

ÍNDICE DE FIGURAS Y CUADROS

1. Sólidos cristalinos

1.2. Celdas unidad y redes

Figura 1.1. Celda unidad: *a)* átomos y direcciones de ejes en el Au; *b)* distancias *a*, *b* y *c* corresponden a la separación entre átomos; *c)* celda unidad del Au; *d)* la repetición de la c.u. en las tres direcciones del espacio genera la estructura cristalina

Figura 1.2. Celdas unidad de los sistemas cristalinos

Figura 1.3. Coordenadas atómicas o fraccionarias: *a)* definición; *b)* proyección de cuatro celdillas del Au (la superior izquierda, sombreada); *c)* tipos de celdas cúbicas y coordenadas

1.3. Direcciones y planos reticulares

Figura 1.4. Representación de nudos y direcciones reticulares en el espacio

Figura 1.5. Planos reticulares: *a)* planos (111) y (222) más próximos al origen; *b)* familia de planos (241); *c)* diversas familias de planos en una red cuadrada

Figura 1.6. Notación de las caras de la celdilla y de las de un tetraedro y de un octaedro

1.4. Concepto de zona y ecuación de la zona

Figura 1.7. Los tres planos pertenecen a una zona, *z*, porque sus normales, N_1 , N_2 y N_3 , se encuentran en un mismo plano

Figura 1.8. Intersecciones de ejes y planos: *a)* planos definidos por dos líneas, $[u_1 v_1 w_1]$ y $[u_2 v_2 w_2]$; p. ej., [001] y [210]; *b)* ejes de zona definidos por dos planos, $(h_1 k_1 l_1)$ y $(h_2 k_2 l_2)$; p. ej., (001) y (210)

1.5. Elementos de simetría

Figura 1.9. Relaciones de simetría en triángulos: *a)* eje ternario en uno equilátero; *b)* plano de simetría en uno isósceles

Figura 1.10. Acciones de elementos de simetría: *a)* plano *x-y* que pasa por el origen: *a)* perspectiva; *b)* proyección *x-y*; *c)* proyección *x-z*.; *d)* centro de inversión en perspectiva; *e)* ídem proyección *x-y*; *f)* ejes de rotación 6, 2 y 4; *g)* eje $\bar{2}$ orientado sobre la dirección *z*

1.6. Sólidos platónicos

Figura 1.11. Elementos de simetría en algunos sólidos platónicos

1.7. Grupos puntuales

Figura 1.12. Elementos de simetría y grupos puntuales de las celdillas de los sistemas cristalinos

1.8. Proyecciones esférica y estereográfica

Figura 1.13. Proyección esférica y notación de los polos: *a*) caras de un cubo y planos de simetría perpendiculares y oblicuos (esquemáticos en las figuras inferiores, sombreados); *b*) caras triangulares al truncar los vértices; *c*) caras rectangulares al biselar aristas

Figura 1.14. Proyección estereográfica: *a*) construcción; *b*) resultado de la proyección; *c*) polos esféricos del cristal de la Figura 1.13; *d*) polos estereográficos de dicho cristal

1.9. Representación estereográfica de los grupos puntuales

Figura 1.15. Posiciones equivalentes generadas por ejes X y \bar{X}

Figura 1.16. Posiciones equivalentes generadas por ejes X y otros elementos: *a*) ejes 2; *b*) planos m que los contienen; *c*) un plano m perpendicular; *d*) planos m que los contienen y otro perpendicular; *e*) grupos puntuales compatibles con el sistema cúbico

Cuadro 1.1. Distribución de los 32 grupos puntuales en los sistemas cristalinos

1.10. Motivo, unidad asimétrica, red: grupo espacial

Figura 1.17. Repetición periódica de un motivo y alternativas para la elección del origen

1.11. Elementos de simetría asociados con traslaciones

Figura 1.18. Ejes helicoidales $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4$ y 6_5

Figura 1.19. *a*) Acción de un plano m y otro de deslizamiento g ; *b*) plano g en una red 2D; *c*) planos de deslizamiento a, b, c y n en una red 3D

Figura 1.20. Acción de un plano de deslizamiento a : *a*) situado en $(x\ 0\ z)$; *b*) situado en $(x\ y\ 0)$

Cuadro 1.2. Planos de deslizamiento

1.12. Redes de Bravais

Figura 1.21. Tipos de redes 2D

Figura 1.22. Compatibilidad de simetría entre motivo y red: *a*) motivo cuadrado en una red rectangular; *b*) motivo rectangular en una red cuadrada.

Cuadro 1.3. Redes de Bravais de los distintos sistemas y prioridad de las direcciones de simetría

1.13. Tablas Internacionales de Cristalografía

Figura 1.23. Ejemplo de representación de un grupo espacial en las Tablas Internacionales de Cristalografía: $C2/c$

1.14. Construcción de la estructura a partir de las Tablas Internacionales

Cuadro 1.4. Posiciones atómicas del compuesto Sr_2AlTaO_6

Figura 1.24. Estructura del Sr_2AlTaO_6

2. Red recíproca y difracción

2.1. Concepto de red recíproca

Figura 2.1. Diagramas de difracción de electrones que representan la red recíproca de cristales

2.2. Construcción de la red recíproca

Figura 2.2. Construcción de una red recíproca: *a*) nudos P_{001}^* y P_{100}^* , sobre direcciones normales a los parámetros directos c y a , respectivamente; *b*) nudos P_{101}^* y P_{201}^* , sobre direcciones perpendiculares a los planos (101) y (201), respectivamente; *c*) nudo P_{102}^* y red recíproca de planos ($h0l$)

Figura 2.3. Orientación de los parámetros recíprocos: *a*) en una red ortogonal; *b*) producto escalar de \mathbf{a} por \mathbf{a}^*

2.3. Propiedades de la red recíproca y relaciones con la red directa

Figura 2.4. Espaciados interplanares: *a*) celda 2D definida por los vectores \mathbf{R}_1 y \mathbf{R}_2 y construcción de la celda 3D con el \mathbf{R}_3 ; *b*) el módulo del vector \mathbf{d}_{010}^* es igual al inverso del parámetro b

2.4. Cálculo de la distancia entre planos en los distintos sistemas

Cuadro 2.1. Relación entre los parámetros y los espaciados de la red real

2.5. Simetría de las redes recíprocas

Figura 2.5. Red recíproca de una directa I : *a*) localización de nudos de la red directa: los vectores en negro apuntan hacia los nudos centrados y los vectores en gris, hacia los vértices (celda doble); *b*) nudos recíprocos correspondientes a las proyecciones (001), (010) y (100)

Figura 2.6. Red recíproca de una directa F : *a*) vectores en negro hacia los nudos centrados y vectores en gris, hacia los vértices (celda cuádruple); *b*) nudos recíprocos correspondientes a las proyecciones ($hk0$) y ($hk1$)

2.6. Zonas de Brillouin

Figura 2.7. Construcción de la celda de Wigner-Seitz (red directa); los vectores señalan el punto medio entre nudos y las líneas, las trazas de los planos perpendiculares

Figura 2.8. Celda cúbica primitiva: *a*) directa; *b*) recíproca; *c*) primera zona de Brillouin

Figura 2.9. Celda directa *I*: *a*) celda y su correspondiente celda de Wigner-Seitz; *b*) orientaciones de los doce vectores en cuyos extremos hay planos perpendiculares a ellos que delimitan la red recíproca; *c*) red recíproca y primera zona de Brillouin

Figura 2.10. Red cúbica *F*: *a*) red directa y celda de W-S; *b*) red recíproca y primera zona de Brillouin; *c*) conexión entre zonas

