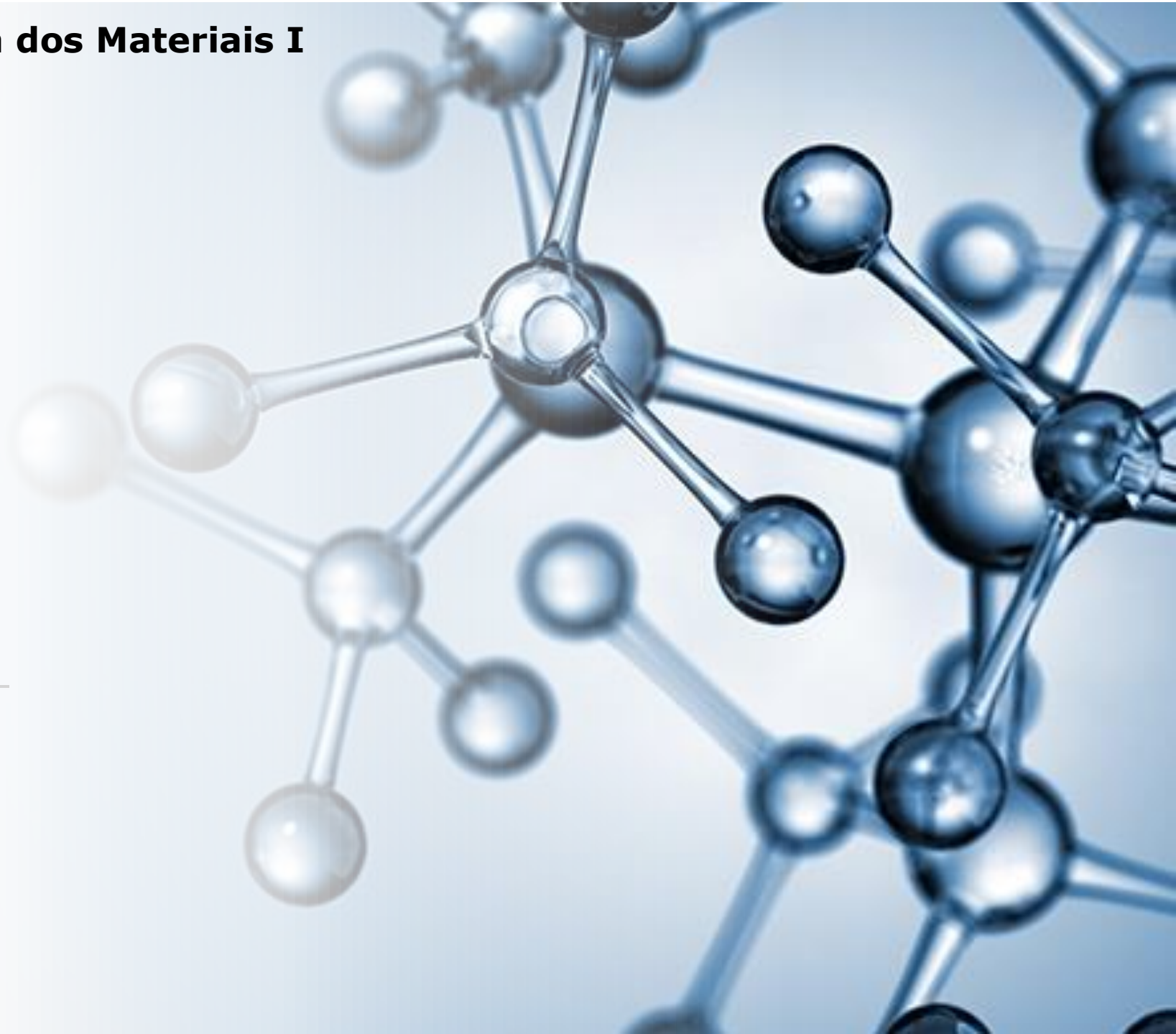




Aula 2: Estrutura dos Sólidos Cristalinos

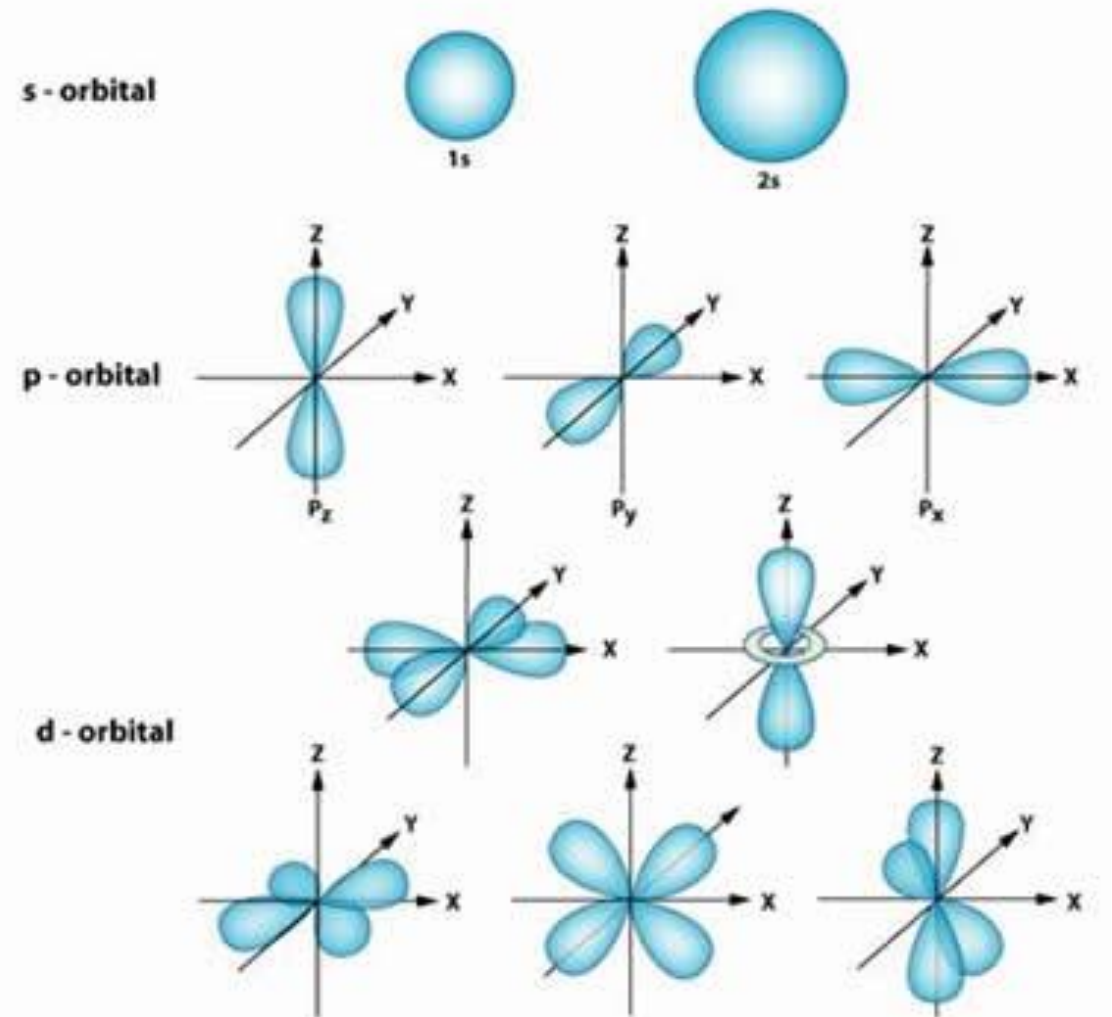
Prof. Fernando Sabino

Email: fpsabino@usp.br



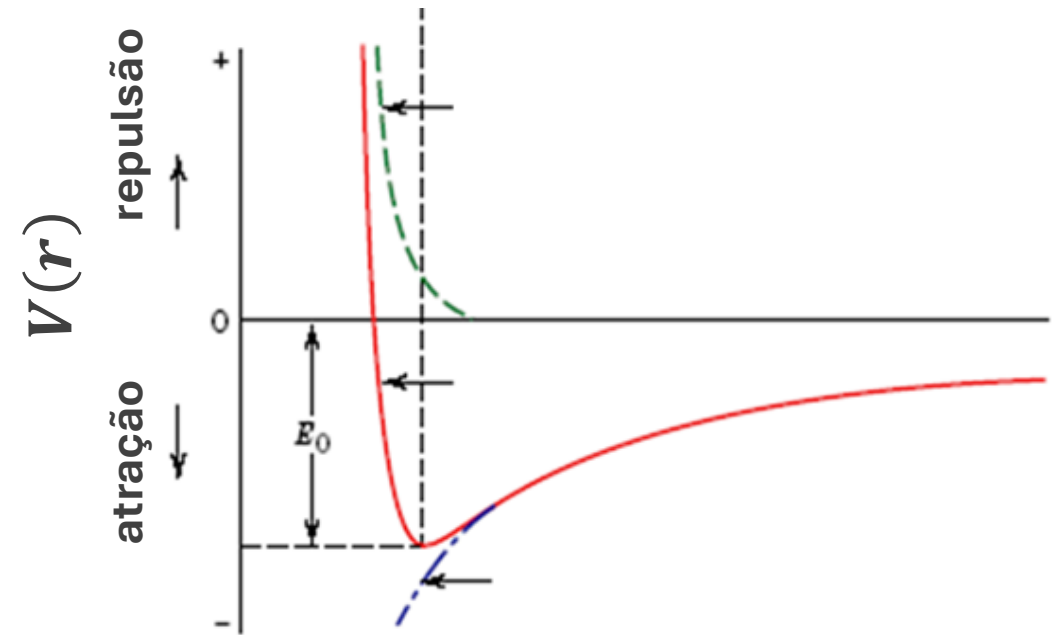
Última aula...

- Estrutura do átomo.



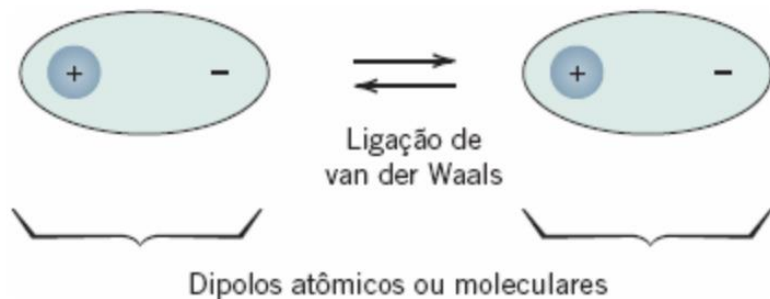
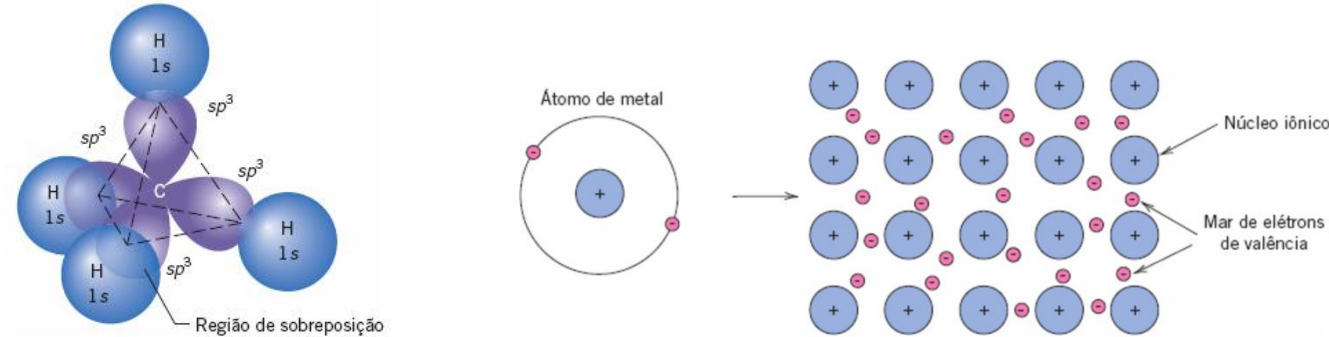
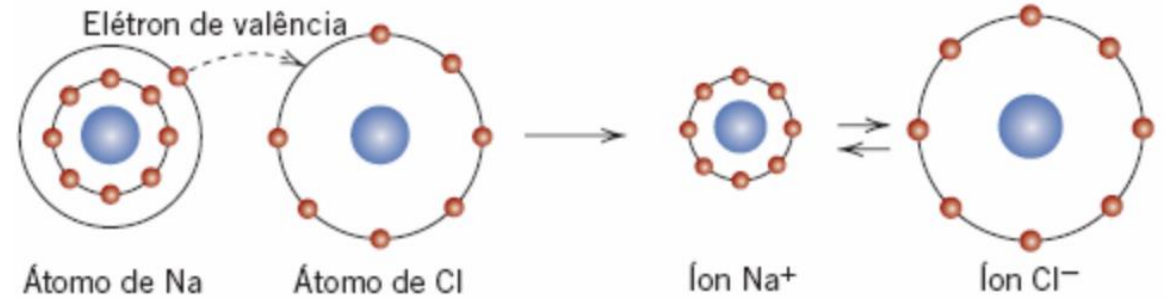
Última aula...

- Estrutura do átomo.
- Energia de ligação.

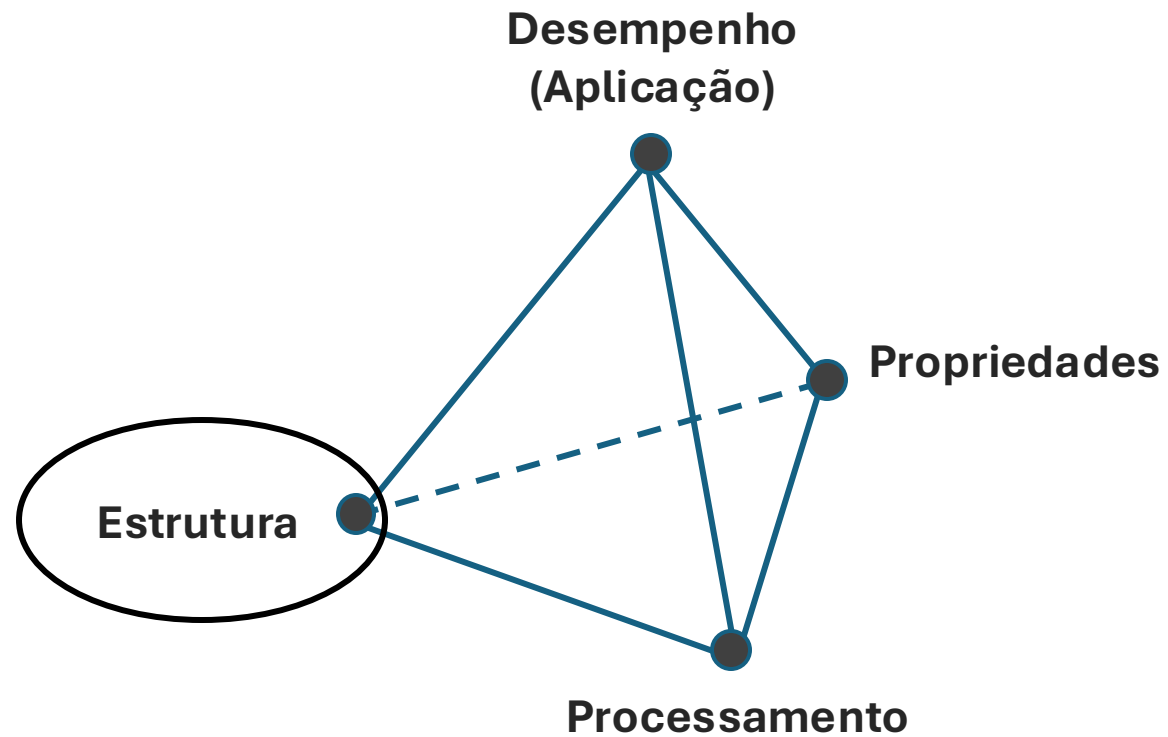


Última aula...

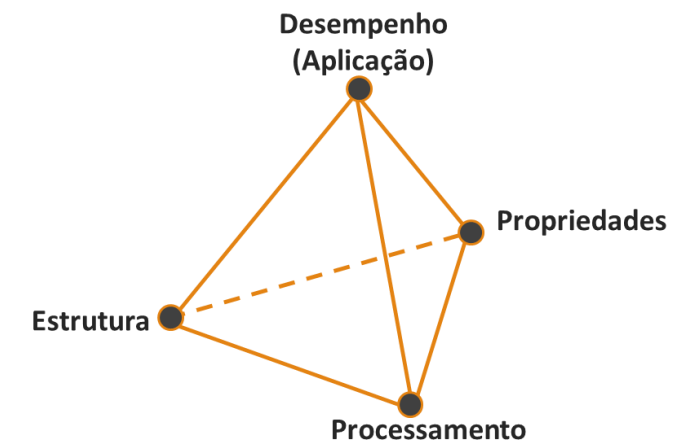
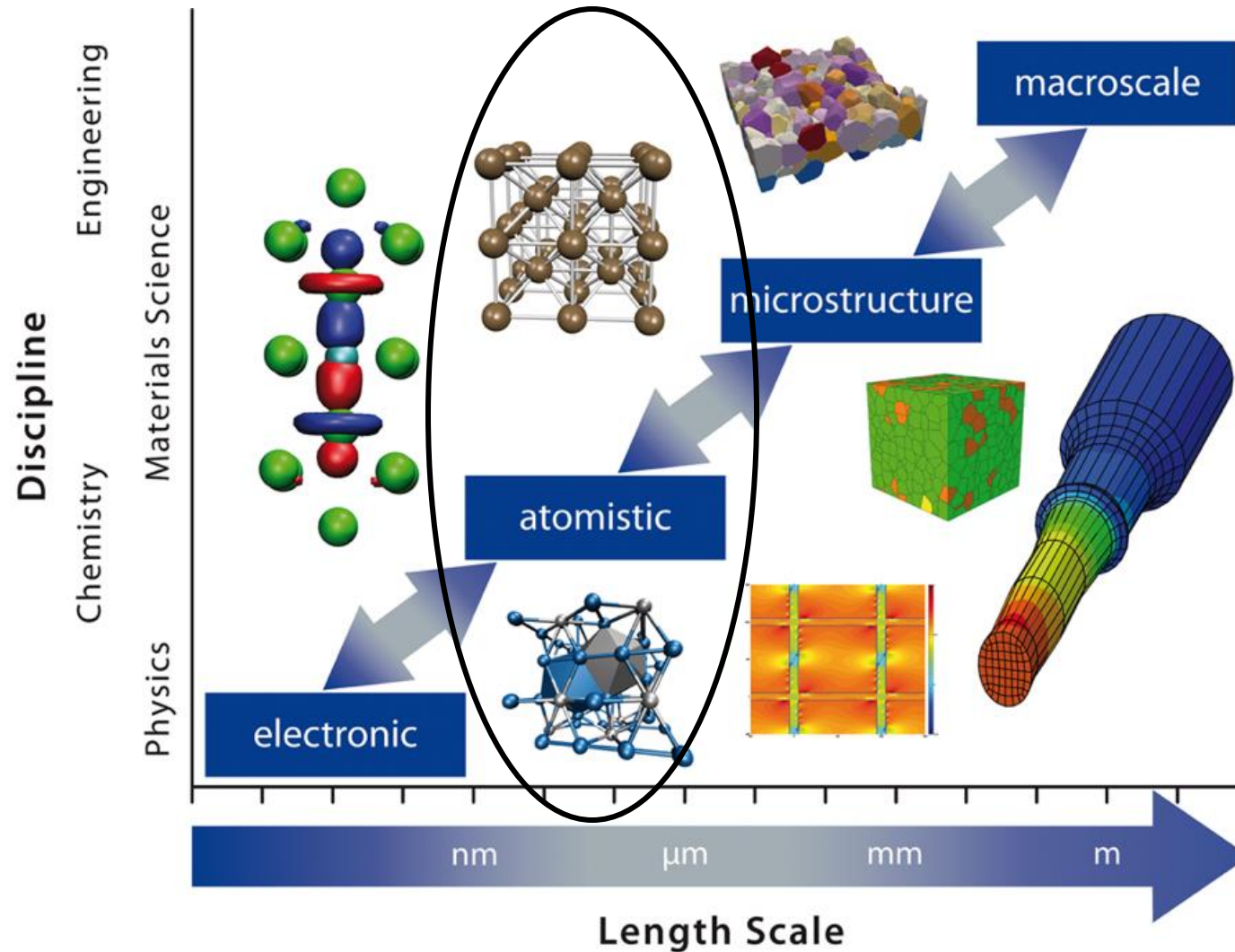
- Estrutura do átomo.
- Energia de ligação.
- Ligações químicas:
 - Primárias (iônica, covalente, metálica)
 - Secundária (Van der Waals)



Ciência dos materiais

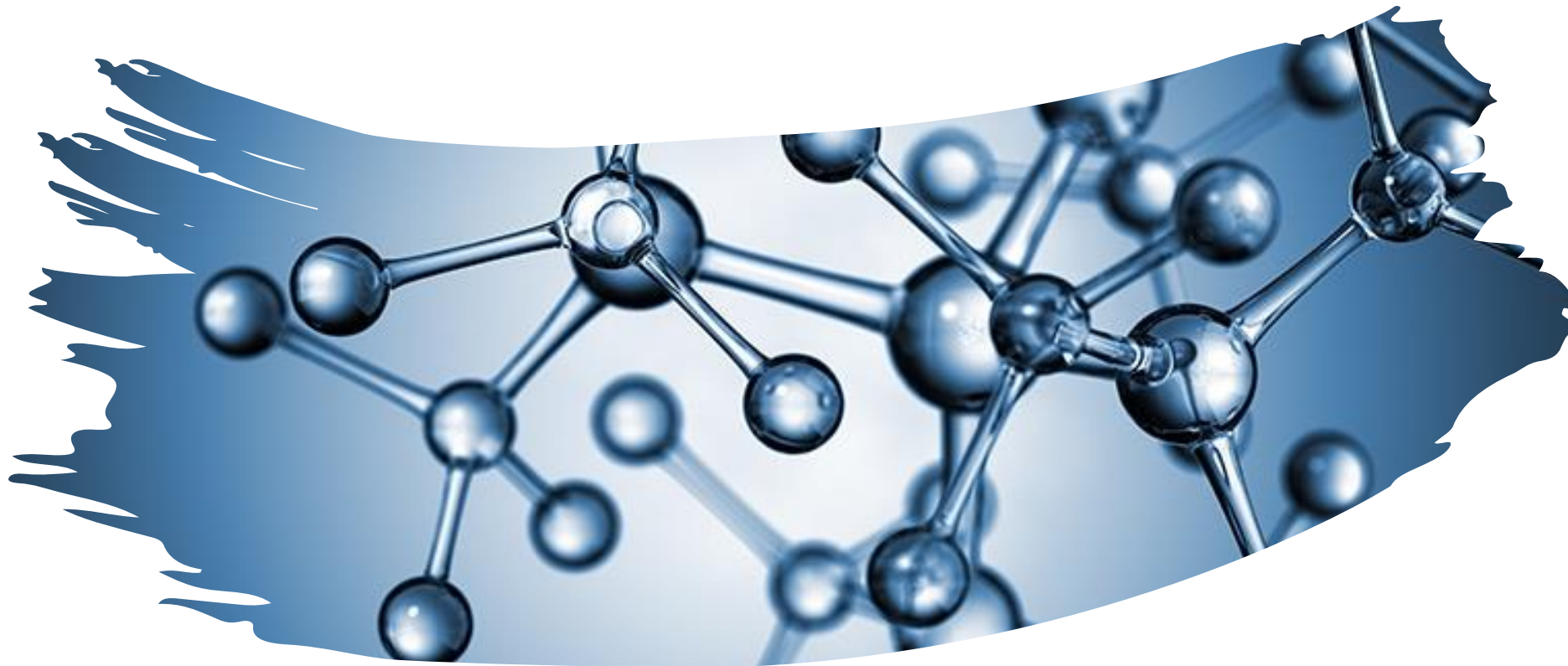


Escalas em um Material



Aula de hoje

- 1. Estruturas Cristalinas**
- 2. Estruturas Cristalinas dos metais**
- 3. Polimorfismo e Alotropia**
- 4. Superfícies Cristalinas**
- 5. Difração de Raio X**
- 6. Sólidos não Cristalinos**

