

Cap 4 – Conceitos de Cristalografia

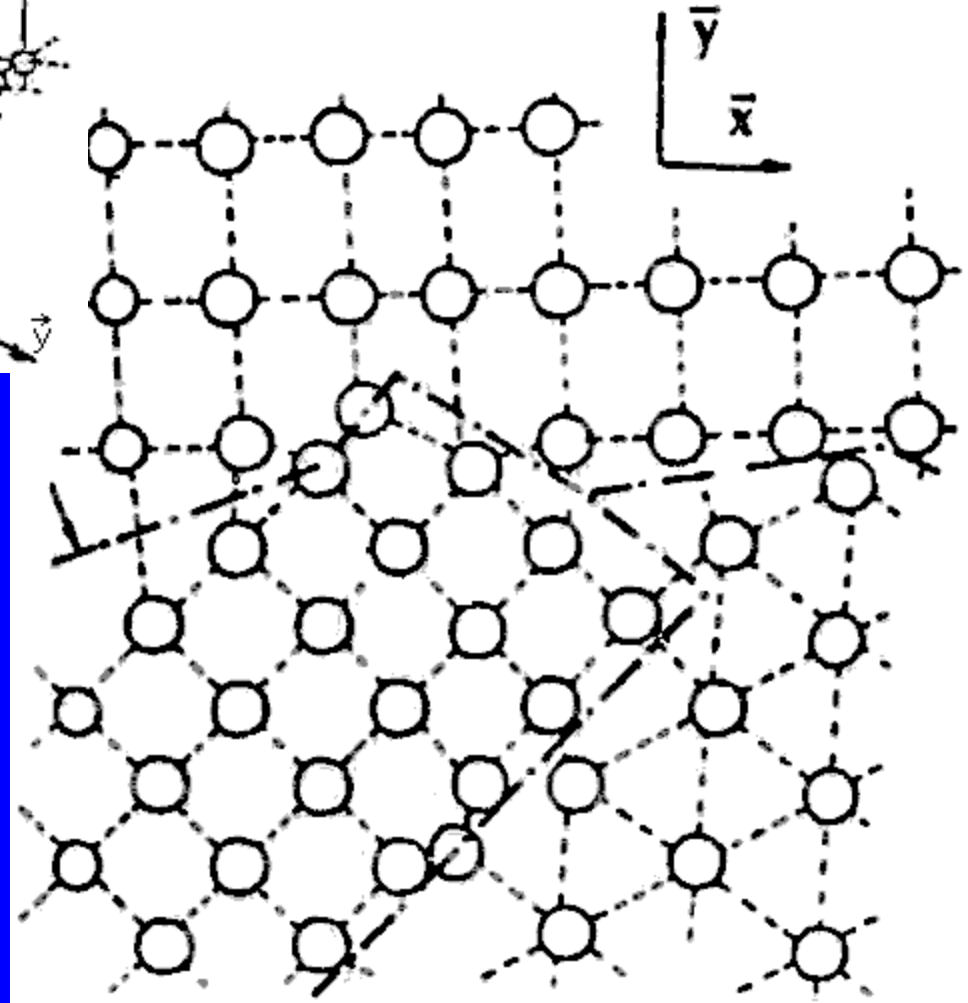
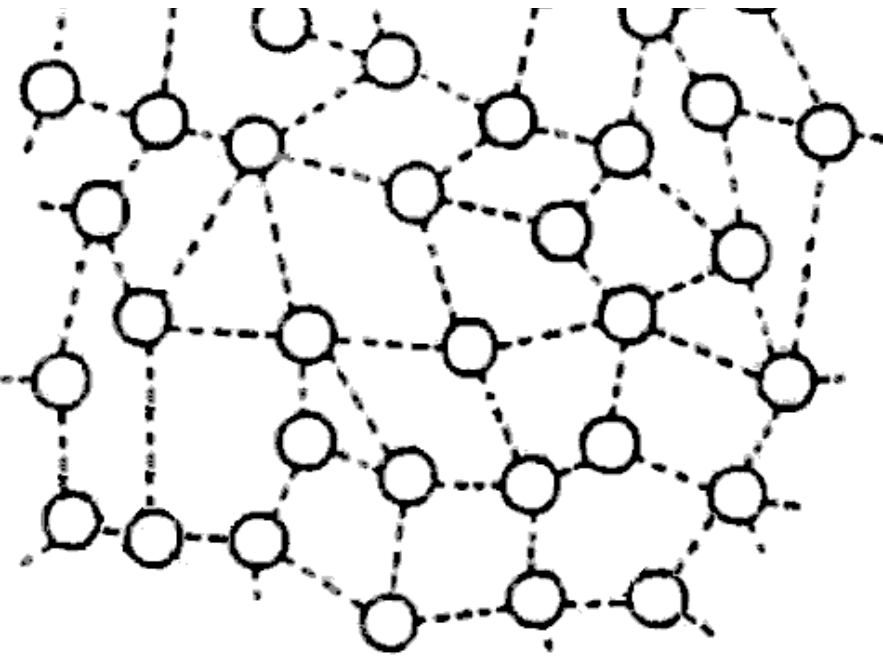
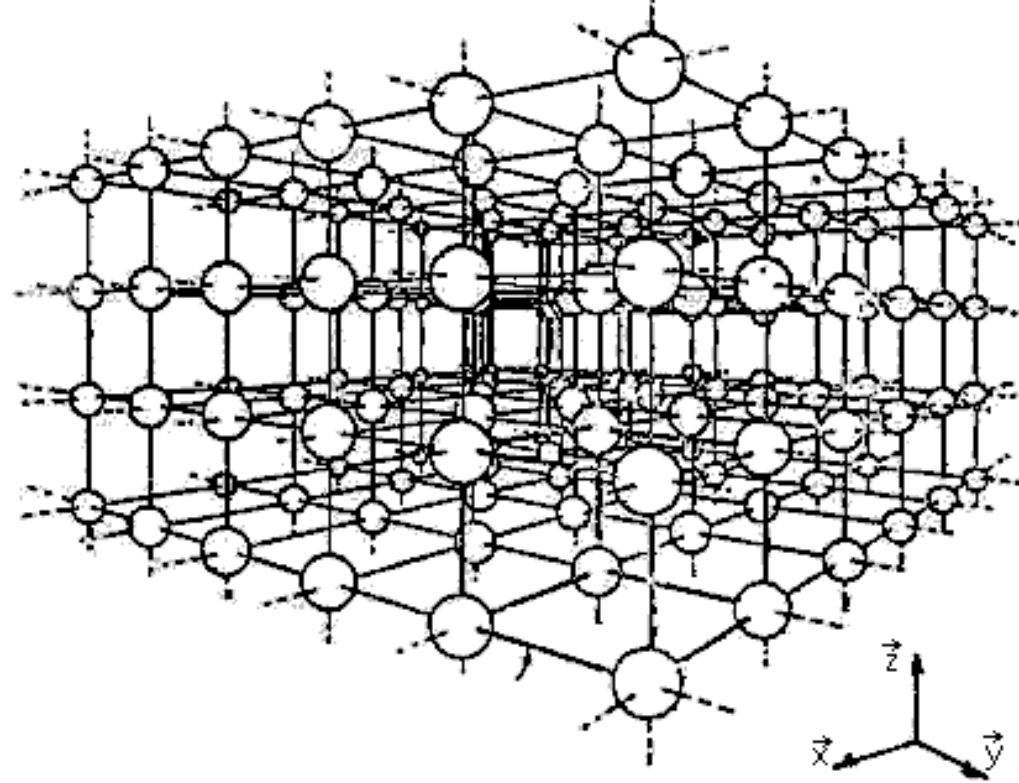
Jacobus W. Swart

CCS e FEEC - UNICAMP

Sumário

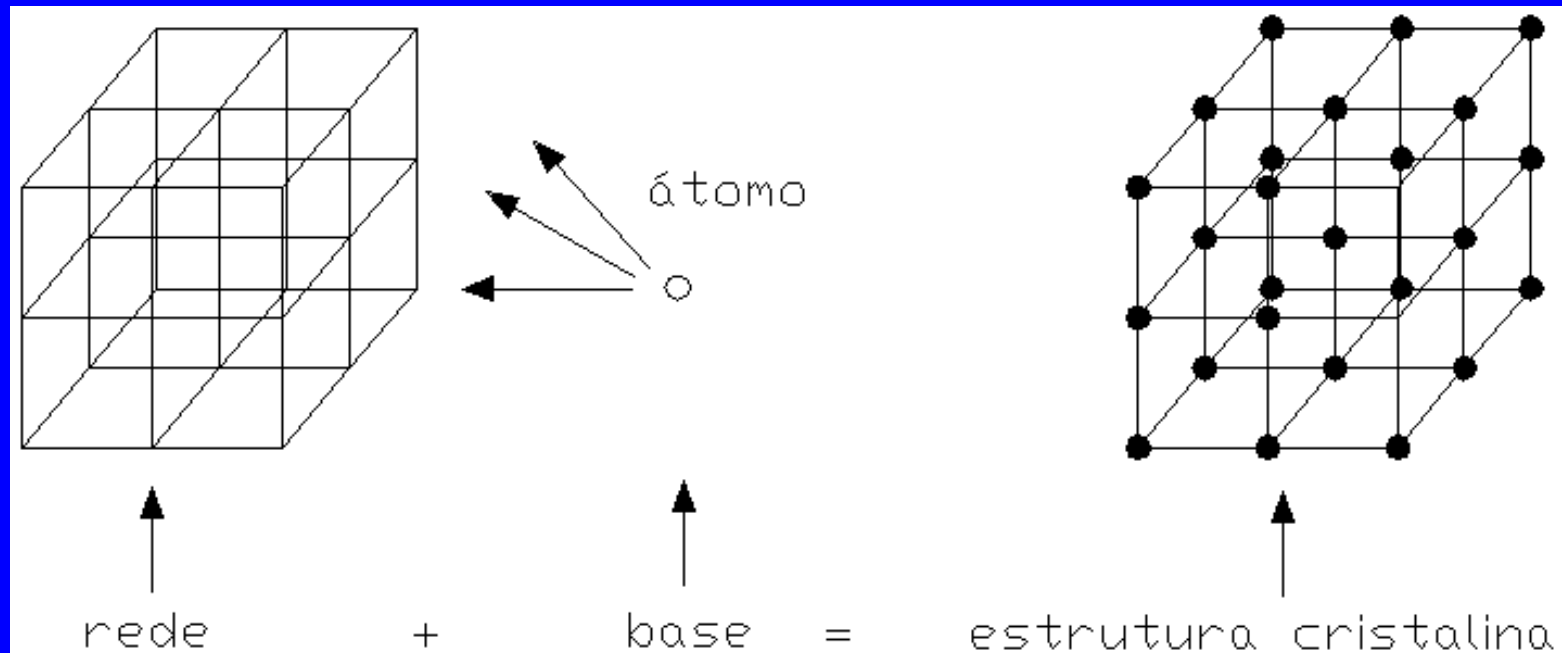
- Introdução
- Célula unitária e sistemas cristalinos
- Orientação de planos de um cristal
- Determinação da estrutura de um cristal
- Defeitos em cristalinos

4.1 Introdução - Estrutura da Matéria



4.2 Conceitos de Cristalografia

- Substância cristalina: átomos estão dispostos em posições regulares no espaço.
- Descrição: rede + base
 - Rede = estrutura geométrica
 - Base = distribuição dos átomos em cada ponto da rede.



