

# Notas Fisica del estado sólido

Daniel Vazquez Lago

13 de septiembre de 2024

---

---

# Índice general

<b>1. Estructura cristalina</b>	<b>5</b>
1.1. Conceptos básicos . . . . .	5
1.2. Tipos fundamentales de redes: Redes de Bravais . . . . .	7
1.3. Empaquetamiento compacto . . . . .	8
1.4. Intersticios o huecos estructurales . . . . .	9
1.5. Defectos y desorden en los cristales . . . . .	10
1.5.1. Defectos puntuales . . . . .	11
1.5.2. Concentración de defectos térmicos puntuales en equilibrio . . . . .	12
1.5.3. Defectos de línea . . . . .	12
<b>2. Red recíproca y difracción de rayos X</b>	<b>15</b>



# 1

## Estructura cristalina

Las sustancias cristalinas se caracterizan por una periodicidad espacial perfecta, que facilita enormemente la tarea de comprender y calcular sus propiedades físicas. Las sustancias cristalinas se encuentran comúnmente en forma de policristales (aglomerados de pequeñas cristales orientados desordenadamente llamados cristallitos o granos). Existe una categoría importante de sólidos, que no se tratará aquí denominados amorfos, como el vidrio común y muchos polímeros, que no pertenecen a los sólidos cristalinos, pues aunque poseen cierto orden de corto alcance carecen del orden de largo alcance característico de los cristales.

### 1.1. Conceptos básicos

En esta sección introduciremos las definiciones más importantes que usaremos a lo largo del tema.

**Definición 1.1 (Red).** Conjunto de puntos discretos del espacio con vectores posición dados por la combinación lineal:

$$\mathbf{r} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

donde los  $u_i$  barren *todos* los enteros. Los  $\mathbf{a}_i$  se denominan *vectores base primitivos*.

**Definición 1.2 (Base atómica).** conjunto de átomos que se asocia a todos y cada uno de los puntos de la red.

**Definición 1.3 (Estructura cristalina o cristal).** Es la combinación red+base atómica. Un ejemplo en 2D sería el representado por la figura.

**Definición 1.4 (Celda unitaria primitiva).** Es un volumen del espacio que por traslaciones en vectores de la red cubre todo el espacio (sin solapamientos). Una posible forma de construirla es por el paralelepípedo definido por los vectores base primitivos. La figura 1.1 muestra en la parte inferior dos posibles celdas unitarias con sus vectores bases asociados.

**Definición 1.5 (Vectores base y celdas no primitivas).** Vectores base *no primitivos*: son aquellos que generan la red por combinaciones lineales de la forma de la ecuación 1.1 pero

donde los  $u_i$  toman también valores no enteros. Un ejemplo es la celda cuadrada centrada que se muestra en la figura . Las celdas (unitarias) no primitivas correspondientes son siempre de mayor volumen que las primitivas por tener asociado más de un punto de red. Para algunos propósitos (por ejemplo, la *indexación* de máximos de difracción de rayos x que se verá en el Capítulo 2) la combinación red+base puede variarse, aunque sea a costa de aumentar el número de átomos de la base. En la figura 1.1 puede verse en la parte superior un conjunto de vectores base que no forman una celda primitiva, mientras en la parte inferior (e inferior izquierda) podemos ver vectores base que sí forman una celda primitiva.