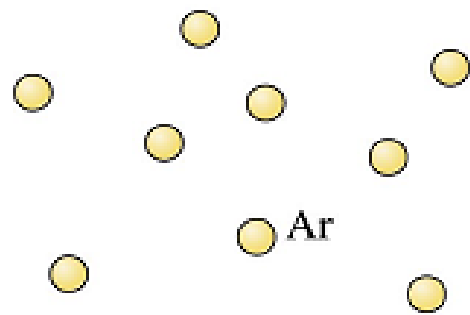


1. Estruturas Cristalinas

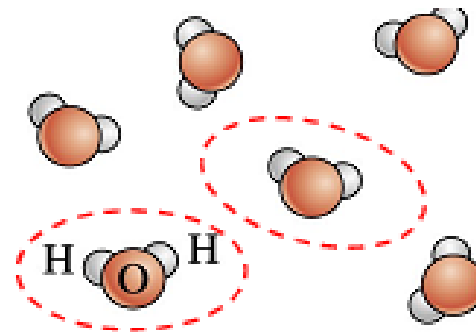
Estrutura Cristalina

- A maioria dos materiais sólidos são **cristalinos**: Átomos estão arrançados, isto é, organizados no espaço, em estruturas periódicas por longas distâncias atômicas.
- A estrutura cristalina é determinada pelas **ligações químicas**.
 - Aspectos geométricos e neutralidade elétrica.
- Densidade teórica do material é calculada através de sua **estrutura cristalina**.
- Outras **propriedades** são fortemente dependentes da **estrutura cristalina**, por exemplo:
 - Condutividade térmica e elétrica
 - A resistência mecânica
 - Deformação

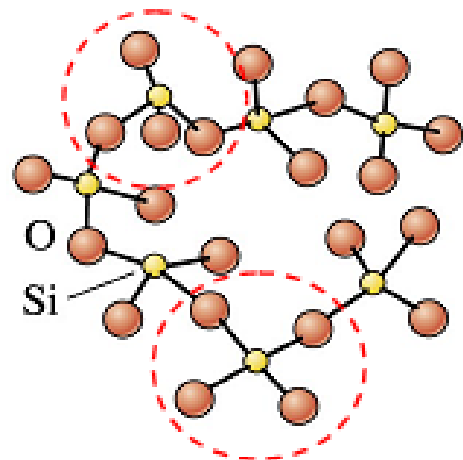
Ordem atômica



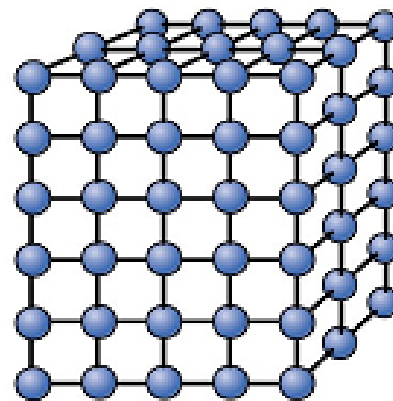
Desordem



Ordem de curto alcance



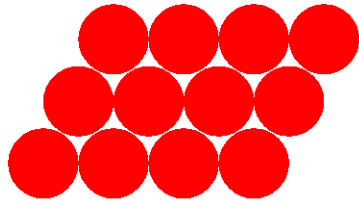
Ordem de curto alcance



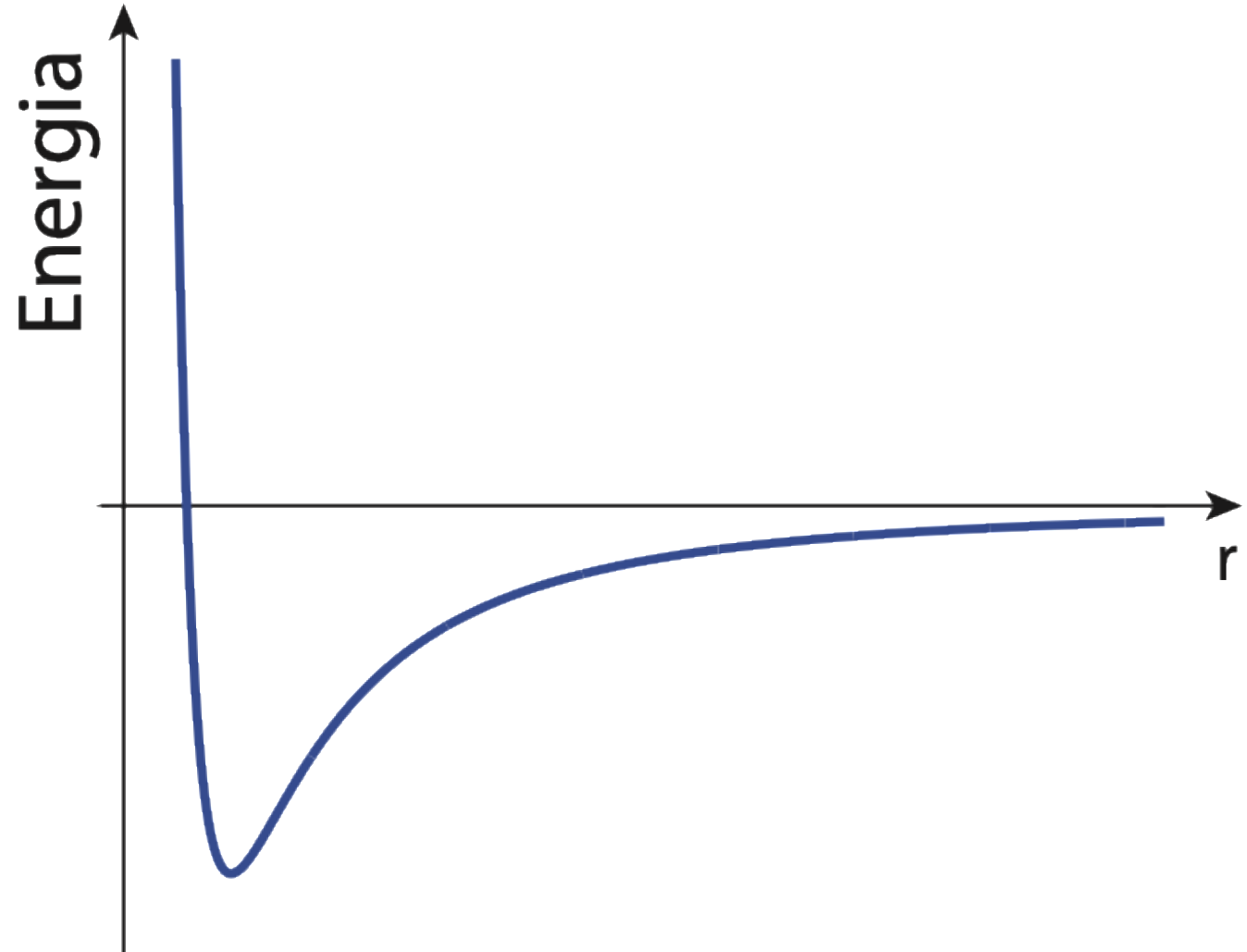
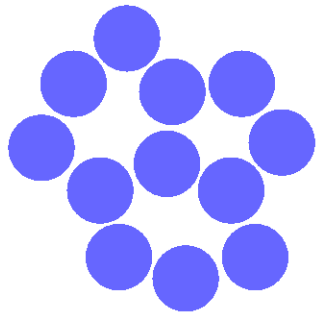
Ordem de longo alcance

Empacotamento atômico

- Empacotamento denso, **regular**



- Empacotamento **aleatório**

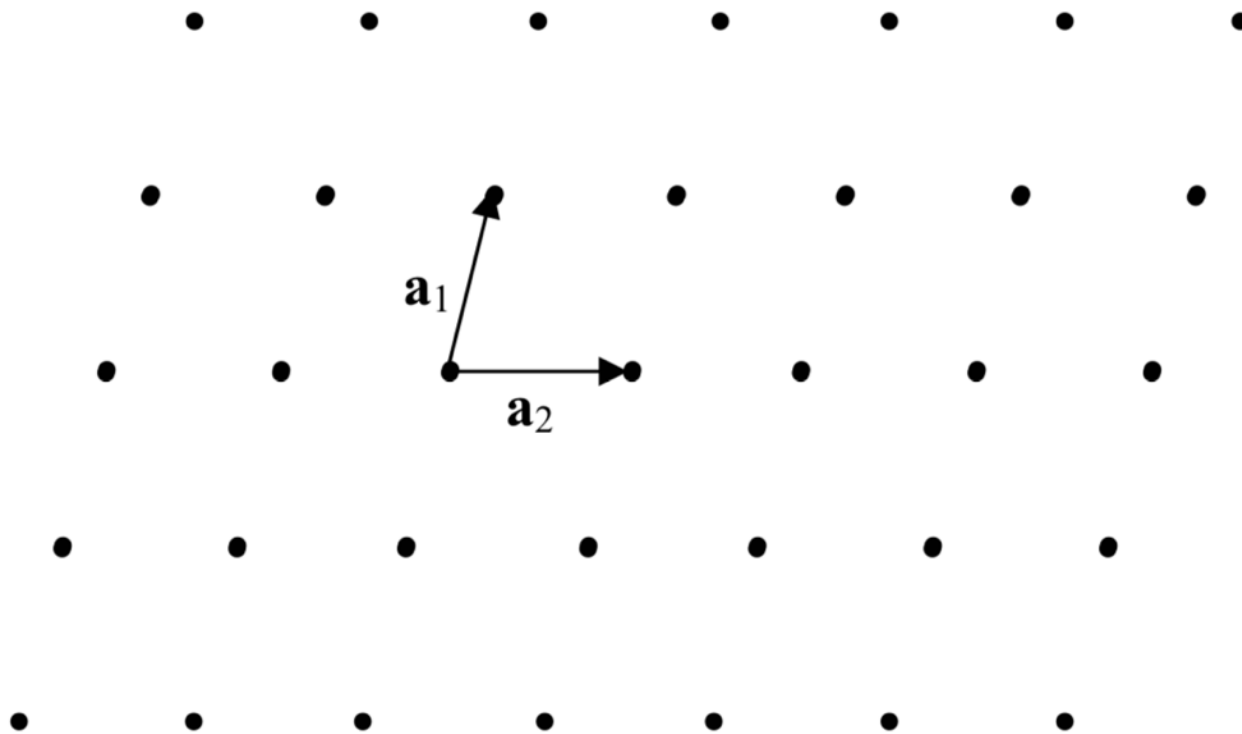


Cristalografia

- Cristal Ideal
 - Infinito em todas as direções
 - Sem defeitos
- Sólido com dois tipos de simetria
 - Translacional
 - Rotacional
- **O que define um cristal: Sua rede e sua base**

Rede de um Cristal

- Rede – Pontos matemáticos (Não átomos!) periódicos no espaço.

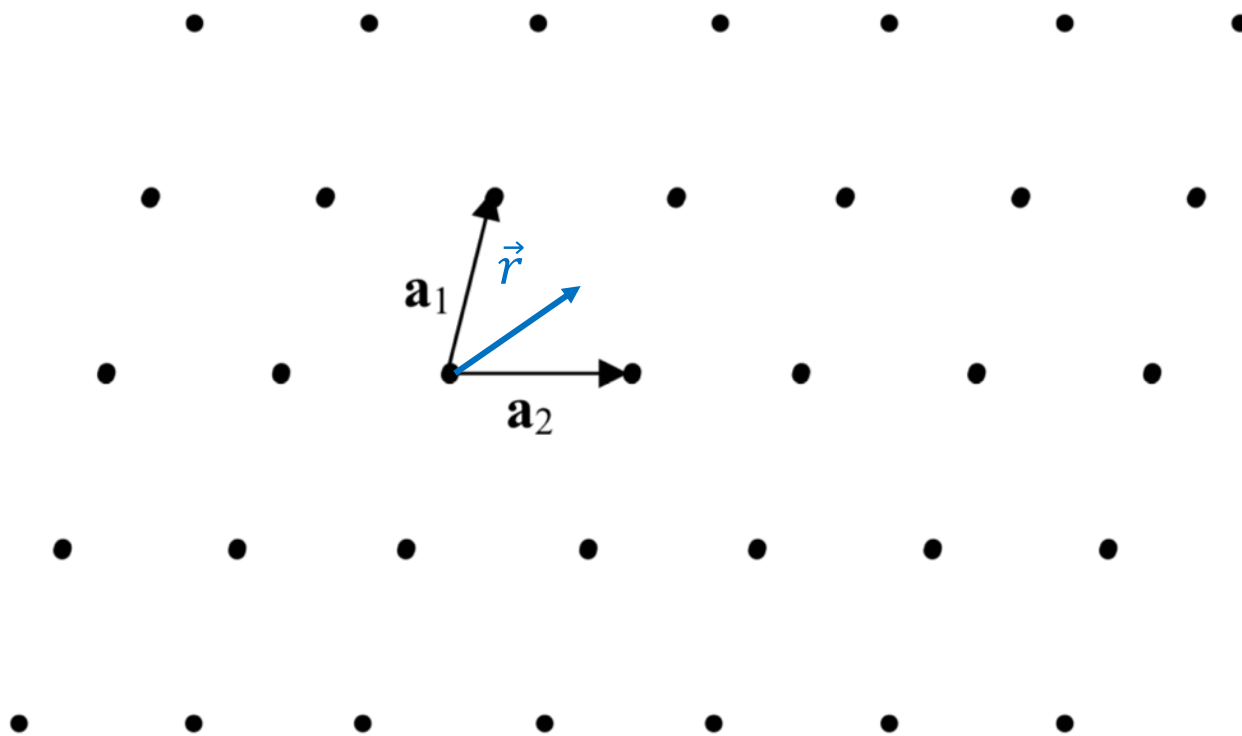


$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$$

onde u_1, u_2 e u_3 são
números inteiros

Rede de um Cristal

- Rede – Pontos matemáticos (Não átomos!) periódicos no espaço.

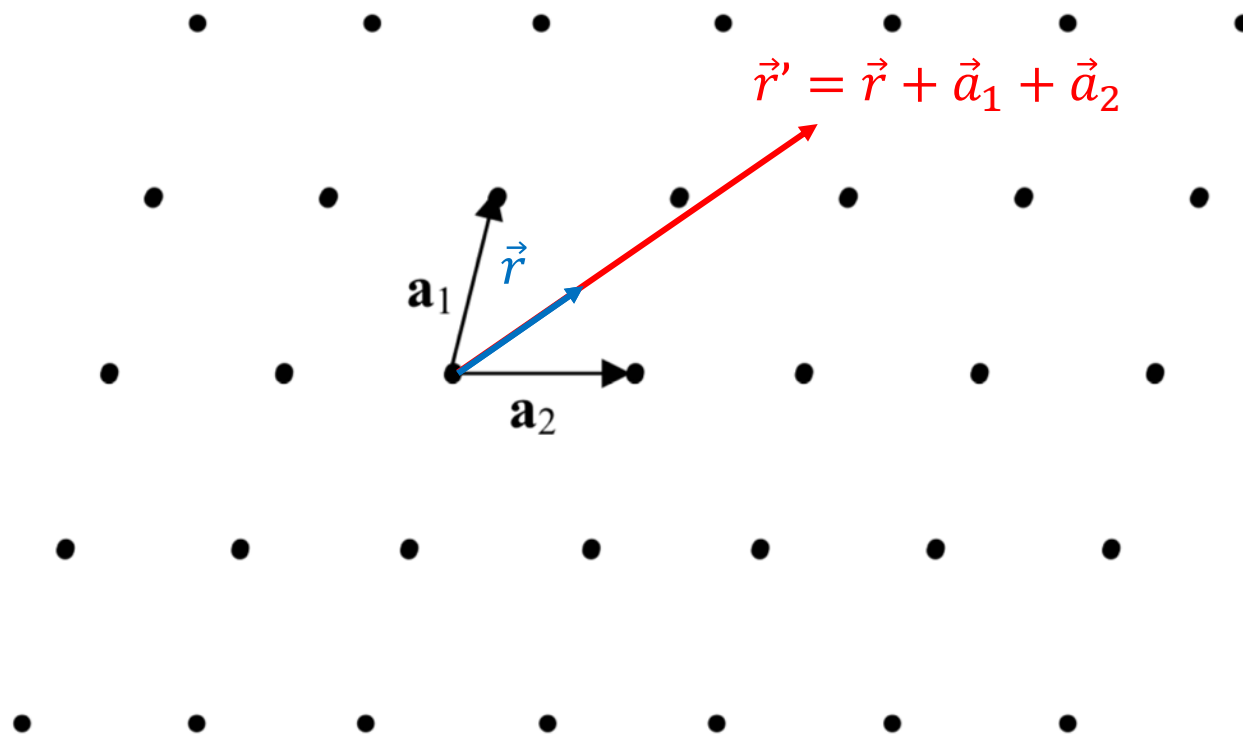


$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$$

onde u_1, u_2 e u_3 são
números inteiros

Rede de um Cristal

- Rede – Pontos matemáticos (Não átomos!) periódicos no espaço.

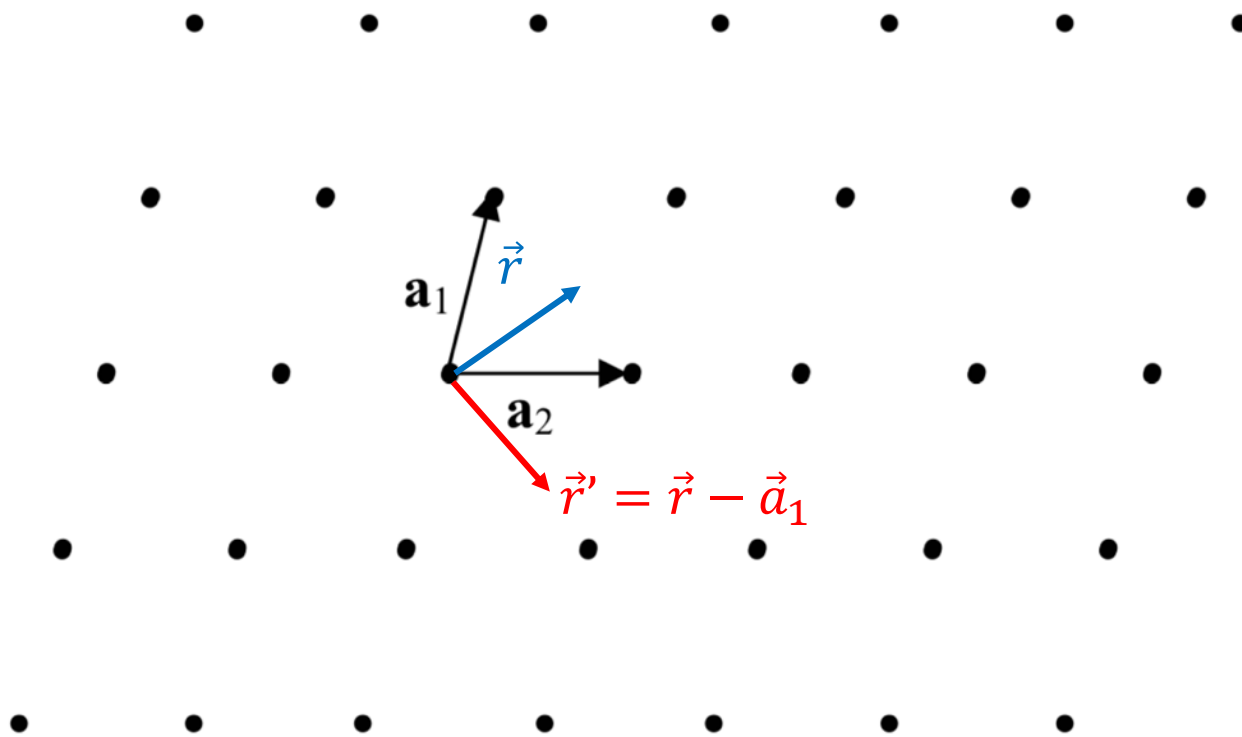


$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$$

onde u_1, u_2 e u_3 são
números inteiros

Rede de um Cristal

- Rede – Pontos matemáticos (Não átomos!) periódicos no espaço.