Rede é definido por 3 vetores $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

tal que:

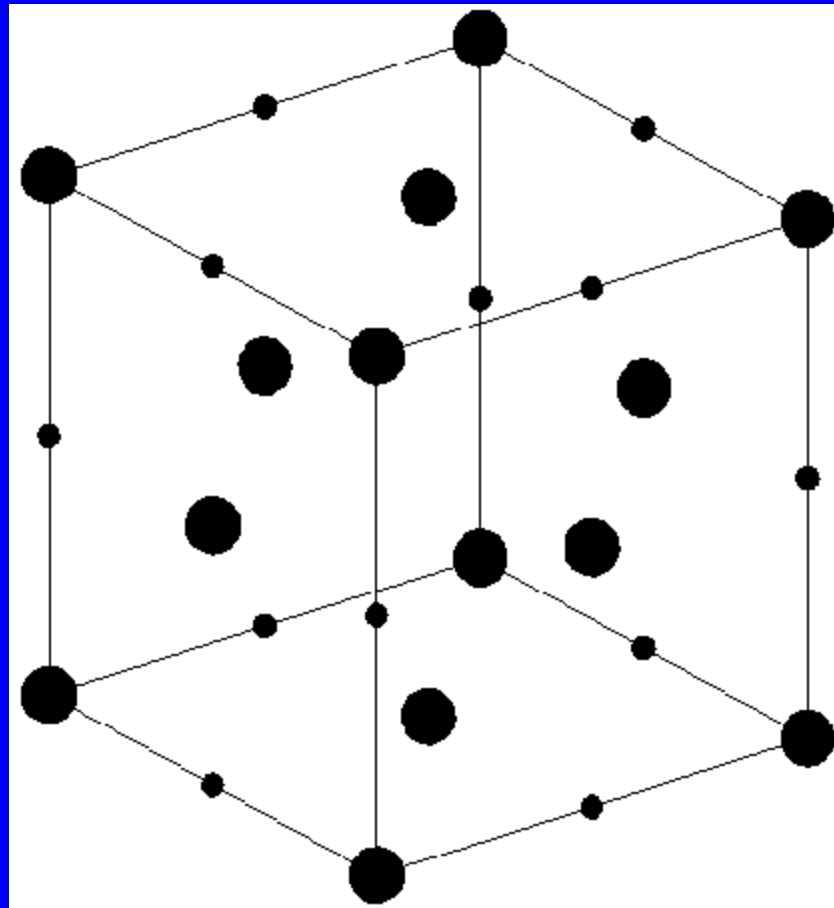
$$r' = r + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

onde, $u, v, w =$ inteiros

Ponto r' é idêntico ao ponto r .

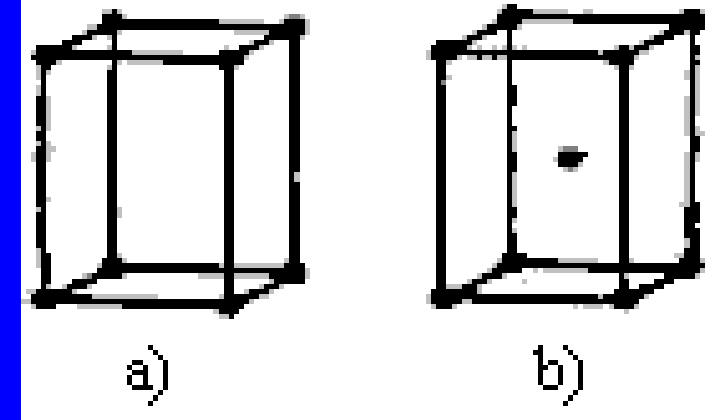
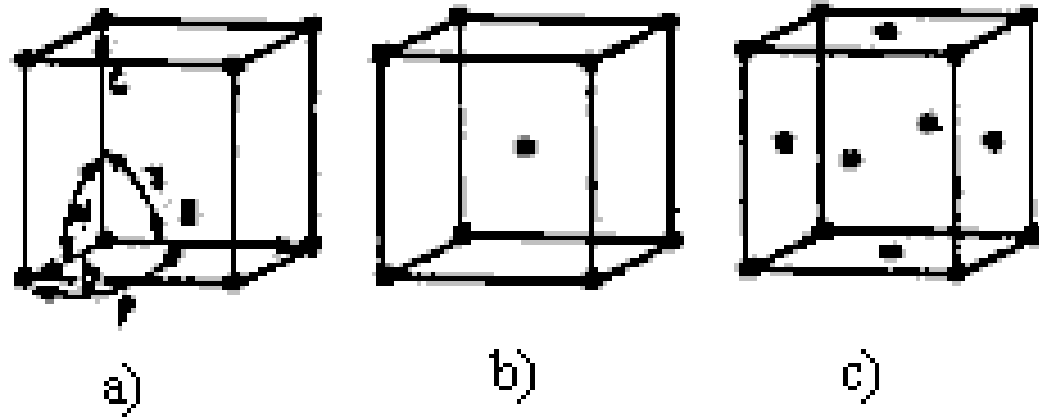
Ex. Rede cúbica de face centrada com 2 átomos por ponto de rede.

(cristal de NaCl)



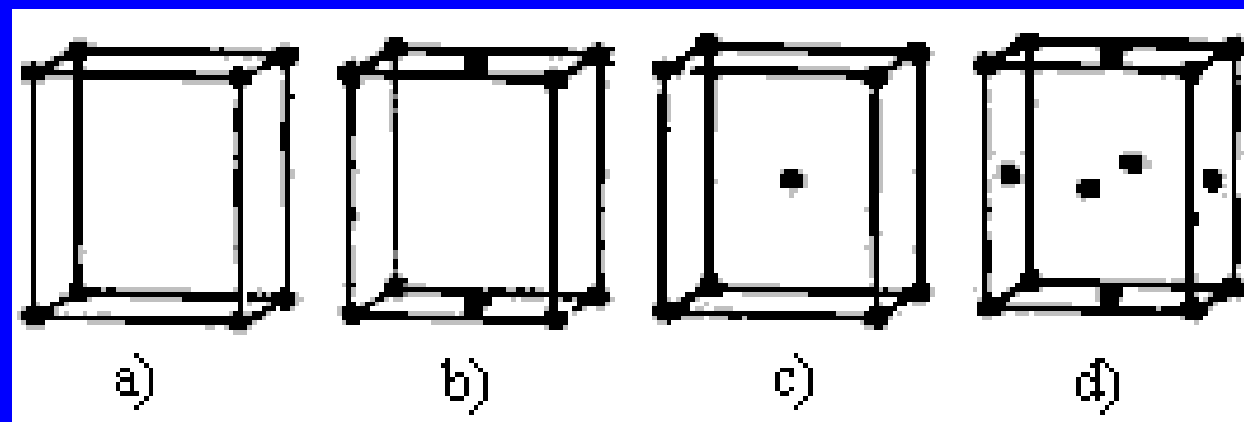
Células Cristalográficas e Sistemas Cristalinos

- Célula unitária: é uma célula que transladado n vezes nas direções x , y , z , gera toda a rede.
- Célula primitiva: é a menor célula capaz de gerar a rede.
- Células de Bravais: Bravais demonstrou que só existem 14 tipos de células unitárias, agrupados em 7 sistemas.

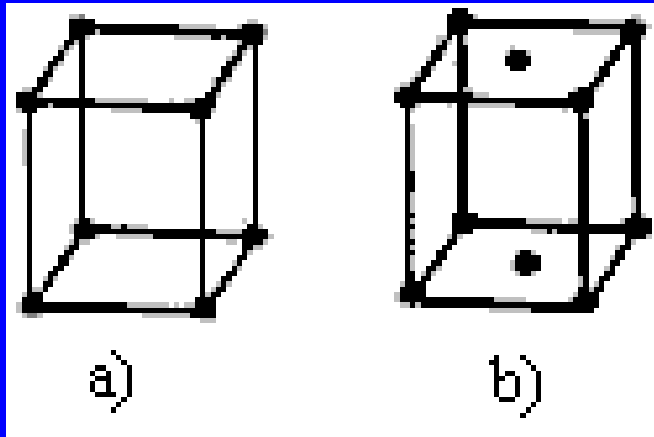


Sistema cúbico ($a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$):
 a) cúbico simples; b) cúbico de corpo centrado; c) cúbico de faces centradas

Sistema tetragonal ($a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$): a) tetragonal simples; b) tetragonal de corpo centrado.



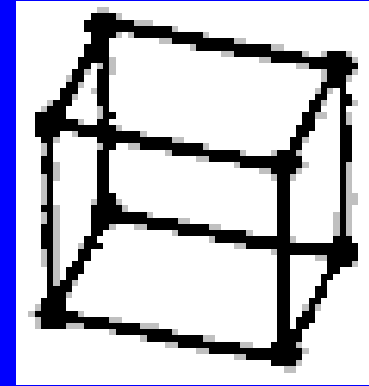
Sistema ortorrômbico ($a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$): a) ortorrômbico simples; b) ortorrômbico de bases centradas; c) ortorrômbico de corpo centrado; d) ortorrômbico de faces centradas



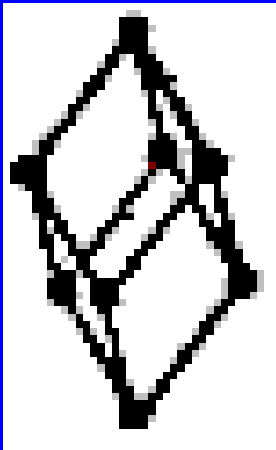
a)

b)

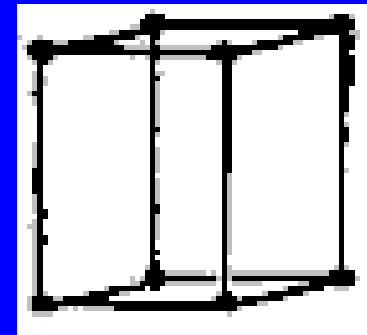
Sistema monoclínico ($a \neq b \neq c$;
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$): a) monoclínico simples;
 b) monoclínico de bases centradas



Sistema triclínico ($a \neq b \neq c$;
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$)



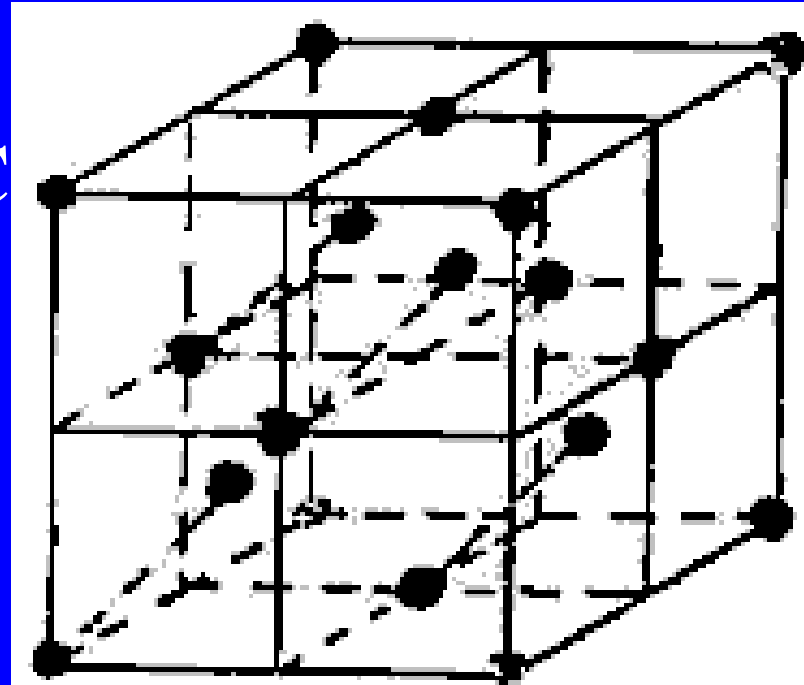
Sistema romboédrico ou
 trigonal ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$)

