



NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

Ciência dos Materiais A

Departamento de Ciência dos Materiais

Margarida Lima, Rui Borges, Carmo Lança

mmal@fct.unl.pt, rcb@fct.unl.pt, mcl@fct.unl.pt

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Ano letivo de 2023-2024

Conteúdos programáticos

- Identificar os índices de Miller para planos e direções cristalográficas dentro das células unitárias do sistema cristalográfico cúbico,
- Lei de Bragg, determinação de estruturas cristalinas através da difração de raios X.

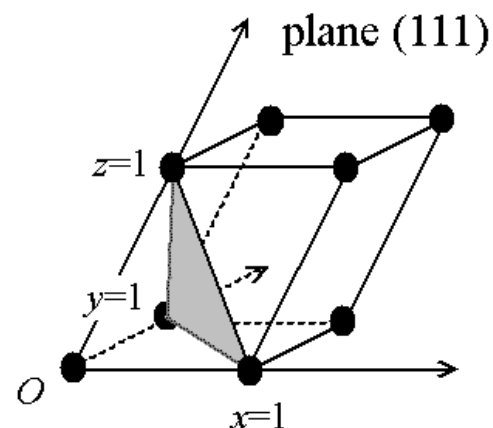
Os **índices de Miller** para os planos pretendem definir de forma precisa os **conjuntos de planos (paralelos e equidistantes)** na rede cristalina.

Em particular, uma família de **planos** de rede é determinada por três inteiros **h**, **k** e **l**, os índices Miller. Eles são expressos por **(hkl)** e denotam uma família de planos paralelos e ortogonais à direcção $ha\vec{e}_x + kb\vec{e}_y + lc\vec{e}_z$

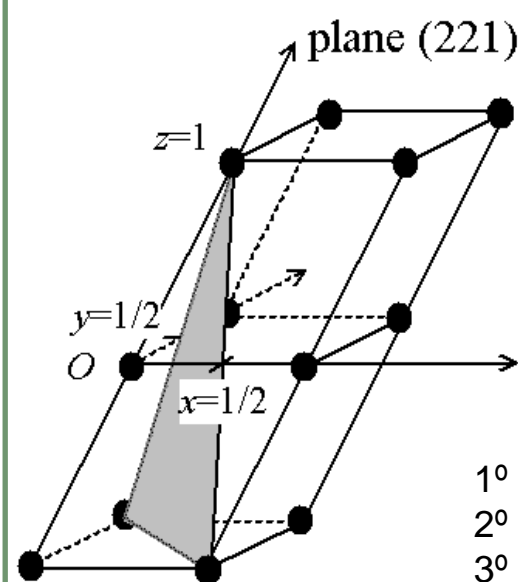
(hkl)

Como se determinam:

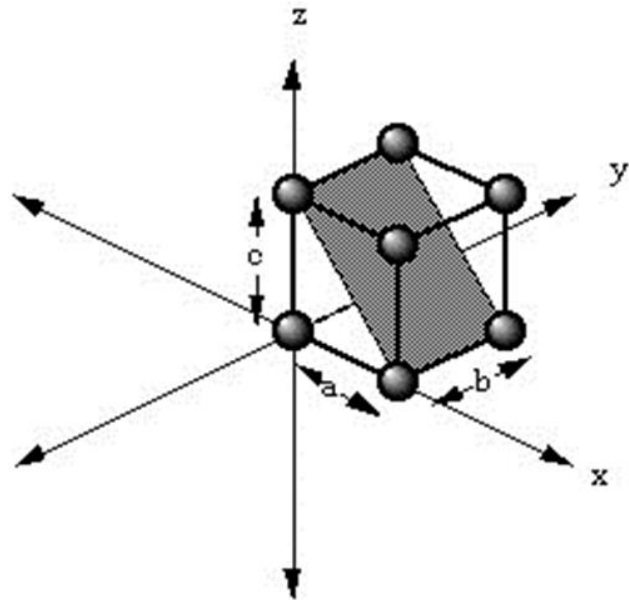
- 1º Determinar as intersecções com os eixos cristalográficos X, Y e Z;
- 2º Determinar os inversos dessas coordenadas;
- 3º Representar esses valores pelos menores múltiplos inteiros;
- 4º Caso haja valores negativos, estes representam-se com um macrón, $-1 \rightarrow \bar{1}$



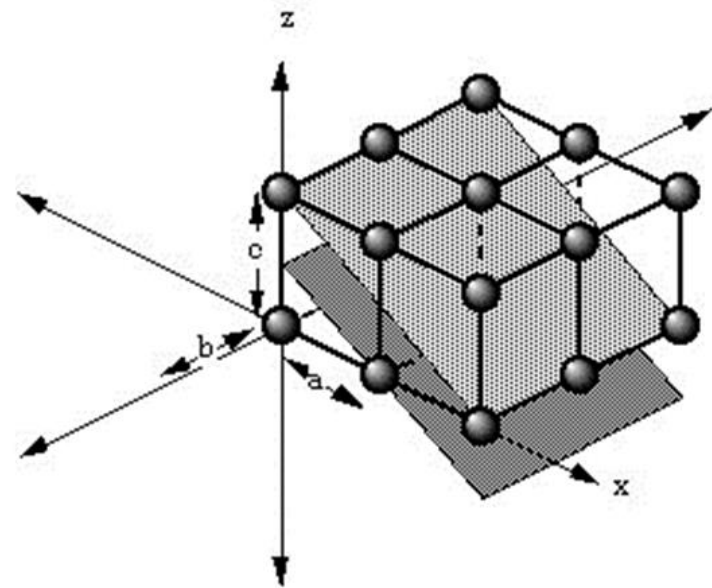
- 1º Intersecções: 1, 1, 1
 2º Inversos: 1, 1, 1
 3º Inteiros: (1 1 1)



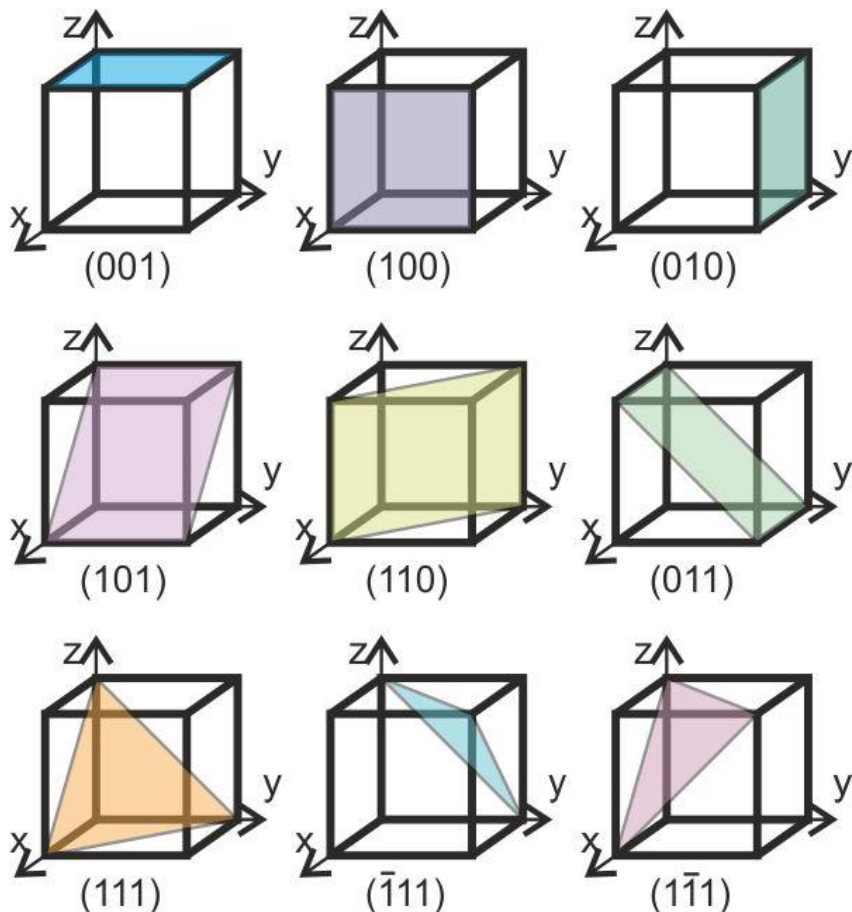
- 1º Intersecções: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 1
 2º Inversos: 2, 2, 1
 3º Inteiros: (2 2 1)



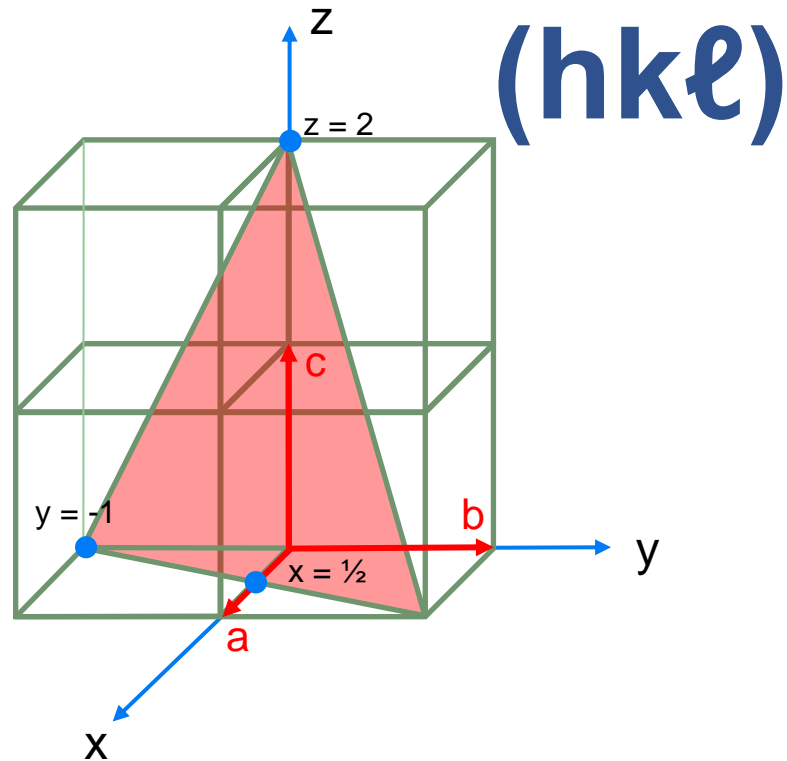
	a	b	c
intercept length	1	∞	1
reciprocal	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{1}$
cleared fraction	1	0	1
Miller indice	(101)		



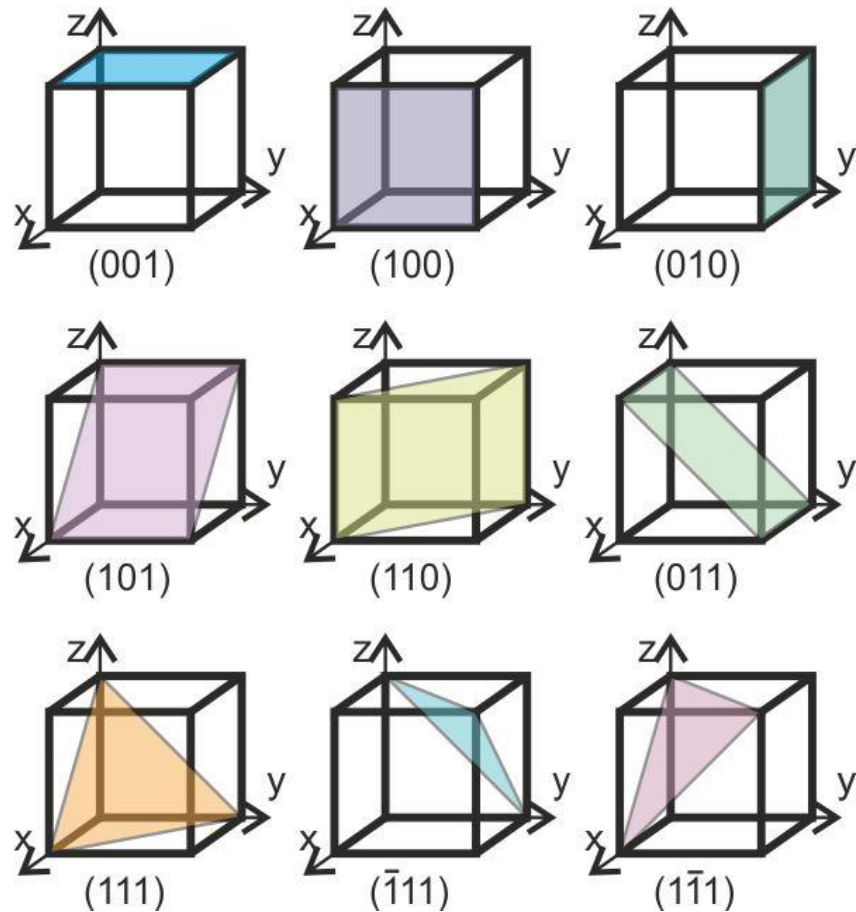
	a	b	c
intercept length	1	∞	$1/2$
reciprocal	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{1/2}$
cleared fraction	1	0	2
Miller indice	(102)		



