

Materiais

Estrutura Cristalina de Sólidos

M. Clara Gonçalves

clara.goncalves@ist.utl.pt

<http://web.ist.utl.pt/ist12456>

Tel. 3934

Sala 4-1.4A (4º Piso Torre Química)

Lisboa, 2019

Cap. 3

Estrutura Cristalina de

Sólidos

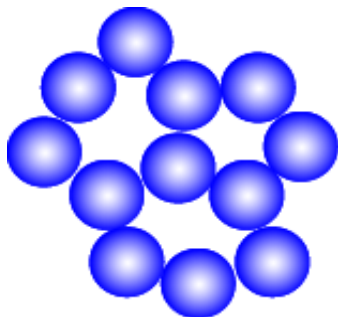
Questões a abordar

Como se organizam os átomos em estruturas sólidas?

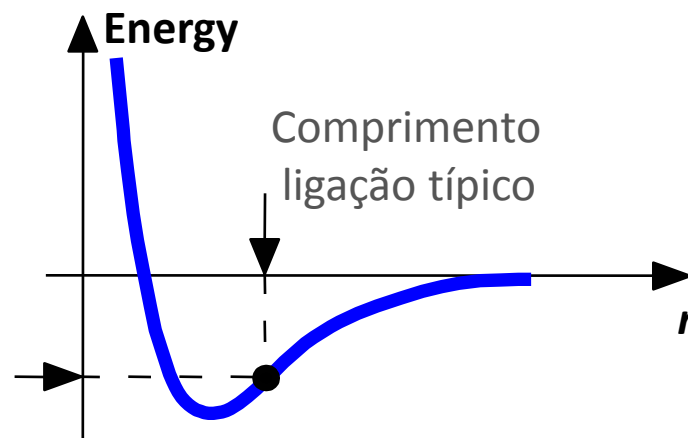
Como se relaciona a densidade com a estrutura?

Como variam as propriedades com a orientação estrutural?

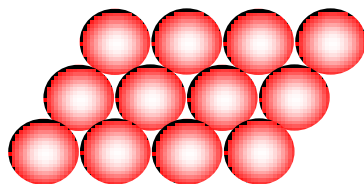
- Empacotamento aleatório, pouco denso



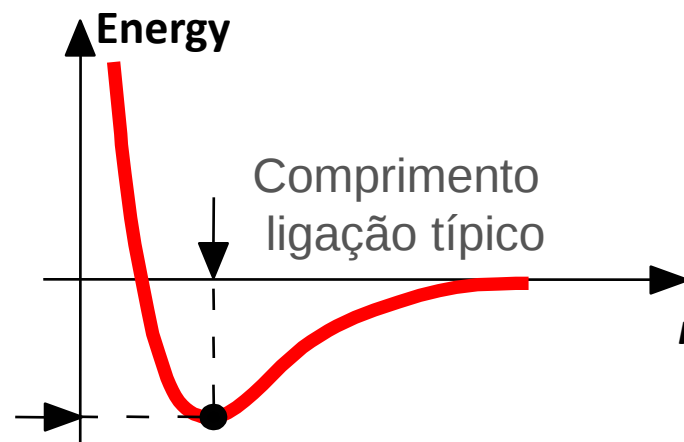
Energia ligação típica



- Empacotamento ordenado, denso



Energia ligação típica



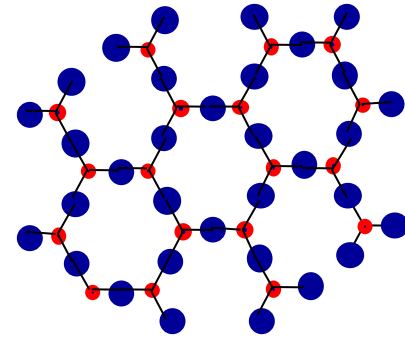
Estruturas ordenadas e densas apresentam menor energia de Gibbs do que quando desordenadas.

Materiais cristalinos...

- empacotamento atômico periódico, 3D

típico em:

- metais
- cerâmicos
- polímeros



cristalino SiO_2

Adaptado de Fig. 3.22(a),
Callister 7e.

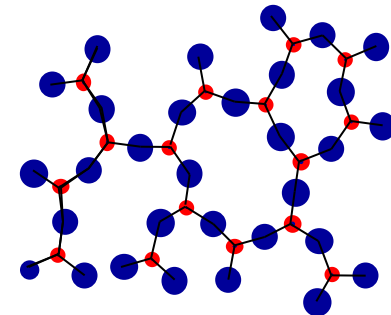
• Si • Oxygen

Materiais não cristalinos...

- ausência de ordem a médio e longo alcance

típico em:

- estruturas complexas
- arrefecimentos rápidos

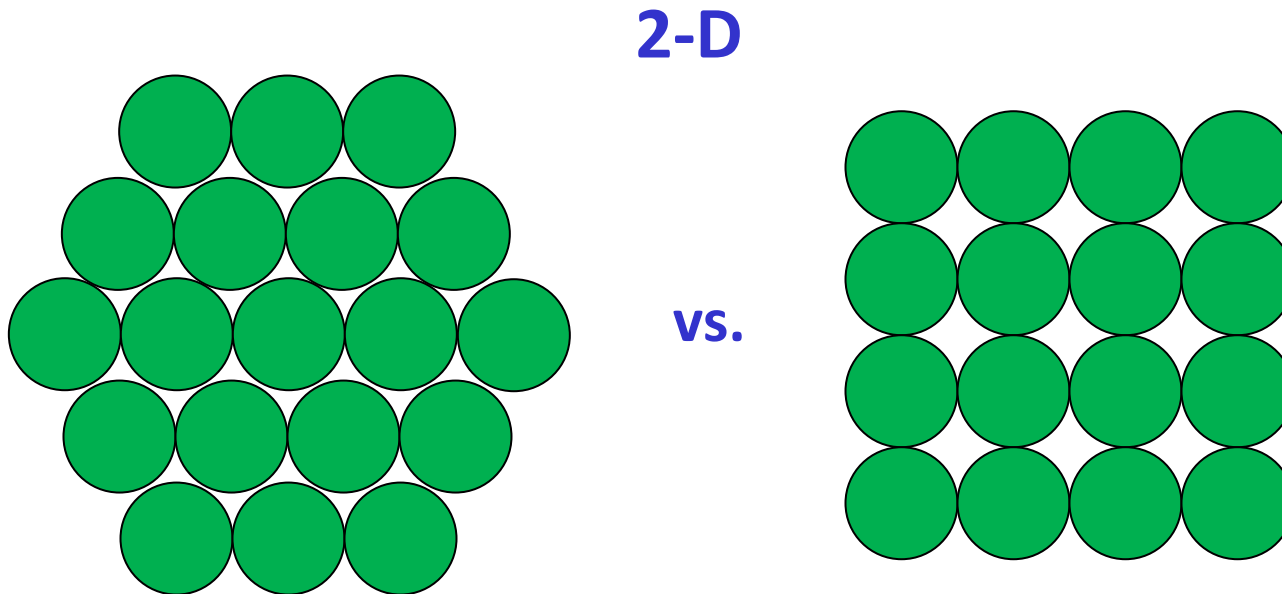


Não-cristalino SiO_2

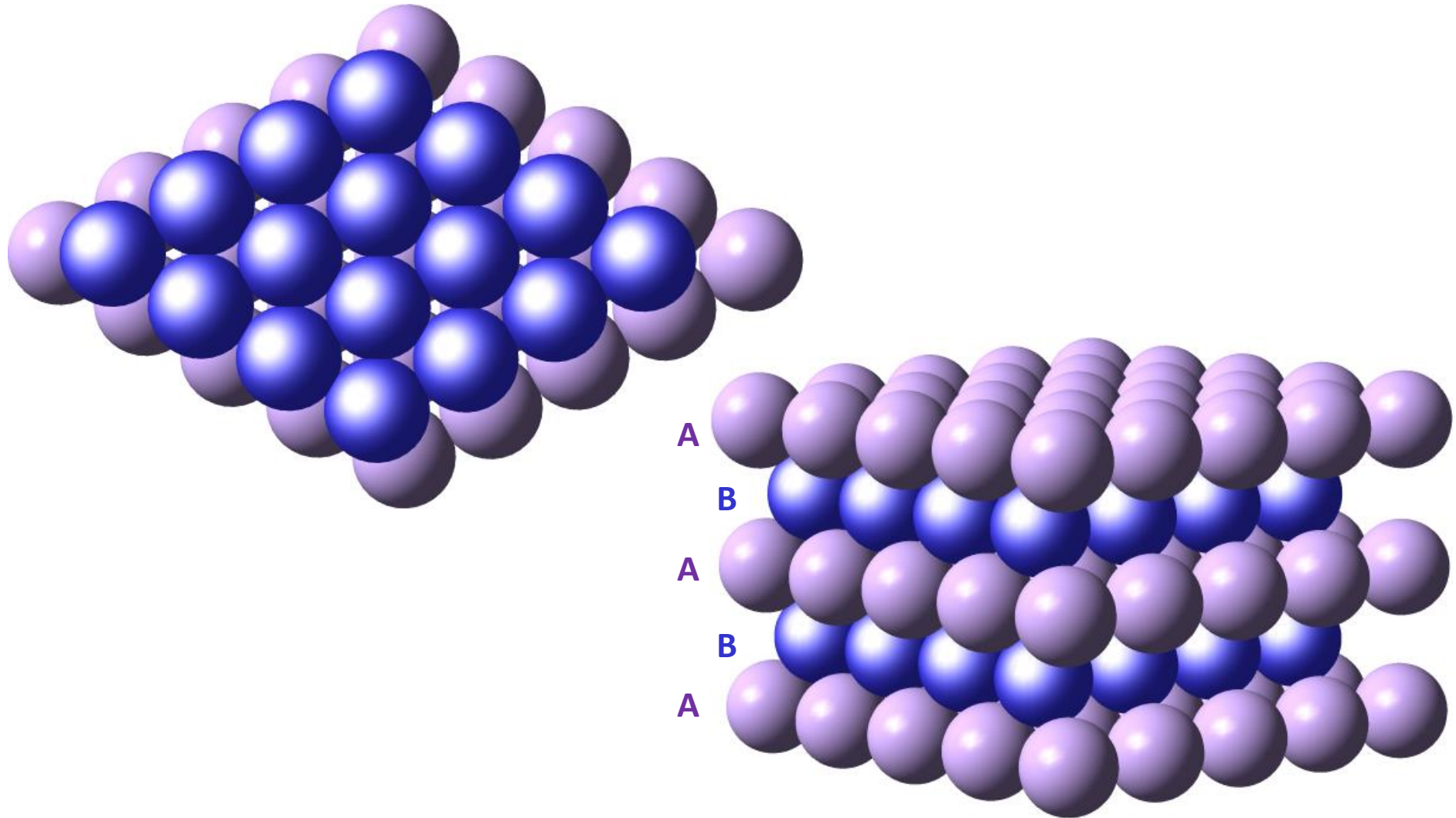
Adaptado de Fig. 3.22(b),
Callister 7e.

“Amorfo” = não-cristalino

- Como podemos organizar átomos metálicos de forma a minimizar o espaço vazio?



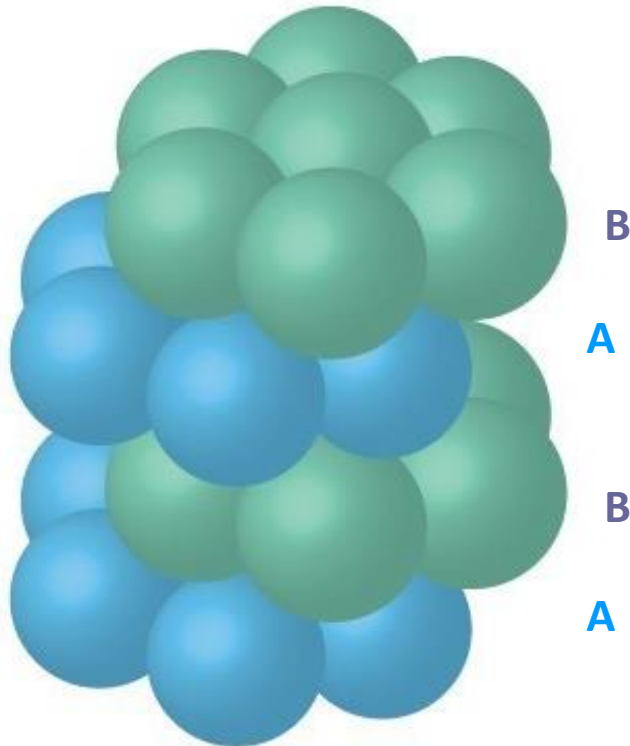
Vamos agora empilhar planos (estruturas 2-D) de forma a construir estruturas 3-D



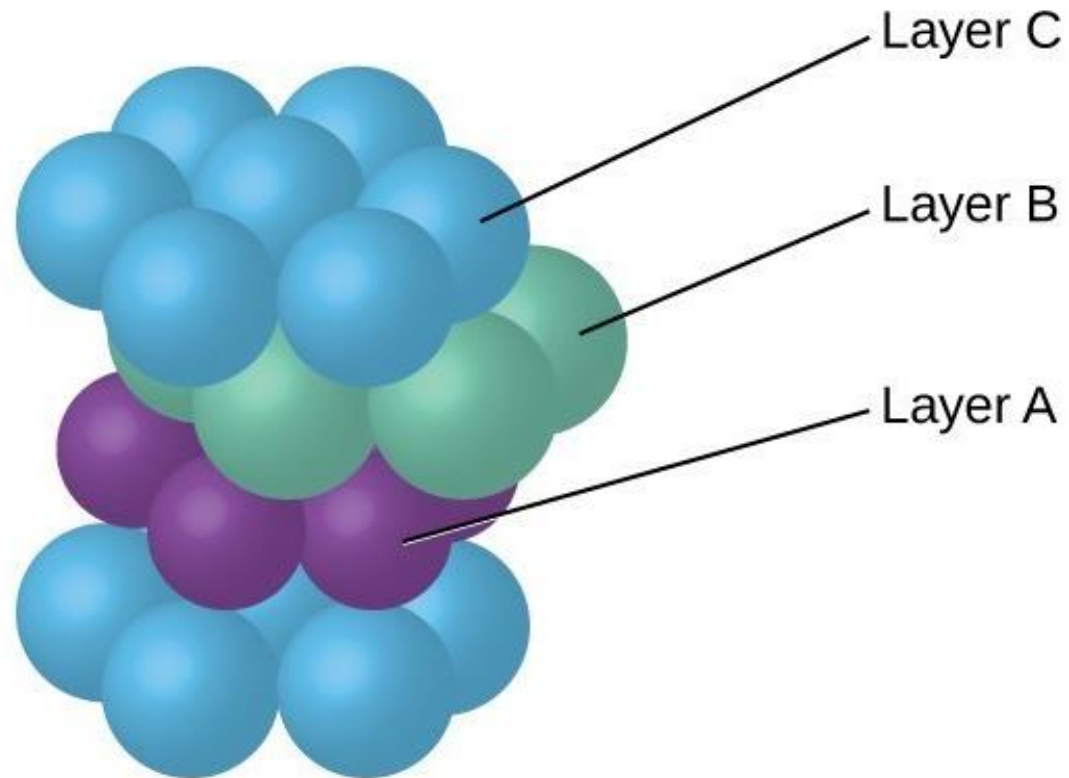
Vamos agora empilhar planos (estruturas 2-D) de forma a
construir estruturas 3-D

Estrutura Cristalina de Sólidos

HC



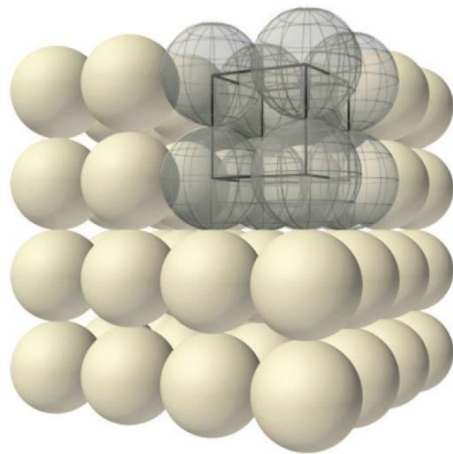
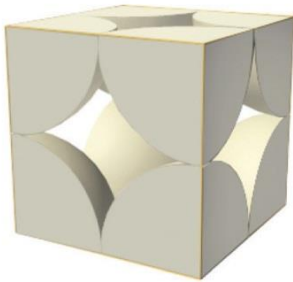
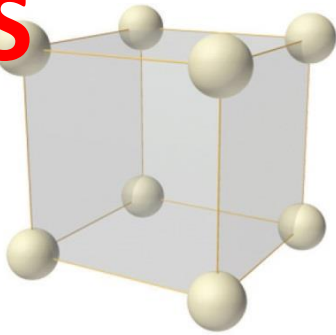
CFC



Vamos agora empilhar planos (estruturas 2-D) de forma a
construir estruturas 3-D

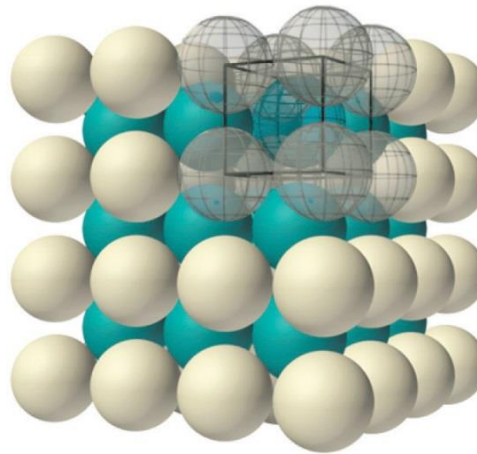
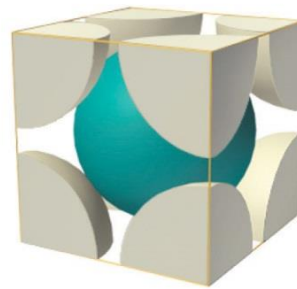
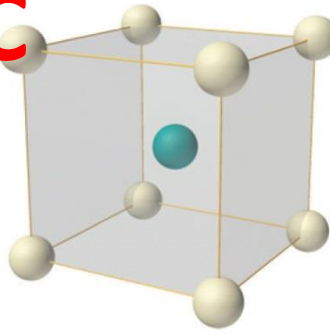
Estrutura Cristalina de Sólidos