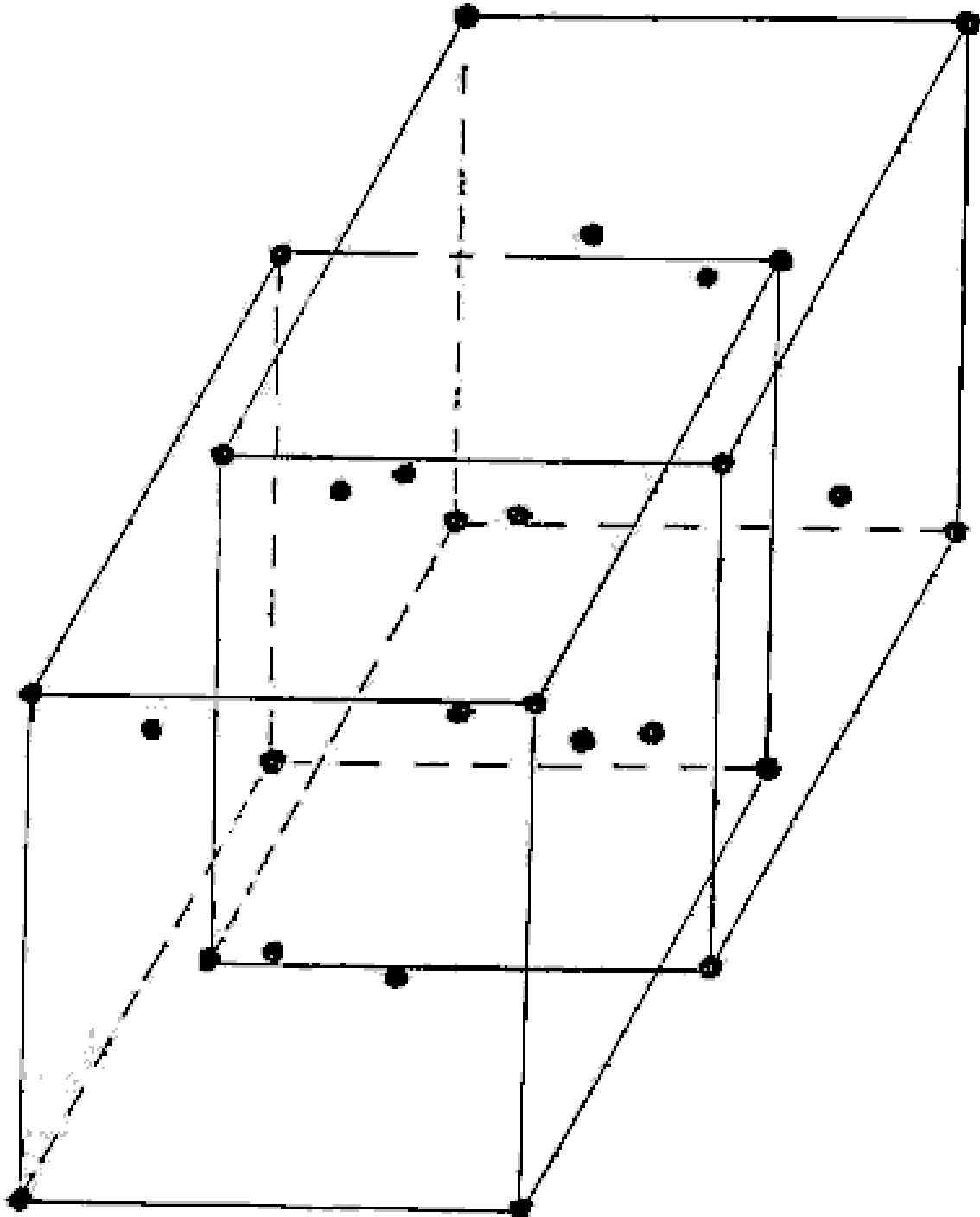


Sistema hexagonal
 ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$)

Exemplos:

- Rede CCC: Cr, Li, Ba, Nb, Cs, W
- Rede CFC: Al, Cu, Pb, Ni, Ag
- Rede Cúbico Simples: CsCl (base 2)
- Rede tipo diamante = CFC e base 2. Os 2 átomos da base 2 estão dispostos alinhados na diagonal do cubo e distantes a $\frac{1}{4}$ da diagonal.

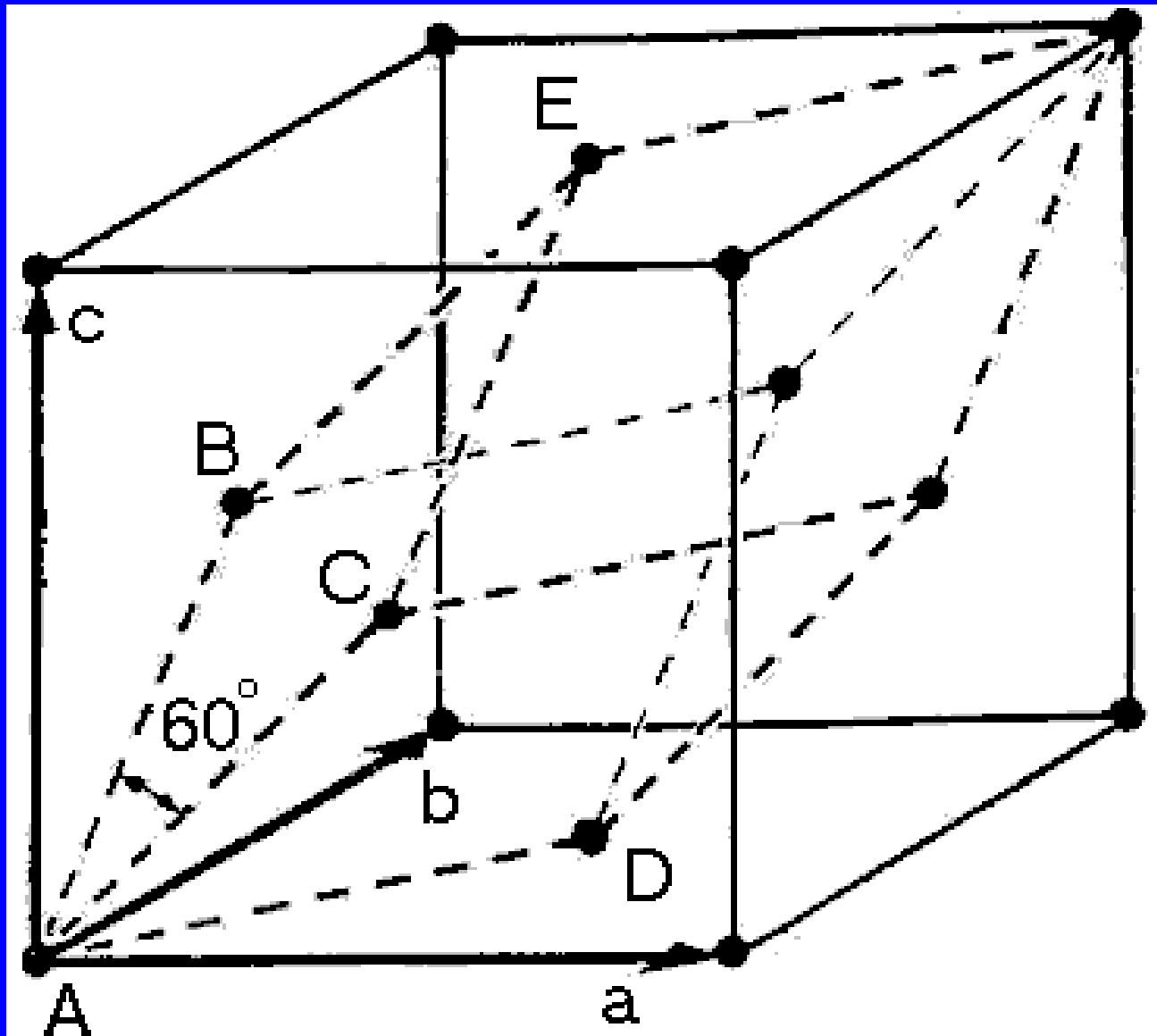


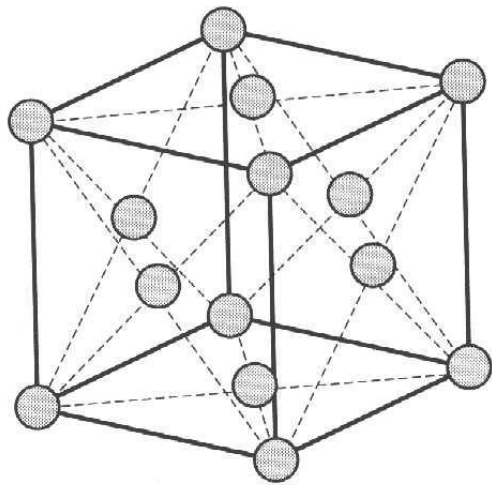


Pode ser vista também como duas redes CFC simples entrelaçadas e deslocadas na diagonal e distantes a $\frac{1}{4}$ da diagonal.

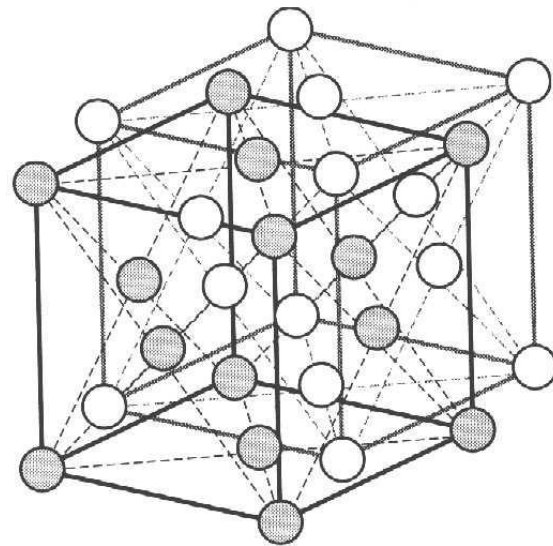
Diamante, Si e Ge têm esta estrutura. GaAs e outros III-V também (zincblende)

Célula primitiva do diamante – romboédrica ou trigonal

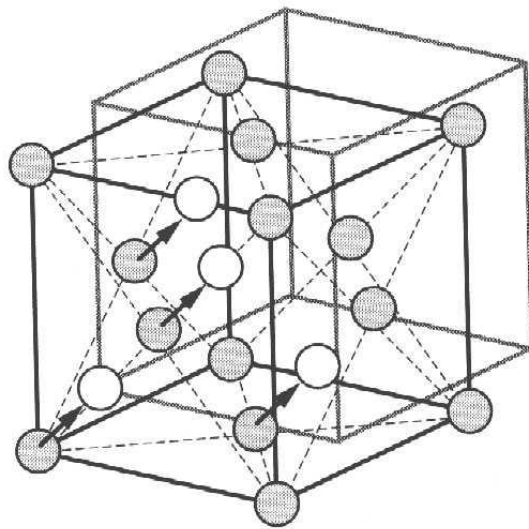




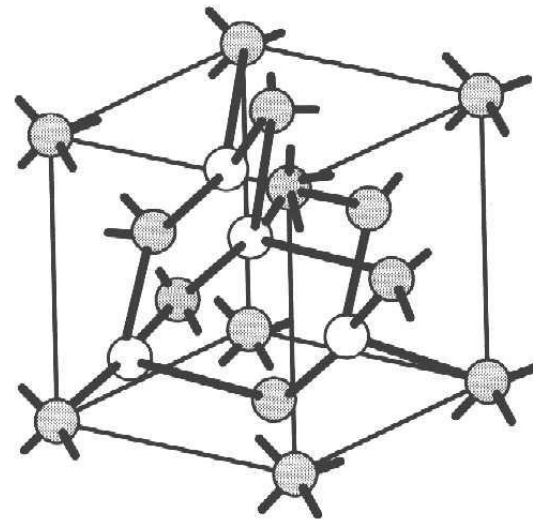
(a)



(b)