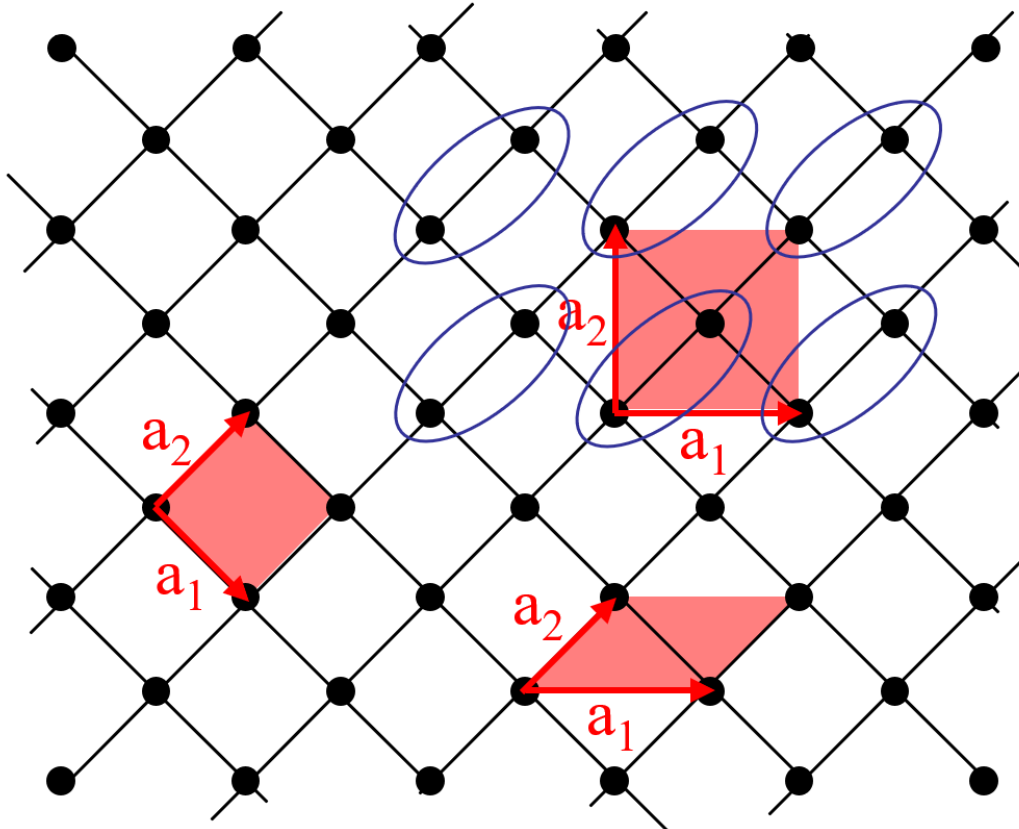


Figura 1.1: Ejemplos de vectores unitarios y sus correspondientes celdas unitarias.

**Definición 1.6 (Primeras consecuencias).** Para una red existe más de una elección de vectores base primitivos. Todas las celdas primitivas tienen el mismo volumen pues tienen asociado uno y sólo un punto de red. Todos los puntos de una red son indistinguibles en el sentido de que la red *se ve* igual desde cualquiera de sus puntos. También se puede decir que es invariante por traslaciones de vectores de red (*simetría de traslación*).

**Definición 1.7 (Otras simetrías).** Invaria por *inversión* ( $\mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$ ), *eje de rotación* de orden  $n$  (invariancia por giro del ángulo  $2\pi/n$  alrededor del eje), *planos de simetría*, *centros de inversión*...

**Definición 1.8 (Número de coordinación).** Es la número de vecinos más próximos (misma distancia) a un punto cualquiera de la red. La misma noción se aplica a átomos cuando se trata de cristales.

**Definición 1.9 (Celda de Wigner-Seitz).** Se construye de la siguiente forma: trazar segmentos que conectan a un punto dado de la red con todos sus vecinos próximos; trazar los

planos mediatrices a dichas líneas. La región así encerrada (poliedro en 3D, polígono en 2D) es la celda de Wigner-Seitz. Ver el ejemplo 2D de la Figura 1.2. La celda de Wigner-Seitz es primitiva y contiene todas las simetrías de la red.

**Definición 1.10 (Familia de planos reticulares).** Conjunto de planos paralelos y equiespaciados que contienen todos los puntos de la red.

**Definición 1.11 (Número de defectos de Schottky).** (vacantes) en un cristal a temperatura  $T$ :

$$n \approx N e^{-\epsilon_v/k_B T} \quad (1.2)$$

$N$  es el número de átomos y  $\epsilon_v$  la energía necesaria para formar una vacante. Se desarrolla mejor en los apartados 1.5.1 y 1.5.2.

**Definición 1.12 (Número de defectos de Frenkel).** (vacantes-átomos intersticiales) en un cristal a temperatura  $T$ :

$$n \approx \sqrt{NN'} e^{-\epsilon_F/k_B T} \quad (1.3)$$

$N$  es el número de átomos,  $N'$  es el número de intersticios, y  $\epsilon_F$  la energía necesaria para formación de un defecto de este tipo. Se desarrolla mejor en los apartados 1.5.1 y 1.5.2.