CS



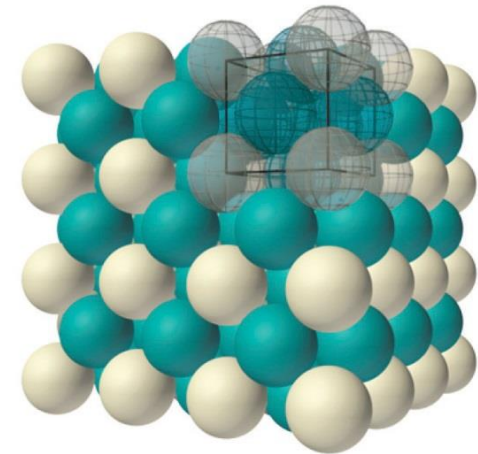
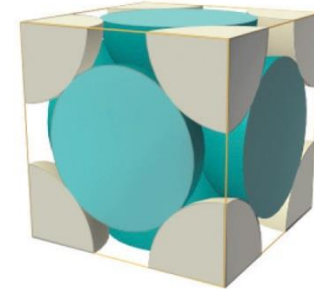
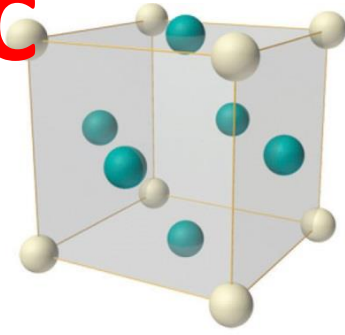
(a) Simple cubic

CCC



(b) Body-centered cubic

CFC

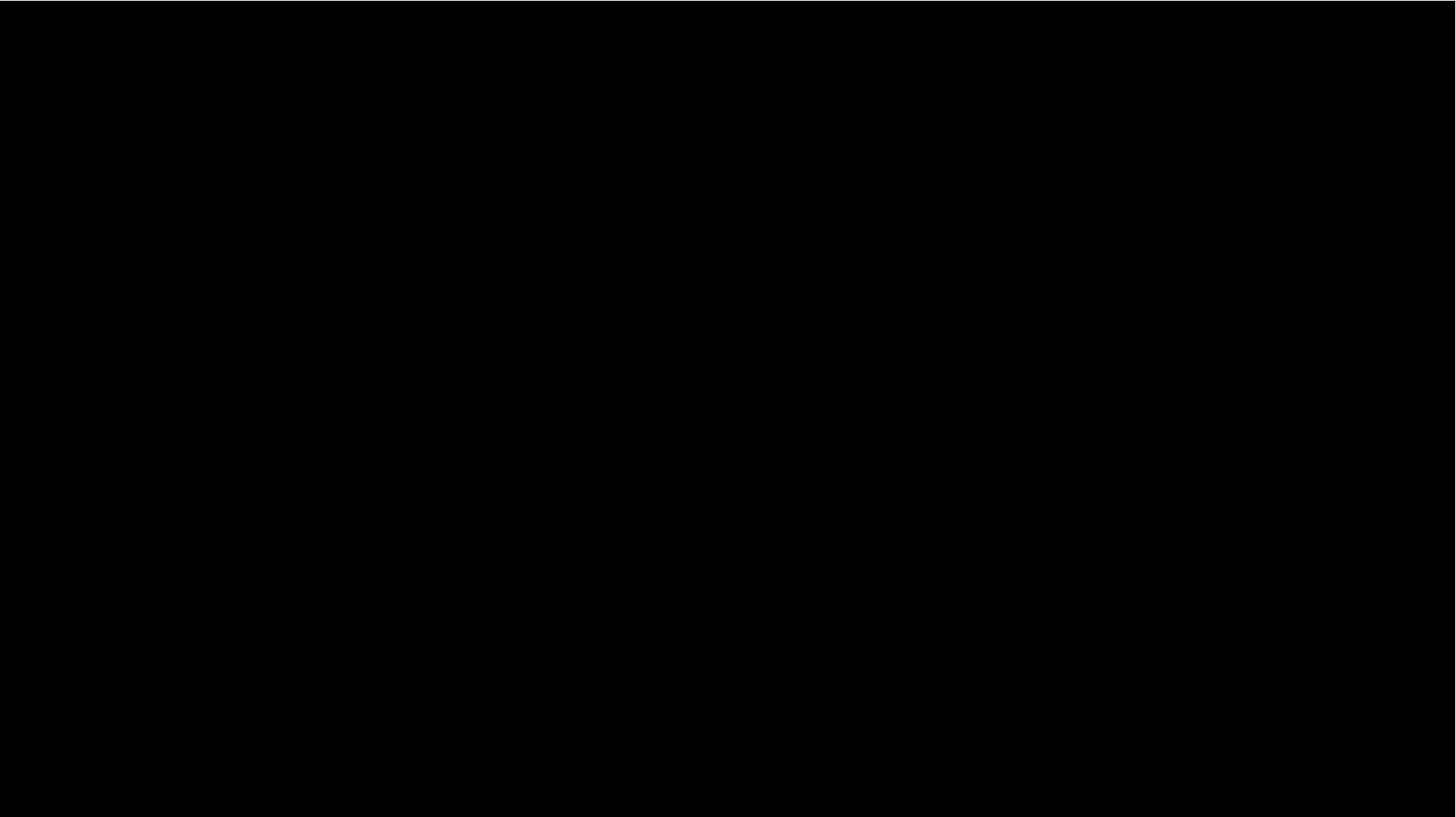


(c) Face-centered cubic



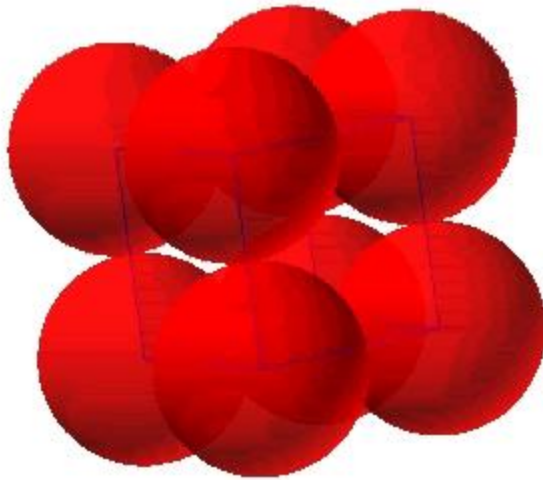
Estrutura Cristalina de Sólidos

CS

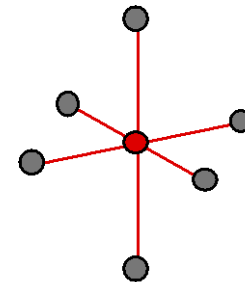
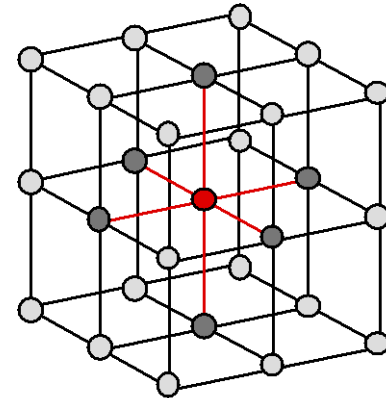


CS

- Estrutura pouco comum, **baixo factor de empacotamento**
- **Direcções de máxima compactação** - arestas do cubo.
- **Coordenação # = 6**
(# nº de vizinhos mais próximos, equidistantes)



(Courtesy P.M. Anderson)

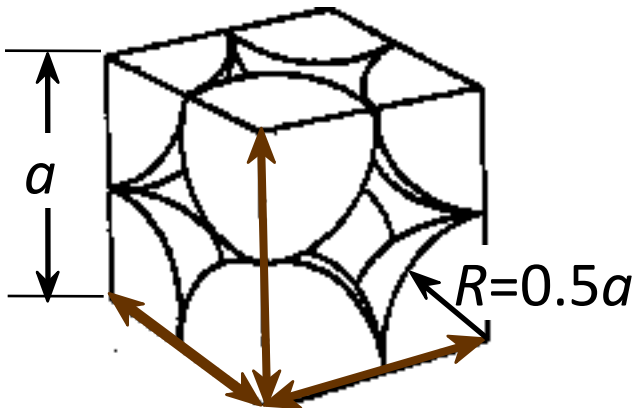


CS

$$\text{APF} = \frac{\text{Volume de átomos por célula unitária}}{\text{Volume célula unitária}}$$

*consideram-se esferas rígidas

- **APF estrutura cúbica simples= 0.52**



Direcções máxima compacidade

Contêm $8 \times 1/8 =$

1 Célula unit

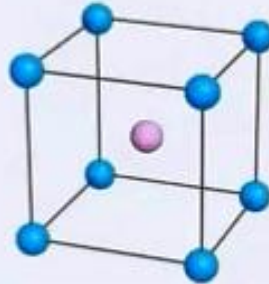
Adapted from Fig. 3.23,
Callister 7e.

$$\text{APF} = \frac{\begin{array}{c} \text{átomos} \\ \hline \text{célula unit} \end{array} \quad 1 \quad \begin{array}{c} \text{volume} \\ \hline \text{átomo} \end{array} \quad \frac{4}{3} \pi (0.5a)^3}{\begin{array}{c} \text{volume} \\ \hline \text{célula unit} \end{array} \quad a^3}$$

Estrutura Cristalina de Sólidos

CCC

Body-Centered
Cubic Unit Cell

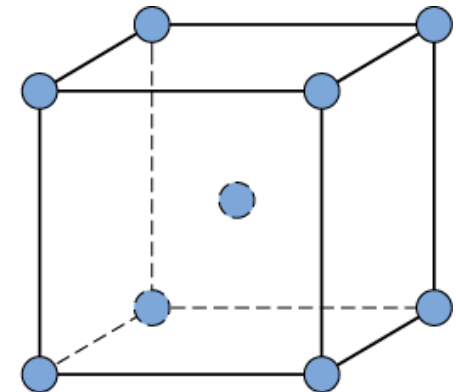
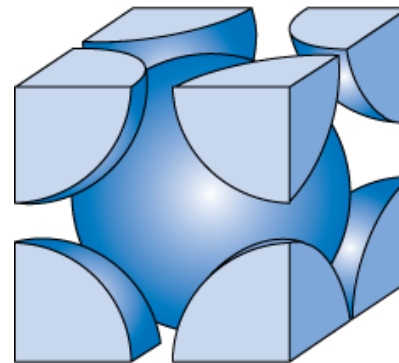
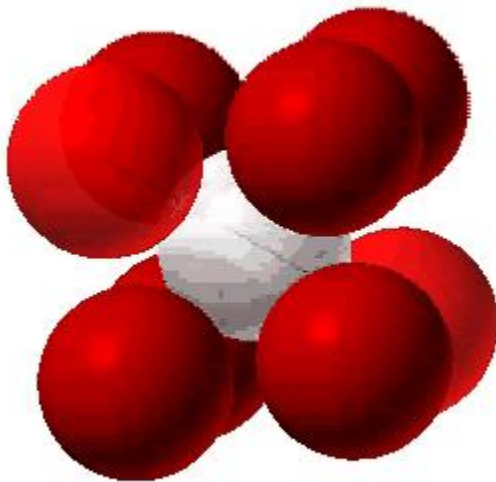


CCC

- Átomos tocam-se ao longo da diagonal espacial do cubo
 --Nota: Todos os átomos são iguais; o átomo central apresenta outra cor para facilidade de visualização

ex: Cr, W, Fe (α), Tântalo, Molibdénio

- Coordenação # = 8



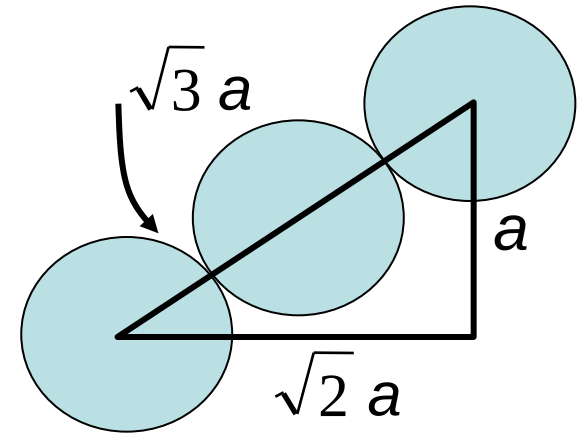
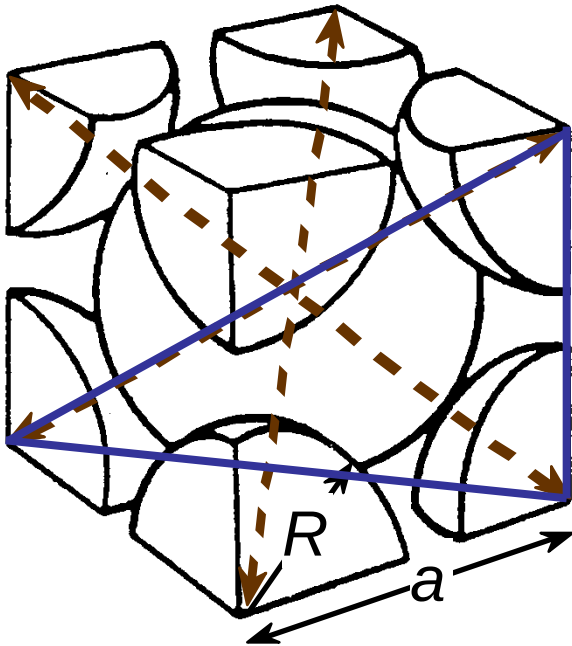
Adapted from Fig. 3.2,
Callister 7e.

(Courtesy P.M. Anderson)

2 átomos/célula unit.: 1 centro + 8 vértices $\times 1/8$

CCC

- **APF CCC = 0.68**



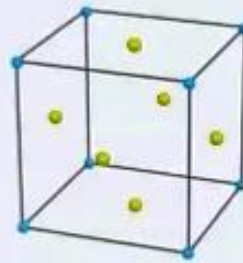
Direcção de máxima compactação:

$$\text{length} = 4R = \sqrt{3} a$$

$$\text{APF} = \frac{\begin{array}{c} \text{átomos} \\ \hline \text{célula unit} \end{array} \quad 2 \quad \begin{array}{c} \text{volume} \\ \hline \text{átomo} \end{array} \quad \frac{4}{3} \pi (\sqrt{3}a/4)^3}{\begin{array}{c} \text{volume} \\ \hline \text{célula unit} \end{array} \quad a^3}$$

CFC

Face-Centered Cubic Unit Cell

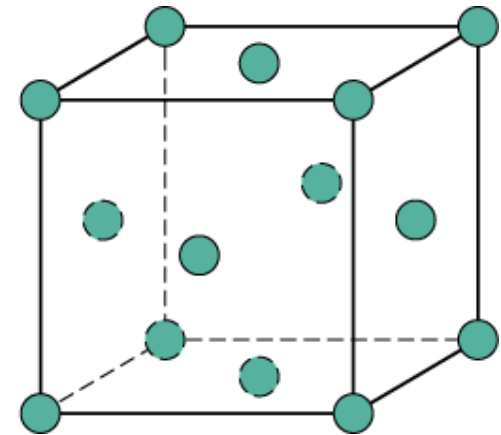
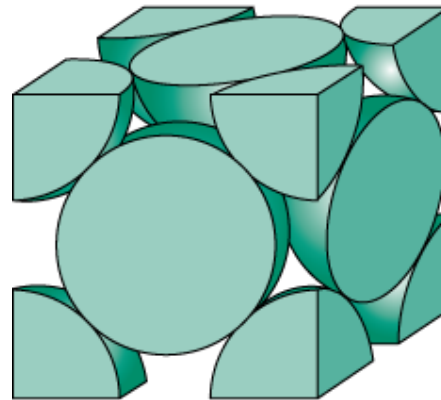
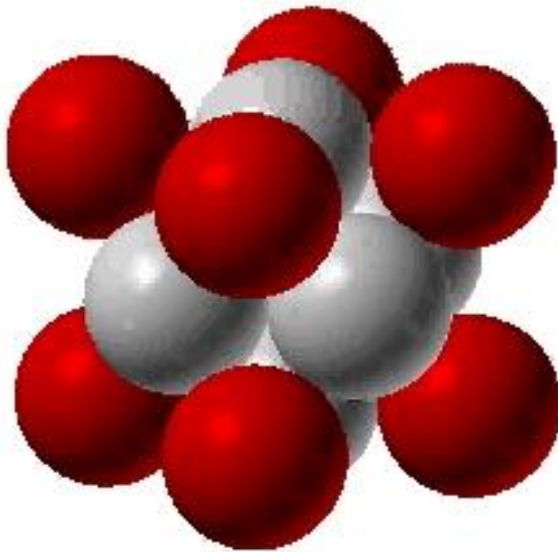


CFC

- Átomos tocam-se ao longo da diagonal espacial.
- Nota: Todos os átomos são iguais; o átomo central apresenta outra cor para facilidade de visualização

ex: Al, Cu, Au, Pb, Ni, Pt, Ag

- Coordenação # = 12



(Courtesy P.M. Anderson)

4 átomos/cél. unit. : $6 \text{ face} \times \frac{1}{2} + 8 \text{ vértices} \times \frac{1}{8}$

