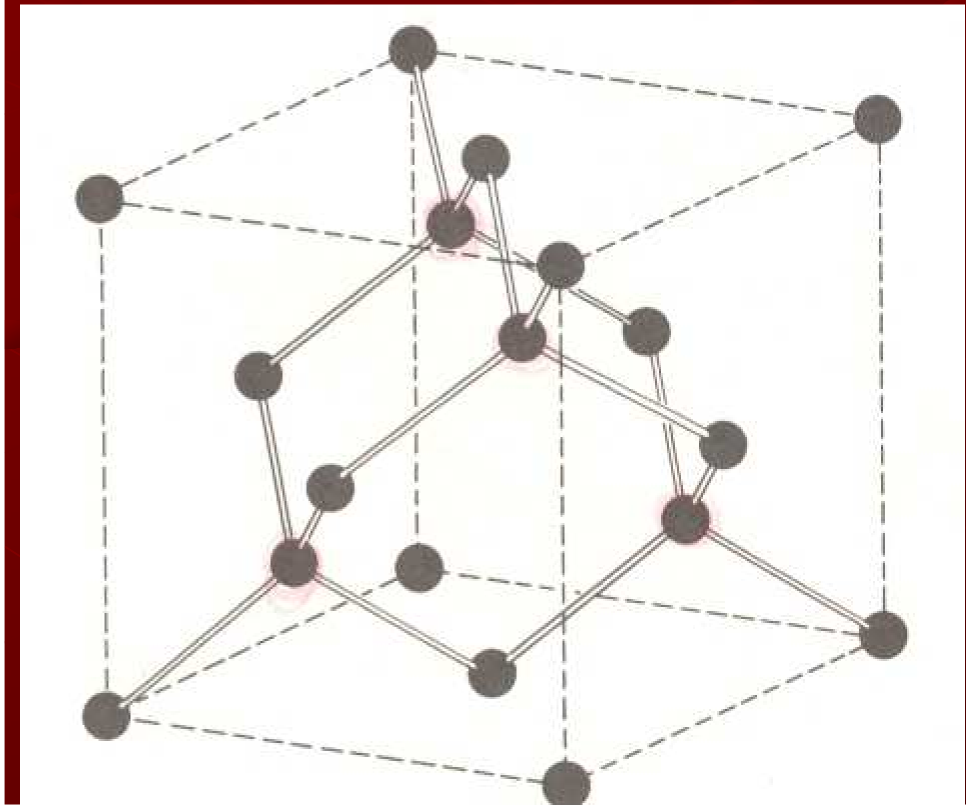
Fcc, Base
Na: pequeñas
Cl: grandes

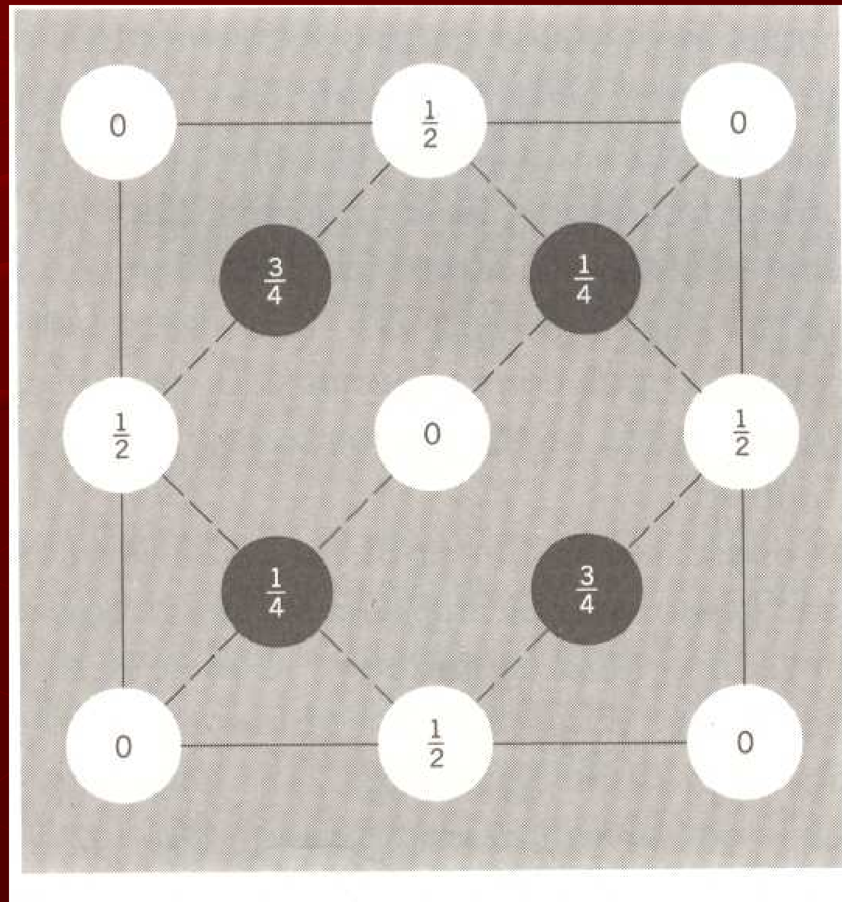


Cúbica simple, base
Cl: pequeñas
Cs: grandes

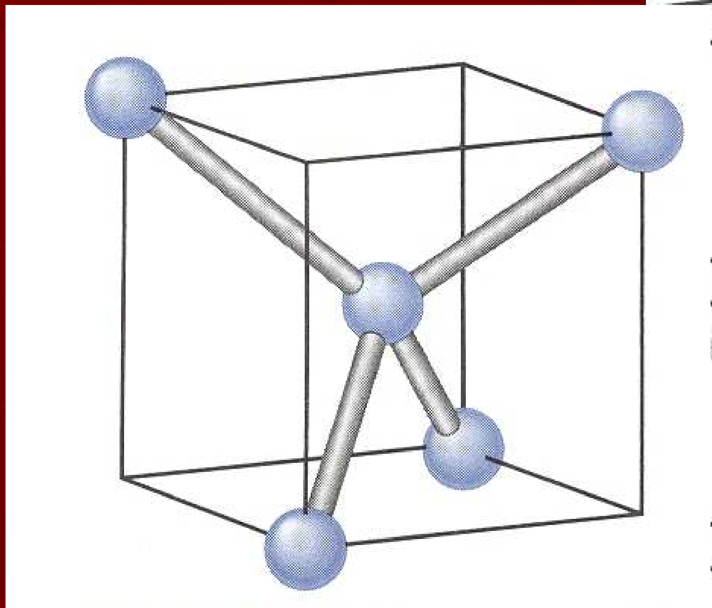
Diamante

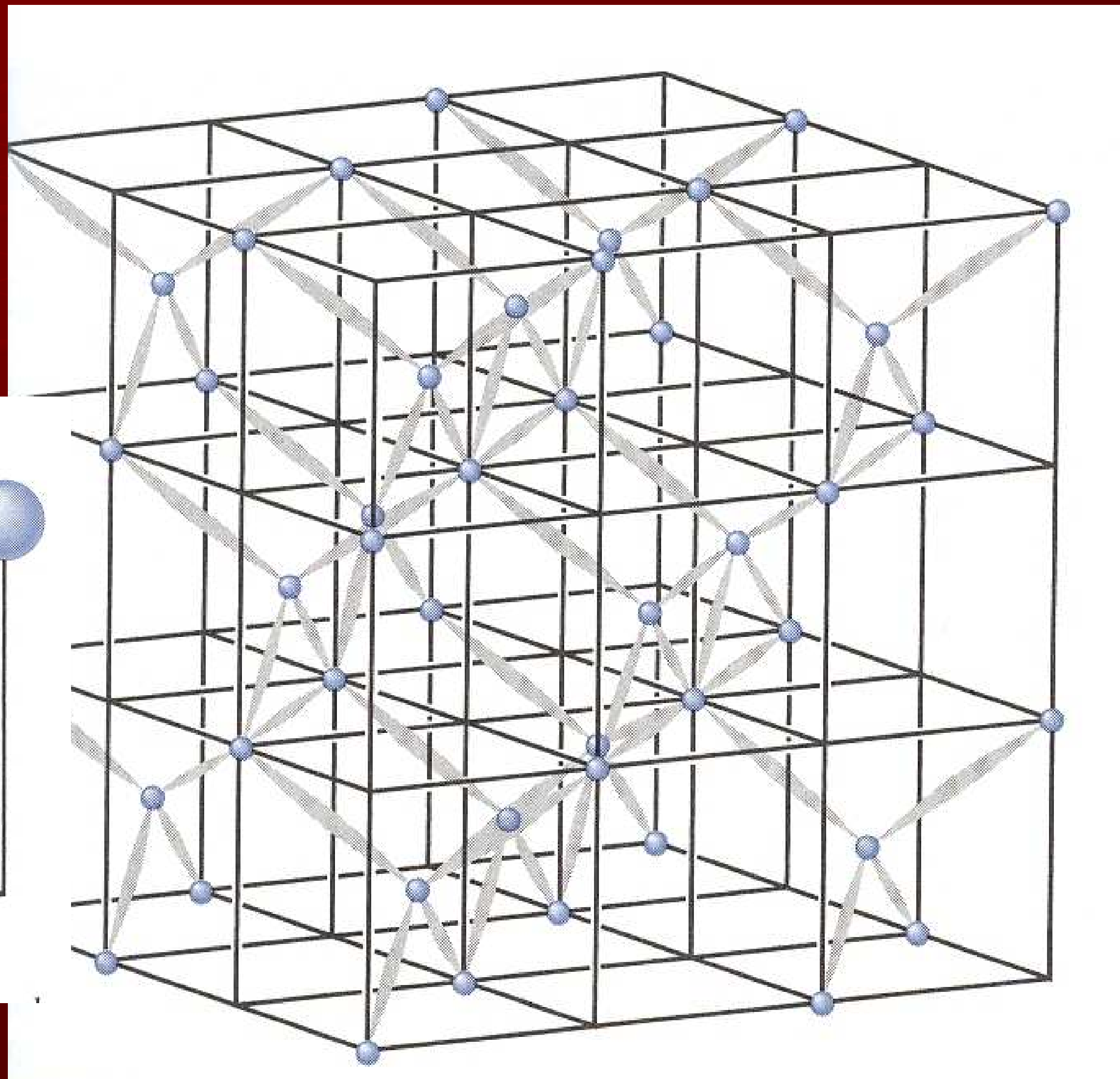
- Fcc con dos átomos
- (0,0,0); (¼,1/4, ¼)





- Diamante





Materiales amorfos

- Carecen de ordenamiento estructural de largo alcance
- En general, hay tendencia al estado más estable (menor energía, cristalino)
- Amorfos: polímeros, vidrios y algunos metales
- Polímeros: enlaces cadenas moleculares largas y torcidas. Semicristalinos (polietileno) ordenamiento a mayor distancia.
- Vidrio: sílice (SiO_2) cerámico, tetraedros SiO_4^{4-}
- Algunos metales: bloques móviles pequenos, difícil de fundir→ vidrios metálicos (Fe-Si-B con alto porcentaje de Si y B) solidificación rápida (10^8ºC/s), mayor resistencia que cristalinos, mejores características de corrosión y propiedades magnéticas.
- No tienen patrones definidos de difracción.

