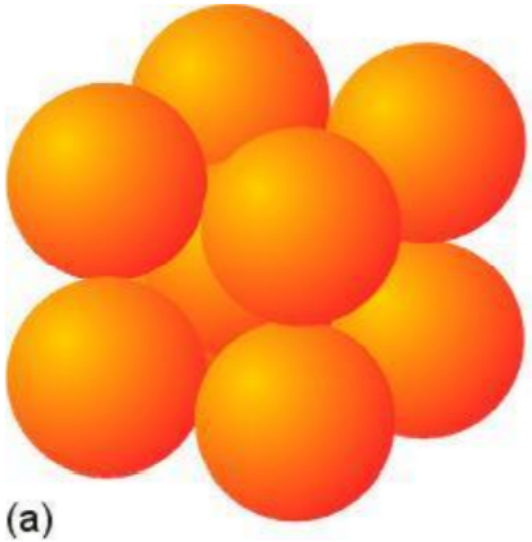
Química del Estado Sólido

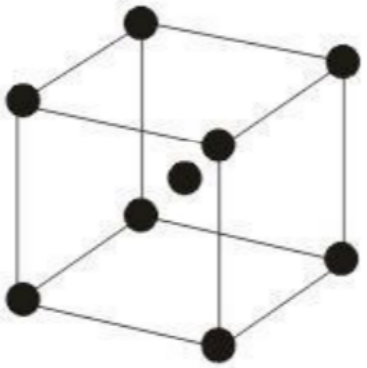
- Cristales Iónicos
- Cristalografía de rayos X
- Materiales

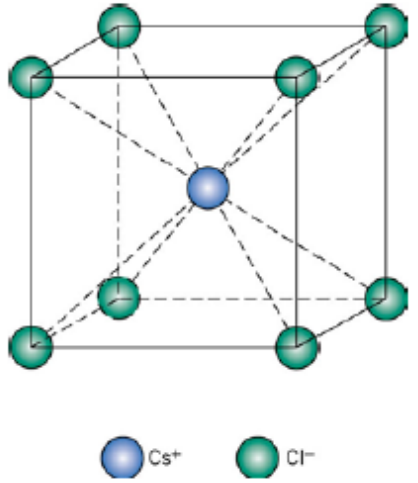
Cristales iónicos

- La mayor parte de las estructuras cristalinas iónicas consisten en un apilamiento tridimensional de aniones o cationes más pequeños situándose en las posiciones intersticiales.

- El tamaño de la posición intersticial varía según el modo de apilamiento. Por ejemplo, una celda cúbica simple tiene una posición intersticial relativamente grande en el centro



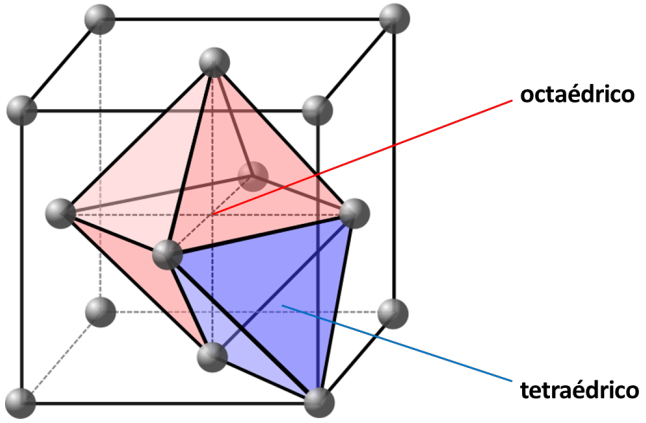


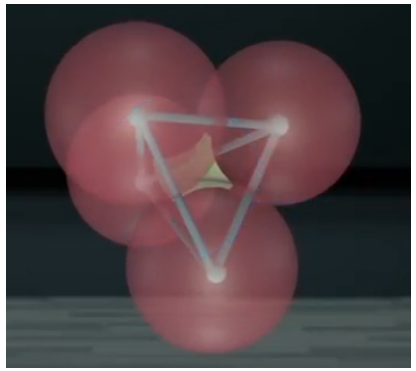


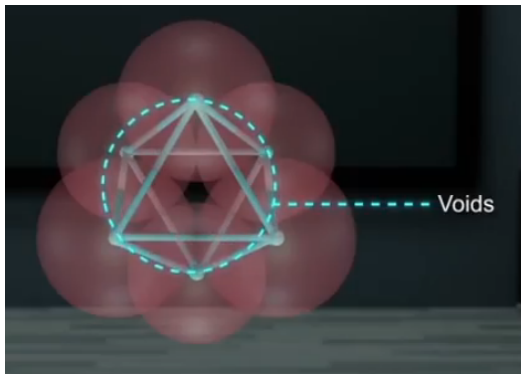
El Cs^+ esta en el centro del cubo, con Cl^- en las esquinas.

Cristales iónicos

- Para una estructura FCC, tenemos dos posibles sitios intersticiales como vimos anteriormente

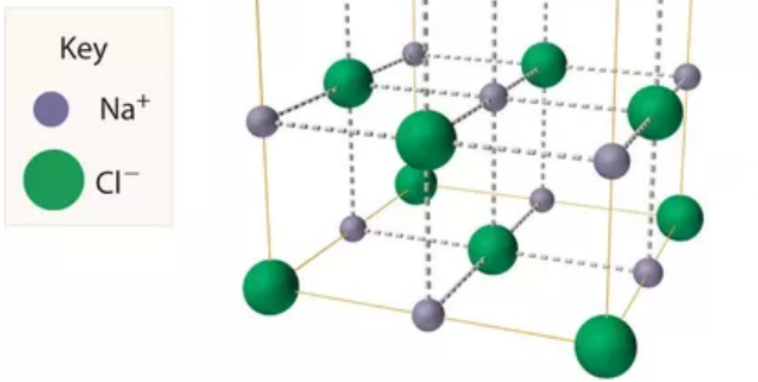


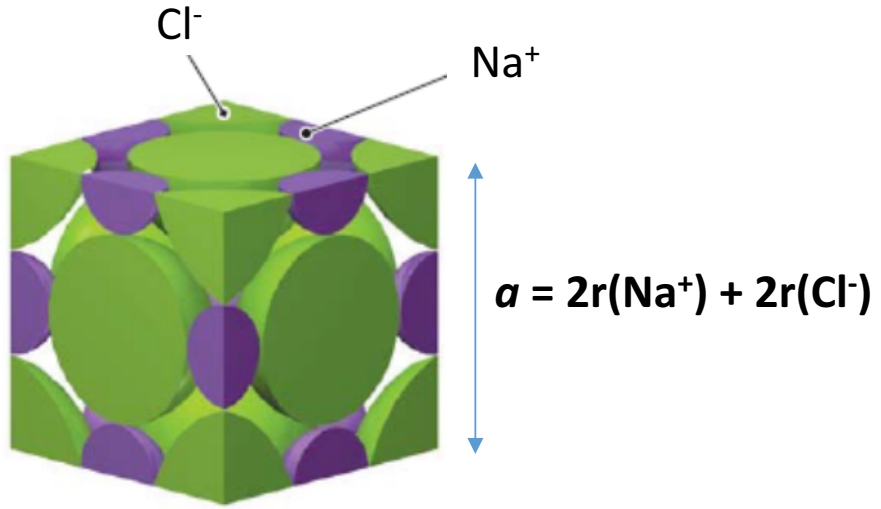


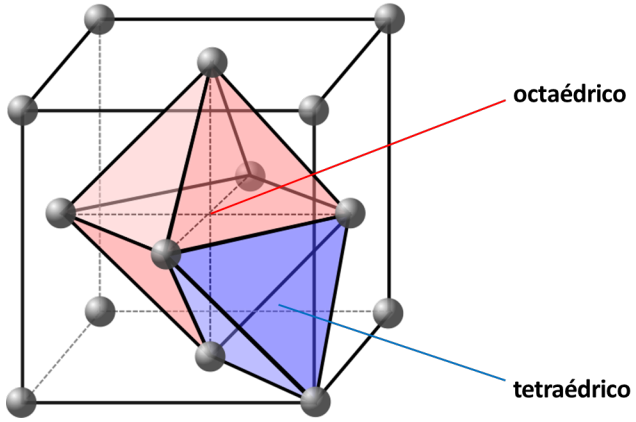


Cristales iónicos: NaCl

- En la estructura de NaCl los aniones de mayores dimensiones Cl forman un empaquetamiento FCC, en el cual todos los huecos octaédricos están ocupados por Na^+, en tanto que los huecos tetraédricos están totalmente desocupados