CFC

- APF CCC = 0.74

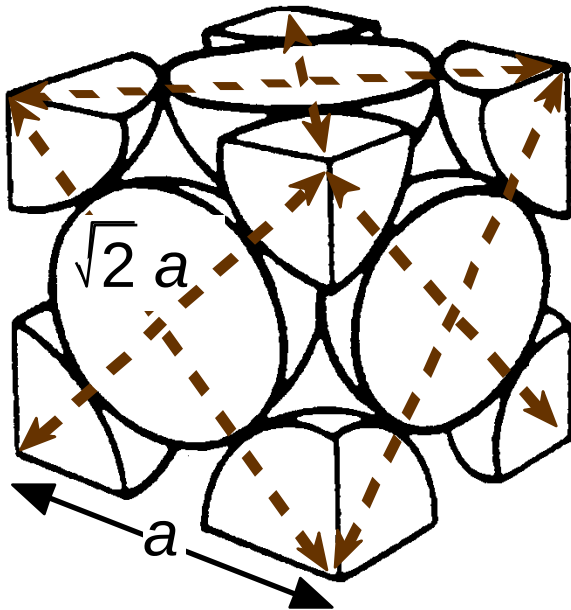
Direcções de máxima compacidade:

$$\text{Comprimento} = 4R = \sqrt{2} a$$

Célula unitária contém:

$$6 \times 1/2 + 8 \times 1/8$$

$$= 4 \text{ átomos/cél. unit.}$$



átomos
cél. unit.

$$4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2} a}{4} \right)^3$$

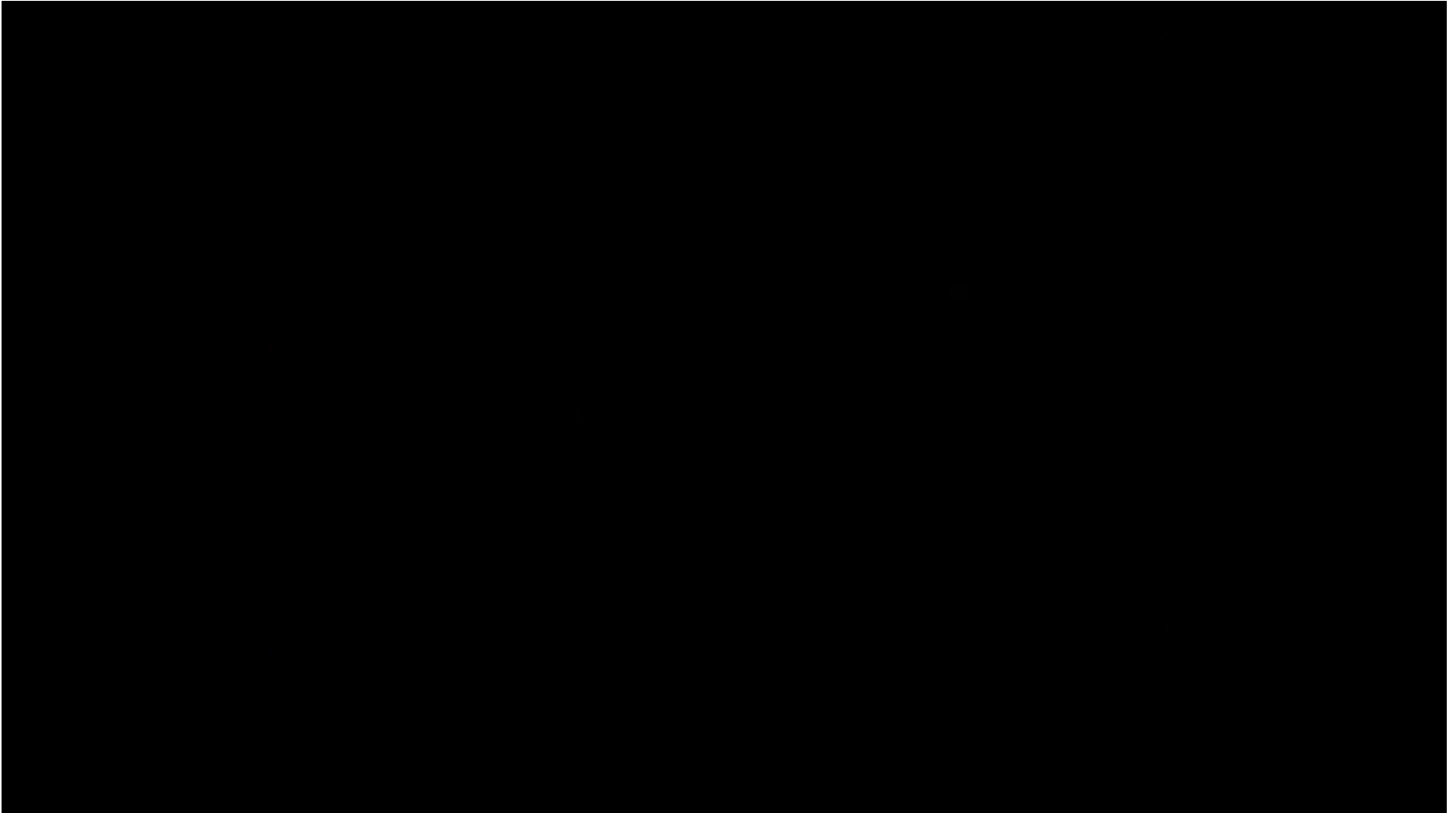
volume
átomo

APF =

$$a^3$$

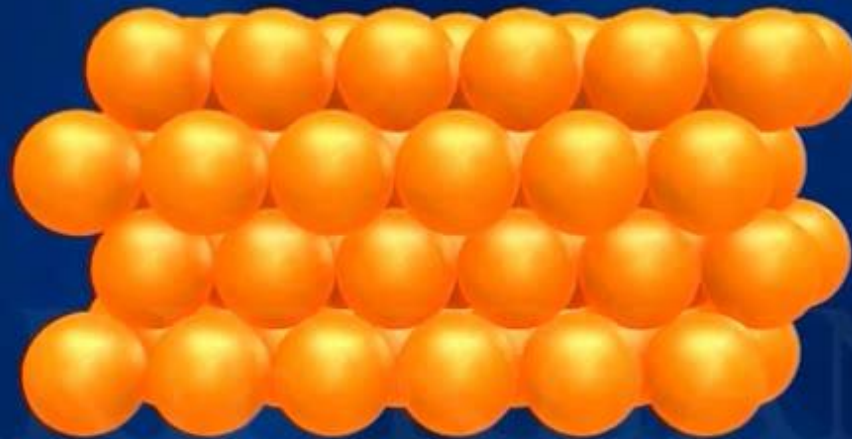
volume
Cél. Unit-

EMPILHAMENTO PLANOS ATÓMICOS



<https://www.youtube.com/watch?v=KNgRBqj9FS8>

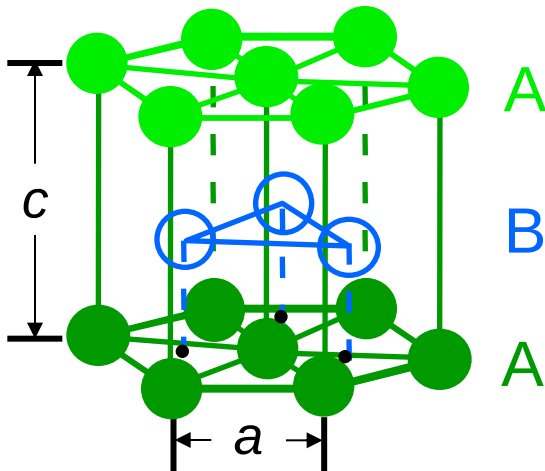
HC



Hexagonal Close-Packed Structure

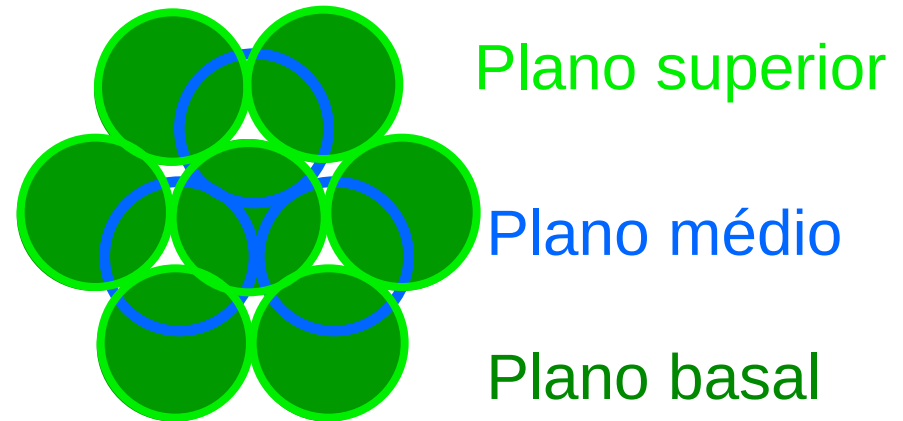
HC

- ABAB... sequência empilhamento
- 3D



- coordenação # = 12
- APF = 0.74
- $c/a = 1.633$

- 2D



6 átomos/célula unit

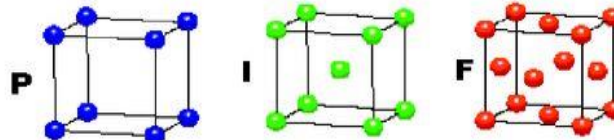
ex: Cd, Mg, Ti, Zn

Bravais Lattice

CUBIC

$$a = b = c$$

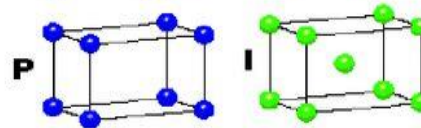
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

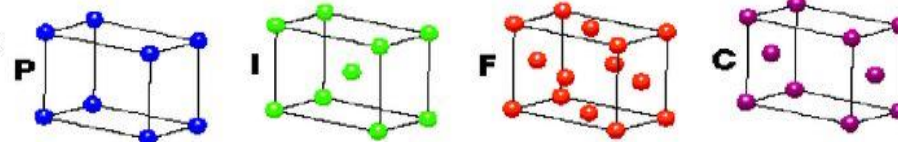
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

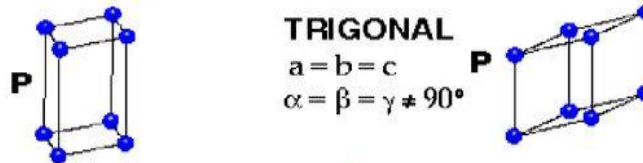


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

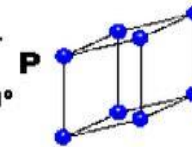
$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

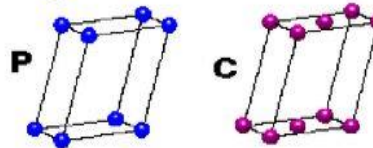


MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

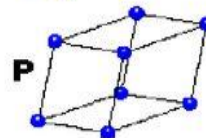
$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

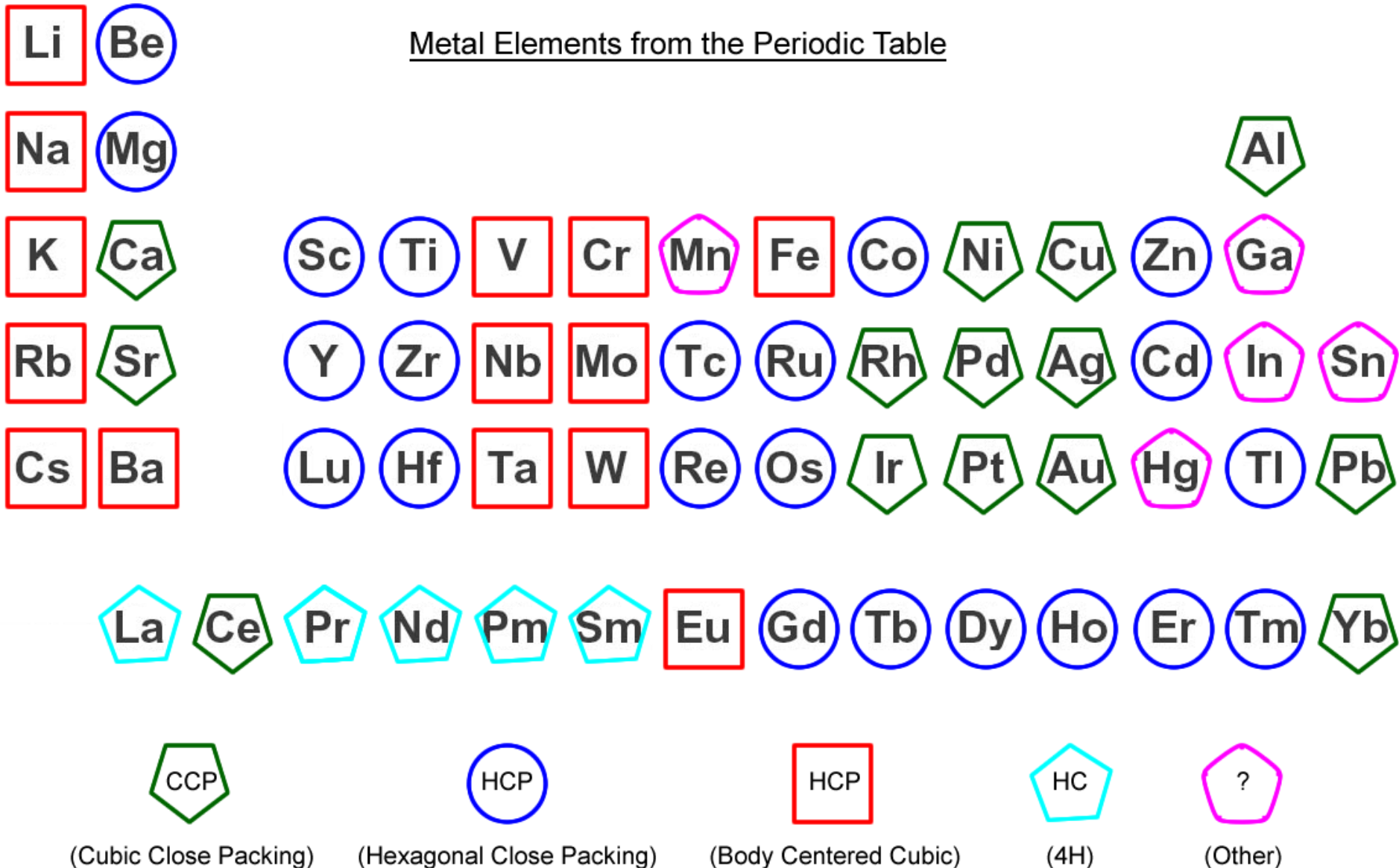
7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices

7 Crystal Classes with 4 possible unit cell types
Symmetry indicates that only 14 3-D lattice types occur

Estrutura Cristalina de Sólidos

Metal Elements from the Periodic Table





Estrutura Cristalina de Sólidos

NOMENCLATURA EM ESTRUTURA CRISTALINA

REDE CRISTALINA

CÉLULA UNITÁRIA CONVENCIONAL

CÉLULA UNITÁRIA PRIMITIVA

PARÂMETROS DE REDE

SISTEMAS CRISTALINOS

REDES DE BRAVAIS

NÚMEROS DE COORDENAÇÃO

ELEMENTOS DE SIMETRIA

Densidade teórica

$$\text{Densidade} = \rho = \frac{\text{Massa da célula unitária}}{\text{Volume da célula unitária}}$$

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

onde

n = número de átomos / célula unitária

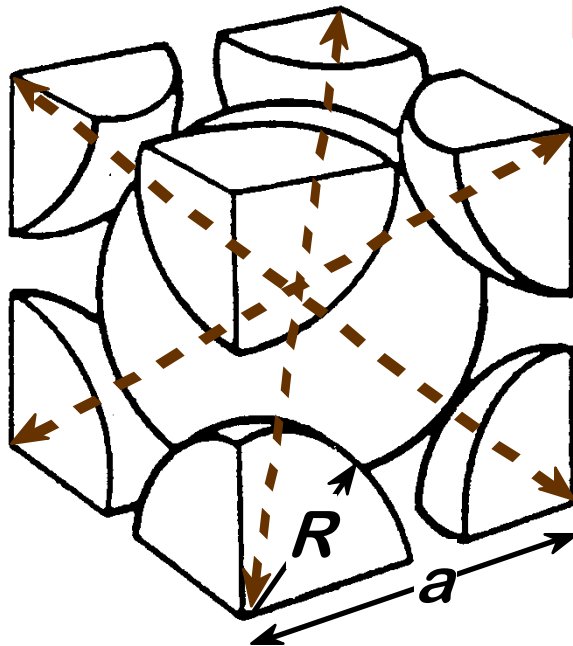
A = massa atômica

V_C = volume da célula unitária = a^3 para cubos

N_A = número de Avogadro

= 6.023×10^{23} átomos/mol

Densidade teórica



- Ex: Cr (BCC)

$$A = 52.00 \text{ g/mol}$$

$$R = 0.125 \text{ nm}$$

$$n = 2$$

$$a = 4R/\sqrt{3} = 0.2887 \text{ nm}$$

átomos
célula unit

2 52.00

g
mol

$$\rho_{\text{teórica}} = 7.18 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{exp}} = 7.19 \text{ g/cm}^3$$

$\rho =$

a^3 6.023×10^{23}

volume
célula unit

átomos
mol

Em geral:

$$\rho_{\text{metais}} > \rho_{\text{cerâmicos}} > \rho_{\text{polímeros}}$$

Porquê?

Metais apresentam...

- elevado empacotamento (ligação metálica)
- frequentemente elevadas massas atômicas

Cerâmicos apresentam...