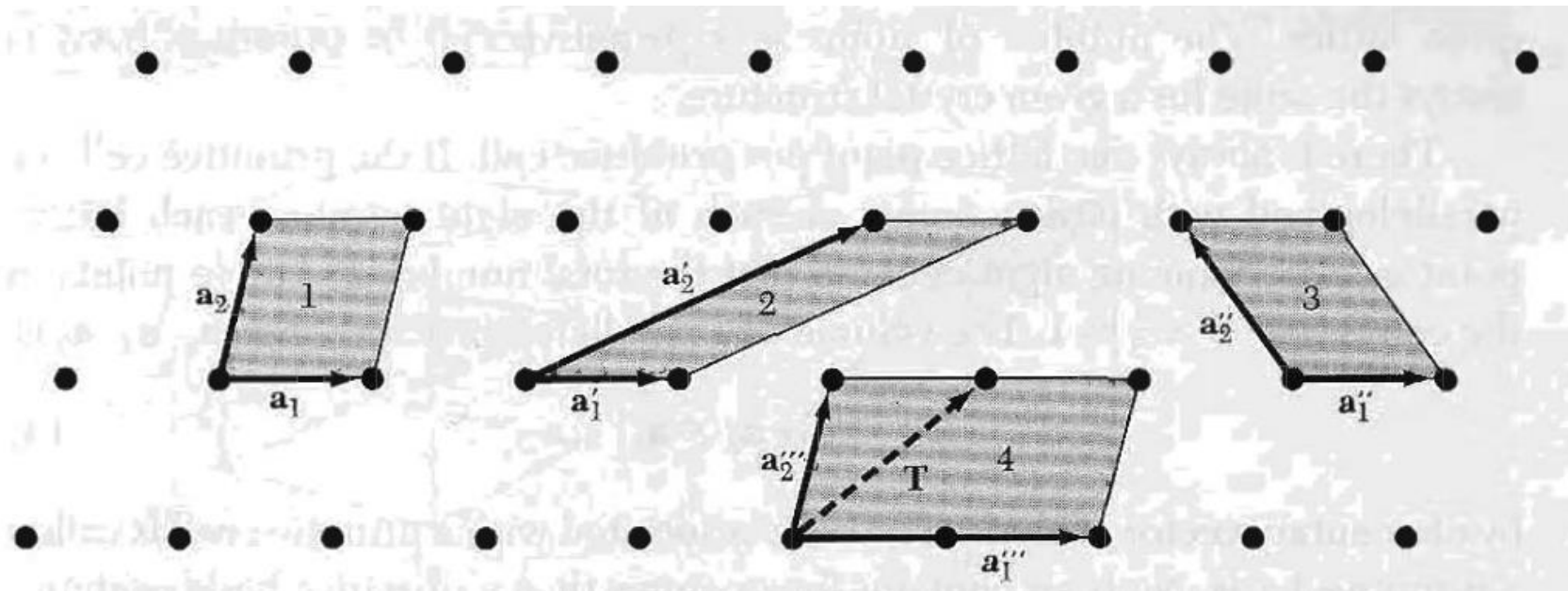


$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$$

onde u_1, u_2 e u_3 são
números inteiros

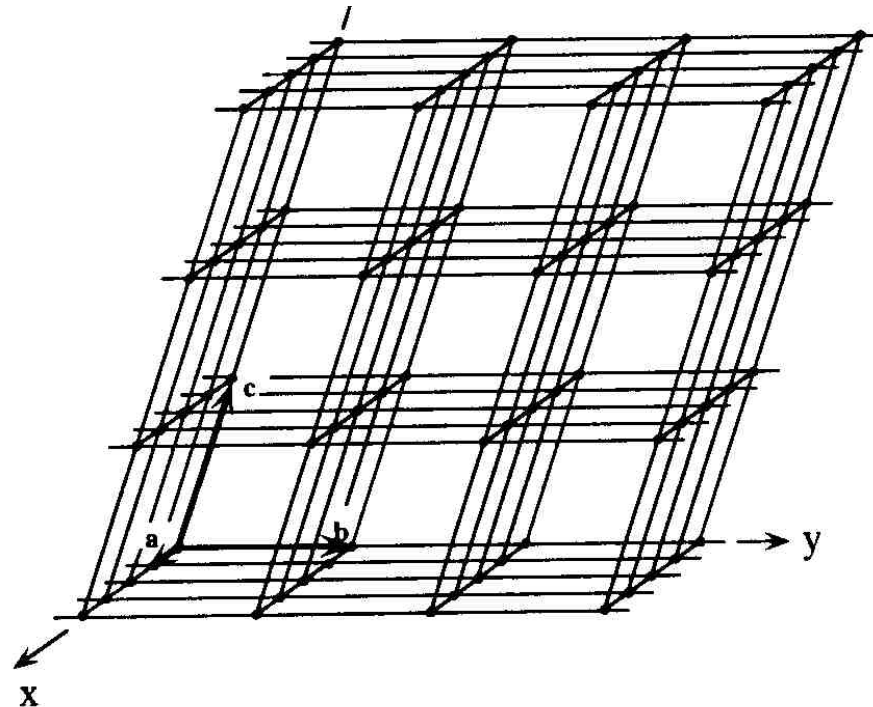
Rede de um Cristal

- Diferentes vetores para representar a mesma rede



Rede de um Cristal

- Rede é o arranjo de pontos matemáticos regularmente espaçados. “Esqueleto” sobre o qual se montam a estrutura cristalina (colocando os átomos).



Base de um Cristal

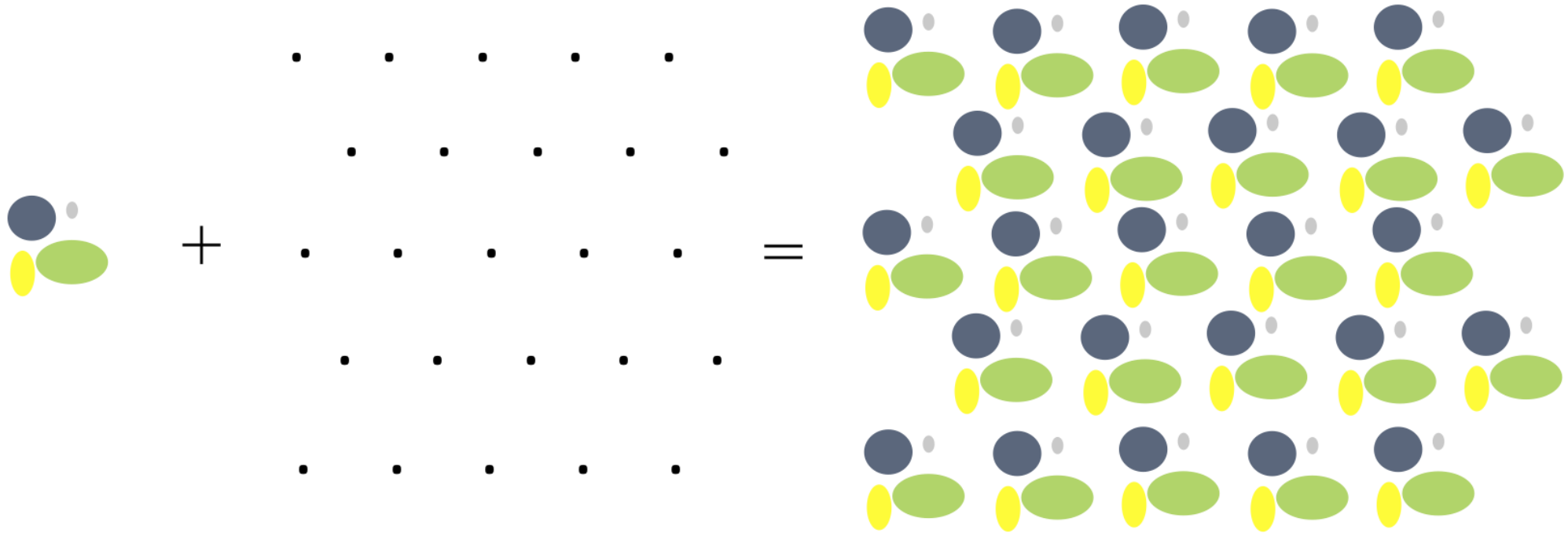
- Grupo de átomos
 - Posições definidas

Conjunto de átomos



Cristal

- Rede + base



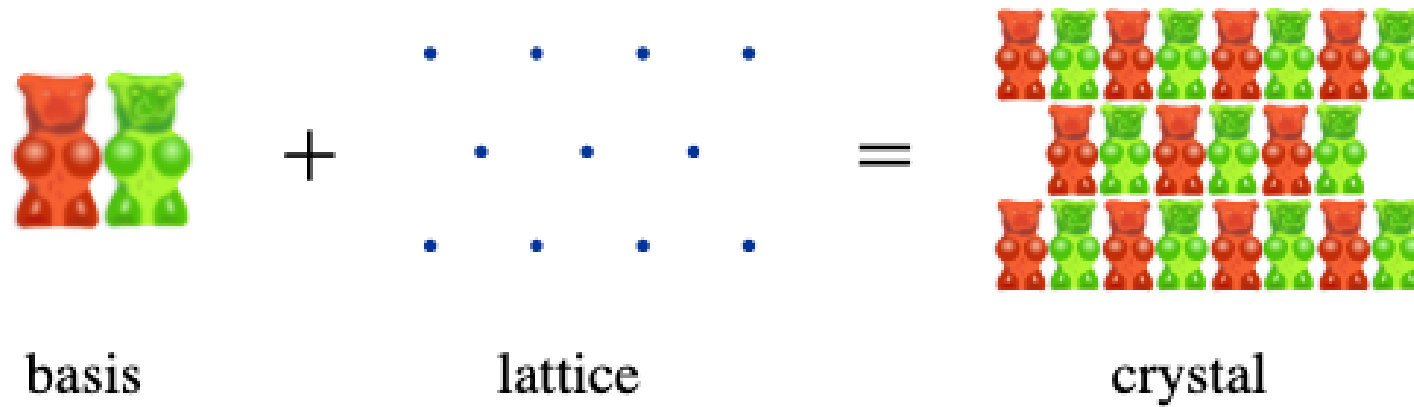
Basis

Lattice

Crystal Structure

Cristal

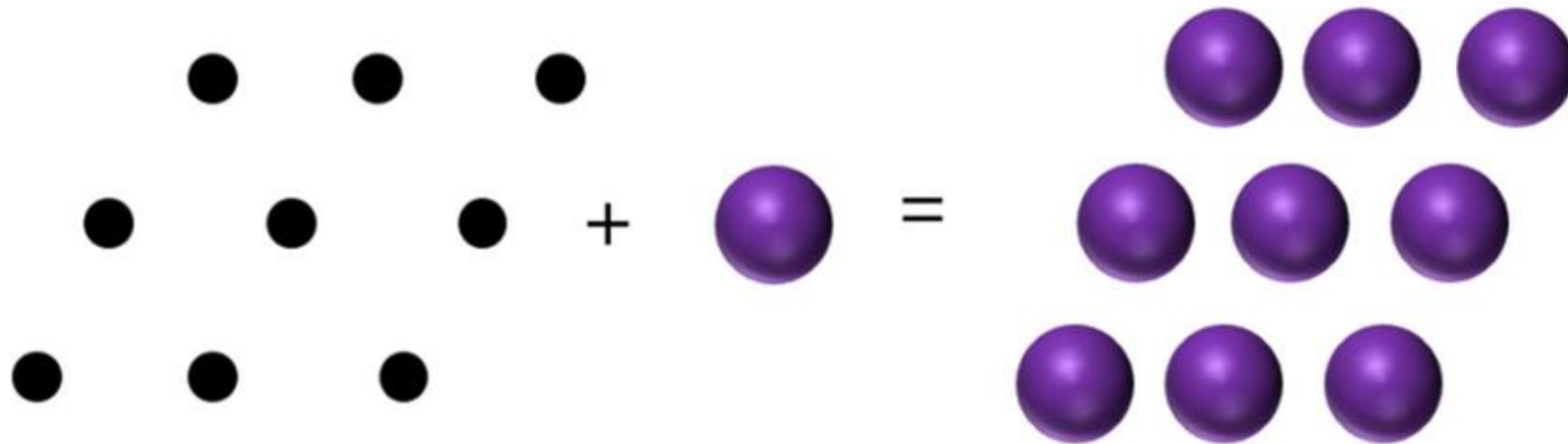
- Rede + base



Cristal

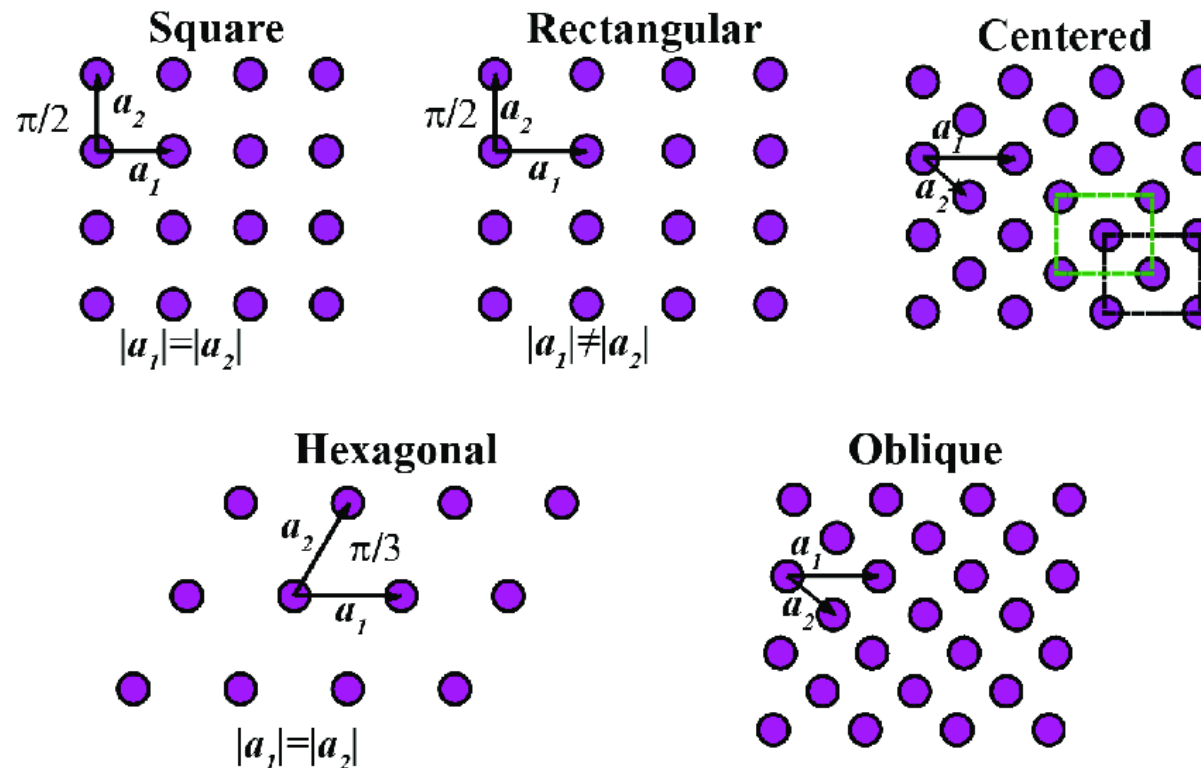
- Rede + base

Lattice + Basis = Crystal Structure



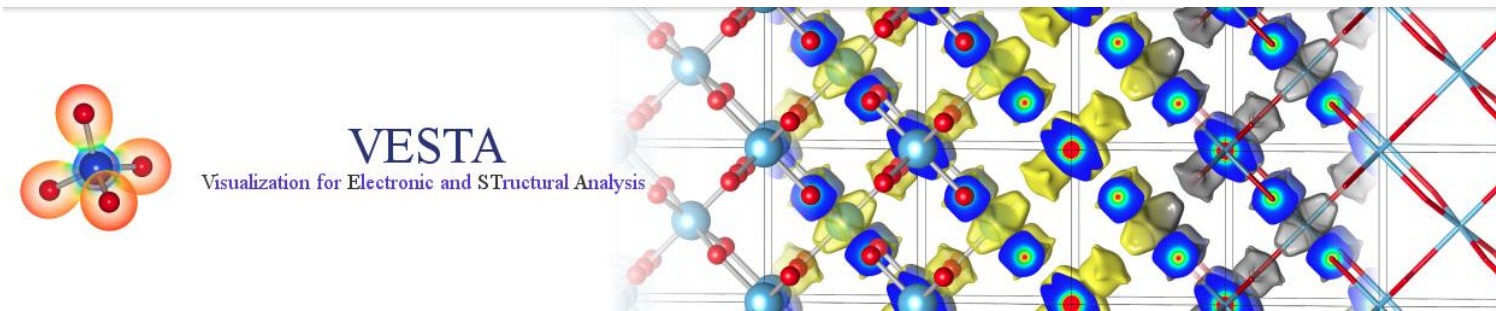
Célula Unitária

- Unidade mínima de repetição de um cristal (contem um único ponto da rede).
- Sistemas 2D



Visualização de estrutura cristalina

- Software:
- <https://jp-minerals.org/vesta/en/>

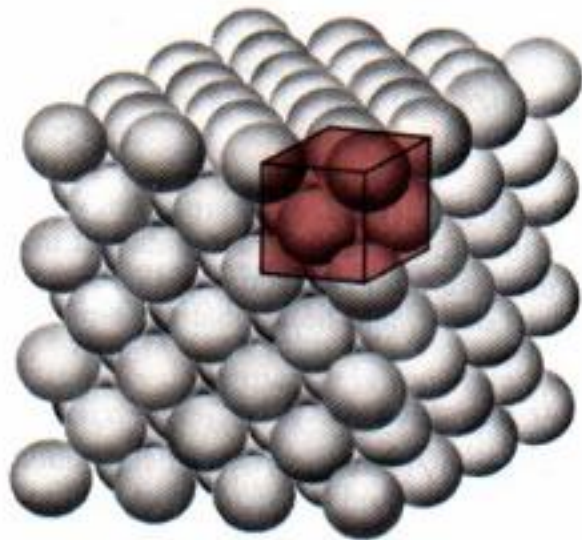


- Banco de dados:
- <https://next-gen.materialsproject.org/>

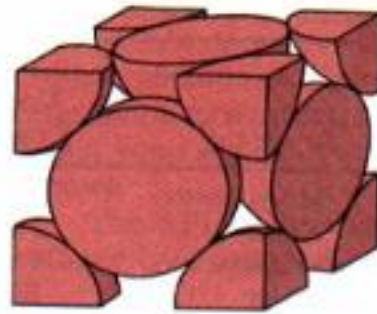


Célula Unitária

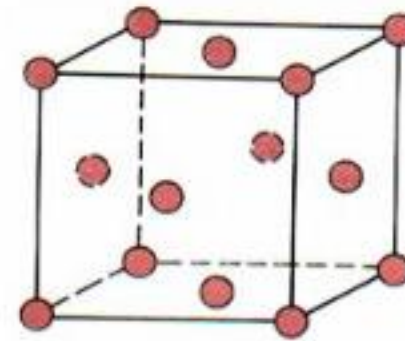
- Unidade mínima de repetição de um cristal (contem um único ponto da rede).
 - Sistemas 3D



Sólido cristalino CFC



*Célula unitária
representada por
esferas rígidas*



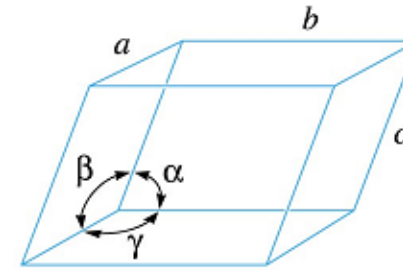
*Célula unitária de
um reticulado
cristalino.*

Sistemas cristalinos

- Todas as estruturas possíveis se resumem a um pequeno número de geometrias básicas de **células unitárias**.
- Só existem **SETE** formas exclusivas de células unitárias que podem preencher o espaço: **são os sete sistemas cristalinos**

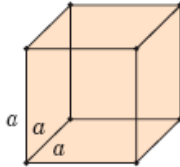
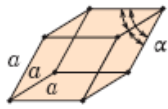
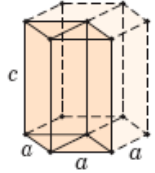
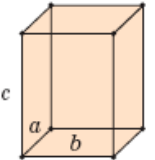
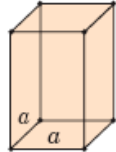
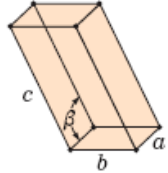
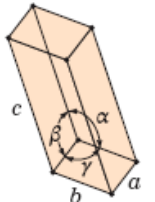
Sistemas cristalinos

Definidos pelos comprimentos e ângulos da **célula unitária**, que são chamados de **parâmetros de rede**.



Estrutura	Eixos	Ângulo entre os eixos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Romboédrico (ou trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Os Sete Sistemas Cristalinos

Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		Romboédrico (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$		Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
				Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

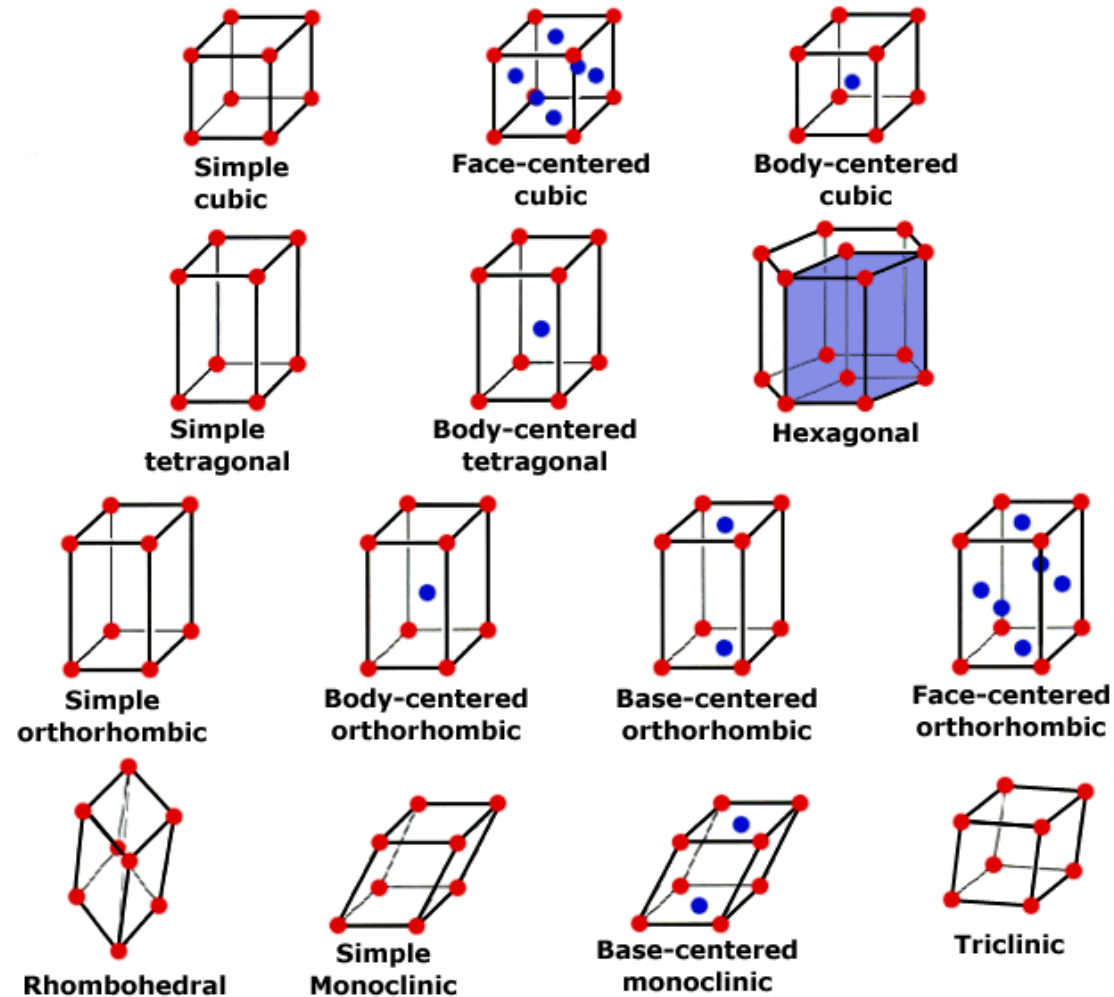
Redes de Bravais

- Em 1848, Auguste Bravais demonstrou que em um sistema 3D existem **quatorze** redes possíveis.
- Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos em um ambiente idêntico. **Cada ponto de rede é idêntico.**
- Sete sistemas cristalinos, **quatro formas de redes centradas**, quatorze redes de Bravais.
- Redes são caracterizadas por **simetria translacional.**
- Ideia de simplificar a descrição de cristais!