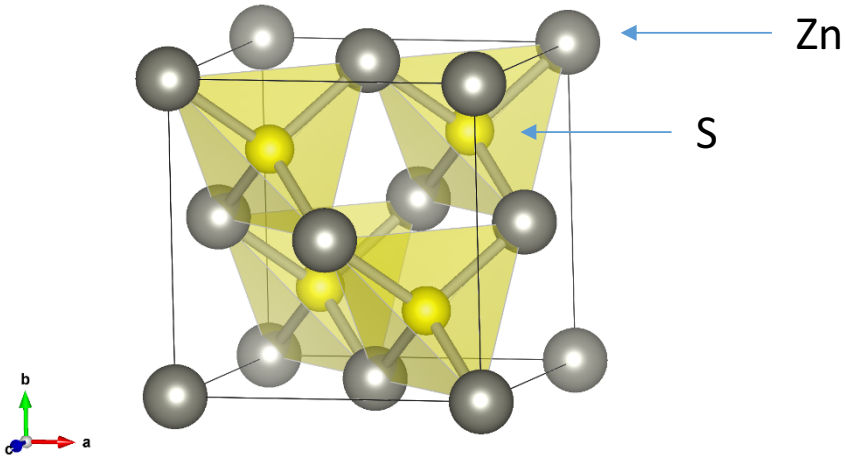


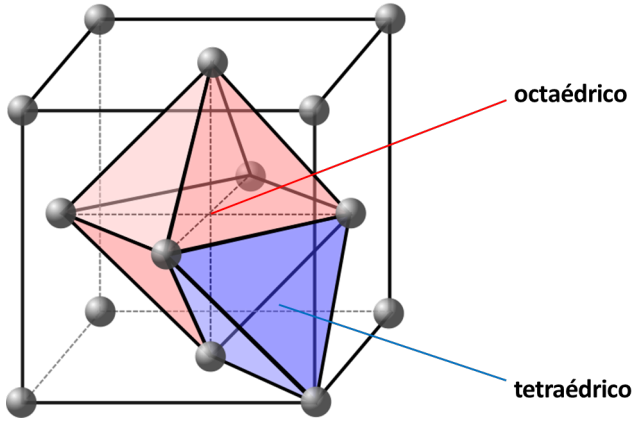






ZnS (Zinc Blenda)

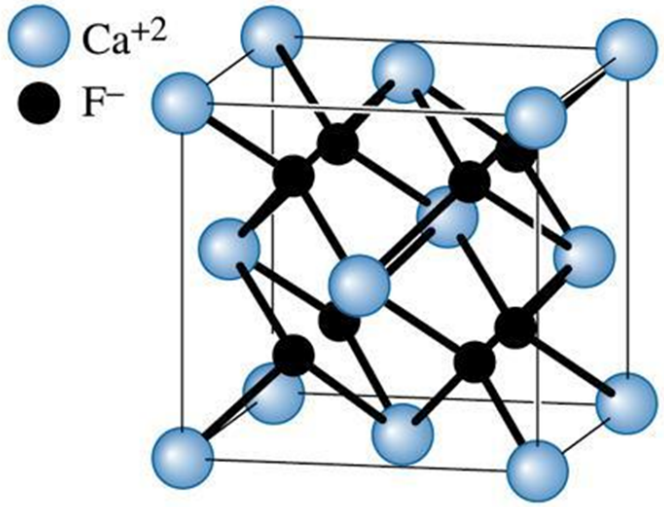


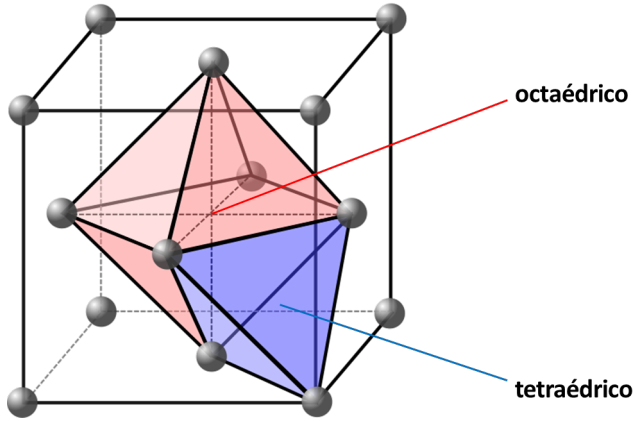


Estructura FCC de iones Zn^{2+}, con S^{2-} en los huecos tetraédricos



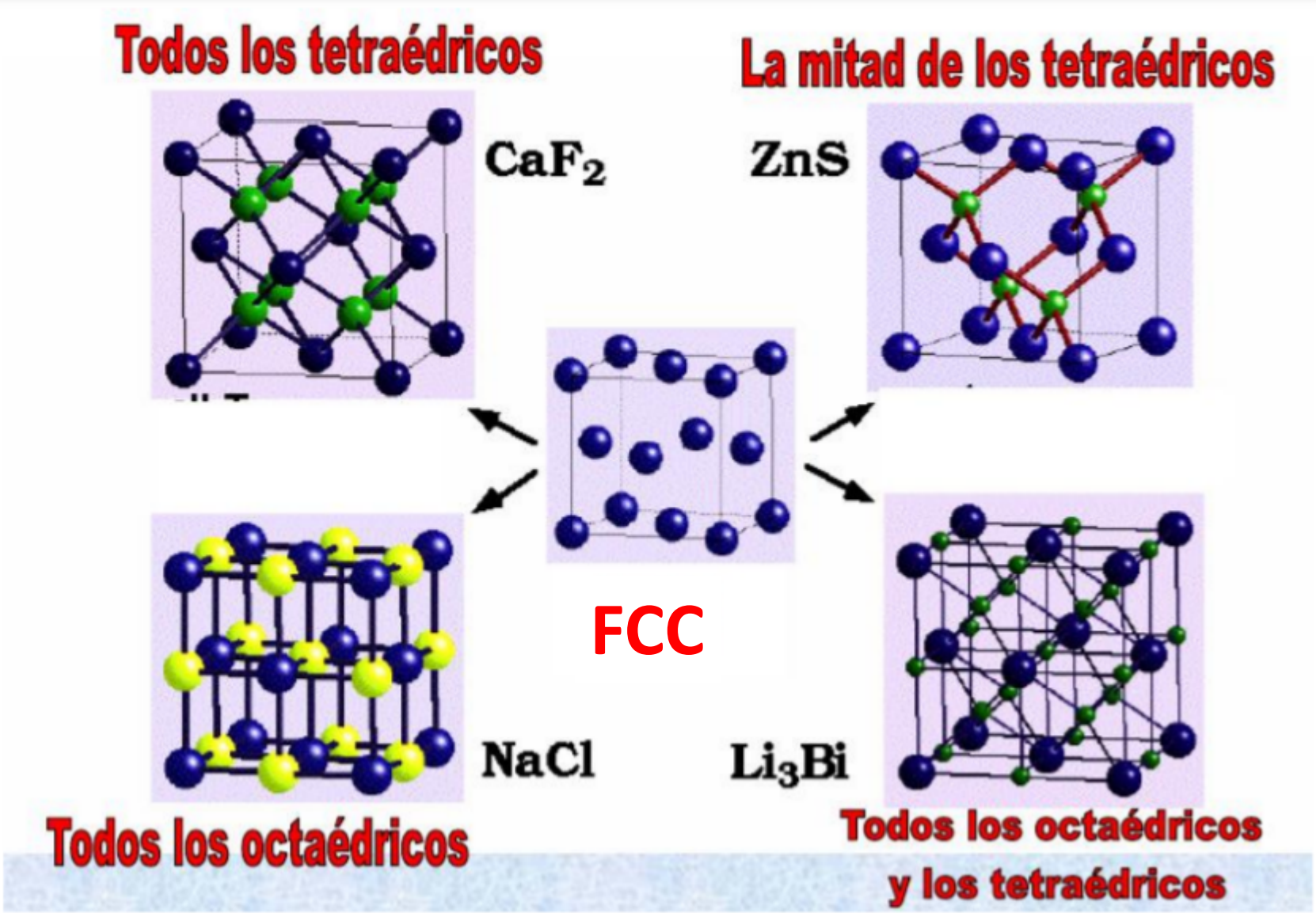
Cristales iónicos: CaF_2 (Fluorita)