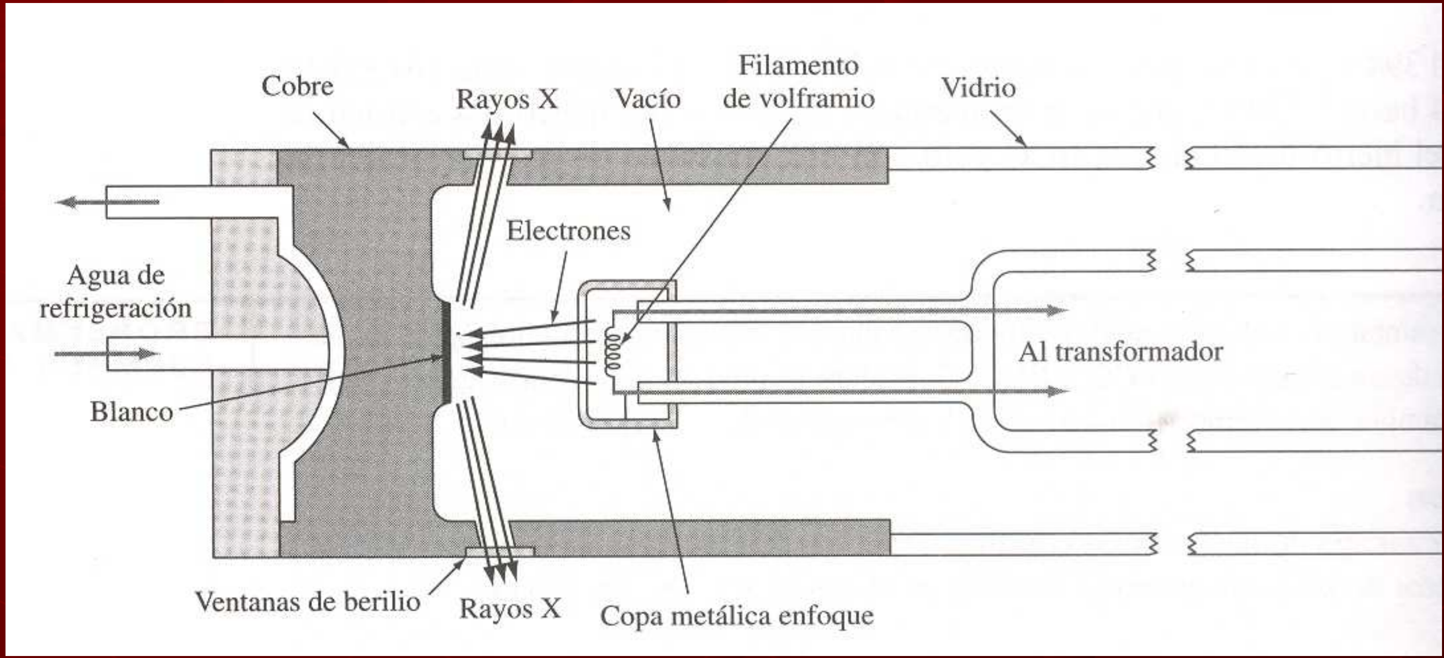
Caracterizacion estructural

Difraccion de rayos X

Microscopia electronica

Generación de rayos X

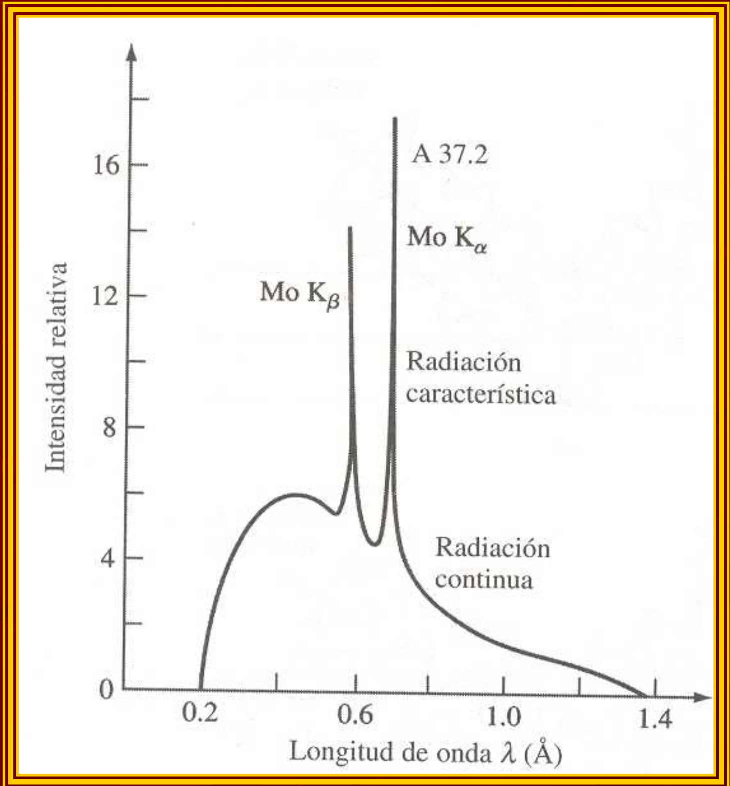
Radiación electromagnética con longitudes de onda de 0.05 a 0.25 nm.