2.7. Introducción a la difracción de rayos X

2.7.1. Producción de los rayos X

Figura 2.11. Esquema de la emisión de rayos X: radiaciones $K\alpha$ y $K\beta$

2.7.2. Ondas electromagnéticas

Figura 2.12. Movimiento armónico simple: *a*) construcción; *b*) diferencia de fase producida por diferencia de caminos ópticos

2.8. Difracción de rayos X: condiciones geométricas

Figura 2.13. Difusión (*scattering*) de la radiación por un átomo

2.8.1. Condición de difracción de Laue

Figura 2.14. Condición de difracción de Laue sobre planos (100) perpendiculares a alineamientos reticulares [100]

Figura 2.15. Difusión de los rayos X: *a*) conos de difracción; *b*) intersección de los tres conos en una red 3D; *c*) plano (*hkl*) y vector \mathbf{R} perpendicular al mismo; *d*) reflexión del haz incidente sobre planos (*hkl*)

2.8.2. Ley de Bragg

Figura 2.16. Reflexión por planos (*hkl*): ley de Bragg

Figura 2.17. Obtención de difractogramas de rayos X: *a*) esquema del difractómetro; *b*) difractograma del CsCl

2.8.3. Representación vectorial de la ley de Bragg: esferas de Ewald y de reflexión

Figura 2.18. Representación vectorial de la ley de Bragg

Figura 2.19. Puntos de difracción (nudos recíprocos) de un mismo cristal utilizando dos radiaciones distintas, p. ej., Cu (izquierda) y Mo (derecha)

Figura 2.20. Esfera de resolución como envolvente de las posibles esferas de reflexión

2.9. Intensidad de la radiación X difractada

2.9.1. Factor atómico de difusión

Figura 2.21. Difusión de la radiación por dos electrones de un átomo dando lugar a interferencias parcialmente destructivas

Cuadro 2.2. Ejemplos de valores del factor atómico de difusión

Figura 2.22. Variación aproximada del factor de difusión atómica en función de $\sin\theta/\lambda$

2.9.3. Ley de Friedel y grupos de Laue

Cuadro 2.3. Grupos de Laue y grupos puntuales relacionados

2.10. Factores de estructura para diferentes tipos de redes

Cuadro 2.4. Factores de estructura para diferentes tipos de redes

2.11. Extinciones debidas a elementos de simetría traslacionales

Figura 2.23. Ausencias sistemáticas de nudos recíprocos debidas a planos de deslizamiento: *a*) plano c perpendicular a y ; *b*) eje 2_1 paralelo al eje b

Cuadro 2.5. Condiciones de extinción debidas a ejes helicoidales y planos de deslizamiento

2.12. Aplicaciones de la difracción de rayos X

2.12.1. Análisis de disoluciones sólidas

Figura 2.24. Ley de Vegard: *a*) variación del parámetro reticular con la composición en una fase cúbica A_xB_y ; *b*) desplazamiento de la reflexión (012) en la disolución sólida $Al_{2-x}Cr_xO_3$ al aumentar el %Cr (de derecha a izquierda); *c*) variaciones de los parámetros a y c en la misma

2.12.2. Tamaño de cristalito (partícula)

Figura 2.25. Anchura de picos de difracción: *a*) ensanchamiento al disminuir el tamaño del cristalito, t ; *b*) cristalitos aglomerados formando partículas de tamaño T ; *c*) anchura a la altura media del pico, $B_{1/2}$; *d*) anchura a la mitad de área del pico, B_R

2.13. Difracción de neutrones

Figura 2.26. Intervalos de variación (en el interior del cilindro horizontal) de la amplitud difundida en DN con la masa atómica. Las líneas de trazos indican la variación aproximada de la amplitud de rayos X con el ángulo θ

Figura 2.27. Difractogramas esquemáticos del MnO ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$): *a*) DN a 80 K, parámetro $a = 8,85 \text{ \AA}$; *b*) DN a 293 K, parámetro $a = 4,43 \text{ \AA}$; *c*) DRX a 293 K, parámetro $a = 4,43 \text{ \AA}$

2.14. Difracción de electrones

Figura 2.28. Diagramas de difracción de electrones: *a*) monocristal; *b*) varios monocristales; *c*) polvo microcristalino y correlación con los anillos de difracción y su difractograma

Figura 2.29. Esquema de la difracción de electrones: *a*) los puntos observados representan planos de la misma zona; *b*) factores λ , θ , L y R que permiten asignar índices a las reflexiones; *c*) diagrama obtenido de una muestra policristalina (polvo); *d*) diagrama obtenido de un monocristal

Cuadro 2.6. Asignación de índices a un diagrama de DE en polvo

Figura 2.30. Espectros EDX (idealizados) de óxidos mixtos

3. Descriptiva estructural

3.1. Empaquetamientos compactos

Figura 3.1. Empaquetamientos compactos: *a*) plano compacto de esferas de igual tamaño; *b*) superposición de planos compactos en empaquetamiento hexagonal,

ABAB; *c*) superposición de planos compactos en empaquetamiento cúbico, ABCABC

Figura 3.2. Celdillas unidad de los empaquetamientos: *a*) hexagonal compacto; *b*) cúbico compacto

3.2. Estructuras de metales y aleaciones relacionadas con empaquetamientos compactos

Figura 3.3. Aleaciones Cu-Au: *a*) estructura cúbica *F* de Au y Cu; *b*) estructura de la fase Cu_3Au ordenada, cúbica; *c*) estructura de la fase CuAu ordenada, tetragonal; *d*) superestructura de CuAu de período largo, $5a$; *e*) difractogramas de los metales y de la disolución sólida CuAu desordenada; *f*) difractogramas de las fases ordenadas Cu_3Au y CuAu (reflexiones de superestructura marcadas con *)

3.3. Intersticios en los empaquetamientos compactos

Figura 3.4. Huecos alrededor de esferas de un empaquetamiento compacto: tetraédricos ($t+$ y $t-$) y octaédricos ($o+$ y $o-$)

Figura 3.5. Representación de huecos octaédricos y tetraédricos en: *a*) celda *F*; *b*) celda *H*

3.4. Tipos estructurales de compuestos derivados de un empaquetamiento cúbico compacto (ecc)

Figura 3.6. Razones de radios para la ocupación de huecos cúbicos, octaédricos y tetraédricos

3.4.1. Ocupación de huecos octaédricos

Cuadro 3.1. Relaciones de radios, r_+/r_- , para distintas geometrías de coordinación

Figura 3.7. Estructura del NaCl

Figura 3.8. Estructura del CdCl_2

3.4.2. Ocupación de huecos tetraédricos: CaF_2 , ZnS (blenda)

Figura 3.9. Estructuras de: *a*) CaF_2 ; *b*) ZnS, blenda

3.4.3. Ocupación de huecos octaédricos y tetraédricos: MgAl_2O_4 (espinela)

Figura 3.10. Estructura de la espinela, MgAl_2O_4 : *a*) proyección de los planos aniónicos y posiciones octaédricas (en $z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ y 1) y posiciones tetraédricas ocupadas (en $z = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}$ y $\frac{7}{8}$); *b*) tetraedros aislados insertados en el armazón octaédrico; *c*) cadenas de octaedros perpendiculares entre sí; *d*) fragmentos cúbicos de la estructura de dimensiones $\frac{1}{4}a$. Las esferas grandes son los aniones, las pequeñas los cationes en h.o. y las sombreadas los cationes en h.t.