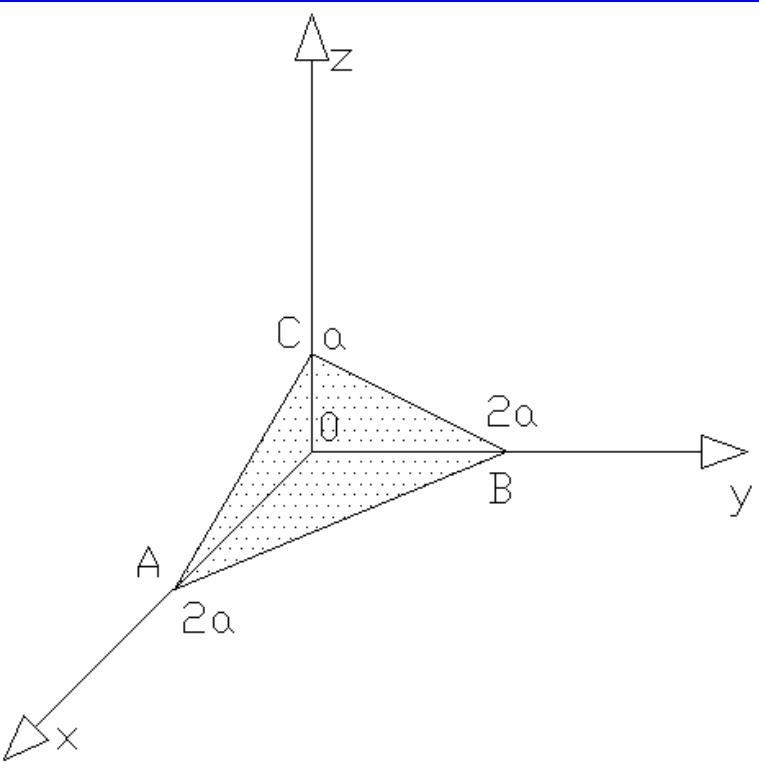
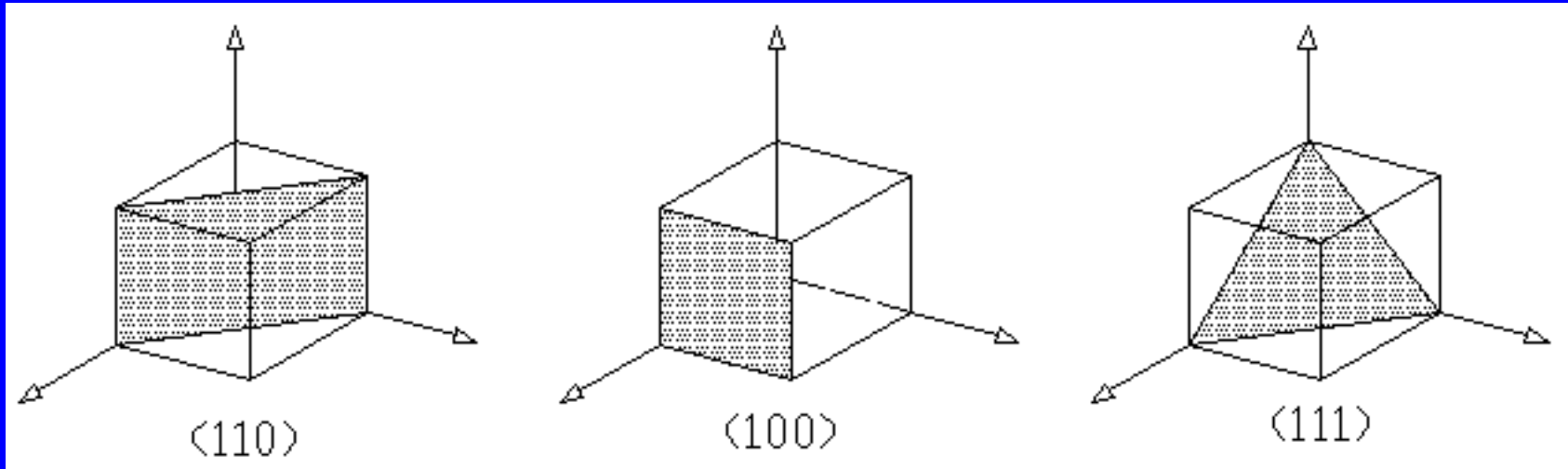


(c)



(d)

4.2 Definição de Planos e Direções Cristalográficas

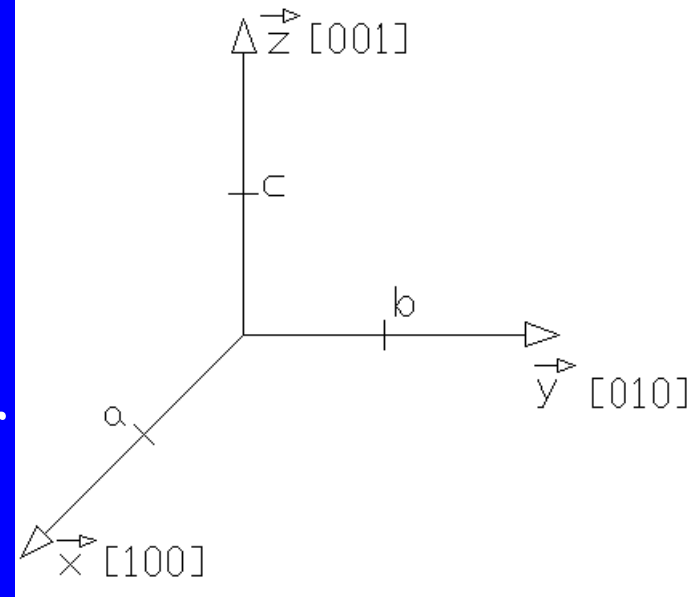


Índices de Miller:

- Distâncias das intersecções
 - Tomar inversos dos valores
 - Reduzir os resultados a números inteiros com a mesma relação entre si
- Ex.: $2 \times \frac{1}{2} = 1$; $2 \times \frac{1}{2} = 1$; $2 \times 1 = 2$
 \Rightarrow plano $(1,1,2)$ ou (112)

Direções cristalográficas $[l,m,n]$:

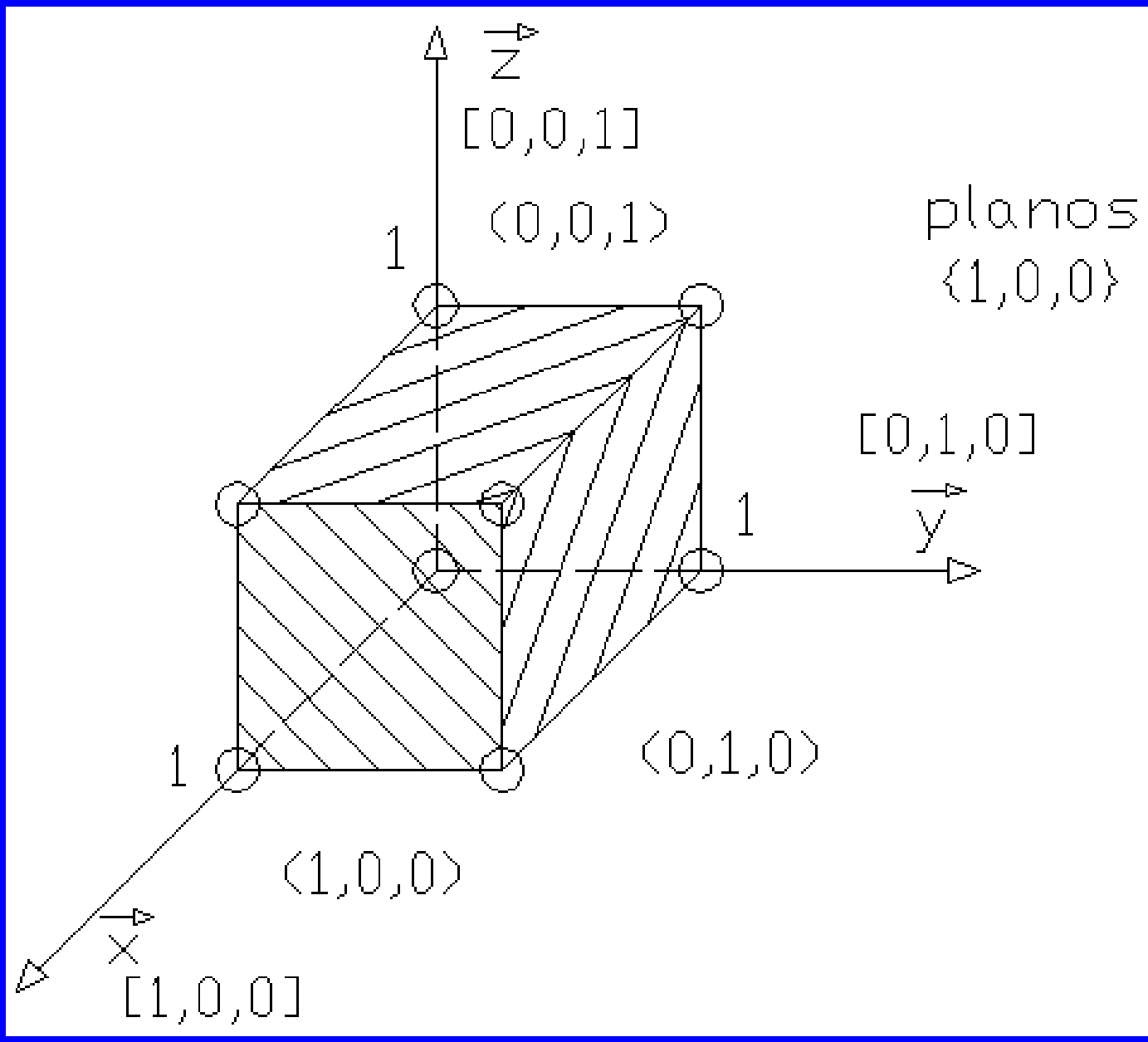
- São expressos por 3 n^{os} inteiros com a mesma relação de um vetor naquela direção.



- Os componentes do vetor são dados como múltiplos dos vetores de base.
- A direção da diagonal em sistema tipo paralelepípedo tem as componentes $1a, 1b, 1c$, ou seja: $[111]$
- Em cristal cúbico, a direção $[l,m,n]$ é perpendicular ao plano (l,m,n) . Ex. $[100]$ é perpendicular ao plano (100)

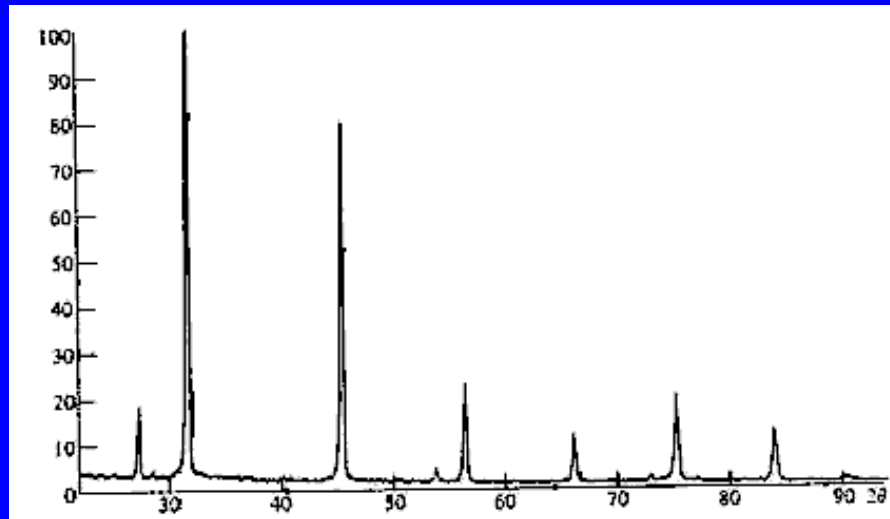
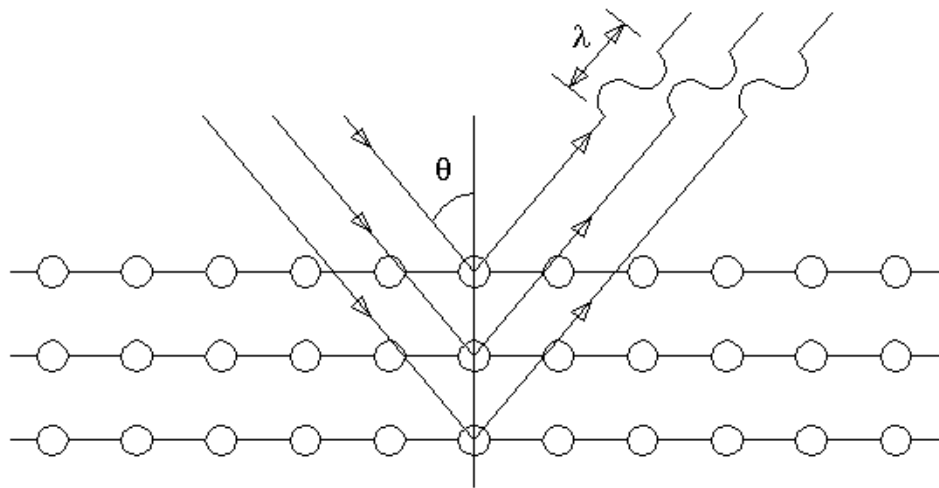
Direções e Planos Equivalentes:

- Do ponto de vista cristalográfico, existem direções e planos equivalentes, dependendo apenas da escolha arbitrária dos eixos de base.
- Ex. Direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$
- Direções equivalentes são expressos por $\langle \quad \rangle$, no ex. dado temos direções $\langle 100 \rangle$
- Ex. Planos (100) , (010) e (001)
- Planos equivalentes são expressos por $\{ \quad \}$, no ex. dado temos os planos $\{100\}$.