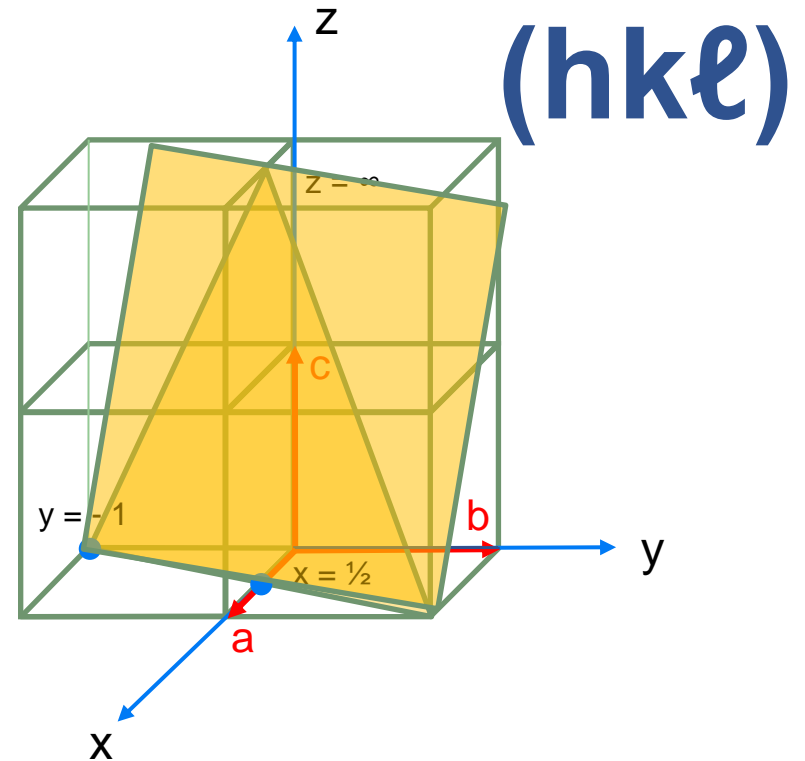
Nota: os índices de Miller são independentes da origem (nó da rede escolhido para a origem) e representam toda uma família de planos paralelos equivalentes.



- 1º Intersecções: $\frac{1}{2}$, -1 , 2
- 2º Inversos: 2 , -1 , $\frac{1}{2}$
- 3º Inteiros: $(4 \quad \bar{2} \quad 1)$

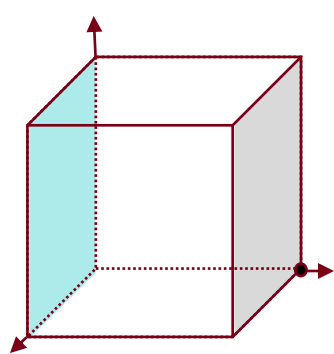


Nota: os índices de Miller são independentes da origem (nó da rede escolhido para a origem) e representam toda uma família de planos paralelos equivalentes.

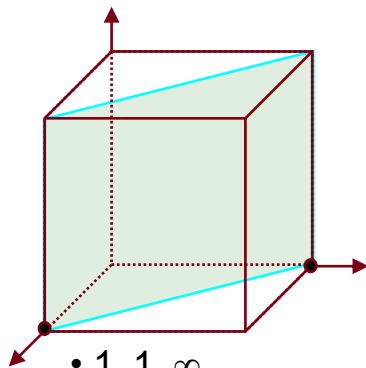


1º Intersecções: $\frac{1}{2}$, -1, ∞
 2º Inversos: 2, -1, 0
 3º Inteiros: **(2 $\bar{1}$ 0)**

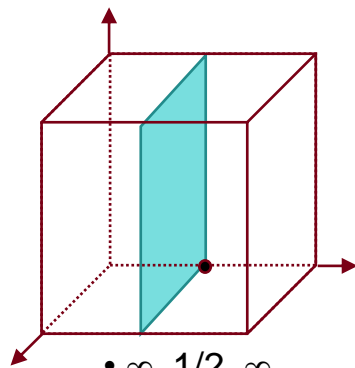
(hkl)



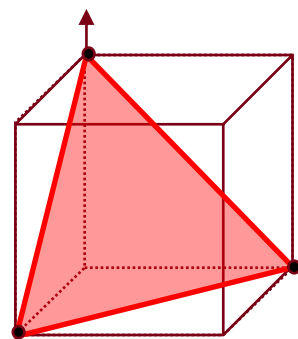
- $\infty, 1, \infty$
- $0, 1, 0$
- (010)



- $1, 1, \infty$
- $1, 1, 0$
- (110)

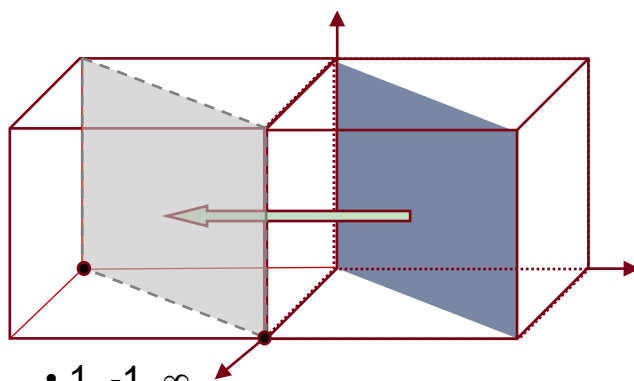


- $\infty, 1/2, \infty$
- $0, 2, 0$
- (020)

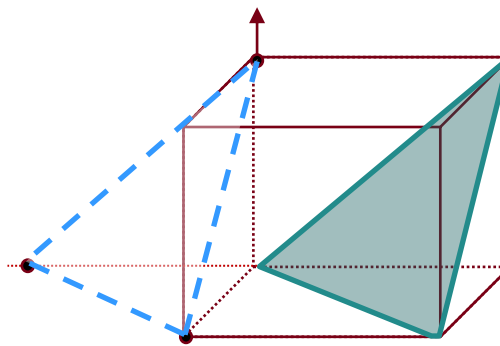


- $1, 1, 1$
- $1, 1, 1$
- (111)

Quando as intersecções com os eixos não são óbvias, deve deslocar-se o plano ou a origem.

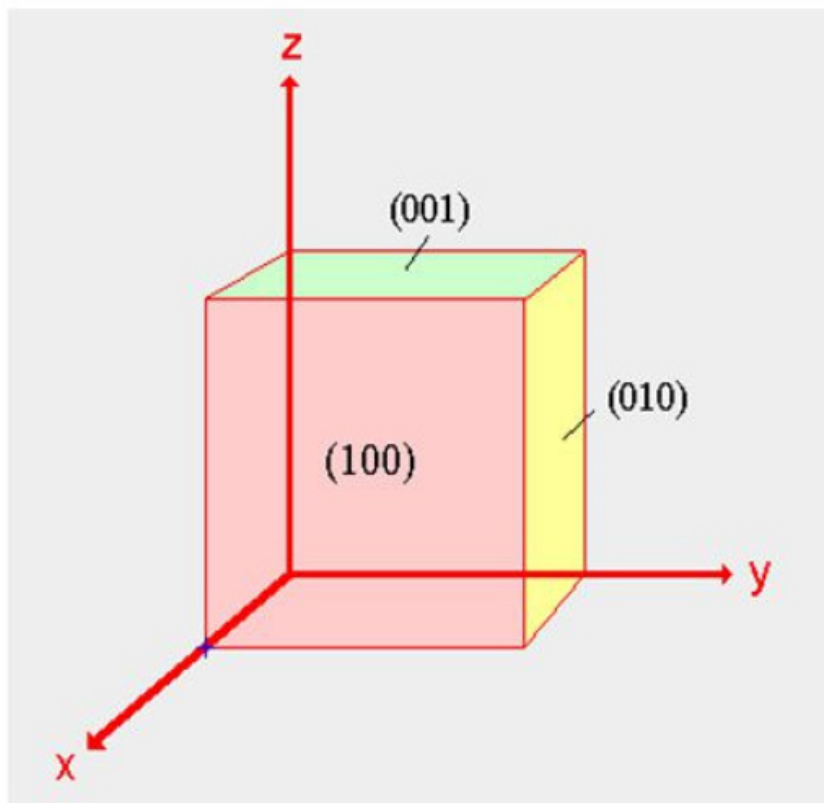


- $1, -1, \infty$
- $1, -1, 0$
- $(1 \bar{1} 0)$



- $1, -1, 1$
- $1, -1, 1$
- $(1 \bar{1} 1)$

Planos cristalográficos



Family of Planes $\{hkl\}$

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

Planes and Family of Planes

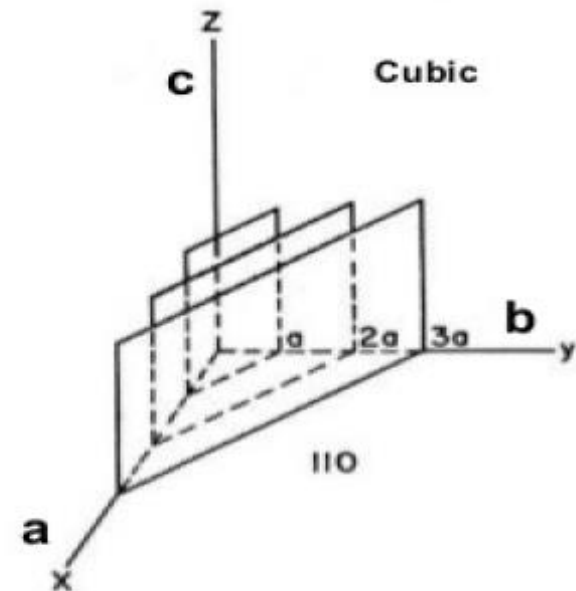
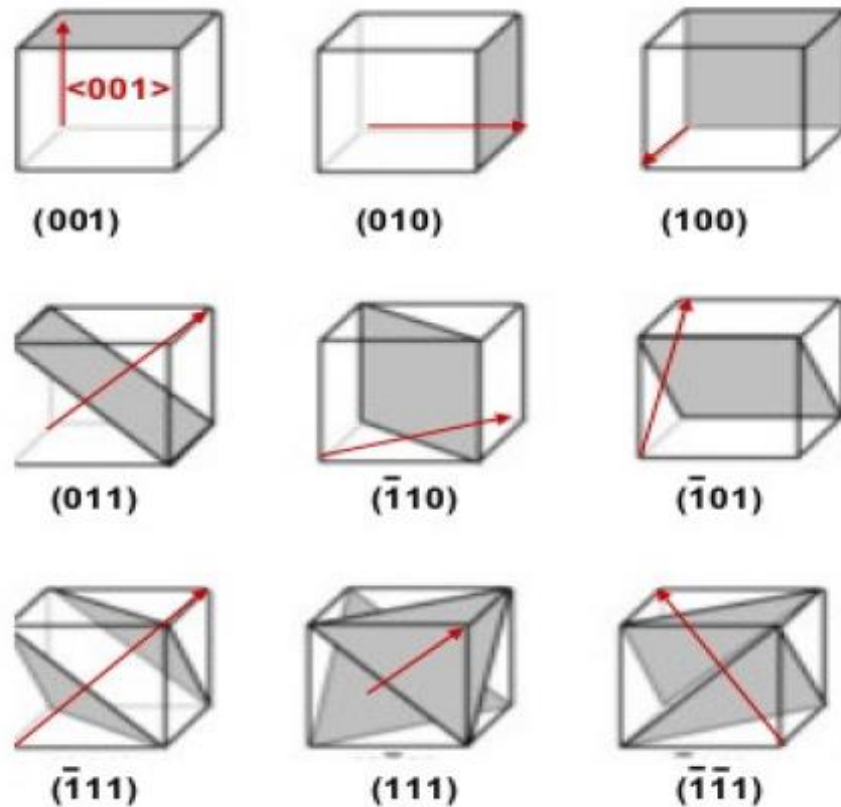