3.5. Tipos estructurales de compuestos derivados de un empaquetamiento hexagonal compacto (ehc)

3.5.1. Ocupación de huecos tetraédricos (h.t.)

Figura 3.11. Ocupación de h.t. en un ehc: *a*) estructura del ZnS, wurtzita; *b*) relación entre la altura y la arista de un tetraedro

3.5.2. Ocupación de huecos octaédricos: NiAs, CdI₂, TiO₂ (rutilo), α-Al₂O₃ (corindón), FeTiO₃ (ilmenita), LiNbO₃, Al(OH)₃ (hidrargilita)

Figura 3.12. Estructura del NiAs: *a*) Representación a partir de los planos hexagonales compactos de los aniones; *b*) celda unidad tomando como referencia los planos de los cationes

Figura 3.13. Estructura del CdI₂: *a*) Representación a partir de los planos aniónicos compactos ($a = b$); *b*) y *c*) alternancia de planos catiónicos ocupados y vacantes

Figura 3.14. Estructura del TiO₂ rutilo: *a*) ocupación de h.o. en los planos *a-c*; *b*) celda unidad tetragonal (Ti en vértices y centro; *c*) conexión de octaedros en el rutilo; *d*) superestructura trirrutilo

Figura 3.15. Estructura del α-Al₂O₃, corindón: *a*) ocupación de h.o. en los planos *b-c*; *b*) secuencia de ocupación de h.o. a lo largo de la dirección *z*; *c*) esquema estructural del FeTiO₃ (ilmenita); *d*) esquema estructural del LiNbO₃

3.6. Estructuras derivadas de empaquetamientos no compactos: SrTiO₃ (perovskita)

Figura 3.16. Estructura tipo perovskita cúbica, SrTiO₃: *a*) posiciones atómicas; *b*) conexiones entre octaedros [TiO₆]; *c*) celdilla con Sr en el origen; *d*) distorsión de la estructura con inclinación de los octaedros [BO₆]

3.7. Superestructuras de perovskitas

Figura 3.17. Relaciones entre el aristotipo cúbico con: *a*) una celdilla cúbica doble; *b*) una celdilla ortorrómbica (líneas gruesas) y otra romboédrica (de trazos)

3.7.1. Orden en posiciones B

Figura 3.18. Ordenamientos de cationes: *a*) B y B[□] en perovskitas A₂BB[□]O₆; *b*) A y A[□] en perovskitas AA[□]BB[□]O₆ o AA[□]B₂O₆ (0D en “NaCl”, 1D en columnas alternadas y 2D en laminares)

Cuadro 3.2. Principales relaciones entre celdas en perovskitas A₂BB[□]O₆ con orden de cationes B y B[□] (a_c es el parámetro de la celda cúbica ideal, ABO₃)

3.8. Compuestos no estequiométricos

Figura 3.19. Clases de no estequiometría en óxidos MO

3.8.1. TiO_x

Figura 3.20. Estructuras de: *a*) TiO monoclinico; *b*) Ti_{0,8}O (= Ti₄O₅), tetragonal. Los recuadros sombreados delimitan la celdilla cúbica de referencia

3.8.2. FeO_{1-x}, wustita

Figura 3.21. Ordenamientos de vacantes catiónicas en el óxido Fe_{1-x}O: *a*) clústeres 4:1; *b*) clústeres 13:4 (de Koch-Cohen)

3.8.3. Series homólogas de trióxidos de molibdeno y de wolframio

Figura 3.22. Estructura del MoO₃: *a*) representación esquemática de las láminas en zigzag en la celda ortorrómbica (izquierda), proyecciones de los octaedros [MoO₆]

en el plano a - b (centro) y en a - c (derecha); b) otra perspectiva de las láminas y cálculo de la composición

Figura 3.23. Formación idealizada de planos CS de orientación (100)

Figura 3.24. Formación idealizada de planos CS en la serie homóloga M_nO_{2n-1} : a) vacantes de oxígeno producidas en la reducción (círculos) y desplazamientos de octaedros; b) etapa intermedia de un movimiento de bloques del tipo MO_3 para compartir vértices con los CS; c) acoplamiento de los planos CS (120) en la matriz MO_3

Figura 3.25. Ejemplos de composiciones derivadas de la presencia de planos de cizalladura cristalográfica (CS): a) $W_{11}O_{32}$ (120); b) $W_{15}O_{43}$ (130)

3.8.4. Hiperestequiometría: UO_{2+x}

Figura 3.26. Hiperestequiometría en el UO_{2+x}

3.8.5. Bronces de wolframio

Figura 3.27. Estructuras de los bronces de wolframio: a) cúbicos; b) tetragonales; c) hexagonales. Las celdillas respectivas se indican por líneas de trazos

3.8.6. Sulfuros derivados de la estructura tipo $NiAs$

Figura 3.28. Estructuras de sulfuros derivadas de $NiAs$: a) posiciones de cationes y aniones situados por encima y por debajo del plano de cationes; b) superposición de planos catiónicos completos y con vacantes en M_3S_4 (dos representaciones equivalentes); c) planos de cationes para diferentes estequiometrías y sus respectivas celdas planas; d) celdilla monoclinica del M_7S_8

3.9. Cuasicristales

Figura 3.29. Limitación del orden de ejes en figuras periódicas y condiciones geométricas de las rotaciones: a) ejemplos de polígonos que adosados no llenan el plano; b) los ejes 5 no son compatibles con la suma de traslaciones; c) giros de $\pm\alpha$ y separaciones entre nudos; d) $\cos \alpha = m/2$

Figura 3.30. Cuasicristales: a) mosaico de Penrose; b) relación áurea, φ ; c) dodecaedro pentagonal

Cuadro 3.3. Órdenes de ejes de giro compatibles con la periodicidad reticular

4. Síntesis de sólidos

4.2. Reactividad y difusión

Figura 4.1. Efectos de: a) compactación; b) disgregación y aumento de la superficie de contacto

Figura 4.2. Procesos de difusión: a) esquema del gradiente de concentraciones, C_A y C_B , a ambos lados del área A ; b) variación de ΔC con la distancia, Δx ; c) difusión de átomos de dos clases

4.3. Mecanismos de difusión

Figura 4.3. Energías de activación en procesos de difusión: a) por vacantes; b) por intersticiales

4.4. Reacciones en estado sólido

4.4.1. Método cerámico

Figura 4.4. Método cerámico: *a)* rampas de calentamiento y enfriamiento; *b)* evolución de los diagramas de DRX conforme avanza la reacción ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$)

Figura 4.5. Mecanismo de Wagner de formación del MgAl_2O_4 a partir de los óxidos binarios

4.4.2. Métodos de descomposición térmica

Figura 4.6. Descomposición térmica de: *a)* $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; *b)* $\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$; *c)* esquema de nucleación y crecimiento de núcleos; *d)* distancias de difusión entre granos de reactivos distintos y granos de un precursor

4.5. Reacciones en disolución

4.5.2. Reacciones de intercalación-inserción

Figura 4.7. Intercalación de K en grafito: *a)* localización del K (esferas) sobre ciclos C_6 del grafito (las cruces señalan posiciones no ocupadas; *b)* secuencias de ocupación de K entre láminas de C

Figura 4.8. Intercalación en disulfuros laminares, MS_2 : *a)* láminas de tipo CdI_2 ; *b)* inserción-desinserción de litio entre Li_xC y TiS_2 ; *c)* intercalación de moléculas orgánicas en TaS_2 .