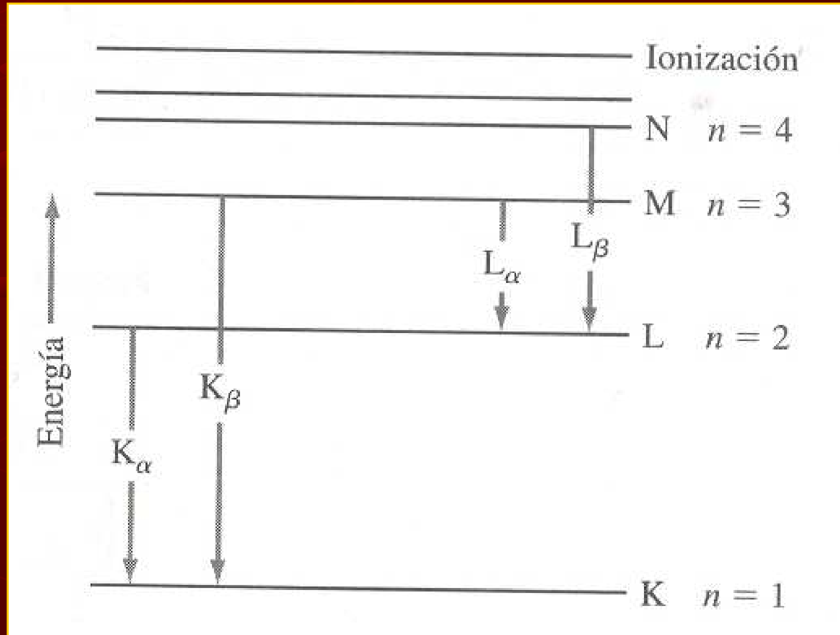
Se aplica aplica voltaje de 35 kV entre cátodo y ánodo metálicos, el filamento se calienta liberando electrones por emisión termoiónica los cuales se aceleran con el voltaje aplicado.
Cuando golpean al blanco (Mo) se emiten rayos X.