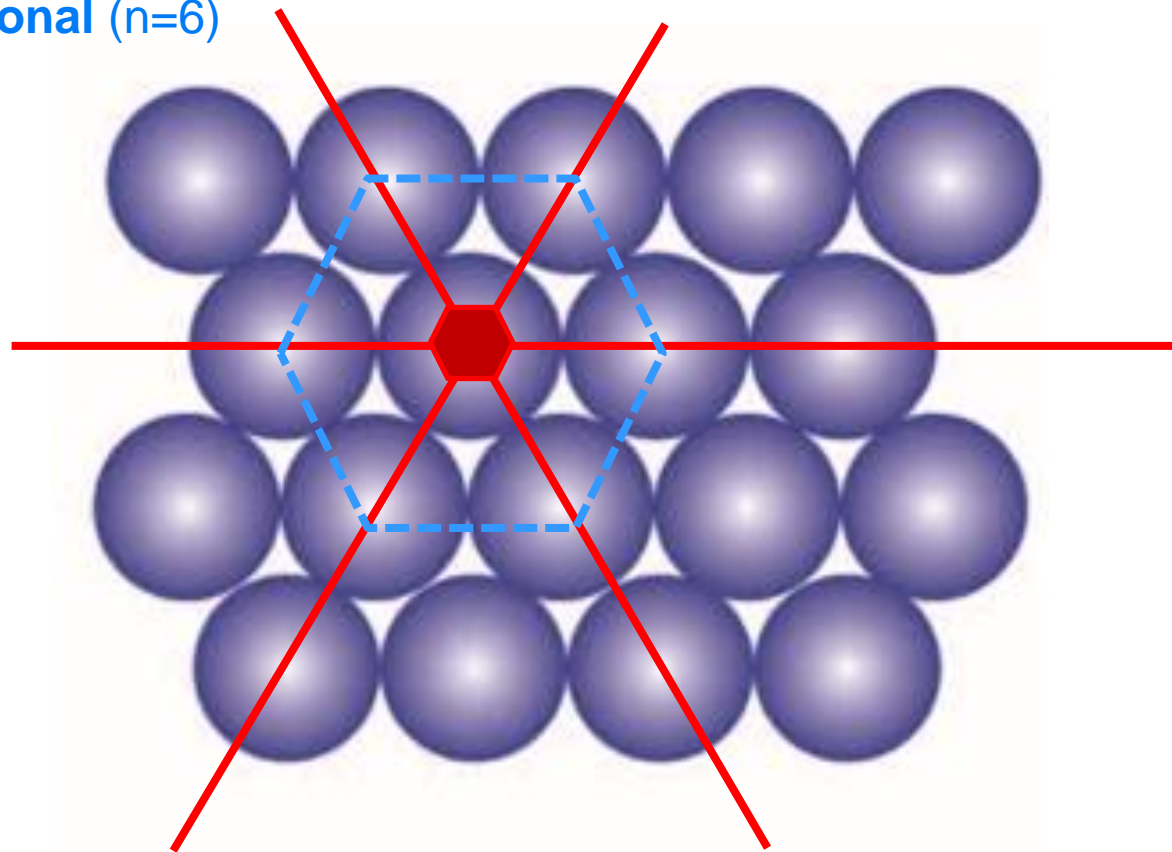
Figure 1.18. The (110) family of planes.

(planes)
<directions>

16

Plano compacto (densidade atômica ou molecular máxima):

- 3 direcções compactas
- Simetria maior: hexagonal ($n=6$)



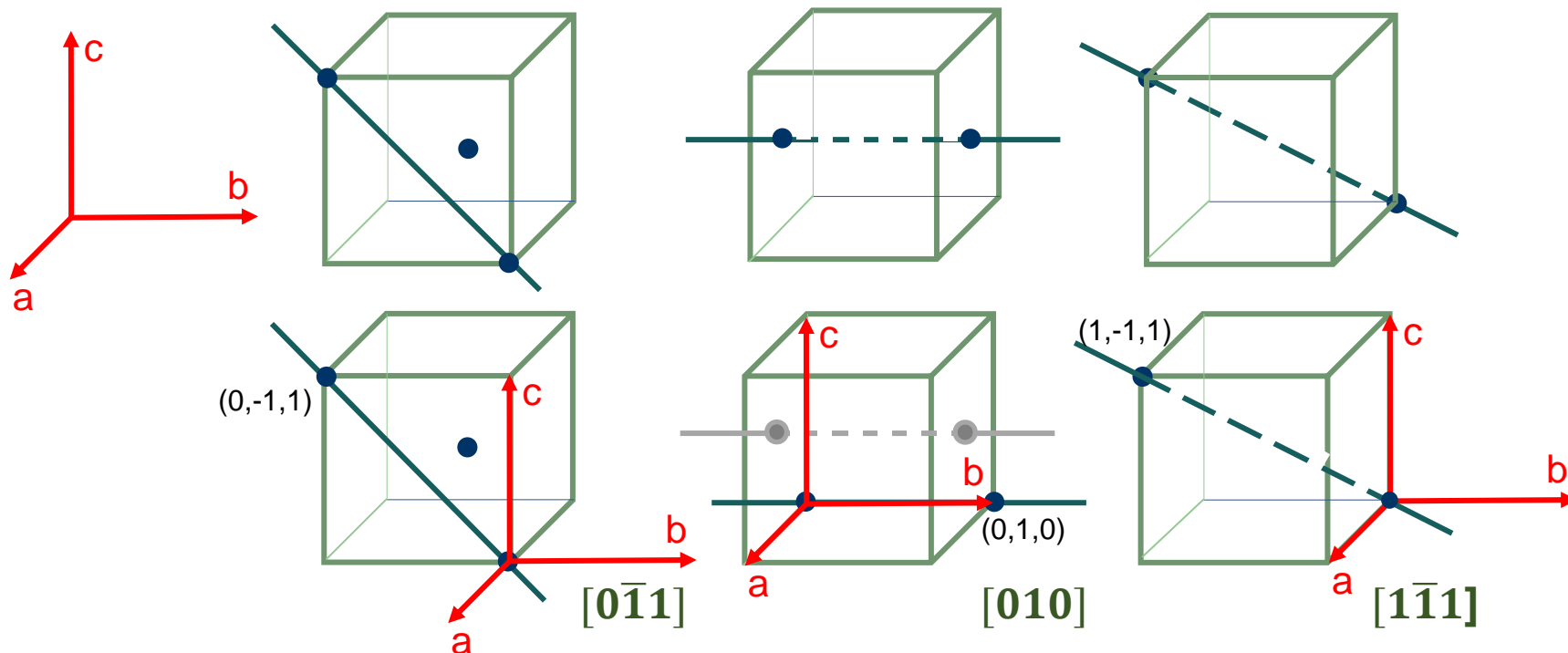
Os **índices de Miller** servem também para definir **direcções** na rede cristalina.

Em particular, uma direcção é também determinada por três inteiros **h**, **k** e **l**. Eles são expressos por **[hkl]** e denotam a direcção $h a \vec{e}_x + k b \vec{e}_y + l c \vec{e}_z$

[hkl]

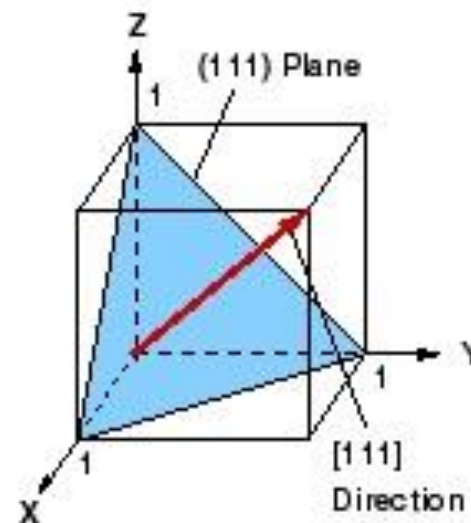
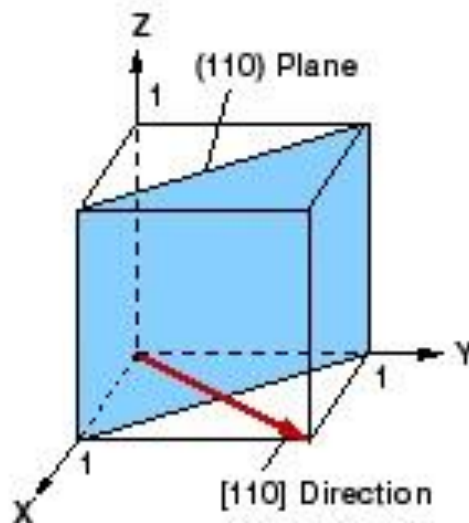
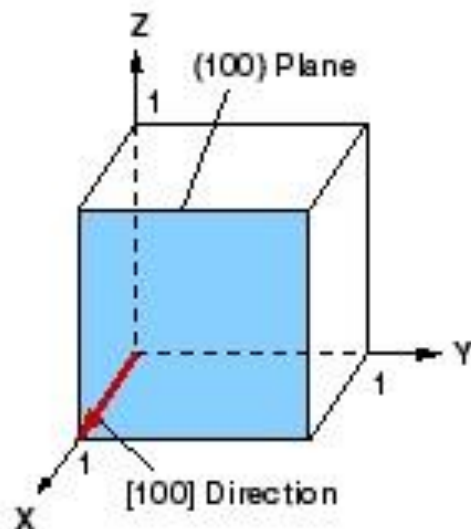
Como se determinam:

- 1º Selecciona-se um ponto da rede (por exemplo, um nó) que com a origem (0,0,0) defina essa direcção;
- 2º Determinam-se as coordenadas fraccionárias desse ponto ou nó;
- 3º Representação-se esses conjunto de valores pelos menores múltiplos inteiros;
- 4º Caso haja valores negativos, estes representam-se com um macrón, $-1 \rightarrow \bar{1}$