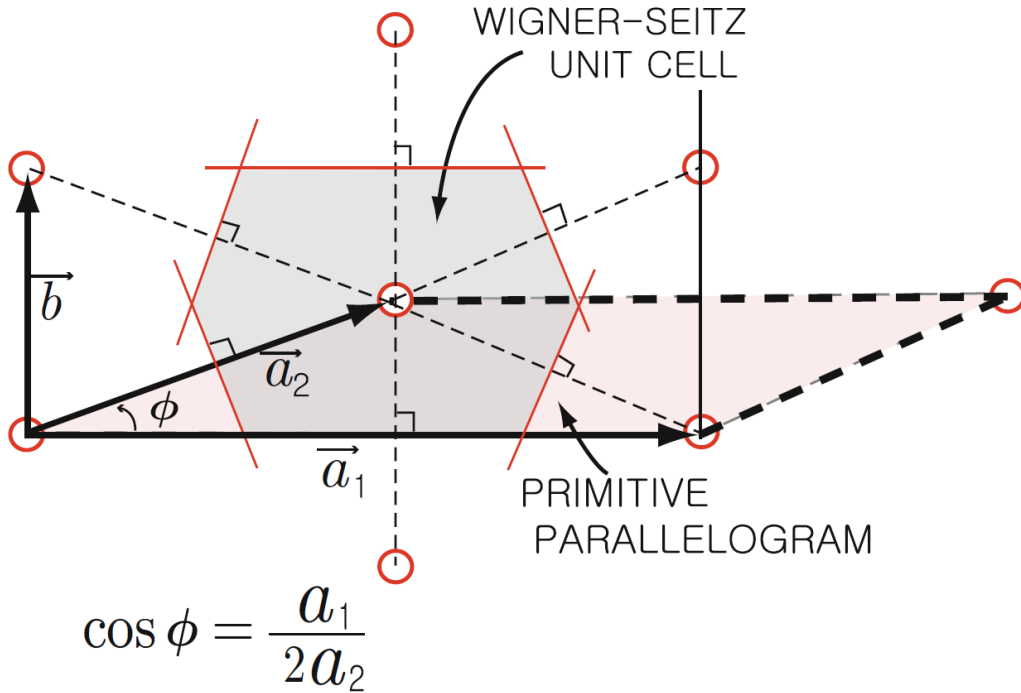


Figura 1.2: celda de Wigner-seitz 2D.

## 1.2. Tipos fundamentales de redes: Redes de Bravais

En la figura 1.3 podemos ver los 14 tipos de redes, llamadas **redes de Bravais**. Solo las celdas etiquetadas como *simples* son primitivas. Estos 14 tipos pueden agruparse a su vez en los 7 *sistemas cristalinos* indicados en la tabla 1.1 (cuando escribimos  $a = b = c$  (o  $a_1 = a_2 = a_3$ ) nos referimos a que todos los lados son igual de largos).

Sistema cristalino	Simetría característica	Número de redes de Bravais	Características de la celda unitaria
Triclínico	Ninguna	1 (Simple)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	1 eje de rotación binario (n=2)	2 (Simple, centrada en las bases)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorrómbico	2 ejes binarios (n=2) mutuamente perpendiculares	4 (Simple, Centrada en las bases, Centrada en el cuerpo, Centrada en las caras)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	1 eje cuaternario (n=4)	2 (Simple, Centrada centrada en el cuerpo)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	4 ejes cuaternarios (n=4) perpendiculares entre sí	3 (Simple, Centrada en el cuerpo, Centrada en las caras)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	1 eje senario (n=6)	1 (Simple)	$a = b \neq c$ $\alpha = 120^\circ$ $\beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrica	1 eje ternario (n=3)	1 (Simple)	$a = b = c$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Cuadro 1.1: Redes de Bravais en función del sistema cristalino.

