



Defeitos cristalinos e geminção

GMG 106 – Cristalografia
Fundamental

Defeitos

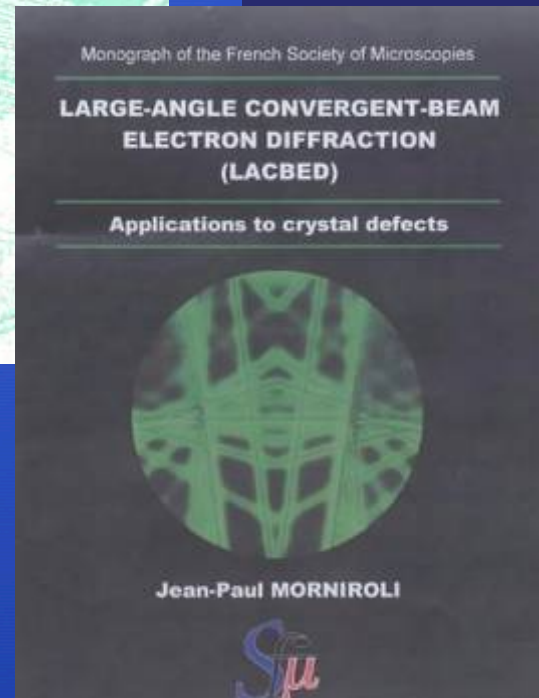
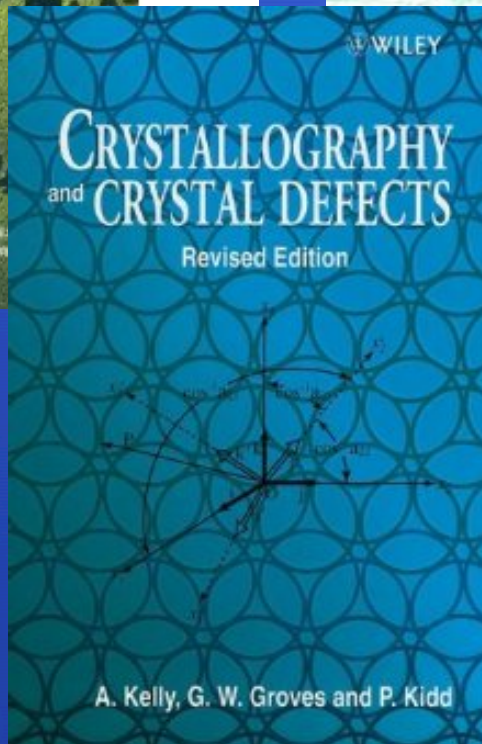
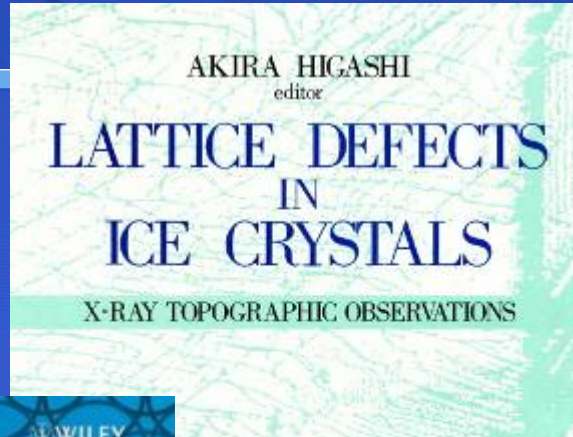
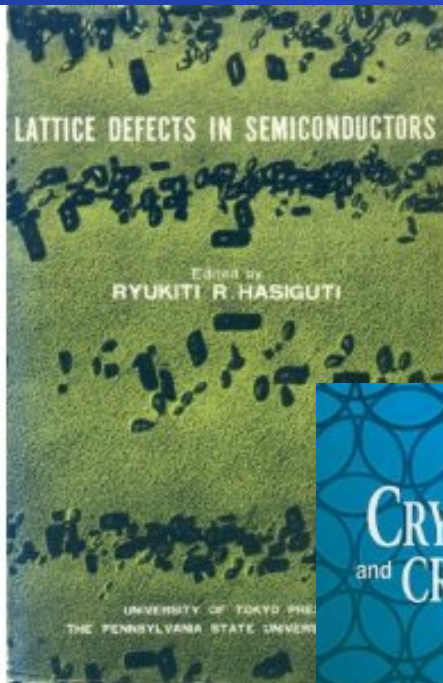
- Todo cristal natural ou sintético possui 1 ppb de defeitos
- Defeitos nem sempre são mal-vistos, podem definir propriedades
- Podem ser simplificados como imperfeições no padrão de repetição do retículo

It has been my experience that folks who have no vices have very few virtues (A. Lincoln)

Propriedades f (defeitos)

- Condutividade em alguns semicondutores é devida à presença de pequenas quantidades de impurezas;
- A cor e luminescência de muitos cristais é devida a imperfeições no retículo;
- A difusão de átomos através do retículo pode ser acelerada pelos defeitos existentes;
- As deformações nas rochas crustais e do manto se dão através da nucleação e propagação de defeitos do retículo;

Importância

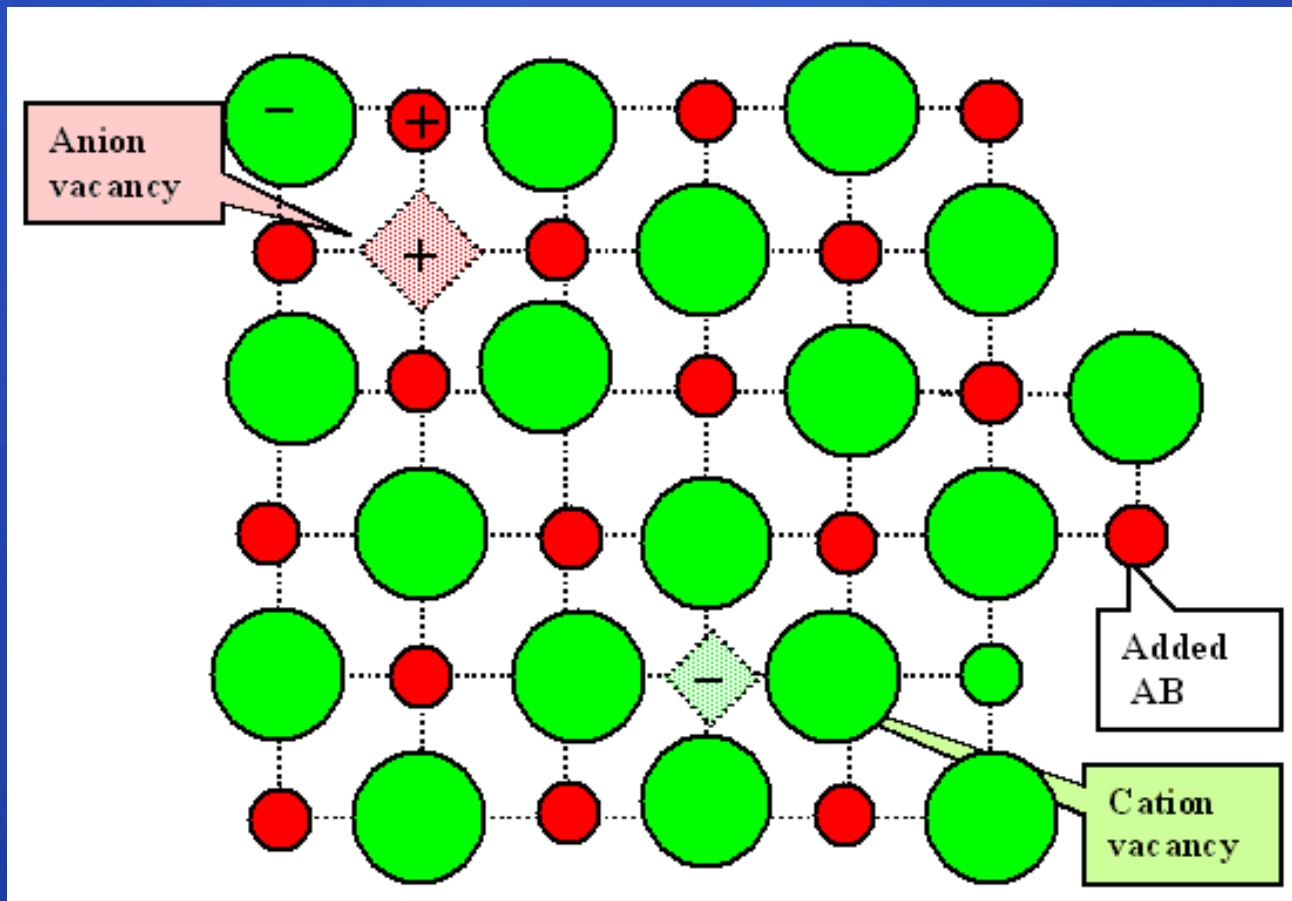


Escala (classificação) dos defeitos

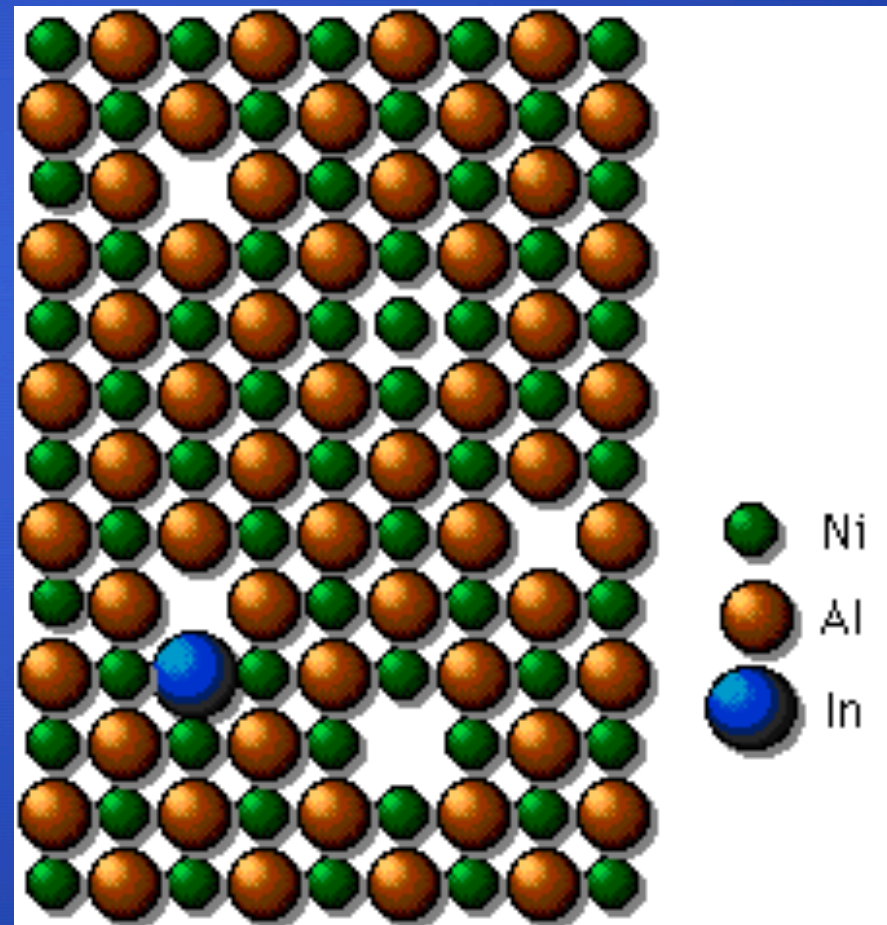
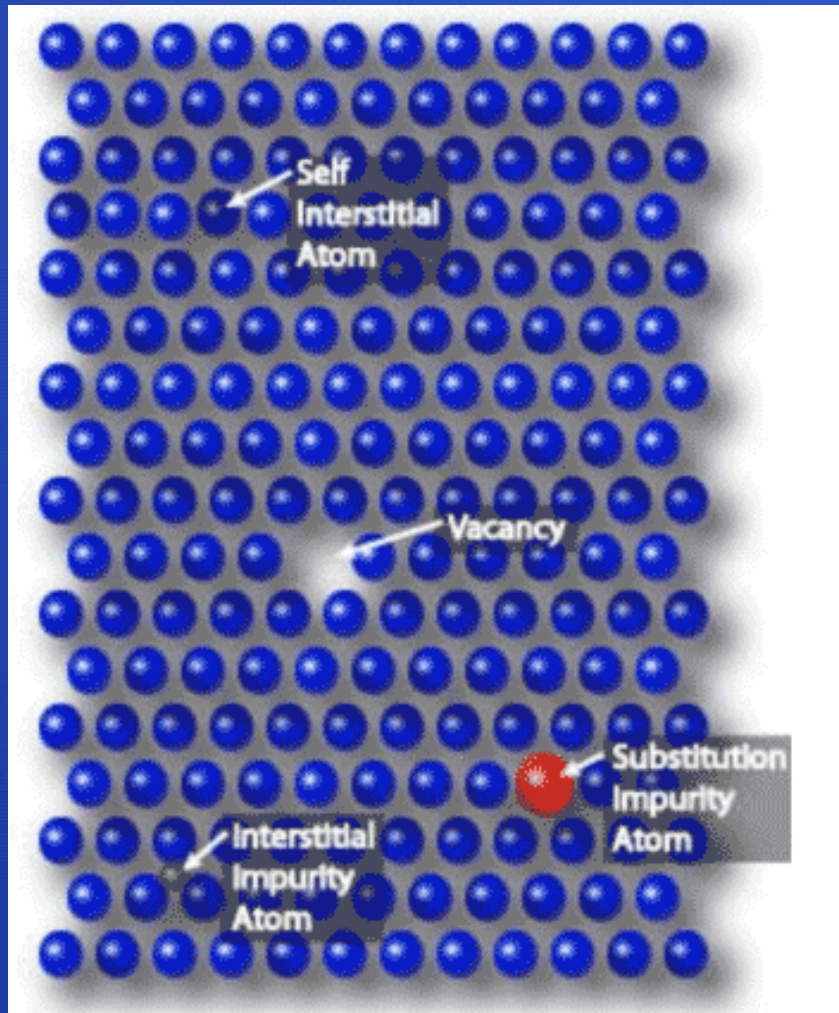
- Pontuais ("zero D"): circunscritos à vizinhança de determinados átomos ou de maneira generalizada, afetando grandes porções do retículo cristalino (mosaicos cristalinos).
- Defeitos lineares (discordâncias 1D): em cunha, helicoidais;
- Defeitos planares (2D): mosaicos cristalinos