Figura 4.9. Cátodos en baterías de litio: *a)* estructura del LiCoO_2 , mostrando planos alternos de cationes Li y de Co; *b)* desinserción parcial de Li entre planos de CoO_2 ; *c)* posiciones tetraédricas de Li en LiMn_2O_4

4.5.6. Método sol-gel

Figura 4.10. Formación y evolución de geles: *a)* esquema del proceso; *b)* entramados de tetraedros en TEOS que formarían SiO_2

4.7. Reacciones de transporte químico

Figura 4.11. Esquema de una reacción de transporte en fase de vapor. Las moléculas del agente de transporte (esferas grises) se desplazan hacia el sólido inicial y las del intermedio (parejas de esferas) van hacia la zona a T_2 formando cristalitos

Figura 4.12. Esquema de una lámpara halógena

4.8. Deposición química de vapor (CVD)

Figura 4.13. Esquema de un proceso de deposición laminar de dos clases de reactivos (esferas grises y oscuras) que se alternan: *a)* cámara de reacción; *b)* introducción de un componente; *c)* monocapa formada e introducción de un segundo componente; *d)* repetición del proceso con el primero; *e)* formación de una tercera capa; *f)* cuatro capas alternadas

4.9. Otros métodos de preparación de sólidos

4.9.3. Síntesis por combustión

Figura 4.14. Síntesis por combustión: autopropagación (superior) y de volumen (inferior)

4.11. Purificación de silicio: crecimiento de cristales

Figura 4.15. Métodos de crecimiento de monocristales: *a)* de Czocharlski; *b)* de zona flotante

5. Diagramas de fases

5.2. Sistemas de un componente

Figura 5.1. Diagrama de fases de un componente: *a)* del Si; *b)* del SiO₂

5.3. Sistemas de dos componentes

5.3.1. Sistema Al₂O₃ – Cr₂O₃

Figura 5.2. Diagrama de fases de dos componentes completamente miscibles: *a)* Al₂O₃ y Cr₂O₃; *b)* construcción del diagrama

5.3.2. Sistema MgO – Al₂O₃

Figura 5.3. Diagrama de fases (aproximado): *a)* del sistema ternario MgO-MgAl₂O₄-Al₂O₃ (la notación ds se refiere a disolución sólida); *b)* detalle genérico de un eutéctico

5.3.3. Sistema Fe – O (wustita)

Figura 5.4. Wustita, Fe_{1-x}O: *a)* fragmento de su diagrama de fases; *b)* variación del parámetro reticular con la deficiencia de metal, *x*

5.3.4. Transiciones magnéticas: sistema LaMnO₃-CaMnO₃

Figura 5.5. Diagrama de fases del sistema La_{1-x}Ca_xMnO₃

5.3.5. Transiciones eléctricas: sistema PbZrO₃-PbTiO₃

Figura 5.6. Diagrama de fases del sistema pseudobinario PbZrO₃-PbTiO₃

5.4. Sistemas de tres componentes

Figura 5.7. Diagramas ternarios: *a-c)* cálculo de la composición del punto P: A_{0,15}B_{0,6}C_{0,25} (sólo se indican los intervalos de composición significativos); *d)* relaciones entre el triángulo de Gibbs y la composición de un punto P situado en su interior; *e)* cálculo de la composición de una fase Z obtenida por combinación de otras dos, X e Y; *f)* regiones de estabilidad donde coexisten varias fases

Figura 5.8. Ejemplos de sustituciones: *a)* isovalentes; *b)* aliovalentes

Figura 5.9. Diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$

5.5. Transiciones de fase: aspectos termodinámicos y cinéticos

5.5.2. Aspectos cinéticos de las transiciones de fase

Figura 5.10. Gráfica del avance de la reacción en función del tiempo, asociada con un esquema de la nucleación y crecimiento de núcleos

5.6. Vidrios

Figura 5.11. Unidades tetraédricas que corresponden a: *a)* una estructura cristalina; *b)* un vidrio

Figura 5.12. Cambios de volumen asociados al proceso de enfriamiento de un material que forma un vidrio (líneas superiores) o que cristaliza (línea inferior). Abreviaturas: VER, vidrio enfriado rápidamente; VEL, vidrio enfriado lentamente; LSE, líquido subenfriado

Figura 5.13. Esquema de la disposición del entramado de sílice modificada por la incorporación de cationes

5.7. Vidrios fotocromáticos y electrocromáticos

Figura 5.14. Materiales electrocromáticos: *a)* dispositivo a $V = 0$ transparente; *b)* movimiento de iones portadores ($V \uparrow 0$) y reflexión de la mayor parte de la luz incidente

6. Conductores electrónicos

6.1. Propiedades eléctricas: conceptos generales

Cuadro 6.1. Conductividad eléctrica de diferentes materiales

6.2. Estructura electrónica: electrones "libres cuantizados"

Figura 6.1. Cuantización de la energía del electrón: *a)* longitudes de onda y energías asociadas de ondas estacionarias en un recinto 1D; *b)* variación de la energía en función de k

6.2.1. Función de densidad de estados

Figura 6.2. Densidad de estados (DOS): *a)* referida a la distribución de la energía; en el plano superior, el vector \mathbf{k}_F localiza la superficie de Fermi; *b)* referida al espacio recíproco

6.2.2. Diagramas de DOS en nanoestructuras

Figura 6.3. Distribución energética de la densidad de estados: *a)* sólido masivo (*bulk*); *b)* pared cuántica; *c)* hilo cuántico; *d)* punto cuántico

6.3. Electrones "casi libres": bandas de energía

Figura 6.4. Repetición periódica de las parábolas $E-k$: estructura de bandas

Figura 6.5. Reflexión de Bragg en una red 1D. El ángulo de reflexión es $\theta = \pi/2$

Figura 6.6. *a)* Densidad de probabilidad en una red 1D; *b)* representación de E frente a k según los modelos del electrón “libre” (parábola de puntos) y “casi libre” (trazos continuos)

6.4. Diagramas de bandas, $E-k$

Figura 6.7. Diagrama $E-k$ reducido para dos direcciones arbitrarias mostrando las bandas prohibidas y las distintas energías accesibles para un valor determinado, k_1 , del vector de onda

6.4.1. Diagramas de bandas, $E-k$. Redes 1D

Figura 6.8. Diagramas de bandas $E-k$: *a)* solapamientos de orbitales s y p ; *b)* solapamientos de orbitales d

6.4.2. Diagramas de bandas, $E-k$. Redes 2D

Figura 6.9. Localización de direcciones de simetría en una red 2D cuadrada (recuadro superior izquierdo). Solapamientos orbitales s y p en una red 2D cuadrada y diagrama de bandas (recuadro inferior izquierdo)

Figura 6.10. Esquema de formación de bandas en una red 2D del tipo K_2NiF_4 : *a)* fragmento de la estructura en el plano $x-y$ (origen enmarcado por un círculo); *b)* solapamientos entre orbitales s del metal y p de los sustituyentes (completo para enlazantes, abajo, y parcial para antienlazantes, arriba); *c)* solapamientos entre orbitales p del central y de los sustituyentes (en un cuadrante)

6.4.3. Diagramas de bandas, $E-k$. Redes 3D

Figura 6.11. Red 3D cúbica P: *a)* posiciones X, M y R en límites de la primera zona de Brillouin; *b)* diagrama de bandas de una red P (una clase de átomos)

Figura 6.12. Red 3D tipo ReO_3 : *a)* diagrama de bandas simplificado; *b)* densidad de estados; *c)* solapamientos Re-O con orbitales e_g ; *d)* ídem con orbitales t_{2g}

6.5. Modelo de Hubbard

Figura 6.13. Modelo de Hubbard: *a)* etapas de saltos electrónicos en una cadena de átomos con un orbital externo semiocupado; *b)* transición A-M al disminuir la separación, d ; *c)* esquema de la distribución de la DOS asociada a la transición A-M

6.6. Conductores, semiconductores y aislantes

Figura 6.14. Esquema de bandas en materiales: *a)* aislante o semiconductor; *b)* conductor metálico (BV incompleta); *c)* conductor metálico (BV solapa con BC); *d)* salto electrónico entre BV y BC

Figura 6.15. Variaciones de la conductividad con la temperatura en los metales, semiconductores y aislantes