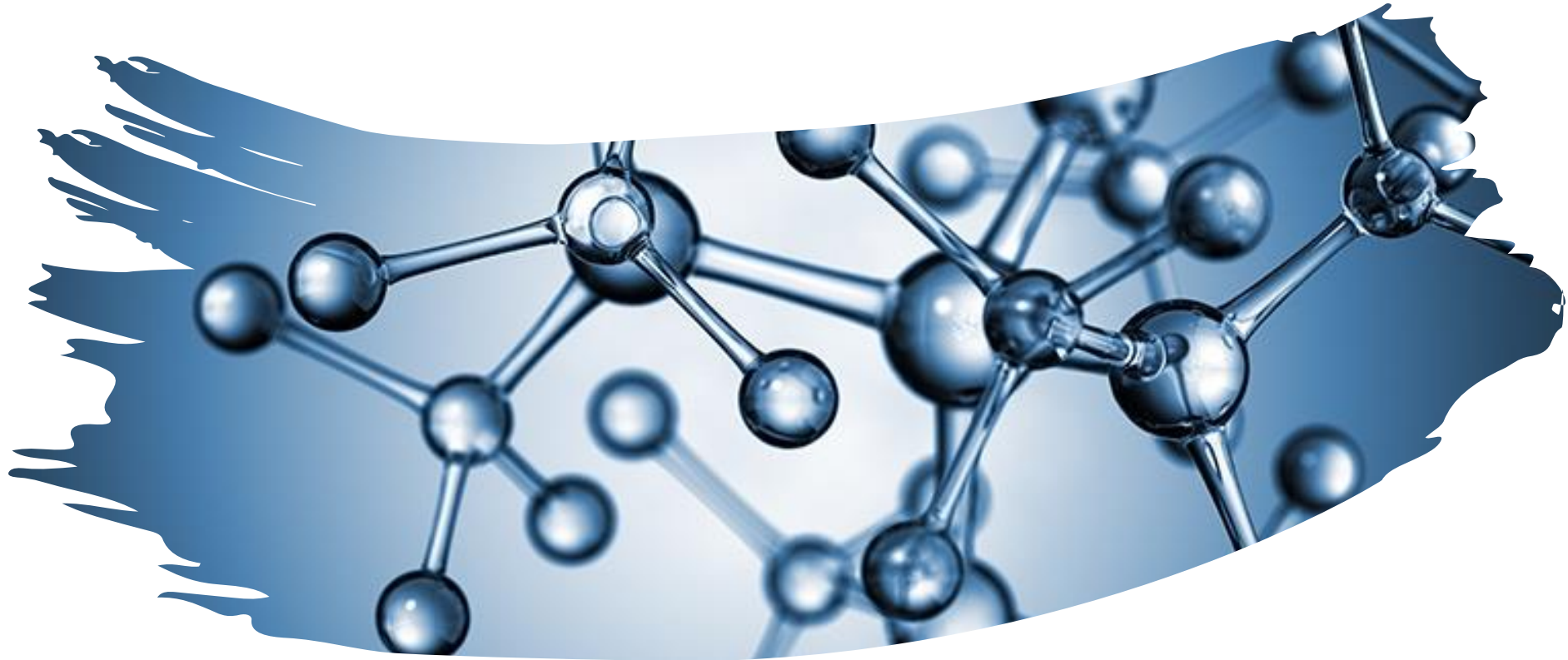
*Auguste
Bravais
(1811-1863)*

As 14 Redes de Bravais



Informações importantes a partir das células unitárias

- **Número de átomos por célula unitária**
- **Número de coordenação**
- **Fator de empacotamento atômico**
- **Densidade**
- Na realidade **todas as propriedades** de uma fase em um material vem **da ligação química e do arranjo atômico**



2. Estruturas Cristalinas dos Metais

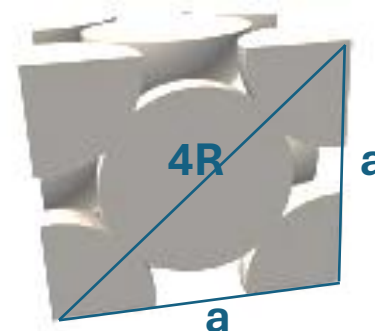
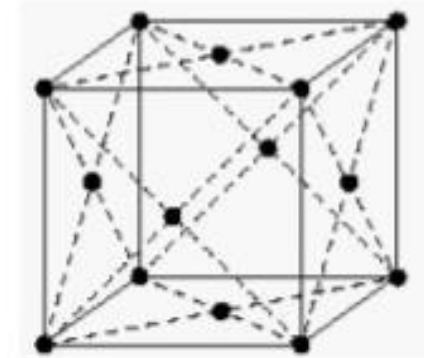
Materiais Metálicos

- Tendem a ser **densamente empacotados**.
- A ligação metálica é **não-direcional** (não há restrições para número e posição dos átomos mais próximos).
- Distância interatômicas tendem a ser pequenas para minimizar a energia de ligação.
- Metais puros tendem a possuir estruturas **cristalinas simples (CFC, CCC e HC)**.

Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)

Metais: Al, Cu, Ni, Au, Ag

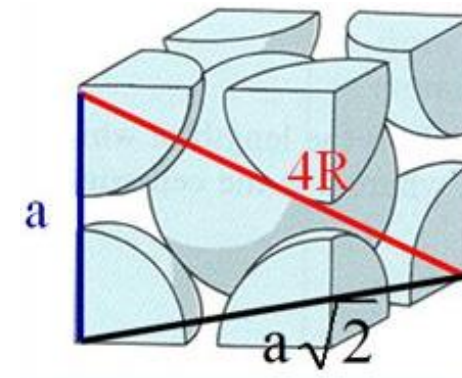
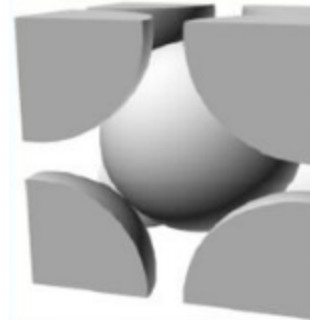
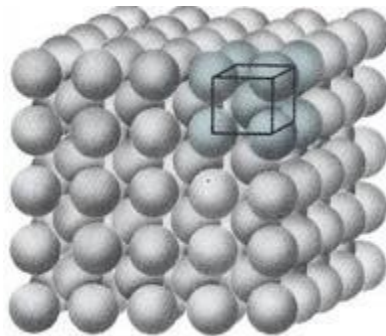
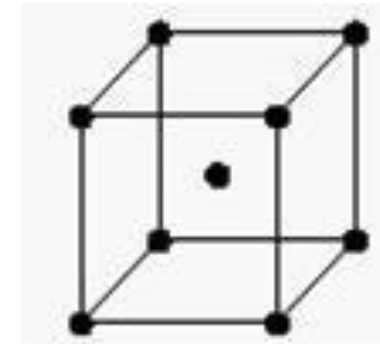
- Número de átomos por célula unitária: **4**
- Número de coordenação: **12**
- Volume da célula: $V_c = a^3 = 16\sqrt{2}R^3$
- Fator de empacotamento atômico FEA: **0,74**



Estrutura Cúbica de Corpo Centrada (CCC)

Metais: Fe, Cr, Mo, W

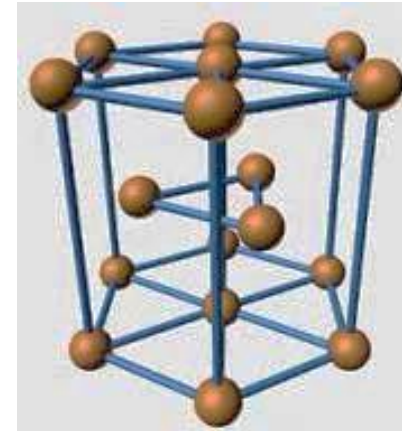
- Número de átomos por célula unitária: **2**
- Número de coordenação: **8**
- Volume da célula: $V_c = a^3 = \left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3$
- Fator de empacotamento atômico FEA: **0,68**



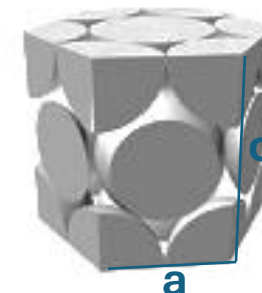
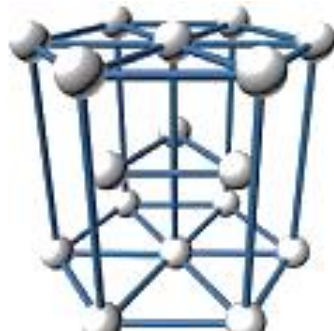
Estrutura Hexagonal Compacta (HCP)

Metais: Ti, Mg, Zr, Co

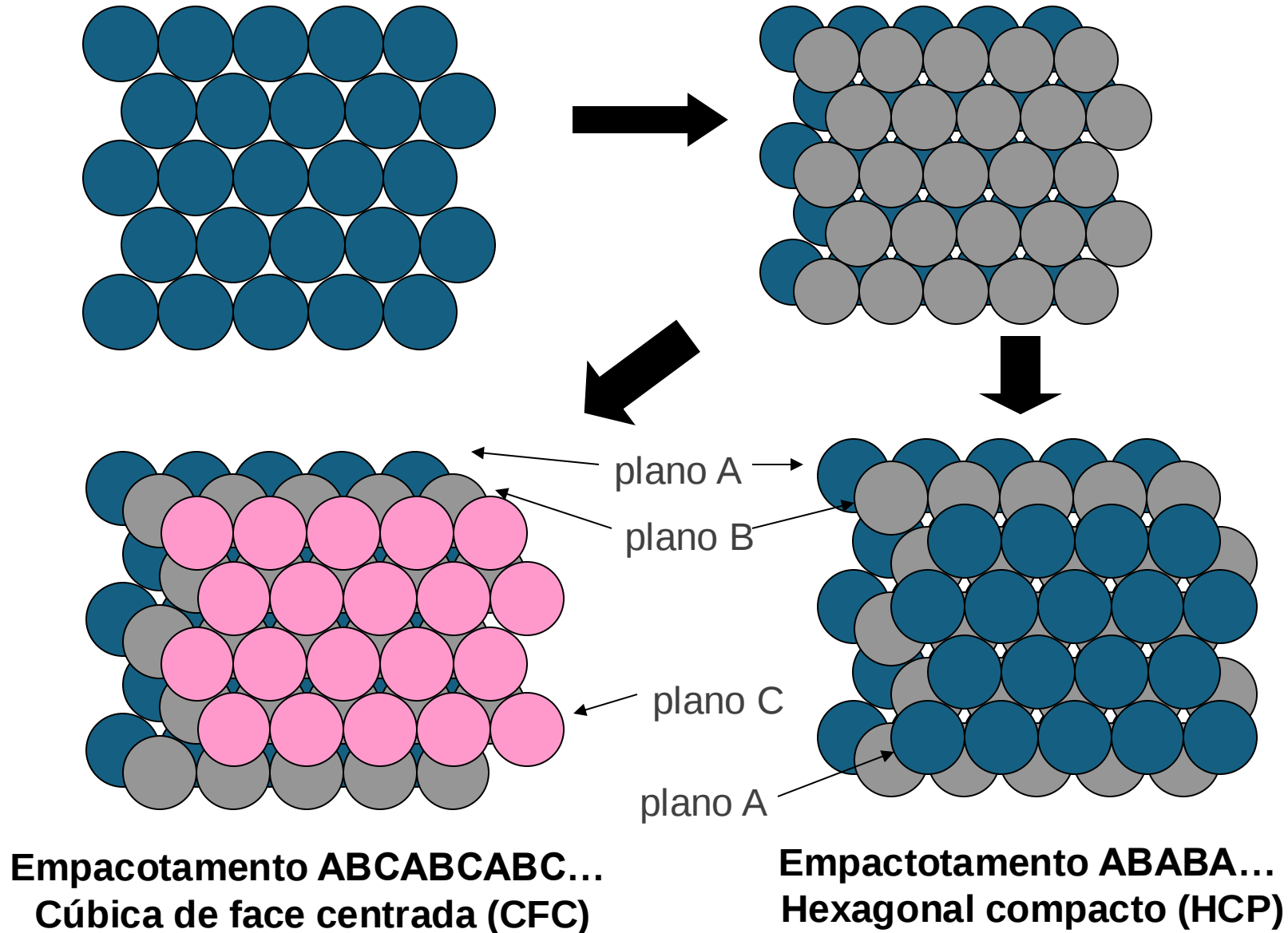
- Número de átomos por célula unitária: **6**
- Número de coordenação: **12**
- Volume da célula: $V_c = S_b * h = 24\sqrt{2}R^3$
- Fator de empacotamento atômico FEA: **0,74**



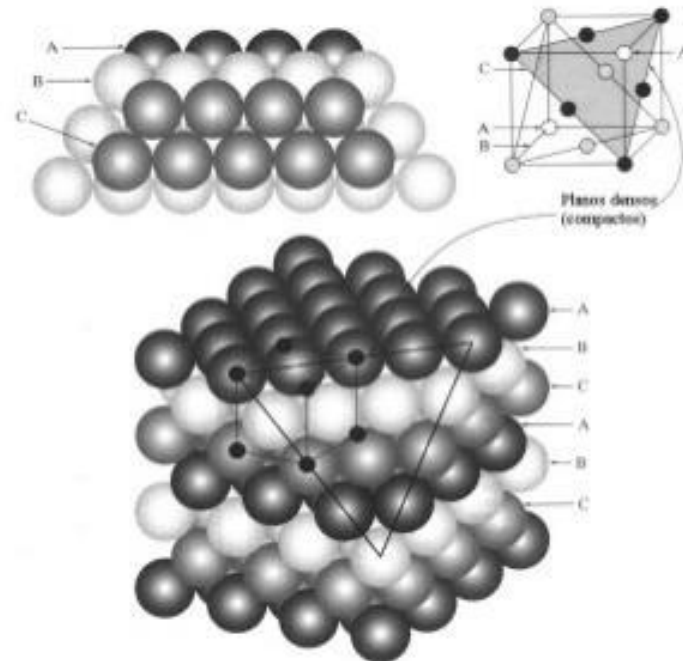
$$\frac{c}{a} = 1,633$$



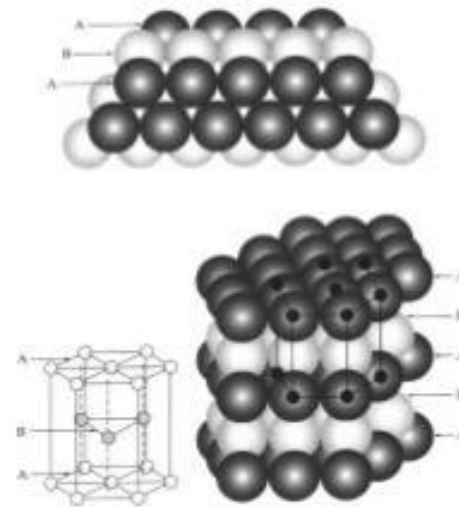
Estruturas Compactas



CFC e HCP



CFC
Empilhamento ABCABC...



HCP
Empilhamento ABABAB...

Cálculo da Densidade Teórica

$$\rho = \frac{n A}{V_c N_A}$$

atoms/unit cell $\rightarrow$ n Atomic weight (g/mol) $\rightarrow$ A

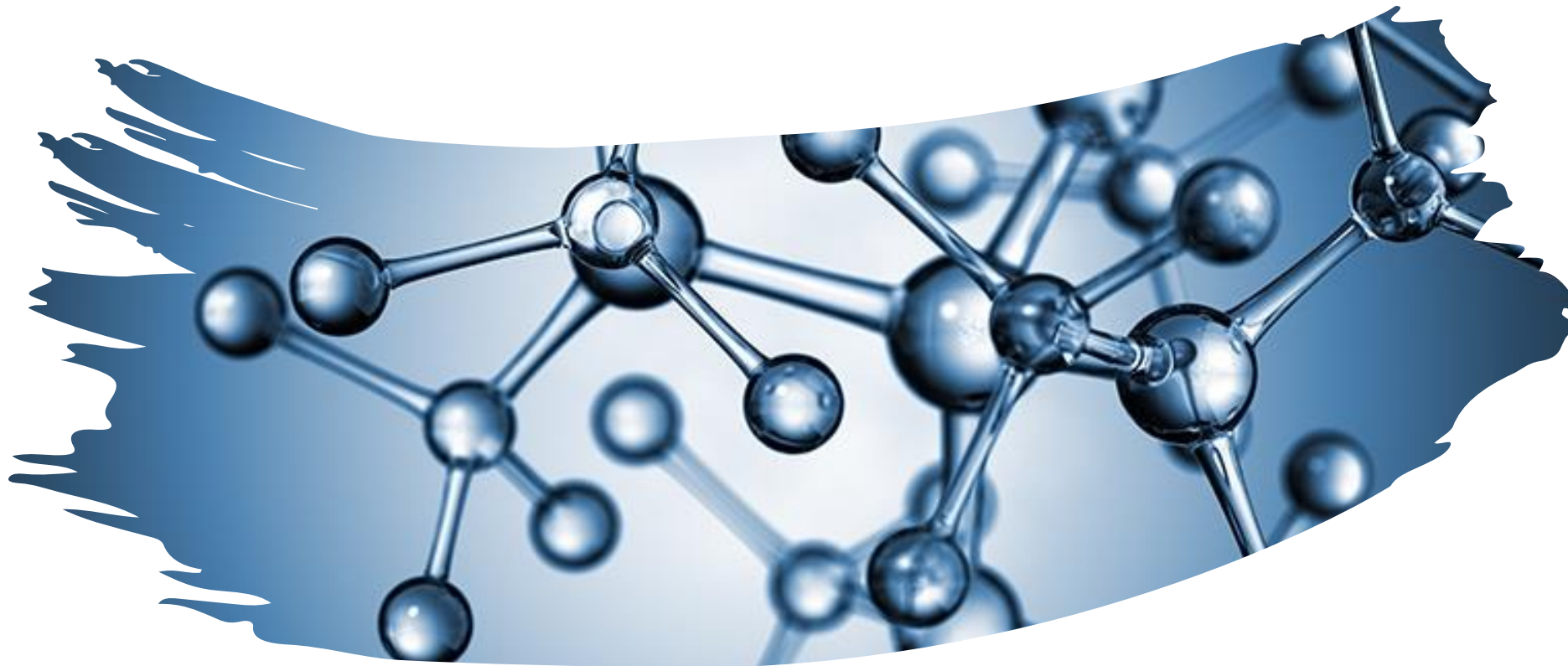
Volume/unit cell
(cm³/unit cell) $\rightarrow$ V_c Avogadro's number
(6.023 x 10²³ atoms/mol) $\rightarrow$ N_A

Exemplo

O Cu possui raio atômico de 0,128 nm, estrutura cristalina CFC e peso atômico de 63,5 g/mol. Qual sua densidade teórica?

$$\rho = \frac{nA_{Cu}}{V_c N_A} = \frac{nA_{Cu}}{(16\sqrt{2}R^3)N_A} = \frac{(4_{at/cel})(63,5_{g/mol})}{[16\sqrt{2}(1,28 \times 10^{-8}_{cm})^3 / cel] (6,023 \times 10^{23}_{at/mol})} = 8,89 \text{ g/cm}^3$$

Valor da literatura para a densidade do Cu é 8,94 g/cm³ !!!!!

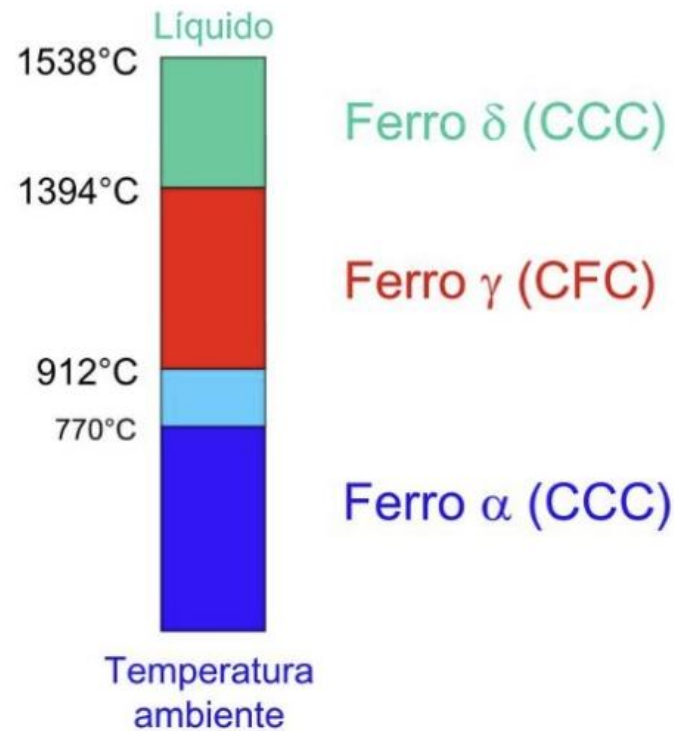


3. Polimorfismo e Alotropia

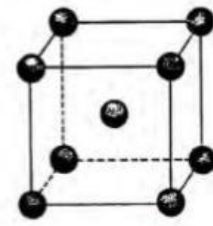
Polimorfismo e Alotropia

- **Polimorfismo** é o fenômeno onde um material apresenta variações de arranjos cristalinos em diferentes condições.
- Quando ocorre em sólidos elementares (um elemento químico), essa transformação é chamada de **transformação alotrópica**.