Defeito pontual

- Defeito pontual: vacância (Schottky); balanço de carga mantido

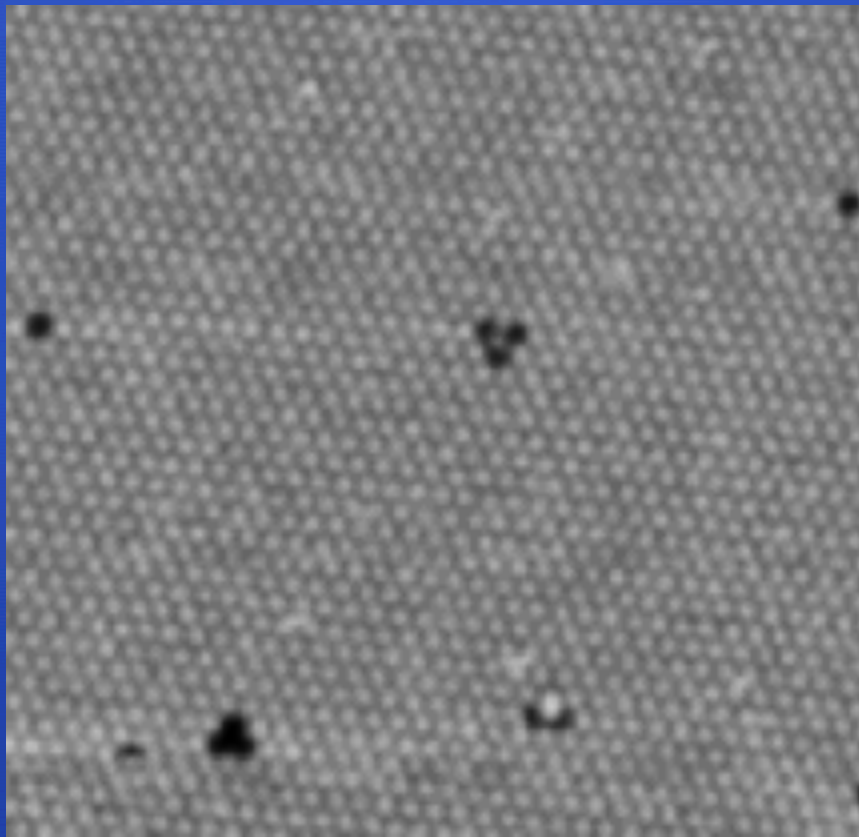


Defeitos pontuais: modelos



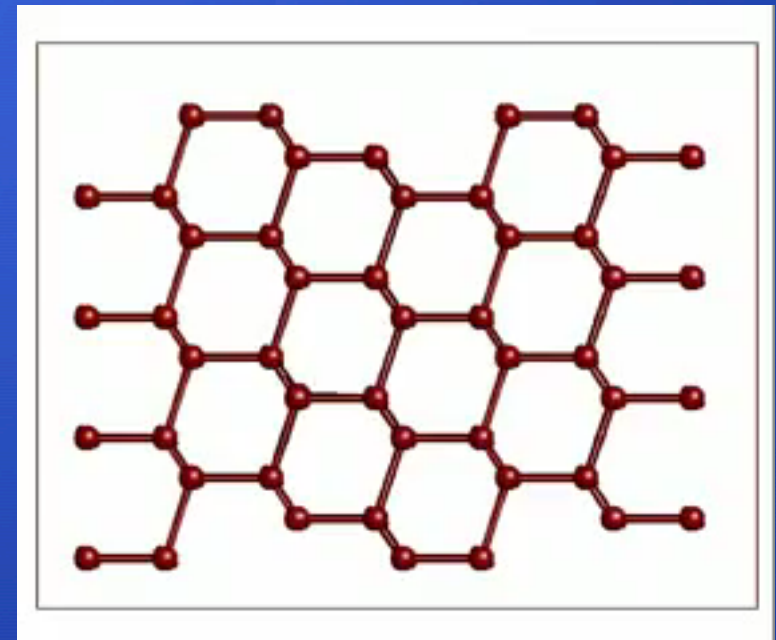
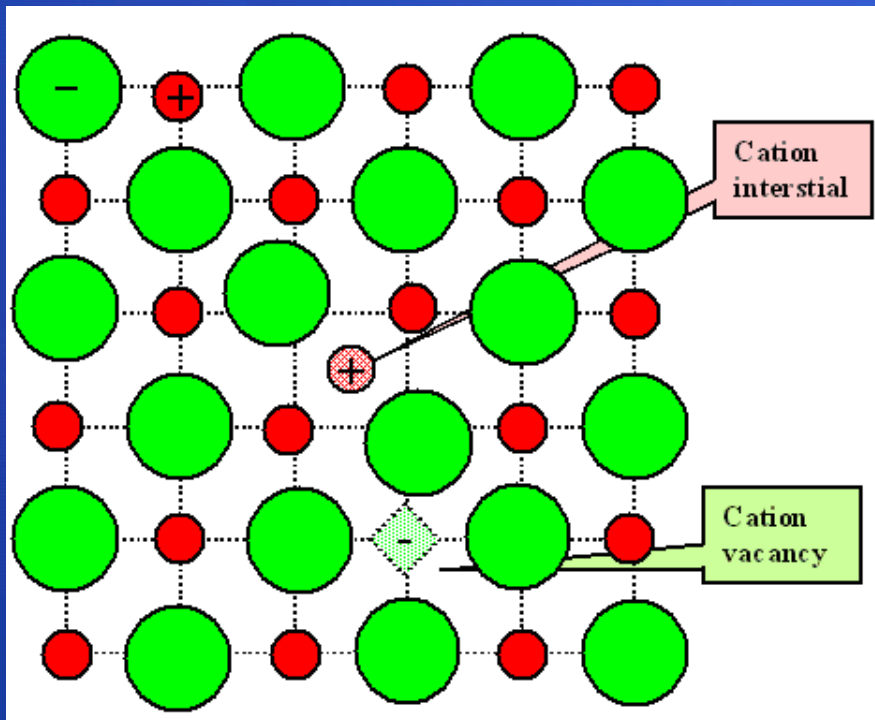
Defeitos pontuais

- Defeitos diversos em um retículo cristalino metálico real: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução



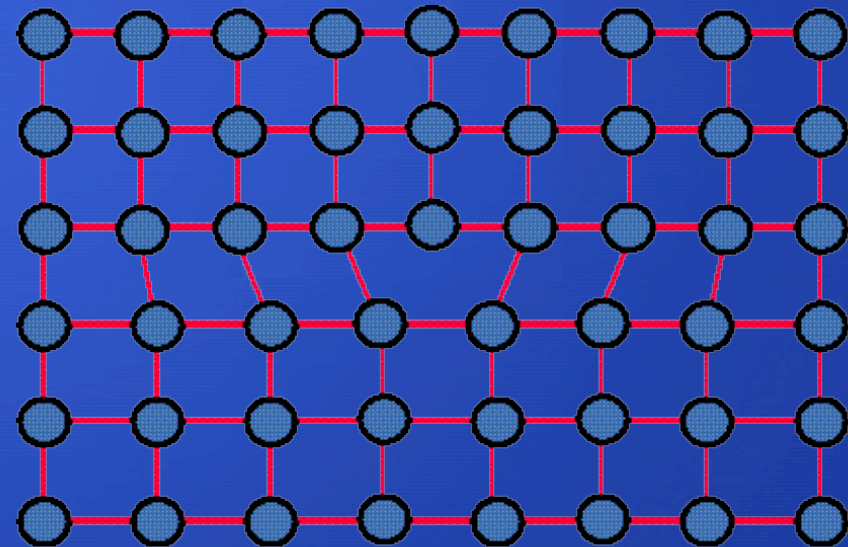
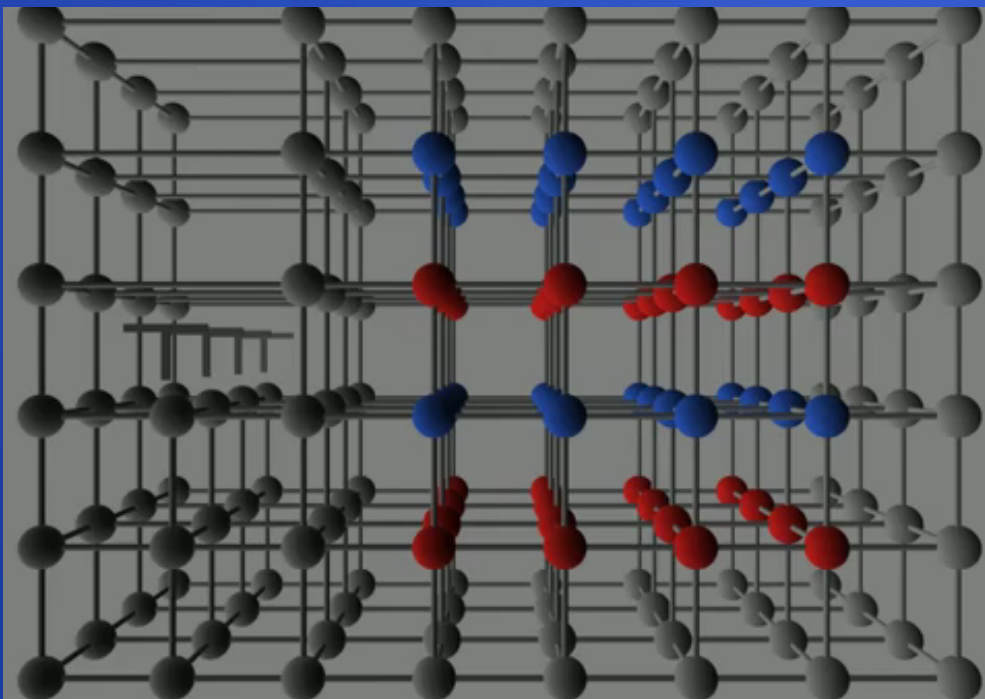
Defeitos pontuais