- empacotamento inferior
- frequentemente elementos mais leves

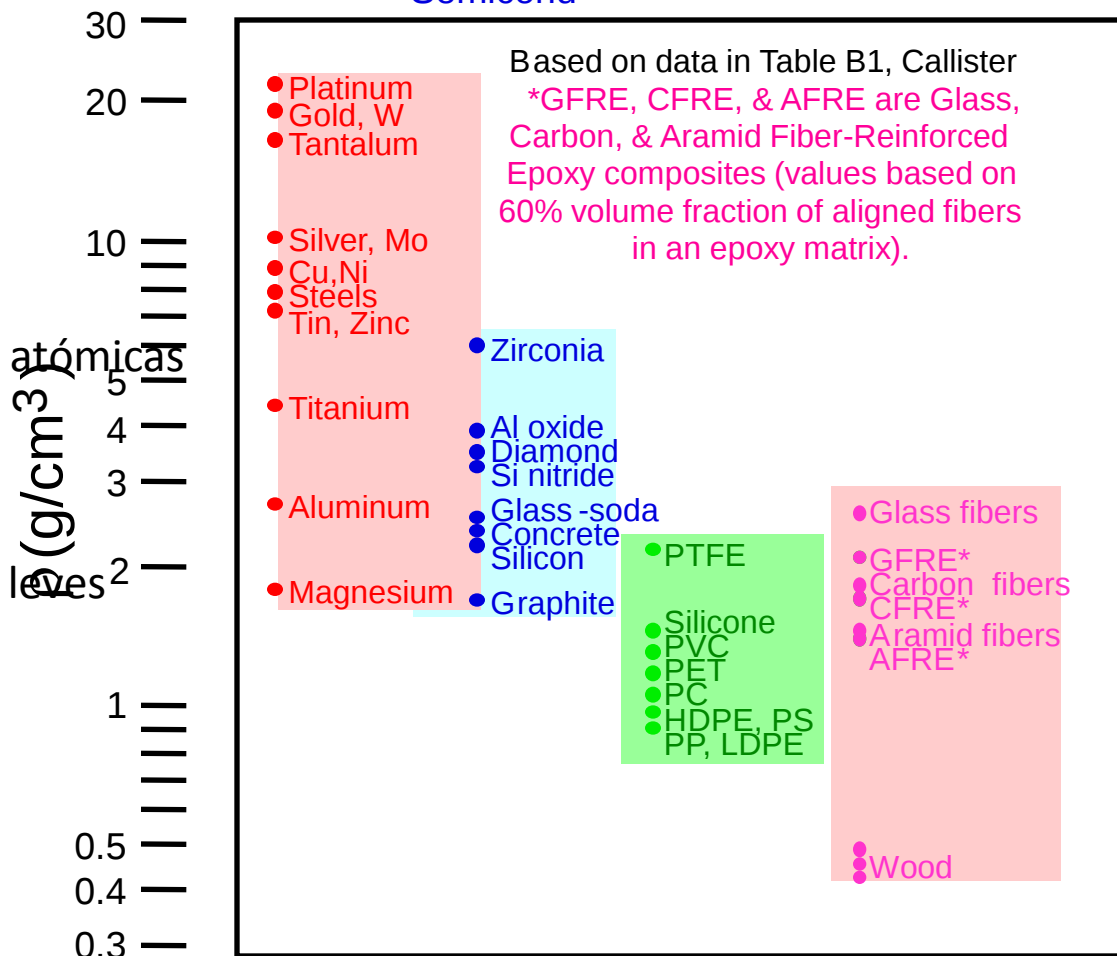
Polímeros exibem...

- baixo empacotamento (frequentemente amorfos)
- elementos mais leves (C,H,O)

Compósitos exibem...

- valores intermédios

Metais/
Ligas Grafite/
Cerâmicos/
Semicond Polímeros Compósitos/
fibras

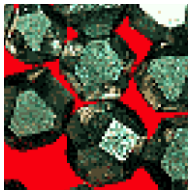


Data from Table B1, Callister 7e.

Cristais como elementos de construção

- Algumas aplicações de engenharia exigem monocristais:

--diamante monocristalino
como abrasivo



(Courtesy Martin Deakins,
GE Superabrasives,
Worthington, OH. Used with
permission.)

--pás de turbina

Fig. 8.33(c), *Callister 7e*.
(Fig. 8.33(c) courtesy
of Pratt and Whitney).

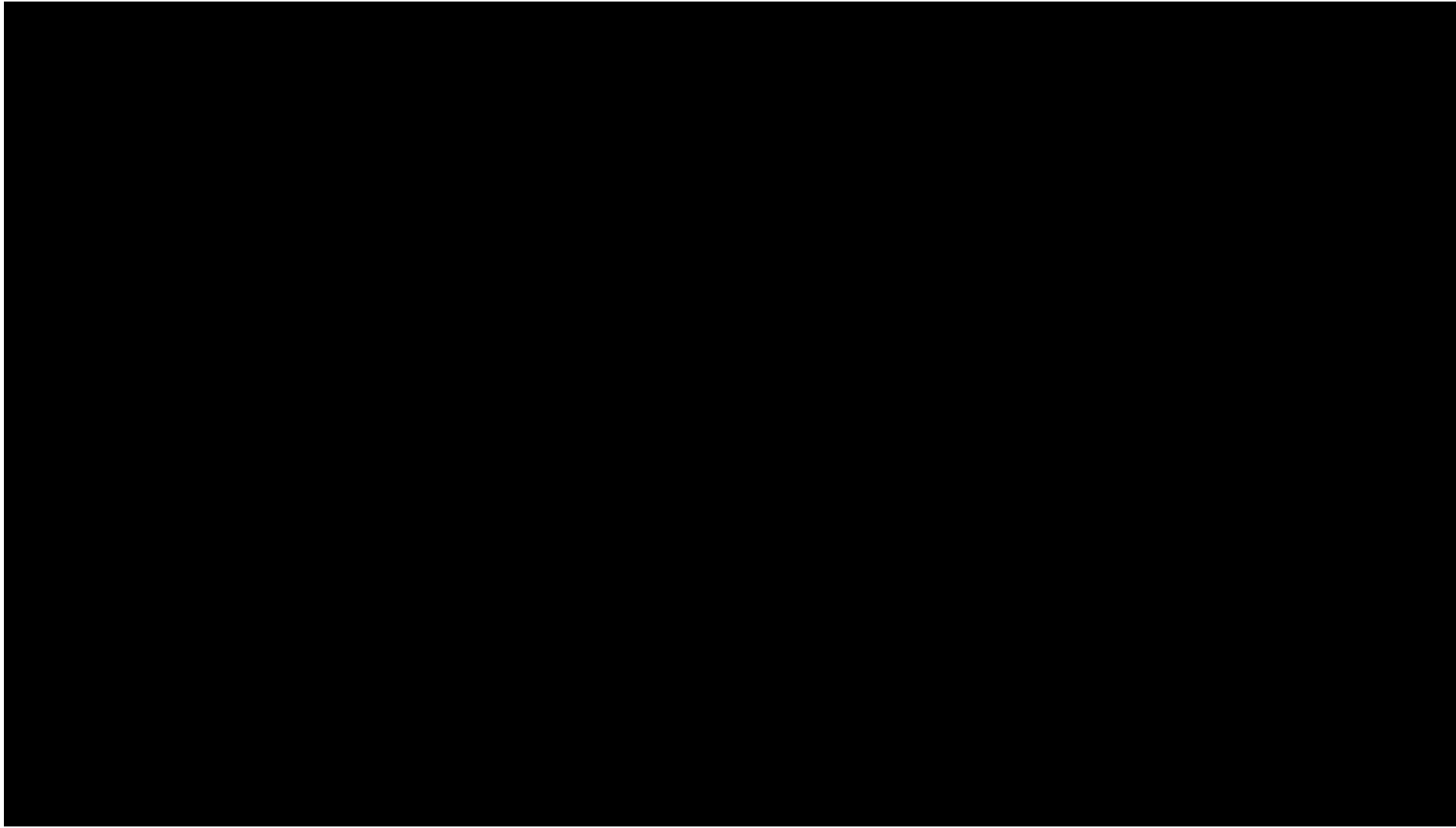


- As propriedades dos materiais cristalinos relacionam-se com a sua estrutura

--Ex: Quartzo fractura mais facilmente ao longo de alguns planos cristalinos do que outros



(Courtesy P.M. Anderson)



Estrutura Cristalina de Sólidos

- A maioria dos materiais em engenharia são **policristalinos**.



Anisotropia

Adapted from Fig. K, color inset pages of *Callister 5e*. (Fig. K is courtesy of Paul E. Danielson, Teledyne Wah Chang Albany)

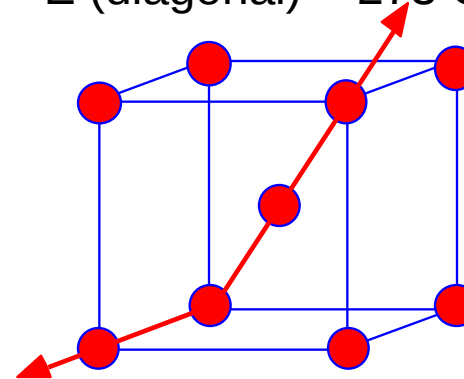
Isotropia

- placa de Nb-Hf-W
- cada “grão” é um cristal
- se os grãos estiverem orientados alietoriamente, as propriedades do material não dependem da direcção!
- grãos típicos estão entre 1 nm e 2 cm
(i.e., desde algumas a milhões de camadas atómicas)

• Monocrystal

- propriedades variam com a direcção : **anisotropia**.
- Exemplo: módulo de elasticidade (E) no Fe ccc

E (diagonal) = 273 GPa

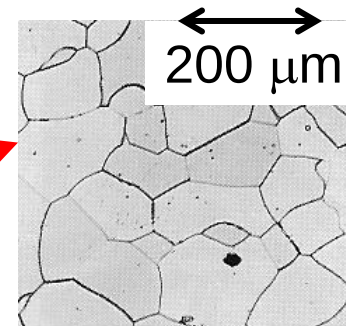


E (aresta) = 125 GPa

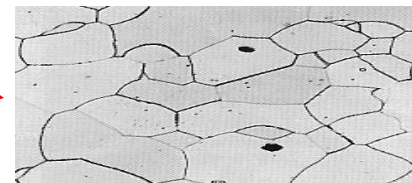
Data from Table 3.3, *Callister 7e*.
(Source of data is R.W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd ed., John Wiley and Sons, 1989.)

• Policristal

- Propriedades podem ou não variar com a direcção
- grãos orientados alietoriamente: **isotropia**.
($E_{\text{poly iron}} = 210 \text{ GPa}$)
- grãos **texturados**, anisotropia.



Adapted from Fig. 4.14(b), *Callister 7e*.
(Fig. 4.14(b) is courtesy of L.C. Smith and C. Brady, the National Bureau of Standards, Washington, DC [now the National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD].)



Polimorfismo

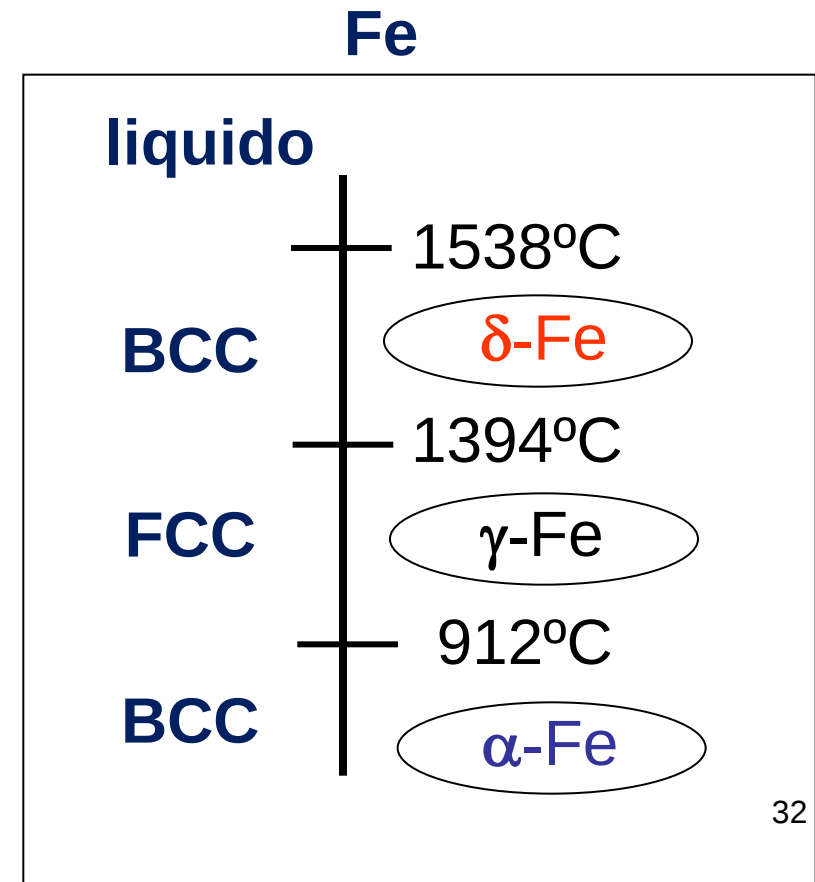
- Duas ou mais formas cristalinas para um material com a mesma composição química

titanium

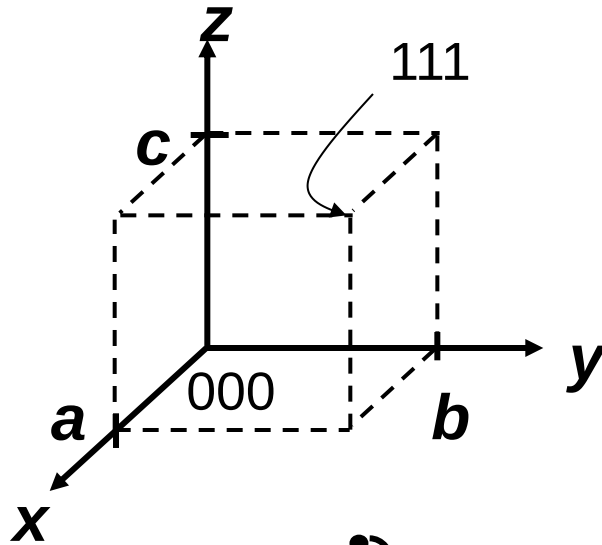
α , β -Ti

carbono

diamante, grafite

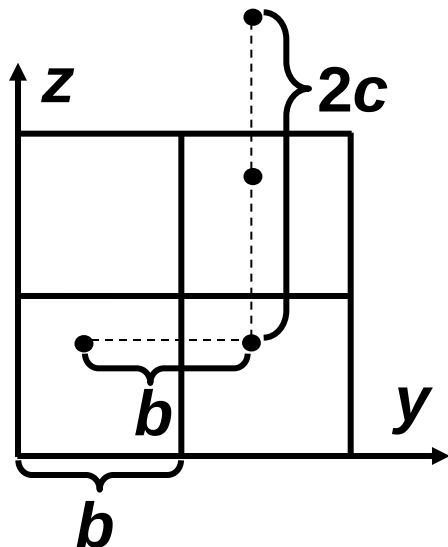


Coordenadas de Pontos



Coordenadas do ponto do centro do cubo:

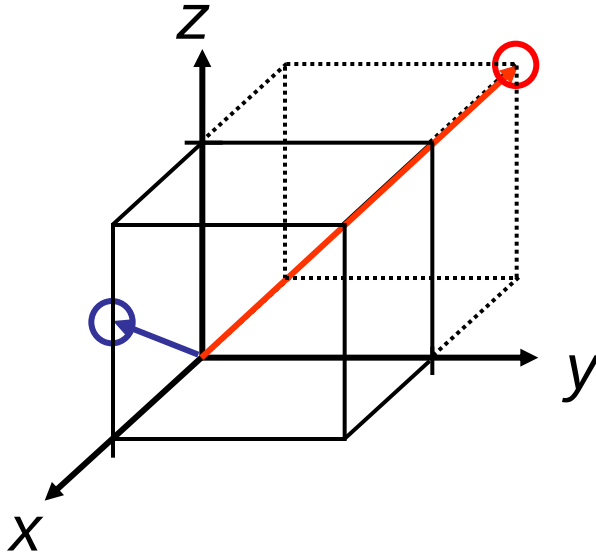
$$a/2, b/2, c/2 \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$