Emisión de rayos X por Mo

Espectro obtenido para 35 kV



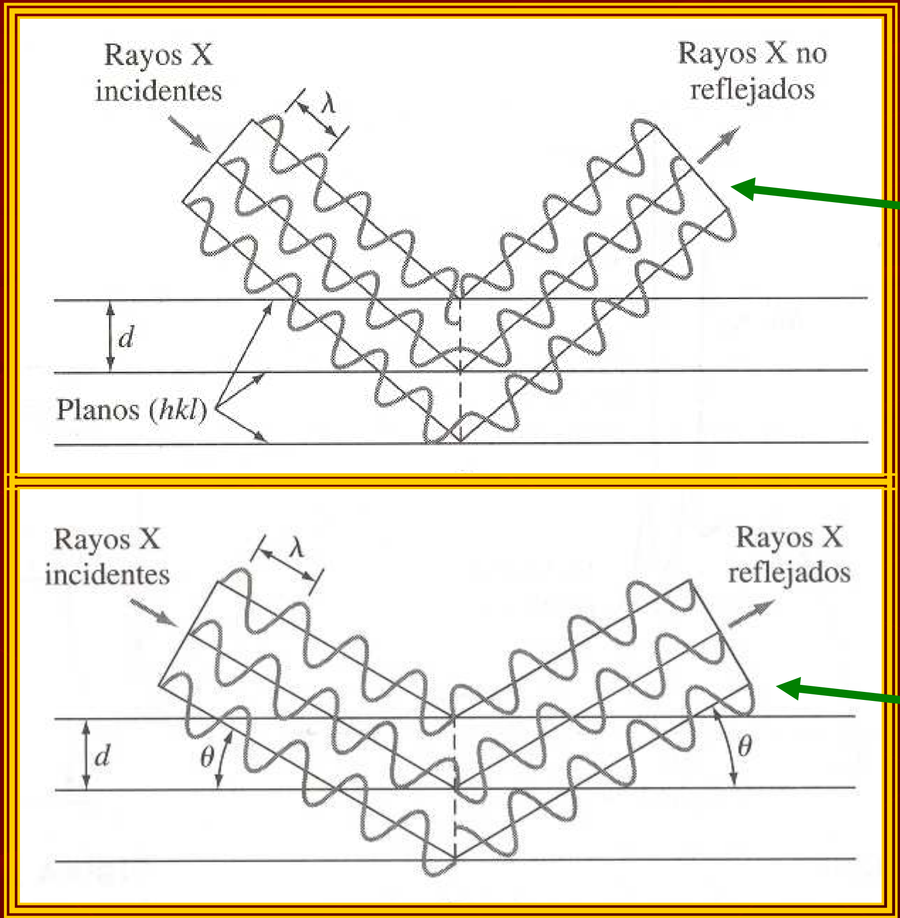
Transiciones entre niveles de energía



Electrones al incidir en el blanco colisiones con electrones de átomos, éstos son promovidos (excitados) a niveles más altos. Electrones de niveles más altos cubren estados vacíos emitiendo energía (fotones).

Difracción de rayos X

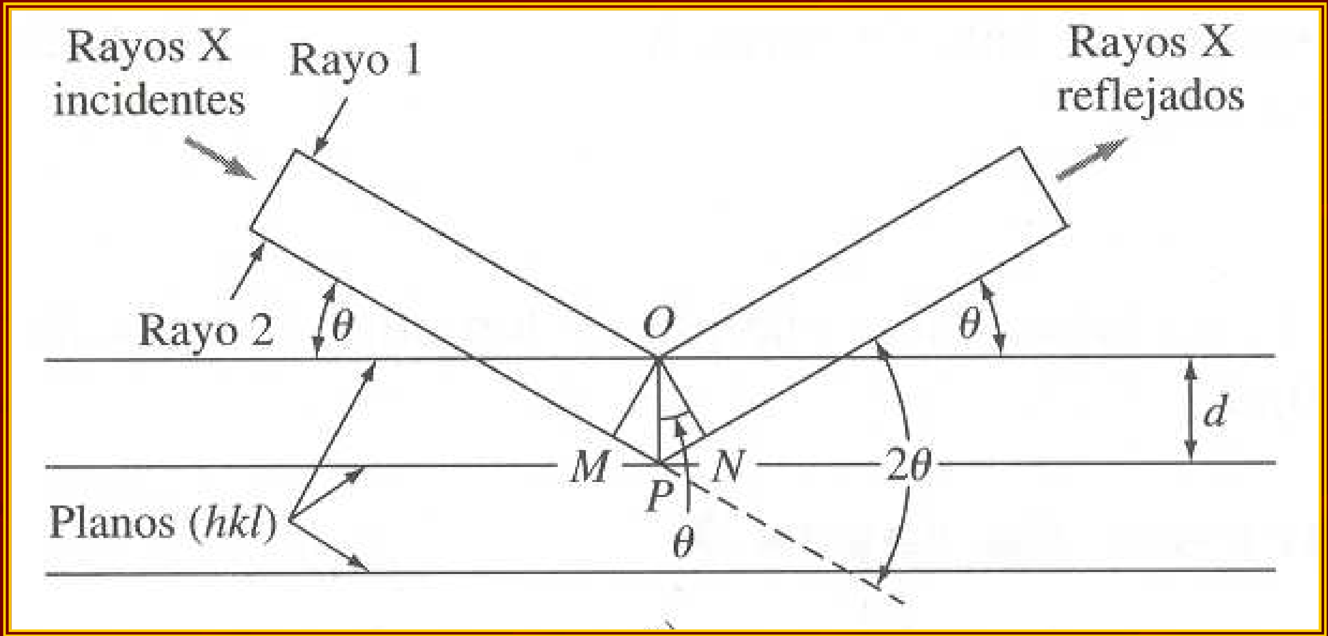
Longitud de onda del orden de la separación entre planos cristalinos