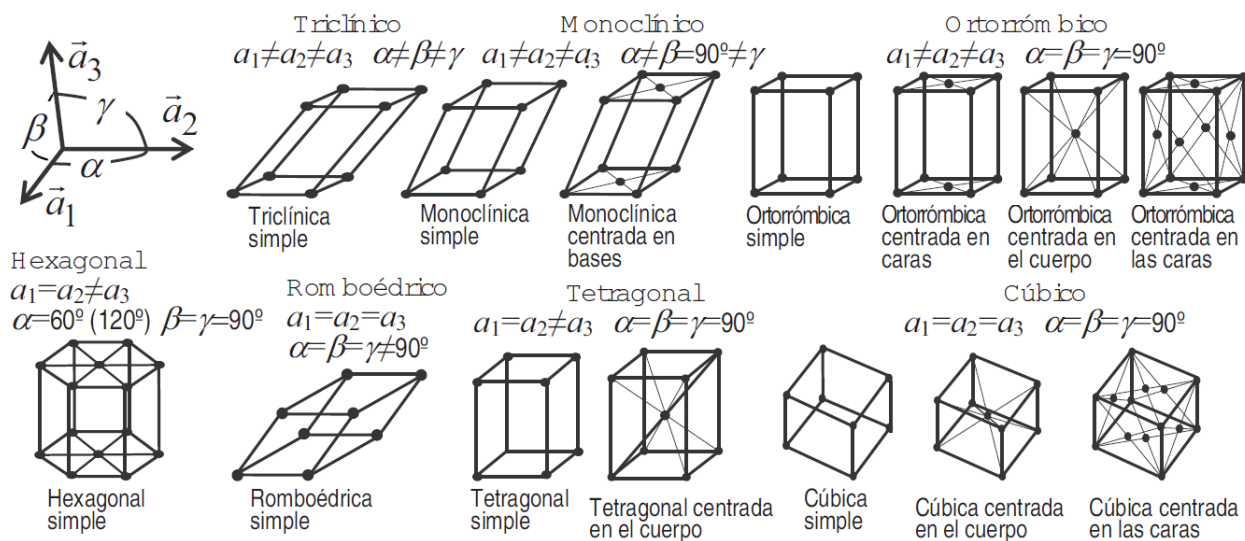


Figura 1.3: celdas unitarias de las 14 posibles redes de Bravais.

### 1.3. Empaquetamiento compacto

Una pregunta interesante es la de cuáles son las estructuras (cristalinas) más compactas que se pueden construir con esferas iguales. Primero se formaría una capa A de máxima compacidad en la que la que cada esfera está en contacto con otras seis (círculos continuos de la figura 1.4, parte superior). Una segunda capa B idéntica se situaría encima de la primera, ocupando la mitad de los huecos intersticiales de la capa A. Una tercera capa se puede añadir de dos maneras: sobre los huecos de la primera capa no ocupados por la segunda, dando lugar a la secuencia ABCABC..., o sobre la vertical de las esferas de la primera capa generando la secuencia ABABAB...

En el primer caso la estructura resultante es una *fcc*, donde las capas de que hablamos son



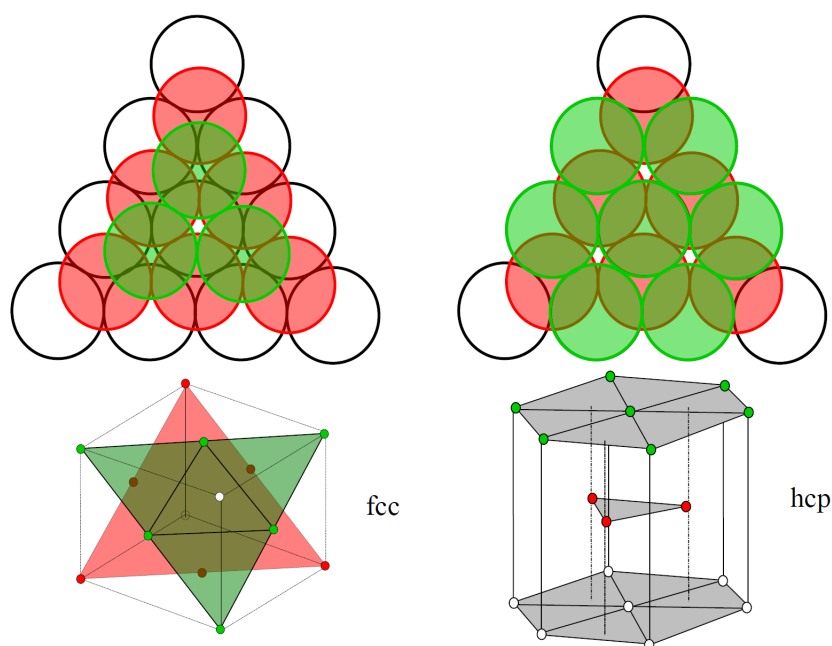


Figura 1.4: Empaquetamiento compacto.

las perpendiculares a la diagonal del cubo (figura 1.4, parte inferior izquierda). En el segundo caso las capas A,B se corresponden con los planos basal e intercalado, respectivamente, de una estructura diagonal compacta (*hcp*) (figura 1.4 parte inferior derecha). Se describe como un red hexagonal (capas A) con una base dos átomos (capas B). En ambas estrucutras el número de coordinación es 12.