Coordenadas do vértice do cubo:

$$111$$

Direções Cristalográficas



1. Vector passa na origem (reposicionar se necessário)

2. Projeções em termos das dimensões da célula unitária

$a, b, e c$

3. Ajustar ao menor inteiro

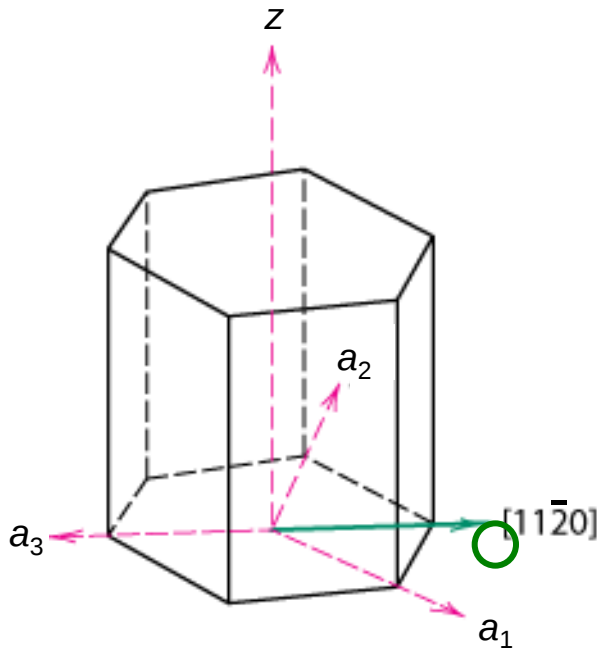
4. Parêntesis recto, sem vírgula
 $[uvw]$

ex: $1, 0, \frac{1}{2} \Rightarrow 2, 0, 1 \Rightarrow [201]$

$-1, 1, 1 \Rightarrow [\bar{1}11]$ barra superior significa valor negativo

Famílias de direções $\langle uvw \rangle$

Direcções cristalográficas HC



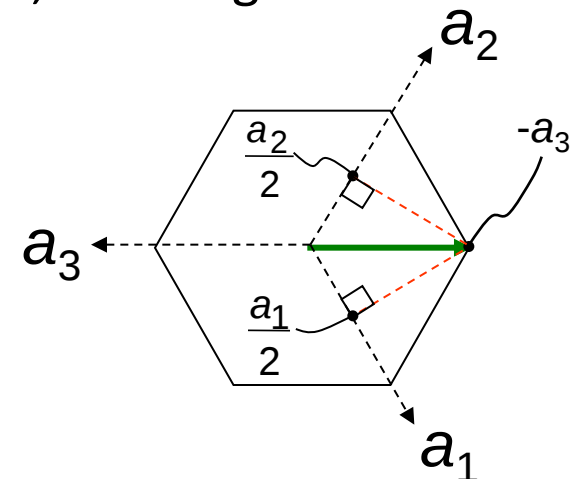
Adapted from Fig. 3.8(a), Callister 7e.

ex: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1, 0$

1. Vector passa na origem (reposicionar se necessário)
2. Leitura das projecções em função de a_1 , a_2 , a_3 , ou c
3. Ajustar a menores inteiros
4. Parentesis recto, sem vírgulas

$[uvw]$

$\Rightarrow [11\bar{2}0]$



Direcções cristalográficas HC

Os parametros de Miller-Bravais relacionam-se com os índices das direcções ($u'v'w'$) da seguinte forma:

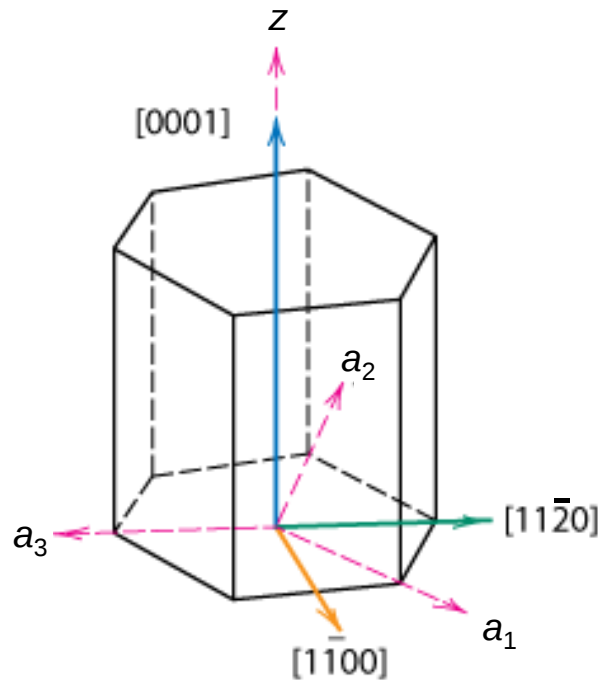


Fig. 3.8(a), Callister 7e.

$$[u'v'w'] \rightarrow [uvw]$$

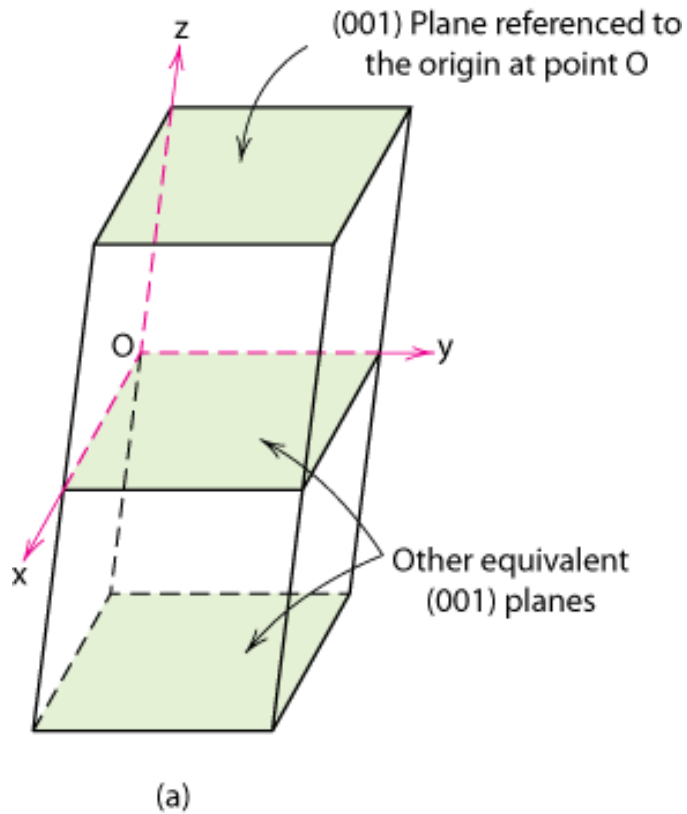
$$u = \frac{1}{3}(2u' - v')$$

$$v = \frac{1}{3}(2v' - u')$$

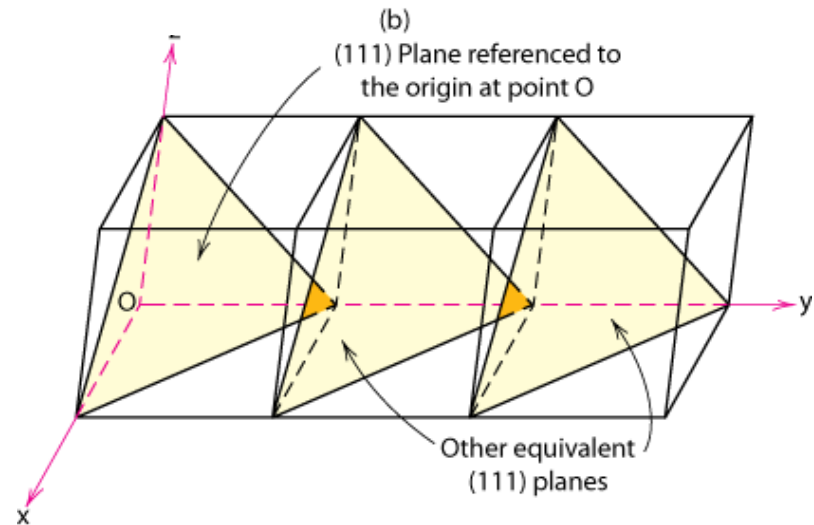
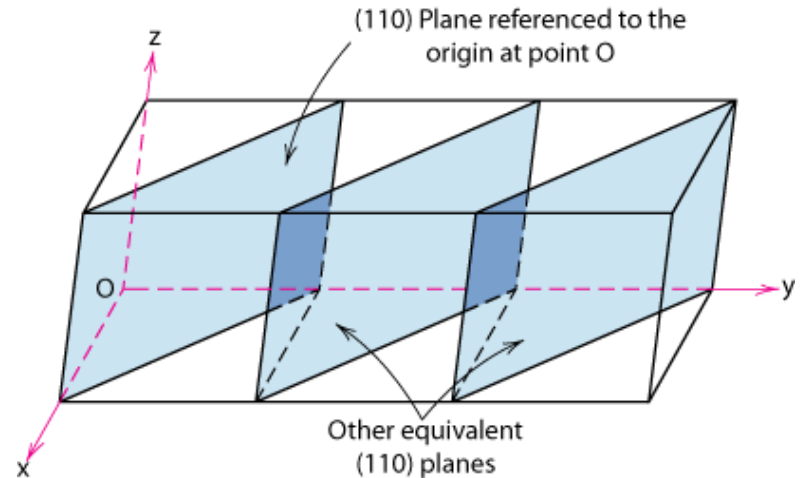
$$t = -(u + v)$$

$$w = w'$$

Planos Cristalográficos



Adapted from Fig. 3.9, Callister 7e.



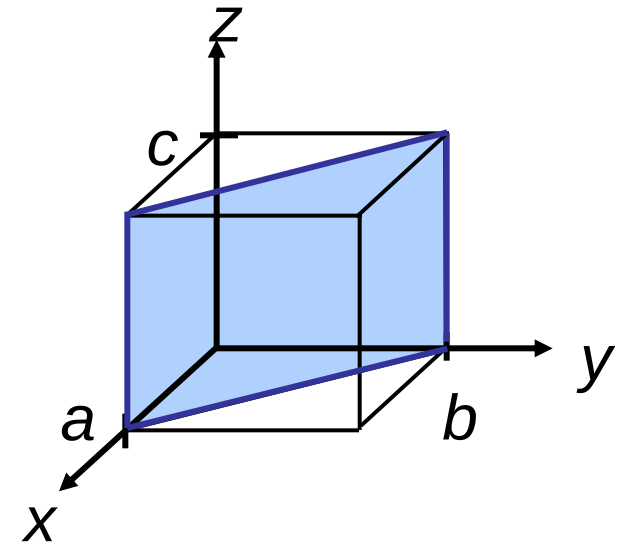
Planos Cristalográficos

- Índices de Miller: inverso da interseção axial do plano, livre de fracções & múltiplo comum.
- Planos paralelos têm os mesmos índices de Miller
- Algoritmo
 1. leitura de interseção do plano com eixos , expressa em a, b, c
 2. Recíproco da interseção
 3. Redução ao menor inteiro
 4. Entre parentesis, sem vírgula i.e., (hkl)

Planos Cristalográficos

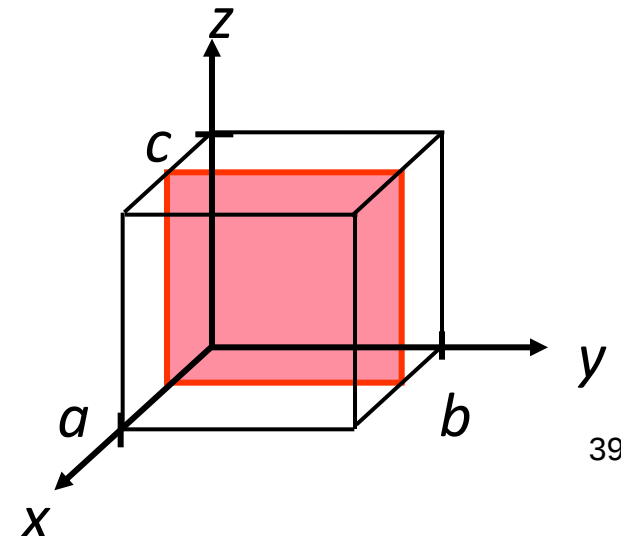
exemplo

	a	b	c
1. Intercepção	1	1	∞
2. Recíproco	$1/1$	$1/1$	$1/\infty$
	1	1	0
3. Redução	1	1	0
4. Índice Miller (110)			



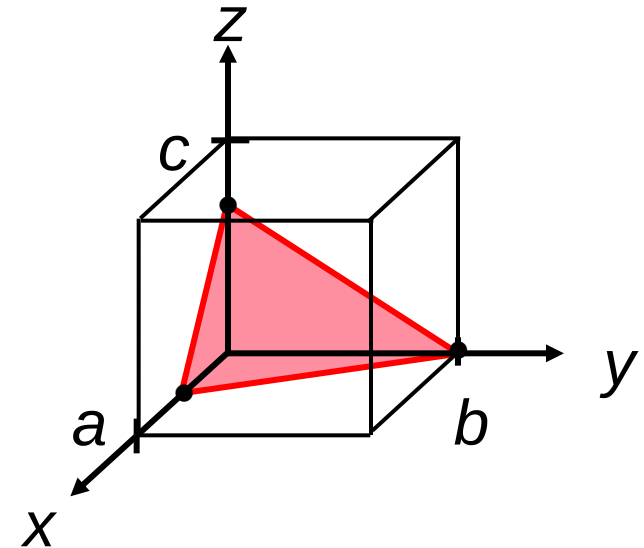
exemplo

	a	b	c
1. Intercepção	$1/2$	∞	∞
2. Recíproco	$1/1/2$	$1/\infty$	$1/\infty$
	2	0	0
3. Redução	2	0	0
4. Índice Miller (100)			



Planos Cristalográficos

<u>exemplo</u>	a	b	c
1. Intercepção	$1/2$	1	$3/4$
2. Recíproco	$1/1/2$	$1/1$	$1/3/4$
	2	1	$4/3$
3. Redução	6	3	4
4. Índices de Miller	(634)		



Família de Planos $\{hkl\}$

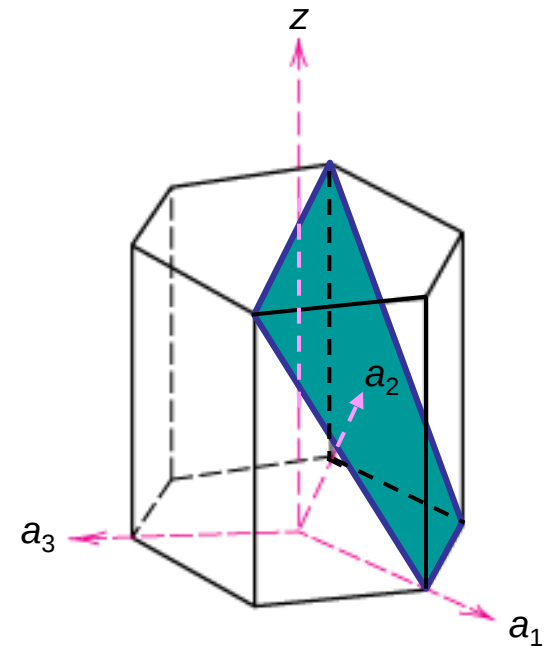
Ex: $\{100\} = (100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$

Planos Cristalográficos

- Em estruturas HC

Exemplo:

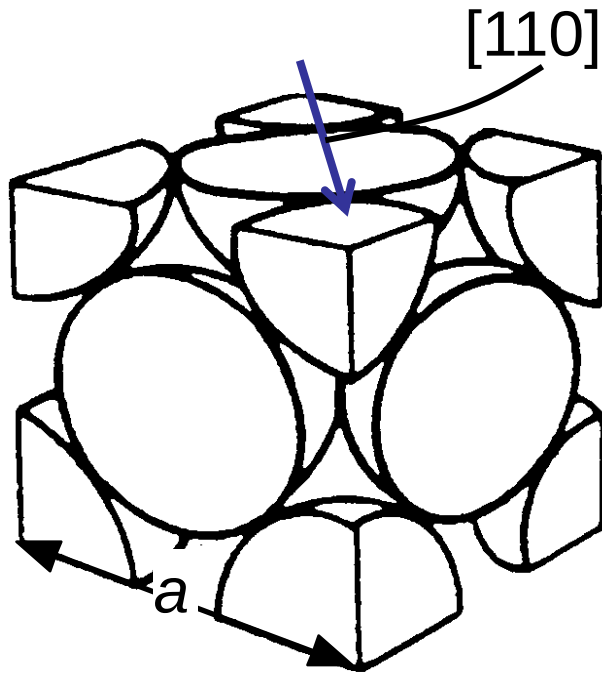
	a_1	a_2	a_3	c
1. Intercepção	1	∞	-1	1
2. Recíproco	1	$1/\infty$	-1	1
	1	0	-1	1
3. Redução	1	0	-1	1
4. Índices Miller-Bravais	$(10\bar{1}1)$			



Adapted from Fig. 3.8(a), Callister 7e.

Densidade Linear

- Densidade atômica linear = LD =** $\frac{\text{Número de átomos}}{\text{Unidade de comp. do vector direcção}}$



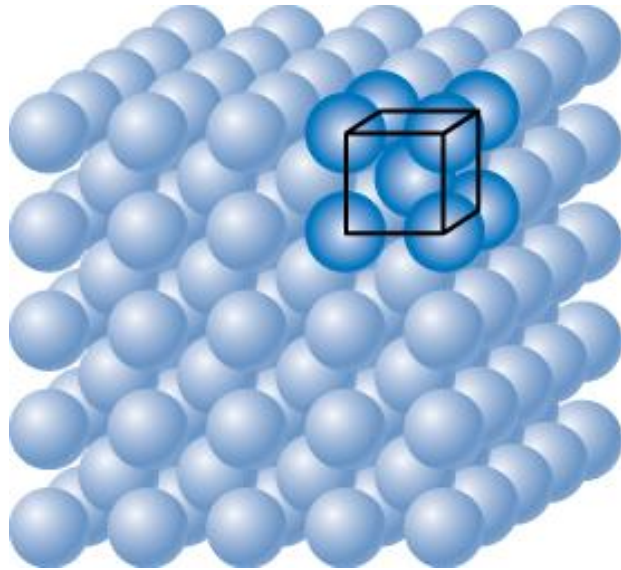
ex: densidade linear Al na direcção [110]

$$a = 0.405 \text{ nm}$$

$$\text{LD} = \frac{\text{\# átomos}}{\text{comprimento}} = \frac{2}{\sqrt{2}a} = 3.5 \text{ nm}^{-1}$$

A $T < 912^{\circ}\text{C}$ Fe tem estrutura ccc

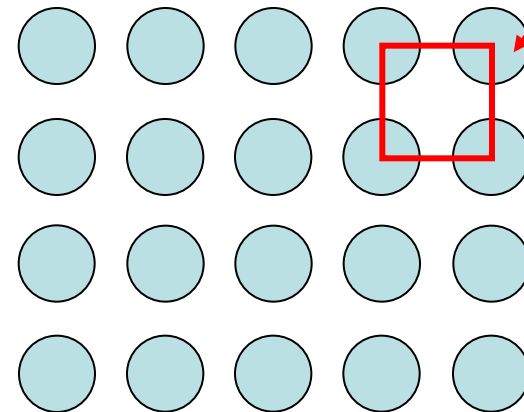
Densidade Planar



Adapted from Fig. 3.2(c), Callister 7e.