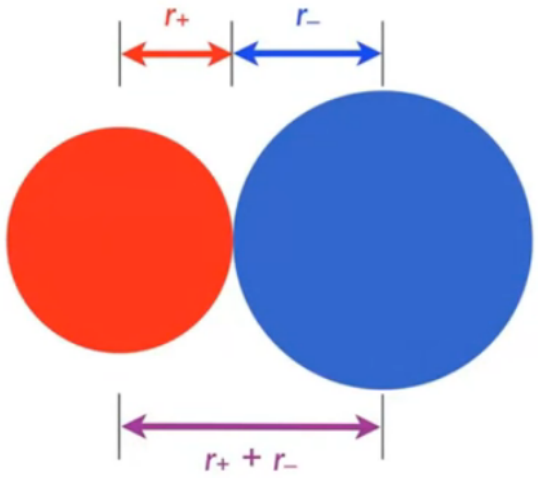
Estructura FCC de iones Ca^{2+}, con F^- en los huecos tetraédricos

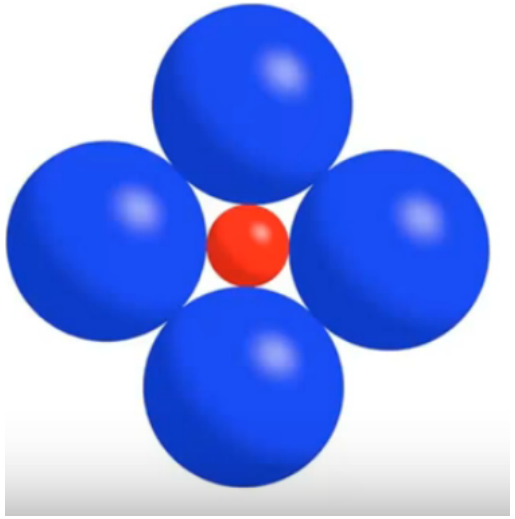



Todos los tetraédricos
La mitad de los tetraédricos
CaF_2
ZnS
FCC
NaCl
Li_3Bi
Todos los octaédricos
Todos los octaédricos
y los tetraédricos

Relación de Radios y Predicción de Estructura

- Para empaquetamientos en compuestos puramente iónicos, una relación simple entre los radios iónicos de cationes y aniones, r_+/r_- permite predecir la geometría o número de coordinación en los intersticios

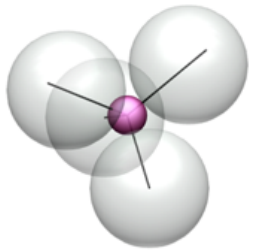




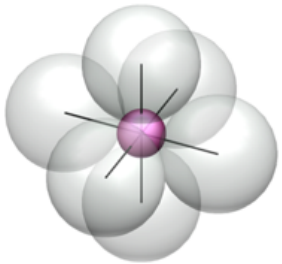
Número de Coordinación del catión	Geometría	r_+/r_-
4	Tetraédrica	0,225-0,414
6	Octaédrica	0,414-0,732
8	Cúbica	0,732-1,0

Relación de Radios

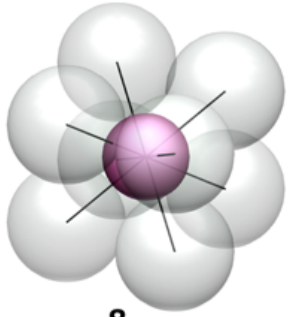
Número de Coordinación	Geometría	r+/r-
4	Tetraédrica	0,225-0,414
6	Octaédrica	0,414-0,732
8	Cúbica	0,732-1,0