4.3 Determinação da Estrutura de um Cristal

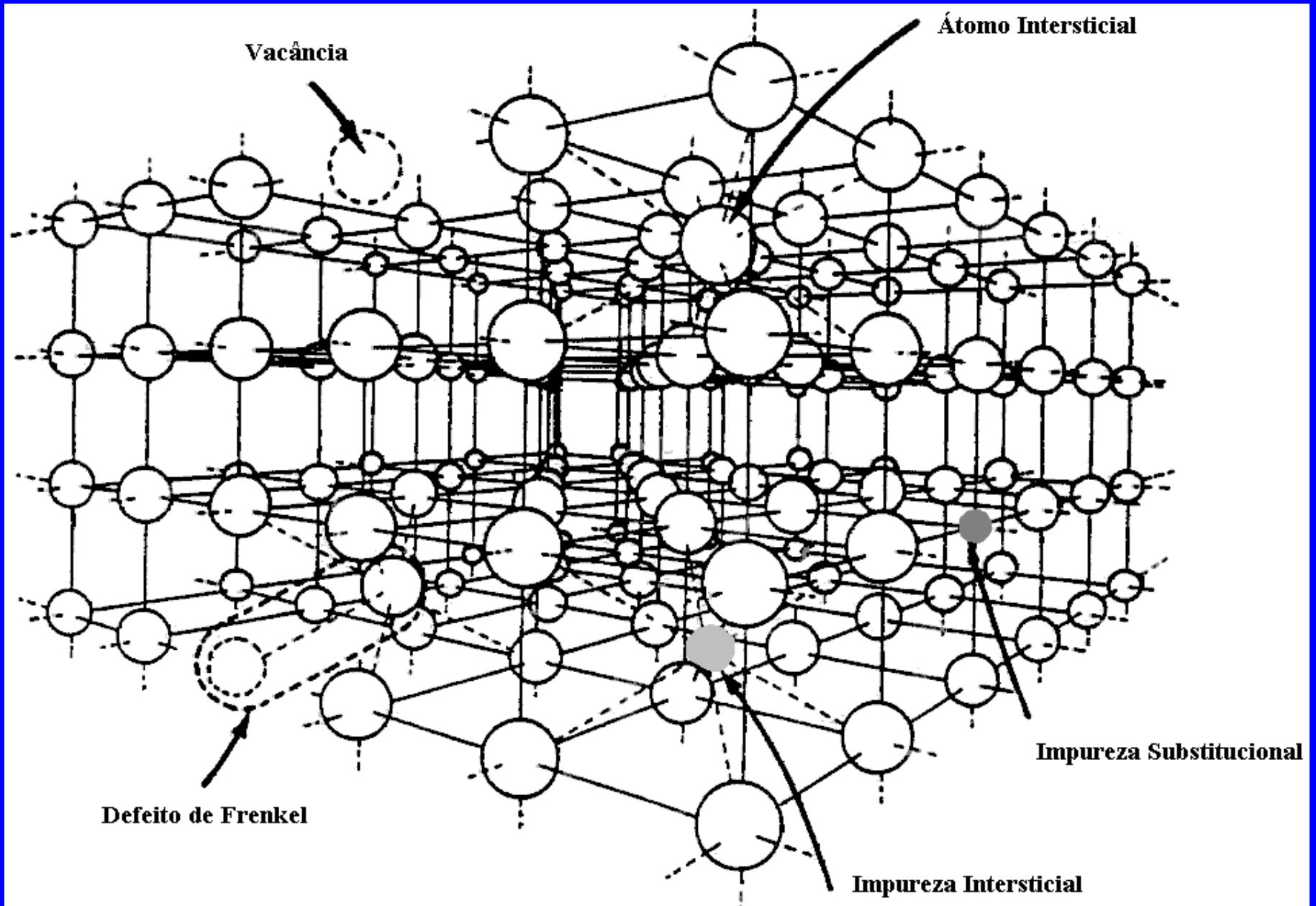
- A estrutura de um cristal pode ser determinado pela análise de difratograma de raio X.
- É baseado no princípio de interferência de raios difratados de acordo com a lei de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$



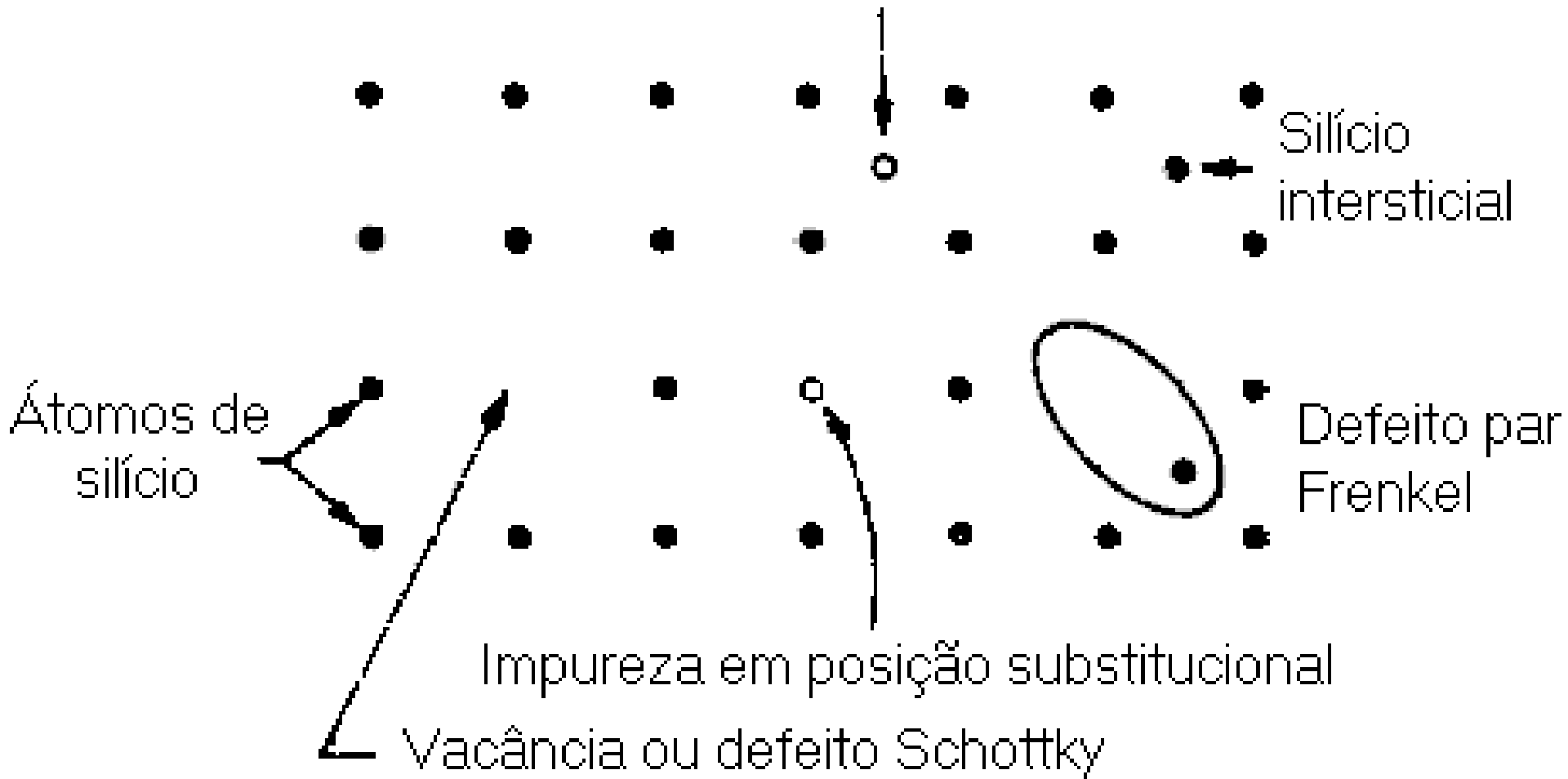
4.4 Defeitos em Cristais

- Não existe cristal perfeito.
- Tipos de defeitos:
 - Pontuais
 - Lineares
 - Planares
 - Volumétricos

a) Defeitos pontuais



Impureza em posição intersticial

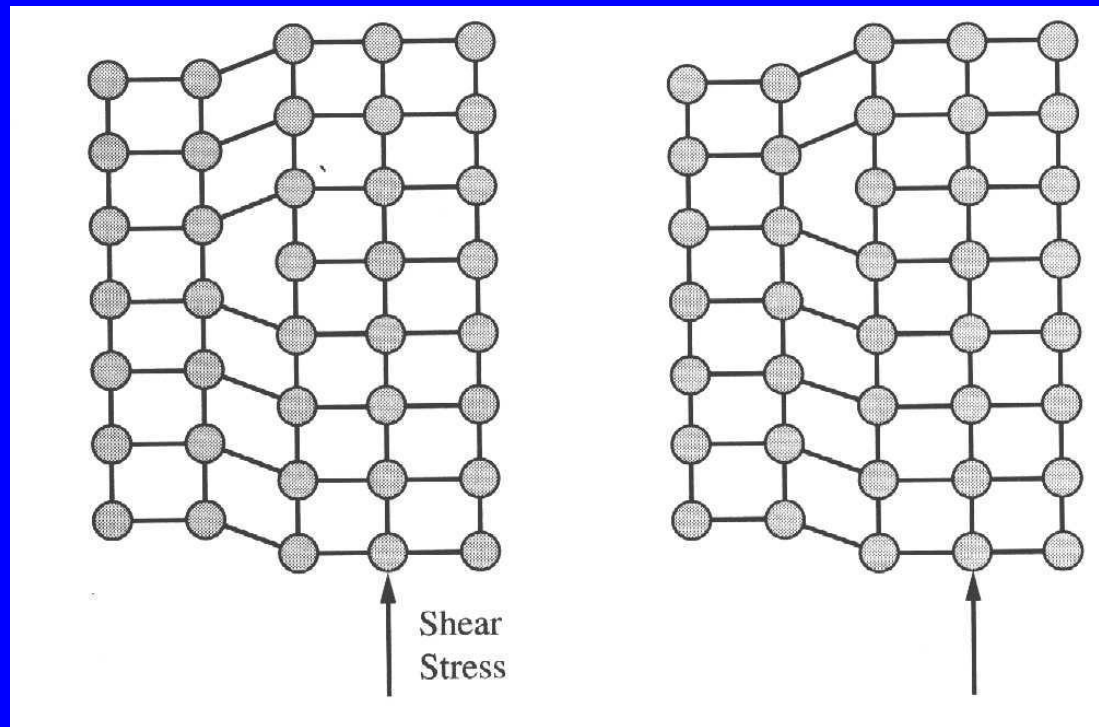
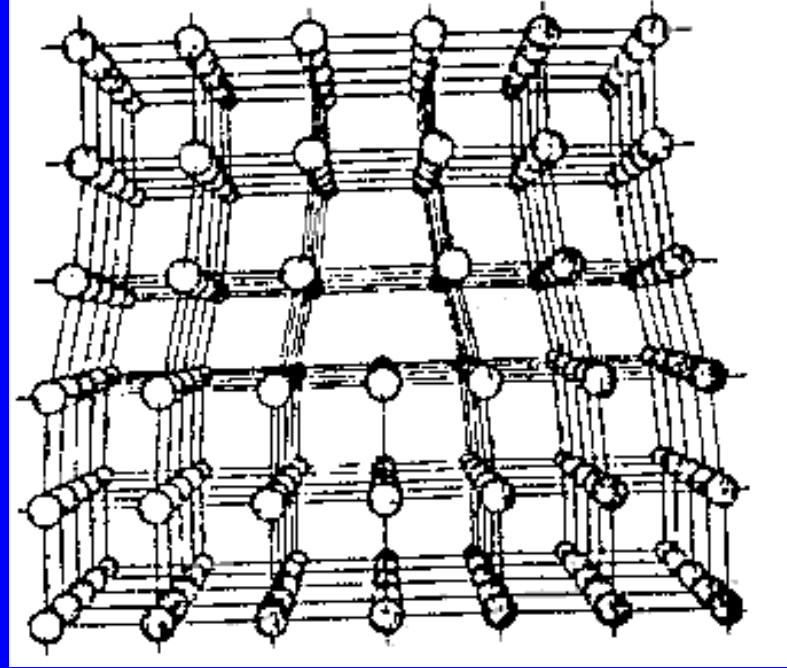


Densidade de defeitos pontuais cresce com a temperatura (rel. tipo Arrhenius). Ex. vacâncias, onde: N_0 é a densidade do Si, E_{av} a energia de ativação.