Alotropia do ferro puro:

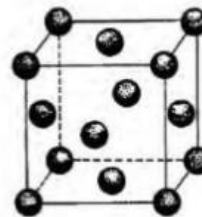


Cúbico de corpo centrado



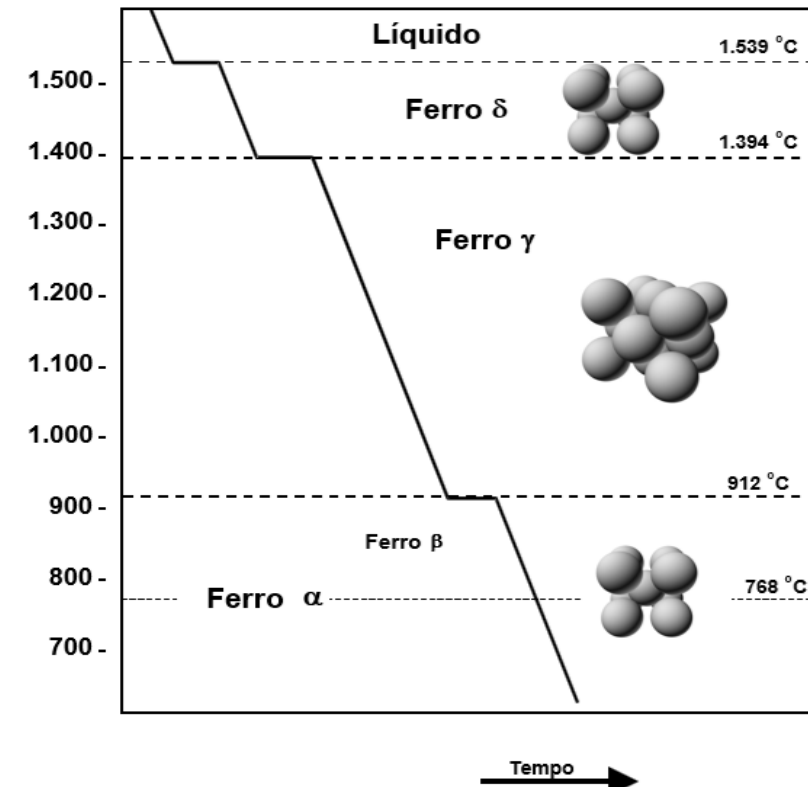
$$a_0 = 2,93 \text{ \AA} (\delta)$$
$$a_0 = 2,86 \text{ \AA} (\alpha)$$

Cúbico de face centrada

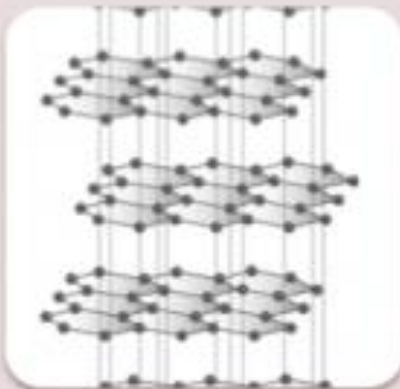


$$a_0 = 3,64 \text{ \AA}$$

Temperatura °C



Alotropia do C

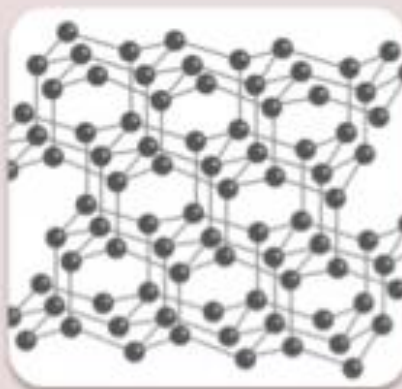


Grafite

É a forma mais estável do carbono, ocorrendo de forma espontânea. É um sólido macio, quebradiço e cinza-escuro, bom condutor do calor e da eletricidade. Possui densidade = $2,25 \text{ g/cm}^3$.

Formada por átomos ligados que formam anéis hexagonais num mesmo plano. As lâminas de hexágonos unidas mantêm-se atraídas devido a forças mútuas de atração.

É usada no fabrico de minas de lápis e em eletrodos para pilhas.

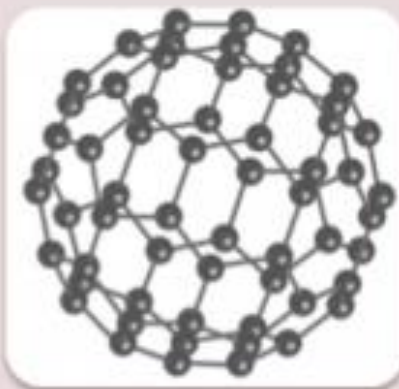


Diamante

É formado na natureza nas camadas mais internas da Terra, a alta pressão e temperatura. É um sólido incolor, brilhante, não conduz a eletricidade nem calor e tem elevada dureza, sendo utilizado para cortar blocos de granito. Tem densidade = $3,51 \text{ g/cm}^3$.

Cada átomo de carbono está ligado a outros quatro outros átomos de carbono, formando estruturas tetraédricas. Possui uma estrutura compacta.

Muito utilizado em joalheria e em instrumentos de corte.



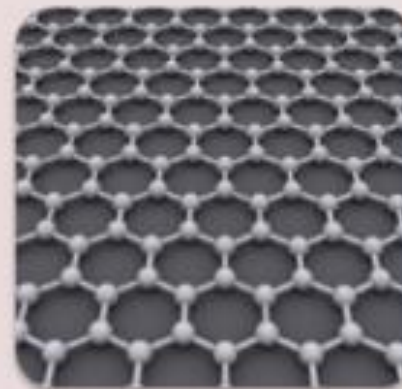
Fulereno

É a terceira forma alotrópica do carbono mais estável, depois do diamante e da grafite. É sintético.

Surgiu em meados da década de 1980, sintetizado através da evaporação da grafite com raios laser.

Possui estrutura poliédrica com um átomo de carbono em cada vértice. Um exemplo é: C_{60} (*buckminsterfulereno*).

Tem aplicações em várias áreas da bioquímica e da medicina.



Grafeno

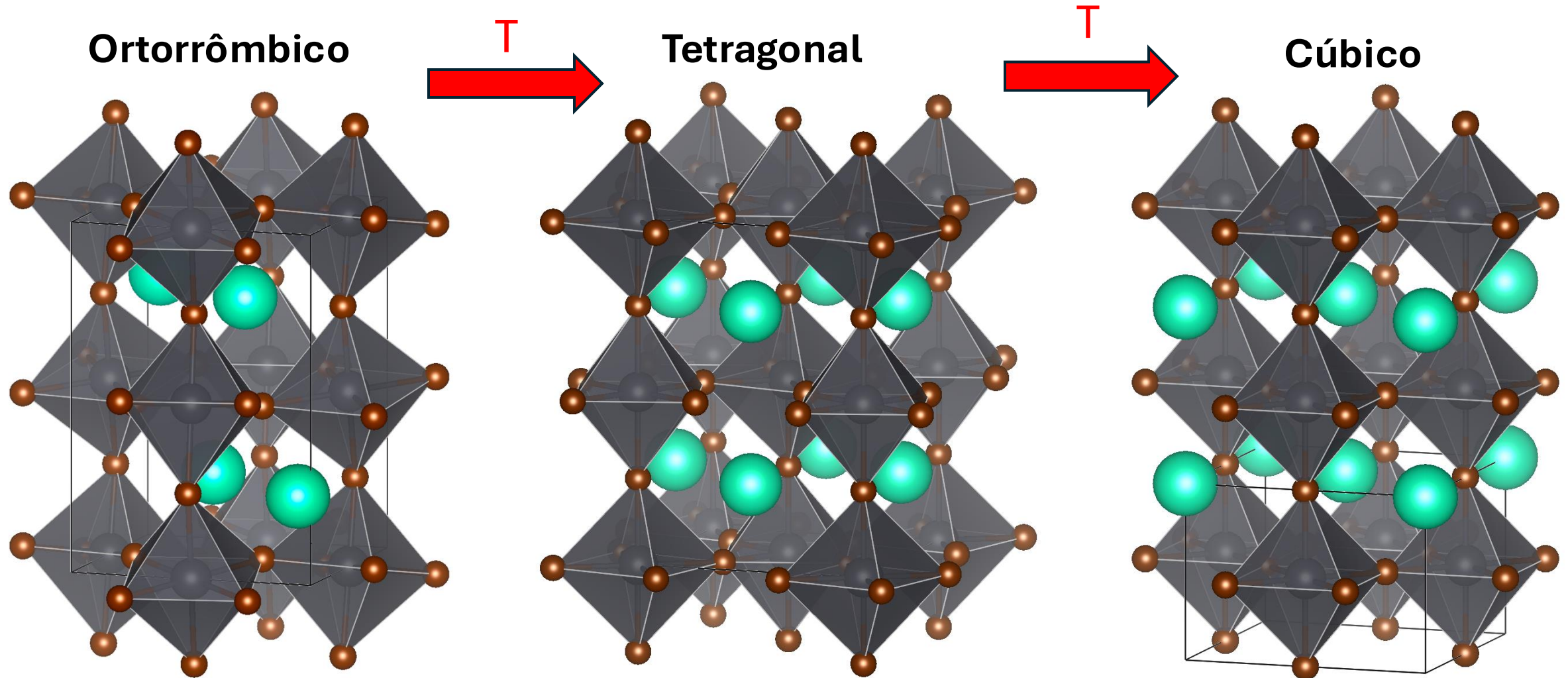
É uma folha plana de átomos de carbono muito compactados e com espessura de apenas um átomo, formando uma estrutura cristalina hexagonal. É sintético.

Muito resistente, leve, quase transparente, um excelente condutor de calor e eletricidade. Na prática, é o material mais forte, mais leve e mais fino que existe.

Pode ter aplicações diversas na eletrônica, na ótica e ainda aplicações biológicas.

Polimorfismo em Perovskitas

- Transformação sutil (pequeno movimento atômico)



Polimorfismo em Metais

METAL	ESTRUTURA NA TEMP. AMBIENTE	EM OUTRAS TEMPERATURAS
Ca	CFC	CCC ($>447^{\circ}\text{C}$)
Co	HC	CFC ($>427^{\circ}\text{C}$)
Hf	HC	CFC ($>1.742^{\circ}\text{C}$)
Fe	CCC	CFC ($912-1.394^{\circ}\text{C}$) CCC ($>1.394^{\circ}\text{C}$)
Li	CCC	HC ($<-193^{\circ}\text{C}$)
Na	CCC	HC ($<-233^{\circ}\text{C}$)
Sr	CFC	CCC ($>557^{\circ}\text{C}$)
Tl	HC	CCC ($>234^{\circ}\text{C}$)
Ti	HC	CCC ($>883^{\circ}\text{C}$)
Y	HC	CCC ($>1.481^{\circ}\text{C}$)
Zr	HC	CCC ($>872^{\circ}\text{C}$)

Exemplos

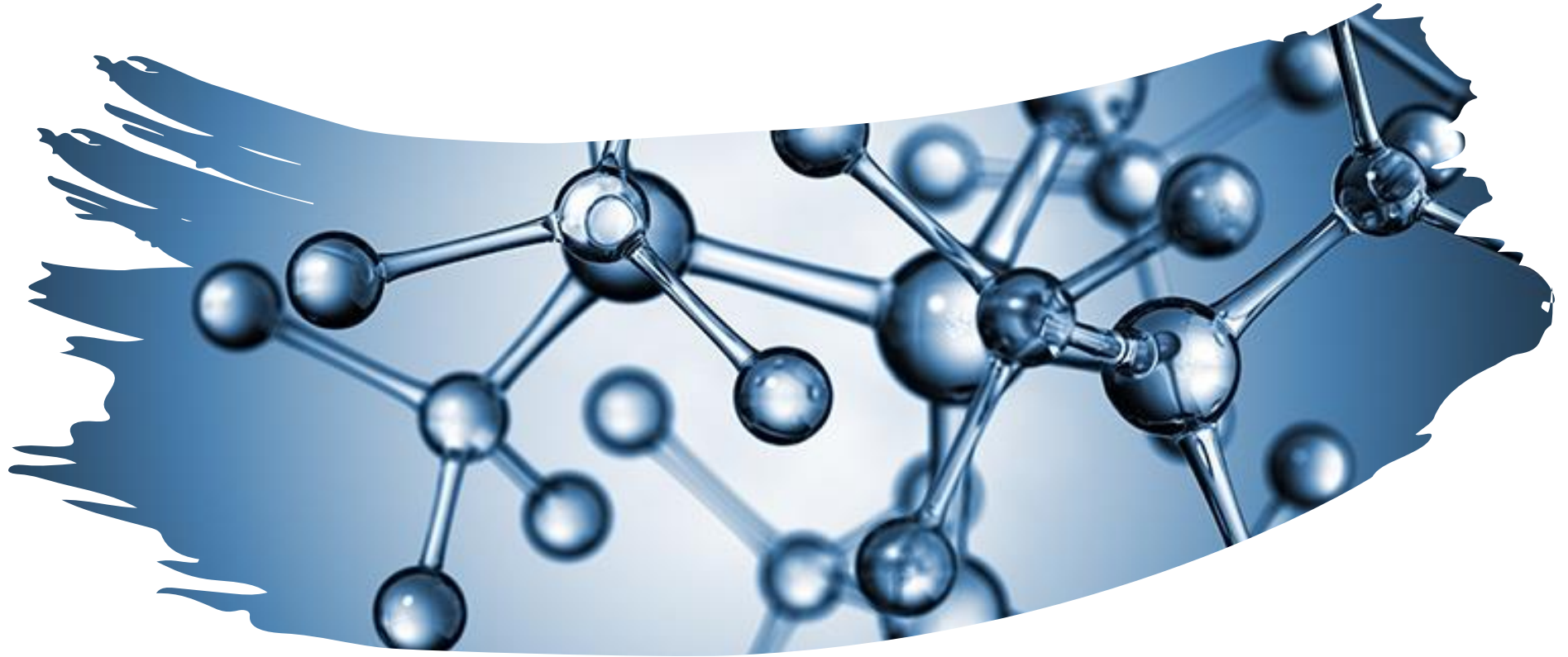


Navio petroleiro que fraturou de modo frágil !!!

Material CCC – exhibe transição frágil dúctil



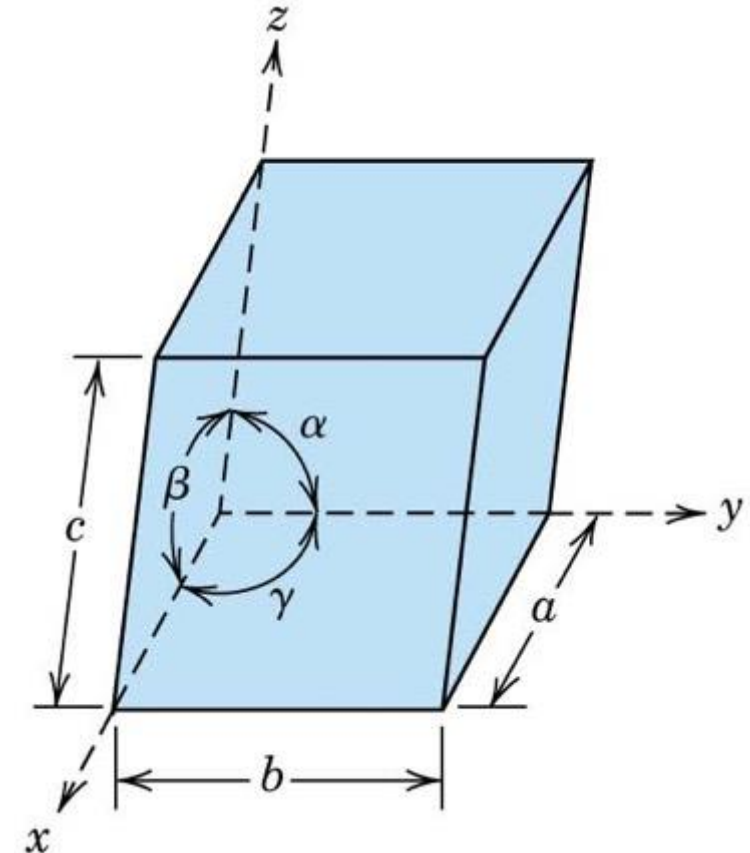
Estanho e seu alótropo



4. Superfícies Cristalinas

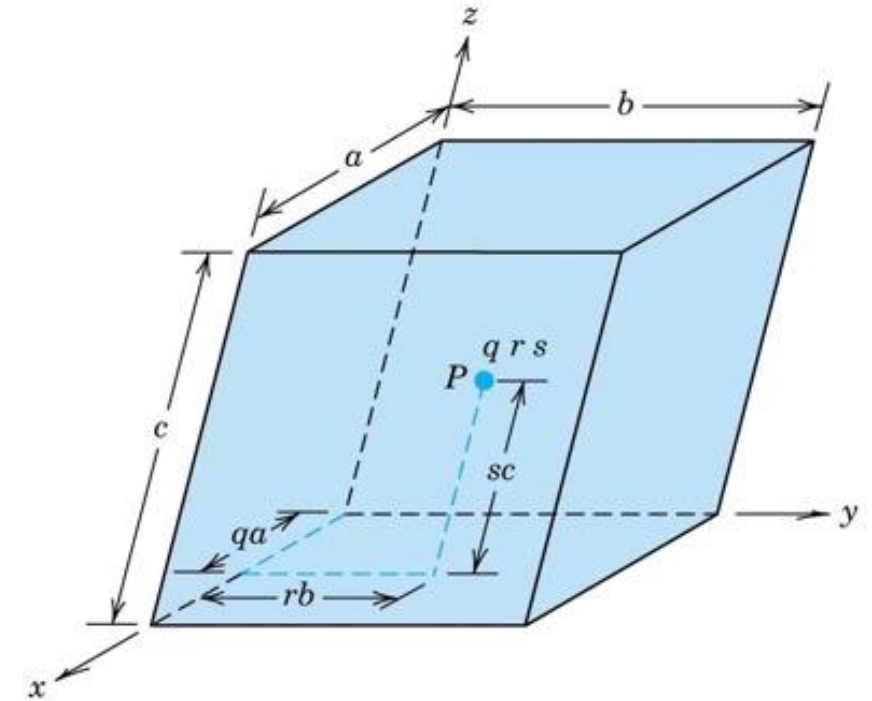
Pontos, direções e planos cristalográficos

- Três números (ou índices) são usados para designar pontos, direções ou planos, a partir de noções básicas de geometria
- Os três índices são determinados colocando a origem em um dos vértices da célula unitária, e os eixos de coordenadas ao longo das arestas



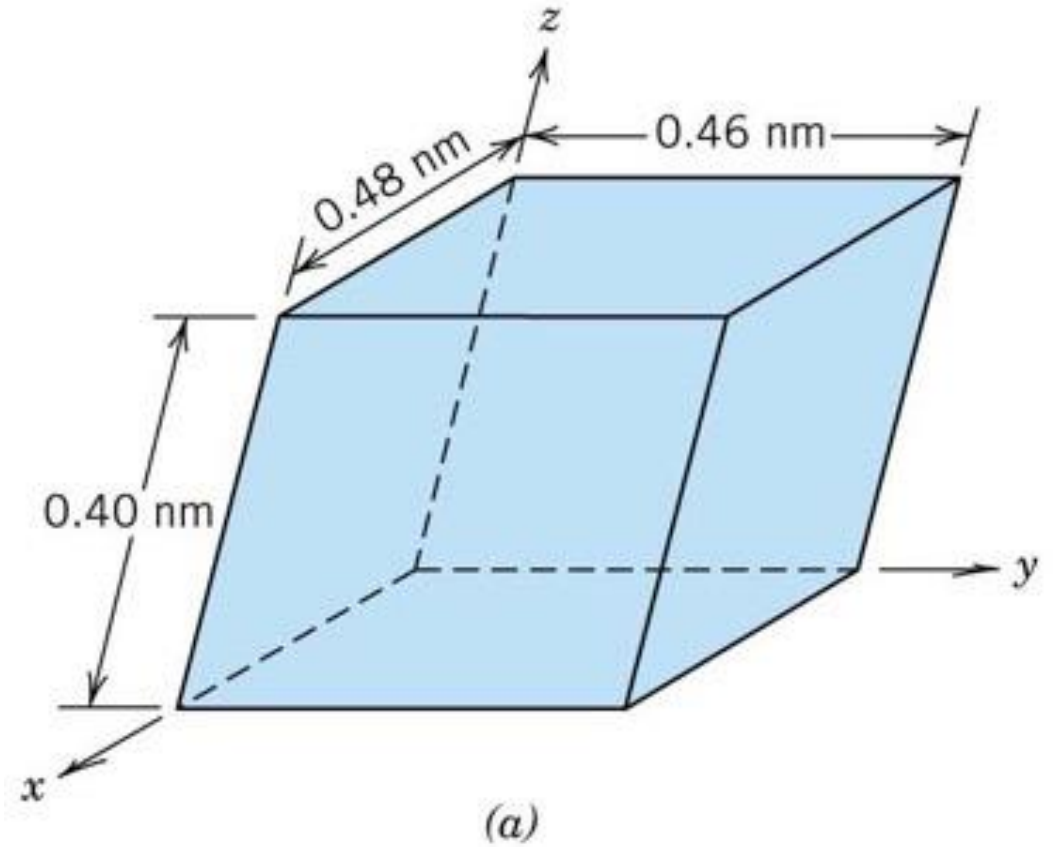
Coordenada de um Ponto

- Qualquer ponto em uma célula unitária pode ser especificado a partir de **frações** dos comprimentos das arestas das células unitárias.
- A posição P ao lado é especificada como $q r s$