4
tetraédrico
≥ 0,225



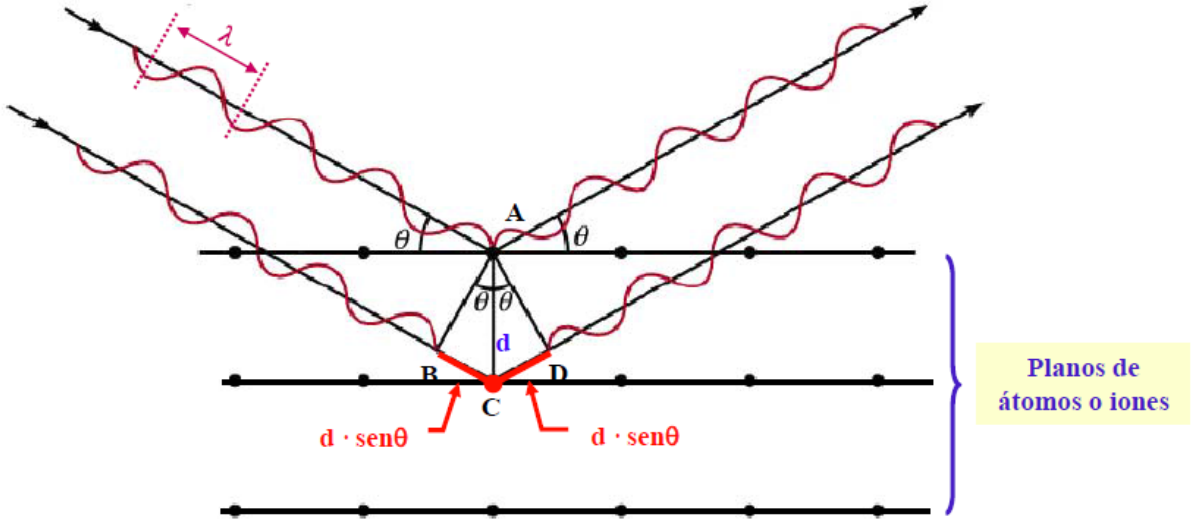
6
octaédrico
≥ 0,414

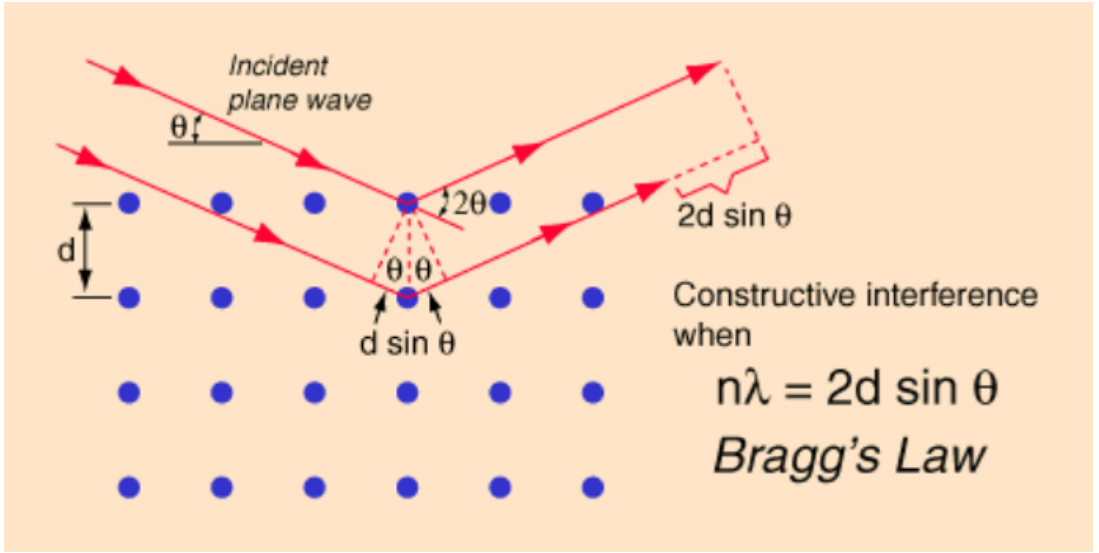


8
centro de cubo
≥ 0,732

Difracción de rayos X

Determinación de la estructura de un material cristalino





- Los triángulos ABC y ACD son idénticos
- La hipotenusa de ambos es igual a la distancia entre los átomos (d)
- Las distancias BC y CD tiene valores de "*dsenθ*"

$$n\lambda = 2\ d\ \text{sen}\ \theta$$

Ley de Bragg

Difracción de rayos X

La magnitud de la distancia entre planos de átomos contiguos y paralelos (o distancia interplanar d_{hkl}) es una función de los índice de Miller (*h,k,l*) así como de los parámetros de red. Por ejemplo, para estructuras cristalinas de simetría cubica se cumple que:

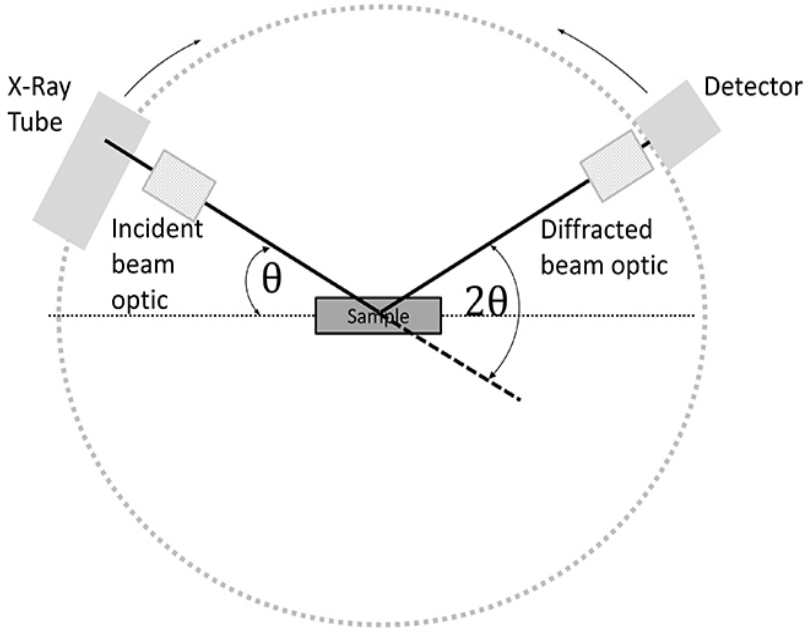
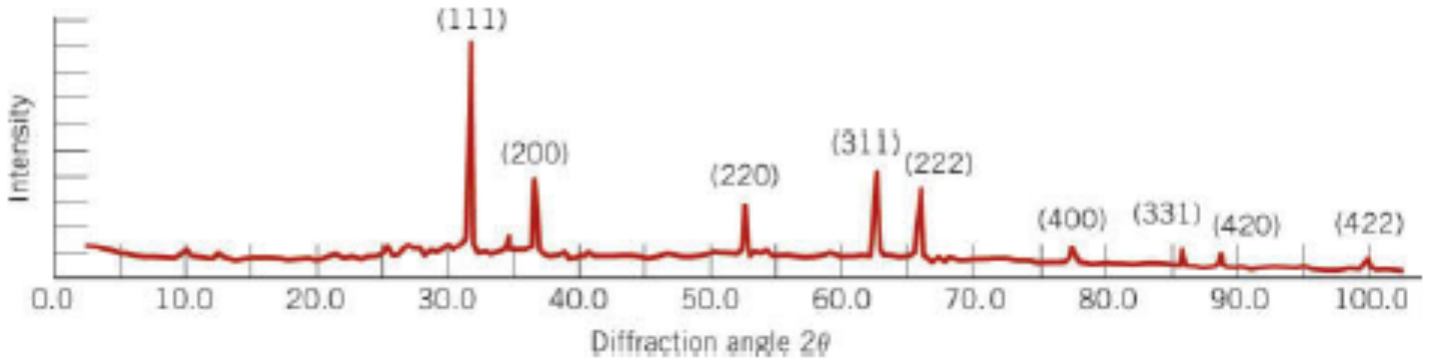


Figure 4 Basic set up for a Brag-Brentano diffractometer

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



Patrón de difracción de plomo pulverizado

Difracción de rayos X

Para el hierro (arreglo BCC), calcular (a) la distancia interplanar y (b) el ángulo de difracción para el conjunto de planos (211). El parámetro de red, para el Fe es 0,2866 nm. Se utiliza una radiación monocromática de una longitud de onda de 0,1542 nm y el orden de difracción es 1

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$n\lambda = 2\ d\ \text{sen}\ \theta$

a) $$d_{hkl} = \frac{0{,}2866\ nm}{\sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2}} = 0{,}1170\ nm$$

b) $$sen\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{(1)(0{,}1542\ nm)}{(2)(0{,}1170\ nm)}$$