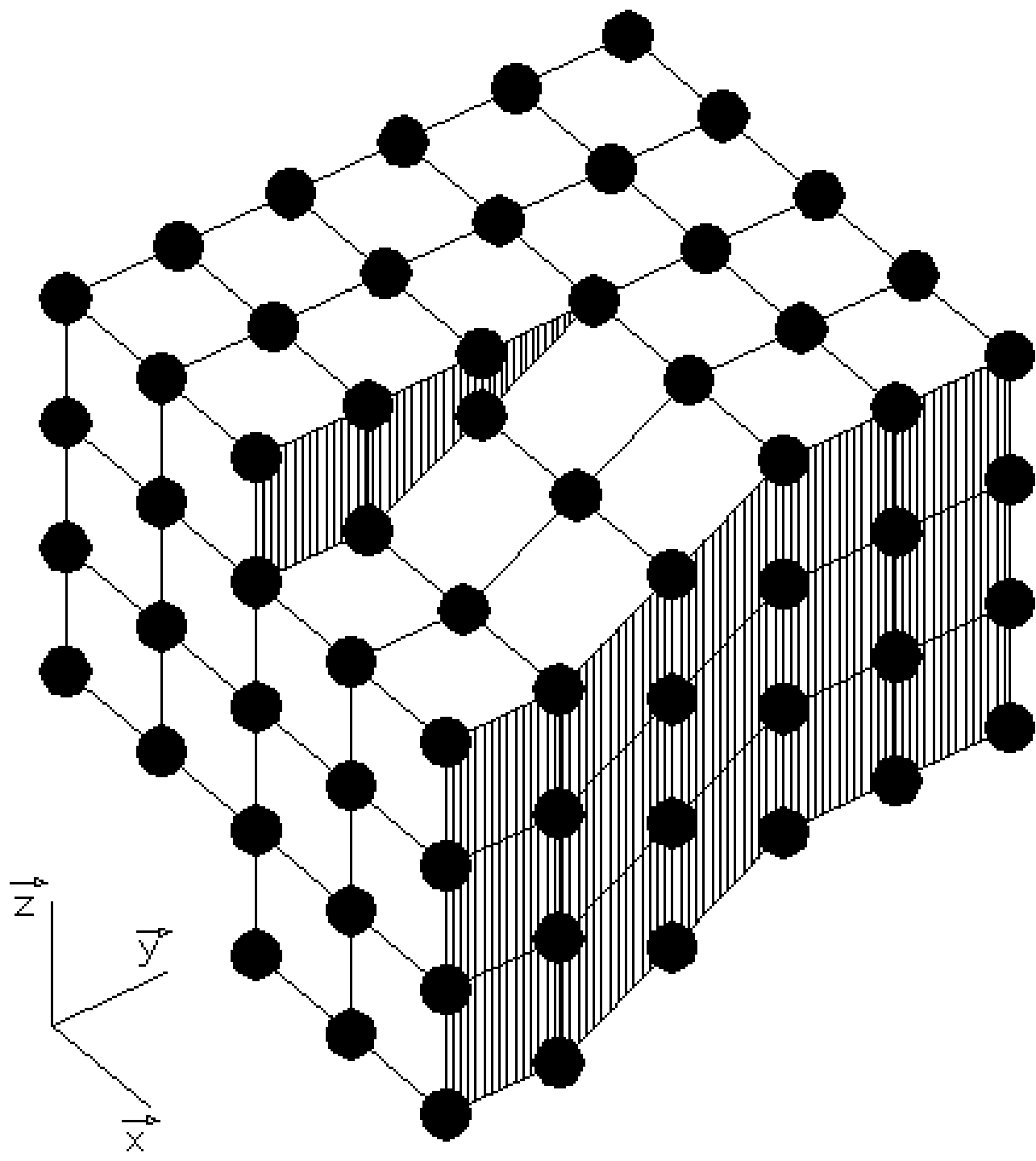
$$n_v = N_0 e^{-E_{av}/kT}$$

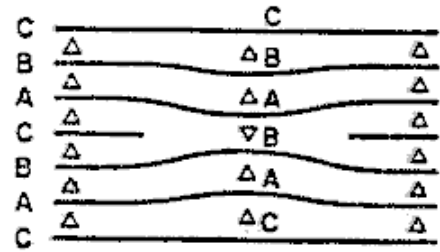
b) Defeitos lineares:

Discordância de borda
ou de cunha

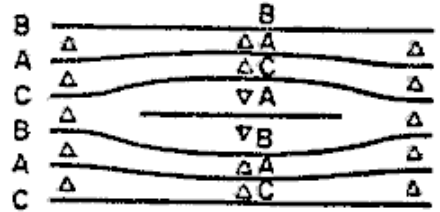


Discordância
tipo parafuso
ou espiral.

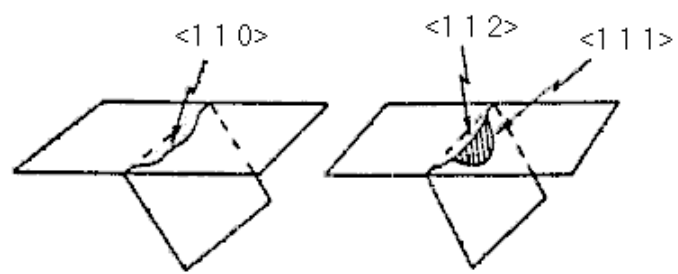




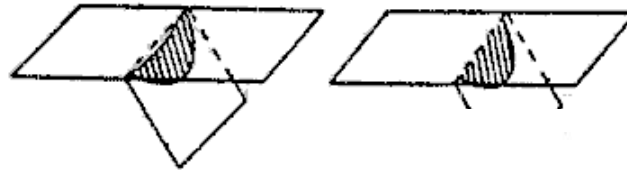
(a)



(b)



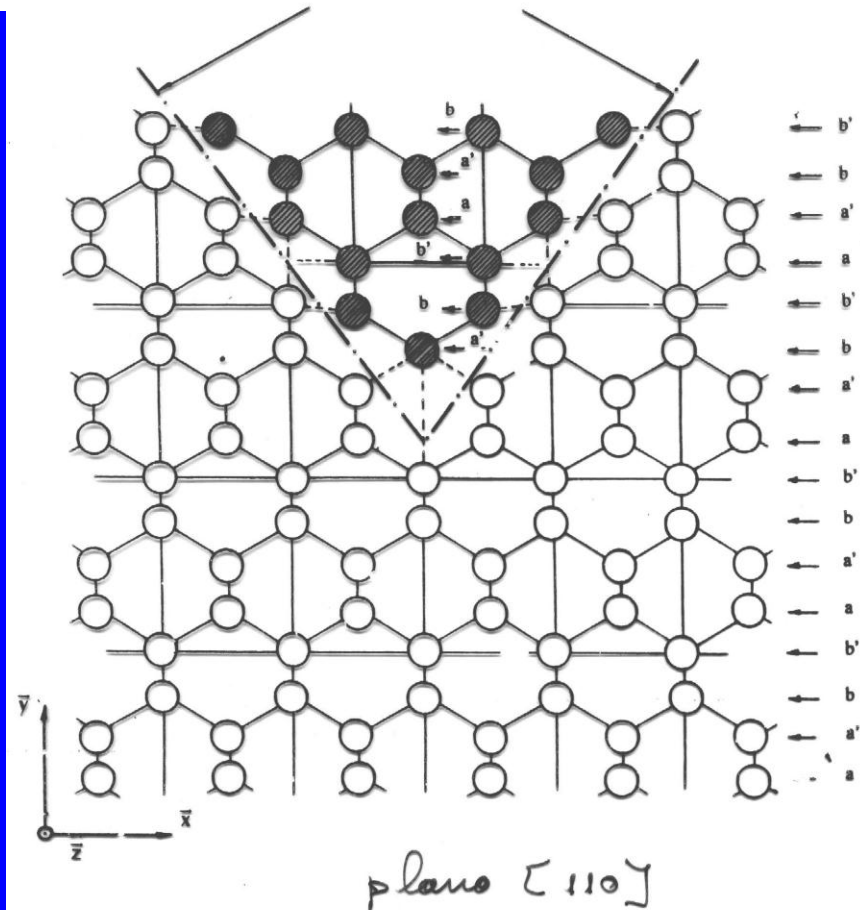
(c)