- Frenkel: íon quebra a regularidade do retículo ao se colocar em um interstício



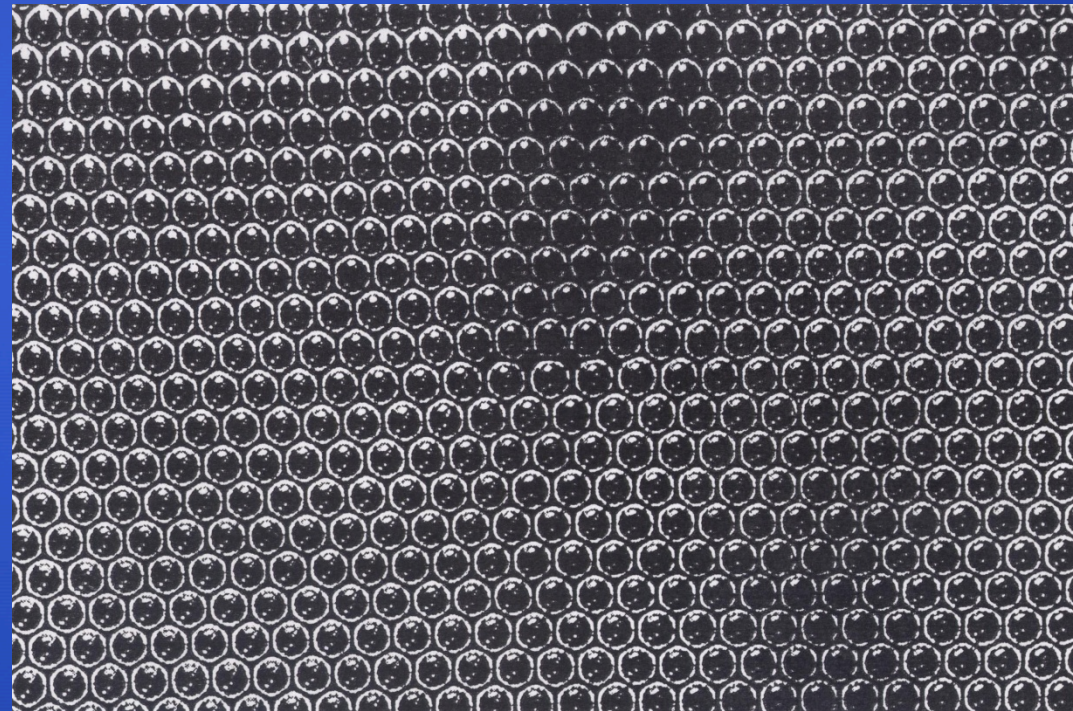
Defeitos em linha

- Defeito em linha: cunha



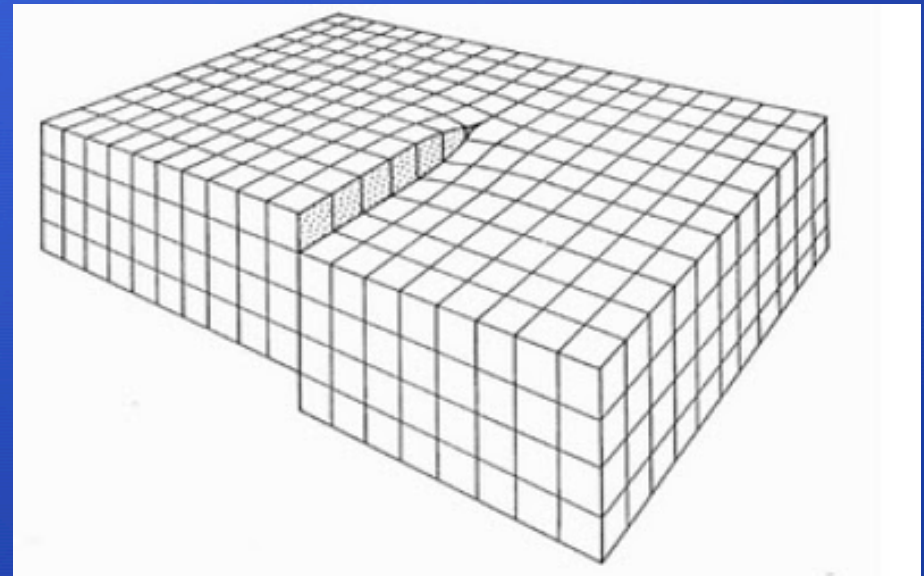
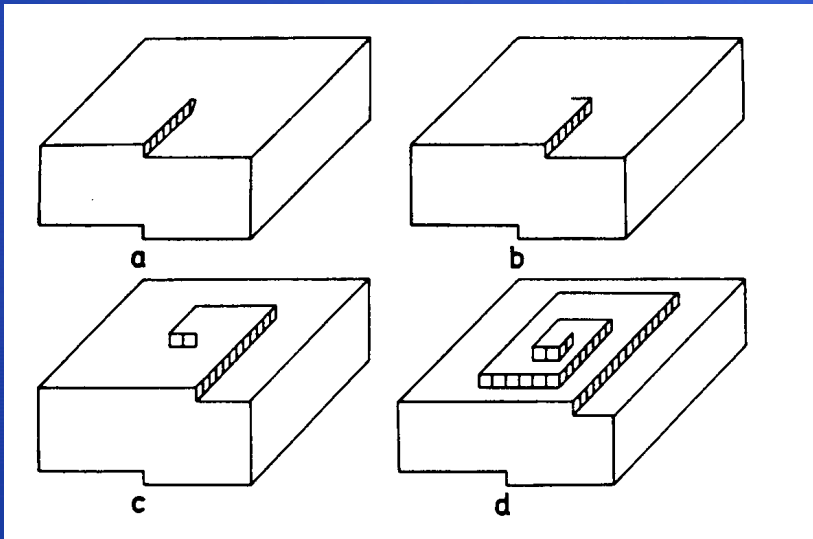
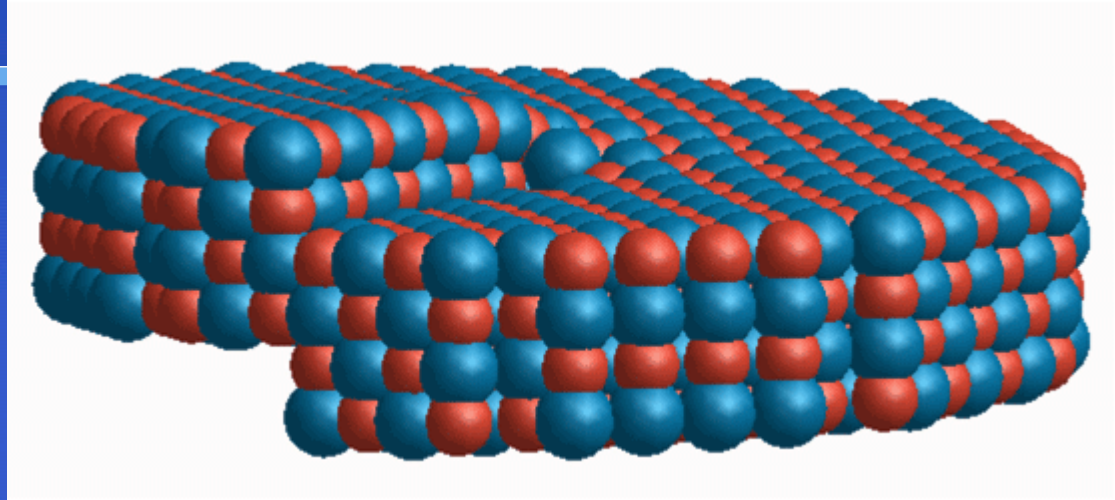
Defeito em linha

- Deslocamentos são responsáveis, p.e., pela maleabilidade dos metais
- Podem ser visto como uma linha parcial adicional à estrutura
- De longe parece normal...