$$\theta = sen^{-1}(0{,}659) = 41{,}22°$$

$$2\theta = 82{,}44°$$

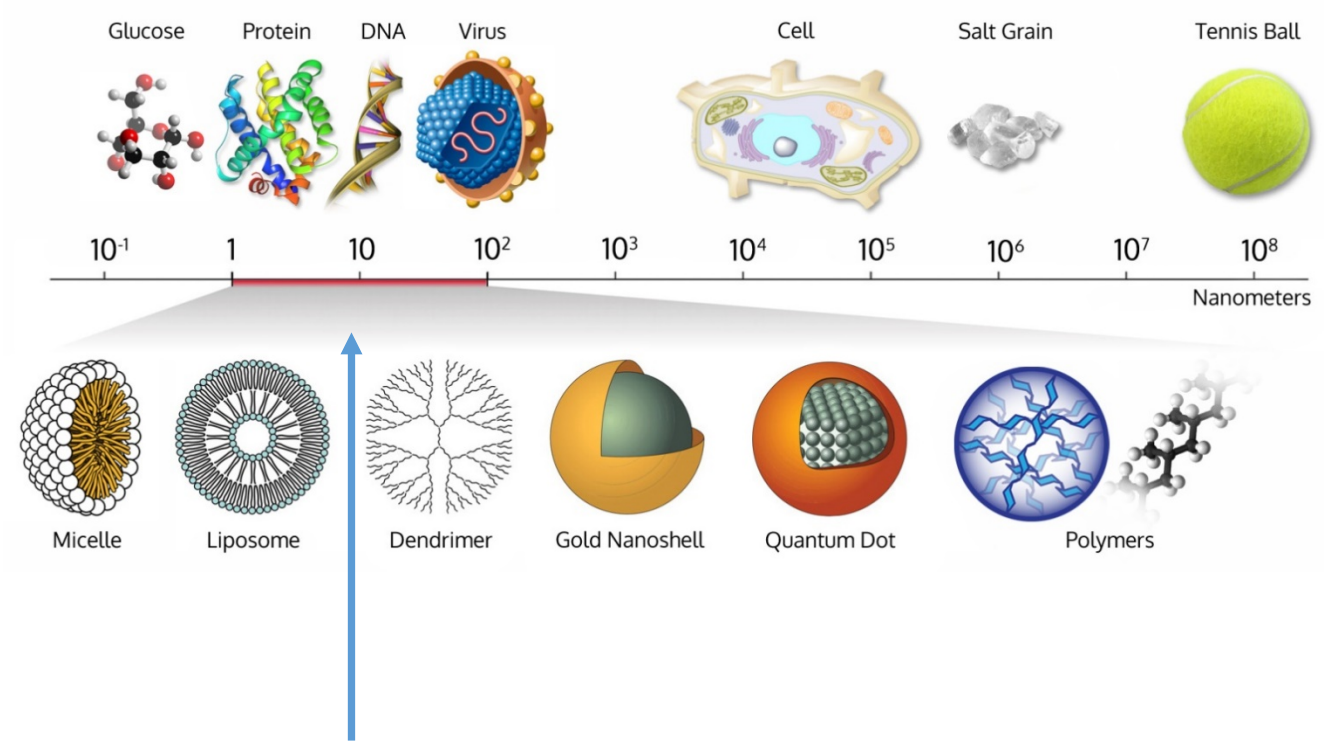
Bibliografía

- Askeland, Donald R. (2004) La ciencias e ingeniería de los materiales, 3er edición. Capitulo 2.

- Callister, W. Ciencia e ingeniería de los materiales, tomo 1 (1996). Reverte. Capitulo 2.

Material Opcional Dependiendo del Tiempo

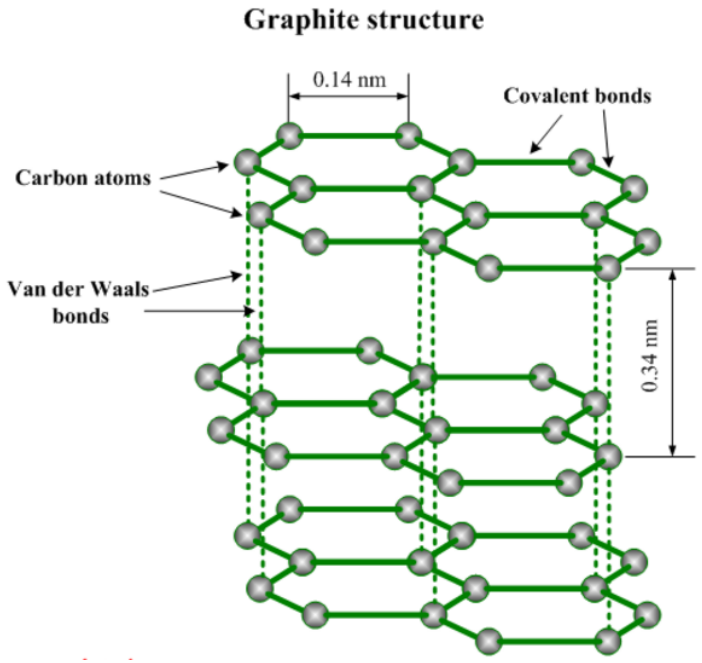
Ejemplos de Materiales Modernos: Nanotecnología

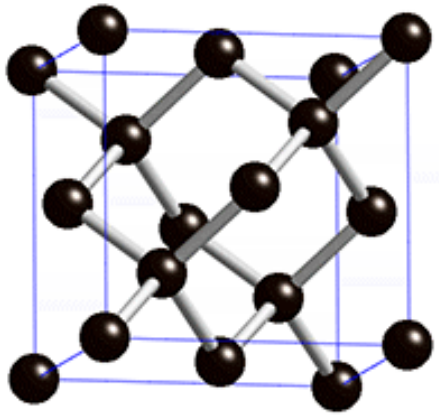


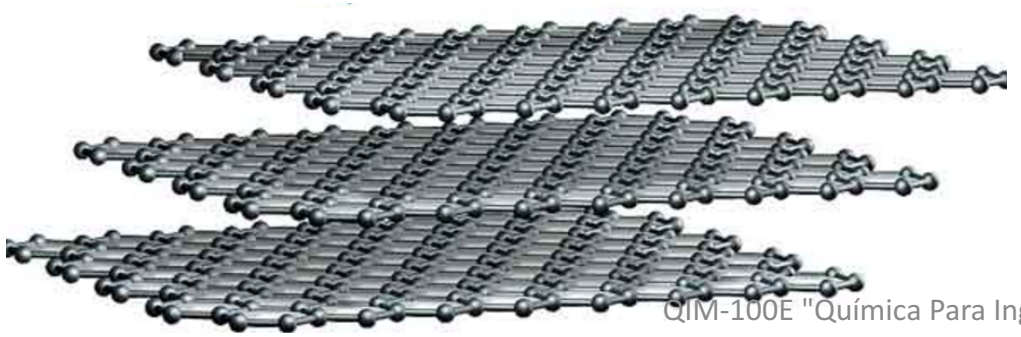
Dominio de la Nanotecnología

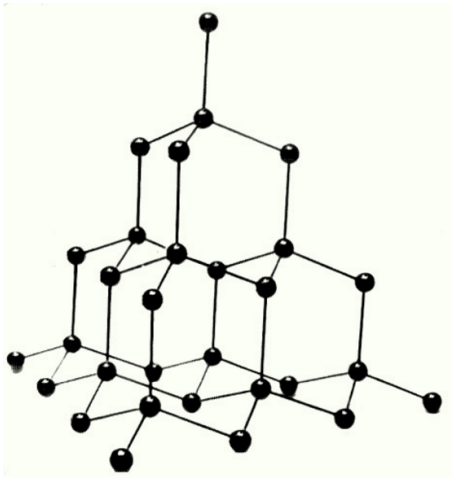
Alótropos de Carbono (C_n): Estructuras Sólidas

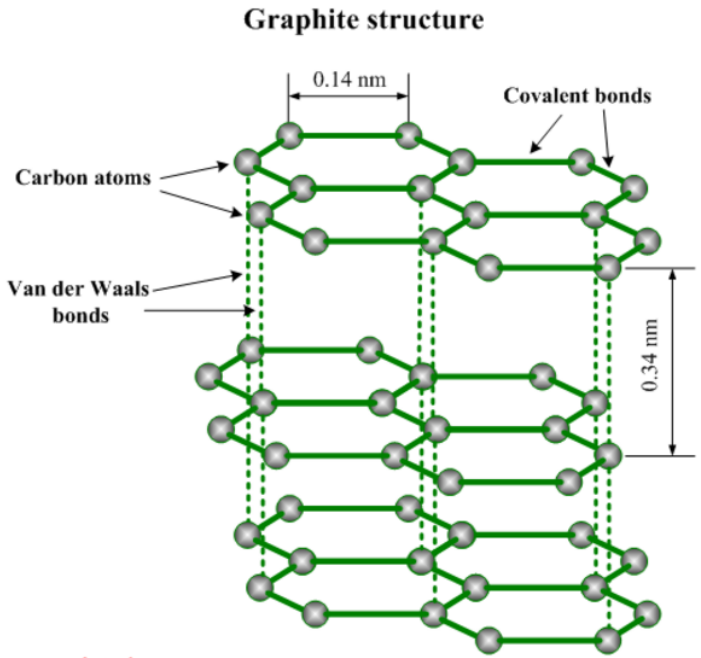
Grafito y diamante, tienen la misma composición química…..que los hace tan diferentes?