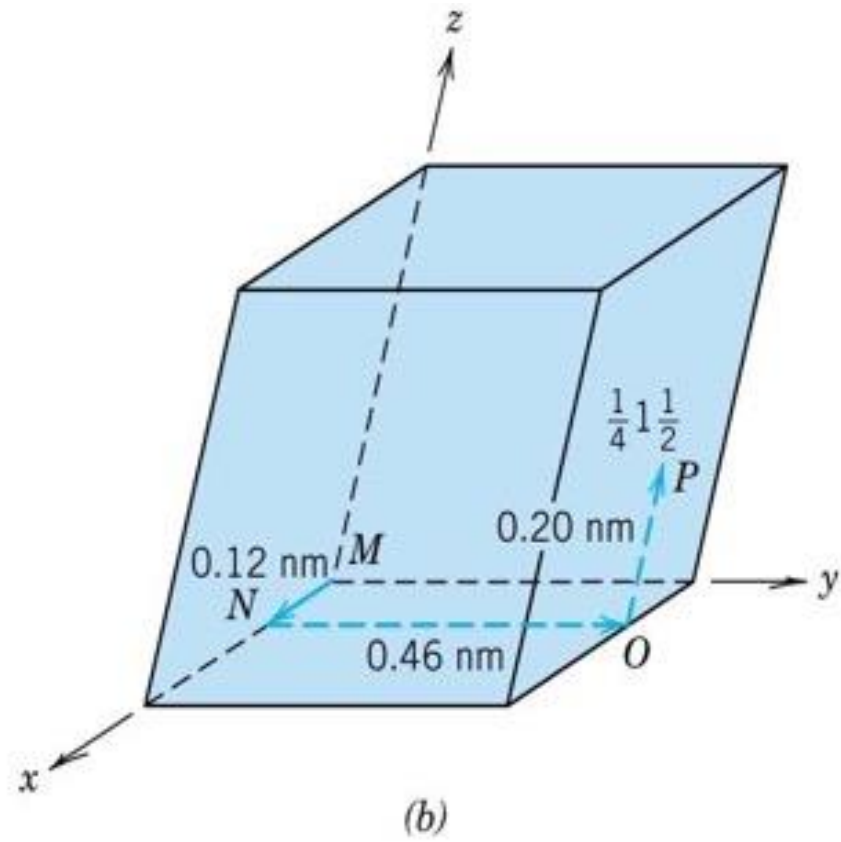
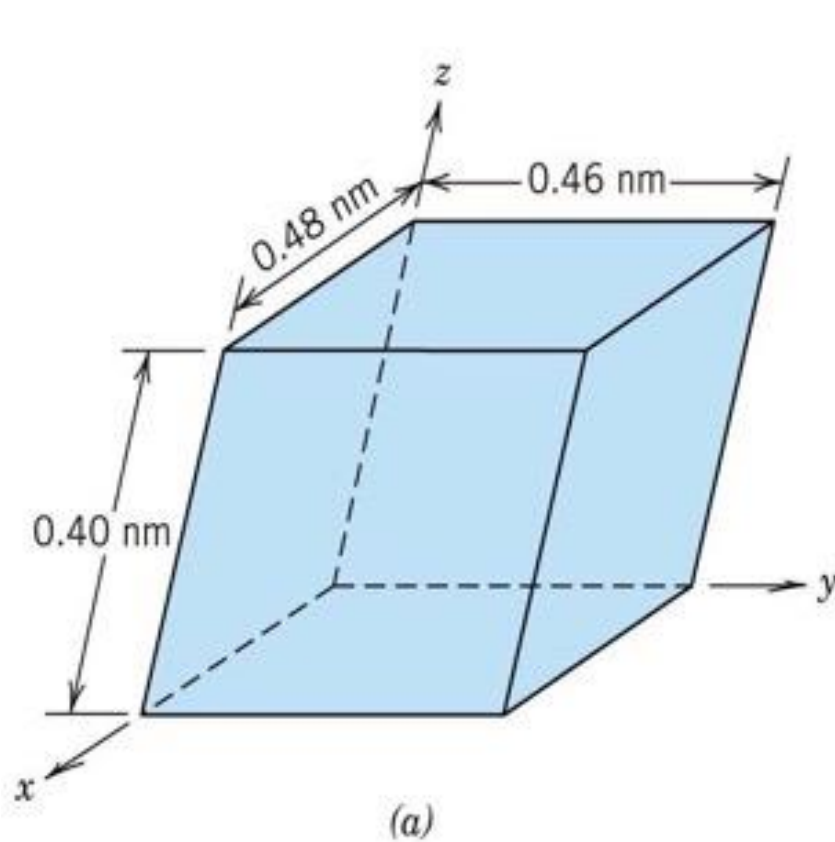
Exemplo

Localize o ponto $\frac{1}{4} \ 1 \ \frac{1}{2}$



Exemplo

Localize o ponto $\frac{1}{4} \ 1 \ \frac{1}{2}$

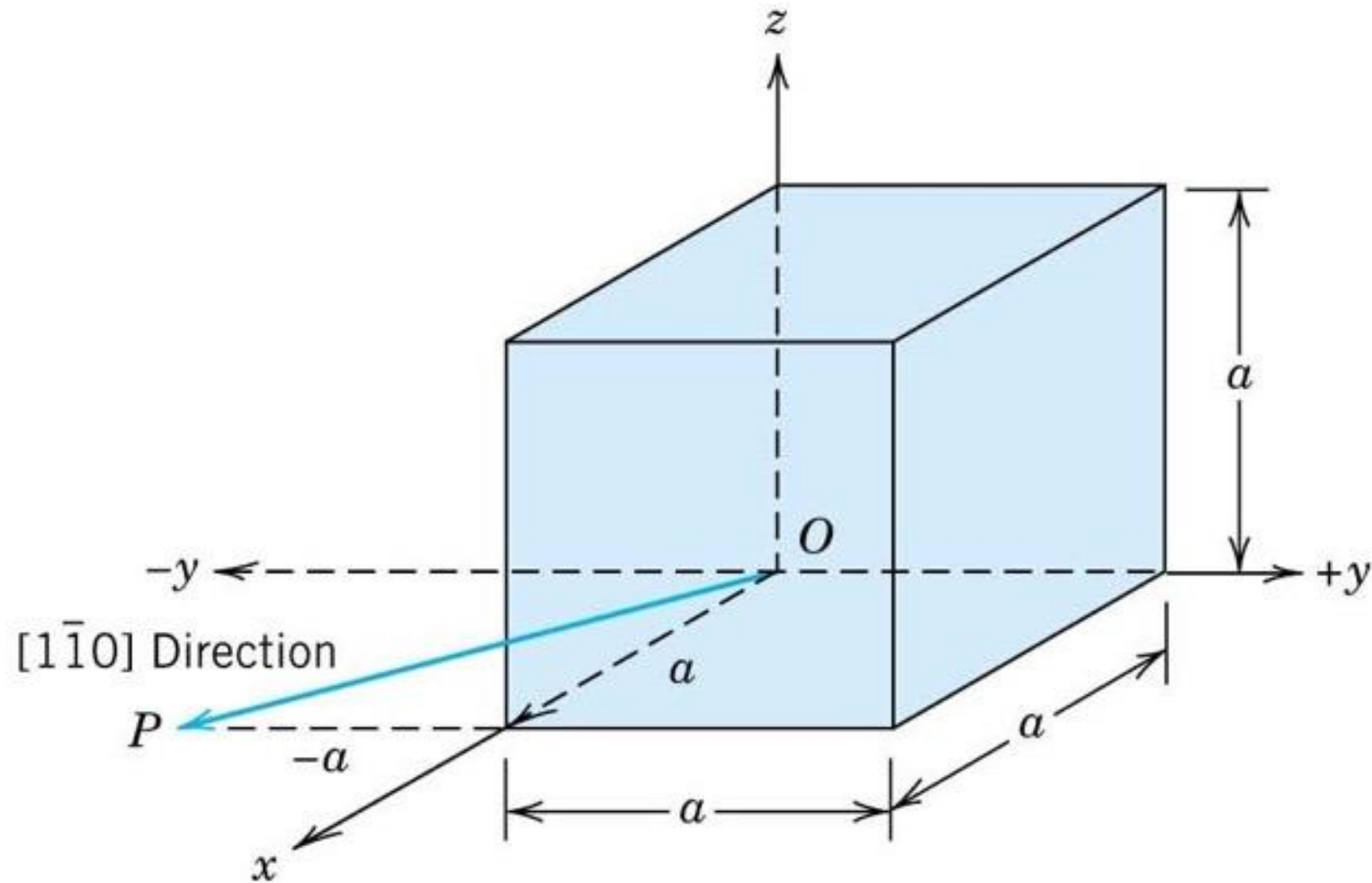


Direções Cristalográficas

- Uma direção é definida como uma linha entre dois pontos.
- Passos para indexar uma direção:
 1. Determine as posições de dois pontos $(X1\ Y1\ Z1)$ e $(X2\ Y2\ Z2)$ que definem a direção.
 - Geralmente $(X2\ Y2\ Z2)$ é a origem!!
 2. Calcule a diferença entre os dois pontos.
 3. Multiplique por uma constante comum para converter aos **menores inteiros possíveis** u, v, w .
 4. Notação $[uvw]$.

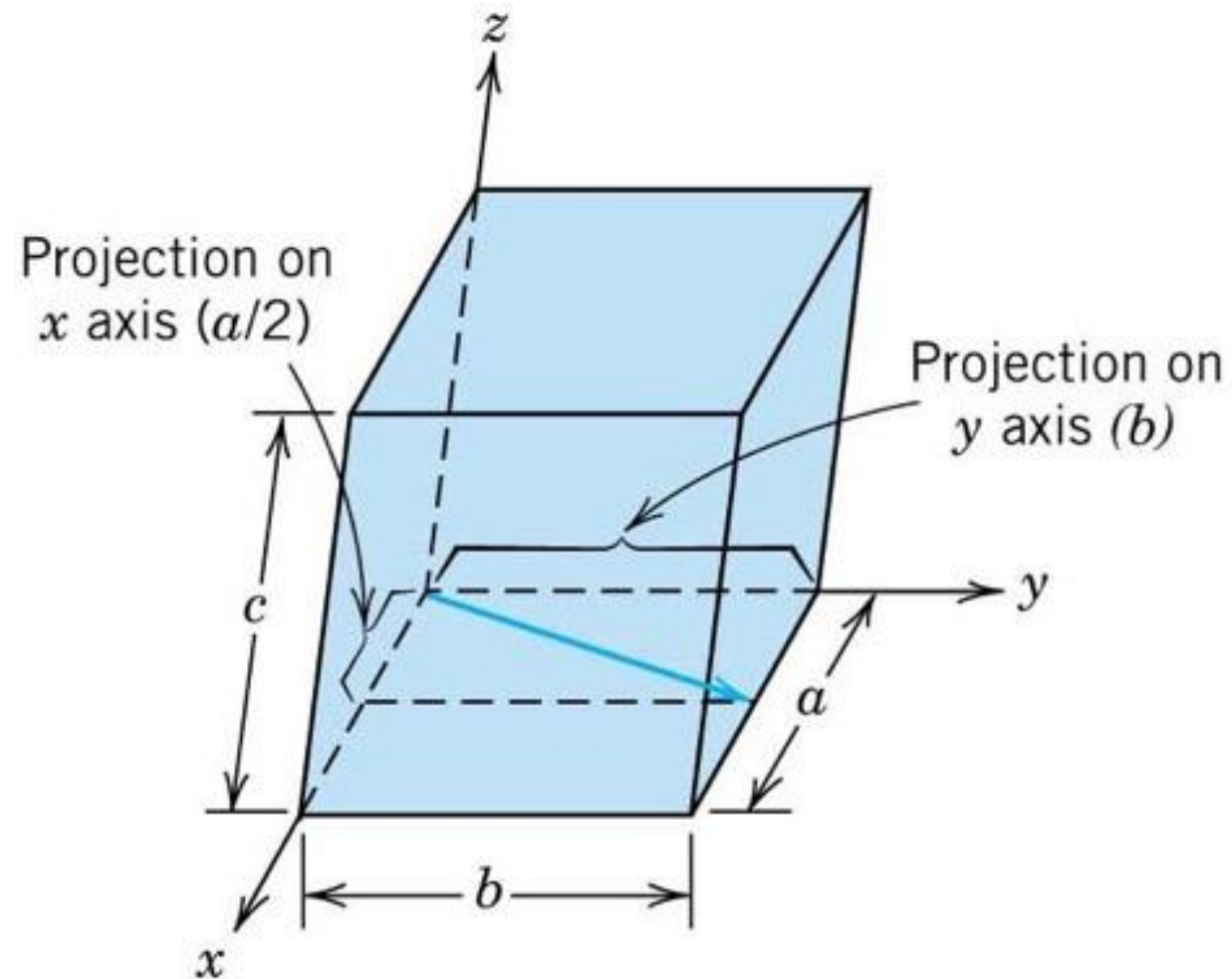
Exemplo 1

Desenhe uma direção $[1\bar{1}0]$



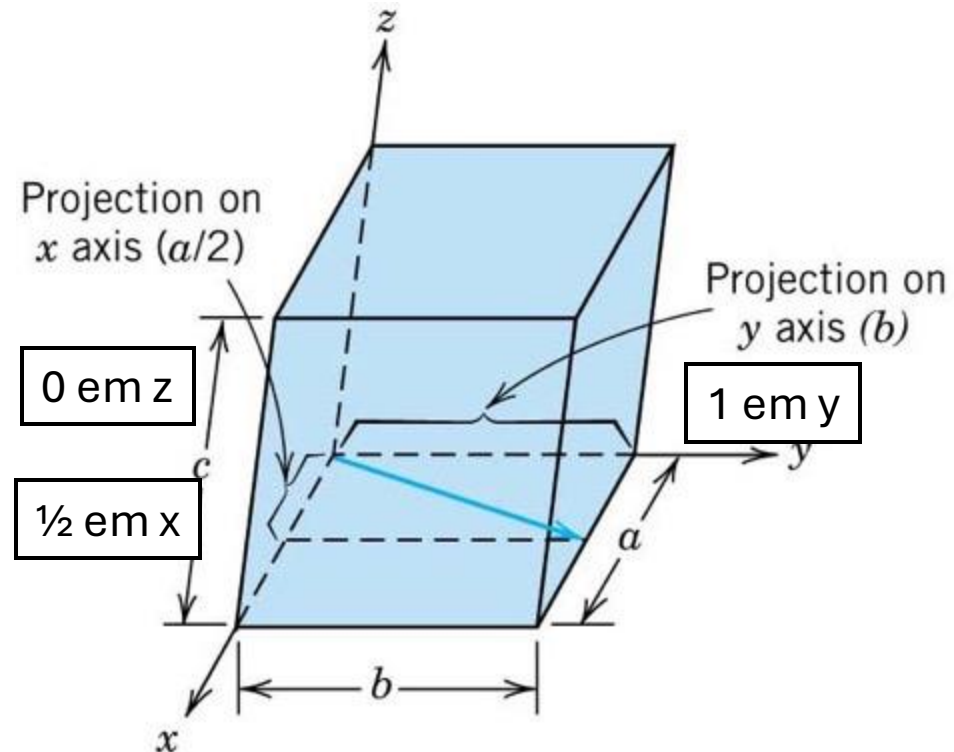
Exemplo 2

Determine os índices para a direção abaixo



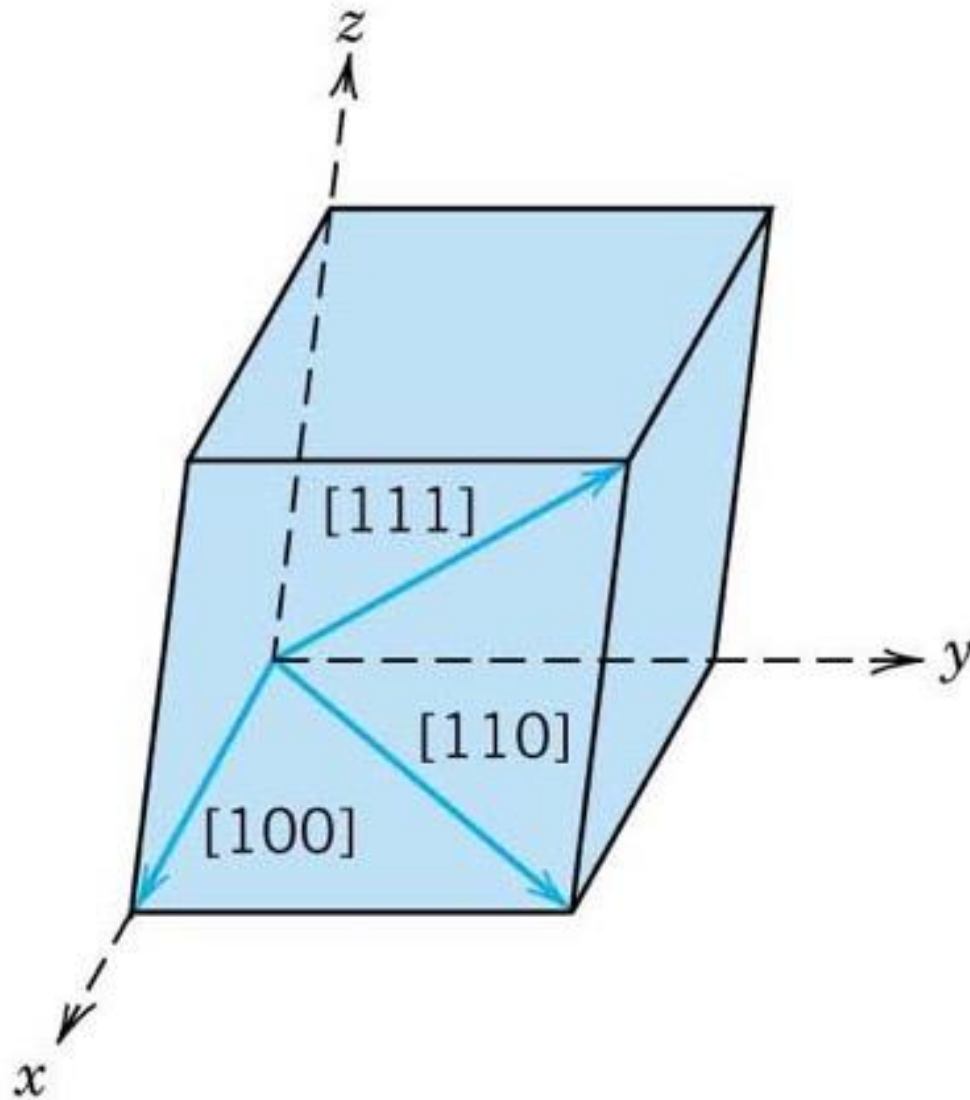
Exemplo 2

Determine os índices para a direção abaixo



$$\begin{array}{c} \boxed{\frac{1}{2} \ 1 \ 0} \\ \downarrow \times 2 \\ \boxed{[1 \ 2 \ 0]} \end{array}$$

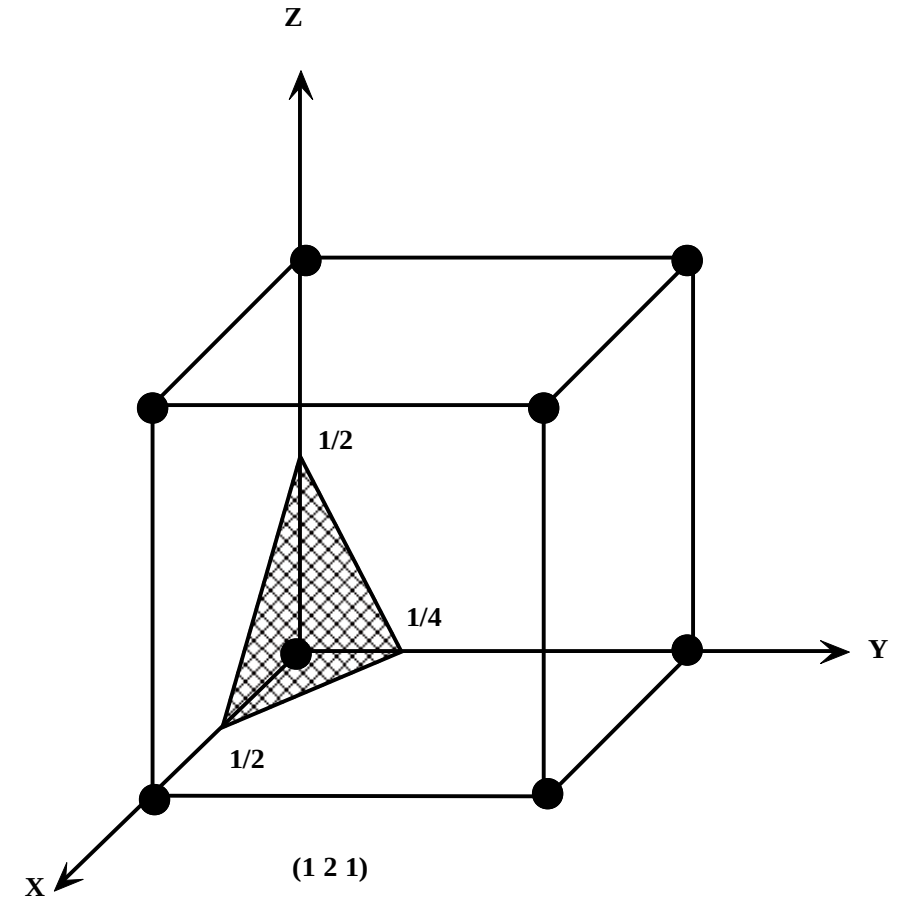
Direções comuns



Planos Cristalográficos

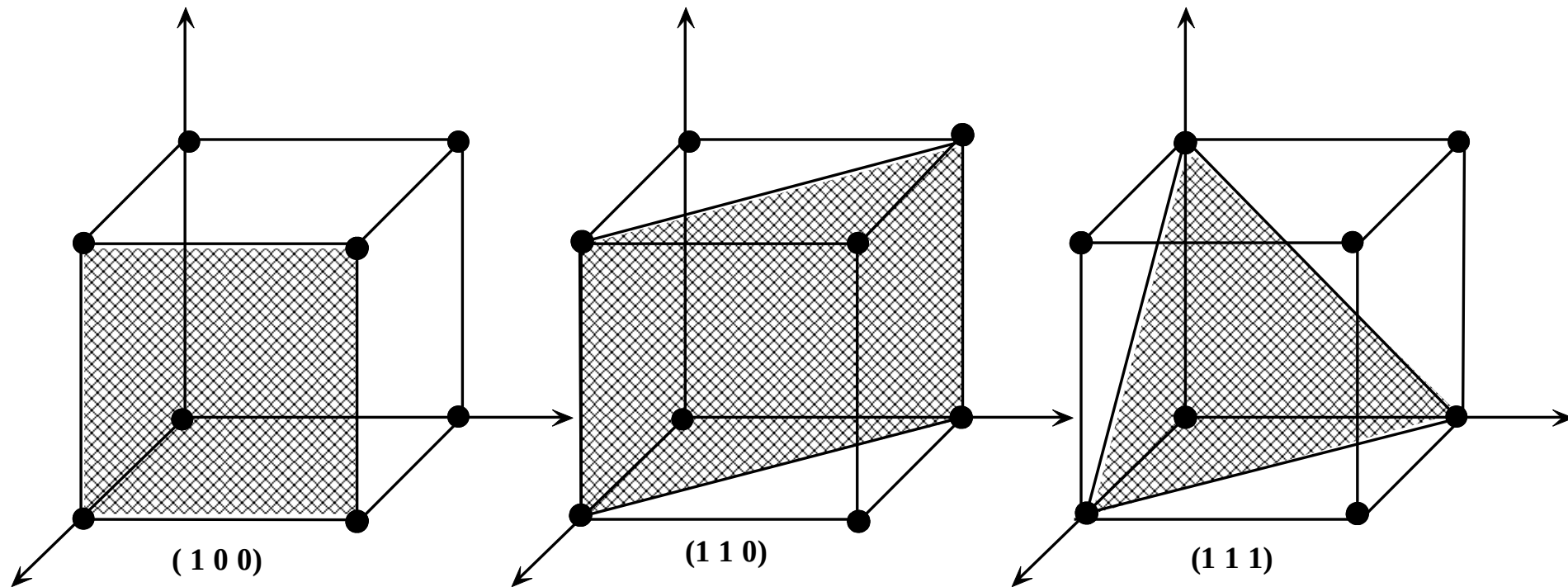
Índices de Miller (hkl)