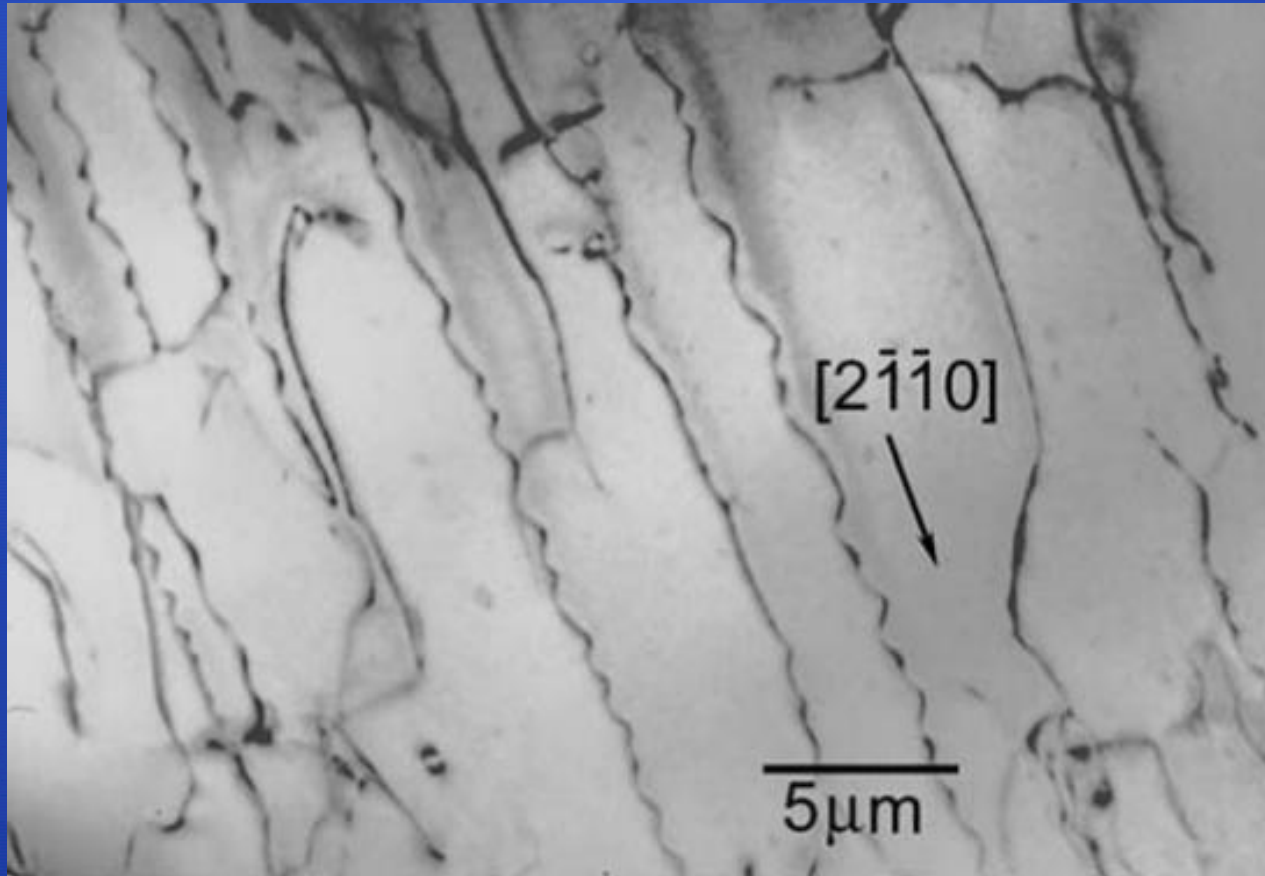
Defeitos em linha

- Tipo helicoidal



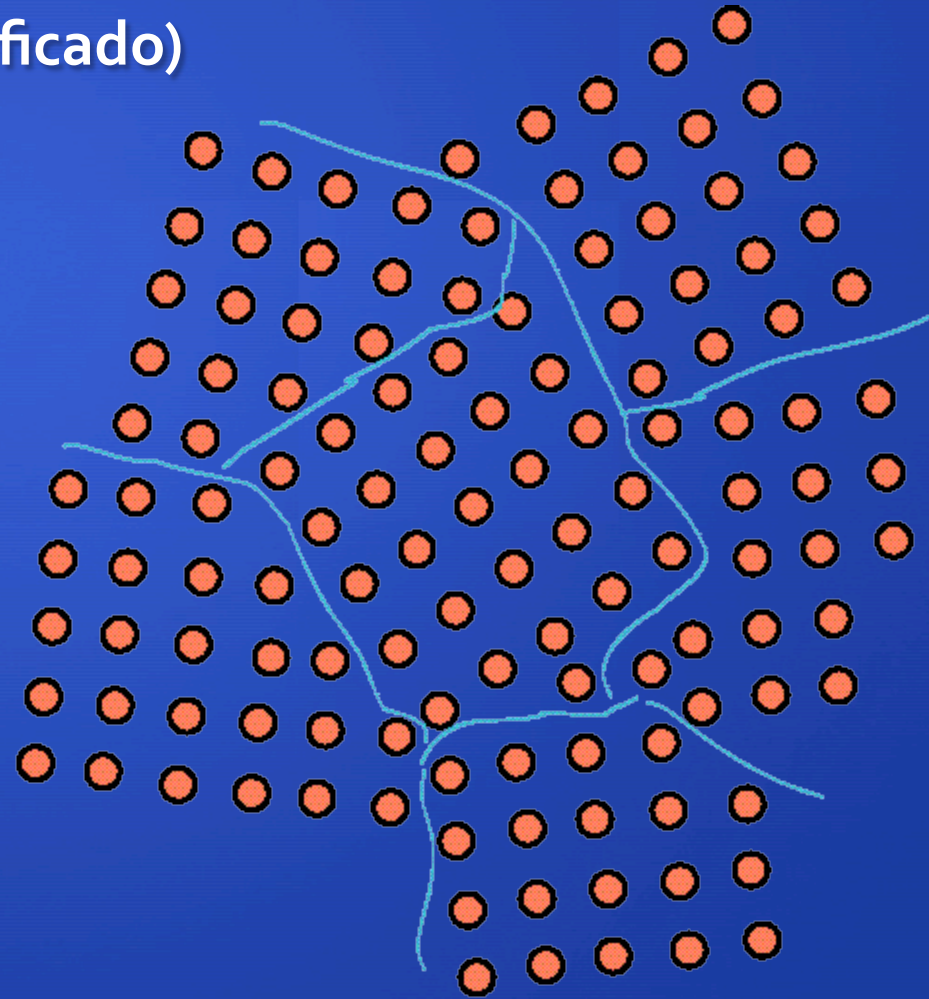
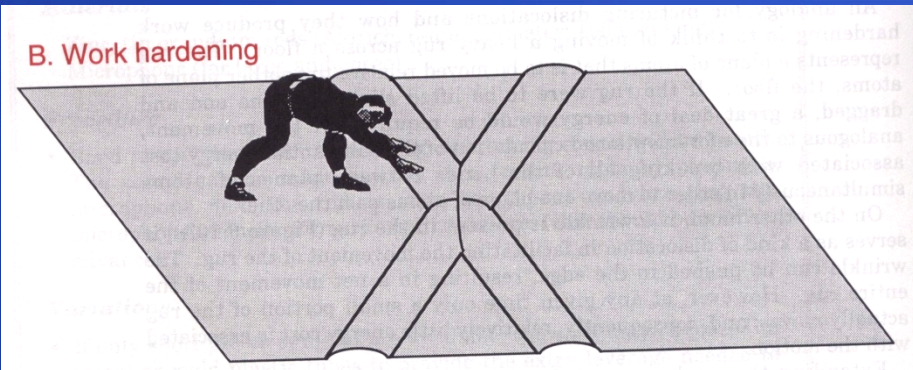
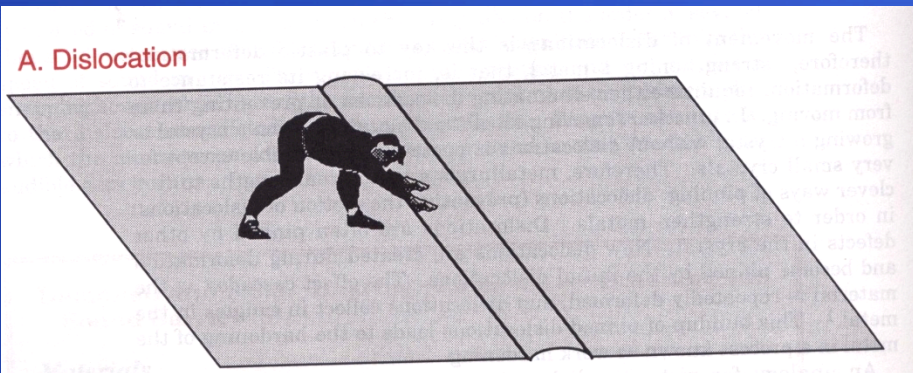
Deslocamento helicoidal

- Deslocamentos helicoidais em calcita deformada – imagem MET



Defeito planar

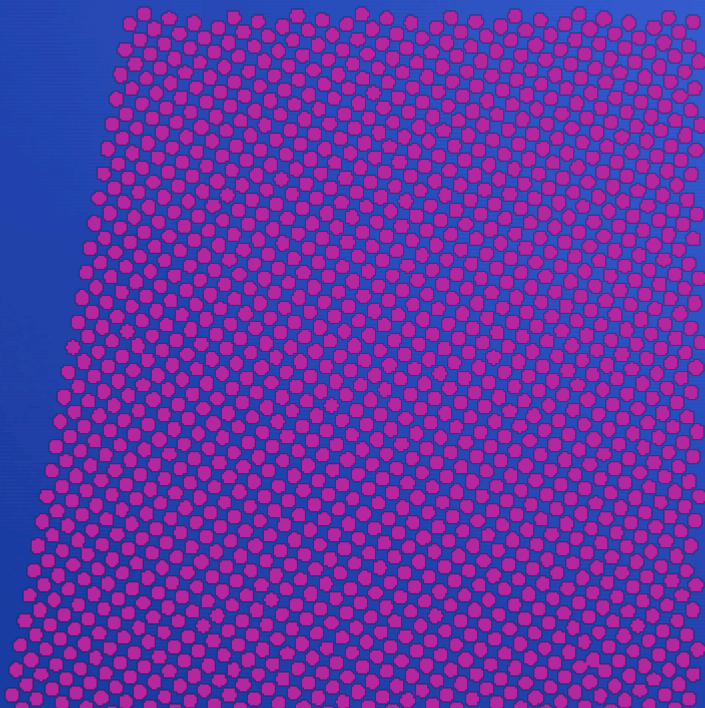
- Em mosaico (esquema simplificado)



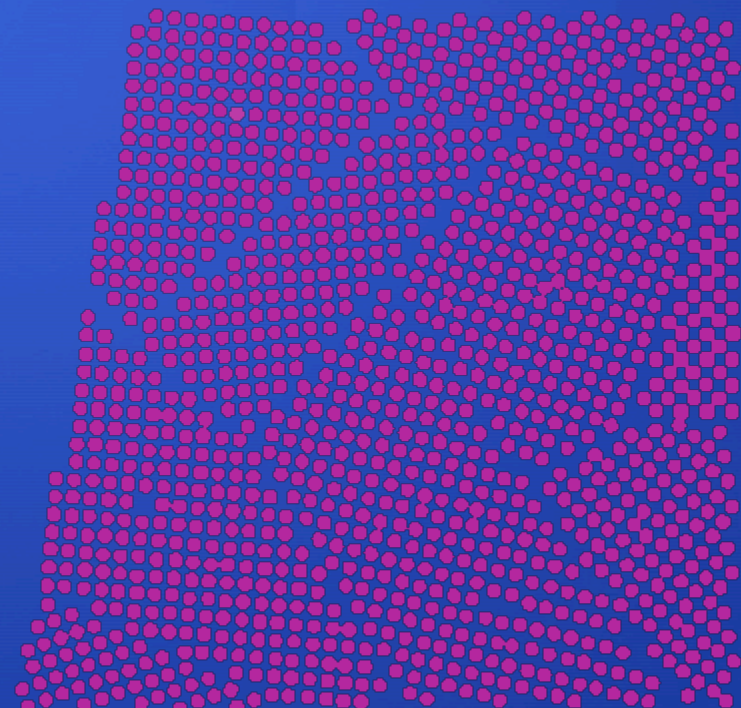
Defeito planar

- Em mosaico , pode ser considerado como defeitos pontuais adicionais

Retículo ideal



Retículo em mosaico



Importância dos defeitos estruturais

Propriedades resultantes

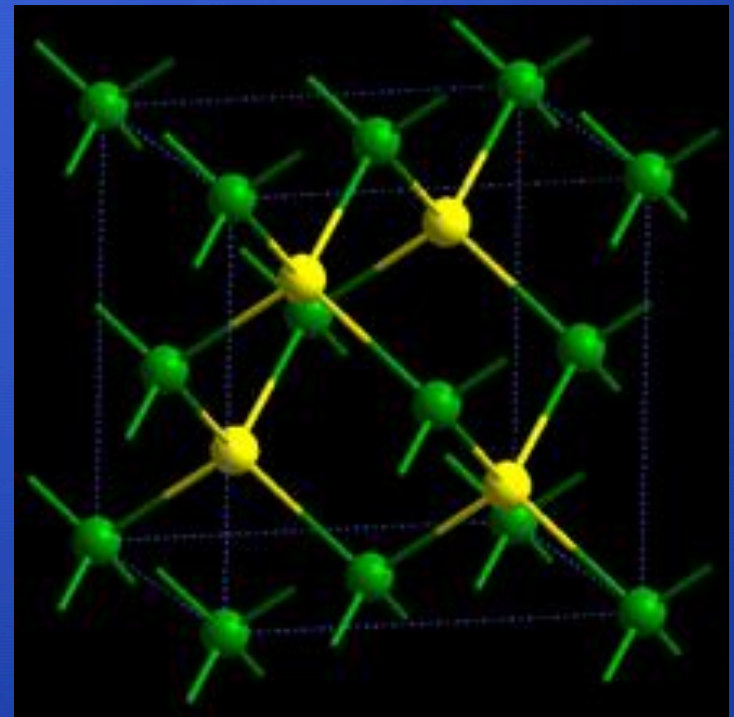
Impurezas vs Dopantes

- Impurezas: elementos presentes na estrutura que não são parte da fórmula do composto
- Dopantes: impurezas intencionalmente adicionadas aos cristais (podem ser isovalentes ou heterovalentes, nesse caso originando defeito por vacância)

Ambos podem ser considerados defeitos!

Exemplos

- N em diamante – “dopante”, com configuração eletrônica diferente do C – só pode substituir C em pequenas proporções (< 0,1%) – confere cores do amarelo ao castanho.

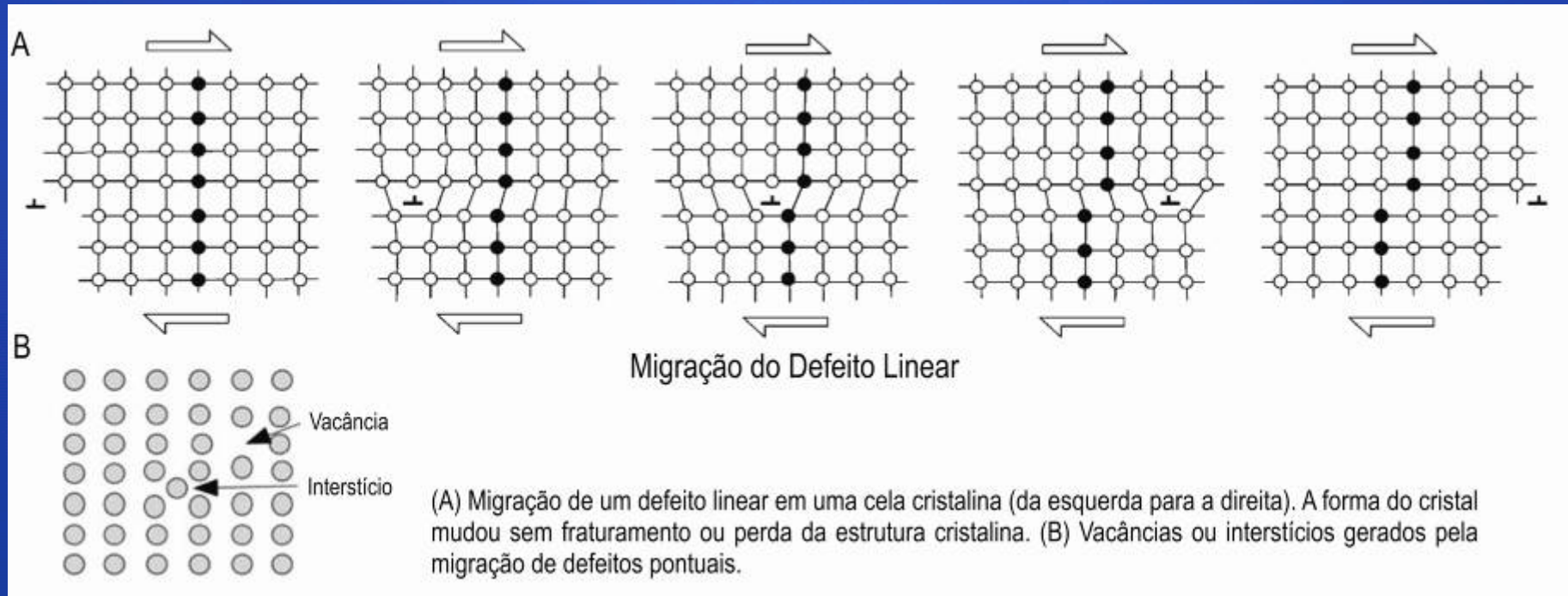


Centros de cor

- Elétron é apreendido em posição de ânion vacante
- Pode ser e^- extraído de metal alcalino
- Níveis de energia disponíveis para o elétron na vacância por exposição à luz comum
- Roxo do KCl, ametista, quartzo fumê, todos gerados por centros de cor

Importância para estrutural e química intracristalina

- Defeitos cristalinos: importância nas deformações intracristalinas (creep) e na difusão de elementos pelo retículo