Nº átomos no plano/ unidade superficial

**Fe
(100)**



2D unidade rep

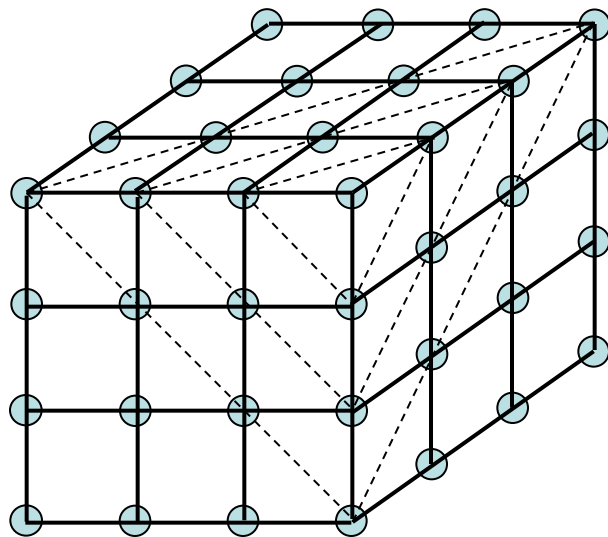
$$a = \frac{4\sqrt{3}}{3}R$$

$$R (\text{Fe}) = 0.1241 \text{ nm}$$

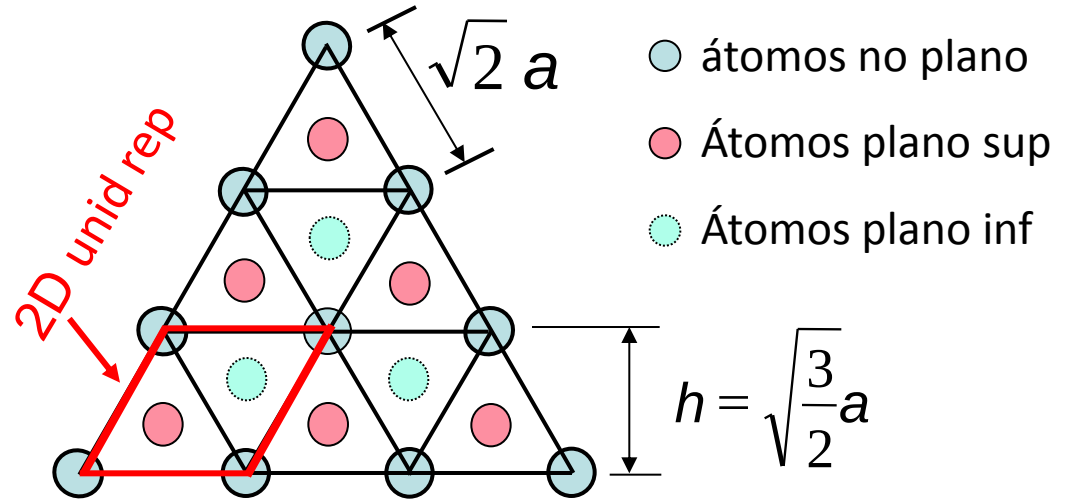
$$\text{Planar Density} = \frac{\text{átomos}}{\text{área}} = \frac{1}{a^2} = \frac{1}{\left(\frac{4\sqrt{3}}{3}R\right)^2} = 12.1 \frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2} = 1.2 \times 10^{19} \frac{\text{átomos}}{\text{m}^2}$$

2D unidade repetição

Fe (111)



Densidade Planar



1 átomo no plano/ unidade superficial

$$\text{área} = \sqrt{2} a h = \sqrt{3} a^2 = \sqrt{3} \left(\frac{4\sqrt{3}}{3} R \right)^2 = \frac{16\sqrt{3}}{3} R^2$$

átomos
 2D unidade de repetição

1

Densidade planar =

área

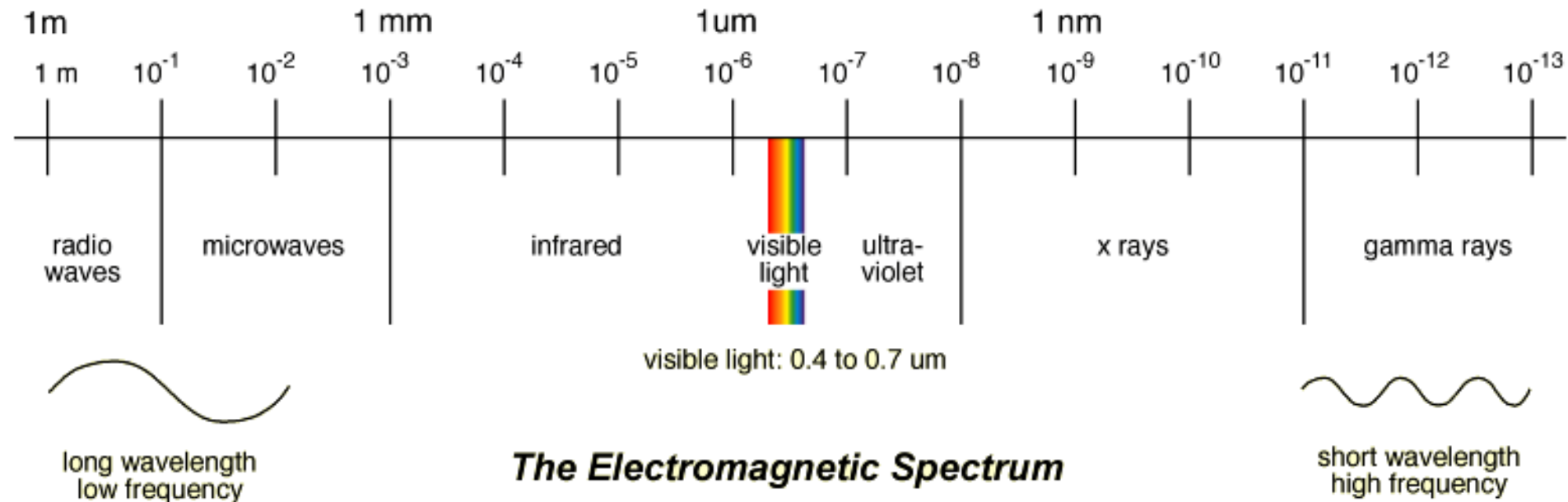
2D unidade de repetição

$$\frac{16\sqrt{3}}{3} R^2$$

$$= 7.0 \frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2} =$$

$$0.70 \times 10^{19} \frac{\text{átomos}}{\text{m}^2}$$

Estrutura Cristalina de Sólidos



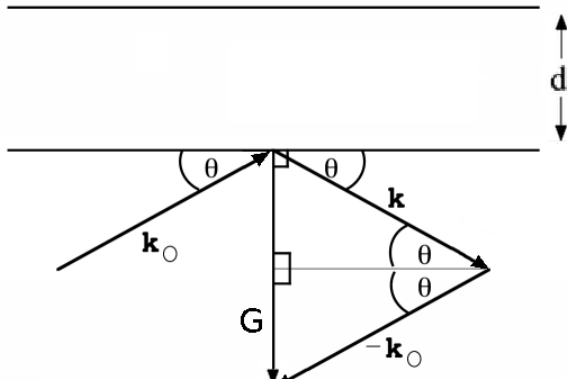
Wilhelm Roentgen:
Físico alemão,
Nobel da Física, 1901

Anna Bertha Roentgen,
1895

Primeira imagem raios-X

Descoberta **raios-X**: $0.5 \text{ \AA} < \lambda < 2.5 \text{ \AA}$

Difracção de Raios-X



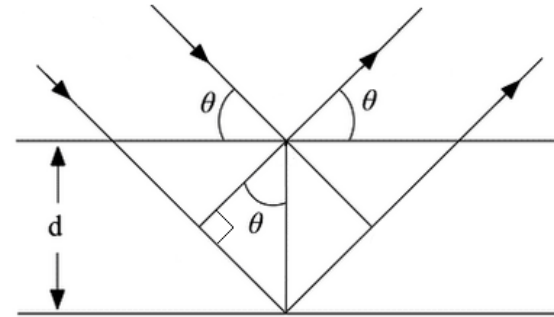
$$\vec{K} - \vec{K}_o = \vec{G}_{(nh \ nk \ nl)}$$

Lei vectorial de Bragg

$\Rightarrow$

$$2d_{(h \ k \ l)} \sin \theta = n\lambda \Leftrightarrow 2d_{(nh \ nk \ nl)} \sin \theta = \lambda$$

Lei escalar de Bragg



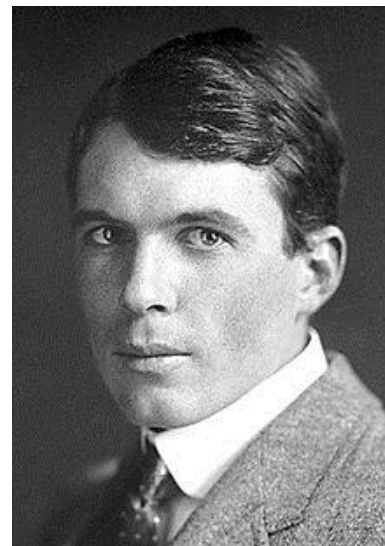
Difracção de raios-X: 1912

Max von Laue:
Físico alemão,
Nobel da Física, 1914

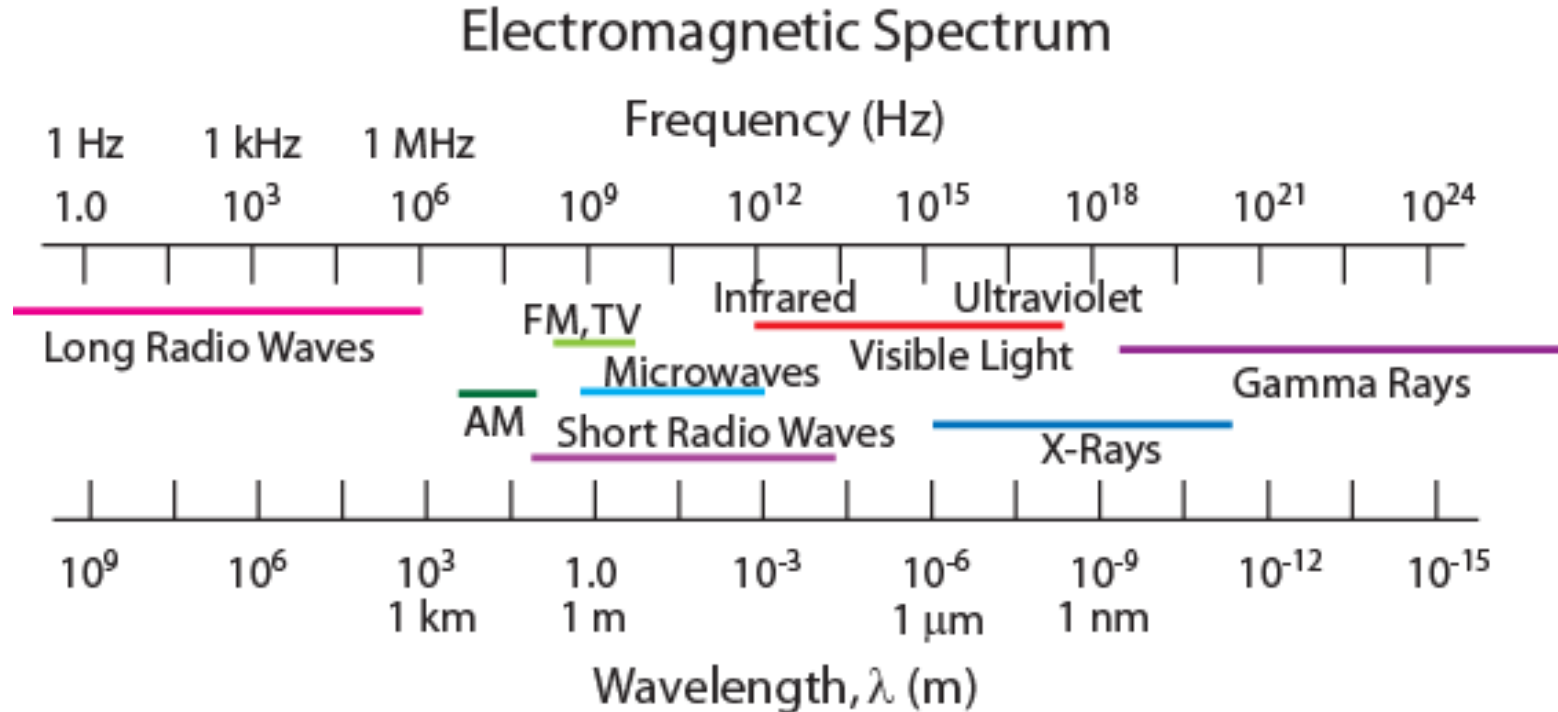


Lei de Bragg: 1913

William Lawrence Bragg:
Físico inglês,
Nobel da Física, 1915

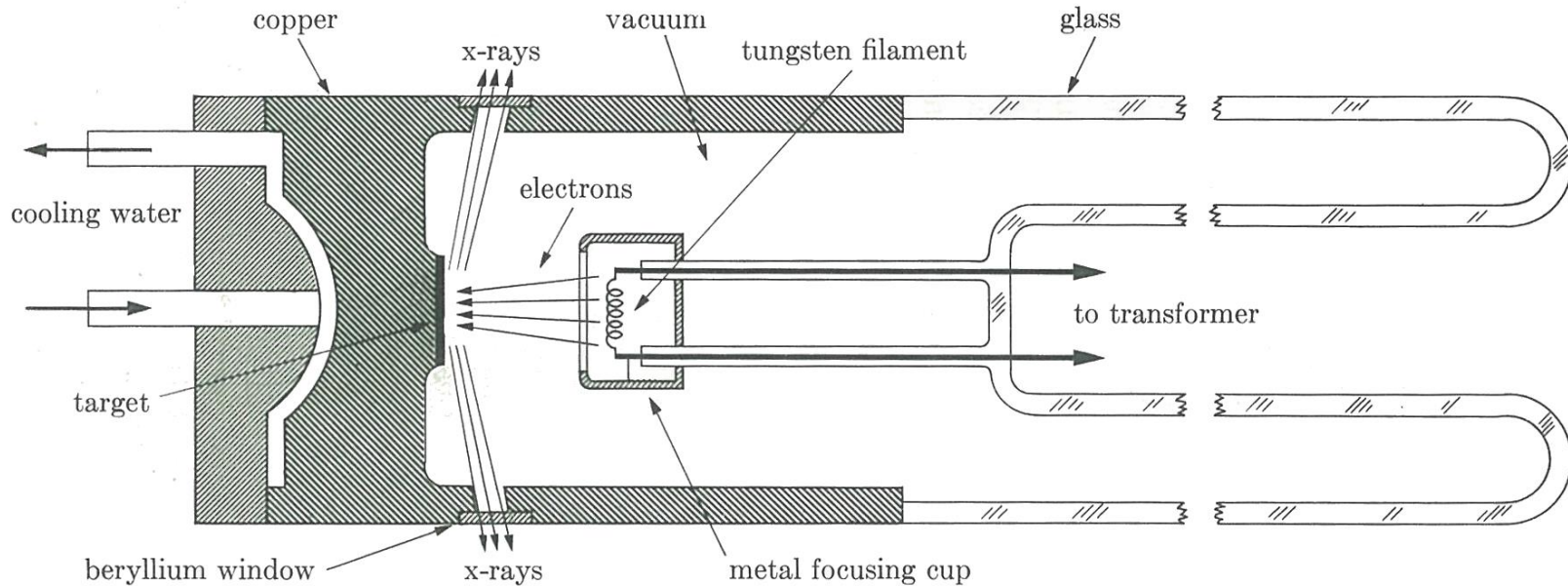


Difracção de Raios-X



- Redes de difracção têm de ter espaçamentos da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação difractada
- Não é possível resolver distâncias interplanares $< \lambda$
- Distância interplanar - distância entre planos atômicos cristalograficamente equivalentes

Difracção de Raios-X

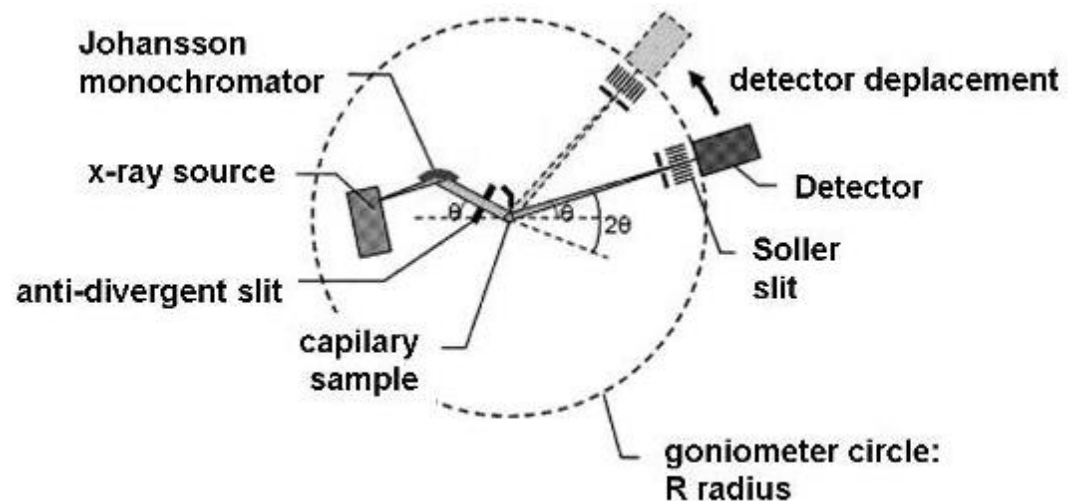
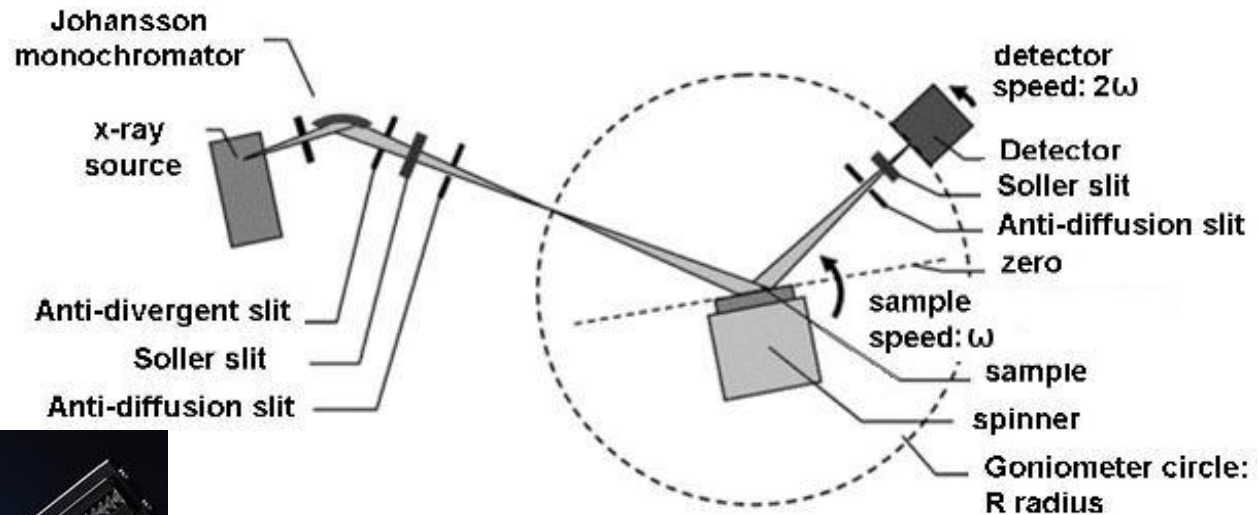


Cross section of sealed-off filament x-ray tube.