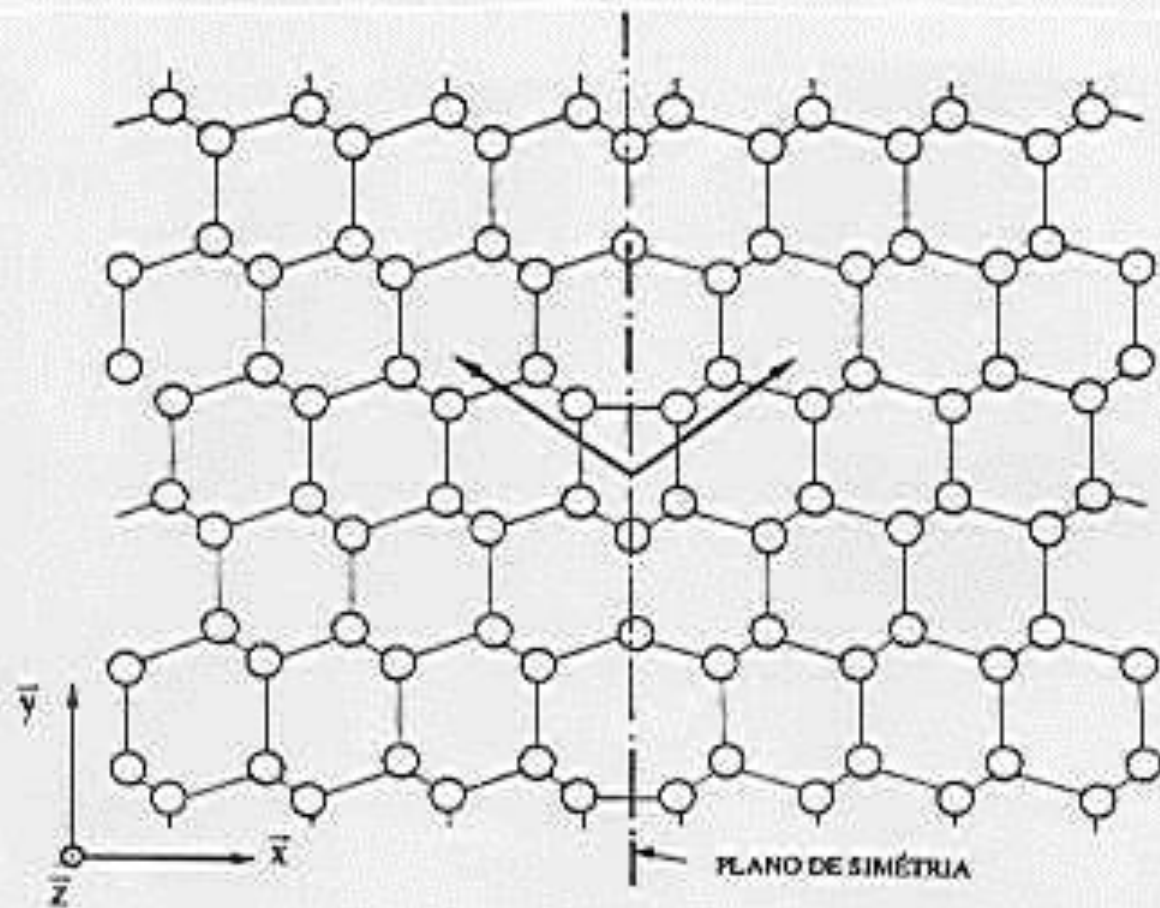
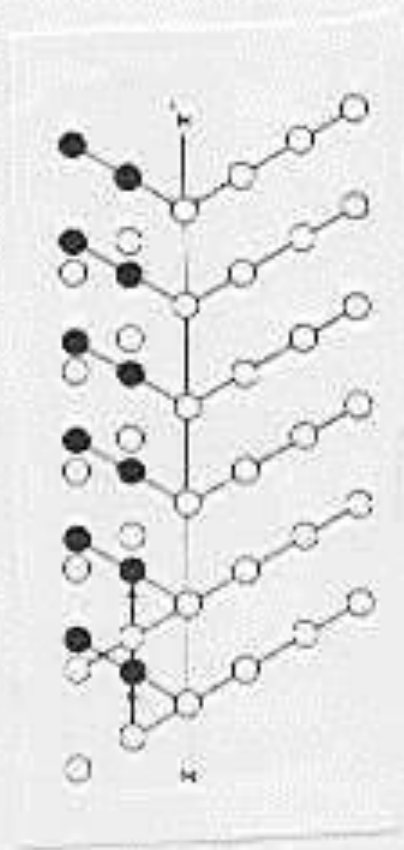
c) Defeitos planares

Stacking fault
ou falha de
empilhamento.

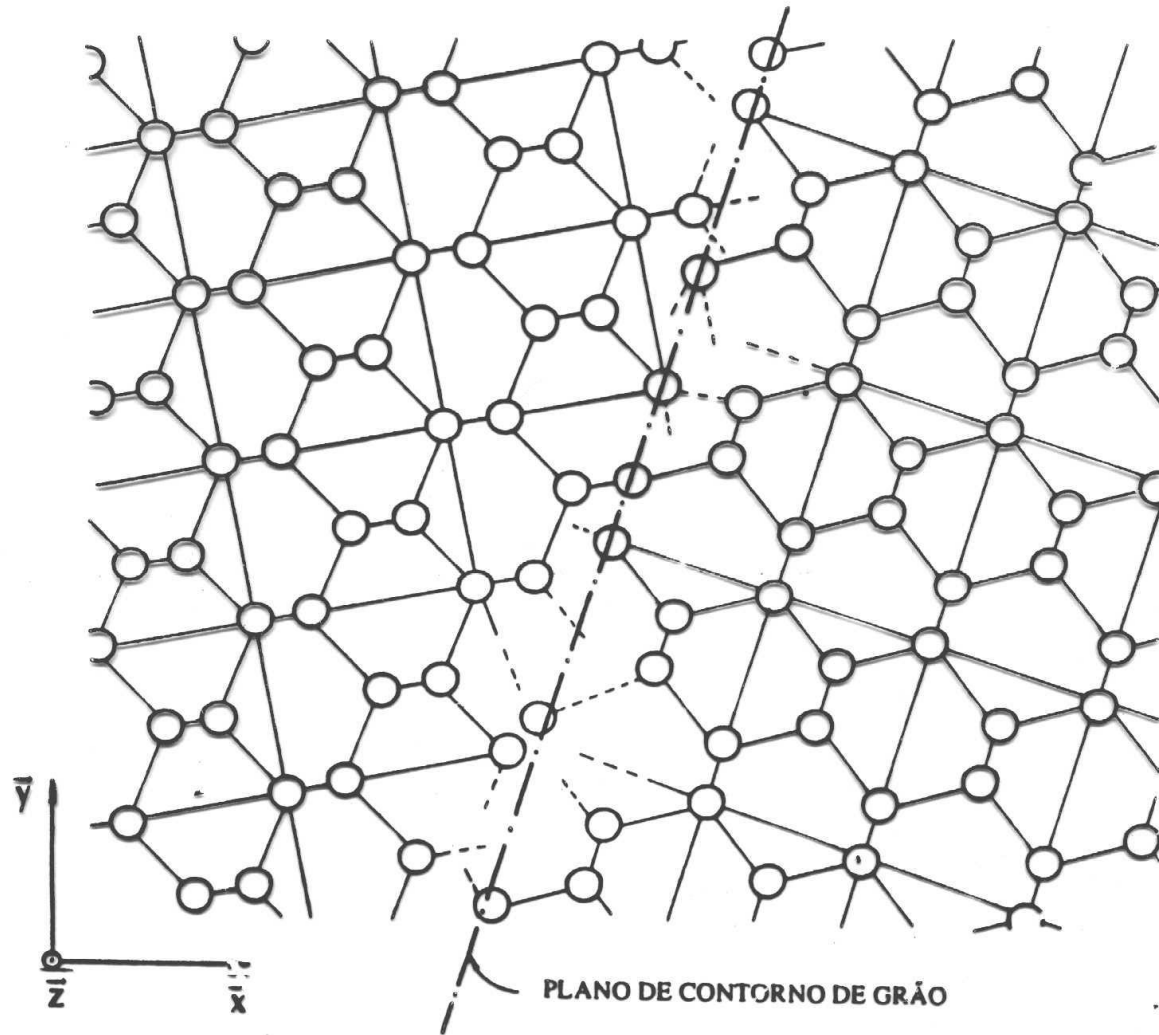
PLANOS DE DEFEITOS



Plano de simetria de cristais gêmeos:



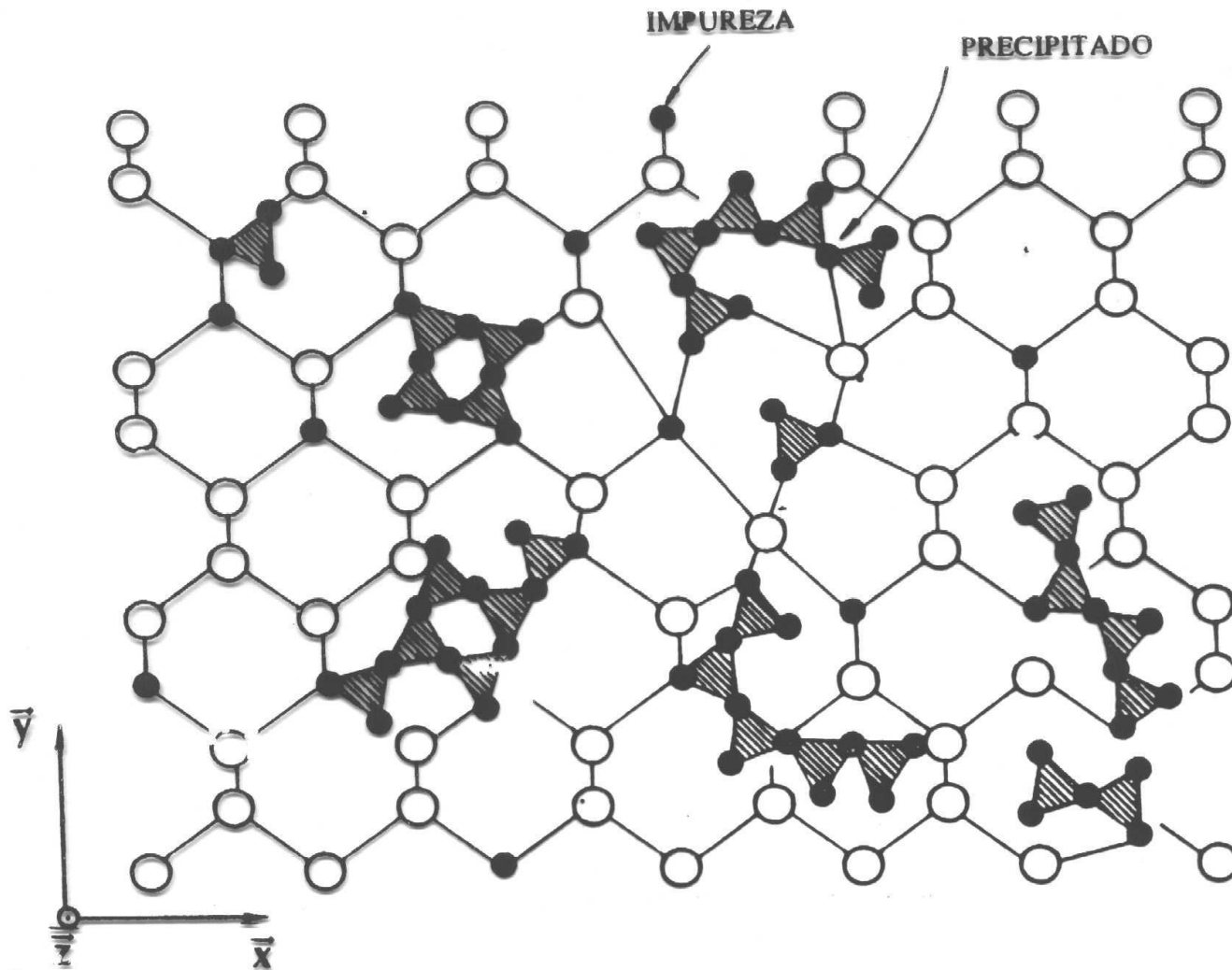
Plano de contorno de grão:



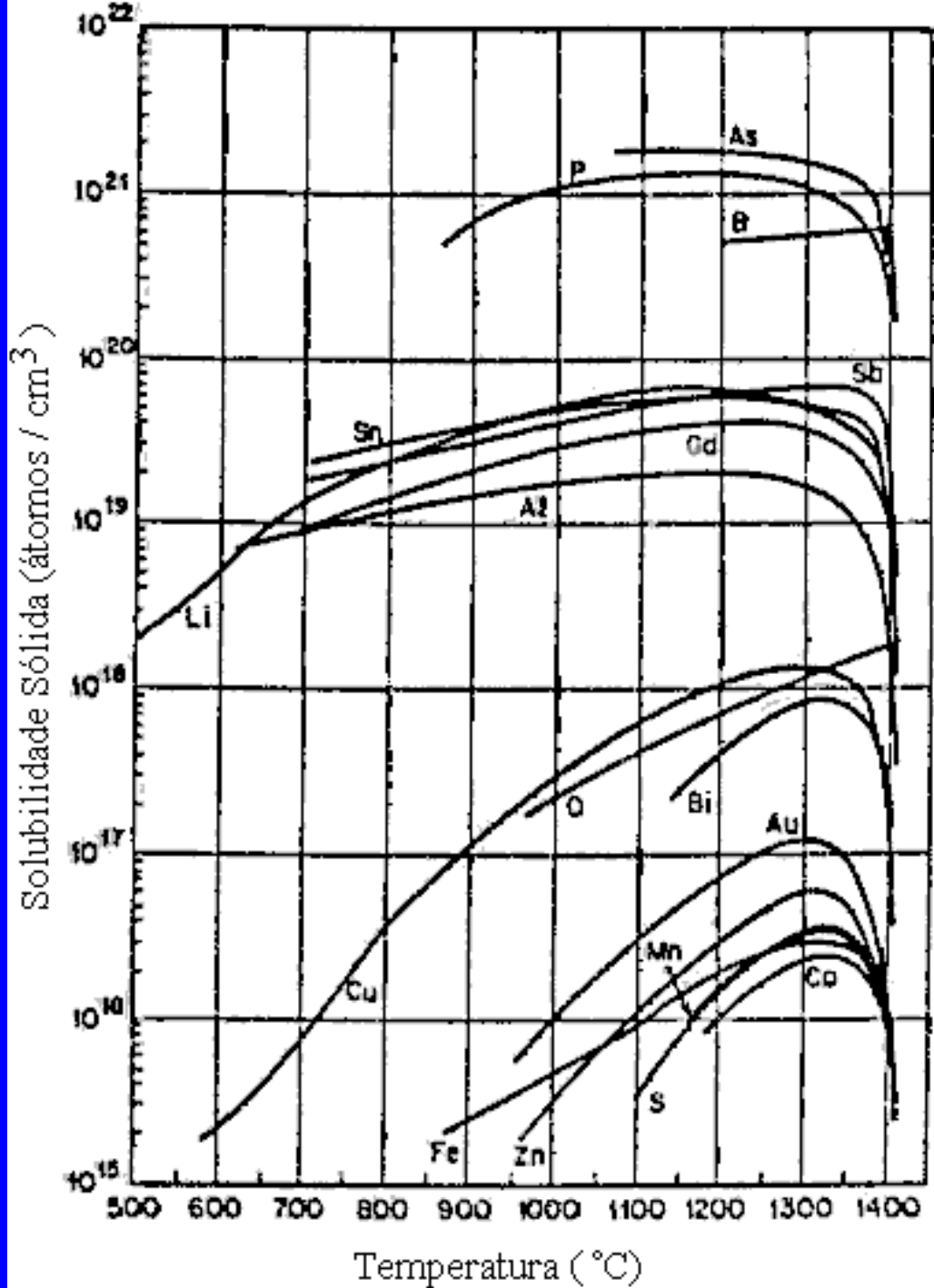
No caso do defeito de contorno de grão o número de ligações incompletas e de distorções da rede é muito grande.

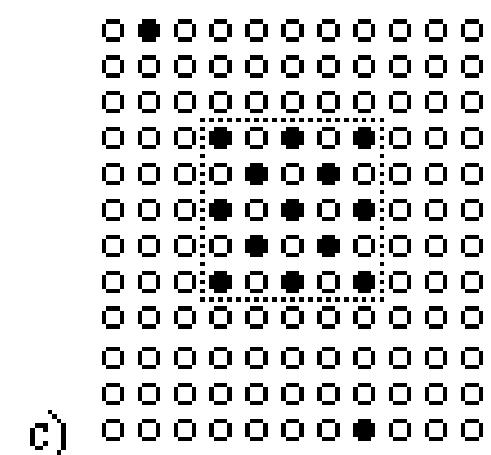
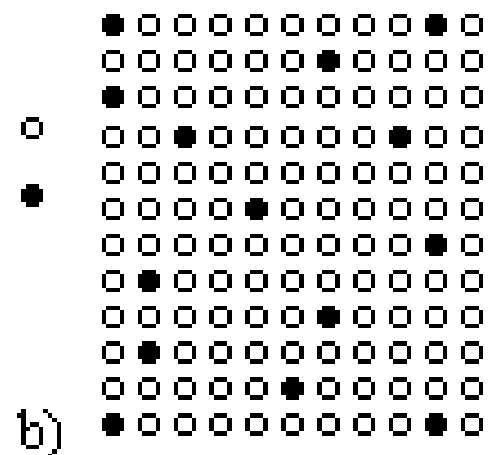
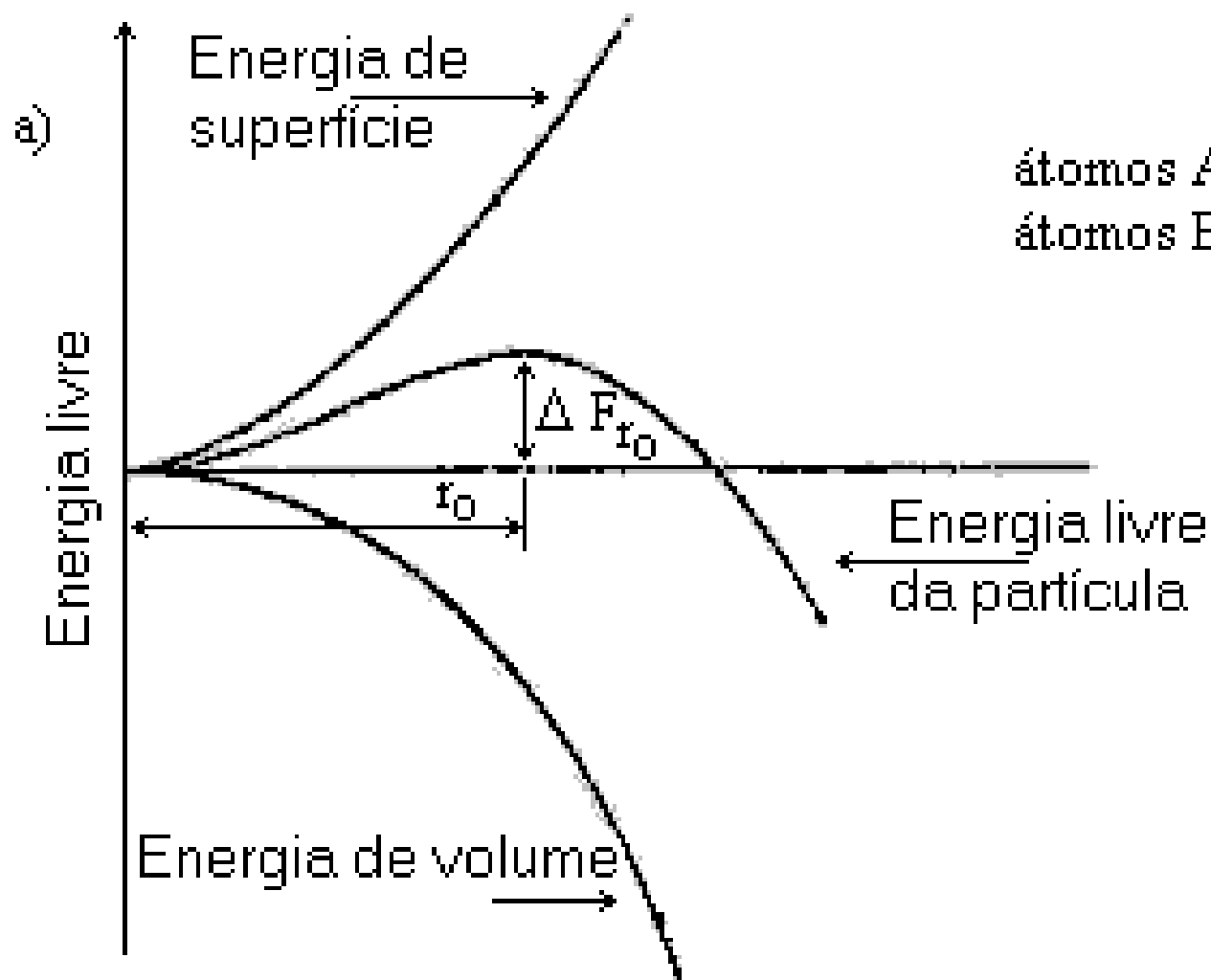
d) Defeitos volumétricos

Precipitados de átomos, ex., O, C, N, dopantes, etc.



A presença de impurezas em níveis próximos ou acima do limite de solubilidade sólida provoca o aparecimento de precipitados com estruturas completamente diferentes da rede cristalina.





Revelação de defeitos:

Etching:

Composição:

Sirtl

$\text{Cr}_2\text{O}_3(5\text{M}):FH$
(1:1)

Seeco

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(0.15\text{M}):HF$
ou $\text{Cr}_2\text{O}_3(0.15\text{M}):HF$
(1:2)

Dash

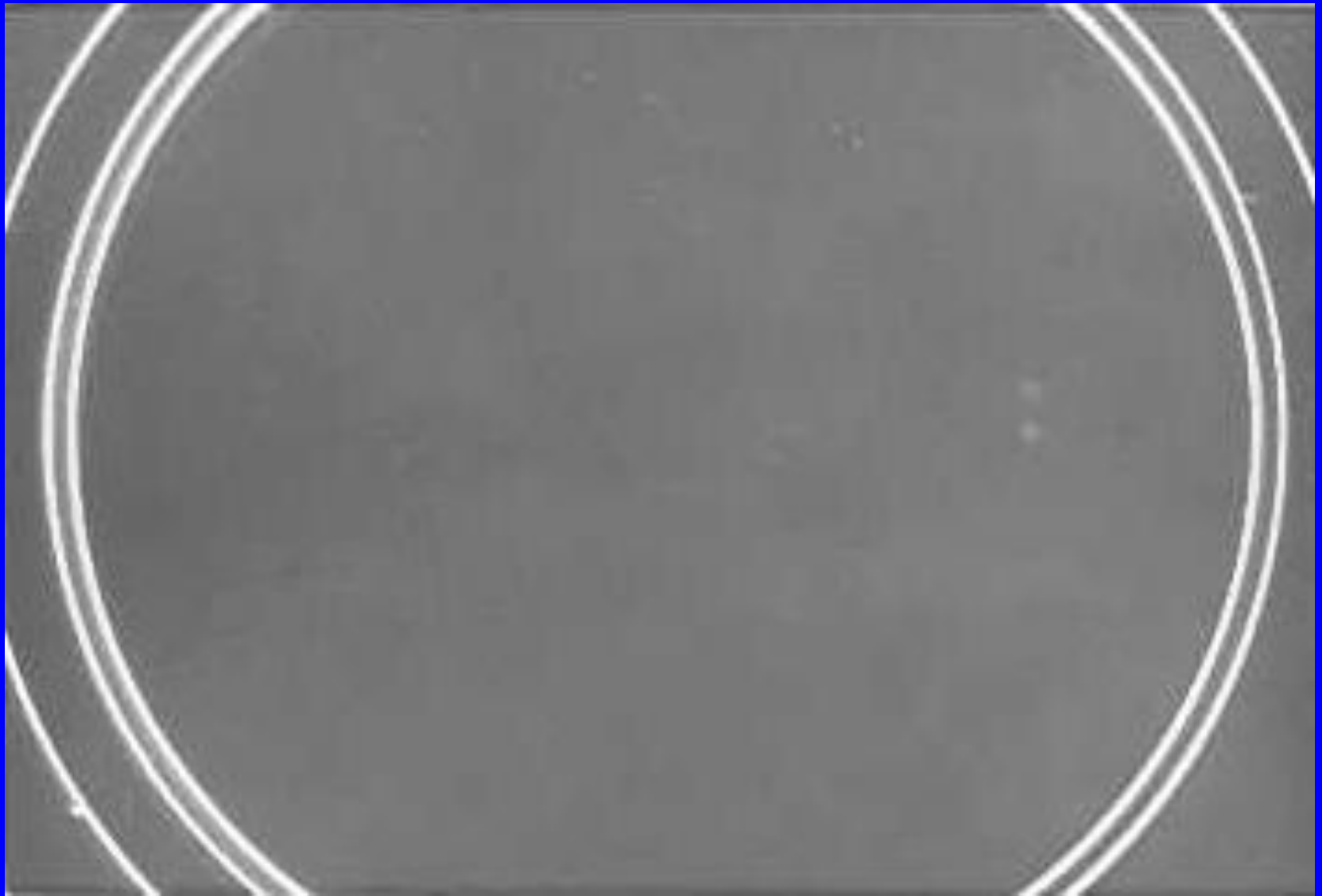
$HF:HNO_3:\text{ácido acético}$
(1:3:10)



Discordâncias: a) perpendiculares (280 x) b) paralelas à superfície (55x)



Stacking faults: a) 2 min. etch (55x) e b) 25 min etch (280x)



Área de $420\mu\text{m}$ de diâmetro, sem defeitos.