- Se o plano passa pela origem, translate o plano ou escolha outra origem
- Determine os interceptos dos planos em cada eixo em termos dos parâmetros de rede ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$)
- Determine o recíproco ($1/x$) de cada intercepto (2 4 2)
- Se necessário, converta os recíprocos aos menores inteiros possíveis (1 2 1)



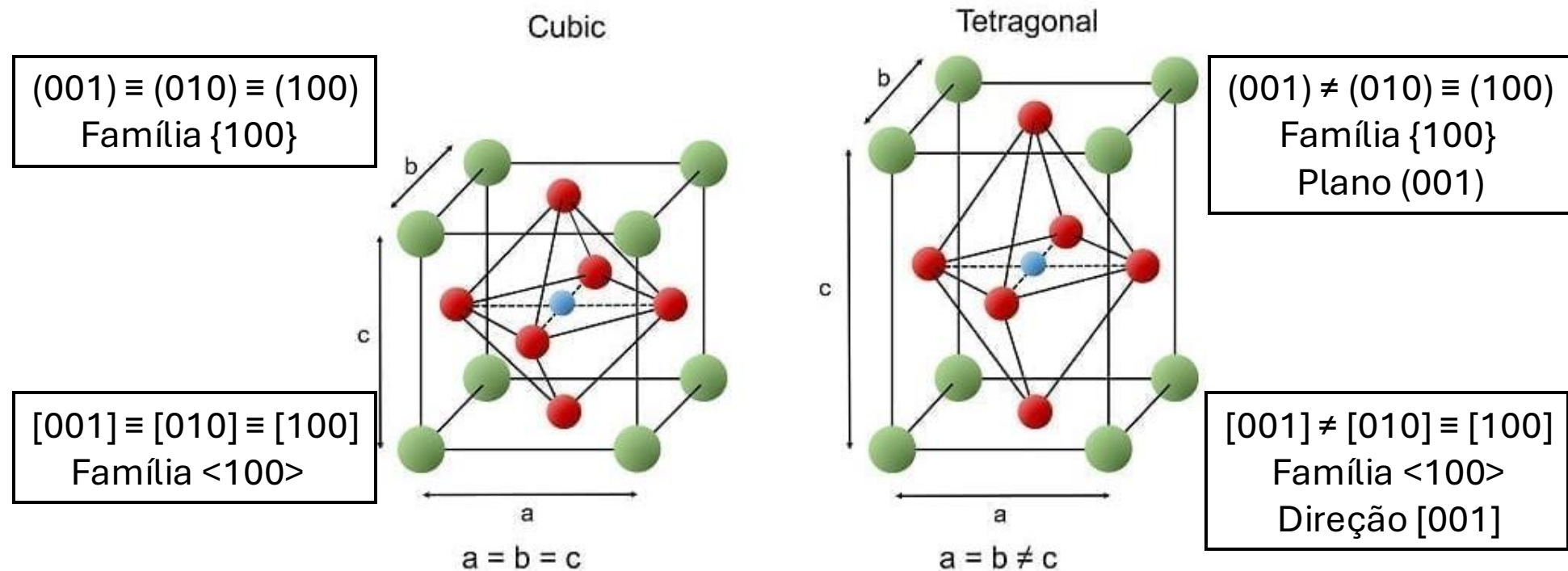
Planos Cristalográficos Importantes

- Notar – geralmente planos e direções de **baixo índice** são mais importantes



Equivalência de Planos e Direções

- Muitos Planos e Direções são equivalentes (sua forma e arranjo atômico é igual)



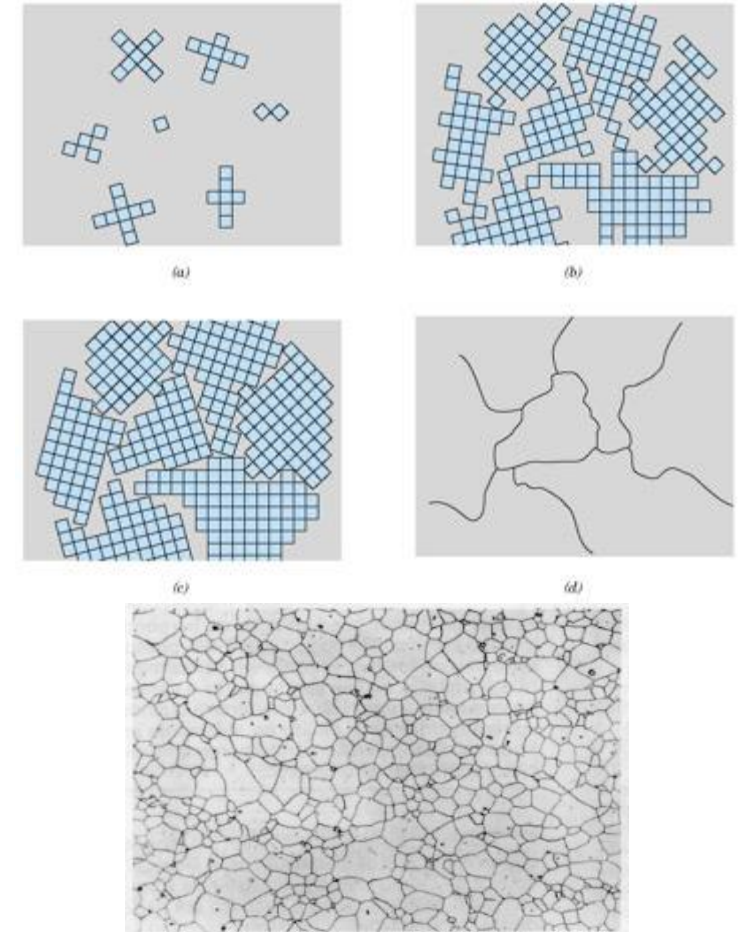
Monocrystal

- Quando o arranjo periódico e repetitivo dos átomos se estende ao longo da totalidade do material, sem interrupções, o material é dito **monocristalino**.
- Todas as células unitárias se interligam da mesma maneira.
- São de extrema importância para fabricação de circuitos eletrônicos, os quais apresentam monocristais de Si e outros semicondutores.



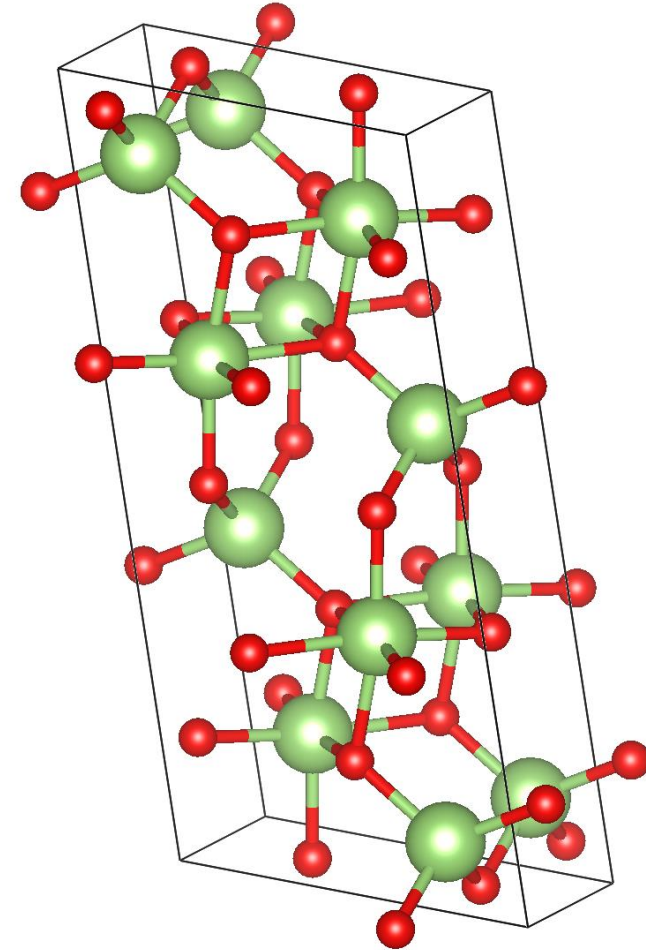
Policristais

- A **maioria** dos sólidos cristalinos são formados por conjuntos de muitos cristais pequenos (ou **grãos**).
- Tais materiais são chamados de **policristalinos**.
- Os cristais apresentam orientações aleatórias.
- Existem alguns desencontros de átomos dentro da região onde dois grãos se encontram. Esta área é chamada de **contorno de grão**.



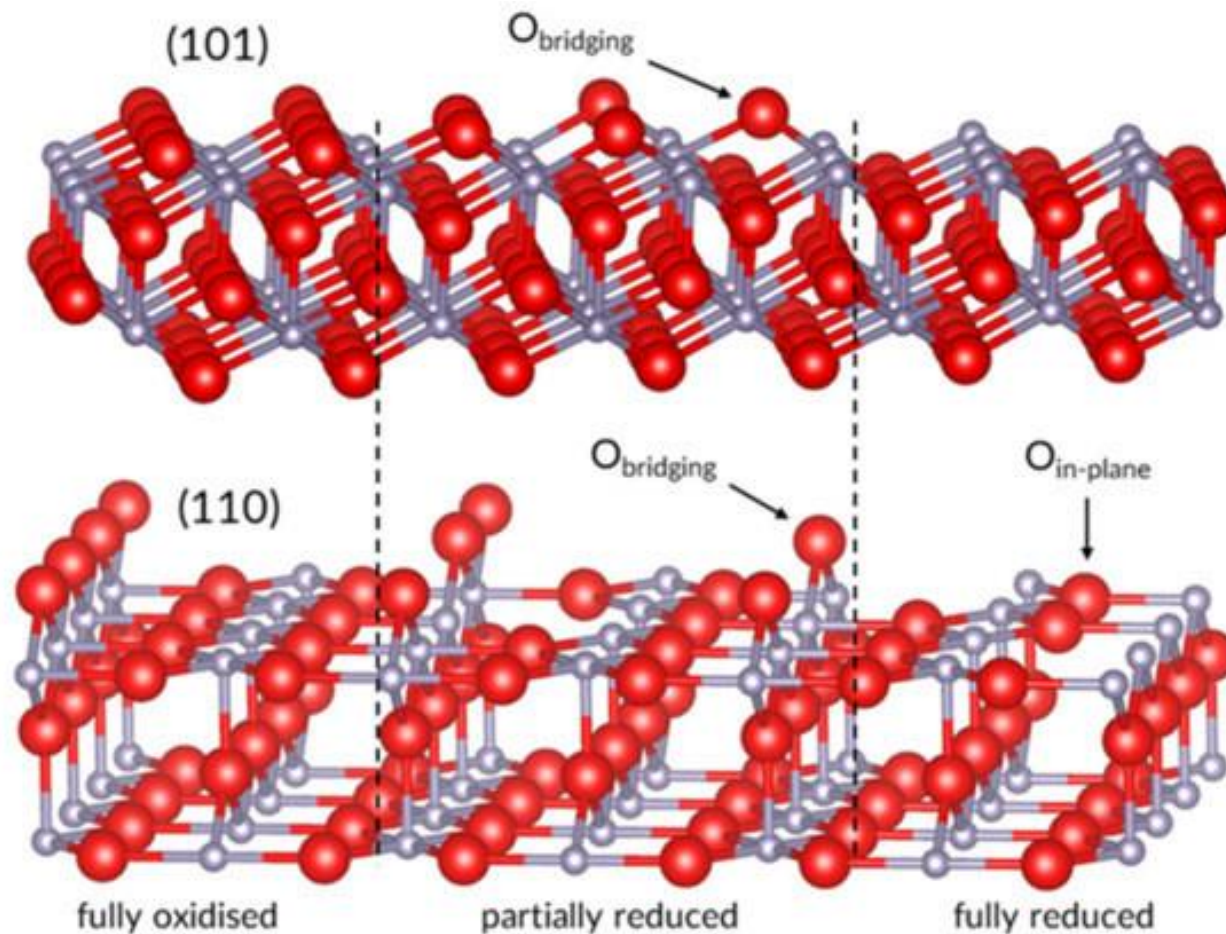
Anisotropia

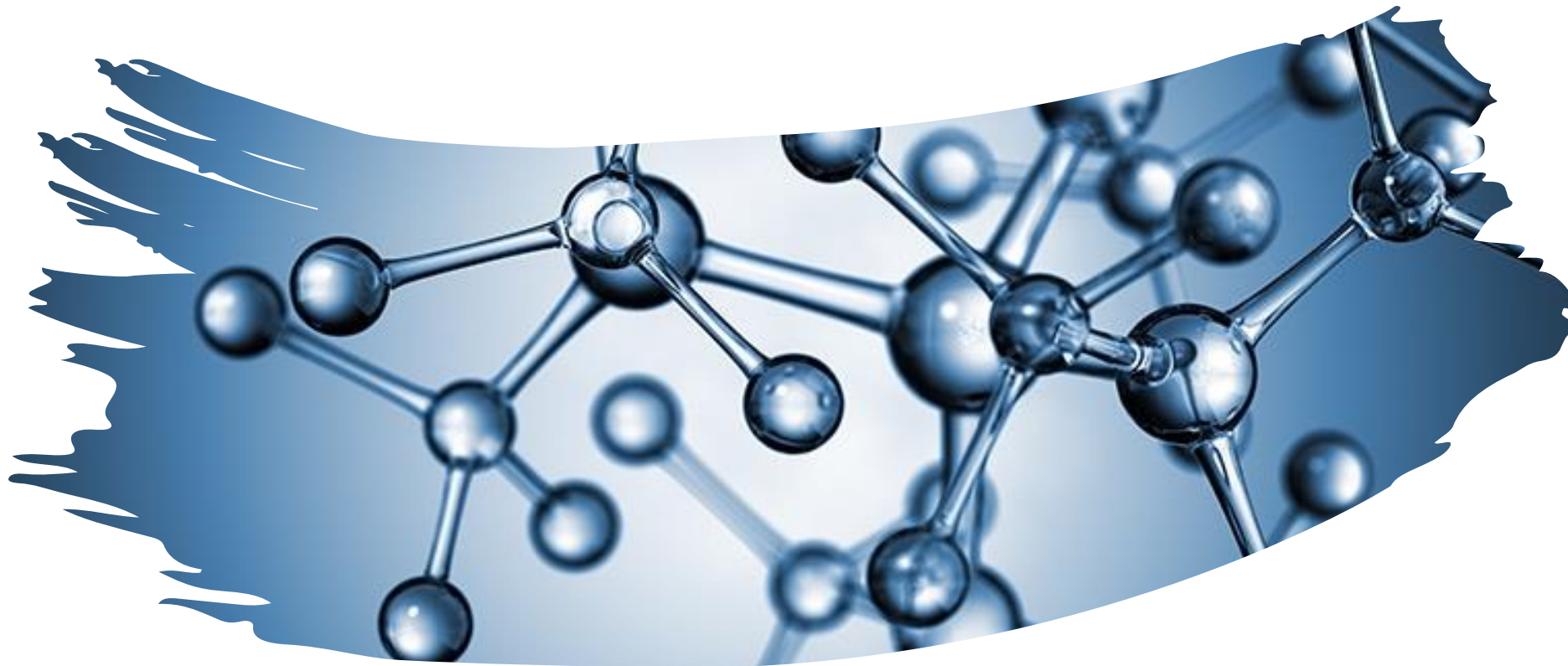
- Ga_2O_3 : potencial para uso em eletrônica de alta potência (resistente a altas correntes elétricas).
- **Problema:** condutividade térmica razoável em apenas uma direção



Superfícies inertes

- Superfícies inertes: não reage com agentes externos.

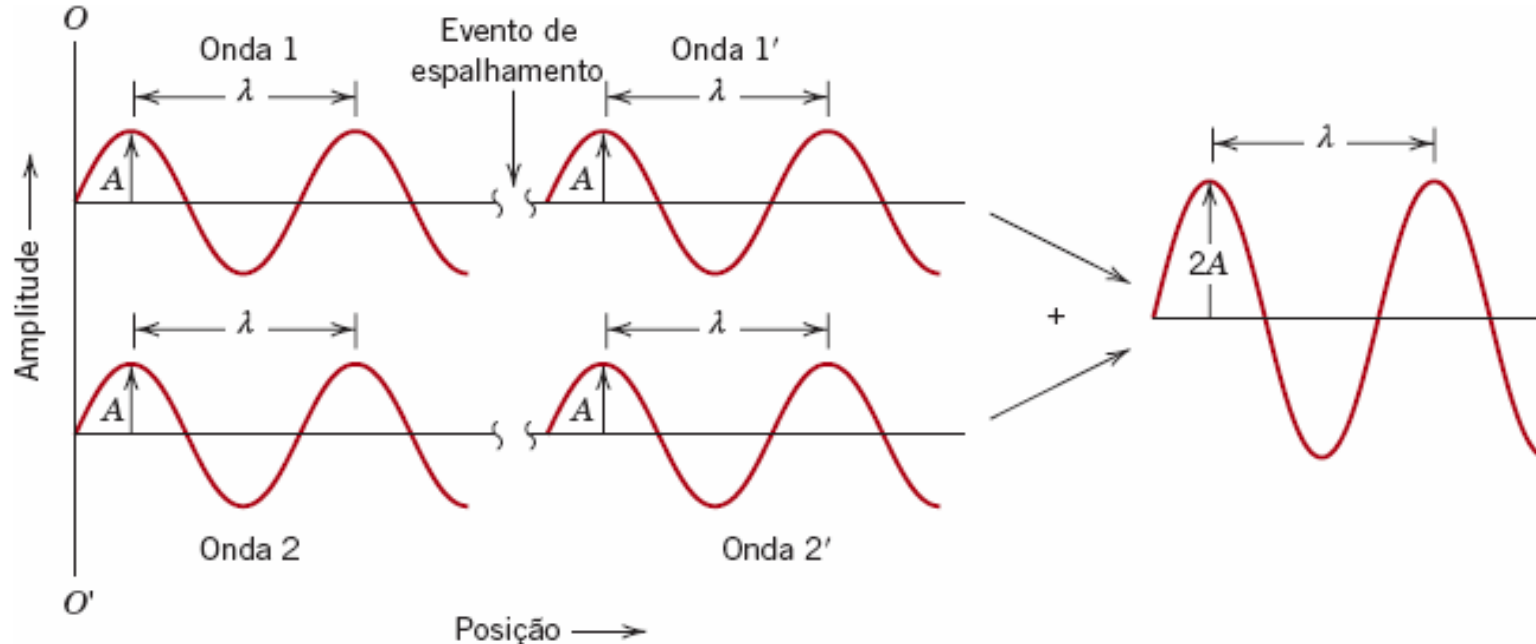




5. Difração de Raio X

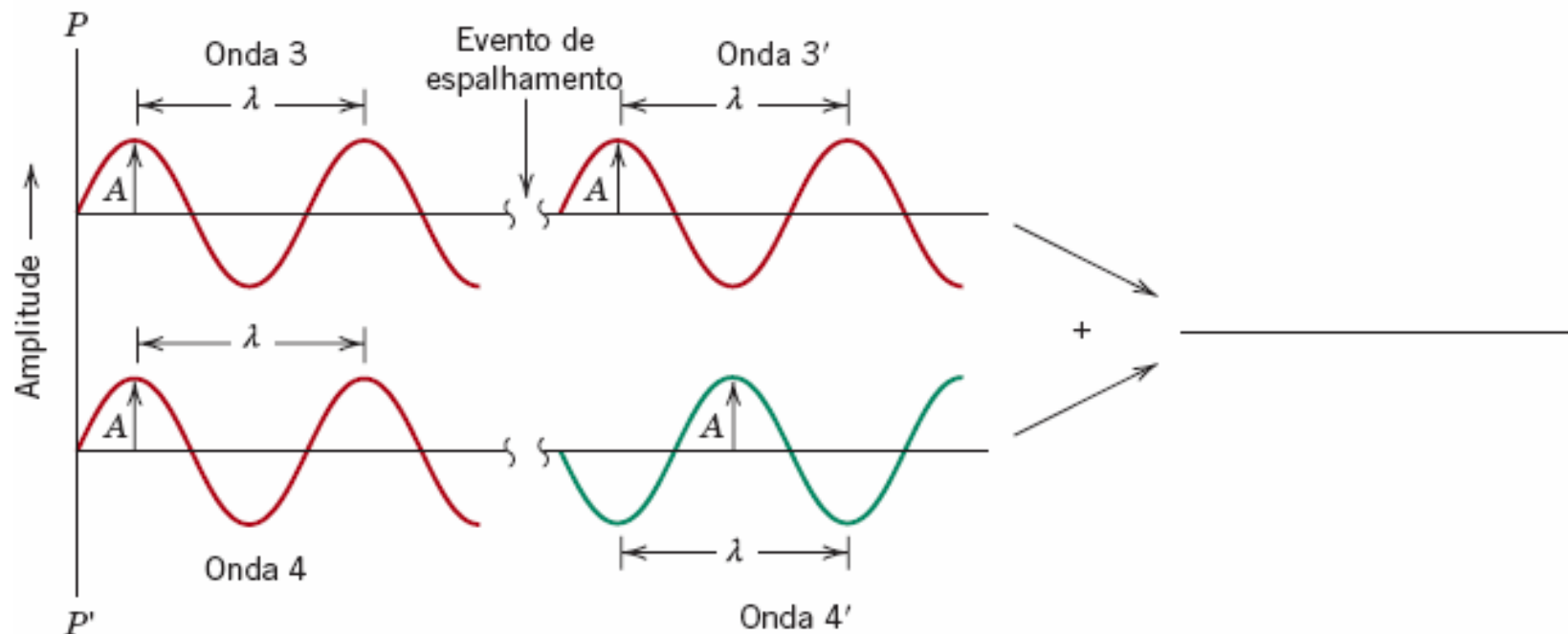
Fenômeno da difração

- A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que são capazes de espalhar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda.
- A difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram espalhadas pelos obstáculos.