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = eV \quad m = m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg} \quad e = q_e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$V = 30000 \text{ V} \Rightarrow v \approx \frac{1}{3}c \quad c = \text{speed of light}$$

Método de Pós:
Usado no estudo de
materiais policristalinos

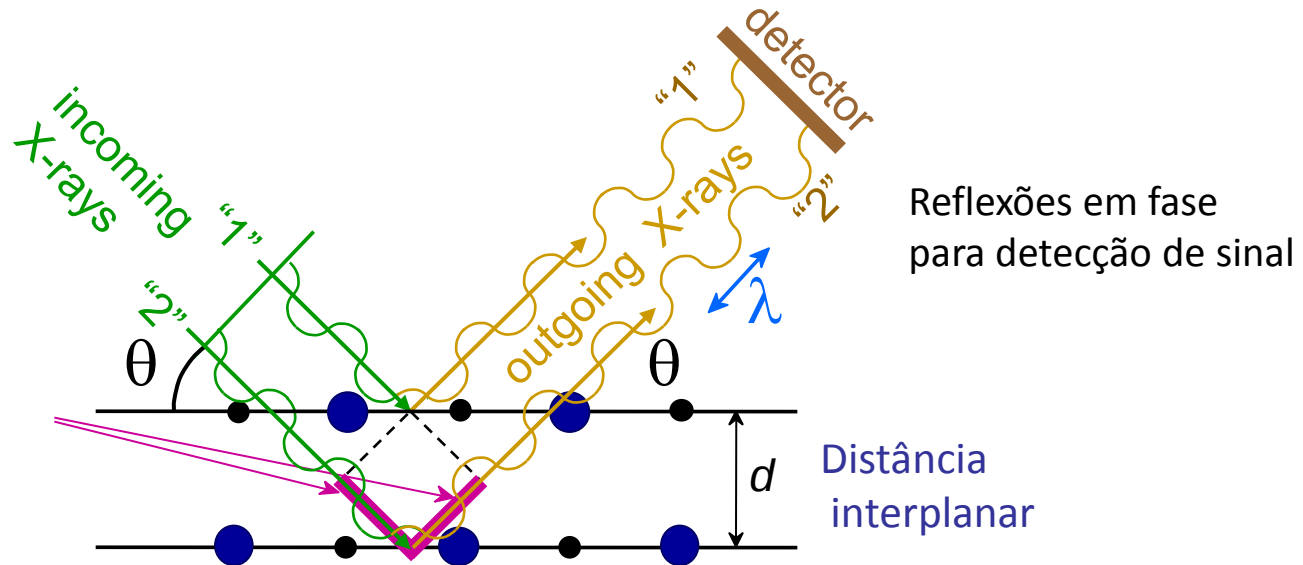


Difracção de Raios-X

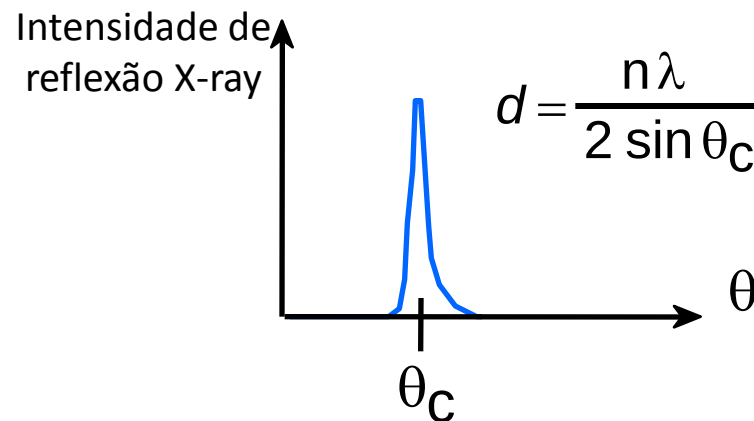


Powder X-Ray Diffraction (XRD)

Difracção de Raios-X



A medida do ângulo crítico, θ_c , permite o cálculo da distância interplanar, d .



Difracção de Raios-X

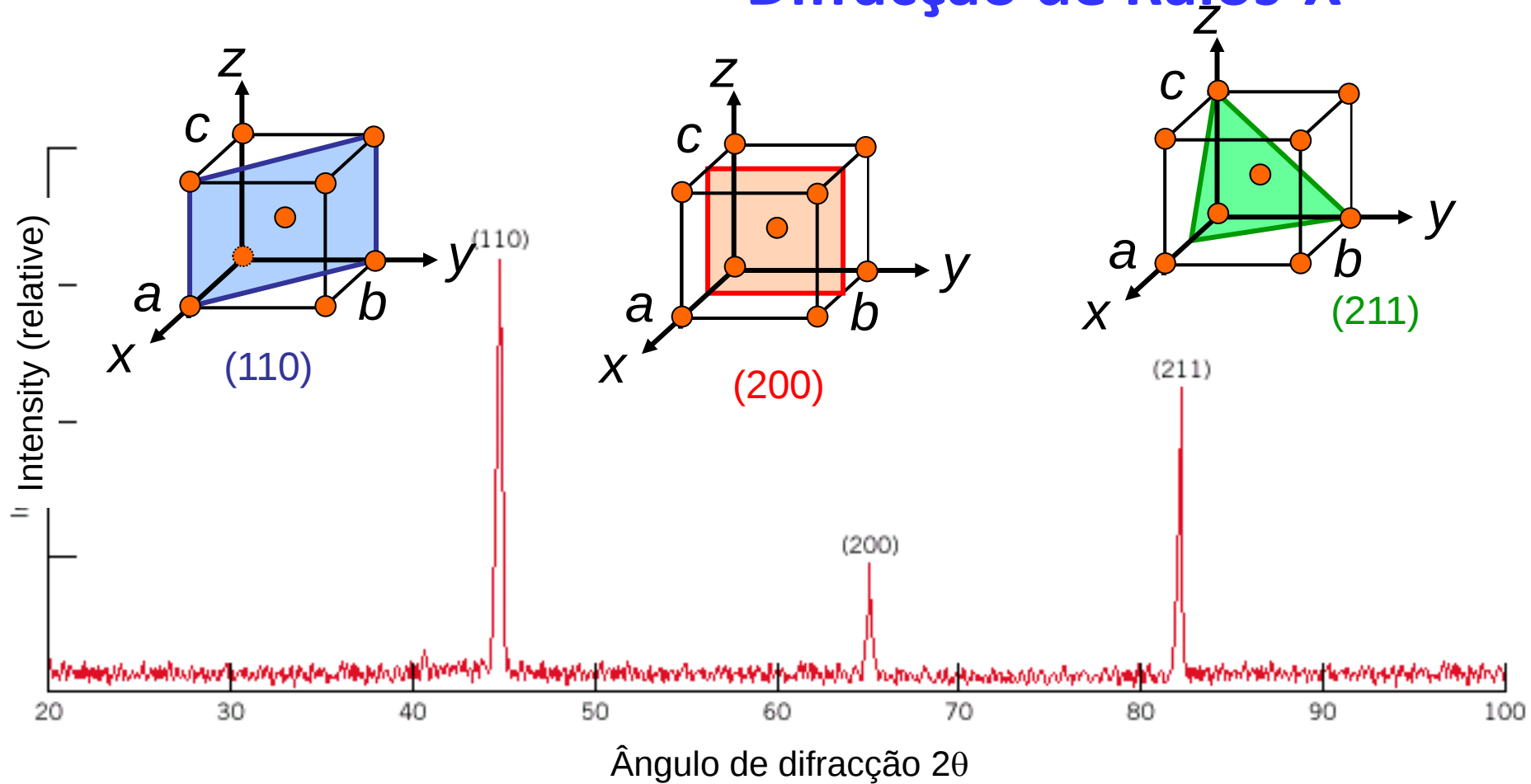


FIGURE 3.20 Diffraction pattern for polycrystalline α -iron.

DRX α -Fe (bcc)

Sumário

- No estado sólido os átomos organizam-se em estruturas cristalinas ou amorfas
- Estruturas cristalinas metálicas comuns ccc, cfc e hc.
NC e factor empacotamento atómico são idênticos em cfc e hc.
- É possível prever a densidade (teórica) volúmica de um material, desde que conhecidos a sua **massa atómica**, **raio atómico** e **geometria** (e.g., cfc, ccc, hc).
- Pontos cristalográficos, direcções e planos podem expressar-se por índices.
Podem calcular-se ainda densidades lineares e planares.

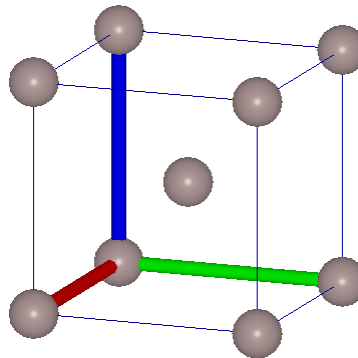
Sumário

- Materiais sólidos podem ser mono- ou poli-cristalinos.
Em geral, as propriedades de materiais monocristalinos variam com a direcção (i.e., são **anisótricos**), mas são em geral não direccionais (i.e., **isotrópicos**) em policristais com grãos orientados de forma aleatória.
- Alguns materiais exibem mais de uma forma cristalina.
Designam-se por polimorfismo.
- Difracção de Raios-X **é usada para a determinação da estrutura cristalina e de distâncias interplanares.**

Problemas

À temperatura ambiente, o tântalo (Ta) apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) sendo o seu raio atômico 0.143 nm e o seu peso atômico 180.95 g/mol. Número de Avogadro = 6.023×10^{23} /mol. Calcule / indique:

(a) o parâmetro de rede do Ta; **0.3302 nm**



$$4r = \sqrt{3}a \Leftrightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}} = \frac{4 \times 0.143}{\sqrt{3}} = 0.3302 \text{ nm}$$

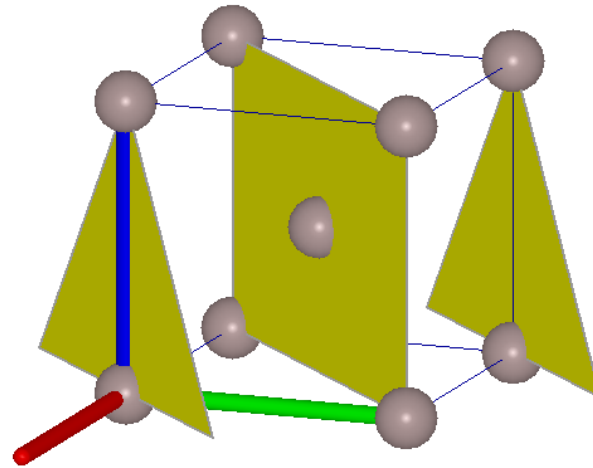
(b) o número de átomos existentes em 1 cm³ de Ta; **5.553×10^{22} átomos/cm³**

$$\frac{N}{V} = \frac{8 \times \frac{1}{8} + 1}{(0.3302 \times 10^{-7})^3} = \frac{2}{0.3302^3} \times 10^{21} = 5.555 \times 10^{22} \text{ átomos /cm}^3$$

(c) a densidade teórica do Ta; **16.68 g/cm³**

$$\rho = \frac{N}{V} \times m_1 = 5.555 \times 10^{22} \times \frac{180.95}{6.023 \times 10^{23}} = \frac{5.555 \times 180.95}{6.023} \times 10^{-1} = 16.68 \text{ g/cm}^3$$

(d) o número de átomos que existem num milímetro quadrado dos planos $\{\bar{1}10\}$ do Ta;
 1.297×10^{13} átomos/mm²



$$\frac{N}{A} = \frac{4 \times \frac{1}{4} + 1}{\sqrt{2}a \times a} = \frac{\sqrt{2}}{a^2} = \frac{\sqrt{2}}{(0.3302 \times 10^{-6})^2} = \frac{\sqrt{2}}{0.3302^2} \times 10^{12} = 1.297 \times 10^{13} \text{ átomos / mm}^2$$

(e) a distância interplanar dos planos $\{\bar{1}10\}$ do Ta; **0.2335 nm**

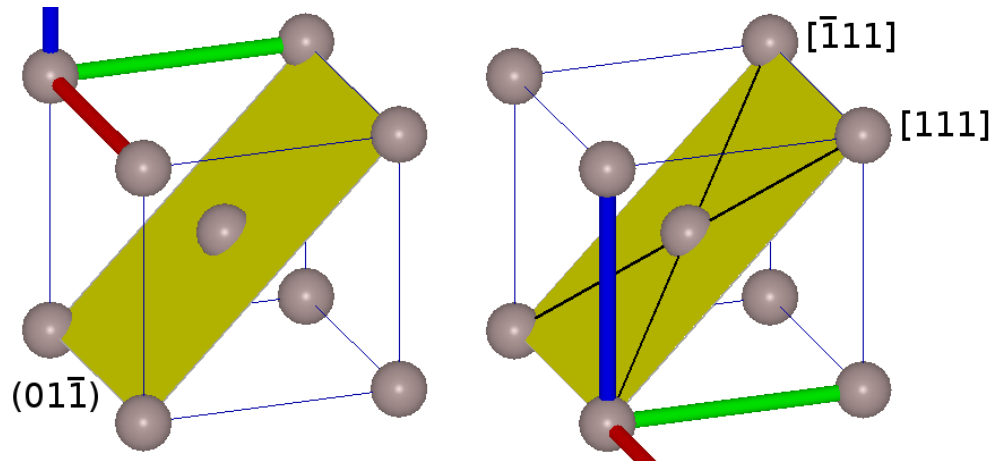
$$d_{\{\bar{1}10\}} = \frac{\sqrt{2}a}{2} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{0.3302}{\sqrt{2}} = 0.2335 \text{ nm}$$

(f) o ângulo 2θ para o qual ocorreu a difracção (de primeira ordem) pelos planos $\{\bar{1}10\}$, sabendo que a estrutura cristalina do Ta foi determinada utilizando difracção de raios-X cujo comprimento de onda era $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$; **38.532°**

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \Leftrightarrow 2 \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \sin \theta = n\lambda \Leftrightarrow \sin \theta = \frac{n\lambda \sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a}$$

$$= \frac{1 \times 0.1541 \times \sqrt{2}}{2 \times 0.3302} = 0.329997 \Rightarrow \theta = 19.269^\circ \Rightarrow 2\theta = 38.538^\circ$$

(g) os índices das direcções de máxima compacidade contidas no plano $(01\bar{1})$ do Ta; $[111]$ e $[\bar{1}11]$



(h) o número de átomos que existem num milímetro das direcções referidas na alínea (g).
 3.496×10^6 átomos/mm

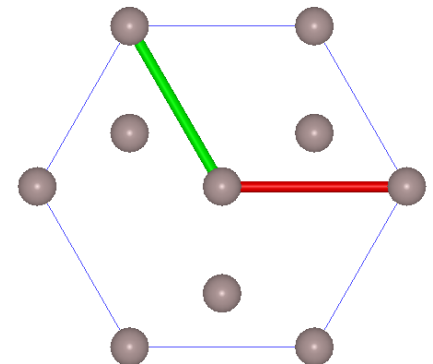
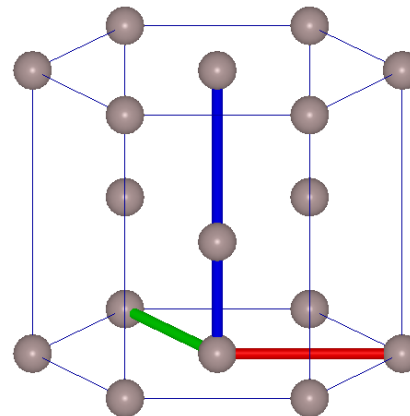
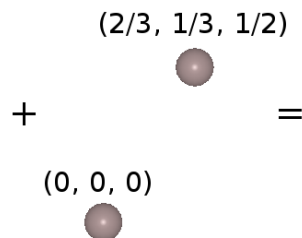
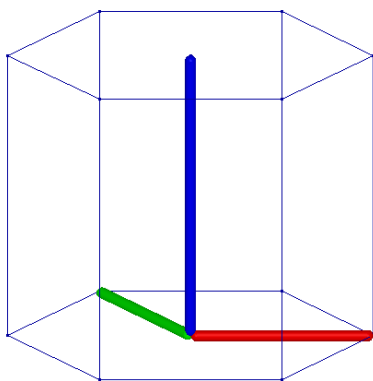
$$\frac{N}{L} = \frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{\sqrt{3}a} = \frac{2}{\sqrt{3}a} = \frac{2}{\sqrt{3} \times 0.3302 \times 10^{-6}} = 3.497 \times 10^6 \text{ átomos/mm}$$

O zircónio (Zr) apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta, sendo a razão $c/a = 1.593$. A densidade do Zr é 6.51 g/cm^3 e o peso atómico 91.22 g/mol . Número de Avogadro = $6.023 \times 10^{23} / \text{mol}$.