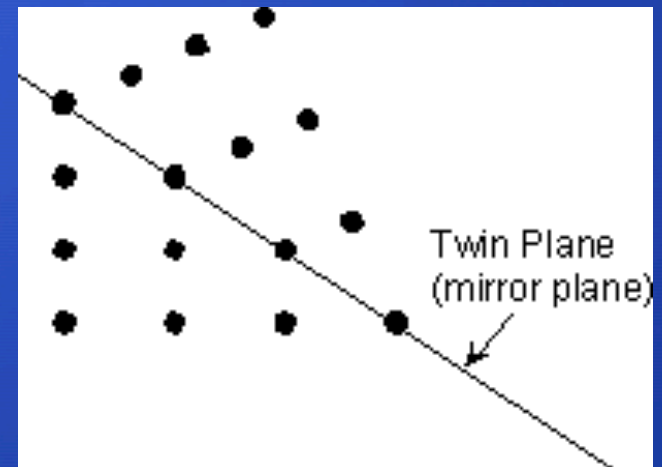
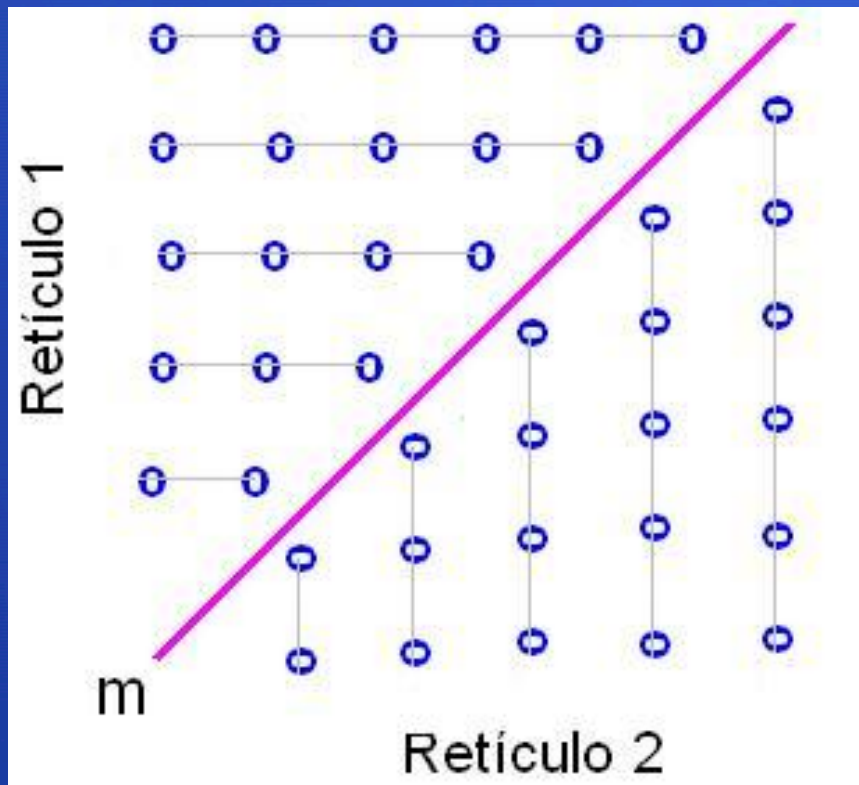


E quando o defeito demanda muita energia para ser mantido?

- Geminação: ocorre quando o intercrescimento de indivíduos de mesma espécie cristalina se dá segundo um padrão cristalográfico definido, repetitivo para exemplares de uma mesma associação ou de procedências diversas.
- Na geminação, o retículo cristalino de um indivíduo relaciona-se ao retículo cristalino do outro através de uma operação de simetria que não estava presente nos retículos originais. Os elementos de simetria mais freqüentes nas geminações são: plano de simetria (m), centro de simetria (i), eixo próprio 2 ou, mais raramente, eixos próprios 3, 4 ou 6.
- Para reconhecer um padrão de geminação é necessário observá-lo em vários conjuntos de indivíduos de uma associação.

Geminação

- Relação entre os retículos cristalinos de dois cristais geminados:



Tipos de geminados

- Geminados primários: desenvolvem-se durante o crescimento cristalino, em consequência de acidentes de nucleação (átomos ou grupos de átomos em sítios incorretos). A maioria das geminações se forma desta maneira.
- Exemplos:
- geminação cíclica da aragonita,
- geminação de Carlsbad em feldspatos,
- “cruz de ferro” da pirita,
- geminação polissintética da albita.

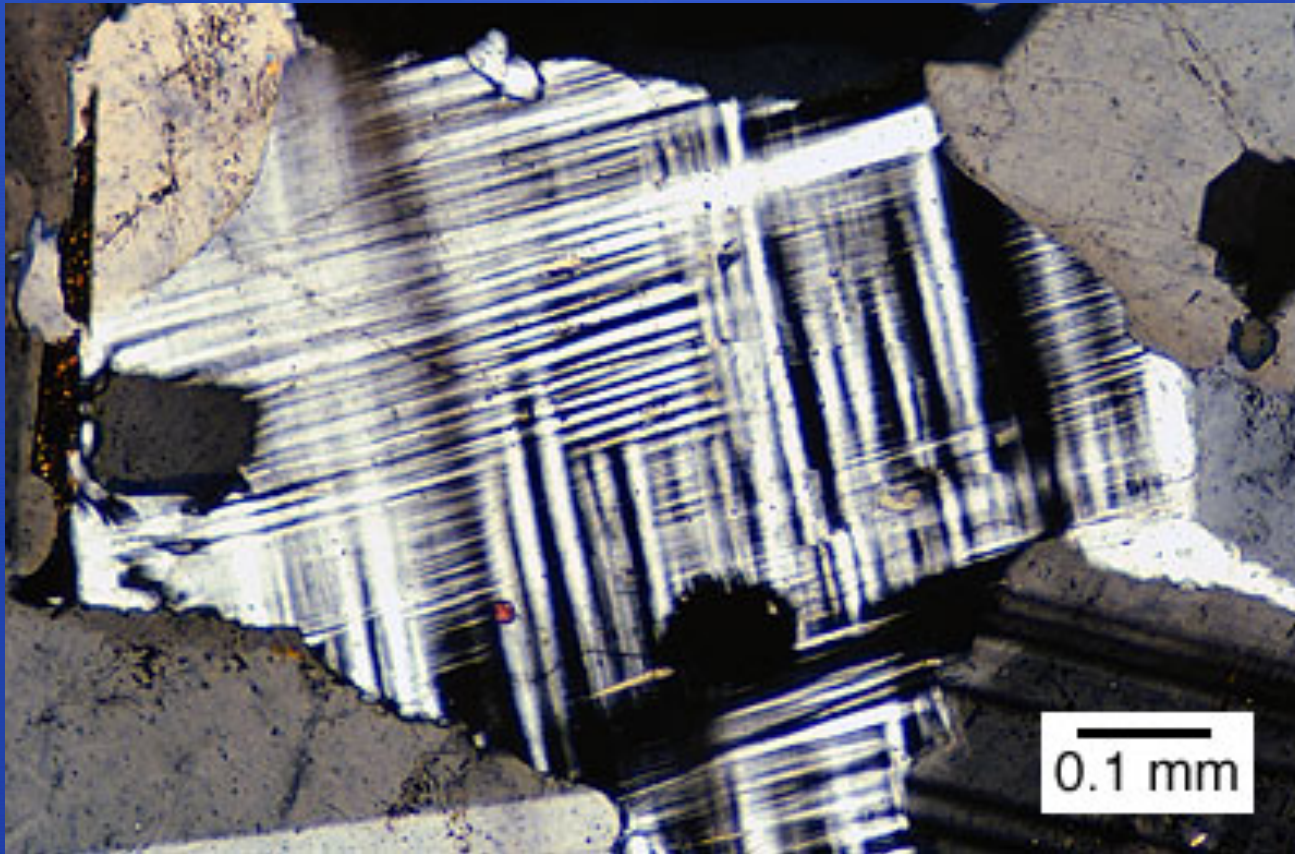
Geminação do plagioclásio



Tipos de geminação

- Geminados de transformação: de origem secundária, desenvolvem-se em alguns minerais quando estes sofrem rearranjos estruturais (polimórficos) durante o resfriamento, com mudança de simetria.
- geminados de Dauphiné no quartzo, que se desenvolvem quando o quartzo β , hexagonal, de alta temperatura (Grupo Espacial $P6_22$) passa para o quartzo α , trigonal, de baixa temperatura (Grupo Espacial $P3_22$) por transformação polimórfica deslocativa, produzindo domínios de quartzo direito alternados com domínios de quartzo esquerdo;
- Geminação em grade que se desenvolve quando da transformação polimórfica de ordem-desordem do ortoclásio (monoclínico, $C2/m$) para microclínio (triclínico).

Geminações combinadas em feldspatos K: lei da Albita e lei da Periclina (ambas polissintéticas, de transformação, quando o ortoclásio monoclínico é substituído por microclínio triclínico), produzindo o padrão em *tartan* (saiote escocês)



Tipos de geminação

- Geminados de deformação: também são de origem secundária, e resultam de deslizamentos em pequena escala no retículo dos minerais em consequência da atuação de esforços mecânicos.
- São muito comuns no retículo de metais e ligas metálicas, onde são estudados em detalhe pela sua importância para a resistência mecânica destes materiais;
- Dentre os exemplos geológicos, o mais comum é a geminação polissintética observada na calcita.

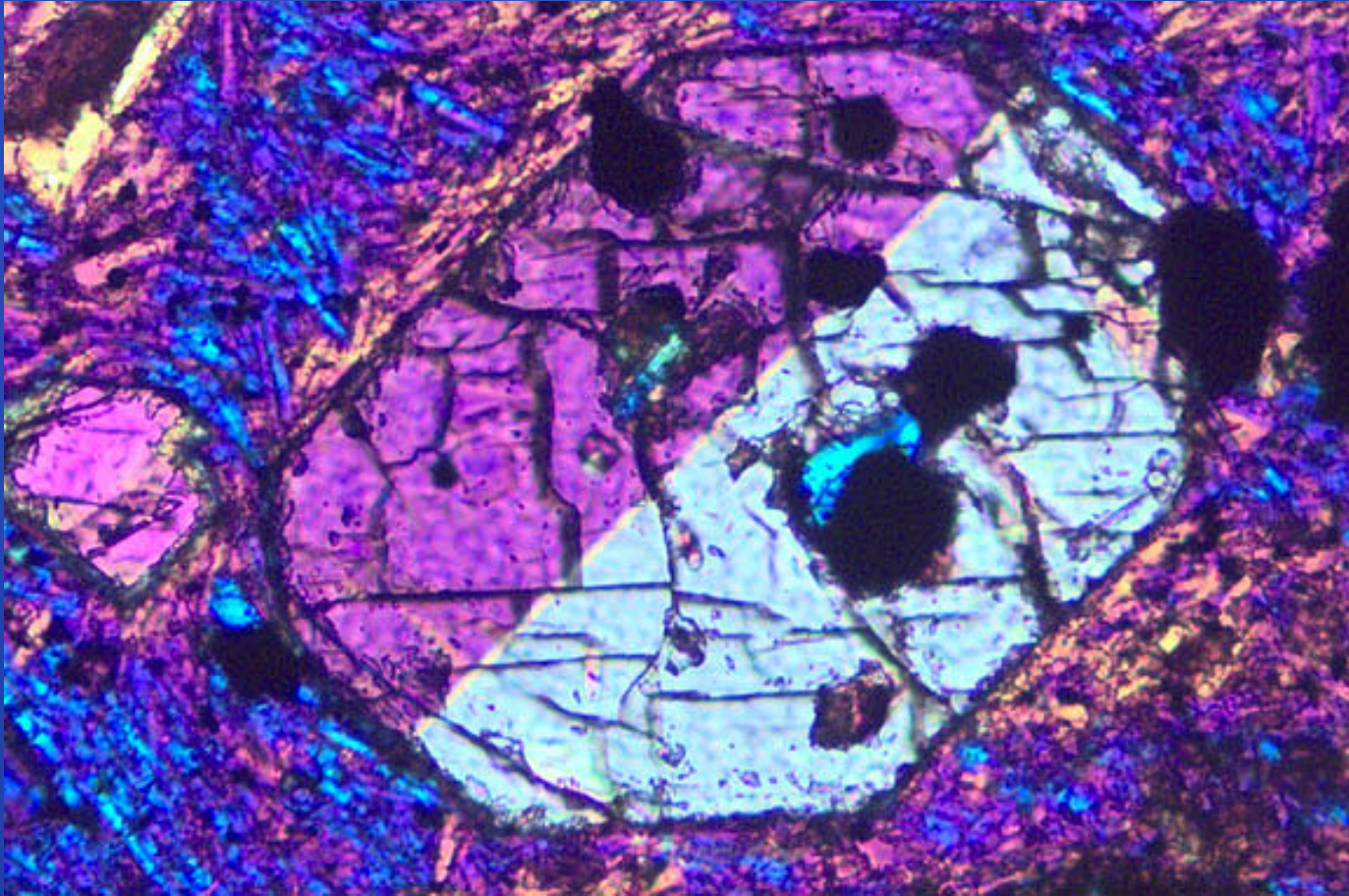
Classificação morfológica

- Os conjuntos de geminados são caracterizados através de uma lei de geminação, que descreve o tipo e a disposição do elemento de simetria (plano, eixo, centro) envolvido.
- Geminados simples: são constituídos por dois indivíduos
- geminados de contato, quando apresentam um plano de composição bem definido separando os indivíduos;
- geminados de penetração, quando os indivíduos se interpenetram, como que ocupando o mesmo espaço; neste caso, a lei de geminação é geralmente definida por um eixo.