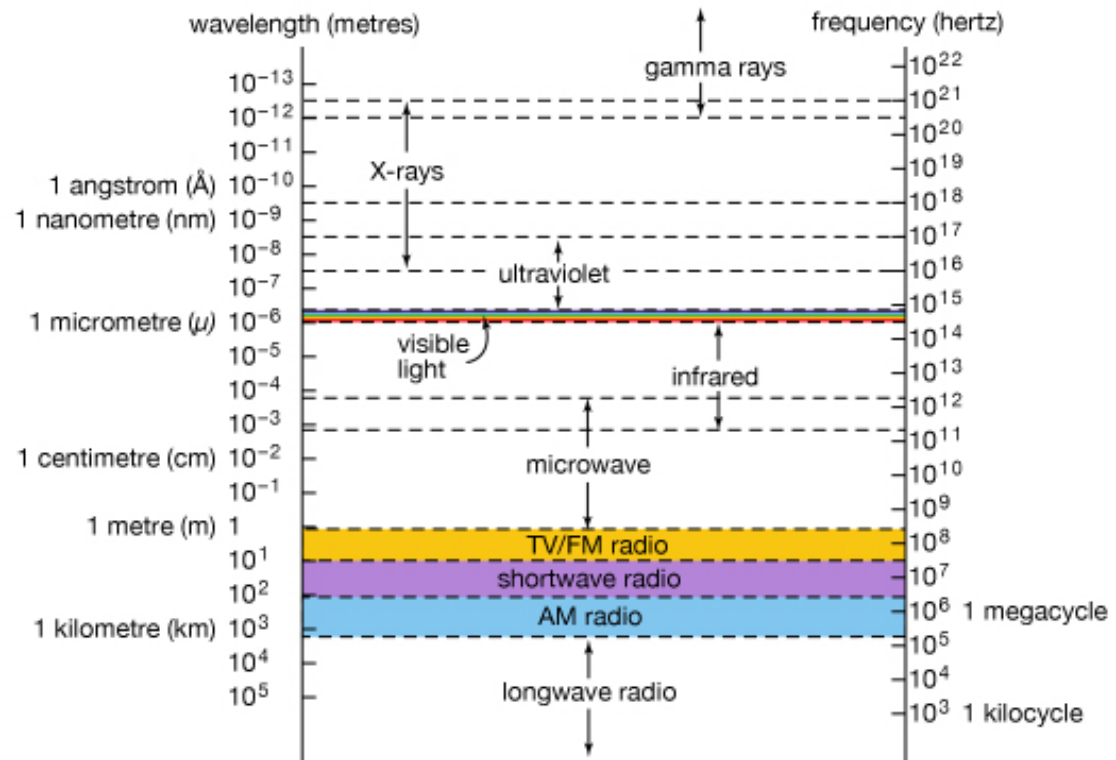
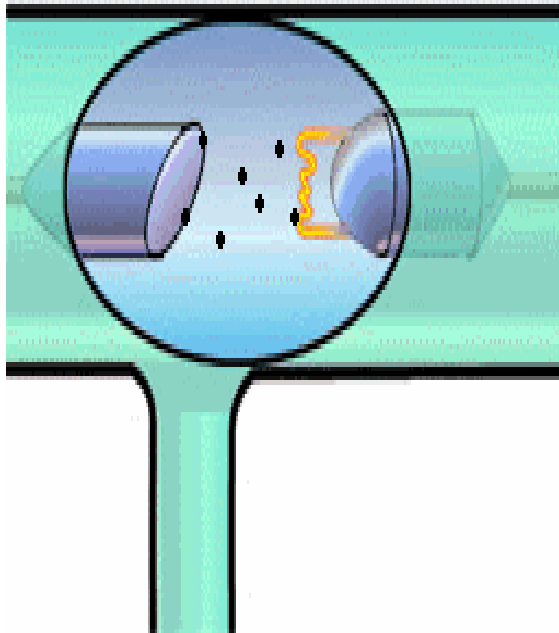


Os **índices de Miller** de um plano são idênticos aos índices de Miller da direcção normal a esse plano:

(hkl) vs $[hkl]$

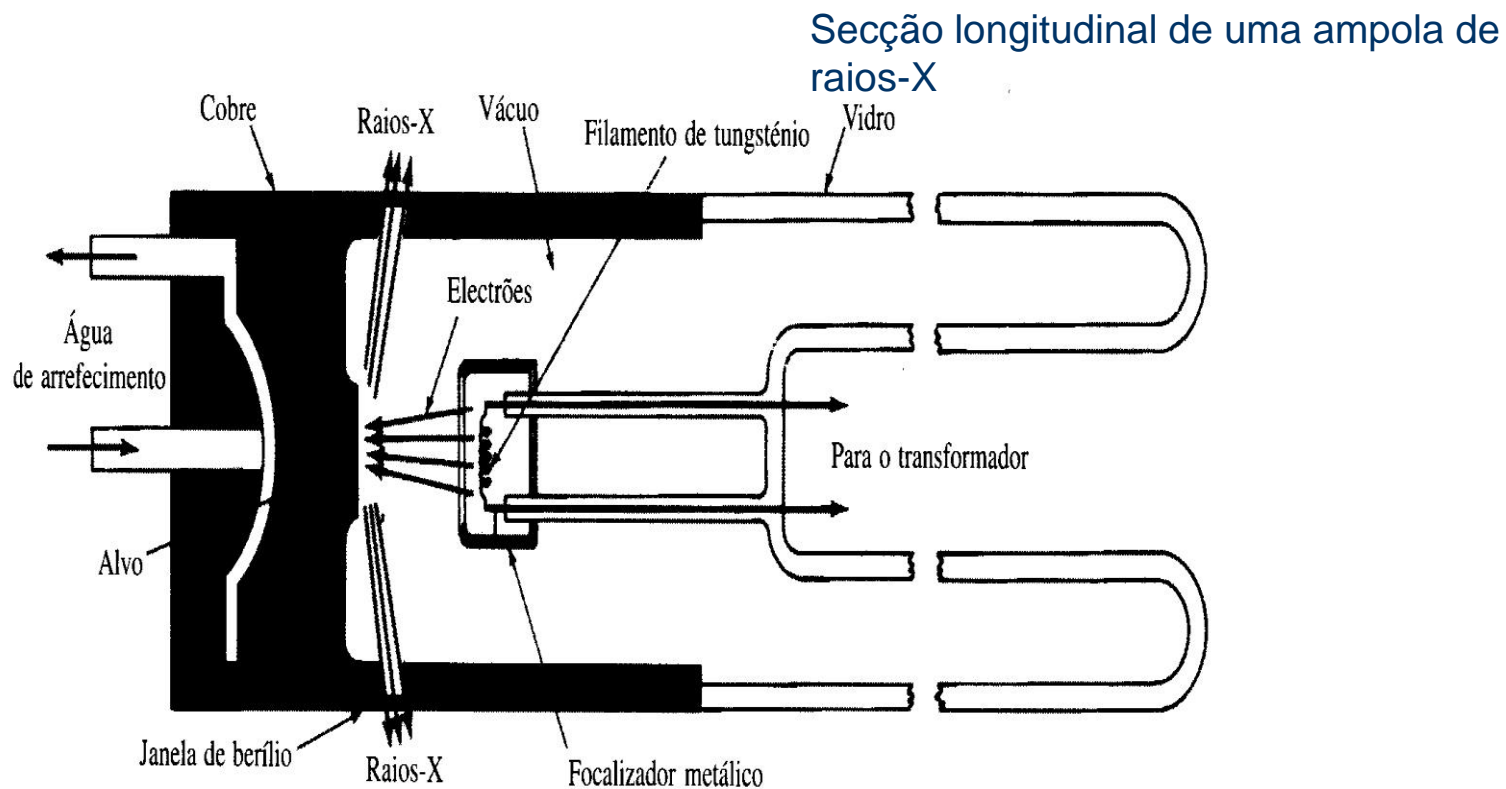


Esquema do choque dos elétrons com o alvo metálico e emissão de raios-X

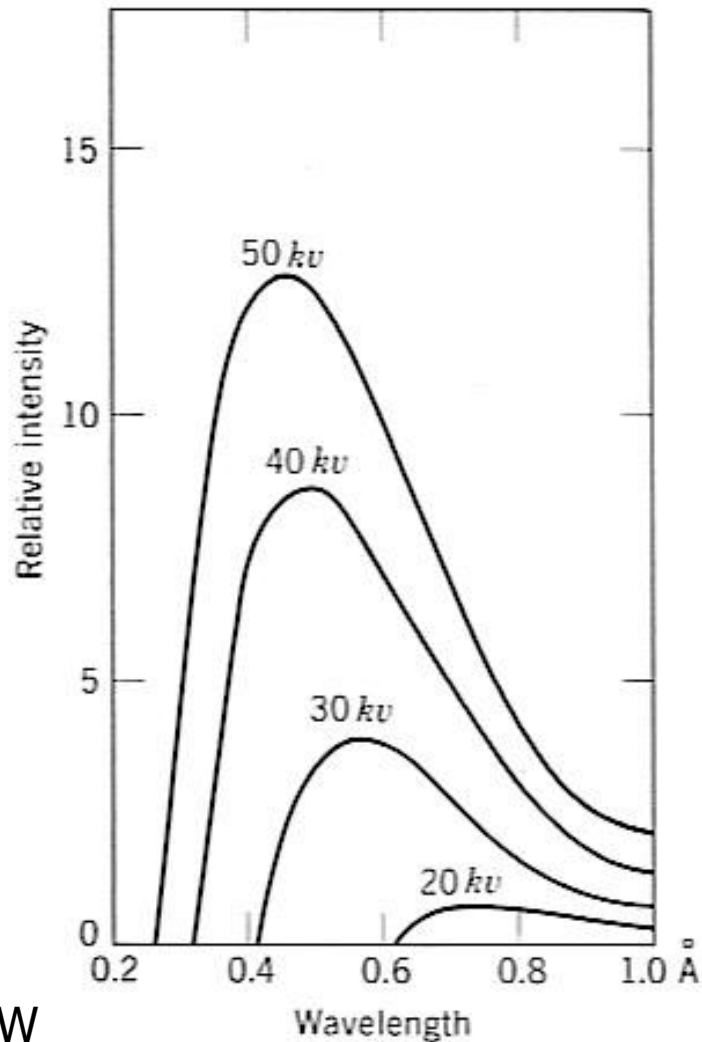


© 2015 Encyclopædia Britannica, Inc.

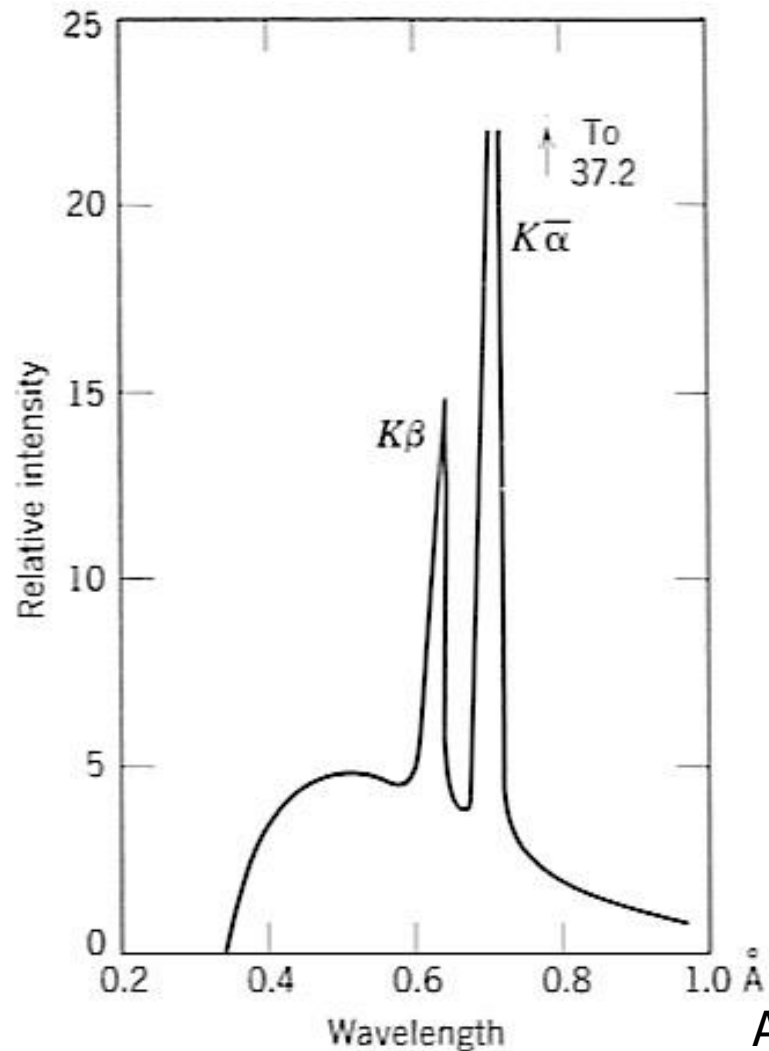
Identificação de estruturas cristalinas por DRX