Figura 6.16. Semiconductores extrínsecos basados en silicio: *a)* tipo- p , dopados con Al, con niveles aceptores próximos a la BV; *b)* tipo- n , dopados con P, con niveles dadores cerca de la BC

6.6.1. Uniones p-n: diodos, LED, celdas fotovoltaicas

Figura 6.17. Uniones p-n y diodos LED

6.6.2. Materiales termoeléctricos

Figura 6.18. Efectos termoeléctricos: a) Thomson; b) Seebeck; c) Peltier. Se supone que $T_1 < T_2$

Figura 6.19. Esquemas de los dispositivos TE: a) conexión en serie de módulos p-n; b) dispositivo Seebeck; c) dispositivo Peltier. El sentido de la corriente se indica por flechas en la cara superior. En ambos, el calor se transmite de la cara superior hacia la inferior

Figura 6.20. Estructuras simplificadas de los materiales termoeléctricos: a) $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$; b) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$

6.7. Bandas en compuestos iónicos

Figura 6.21. Modelo de formación de bandas en el MgO

6.8. Carácter iónico de los óxidos metálicos

Cuadro 6.2. Características de aniones y cationes: radios iónicos, polarizabilidad y poder polarizante

6.9. Conductividad en óxidos de metales de transición: TCC y TOM

Figura 6.22. Desdoblamiento de los orbitales d en un sistema $[\text{MO}_6]$ octaédrico según la TCC: a) conjunto e_g ; b) conjunto t_{2g} ; c) separación energética entre ambos, Δ_o

Figura 6.23. Diagrama de orbitales moleculares para una entidad $[\text{MO}_6]$ octaédrica ($M = \text{metal de transición}$) y bandas de energía en un óxido sólido con coordinación octaédrica del metal

6.9.1. Óxidos MO de metales de transición

Figura 6.24. Óxidos MO de tipo NaCl: a-c) esquemas de solapamientos orbitales; d) bandas para TiO; e) ídem para NiO

Cuadro 6.3. Valores del *gap* de energía de los óxidos MO de la primera serie de transición

Figura 6.25. Estructura del NbO. Los cubitos de fondo claro representan vacantes de O y los oscuros, vacantes de Nb

6.9.2. Óxidos AB_2O_4 de tipo espinela

Figura 6.26. Fragmento estructural en espinelas normales, AB_2O_4 : a) conexiones entre cubos $B_4\text{O}_4$ y cadenas de octaedros B entrecruzadas; b) proyección de la estructura con A en el origen, destacando cadenas de octaedros que comparten aristas; c) un plano contiguo al anterior

Figura 6.27. Caminos de conducción iónica en espinelas con iones móviles en posiciones A

6.9.3. Óxidos de tipo rutilo

Cuadro 6.4. Propiedades eléctricas de óxidos MO_2 de tipo rutilo

Figura 6.28. Estructura de tipo rutilo: *a*) solapamientos de los orbitales $t_{||}$ y orientación de ejes en el poliedro; *b*) formación de bandas (sin incluir la $\sigma^*(M-O)$); *c*) bandas en el VO_2 tetragonal; *d*) ídem monoclinico; *e*) solapamientos de orbitales $t_{||}$ entre parejas alternas de V en el monoclinico

Figura 6.29. Diagramas de bandas idealizados de los óxidos de tipo rutilo: *a*) CrO_2 ; *b*) MoO_2

6.9.4. Óxidos de tipos ReO_3 y perovskita

Figura 6.30. Óxidos de tipo ReO_3 y perovskita: *a*) solapamientos σ y $\pi(Re-O)$; *b*) esquema de bandas $\pi(Re-O)$; *c*) solapamientos σ y π en estructuras distorsionadas; *d*) distorsión de Jahn-Teller en Mn^{3+}

Cuadro 6.5. Propiedades eléctricas de óxidos mixtos de tipo perovskita

Cuadro 6.6. Distancias y ángulos de enlace y propiedades eléctricas en perovskitas

6.9.5. Óxidos superconductores de estructura relacionada con la perovskita

Figura 6.31. Modelo simplificado de interacción entre pares de Cooper: *a*) en la red cristalina; *b*) acoplamiento del par (bosón) resultante; *c*) formación del *gap* entre bandas

Figura 6.32. Efecto Meissner de levitación de un imán sobre un material superconductor

Figura 6.33. Superconductores del tipo II: *a*) diagrama de la variación del campo con la temperatura; *b*) filamentos superconductores

Figura 6.34. Magnitudes críticas que afectan al estado superconductor: *a*) temperatura T_c ; *b*) campo H_c ; *c*) región delimitada por J_c , T_c y H_c

Figura 6.35. Estructura del Ba_2CuO_4 : *a*) construcción de la celdilla a partir de tres fragmentos de perovskita **B-A-B** superpuestos; *b*) estructura del K_2NiF_4 y composición desde los planos basales $[Ni_4(\text{vértices})F_4(\text{centros de aristas})]$; *c*) proyección en *a-b* del K_2NiF_4 y su relación con las fases de Ruddlesden-Popper; *d*) celdilla del óxido Ba_2CuO_4 y de la disolución sólida $La_{2-x}Ba_xCuO_4$

Figura 6.36. Estructura del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: *a*) celda unidad para $\delta = 0$, indicándose los poliedros de coordinación y las vacantes de O (cuadrados); *b*) otra perspectiva de la celdilla que incluye los poliedros de coordinación de los dos tipos de Cu; *c*) sucesión de planos; los indicados como $[CuO_2]$ son los superconductores

7. Materiales dieléctricos

7.1. Introducción

Figura 7.1. Polarización de un material dieléctrico por un campo E : *a*) dentro de un condensador, $E = 0$; *b*) separación de cargas, $E > 0$; *c*) ordenamiento de dipolos, p , en el interior

7.2. Materiales piezoeléctricos, piroeléctricos y ferroeléctricos

Figura 7.2. Clasificación de los dieléctricos en piezo-, piro- y ferroeléctricos

7.3. Propiedades piezoeléctricas y estructura cristalina

Figura 7.3. Compresión de un tetraedro: *a)* sobre un vértice, perpendicular a una base, desplazamiento del átomo central y polarización resultante; *b)* sobre parejas de aristas opuestas

Cuadro 7.1. Clasificación de los materiales dieléctricos en función de su simetría puntual

7.5. Propiedades ferroeléctricas y estructura cristalina

Figura 7.4. Acción de un campo E y de la temperatura T en piroeléctricos: fila superior, material ferroeléctrico; fila inferior, no ferroeléctrico

Figura 7.5. Esquemas de dominios AFE: *a)* dos dominios separados por una pared de Bloch, w_B ; *b)* sucesión de dominios AFE; *c)* inversión progresiva de la polarización a través de la pared w_B .