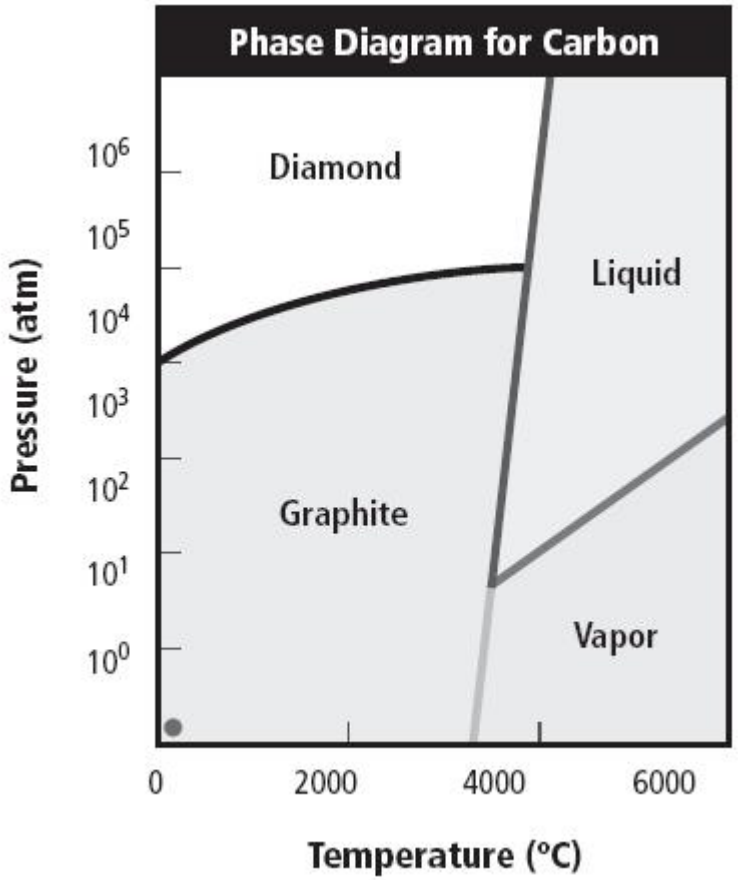




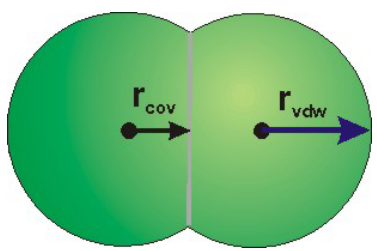








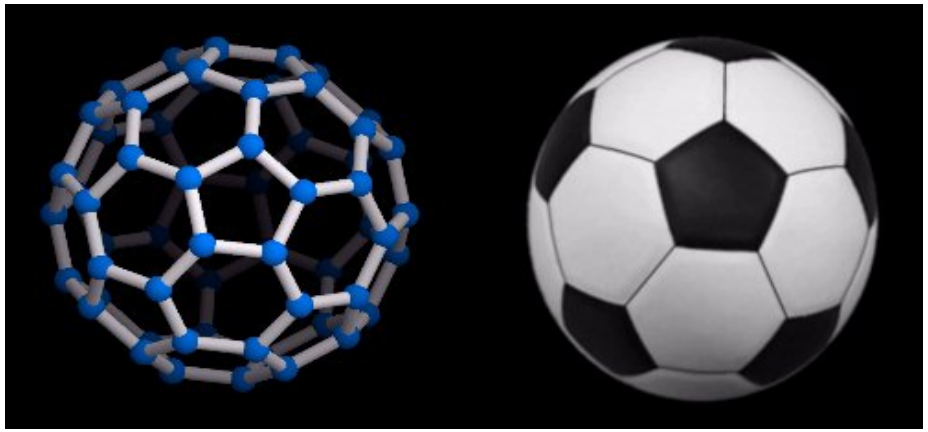
Radio de van der Waals Carbono: 1.7 Å (0.17 nm)



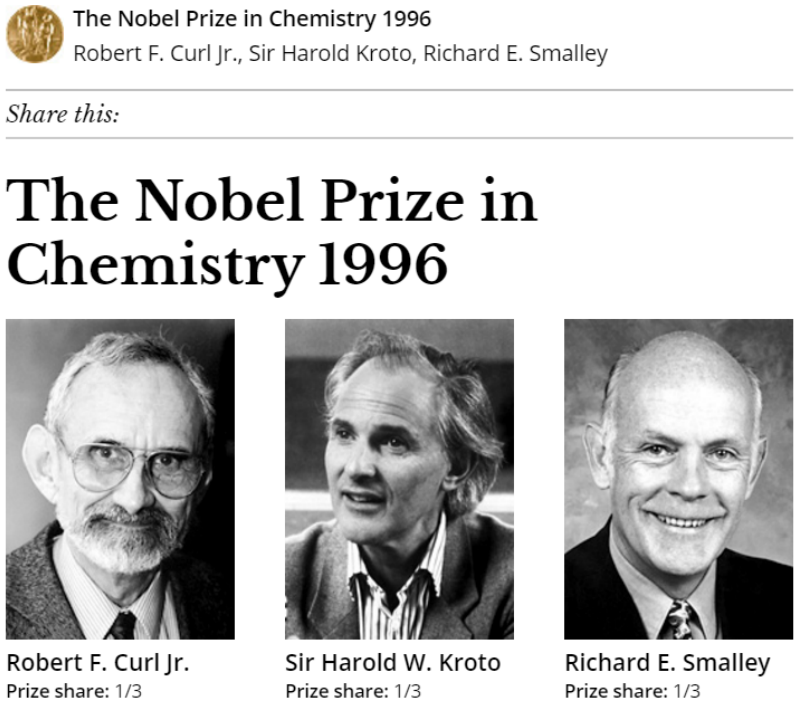
- Grafito puede transformarse en diamante a alta presión
- ~75% de diamantes de uso industrial se hacen por este método

El Descubrimiento de los Fulerenos, El 3er Alótropo de Carbono

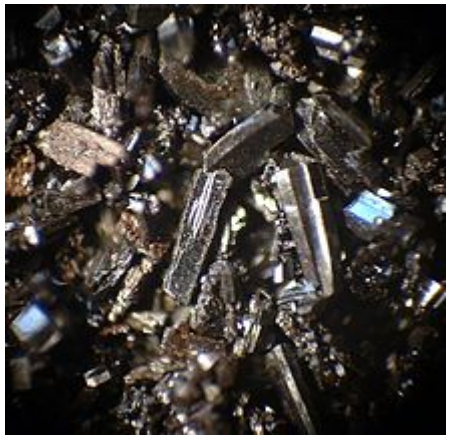
- Descubiertos por Harold Kroto, Richard Smalley and Robert Curl en 1985
- Detectado originalmente sólo en trazas, pero hoy obtenible en gramos
- Estructura dilucidada a través de espectroscopía de rayos-X