## 1.4. Intersticios o huecos estructurales

Muchos compuestos cristalinos se pueden entender mejor si se conocen los huecos estructurales (entendiendo esto por las mayores oquedades o intersticios entre átomos) asociados a las estructuras básicas. Ilustraremos esto con las redes del sistema cúbico. Ilustraremos esto con la figura 1.5.

En la red *fcc* los mayores huecos son octaédricos, de radio  $0,41R$ . Hay tantos huecos octaédricos como átomos, situándose en los centros de los cubos y de las aristas. Hay también huecos tetraédricos de radio  $0,22R$ . Hay el doble de número de huecos tetraédricos que de átomos. Así, el NaCl es descriptible como una *fcc* de iones  $\text{Cl}^-$  en cyos intersticios octaédricos se sitúan los iones de  $\text{Na}^+$ . También el diamante o la blenda de cinc se pueden considerar como una estructura *fcc* (de C ó S) en la que la mitad de los huecos tetraédricos están ocupados por los átomos de C o de Zn, respectivamente.

En la red *bcc* existen 6 huecos octaédricos (distorsionados) por celda, situados en los centros de las caras y de las aristas. Sin embargo, los mayores intersticios se dan en los 12 tetraédricos (también distorsionados) por celda: su radio es  $0,29R$ . Como un ejemplo de apliación, digamos que la gran movilidad de los iones  $\text{Ag}^+$  en el AgI, un excelente elctrolito sólido usado en pilas de estado sólido, proviene de que los 2 iones  $\text{Ag}^+$  por celda se distribuyen estadísticamente entre las 12 posiciones tetraédricas de la red *bcc* que forman los iones  $\text{I}^-$  saltando fácilmente de unas a otras.

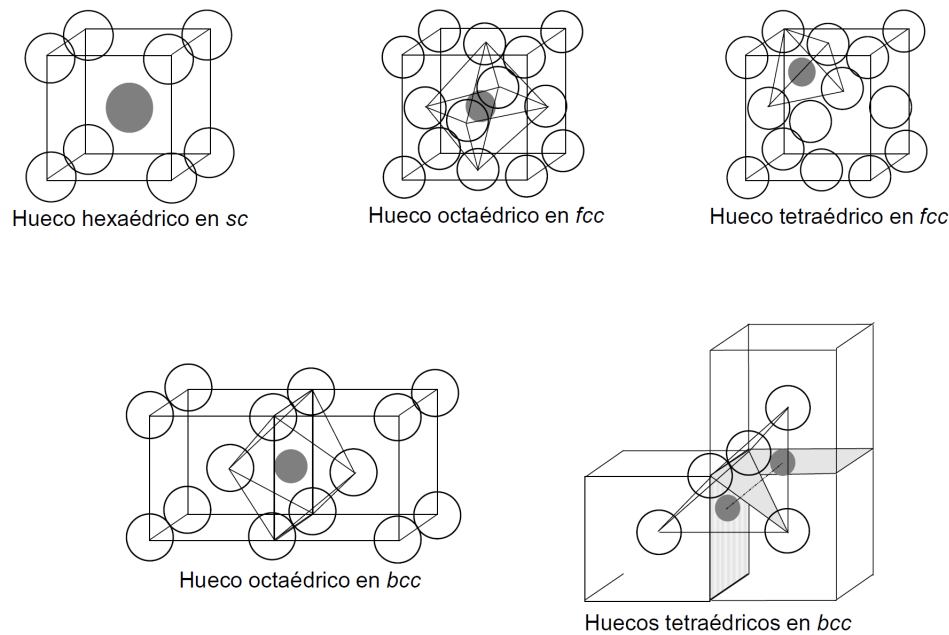


Figura 1.5: Localización de algunos huecos.