Cuadro 7.2. Características de algunos materiales ferroeléctricos

Figura 7.6. Detalles de la polarización en perovskitas: *a)* BaTiO₃ (grupos espaciales, orientaciones de la polarización y distancias Ti–O); *b)* PbTiO₃ (el poliedro [TiO₆] enmarcado en la celdilla tetragonal de Pb, esferas claras, más grandes)

Figura 7.7. Efectos del campo eléctrico sobre la polarización: *a)* materiales dieléctricos y paraeléctricos; *b)* ciclos de histéresis en materiales FE; *c)* ciclos en materiales AFE

Figura 7.8. Estructura del PbNb₂O₆ de tipo bronce de wolframio

Figura 7.9. Estructuras de los fosfatos KPO₂(OH)₂ y NH₄PO₂(OH)₂: *a)* celda unidad; *b)* desplazamiento del P del anión tetraédrico central (**P0**) y orientación del momento dipolar local en KPO₂(OH)₂; *c)* ídem referido al NH₄PO₂(OH)₂

Figura 7.10. En el KDP: *a)* disposición de cuatro tetraedros adyacentes al central (**P0**); *b)* estructura proyectada sobre [001] y enlaces de hidrógeno (líneas de puntos gruesas). En el ADP: *c)* estructura proyectada sobre [001] y enlaces de hidrógeno (ídem); *d)* enlaces de H entre un catión NH₄⁺ y los O y OH de los cuatro tetraedros [PO₂(OH)₂] más cercanos. Se han omitido las posiciones de los cationes

7.6. Condensadores

Figura 7.11. Diagramas de histéresis y de densidad de almacenamiento de energía en: *a)* dieléctricos lineales; *b)* ferroeléctricos; *c)* ferroeléctricos relaxores; *d)* antiferroeléctricos

8. Conductores iónicos

8.1. Introducción

Figura 8.1. Tabla periódica de los elementos que intervienen como iones móviles (rayado vertical), o como sustituyentes (rayado horizontal), o como ambos (cuadrados), o como átomos centrales en poliedros que forman las estructuras (rayado inclinado) en conductores iónicos

8.2. Defectos puntuales

Figura 8.2. Defectos puntuales en sólidos: *a)* vacantes (\square) e intersticiales en una red cristalina; *b)* defectos de Frenkel (un ion en posición reticular pasa a una intersticial) y de Schottky (una pareja de iones pasa a la superficie del cristal).

Cuadro 8.1. Notación de Kröger-Vink referida a un elemento A^c_s

8.3. Conductividad iónica: energía de activación

Figura 8.3. Mecanismos de movimiento de iones: *a)* caminos de conducción en la estructura de tipo NaCl (*vacantes*); *b)* energía de activación en ausencia y en presencia de campo, superior e inferior, respectivamente; *c)* movimiento de iones Ag^+ en AgCl (*intersticiales*)

8.4. Electrolitos sólidos

Figura 8.4. Variación de la conductividad con la temperatura de algunos sólidos

8.4.1. Conductores catiónicos

Figura 8.5. Estructura del α -AgI. Los aniones I^- forman una subred cúbica centrada en el cuerpo (esferas grandes). Se indican las posiciones octaédricas (\bullet) y pseudo-tetraédricas (\blacklozenge) correspondientes a los cationes Ag^+

Figura 8.6. Esquema de la estructura de la β -alúmina. A la izquierda, los bloques de tipo espinela separados por planos (de reflexión) conductores y, a la derecha, secuencia de los planos aniónicos. Las esferas más grandes son aniones óxido y las pequeñas, cationes Na^+ .

Figura 8.7. Estructuras simplificadas de fases de tipo LISICON: *a)* $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$; *b)* $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$

Figura 8.8. Electrolitos de la serie $\text{La}_{(2/3-x)}\text{Li}_{3x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$: *a)* esquema de la estructura con distribución desordenada de cationes en posiciones A; *b)* caminos de conducción de los iones Li^+ .

8.4.2. Conductores aniónicos

Figura 8.9. Estructura del ZrO_2 : *a)* cúbica, tipo fluorita, resaltando la coordinación de un catión en sombreado; *b)* coordinación de un catión en la fase tetragonal; *c)* ídem en la fase monoclinica; *d)* desplazamiento idealizado de aniones a través de vacantes en YSZ: en los centros de los cubos están los metales, Y o Zr, y en los vértices los O (las V_{O} se indican con cuadrados, \square)

Figura 8.10. Estructura de tipo pirocloro: *a)* fragmento de 1/8 de la celdilla unidad; *b)* desplazamiento de los O hacia la vacante aniónica

8.5. Dispositivos electroquímicos

8.5.1. Celdas de combustible

Figura 8.11. Esquemas de celdas de combustible: *a)* SOFC (superior) y PCFC (inferior); *b)* mecanismo de transporte libre del protón

8.5.2. Sensores

Figura 8.12. Esquema de un sensor lambda para medir presiones parciales (actividades) de O_2

8.5.3. Baterías de ion litio

Figura 8.13. Inserción de Li y de K en grafito para los respectivos grados de inserción máximos

Figura 8.14. Valores aproximados de voltaje (respecto a Li/Li^+) frente a capacidad específica de ánodos y cátodos comunes en baterías de ion litio

Figura 8.15. Compuestos laminares catódicos: *a*) de tipo CdCl_2 (izquierda, CoO_2) y CdI_2 (derecha); *b*) estructura del MoS_2 (molibdenita), coordinación prismáticas trigonal del Mo; *c*) estructura del TiS_2 , coordinación octaédrica del Ti. En el centro de ambas se localiza un Li intercalado, en coordinación octaédrica

Figura 8.16. Estructura de la fase de Chevrel PbMo_6S_8 : *a*) dos perspectivas de la unidad Mo_6S_8 , indicando la posición tricoordinada de un S (cara puente); *b*) inserción de la unidad Mo_6S_8 en un cubo de Pb manteniendo los ejes 3 comunes; *c*) interacciones entre Mo y S de unidades Mo_6S_8 vecinas.

Figura 8.17. Estructura del LiFePO_4 de tipo olivino: *a*) planos compactos de O ($x = 0$ y $x = 0,75$), en b-c y celdilla enmarcada en líneas de trazos; *b*) tetraedros $[\text{PO}_4]$ aislados que apuntan hacia arriba y hacia abajo, alternativamente. Las posiciones octaédricas *M1* (Li) y *M2* (Fe), ocupadas en $x = 0,5$ representadas por esferas, y las vacías (pero ocupadas en $x = 0$) enmarcadas en cuadrados; *c*) distribución ideal de los octaedros *M1* y *M2* (centros en $x = 0,5$) y tetraedros $[\text{PO}_4]$; *d*) cadenas de *M1* que comparten aristas y de *M2* que solo comparten vértices (marcados con círculos).

Cuadro 8.2. Propiedades de materiales catódicos

9. Materiales magnéticos

9.1. Propiedades magnéticas: conceptos generales

9.1.1. Momentos angulares y acoplamientos

Figura 9.1. *a*) Un electrón girando en una espira circular y sobre su propio eje crea un campo magnético; *b*) composición de los vectores de los momentos orbital y de espín: $\mathbf{j} = \mathbf{l} \pm \mathbf{s}$

Figura 9.2. Términos de la configuración electrónica p^2 (con su multiplicidad)

Cuadro 9.1. Momentos magnéticos deducidos y experimentales para diversas configuraciones electrónicas

Figura 9.3. Momentos angulares S , L y J en función de la configuración electrónica d^x y f^x .

9.1.2. Clases de materiales magnéticos

Figura 9.4. Efecto del campo magnético en un medio: *a*) diamagnético; *b*) paramagnético

Figura 9.5. Variación de \mathbf{M} con \mathbf{H} en distintos sistemas: *a*) diamagnéticos; *b*) paramagnéticos; *c*) ferromagnéticos; *d*) antiferromagnéticos

Cuadro 9.2. Clases de materiales magnéticos y sus características

9.2. Sistemas diamagnéticos y paramagnéticos

Figura 9.6. Variación térmica de la susceptibilidad magnética en sistemas paramagnéticos (PM), diamagnéticos (DM) y paramagnéticos de Pauli (PM Pauli).

Figura 9.7. Paramagnetismo de Pauli: *a*) distribución simétrica de los estados energéticos de los electrones en un metal en ausencia de campo exterior; *b*) en presencia de campo, hay cambio de espín de electrones que pasan a ocupar estados de menor energía.