Geminados múltiplos

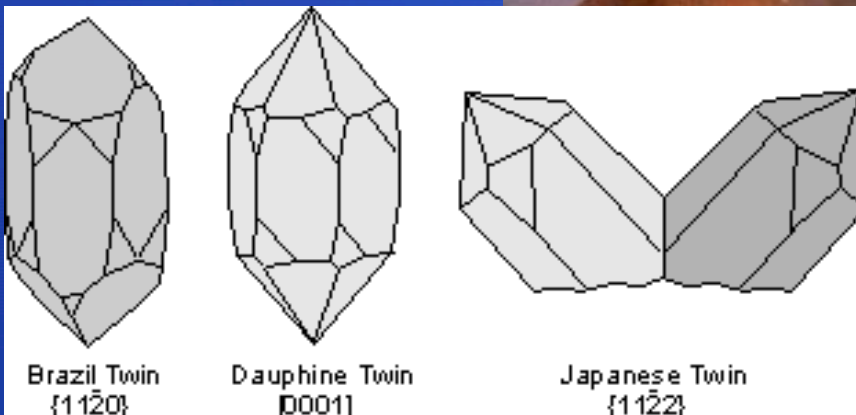
- constituem conjuntos de três ou mais indivíduos que seguem a mesma lei de geminação.
- geminados polissintéticos: as sucessivas superfícies de composição são paralelas, resultando em fileiras infinitas de lamelas de geminação. Exemplos: lei da Albita, nos feldspatos triclínicos, e geminação polissintética da calcita;
- geminados cíclicos: quando as superfícies de composição entre lamelas (indivíduos) não são paralelas, resultam padrões circulares ou anelares. Exemplos: geminação da aragonita, geminação “em cotovelo” do rutilo e cassiterita.

Geminação simples, de contato: piroxênio em rocha ígnea



GMG-106 – Cristalografia Fundamental

Geminação simples de contato: lei do Japão em quartzo



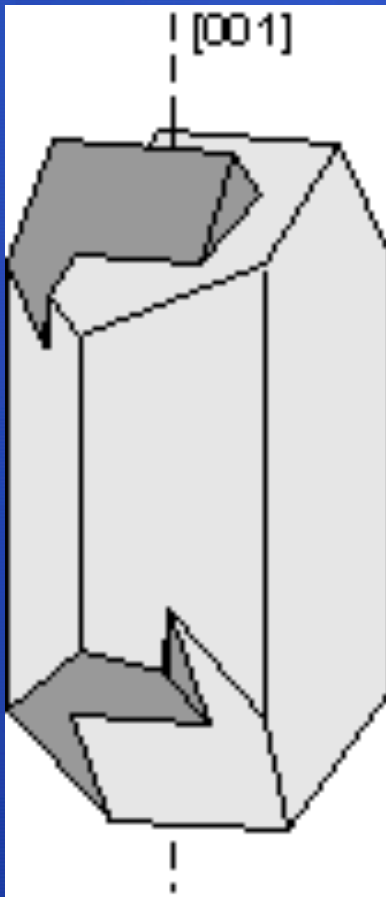
Brazil Twin
{1120}

Dauphine Twin
{0001}

Japanese Twin
{1122}

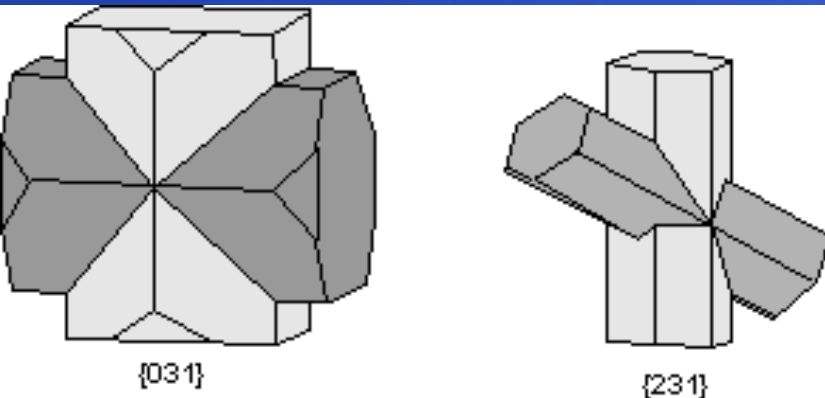
Lei de Carlsbad

- Geminação simples interpenetrada



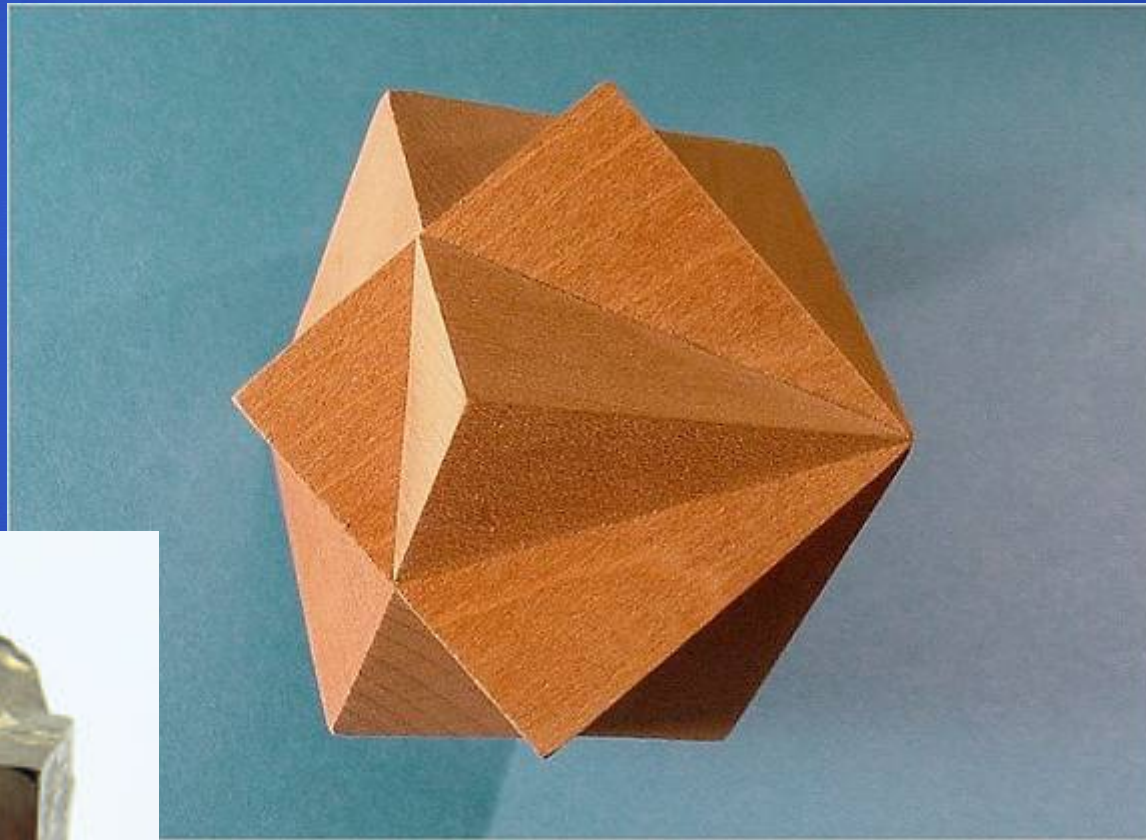
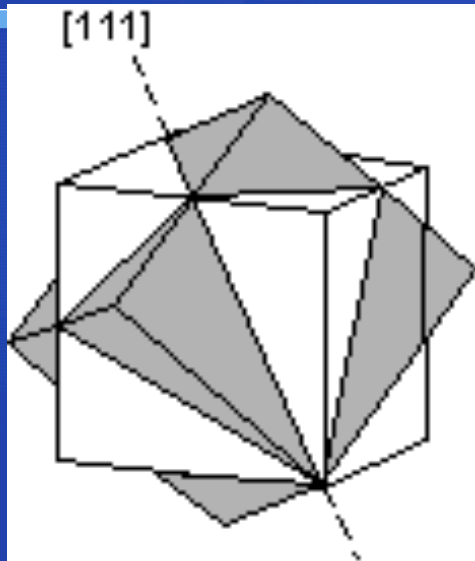
Cruz de Santo André e de Malta

- Geminação simples interpenetrada, diagnóstica da estaurolita (Guardem!)