## 1.5. Defectos y desorden en los cristales

El cristal perfecto tal como se ha introducido no existe, sino que posee varias clases de imperfecciones o defectos que suelen clasificarse en cuatro clases atendiendo a su dimensión, es decir, su número de dimensiones espaciales en las cuales las alteraciones de la estructura se extienden a distancias (mucho) mayores que el parámetro de red, tal y como se indica en la tabla.

Defecto	Descripción	Ejemplos	Origen
Puntual	Alteración localizada en puntos aislados del cristal. Su extensión no supera en ninguna dirección más de una o unas pocas veces el parámetro de red.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vacantes</li> <li>- Átomos intersticiales</li> <li>- Impurezas sustitucionales/intersticiales</li> <li>- Huecos dobles, triples, etc.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Térmico</li> <li>- Irradiación</li> <li>- Desviaciones de la estequiometría</li> <li>- Deformación plástica</li> </ul>
Lineal	Alteración en 1 dirección muchas veces el parámetro de red	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dislocaciones</li> <li>- Cadenas de defectos puntuales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Proceso de crecimiento</li> <li>- Deformación plástica</li> </ul>
Superficial	Alteración en 2 direcciones muchas veces el parámetro de red	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bordes de granos</li> <li>- Maclas</li> <li>- Superficies del cristal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Proceso de crecimiento</li> <li>- Deformación plástica</li> <li>- Impurezas en la masa fundida</li> </ul>
Espacial	Alteración en las 3 direcciones muchas veces el parámetro de red	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Poros</li> <li>- Inclusiones de otra fase</li> </ul>	Ídem

Cuadro 1.2: Clasificación de los principales defectos en cristales.

### 1.5.1. Defectos puntuales

El defecto puntual más simple es la vacante: ausencia de un átomo en su posición de la red (defecto de Schottky). Se forman cuando, debido a la agitación térmica, algunos átomos de la capa más próxima a la superficie saltan a ésta. Este hueco emigra por el interior del cristal pues se necesita poca energía para que un átomo vecino se mueva a una vacante, dejando su propio sitio vacío. Los cristales iónicos, donde las vacantes se forman a pares para mantener la neutralidad eléctrica, deben su débil conductividad [ $\sigma \approx 10^{-6}(\Omega m)^{-1}$  vs  $10^8(\Omega m)^{-1}$  de los metales] a esta movilidad de sus átomos. Otro tipo de defecto puntual (térmico) es el defecto de Frenkel, que es un átomo que ha abandonado el nudo de la red y que se aloja en un intersticio. Se trata en realidad de la combinación de una vacante y un átomo intersticial.

Los defectos de Schottky o las impurezas sustitucionales se encuentran de ordinario en los cristales de empaquetamiento denso (*fcc* o *hcp*), en los cuales el alojamiento de átomos en los intersticios es difícil, mientras que los defectos de Frenkel o las impurezas intersticiales suelen formarse en los cristales de empaquetamiento menos denso (diamante), aunque, en el caos de la adición de impurezas, el tipo de defecto que se forme depende del tamaño del átomo de impureza. Por ejemplo, cuando se carburiza hierro (*bcc*), el carbono, por su pequeño tamaño, se difunde hacia el interior intersticialmente. En cambio, las impurezas con que se dopan los semiconductores (diamante) se sitúan en las posiciones regulares. Otro ejemplo son las aleaciones. Así, el bronce no es sino el Cu metálico en el que una pequeña proporción de sus átomos ha sido sustituida por átomos de Sn, constituyendo una solución sólida.