9.3. Sistemas ferromagnéticos

Figura 9.8. Evolución de los dominios magnéticos con el campo exterior

Figura 9.9. Materiales magnéticos: *a*) variación de χ con T en FM; *b*) variación de χ con T en AFM; *c*) variación de \mathbf{M} con \mathbf{H} en FM: ciclos de histéresis; *d*) efecto del tamaño en SPM; *e*) variación de \mathbf{M} frente a \mathbf{H} en PM (trazos) y SPM (continua); *f*) variación de H_c con el tamaño

9.4. Sistemas antiferromagnéticos

Figura 9.10. Variaciones térmicas de la inversa de la susceptibilidad magnética: *a*) ley de Curie (PM); *b*) ley de Curie-Weiss (FM); *c*) ley de Curie-Weiss (AFM)

9.5. Sistemas ferrimagnéticos

Figura 9.11. Variación de la magnetización de saturación y de la susceptibilidad recíproca para ordenamientos ferromagnéticos (FM) y ferrimagnéticos (FiM).

9.6. Orden magnético: interacciones de intercambio

9.6.1. Intercambio de Coulomb

Figura 9.12. Intercambio de Coulomb: estados triplete (arriba) y singlete (abajo)

9.6.2. Intercambio cinético o directo (I-D)

Figura 9.13. Intercambio cinético, *t*: *a*) saltos permitidos cuando se conserva el espín del electrón; *b*) I-D entre centros de poliedros que comparten aristas; *c*) ídem compartiendo caras

9.6.3. Superintercambio (S-I)

Figura 9.14. Acoplamientos AFM de superintercambio $M-O-M$ de 180° : *a*) entre orbitales t_{2g} parcialmente ocupados; *b*) entre orbitales e_g parcialmente ocupados; *c*) esquemas de posibles saltos electrónicos entre dos centros metálicos y el anión intermedio (1ª regla de G-K)

Figura 9.15. Acoplamientos de superintercambio $M-O-M$ de 90° : *a*) FM mediante un estado triplete; *b*) AFM mediante un estado singlete (2ª regla de G-K)

Figura 9.16. Interacción FM de 180° entre e_g semiocupado y e_g vacío (3ª regla de G-K)

9.6.4. Doble intercambio (D-I)

Figura 9.17. Mecanismo de doble intercambio en manganitas: *a*) solapamientos orbitales; *b*) saltos electrónicos permitidos y prohibidos (Hund)

9.7. Reglas de Goodenough-Kanamori

Figura 9.18. Reglas de G-K: acoplamientos de deslocalización y de correlación electrónica de 180° para configuraciones $d^5 - d^5$, $d^3 - d^3$ y $d^5 - d^3$

Cuadro 9.3. Resumen de interacciones magnéticas esperadas entre cationes A y B en coordinación octaédrica, en función de su configuración d^n

9.8. Propiedades magnéticas de materiales

9.8.1. Óxidos metálicos binarios MO

Figura 9.19. Orden antiferromagnético en el FeO : *a*) interacciones orbitales $e_g(Fe) - p(O) - e_g(Fe)$. Solo se representa un orbital de los oxígenos, un p_z ; para mayor claridad, no se han dibujado los p_x y p_y ; *b*) celda unidad magnética

Cuadro 9.4. Temperaturas de Néel y de Weiss de óxidos AFM

9.8.2. Óxidos de composición ABO_3 de tipo perovskita

Figura 9.20. Estructuras de perovskitas: *a*) aristotipo cúbico; *b*) deformación por inclinación de los octaedros $[BO_6]$

Cuadro 9.5. Ejemplos de perovskitas antiferromagnéticas

Figura 9.21. Esquemas de acoplamientos en las perovskitas $LaCrO_3$, $CaMnO_3$ y $LaFeO_3$

Figura 9.22. Tipos de celdas magnéticas (Wollan-Koehler)

Figura 9.23. Perovskita $LaMnO_3$: *a*) celdilla ortorrómbica por elongación de los octaedros $[MnO_6]$ en la dirección c ; *b*) ensamblaje de los octaedros $[MnO_6]$ en el plano $a-b$; *c*) ordenamiento orbital en el plano $a-b$; *d*) estructura magnética de tipo A; *e*) acoplamientos de S-I en el plano $a-b$; *f*) acoplamientos de S-I en la dirección c (se omite el desdoblamiento de J-T en los t_{2g})

9.8.3. Óxidos derivados de ABO_3 de tipo perovskita: manganitas de valencia mixta

Figura 9.24. Orden de carga entre Mn^{3+} y Mn^{4+} y orden orbital para $x = 0,5$ en la fase $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, de tipo C (Mn^{3+} círculos sombreados con un orbital e_g ; Mn^{4+} círculos de fondo claro). Se han omitido los oxígenos en ambas gráficas.

9.8.4. Magnetorresistencia en manganitas

Cuadro 9.6. Clases de materiales magnetorresistivos

Figura 9.25. Magnetorresistencia colosal en $Pr_{0,7}Ca_{0,26}Sr_{0,04}MnO_3$

9.8.5. Óxidos de tipo espinela

Figura 9.26. Estructura de tipo espinela: *a*) un cubo $[B_4O_4]$ central unido a otros dos $[B_4O_4]$ y a dos $[AO_4]$; *b*) posibles acoplamientos ferrimagnéticos $B-O-A-O-B$ (líneas dobles de trazos); *c*) esquemas de solapamientos orbitales $e(B) - p_y(O) - t(A)$; *d*) ídem de orbitales $e(B) - p_x(O) - t(A)$; *e*) interacciones magnéticas entre cationes en B: ① canje directo $t-t$ (FM); ② superintercambio de 90° $e-p(O)-e$ (FM); ③ acoplamiento $t_\pi-p(O)-e$ (AFM).

Figura 9.27. Frustración magnética en espinelas: *a)* las caras del tetraedro son polígonos magnéticamente frustrados; *b)* distribución en el espacio de los tetraedros [B_4] (de tipo pirocloro) y orientaciones de los momentos magnéticos en $ZnCr_2O_4$, vidrio de espín; *c)* ídem en $CdCr_2O_4$, AFM

Figura 9.28. Estructura magnética del Co_3O_4 referida a las posiciones tetraédricas ocupadas por iones Co^{2+} de alto espín. Se representa $\frac{1}{4}$ de la celdilla cristalográfica, con un A en el origen

Figura 9.29. Estructura magnética del α - Fe_2O_3 (hematites). Cuando se acoplan los momentos inclinados opuestos la resultante es FM.

9.8.6. Ferritas hexagonales: hexaferritas

Figura 9.30. Estructura de la M-hexaferrita $BaFe_{12}O_{19}$: *a)* secuencia de planos, coordinación de cationes ($4f_1$ tetraédricas, $2a$, $4f_2$ y $12k$ octaédricas, $2b$ bipiramidal-trigonalas) y orden magnético; *b)* comparación de planos intermedios entre β -alúmina ($NaAl_{11}O_{17}$) y magnetoplumbita ($PbFe_{12}O_{19}$); los círculos rayados en esta última localizan los cationes $2b$ de n.c. = 5

9.8.7. Óxidos de tipo granate: ferritas

Figura 9.31. Ferritas de tipo granate: *a)* poliedros de coordinación; *b)* fragmento de la celdilla donde se han omitido los aniones; *c)* interacciones magnéticas $a-d$ (enmarcadas) que se acoplan con las c

10. Materiales ópticos

10.2. Materiales luminiscentes: fluorescencia y fosforescencia

Figura 10.1. Diagramas de absorción y emisión de energía en materiales fluorescentes y fosforescentes

Figura 10.2. Mecanismo de emisión de un fosforo: *a)* activador (\mathbf{A}) y sensibilizador (\mathbf{S}); *b)* efecto del campo del cristal en un ion de transición interna