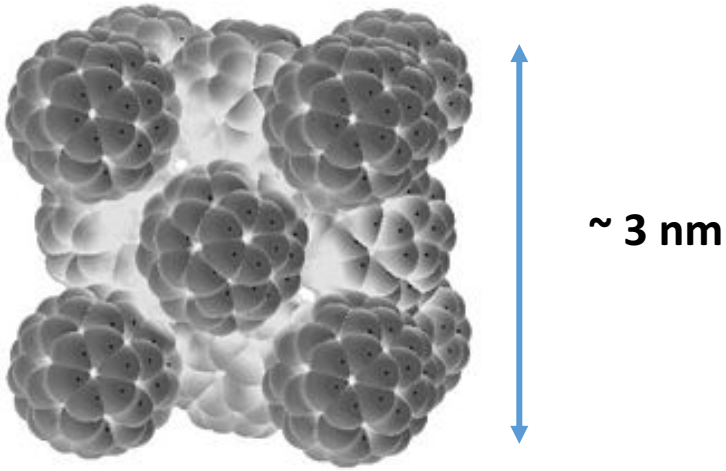


~1.1 nm diámetro



Fulerenos: Estructura de Rayos-X





- Estructura FCC

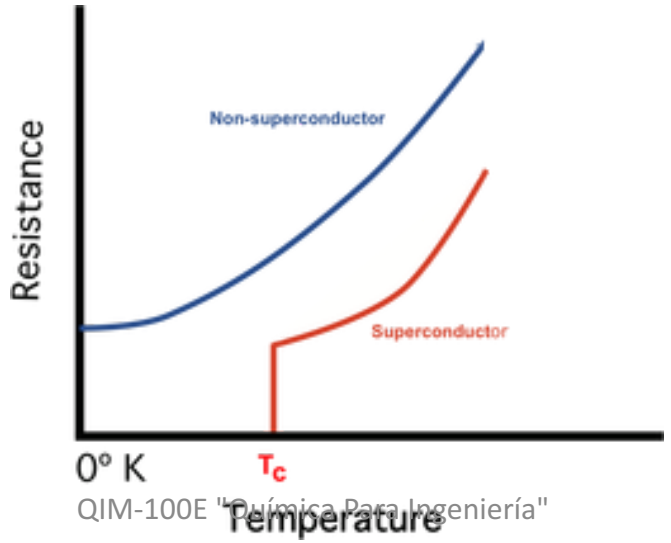
Aplicaciones de los Fullerenos: Superconductores

- La superconductividad es un fenómeno de ciertos materiales de exhibir cero resistencia eléctrica bajo cierta temperatura (con emisión de magnetismo, efecto Meissner)

- Típicamente la resistencia eléctrica de un ***conductor*** metálico (*e.g.* cobre) decrece gradualmente con la temperatura

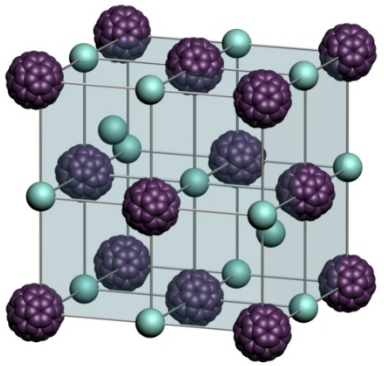
- En un ***superconductor***, la resistencia cae a cero cuando el material alcanaza la temperatura crítica (T_c)

- Una corriente eléctrica persiste indefinidamente en un alambre de espiral, sin fuente de alimentación



K_3C_{60}

- Estructura cúbica centrada en las caras (C_{60})
- Potasio llena los intersticios tetraédricos y octaédricos
- Se comporta como semiconductor bajo 18 K



Superconductivity at 18 K in potassium-doped C_{60}

A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez & A. R. Kortan

AT&T Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974-2070, USA

THE synthesis of macroscopic amounts of C_{60} and C_{70} (fullerenes)[1] has stimulated a variety of studies on their chemical and physical properties[2,3]. We recently demonstrated that C_{60} and C_{70} become conductive when doped with alkali metals[4]. Here we describe low-temperature studies of potassium-doped C_{60} both as films and bulk samples, and demonstrate that this material becomes superconducting. Superconductivity is demonstrated by microwave, resistivity and Meissner-effect measurements. Both polycrystalline powders and thin-film samples were studied. A thin film showed a resistance transition with an onset temperature of 16 K and essentially zero resistance near 5 K. Bulk samples showed a well-defined Meissner effect and magnetic-field-dependent microwave absorption beginning at 18 K. The onset of superconductivity at 18 K is the highest yet observed for a molecular superconductor.

The sensitivity to air of alkali-metal-doped fullerenes (A_xC_n) limits the choice of sample preparation and characterization techniques. To avoid sample degradation, we carried out reactions with the alkali metal vapour and C_{60} in sealed tubes either in high vacuum or under a partial pressure of helium. The C_{60} was purified by chromatography[1] of fullerite[2] and was heated at 160 °C under vacuum to remove solvents.

Small amounts of the individual fullerenes (~0.5 mg) were placed in quartz tubes with alkali metals and sealed under vacuum. These samples were subjected to a series of heat treatments and tests for superconductivity by 9-GHz microwave-loss experiments[5]. Preliminary tests indicated that only the K-doped C_{60} showed a response consistent with a superconducting transition (Fig. 1). For this reason, together with the fact that K_xC_{60} showed the highest film conductivity[1], we focused our studies on the K-doped compound.

The conductivity measurements were performed on potassium-doped films of C_{60} that were prepared in a one-piece all-glass version of the apparatus described previously[4]. This reaction vessel was sealed under a partial pressure of helium before reaction. This configuration allowed both *in situ* doping and low-temperature studies of thin films. All measurements were made in a four-terminal Van der Pauw configuration using a 3-μA a.c. current at 17 Hz. Figure 2 shows the temperature dependence of the resistivity of a 960-Å-thick K_xC_{60} film. The film was doped with potassium until the resistivity had fallen to 5×10^{-3} Ω cm. The resistivity increases by a factor of two on cooling the sample to near 20 K. Below 16 K, the resistivity starts to decrease; zero resistivity ($<10^{-4}$ of the normal state) is obtained below 5 K. The 10–90% width of the transition is 4.6 K. At 4 K we measured the lower bound to the critical current to be 40 A cm^{-2}.

A bulk polycrystalline sample of nominal composition K_3C_{60} was prepared by reaction of 29.5 mg of C_{60} with 4.8 mg potassium. The amount of potassium was controlled volumetrically by using potassium-filled pyrex capillary tubing cut to size in a dry box. The reaction was run with the C_{60} in a 5-mm fused silica tube joined to a larger tube in which the potassium-containing capillary was placed. The tube was sealed after being evacuated and refilled with 10^{-2} torr of helium to serve later as a thermal-exchange gas for low-temperature measurements. With the C_{60}-containing end of the tube at room temperature,

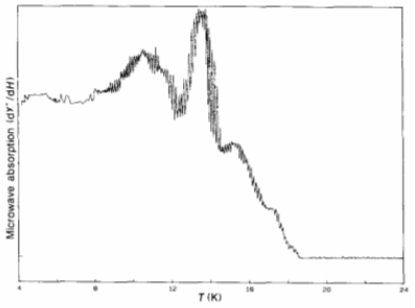


FIG. 1 Microwave loss as a function of temperature for K_xC_{60} in a static field of 20 Oe.