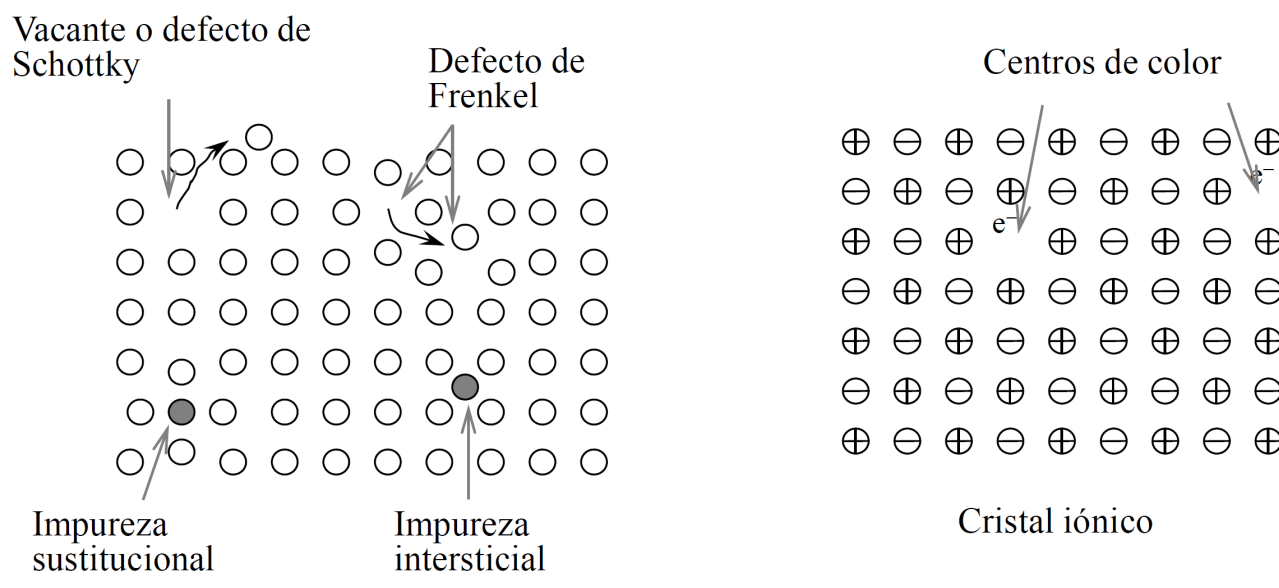


Figura 1.6: Defectos puntuales.

En los cristales iónicos también los electrones pueden participar en la formación de defectos, como los llamados *centro de color* (en los haluros alcalinos, por ejemplo), donde un hueco aniónico (ausencia de un ion negativo) atrapa a un electrón libre. El electrón, así atrapado, tiene un espectro de niveles similar al de los niveles atómicos. Así, este centro F hace que aparezca una banda de absorción en la *región visible* del espectro. A esto se debe que un cristal de haluro alcalino incoloro se coloree cuando se fuerza la aparición de huecos aniónicos por irradiación con rayos  $x$  o  $\gamma$ .

### 1.5.2. Concentración de defectos térmicos puntuales en equilibrio

La formación de defectos puntuales requiere un aporte de energía al cristal proporcional a la energía de enlace (así, por ejemplo, la energía de formación de un hueco en el Ge es  $\sim 2$  eV). Sin embargo, a temperaturas relativamente altas resulta energéticamente rentable la existencia de defectos. Esto se debe a que la formación de defectos puntuales no sólo aumenta la energía interna,  $E$ , del cristal, sino que también aumenta su entropía,  $S$ , de forma que a una temperatura  $T$  la energía libre,  $F = E - TS$ , es mínima para una cierta concentración,  $n$ , de defectos.

Supóngase que hay un sólo tipo de defectos, por ejemplo de Schottky. Si  $\epsilon_v$  es la energía para formar una vacante, la necesaria para formar  $n$ , aisladas y no interaccionantes, será  $n\epsilon_v$ . La entropía (de configuración) es  $S = k_B \ln \Gamma$ , donde  $\Gamma$  es el número de microestados compatibles con el macroestado, en este caso, simplemente el número de maneras en que  $n$  vacantes pueden disponer entre  $N$  nudos. Así:

$$S = k_B \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (1.4)$$

Usando la fórmula de Stirling:  $\ln x! \approx x(\ln x - 1)$ , para  $x \gg 1$ , la energía libre se escribe

$$F = n\epsilon_v - k_B T [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] \quad (1.5)$$