10.3. Láseres de estado sólido

Figura 10.3. Láseres de estado sólido: *a)* esquema del láser de rubí; *b)* transiciones en un láser de rubí; *c)* transiciones en un láser Nd:YAG

10.4. Fosforos basados en matrices M_2O_3

Figura 10.4. Estructura de fosforos: *a)* tipo bixbyita; *b)* tipo β - Ga_2O_3

10.5. Materiales con respuesta óptica no lineal y electro-ópticos

Figura 10.5. Materiales de óptica no lineal: *a)* variación de la frecuencia; *b)* curvatura de la radiación

10.6. Fibras ópticas

Figura 10.6. Fibras ópticas: *a)* esquema del montaje coaxial del núcleo, revestimiento y funda; *b)* ley de Snell de refracción; *c)* refracción interna total de rayos luminosos a lo largo de la fibra; *d)* apertura numérica

11. Materiales híbridos

11.2. Preparación de híbridos laminares (2D)

Figura 11.1. Esquema de síntesis de híbridos laminares

11.3. Derivados del grafito: grafeno

Figura 11.2. Estructuras del grafito: *a*) base de la celda plana hexágono y distancias interatómicas; *b*) superposición de las láminas consecutivas (AB, AC y ABC); *c*) alótropos hexagonal y romboédrico. Se ha sombreado una cara de la celdilla en cada caso.

Figura 11.3. Óxido de grafito (OG): *a*) Estructura simplificada del OG; *b*) reducción del OG con N_2H_4 y formación de un híbrido con sal de diazonio

11.4. Derivados de sustratos 2D “multicapas”

11.4.1. Sulfuros 2D: MoS_2 y TiS_2

Figura 11.4. Diagrama de bandas simplificado de TiS_2 y MoS_2 .

Figura 11.5. *Composites* híbridos derivados del MoS_2 : *a*) con PEO paralelo a las láminas; *b*) con decilamina perpendicular a las láminas. En los *composites* la coordinación del Mo pasa a ser octaédrica 1T; no obstante, en el dibujo se ha mantenido la prismática 2H de la fase precursora

11.4.2. Hidróxidos dobles laminares

Figura 11.6. Estructura de un hidróxido doble laminar (HDL)

11.4.3. Óxidos laminares de tipo perovskita

Figura 11.7. Relación entre la estructura de tipo perovskita (3D) y dos laminares (2D) derivadas: *a*) corte según [100], de composición $A_{m+1}B_mO_{3m+1}$; *b*) corte según [110], de composición $A_mB_mO_{3m+2}$ (en ambos casos, $m = 2$).

Figura 11.8. Estructuras de perovskitas laminares (con $m = 3$): *a*) fases de Dion-Jacobson, $M[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$; *b*) fases de Ruddlesden-Popper, $M_2[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$; *c*) aminas, $CH_3(CH_2)_nNH_2$, insertadas sobre la dirección *c* (círculos en la imagen superior)

Figura 11.9. Modelos de perovskitas híbridas laminares $M_2[A_{m-1}B_mX_{3m+2}]$, derivadas de seccionar según [110]: *a*) $m = 1$; *b*) $m = 2$. Las especies insertadas serían derivadas de alquilamonio.

11.4.4. Óxidos laminares de vanadio

Figura 11.10. Estructura del α - V_2O_5 : *a*) fase precursora de tipo ReO_3 y cizalladura cristalográfica (CS) sobre [110]; *b*) disposición de los poliedros $[VO_5]$ donde las figuras sólidas indican pirámides que apuntan hacia arriba y las diagonales de puntos serían pirámides que apuntan hacia abajo (los recuadros de trazos marcan los límites de las celdas respectivas); *c*) esquema de la superposición de los poliedros $[VO_5]$ sobre *c*; *d*) distancias (en pm) del entorno de coordinación del V

11.4.5. Fosfatos laminares

Figura 11.11. Estructura del fosfato de vanadilo dihidrato, $(VO)PO_4 \cdot 2H_2O$: *a*) proyección sobre [001]; *b*) perspectiva lateral, donde los vértices de los poliedros son O y las esferas moléculas de H_2O

Figura 11.12. Estructuras de dos fosfatos de vanadilo anhidros: *a*) α - $(VO)PO_4$, en el plano *a-b*; *b*) $(VO)_2P_2O_7$, en el plano *b-c*; *c*) superposición de los dímeros $[V_2O_8]$ sobre la dirección en la que también se orientan los aniones $[P_2O_7]$

11.5. Derivados de sustratos microporosos 3D: zeolitas, aluminofosfatos (AIPO) y relacionados

Figura 11.13. Esquemas de selectividad de forma en procesos catalizados por zeolitas: *a*) selectividad de reactivos; *b*) selectividad de productos; *c*) selectividad de estados de transición

Figura 11.14. Aumento de la difusión de especies mediante aglomeración de cristales de zeolita y que forman un *composite*

Figura 11.15. Unidades de construcción en zeolitas y zeotipos: *a*) unidades secundarias de construcción (*SBU*) por ensamblaje de unidades primarias, tetraédricas, con conexiones (4;2); *b*) truncamiento del octaedro visto en el plano y en el espacio, formando la caja sodalita; en el límite del truncamiento se forma un cuboctaedro (las caras hexagonales se reducen a triangulares)

Figura 11.16. Ensamblaje de unidades primarias cuadradas y hexagonales en algunas zeolitas: *a*) Linde A (4, 6, 8, 4-4, 6-2), *b*) sodalita (4, 6, 6-2); *c*) faujasita (4, 6, 6-6, 6-2)

Figura 11.17. Esquemas de las estructuras: *a*) AIPO-5 (zeotipo AFI); *b*) VPI-5, AIPO-8; *c*) AIPO-5 (tipo tridimita); *d*) AIPO-18, SAPO-34 y MeAPO-47 (zeotipo chabazita, CHA)

Figura 11.18. Evolución de la dimensionalidad del sustrato en sólidos microporosos: *a*) armazón 3D en cuyo interior se encuentran las moléculas directoras de la estructura, “plantillas”; *b*) armazón 2D; *c*) armazón 2D sustentado por moléculas injertadas; *d*) cadenas 1D del sustrato unidas mediante moléculas injertadas por ambos extremos (arriba) y clústeres 0D del sustrato unidos por ligandos (abajo), en cuyo interior pueden situarse otras especies voluminosas.

11.6. Derivados de sustratos 2D (filosilicatos)

Figura 11.19. Estructuras de silicatos con aniones discretos: *a*) zircón, $ZrSiO_4$; *b*) berilio, $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$

Figura 11.20. Silicatos fibrosos: *a*) cadenas de piroxenos; *b*) dobles cadenas de anfíboles

Figura 11.21. Silicatos laminares: *a*) compartición de vértices basales y composición de las láminas $[Si_2O_5] \square [Si_4O_{10}]$; *b*) localización de aniones OH^- en el plano de O apicales, $[Si_2O_5(OH)]^{3-}$; *c*) plano de cationes M que compensan la carga de las dos láminas aniónicas que se orientan simétricamente (tres perspectivas)

Figura 11.22. Derivados de la pirofilita: *a*) esquema de la mica moscovita, $K\{Al_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2\}$; los triángulos representan las posiciones de Si en que se sitúan Al en coordinación tetraédrica; las esferas grandes entre láminas, los iones K^+ ; *b*) montmorillonita, $K_{0,33}\{(Al_{1,67}Mg_{0,33})[Si_4O_{10}](OH)_2\} \cdot nH_2O$; *c*) caolinita,

$\{\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8\}$; las líneas verticales de trazos representan enlaces de hidrógeno entre láminas

Figura 11.23. Esquemas de las estructuras de las arcillas fibrosas: paligorskita, $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (izquierda), y sepiolita $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, (derecha)