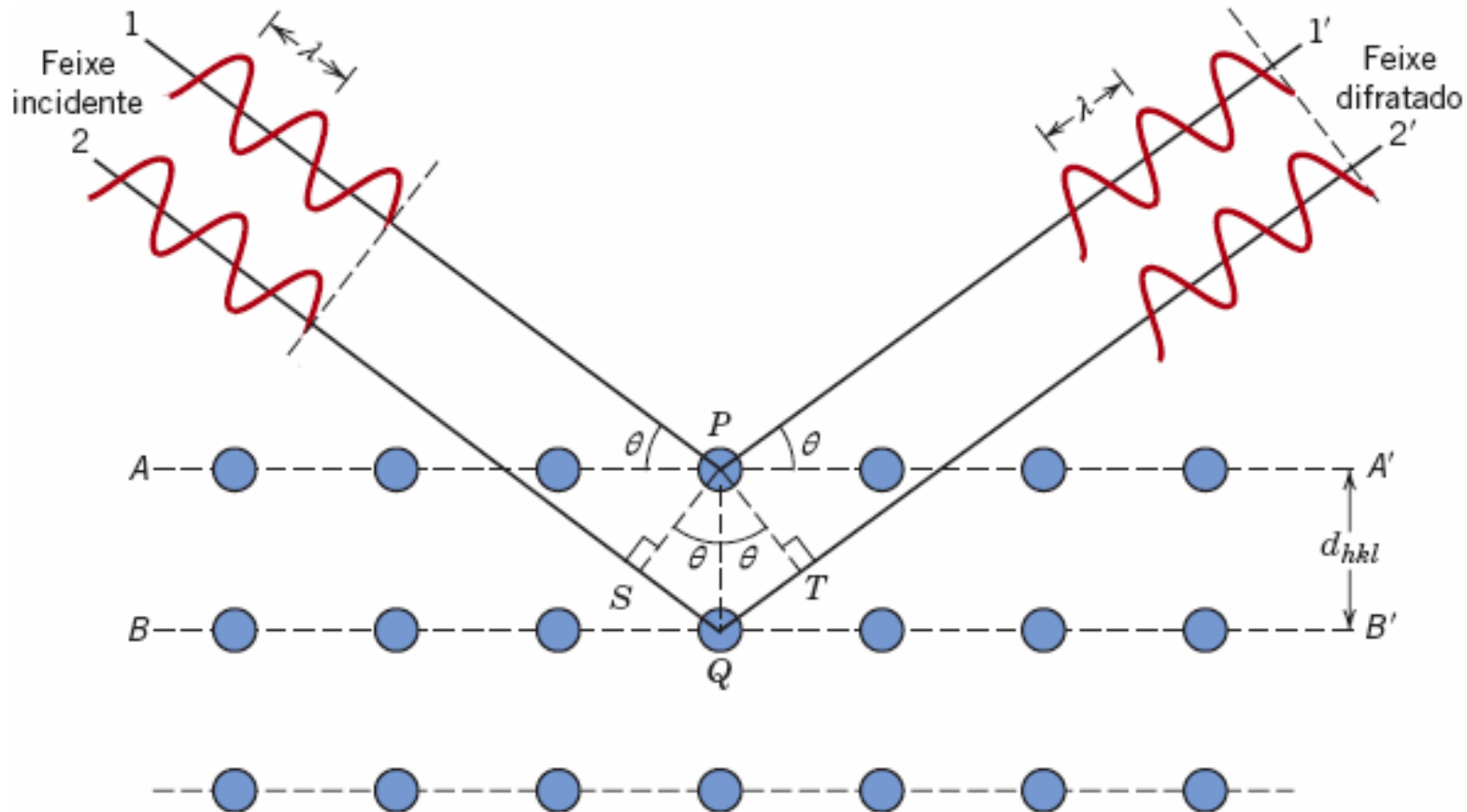
Fenômeno da difração

- A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que são capazes de espalhar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda.
- A difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram espalhadas pelos obstáculos.



Lei de Bragg

- Difração de raio X nos planos interatômicos



Interferência construtiva

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

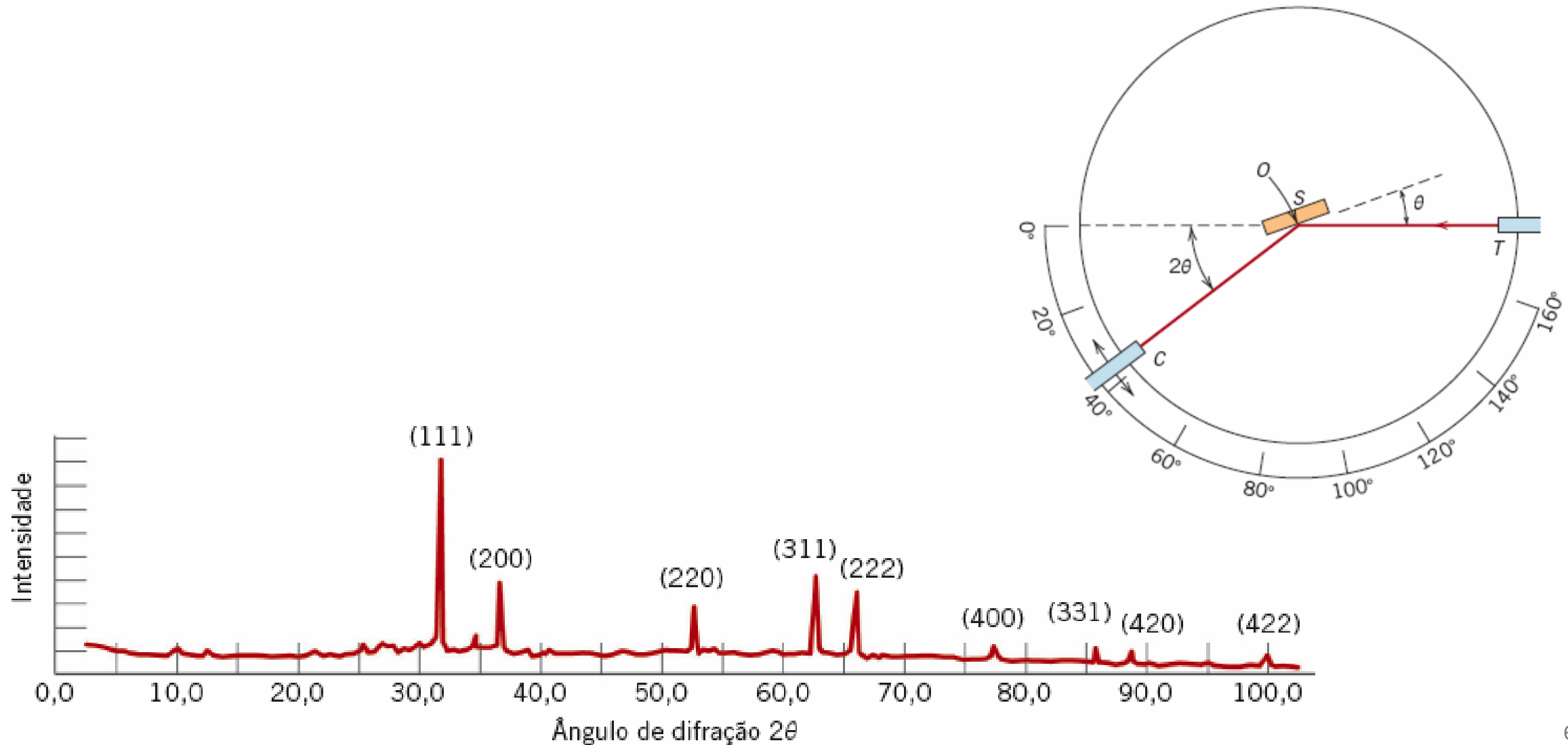
Sistema cúbico

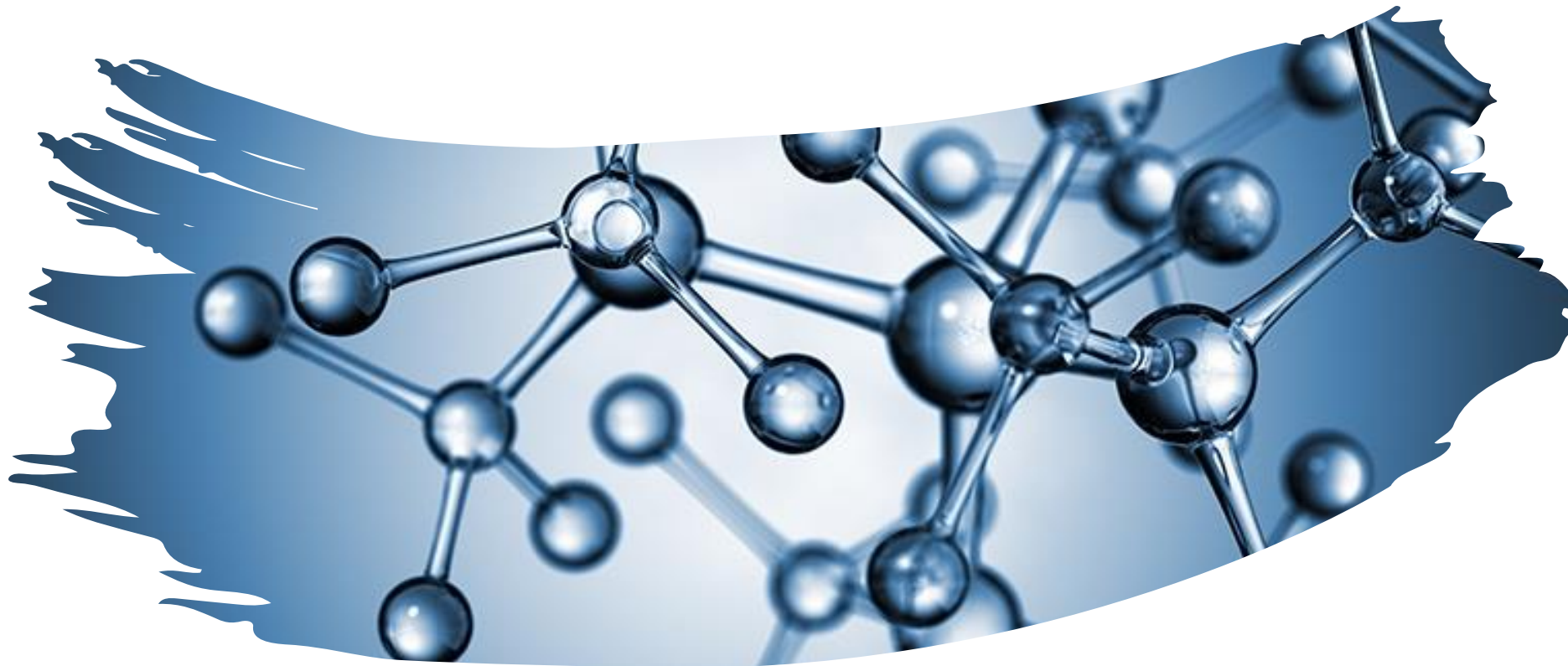
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Regras de reflexão

<i>Estrutura Cristalina</i>	<i>Reflexões Presentes</i>	<i>Índices de Reflexão para os Seis Primeiros Planos</i>
CCC	$(h + k + l)$ par	110, 200, 211, 220, 310, 222
CFC	h, k e l são todos ímpares ou todos pares	111, 200, 220, 311, 222, 400
Cúbica simples	Todos	100, 110, 111, 200, 210, 211

Técnica de difração de raio X





6. Sólidos não Cristalinos

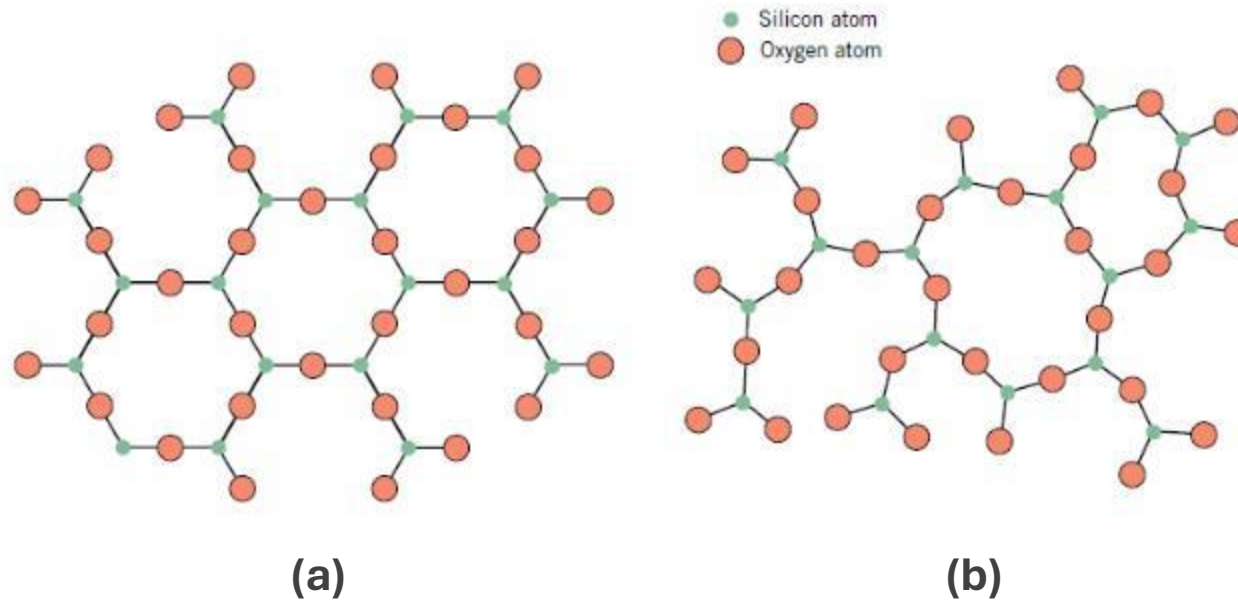
Sólidos não Cristalinos

- Não apresentam um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes.
- Diz-se que não apresentam ordem de longo alcance.
- São também chamados de **amorfos**
- Estruturas atômicas lembram a de um líquido.



Os vidros são exemplos típicos de sólidos não-cristalinos

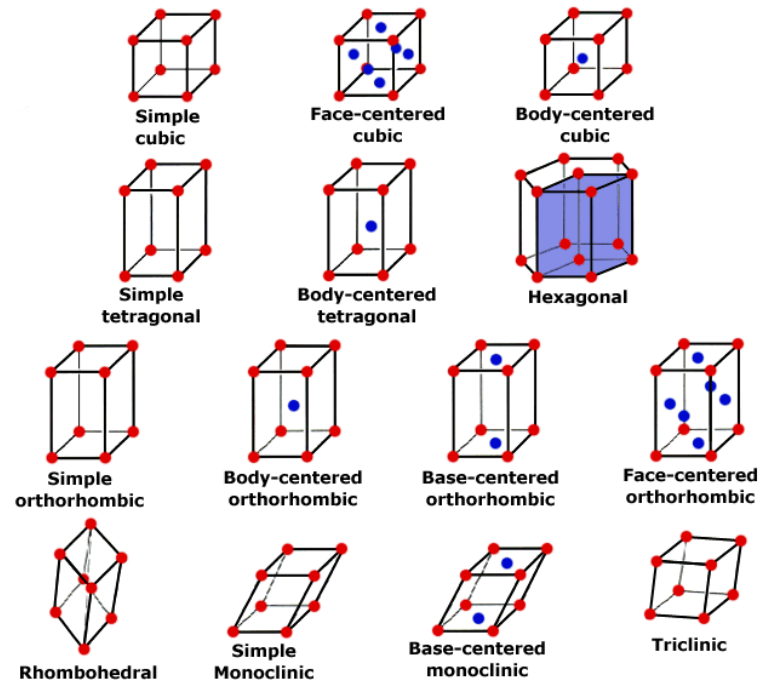
Vidros de Silício



Esquema bidimensional para a estrutura do (a) dióxido de silício cristalino; e do (b) dióxido de silício não-cristalino

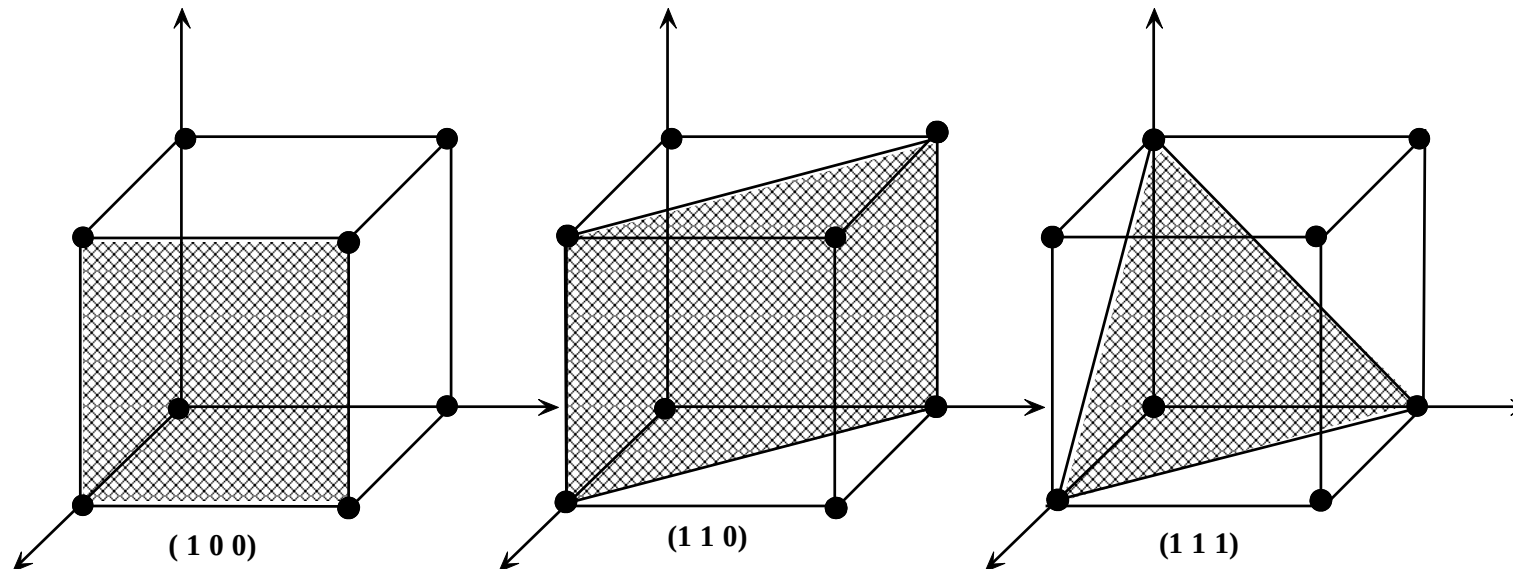
Take-home message...

1. Identificar e classificar estruturas cristalinas (use VESTA para auxiliar)
 - a) Calcular fator de empacotamento
 - b) Densidade



Take-home message...

1. Identificar e classificar estruturas cristalinas (use VESTA para auxiliar)
 - a) Calcular fator de empacotamento
 - b) Densidade
2. Calcular direção e planos cristalinos (use VESTA para auxiliar)



Take-home message...

- 1. Identificar e classificar estruturas cristalinas (use VESTA para auxiliar)**
 - a) Calcular fator de empacotamento**
 - b) Densidade**
- 2. Calcular direção e planos cristalinos (use VESTA para auxiliar)**
- 3. Entender o processo de difração de raio X e qual e como conecta-se com os planos cristalinos**

Interferência construtiva

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

Sistema cúbico

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

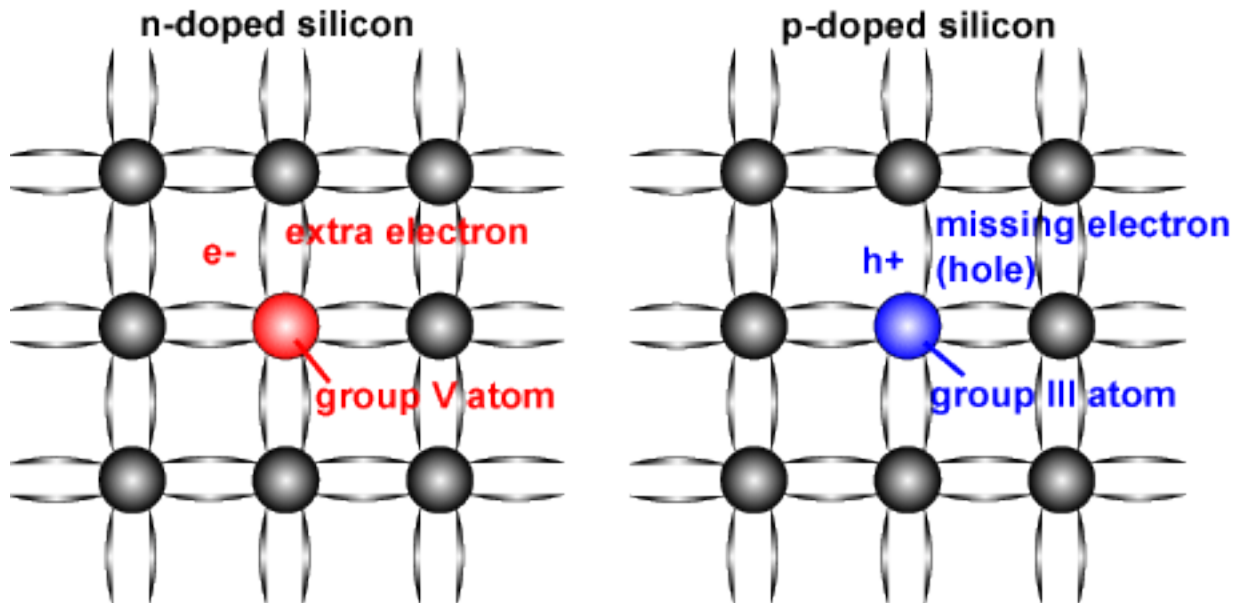
Próxima aula...

1. Defeitos na estrutura cristalina

a) Implicações em diversas propriedades de materiais

2. Difusão de átomos

Dopagem de semicondutores



Qbit