En equilibrio térmico,  $(\partial F / \partial n)_T = 0 \Rightarrow \epsilon_v = k_B T \ln[(N-n)/n]$ , que para  $n \ll N$  permite despejar

$$n \approx N e^{-\epsilon_v / k_B T} \quad (1.6)$$

Como ejemplo numérico, para  $T = 1000\text{K}$  y  $\epsilon_v \approx 1$  eV se tiene que  $n/N \approx 10^{-5}$ . Análogamente, se tratan los defectos de Frenkel. En este caso hay que considerar no sólo las posibilidades de disponer de  $n$  vacantes entre  $N$  nudos, sino también las posibilidades para disponer de  $n$  átomos entre  $N'$  intersticios  $\Gamma = \frac{N!}{(N-n)!n!} \frac{N'!}{(N'-n)!n!}$ . Por lo que el número de defectos en el equilibrio en este caso es:

$$n \approx \sqrt{NN'} e^{-\epsilon_F / k_B T} \quad (1.7)$$

donde  $\epsilon_F$  es la energía necesaria para la formación de un defecto de Frenkel.

### 1.5.3. Defectos de línea

En la figura 1.7 se representan un ejemplo del llamado defecto lineal. Se trata de una dislocación en arista, también llamada dislocación de borde y de una dislocación helicoidal. La dislocación de borde se ha producido como resultado del desplazamiento en una distancia atómica de una parte del cristal, la derecha con respecto al plano OMN, mientras que la mitad izquierda permanece inmóvil. Como se puede ver, a  $p$  planos atómicos situados debajo del plano de desplazamiento corresponden  $p+1$  planos por encima de dicho plano. El límite dentro de la región que ha deslizado y la inmóvil se llama línea de dislocación. Cerca de ésta el cristal está muy deformado. Todo ocurre como si se hubiera removido del cristal un semiplano que termina en la línea de dislocación (también puede pensarse que se añade un semiplano extra). Convencionalmente, la dislocación en arista se designa por el símbolo  $\perp$ , que apunta hacia el semiplano extra.

Existe una importante relación entre dislocaciones y ciertas propiedades mecánicas como la deformación plástica, que aquí solo se tratan someramente. Por ejemplo, en la figura 1.8, para trasladar la dislocación de un extremo a otro solo se requiere un desplazamiento insignificante

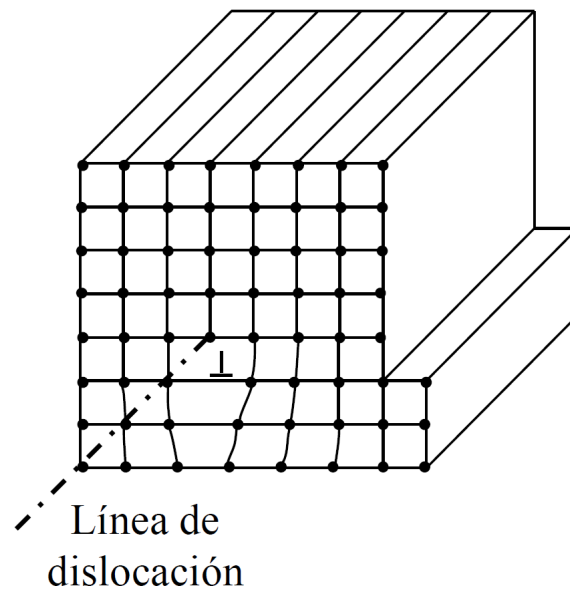


Figura 1.7: Defectos de línea: línea de dislocación.

de los átomos. Una analogía es la arruga en una alfombra: la arruga se mueve más fácilmente que toda la alfombra. De esta forma se puede calcular que valores muy bajos de las tensiones aplicadas a un cristal son suficientes para iniciar una deformación plástica, como en efecto se observa experimentalmente.

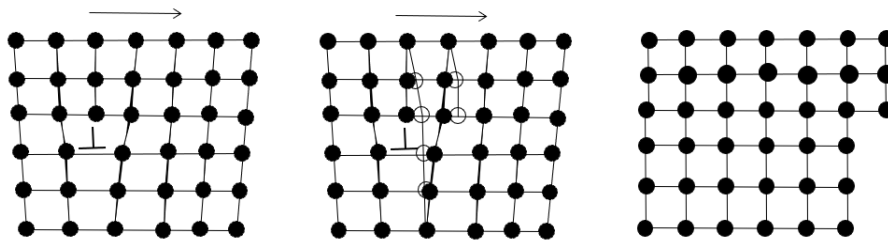


Figura 1.8: Desplazamiento de una dislocación bajo fuerza de cizalla.



# 2

## Red recíproca y difracción de rayos X