(a) A rede cristalina do Zr é:

- 1 hexagonal compacta
- 2 **hexagonal**
- 3 hexagonal de bases centradas

Estrutura hexagonal compacta = rede hexagonal + unidade estrutural com dois átomos por nó, com coordenadas $(0, 0, 0)$ e $(2/3, 1/3, 1/2)$



(b) O peso de um átomo de Zr é:

1	$15.145 \times 10^{-26} \text{ kg}$
2	$91.22 \times 10^{-3} \text{ kg}$
3	$15.145 \times 10^{-22} \text{ g}$

$$m_1 = \frac{91.22}{6.023 \times 10^{23}} = 15.145 \times 10^{-23} \text{ g} = 15.145 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$

(c) O volume da célula convencional de Zr é:

1	$13.959 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$
2	$6.980 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$
3	$6.980 \times 10^{-27} \text{ m}^3$

$$\rho = \frac{(12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3) \times m_1}{V} \Rightarrow V = \frac{6m_1}{\rho} = \frac{6 \times 15.145 \times 10^{-23}}{6.51} = 13.959 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

(d) O parâmetro de rede a do Zr é:

1	$3.231 \times 10^{-6} \text{ cm}$
2	0.5147 nm
3	0.3231 nm

$$V = c \times 6 \times \frac{a \sin 60^\circ \times a}{2} = 1.593 a \times 6 \times \frac{a^2 \sqrt{3}}{4} = \frac{1.593 \times 6 \times \sqrt{3}}{4} a^3 \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4V}{1.593 \times 6 \times \sqrt{3}}}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{4 \times 13.959 \times 10^{-23}}{1.593 \times 6 \times \sqrt{3}}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 139.59}{1.593 \times 6 \times \sqrt{3}}} \times 10^{-8} = 3.231 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.3231 \text{ nm}$$

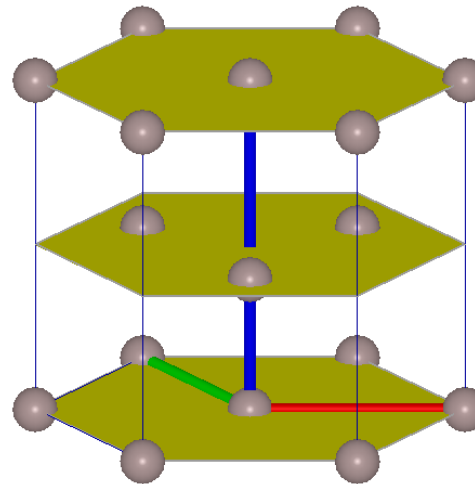
(e) O raio atômico do Zr é:

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1 | 0.2574 nm |
| 2 | $1.615 \times 10^{-8} \text{ cm}$ |
| 3 | 1.615 nm |

$$a = 2r \Rightarrow r = \frac{a}{2} = \frac{0.3231}{2} = 0.1616 \text{ nm} = 1.616 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

(f) Os índices de Miller-Bravais dos planos de máxima compacidade do Zr são:

- | | |
|---|--------------|
| 1 | (0002) |
| 2 | {0001} |
| 3 | {11\bar{1}0} |



(g) A densidade atômica planar, em átomos/mm², dos planos referidos na alínea (f) é:

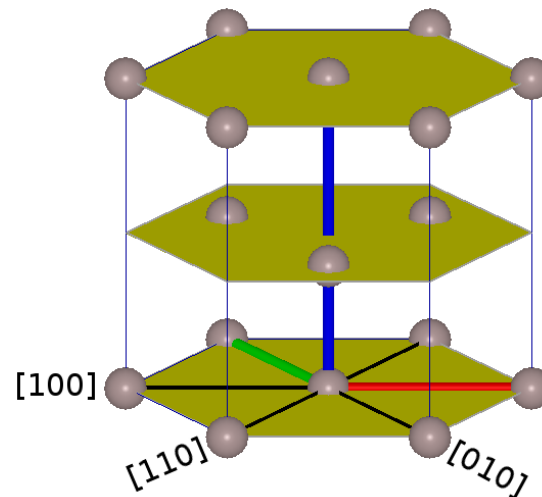
- 1 9.579×10^{12}
- 2 1.106×10^{08}
- 3 1.106×10^{13}

$$\frac{N}{A} = \frac{3}{6 \times \frac{a \sin 60^\circ \times a}{2}} = \frac{2}{\sqrt{3}a^2} = \frac{2}{\sqrt{3} \times 0.3231^2}$$

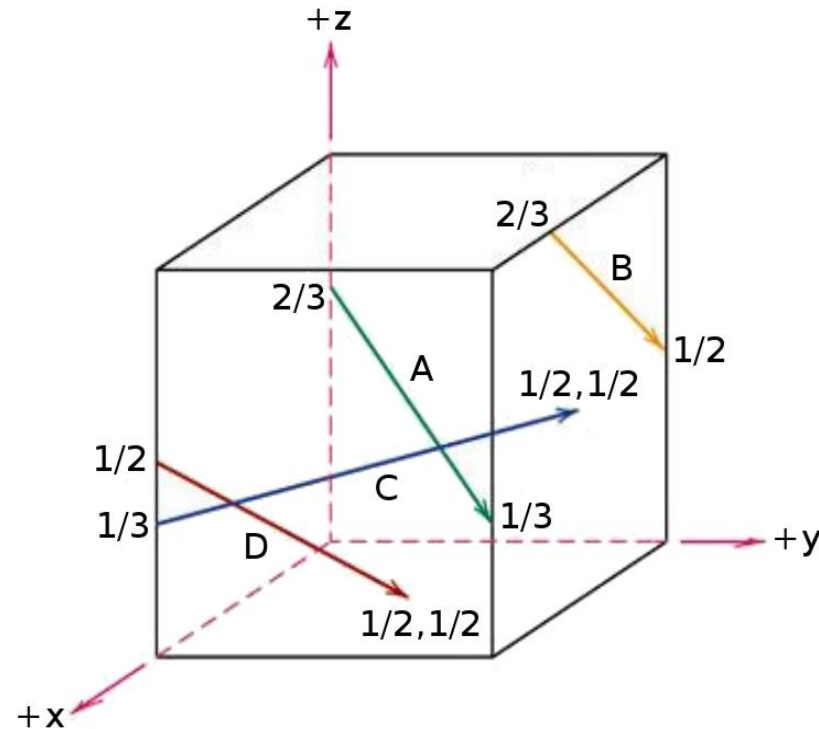
$$= 11.06 \text{ átomos/nm}^2 = 1.106 \times 10^{13} \text{ átomos/mm}^2$$

(h) Os índices dos direcções de máxima compacidade contidas nos planos referidos na alínea (f) são:

- 1 $[100], [010], [110]$
- 2 $[100], [010], [1\bar{1}0]$
- 3 $\langle 100 \rangle$



Indique os índices das direções e dos planos representados nas figuras.

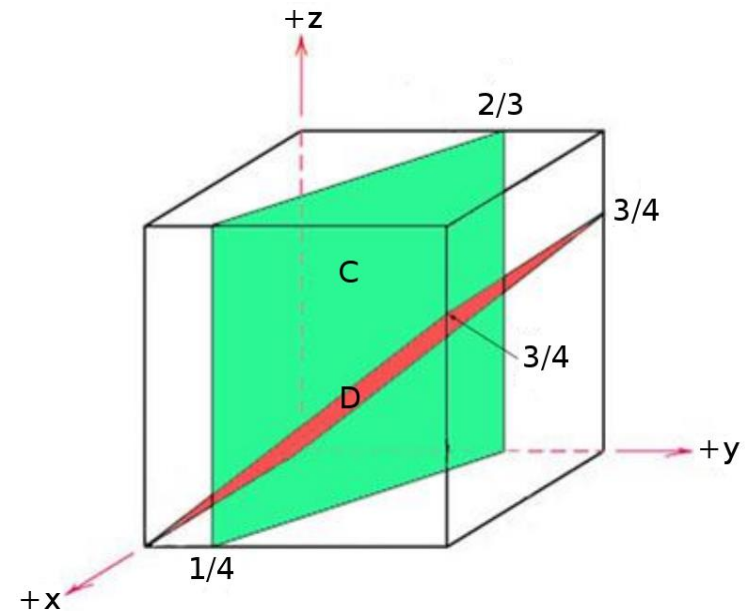
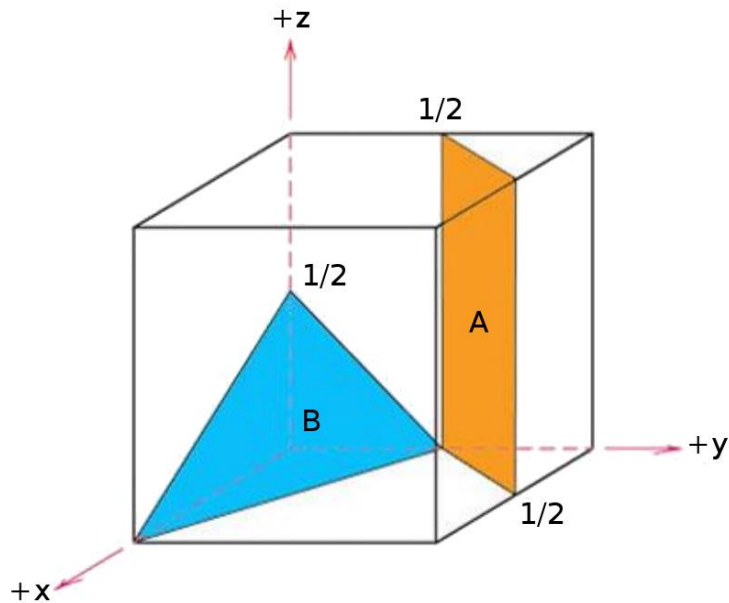


$$A: (0, 0, 2/3) \rightarrow (1, 1, 1/3) \Rightarrow (1 - 0, 1 - 0, 1/3 - 2/3) = (1, 1, -1/3) \Rightarrow [33\bar{1}]$$

$$B: (2/3, 1, 1) \rightarrow (0, 1, 1/2) \Rightarrow (0 - 2/3, 1 - 1, 1/2 - 1) = (-2/3, 0, -1/2) \Rightarrow [\bar{4}0\bar{3}]$$

$$C: (1, 0, 1/3) \rightarrow (1/2, 1, 1/2) \Rightarrow (1/2 - 1, 1 - 0, 1/2 - 1/3) = (-1/2, 1, 1/6) \Rightarrow [\bar{3}61]$$

$$D: (1, 0, 1/2) \rightarrow (1/2, 1/2, 0) \Rightarrow (1/2 - 1, 1/2 - 0, 0 - 1/2) = (-1/2, 1/2, -1/2) \Rightarrow [\bar{1}1\bar{1}]$$



$$A: \quad 1/2, -1/2, \infty \xrightarrow{1/x} 2, -2, 0 \Rightarrow (1\bar{1}0)$$

$$B: \quad 1, 1/2, 1/2 \xrightarrow{1/x} 1, 2, 2 \Rightarrow (122)$$

$$C: \quad \frac{2/3 - 1/4}{1} = \frac{2/3}{a} \Rightarrow a = 2/3 \times 12/5 = 8/5$$

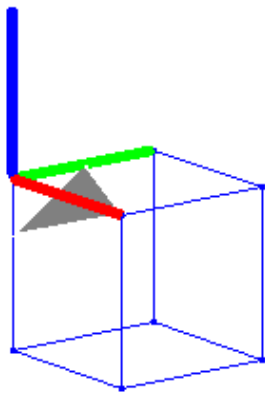
$$8/5, 2/3, \infty \xrightarrow{1/x} 5/8, 3/2, 0 \Rightarrow (5 \ 12 \ 0)$$

$$D: \quad \infty, -1, 3/4 \xrightarrow{1/x} 0, -1, 4/3 \Rightarrow (0\bar{3}4)$$

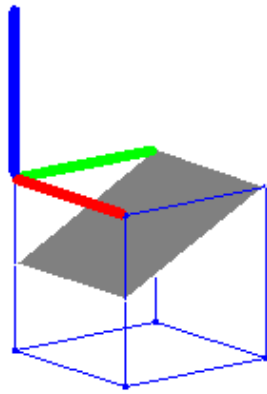
Desenhe em cubos unitários

(a) os planos com os seguintes índices de Miller: *i*) $(12\bar{3})$; *ii*) $(01\bar{2})$; *iii*) $(3\bar{3}1)$; *iv*) $(12\bar{2})$; *v*) (235)

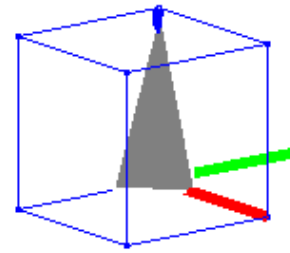
(b) as direcções com os seguintes índices: *i*) $[12\bar{3}]$; *ii*) $[01\bar{2}]$; *iii*) $[3\bar{3}1]$; *iv*) $[12\bar{2}]$; *v*) $[235]$



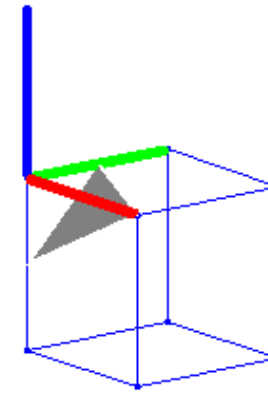
$(12\bar{3})$



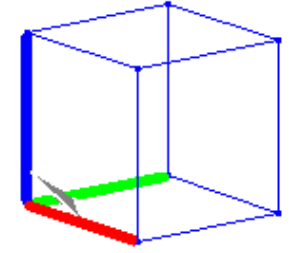
$(01\bar{2})$



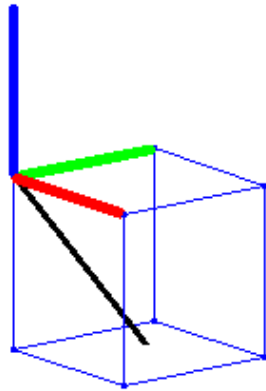
$(3\bar{3}1)$



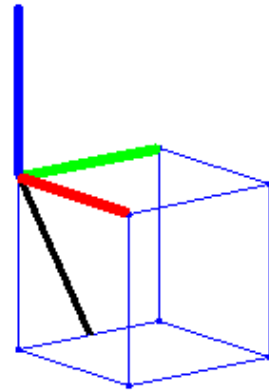
$(12\bar{2})$



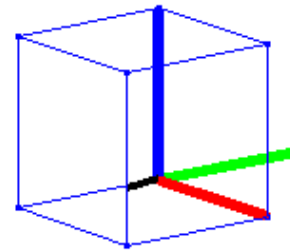
(235)



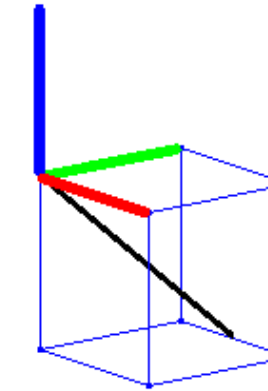
$[12\bar{3}]$



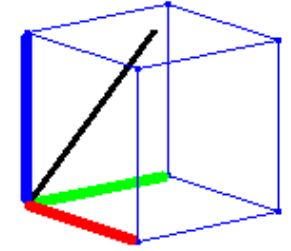
$[01\bar{2}]$



$[3\bar{3}1]$



$[12\bar{2}]$



$[235]$

Videos

- Rede cristalina, estruturas cúbicas**

Cubic Unit cells and their origins

<https://www.youtube.com/watch?v=KNgRBqj9FS8>

CBSE 12 Chemistry The Solid State - Unit Cells - Number Of Atoms In A Unit Cell

<https://www.youtube.com/watch?v=qAeaHYSX0hs>

Unit Cells: number of atoms in unit cells

https://www.youtube.com/watch?v=qAeaHYSX0hs&list=PLuYz-_GLeNGB5wtmhKc76LbYN1kHV2msj

Rede cristalina, estrutura hexagonal

Hexagonal close packed structure

<https://www.youtube.com/watch?v=uKpr-9vmgsc>

Close packed structures

<https://www.youtube.com/watch?v=tUltBO-7R4o>

Videos

- **Materiais Policristalinos**

SME Society of Manufacturing Engineering

- **Indices de Miller**

Calcul of (001) or (110) planes density in cfc structure

<https://www.youtube.com/watch?v=F0uEf VntPMo>

https://www.youtube.com/watch?v=5eVSg 4j_Pm8