Radiação branca e radiação característica

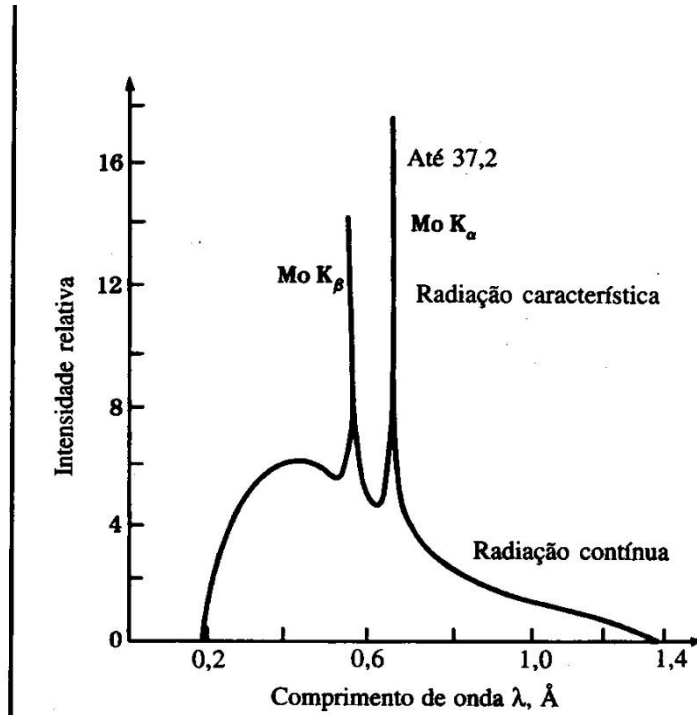


Alvo de W

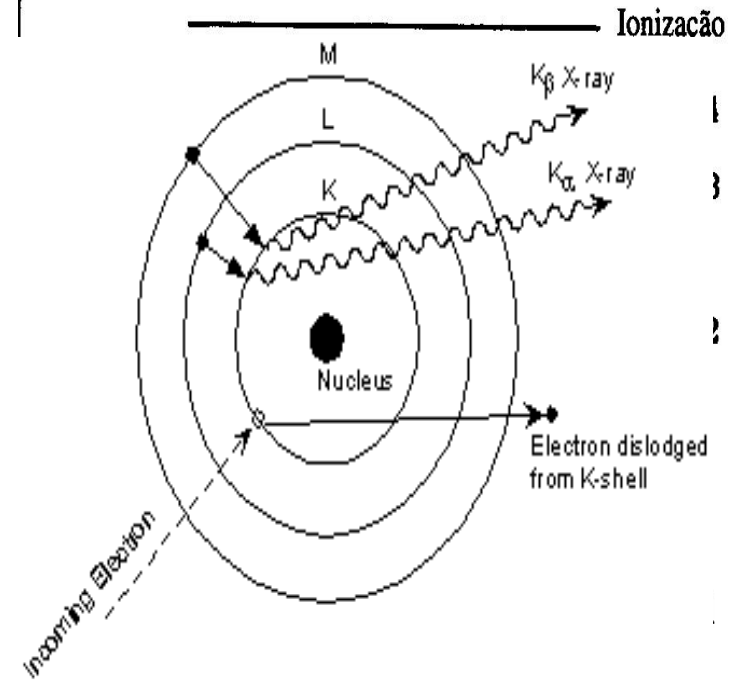


Alvo de Mo

O espectro emitido pelo alvo de Mo (radiação contínua de raios-X com comprimentos de onda entre 0,2-1,4Å, e dois picos de radiação característicos, designados por linhas K_α e K_β).



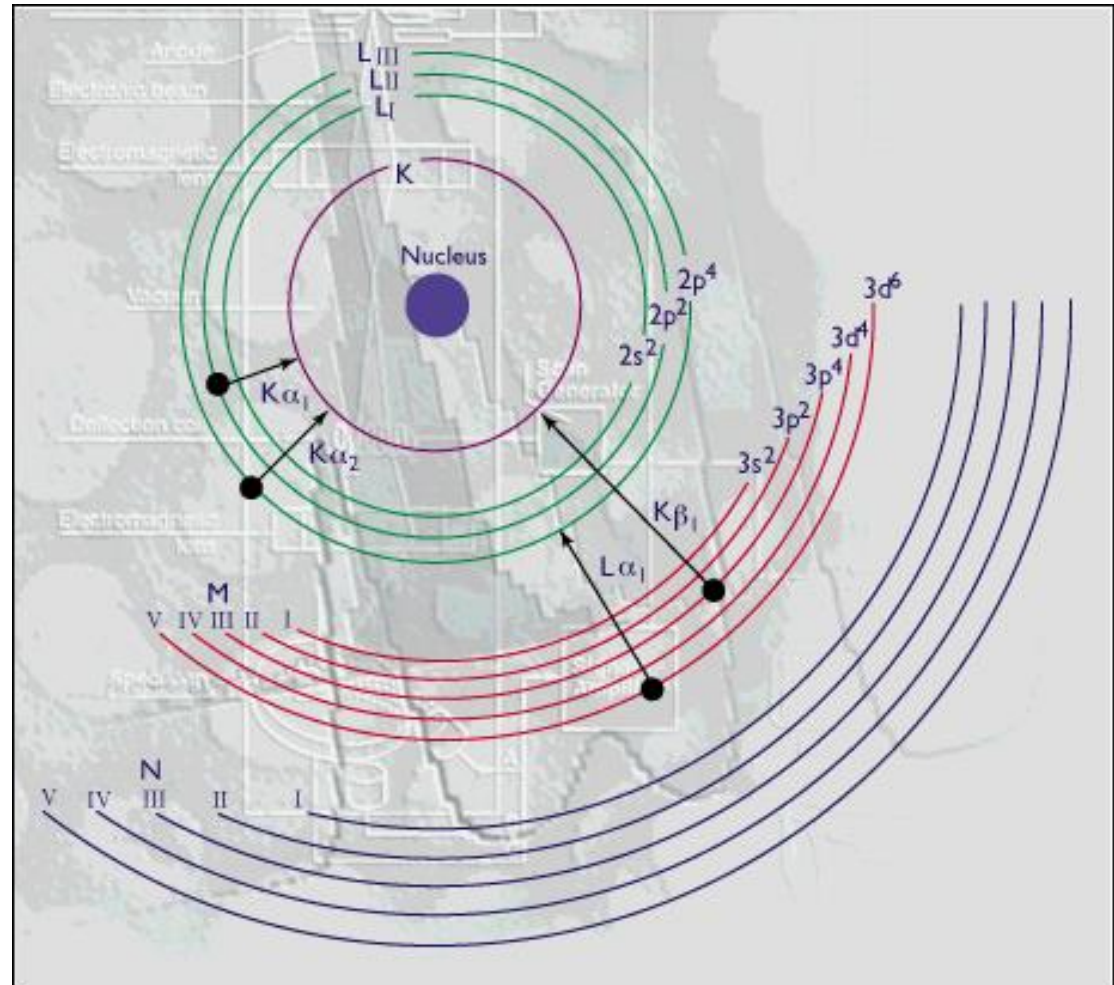
Espectro de emissão de raios-X produzido por uma ampola de Mo



Níveis de energia dos eletrões do Mo
(origem das radiações K_α e K_β)

Radiação característica

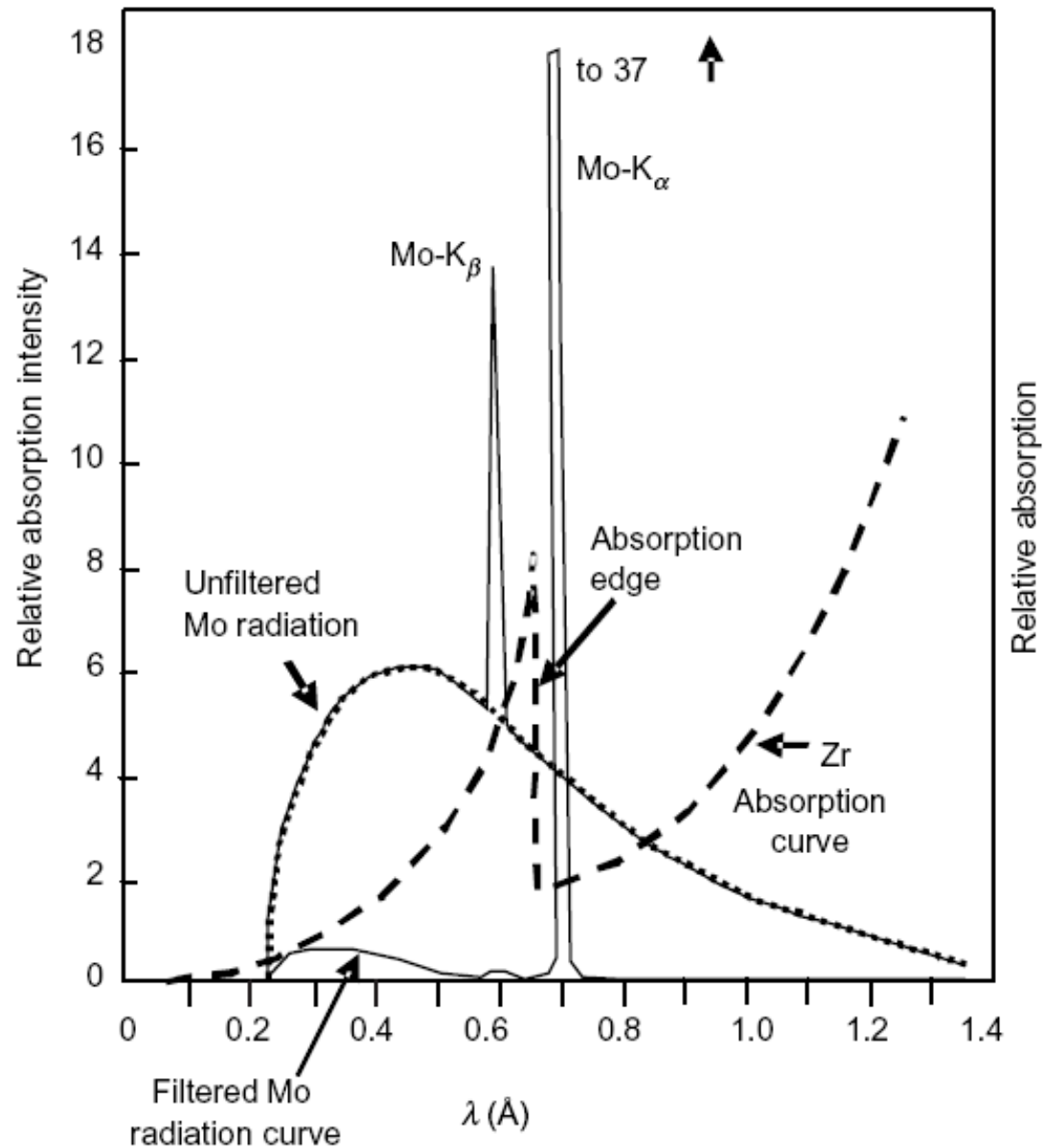
A energia depende do átomo e do nível energético de onde ocorre o decaimento electrónico