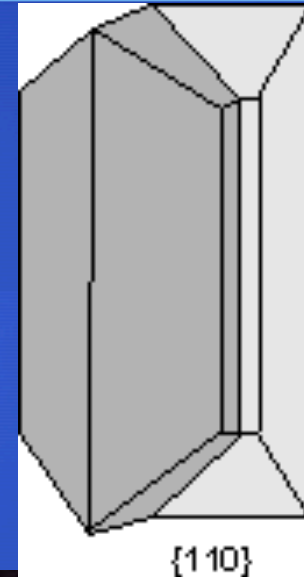




Cruz de Ferro – Geminação simples interpenetrada

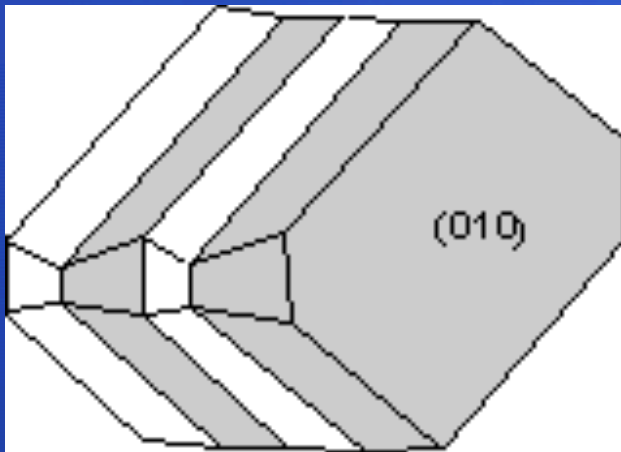


Geminação múltipla cíclica: aragonita

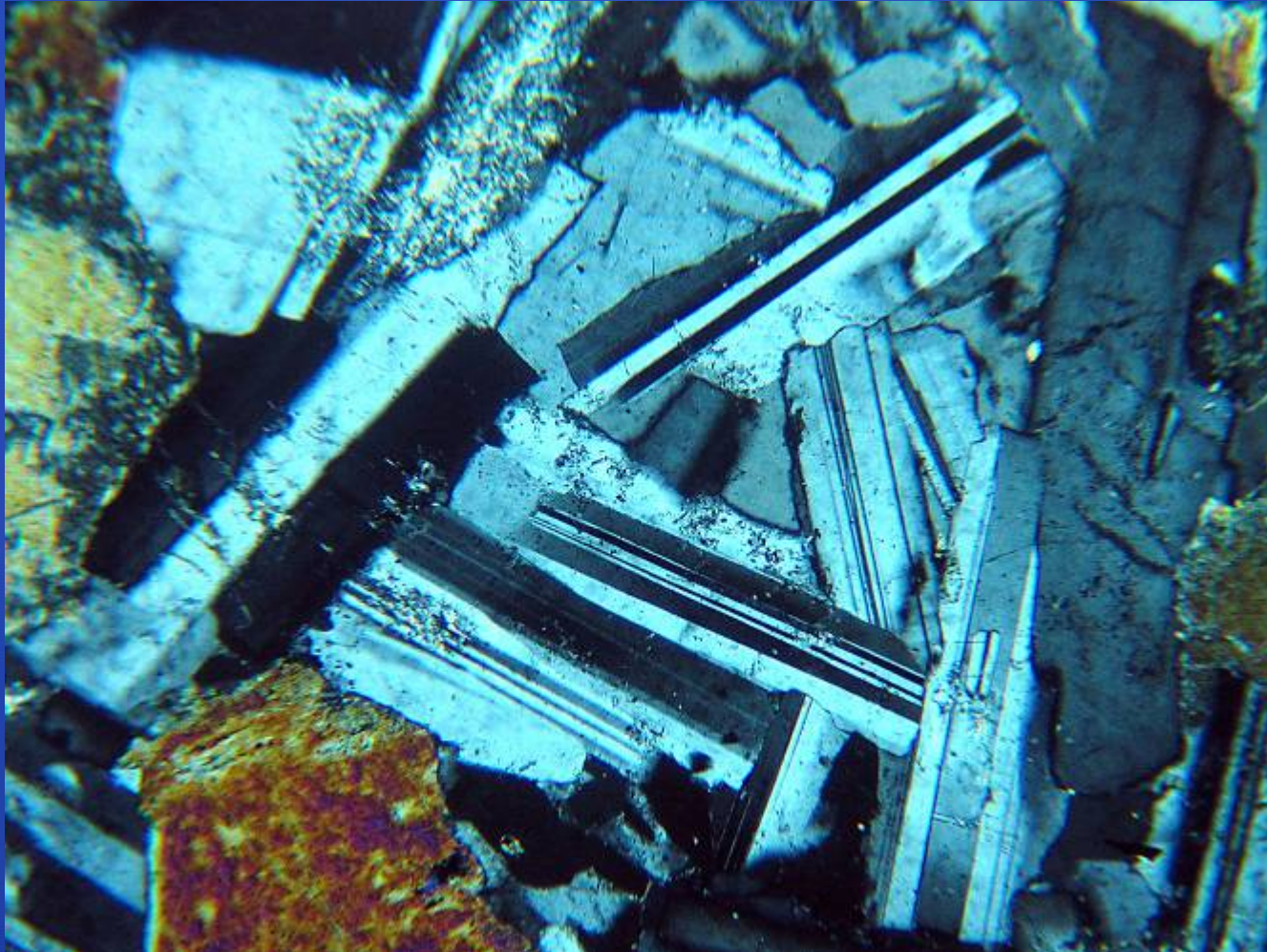


Geminação múltipla polissintética

- Lei da Albita (amostra)



Geminação múltipla polissintética: lei da Albita em plagioclásio (fotomicrografia)



Padrões de geminação em feldspatos:

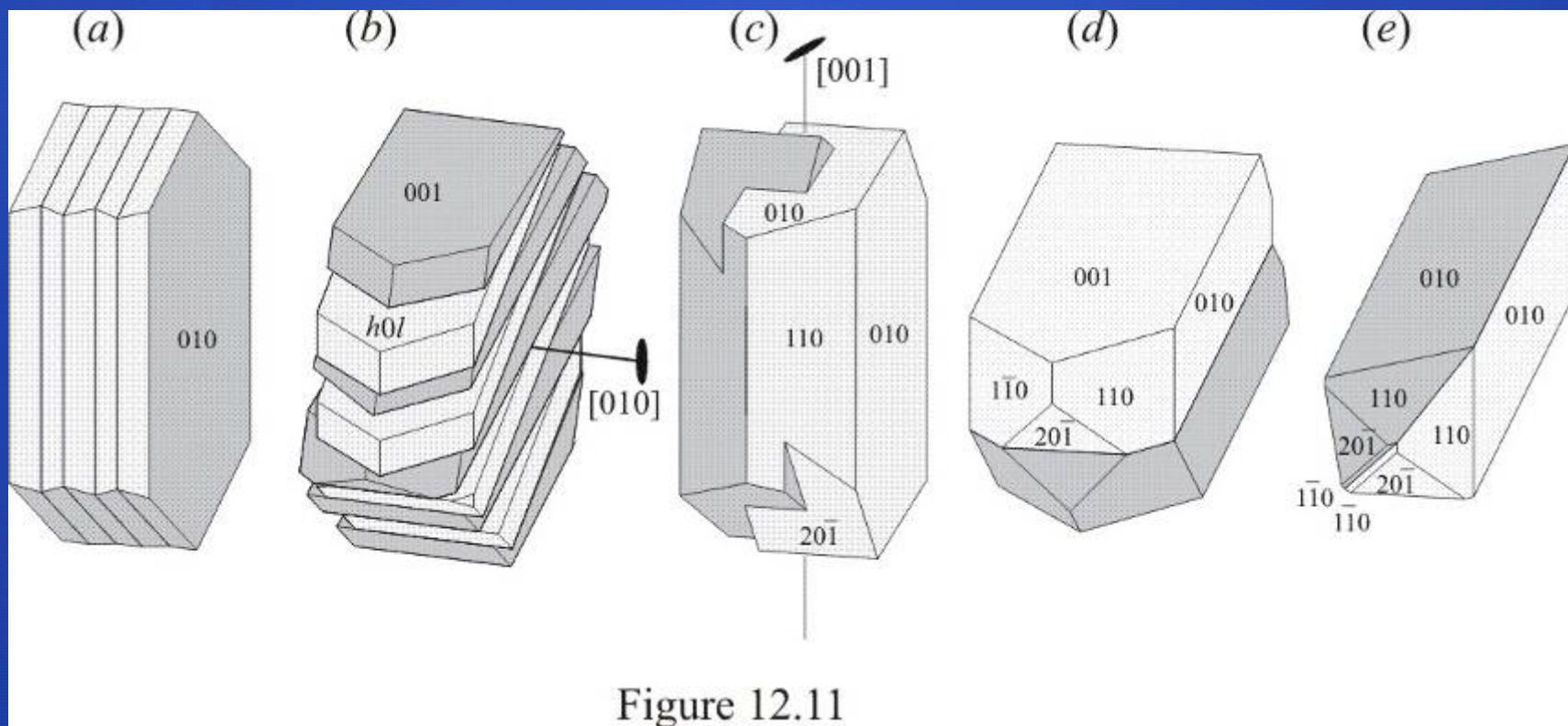
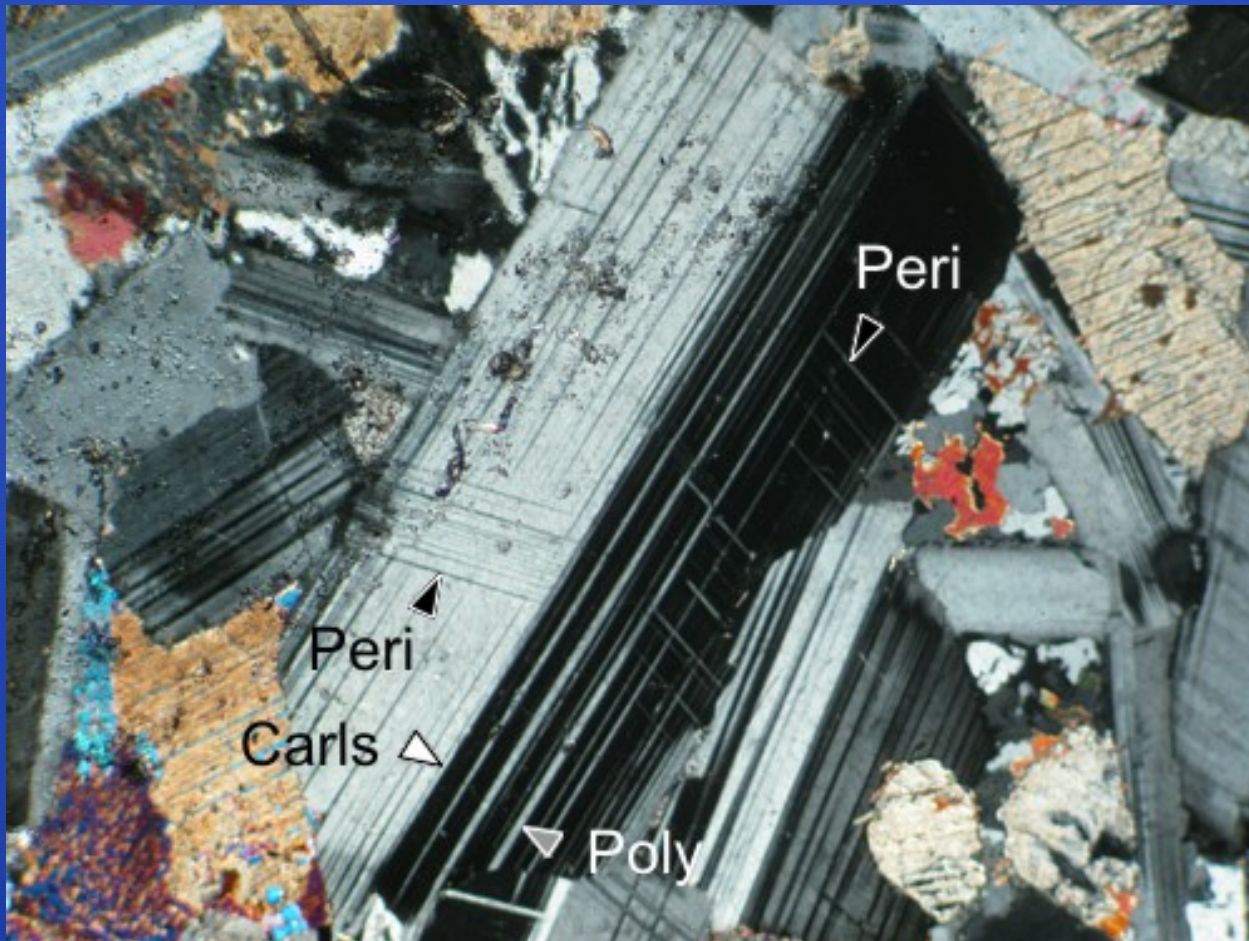


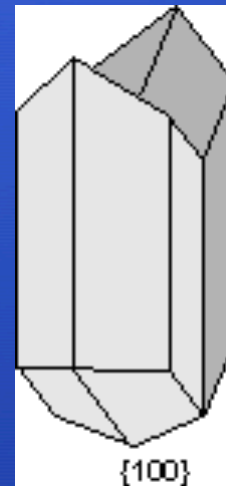
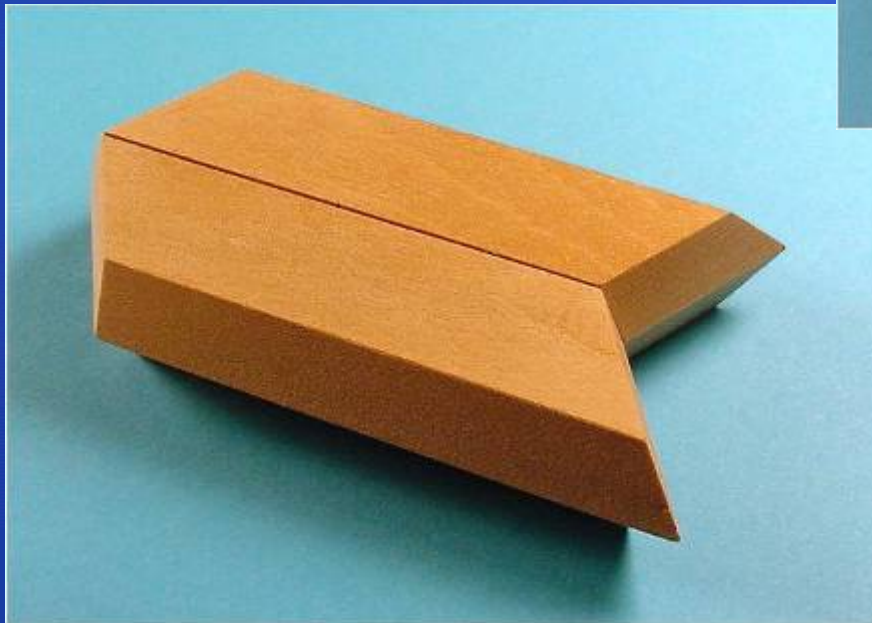
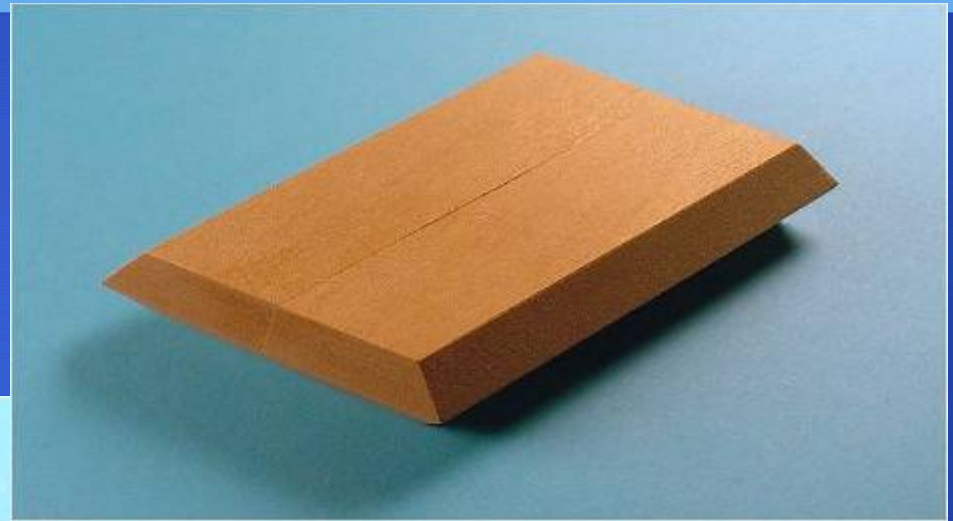
Figure 12.11