Material	T_C (K)	p_{ext} (mbar)
K_3C_{60}	18	0
Rb_3C_{60}	30.7	0
K_2CsC_{60}	24	0
K_2RbC_{60}	21.5	0
K_5C_{60}	8.4	0
Sr_6C_{60}	6.8	0
$(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$	29.6	0
$(NH_3)K_3C_{60}$	28	14.8

El Microchip y el Caso del Silicio

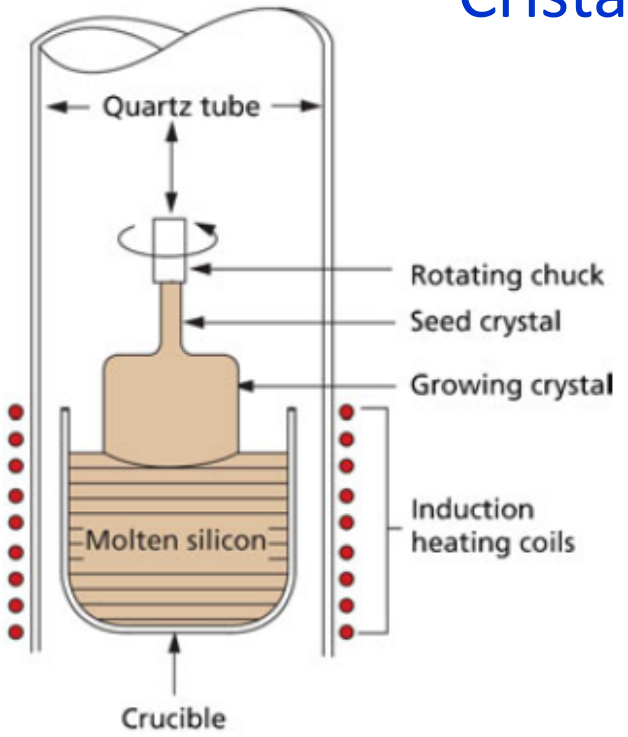
$$SiO_{2(s)} + 2\,C_{(s)} \xrightarrow{2000-2500\,^{\circ}c} Si_{(s)} + 2\,CO_{(g)}$$

$$Si_{(s)} + 3\,HCl_{(g)} \xrightarrow{300\,^{\circ}c} SiHCl_{3(g)} + H_{2(g)}$$

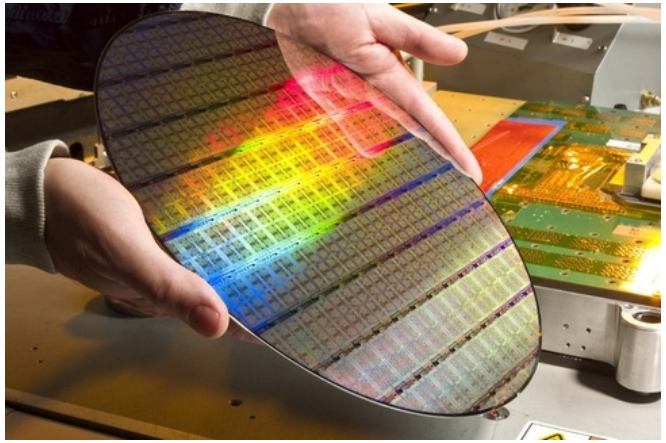
$$2\ SiHCl_{3(g)} \xrightarrow{1150\,^{\circ}c} Si_{(s)} + 2\,HCl_{(g)} + SiCl_{4(g)}$$

- Este proceso da un silicio que es 99,9999999% puro
- 1 de cada ~100 millones de átomos es una impureza
- La pureza es OK, pero estructura no lo es. Necesita ser cristalino

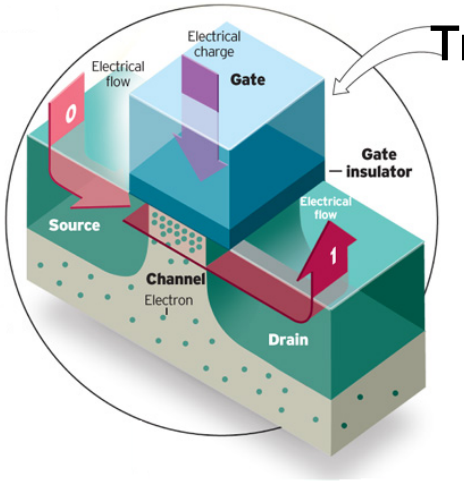
Cristal de Silicio Orientado



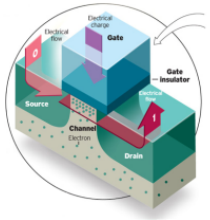


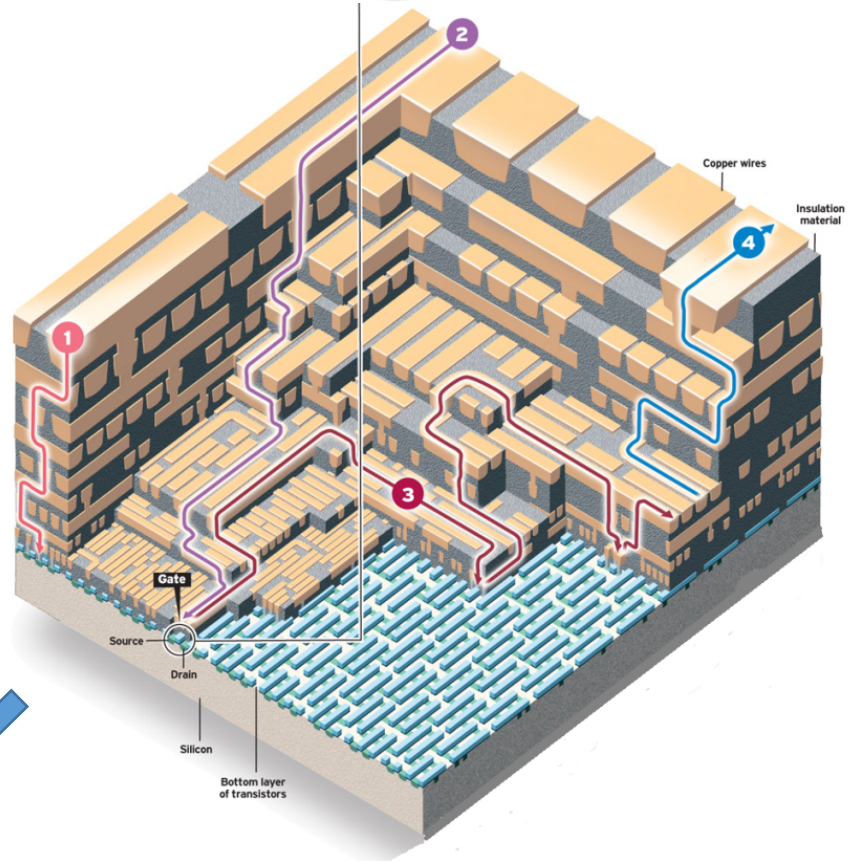


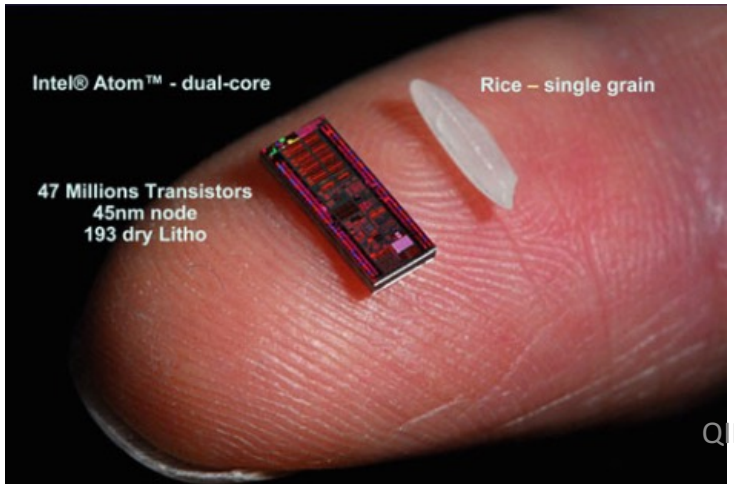
- **<u>Solo Si(100)</u>** es adecuado para la manufactura de microchips
- Microchips son ensamblados en discos de silicio de ~0.7 mm de grosor



Transistor Básico







http://blog.oregonlive.com/siliconforest/2007/11/intel.html