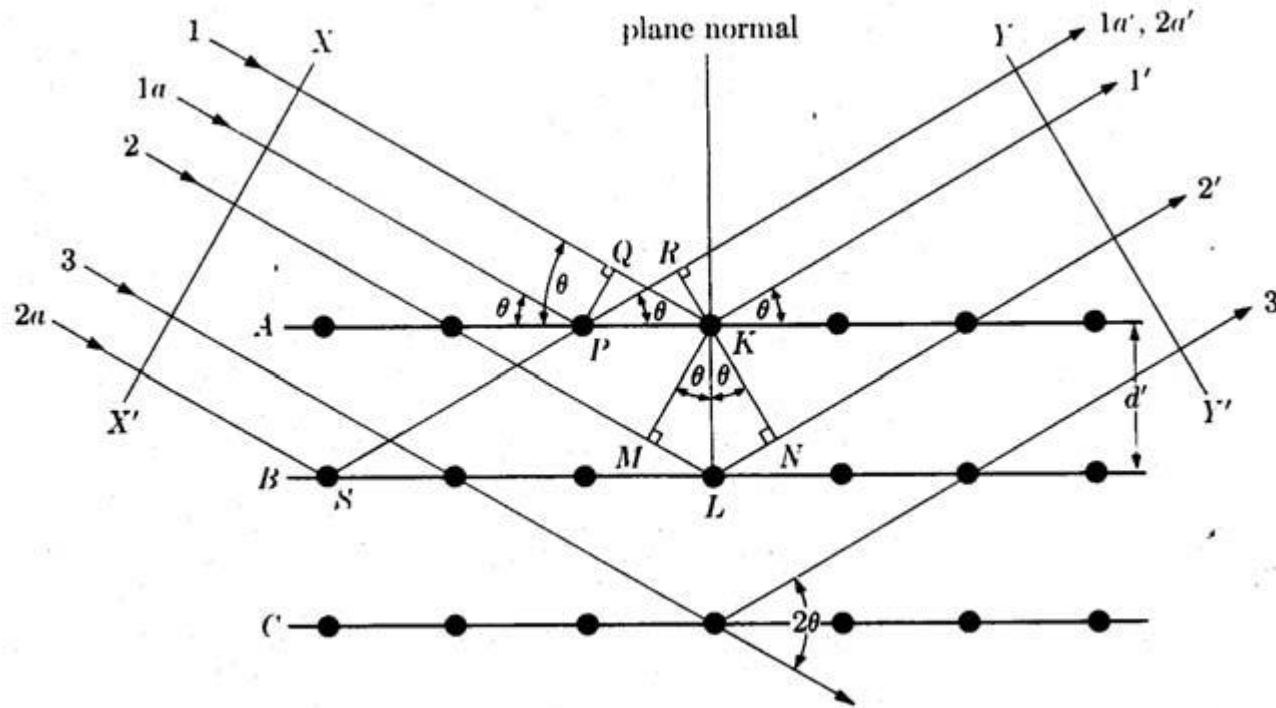


X-Ray Emission Lines

K-level and *L*-level emission lines in KeV

No.	Element	Ka1	Ka2	Kb1	La1	La2	Lb1	Lb2
3	Li	0.0543						
4	Be	0.1085						
5	B	0.1833						
6	C	0.277						
7	N	0.3924						
8	O	0.5249						
9	F	0.6768						
10	Ne	0.8486	0.8486					
11	Na	1.04098	1.04098	1.0711				
12	Mg	1.25360	1.25360	1.3022				
13	Al	1.48670	1.48627	1.55745				
14	Si	1.73998	1.73938	1.83594				
15	P	2.0137	2.0127	2.1391				
16	S	2.30784	2.30664	2.46404				
17	Cl	2.62239	2.62078	2.8156				
18	Ar	2.95770	2.95563	3.1905				
19	K	3.3138	3.3111	3.5896				
20	Ca	3.69168	3.68809	4.0127	0.3413	0.3413	0.3449	
21	Sc	4.0906	4.0861	4.4605	0.3954	0.3954	0.3996	
22	Ti	4.51084	4.50486	4.93181	0.4522	0.4522	0.4584	
23	V	4.95220	4.94464	5.42729	0.5113	0.5113	0.5192	
24	Cr	5.41472	5.405509	5.94671	0.5728	0.5728	0.5828	
25	Mn	5.89875	5.88765	6.49045	0.6374	0.6374	0.6488	
26	Fe	6.40384	6.39084	7.05798	0.7050	0.7050	0.7185	
27	Co	6.93032	6.91530	7.64943	0.7762	0.7762	0.7914	
28	Ni	7.47815	7.46089	8.26466	0.8515	0.8515	0.8688	
29	Cu	8.04778	8.02783	8.90529	0.9297	0.9297	0.9498	
30	Zn	8.63886	8.61578	9.5720	1.0117	1.0117	1.0347	
31	Ga	9.25174	9.22482	10.2642	1.09792	1.09792	1.1248	
32	Ge	9.88642	9.85532	10.9821	1.18800	1.18800	1.2185	
33	As	10.54372	10.50799	11.7262	1.2820	1.2820	1.3170	
34	Se	11.2224	11.1814	12.4959	1.37910	1.37910	1.41923	

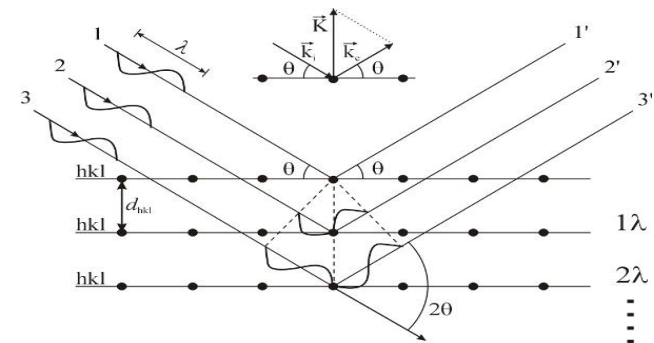
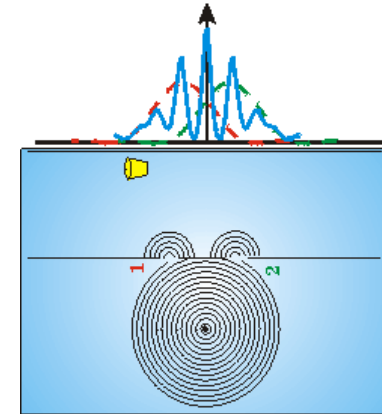
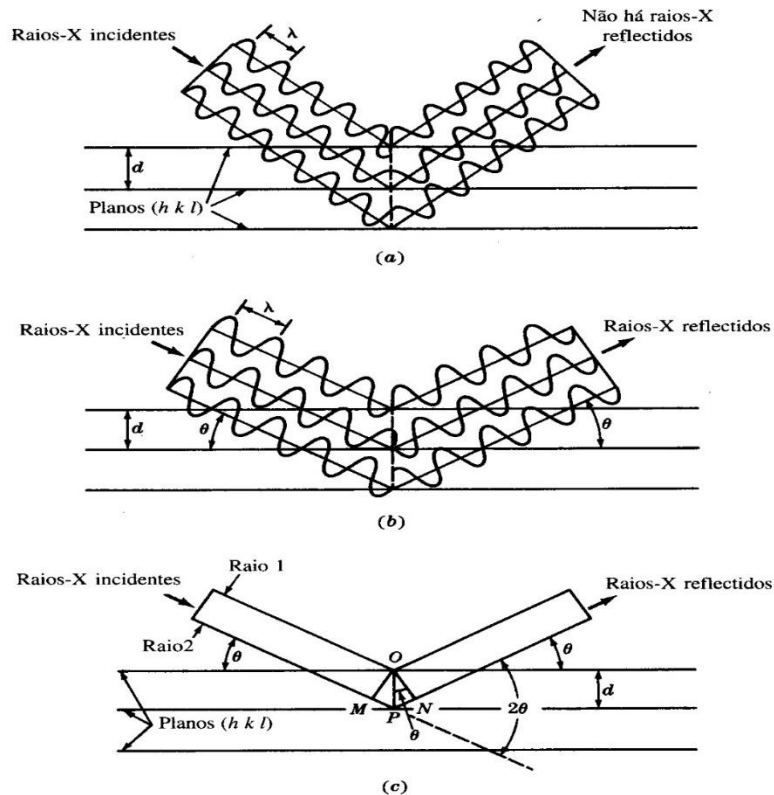




Lei de Bragg

■ $n \lambda = 2 d \sin \theta$

- n ordem de difracção = 1, 2, ..
- λ : comprimento de onda
- θ : ângulo de Bragg
- d : espaçamento interplanar

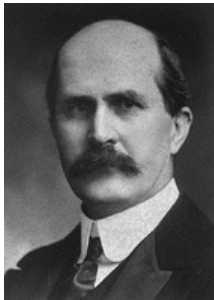


Reflexão de um feixe de raios-X pelos planos (hkl) de um cristal, (a)-ângulo de incidência for arbitrário, (b)- ângulo de Bragg, os raios reflectidos reforçam-se, (c)-igual a (b).

Difração de raios-X:

Laureados Nobel

"pelos seus serviços na análise das estruturas cristalinas por meios de raios-X"



Sir William Henry Bragg (1862 - 1942)

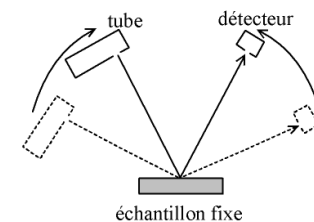
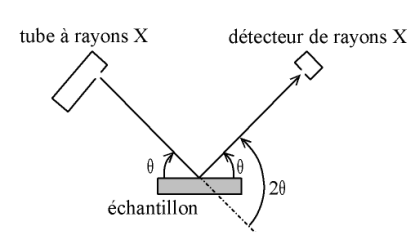
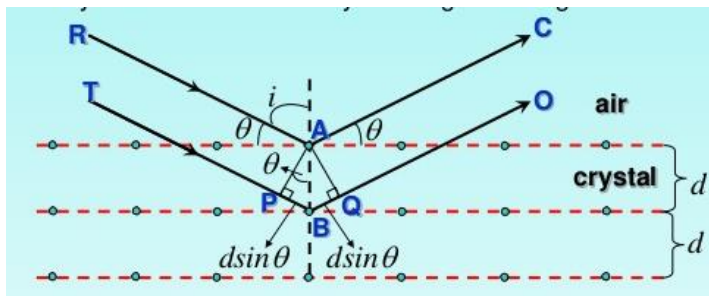
Sir William Lawrence Bragg (1890 - 1971)