No están en fase, el haz no se refuerza.
Hay cancelación de las ondas (interferencia destructiva)

Están en fase, el haz se refuerza.
Hay suma de las ondas (interferencia constructiva)

Ley de Bragg



Para que estén en fase, la distancia adicional recorrida por el rayo 2 debe ser múltiplo de longitud de onda λ

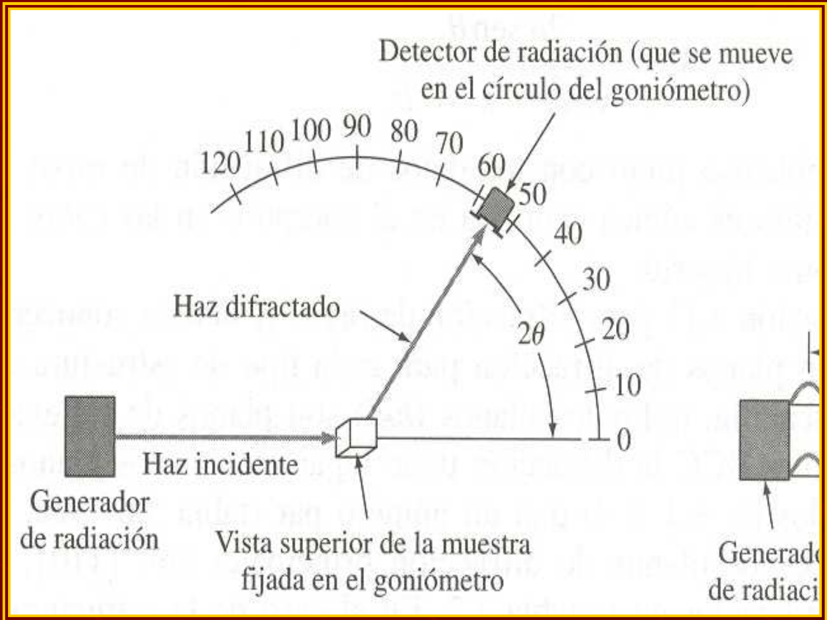
$$n\lambda = MP + PN$$

$$MP = NP = d\ sen\theta \Rightarrow$$

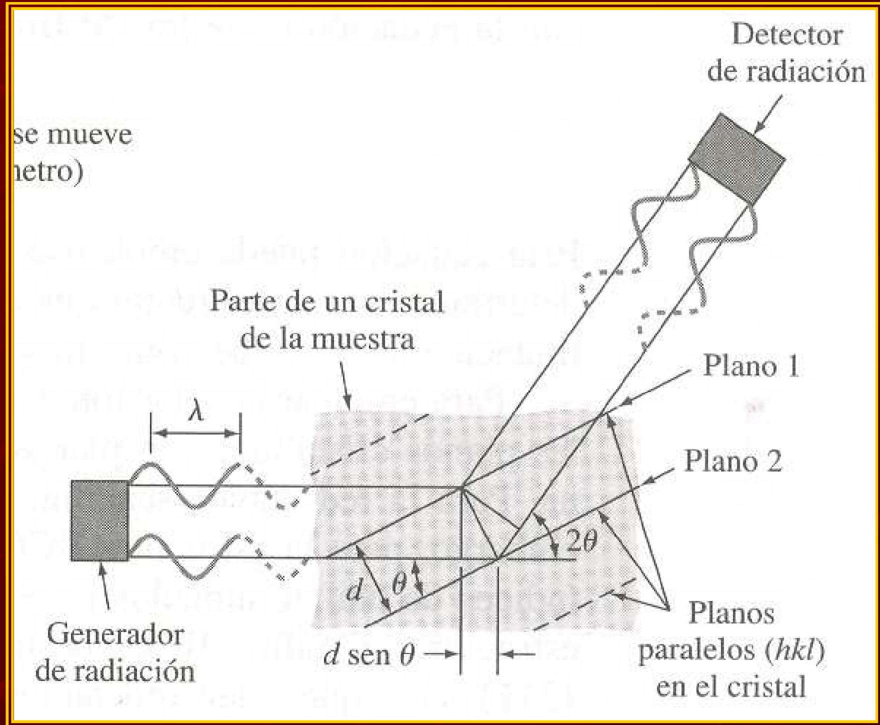
$$n\lambda = 2d\ \ sen\theta$$

Ley de Bragg

Mediciones

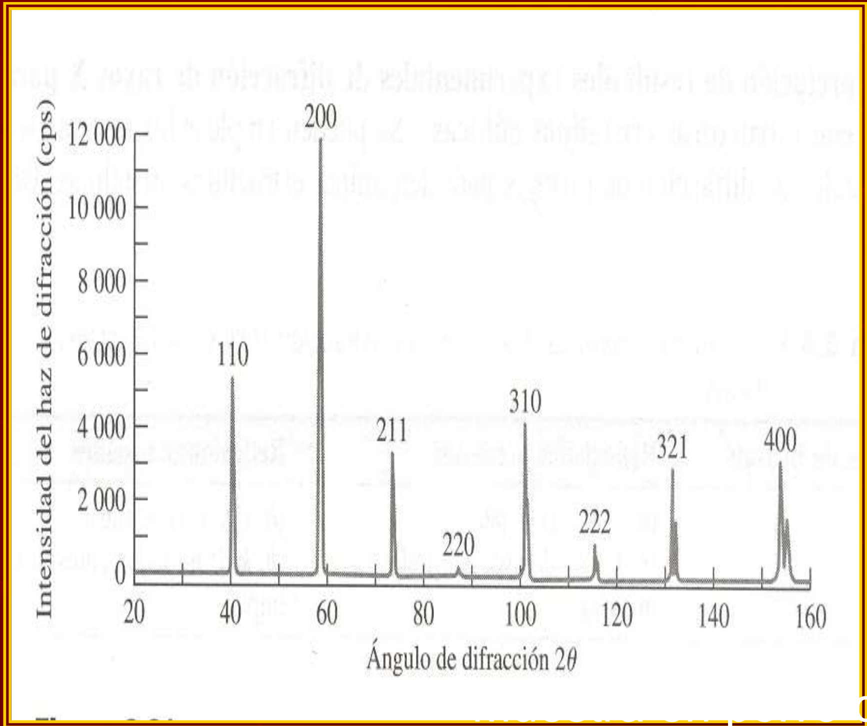


Detector de radiación (que se mueve
en el círculo del goniómetro)
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
2θ
Haz difractado
Haz incidente
Generador
de radiación
Vista superior de la muestra
fijada en el goniómetro
Generad
de radiaci



Detector
de radiación
se mueve
ietro)
Parte de un cristal
de la muestra
λ
Plano 1
Plano 2
2θ
d
θ
d sen θ
Generador
de radiación
Planos
paralelos (hkl)
en el cristal

Difractograma



$$sen^2\theta = \frac{\lambda^2(h^2+k^2+l^2)}{4a^2}$$

de W con radiación de Cu

Reglas para redes cúbicas

Red de Bravais	Reflexiones presentes
BCC	h+j+l=par
FCC	(h, k, l) todos impares o todos pares

Para una misma muestra, dos mediciones a ángulos diferentes

Red de Bravais	$sen^2\ \theta_A / sen^2\ \theta_B$
BCC	0.5
FCC	0.75

Bibliografía

- Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, W.F. Smith y J. Hashemi, McGraw Hill, 2006.
- Cualquier libro de Física del Estado Sólido, en especial: Introducción a la Física del Estado Sólido, Charles Kittel, Ed. Reverté.