Geminações combinadas em plagioclásios: leis da Albita e Periclina (polissintéticas) e Carlsbad (simples), todas primárias (desenvolveram-se concomitantemente à cristalização ígnea do mineral)

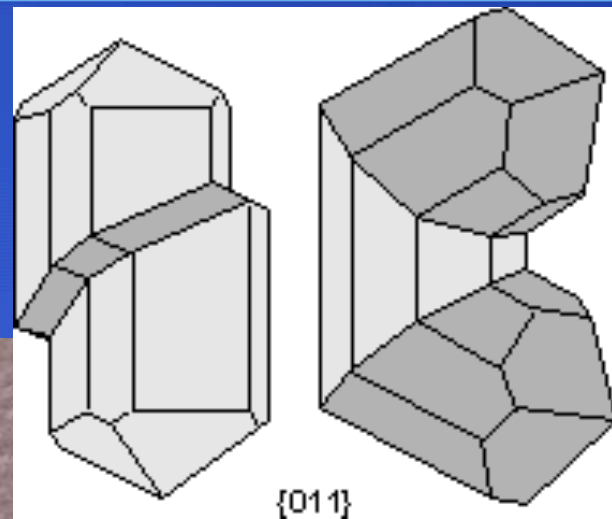
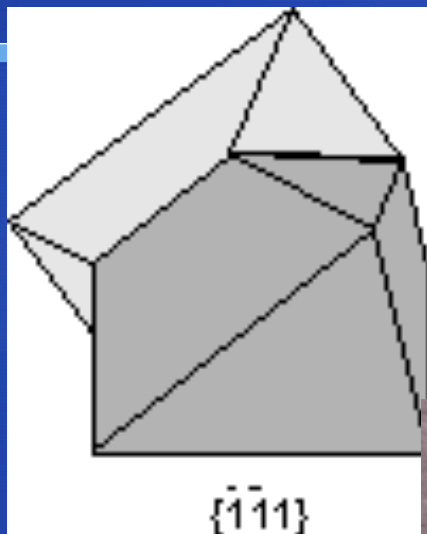


Geminação simples de contato

- Gipso "rabo-de-andorinha"
- Cristal único monoclinico
- Cristal geminado ortorr.



Geminação em cotovelo



Lei do Espinélio, tbm vista em rutilo, cassiterita

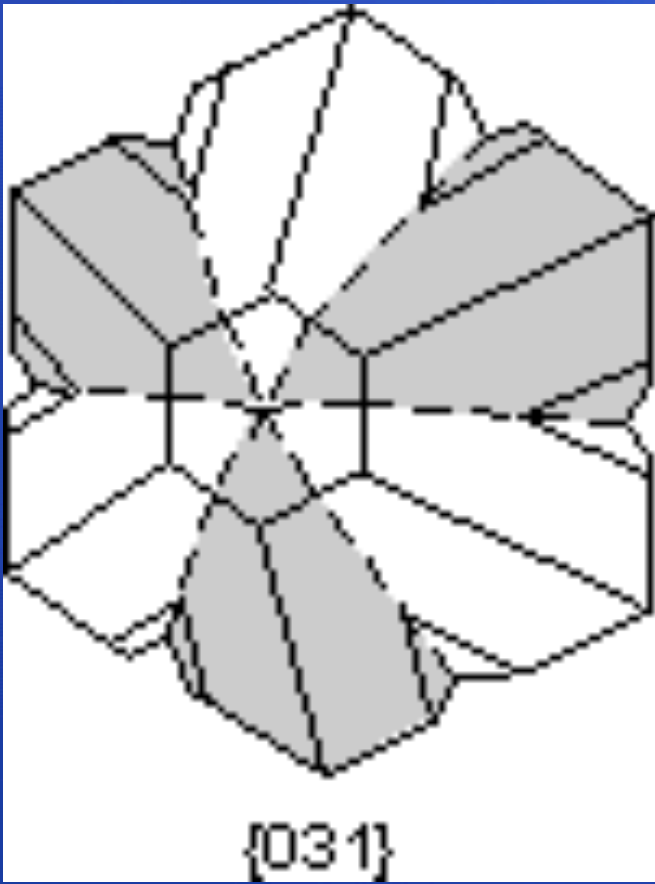
Mais exemplos

- Geminação simples, interpenetrada:
- Cruz de ferro – pirita (FeS_2)
- www.johnbetts-fineminerals.com/jhbnyc/mineralmuseum/



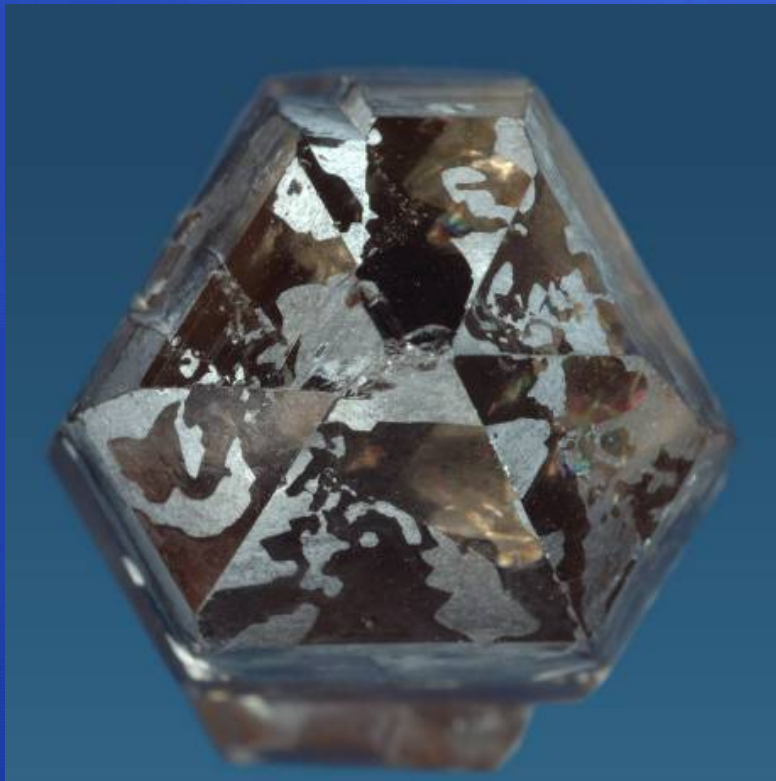
Mais exemplos

- Geminação cíclica – crisoberilo (BeAl_2O_4)



Mais exemplos

- Quartzo esquerdo e direito: lei de Dauphiné – lamelas de penetração, produzidas pela reversão de quartzo β para quartzo α por transformação polimórfica deslocativa



Outros padrões de intercrescimento:

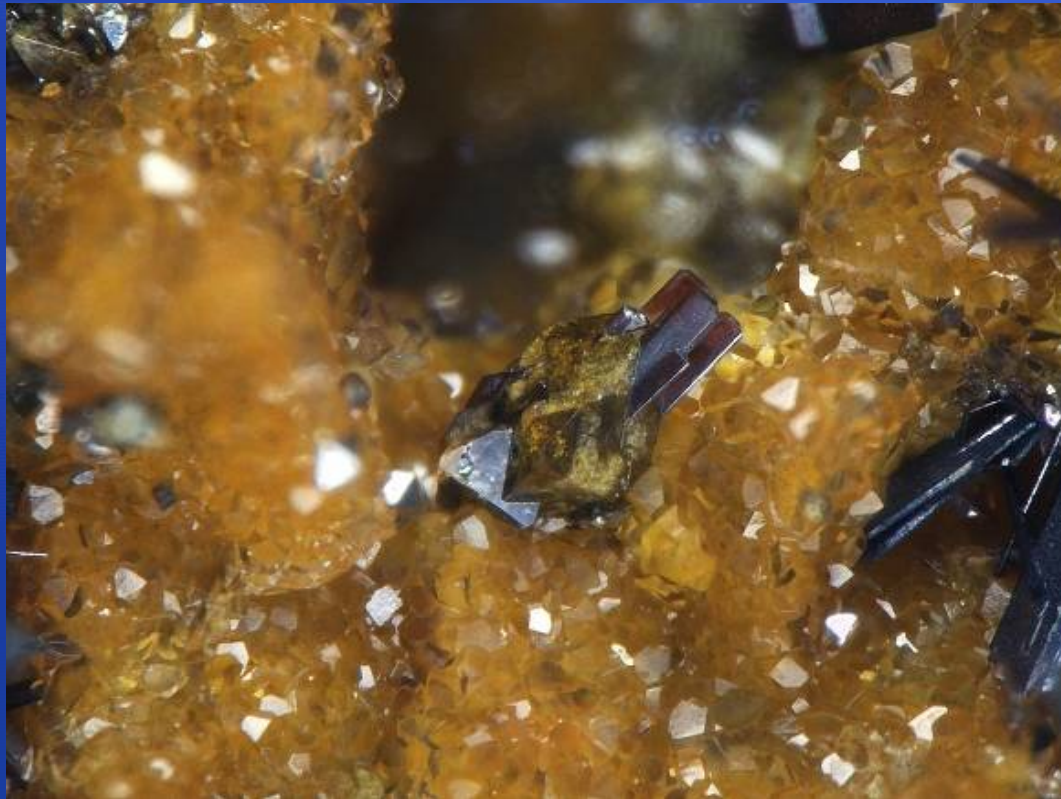
- Aleatório entre indivíduos de mesma espécie (monominerálico): a orientação dos diferentes indivíduos não tem relação com os respectivos retículos cristalinos;
- Epitaxial: entre indivíduos de duas espécies cristalinas distintas, mas onde o retículo de uma espécie controla a orientação do retículo da outra;
- Aleatório entre indivíduos de espécies diferentes: vale qualquer coisa...

Intercrescimento monominerálico aleatório: pirita



Intercrescimento epitaxial

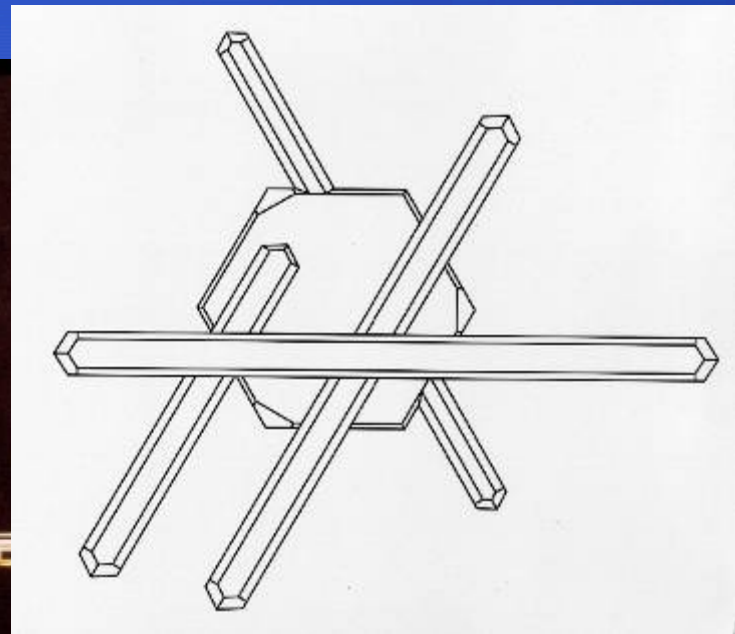
- Descloizita: $\text{Pb}(\text{Zn,Cu})(\text{VO}_4)(\text{OH})$,
- Brackebushita: $\text{Pb}_2(\text{Mn}^{3+},\text{Fe}^{3+})(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$



Foto/coleção: Stefan Wolfsried /
largura: 2 mm www.mindat.org/

Intercrescimento epitaxial

- rutilo (TiO_2) sobre hematita (Fe_2O_3)



www.mineralogische-sammlungen.de/strohstern-engl.htm