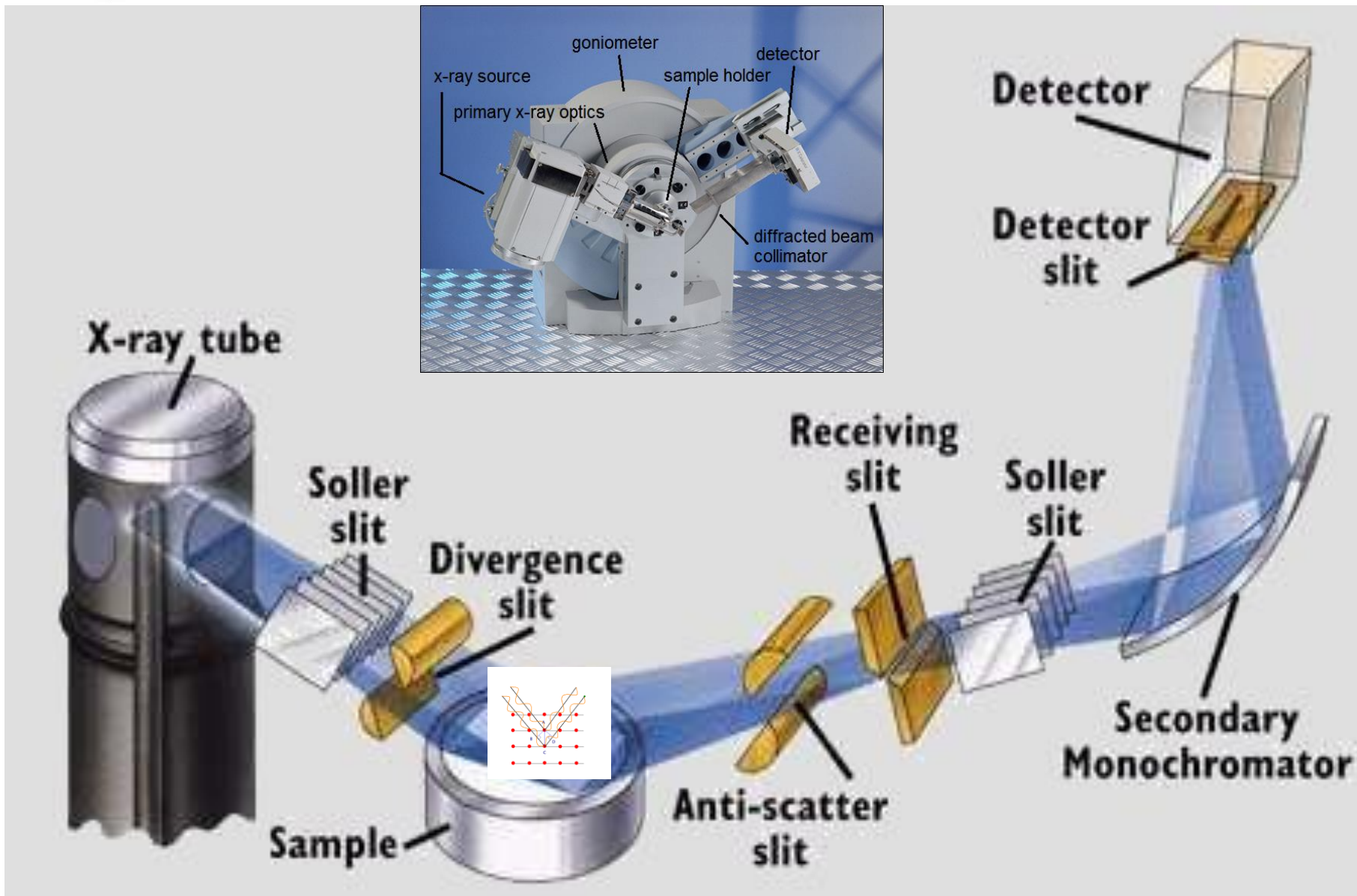
A lei de Bragg

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta$$

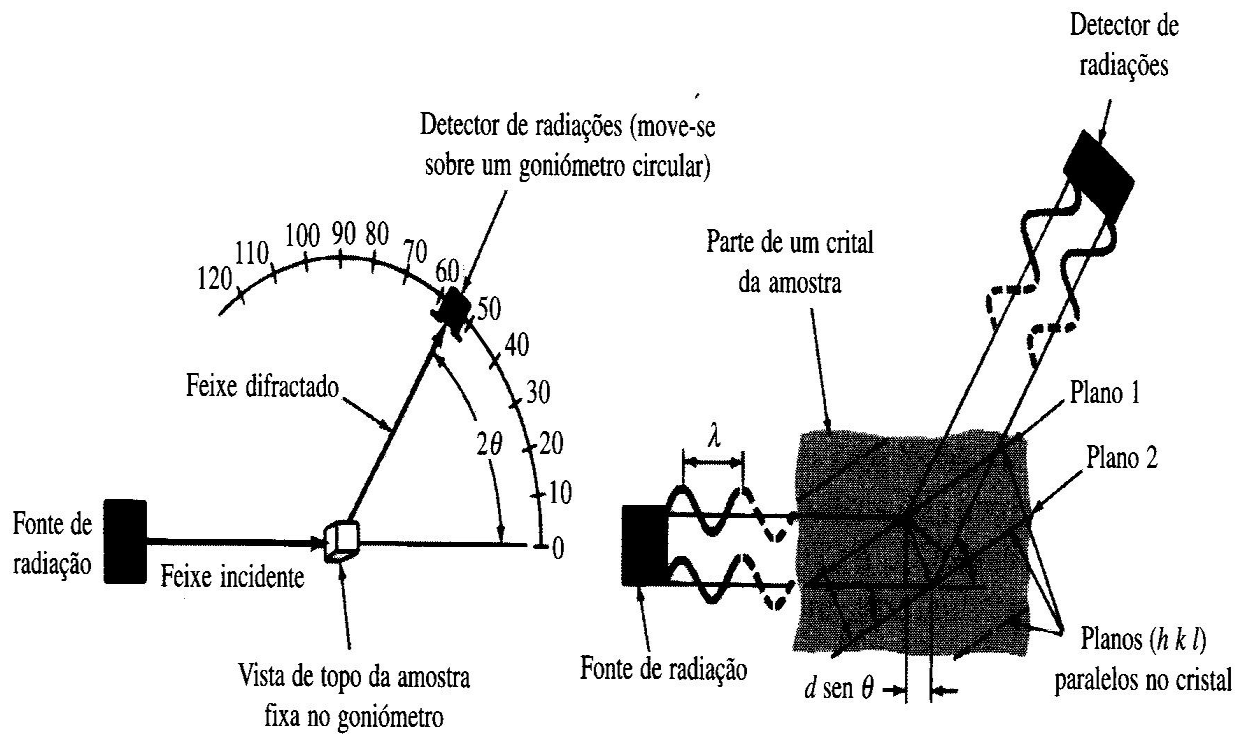
$$d_{(hkl)} = \frac{ao}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

As faces dos cristais refletem raios-X a certos ângulos de incidência (θ). A variável d é a distância entre as camadas de átomos no cristal, e a variável λ é o comprimento de onda do raio-X incidente; n é a ordem de difracção (número inteiro).



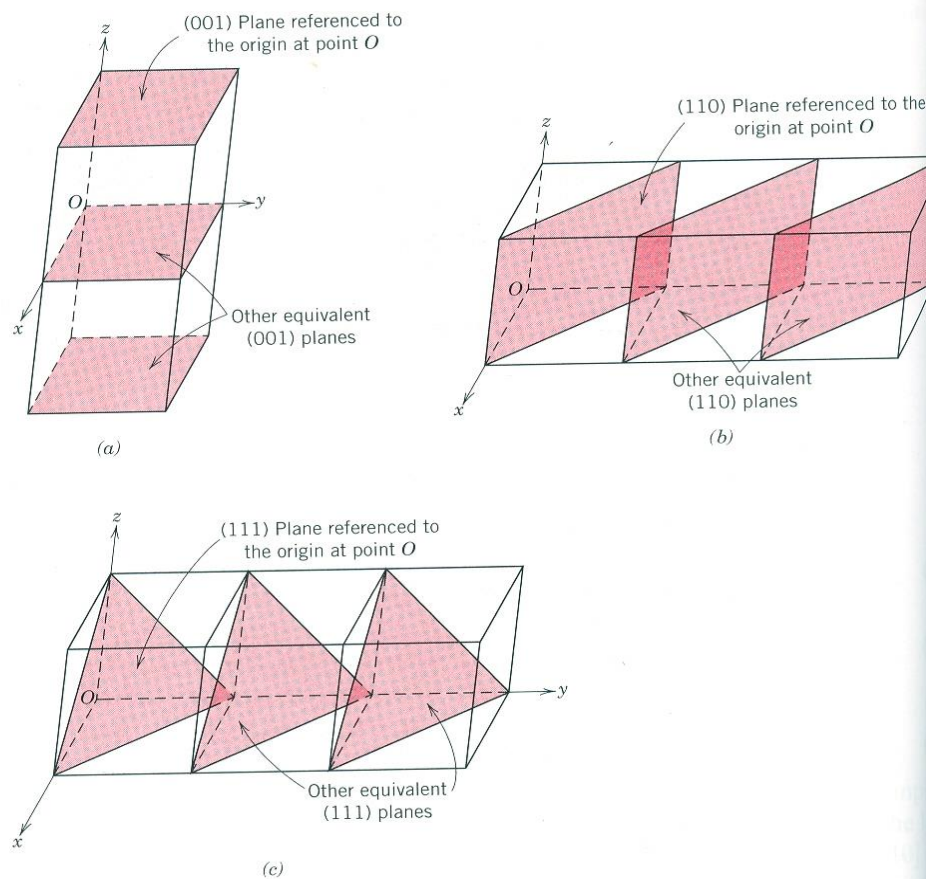


Representação esquemática do método de difração

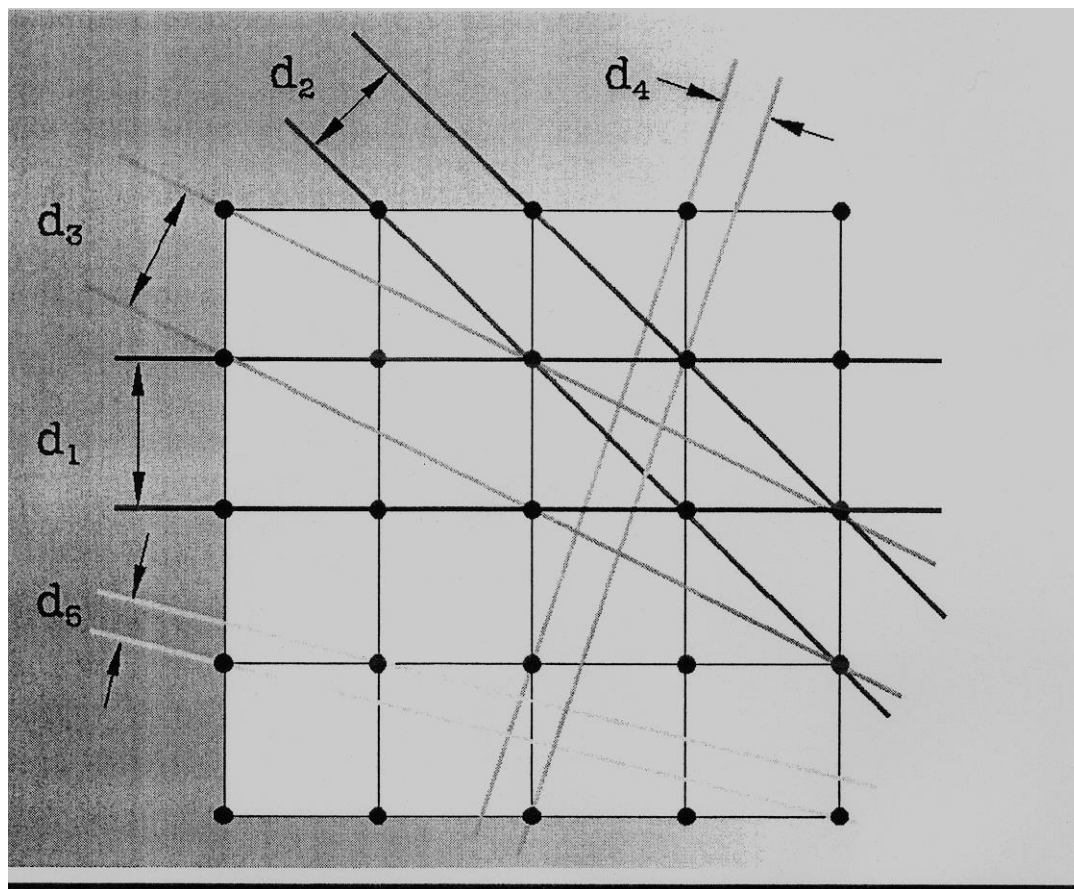


Planos cristalográficos

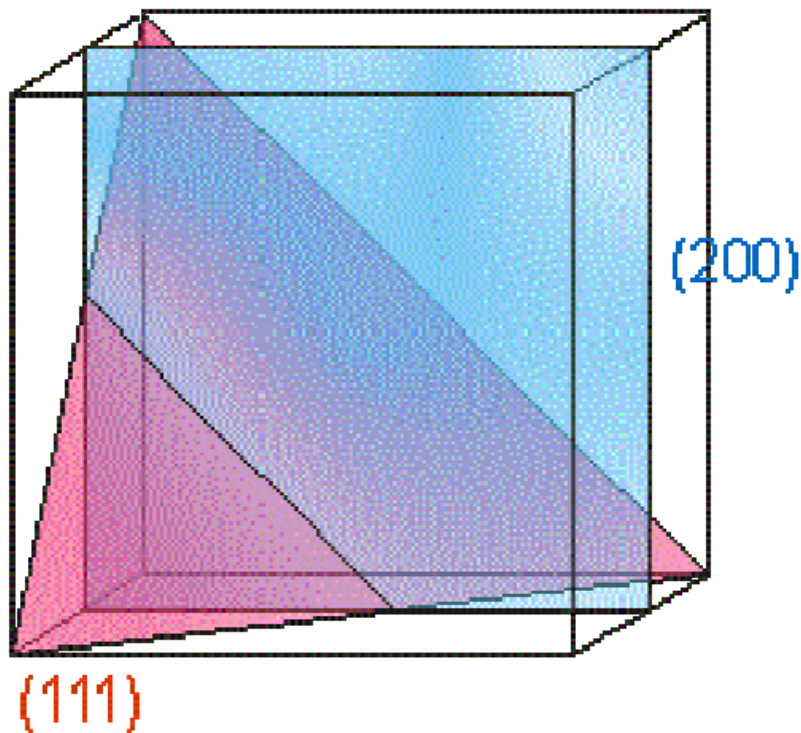
Figure 3.25 Representations of a series each of (a) (001), (b) (110), and (c) (111) crystallographic planes.



Planos de reflexão



Espaçamento interplanar



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

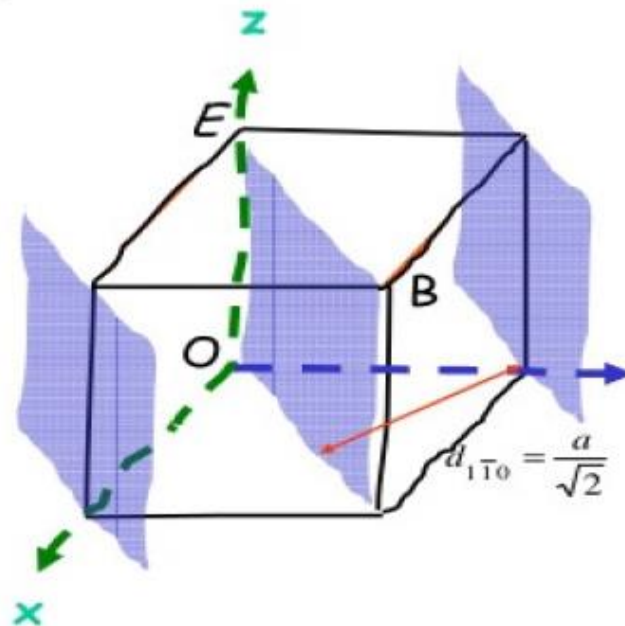
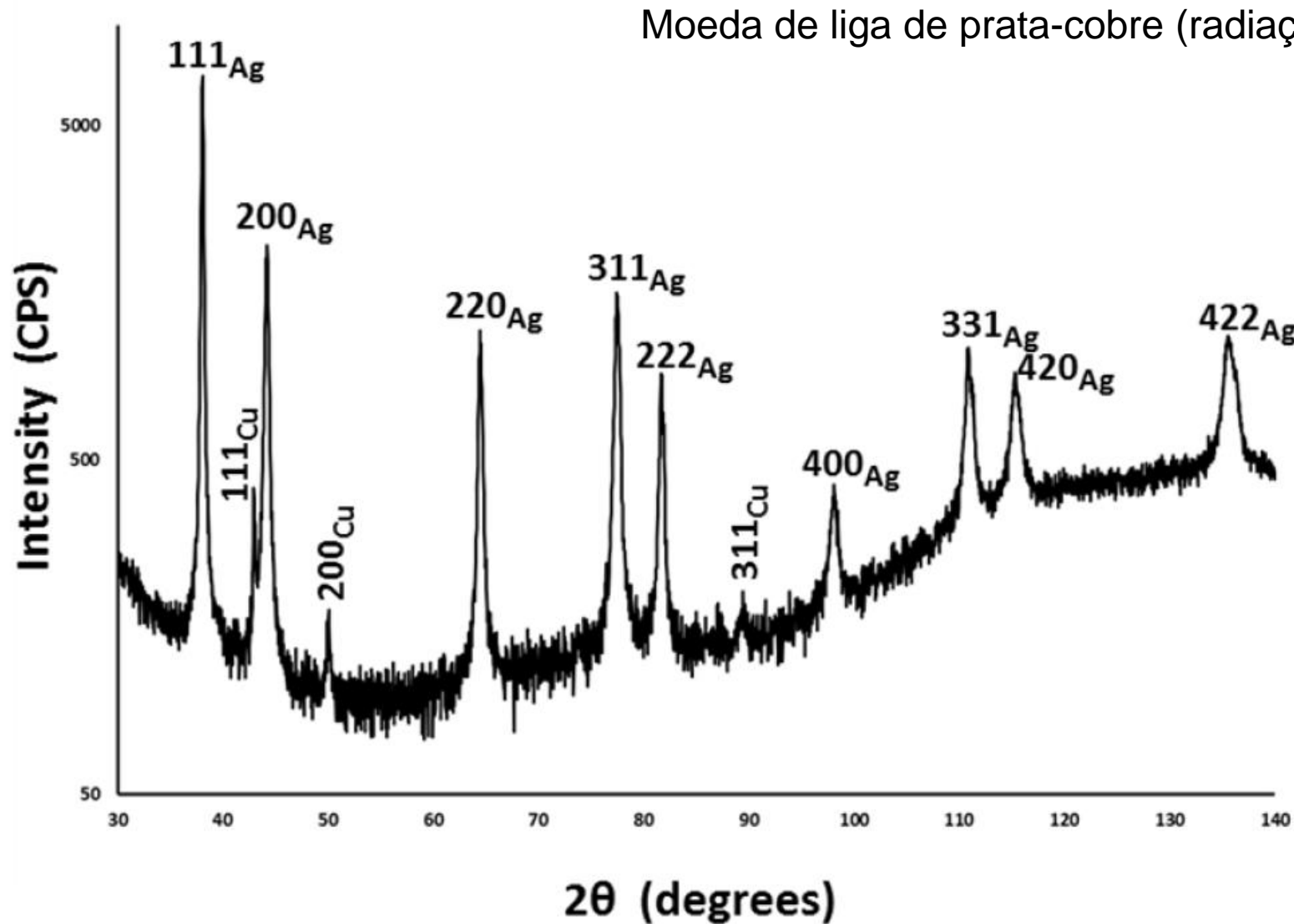


TABELA 3.6 Regras para determinação dos planos difractores $\{h\ k\ l\}$ em cristais cúbicos

Rede de Bravais	Reflexões presentes	Reflexões ausentes
CCC	$(h + k + l) = \text{par}$	$(h + k + l) = \text{ímpar}$
CFC	(h, k, l) todos pares ou todos ímpares	(h, k, l) nem todos pares, nem todos ímpares

TABELA 3.7 Índices de Miller dos planos difractores nas redes CCC e CFC

Planos $\{h\ k\ l\}$	$h^2 + k^2 + l^2$	Soma $\Sigma(h^2 + k^2 + l^2)$	Planos difractores $\{h\ k\ l\}$	
			CFC	CCC
$\{100\}$	$1^2 + 0^2 + 0^2$	1		
$\{110\}$	$1^2 + 1^2 + 0^2$	2	...	110
$\{111\}$	$1^2 + 1^2 + 1^2$	3	111	...
$\{200\}$	$2^2 + 0^2 + 0^2$	4	200	200
$\{210\}$	$2^2 + 1^2 + 0^2$	5		
$\{211\}$	$2^2 + 1^2 + 1^2$	6	...	211
...		7		
$\{220\}$	$2^2 + 2^2 + 0^2$	8	220	220
$\{221\}$	$2^2 + 2^2 + 1^2$	9		
$\{310\}$	$3^2 + 1^2 + 0^2$	10	...	310



**Produto comercial
para restauro**

GL 3653

ZIRCÃO
 ZrSiO_4

Vidrado Actual:
o zircão é dominante

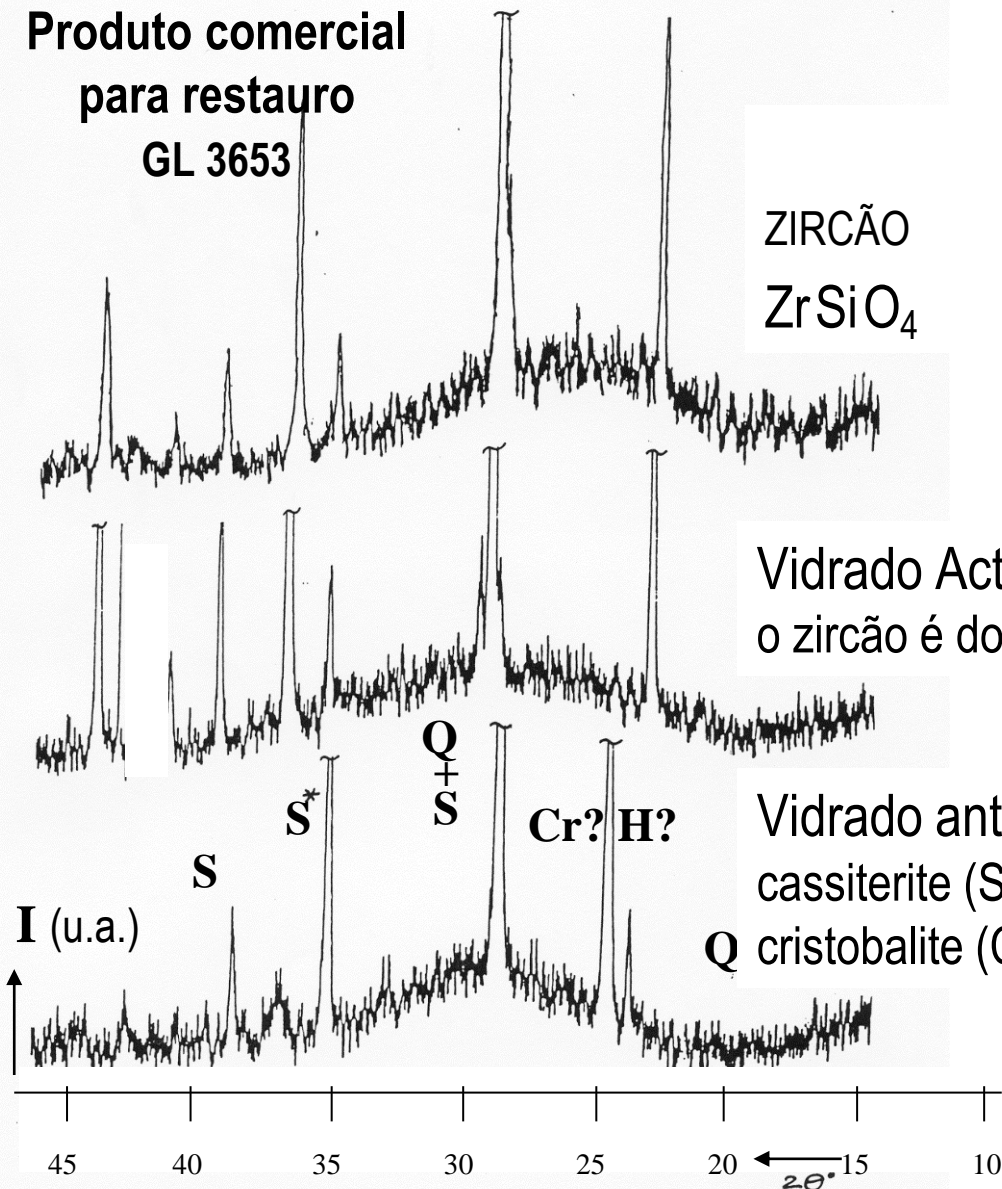
Cr? H?

Vidrado antigo:

cassiterite (S), quartzo (Q)

Q cristobalite (Cr) / hidróxido(H)

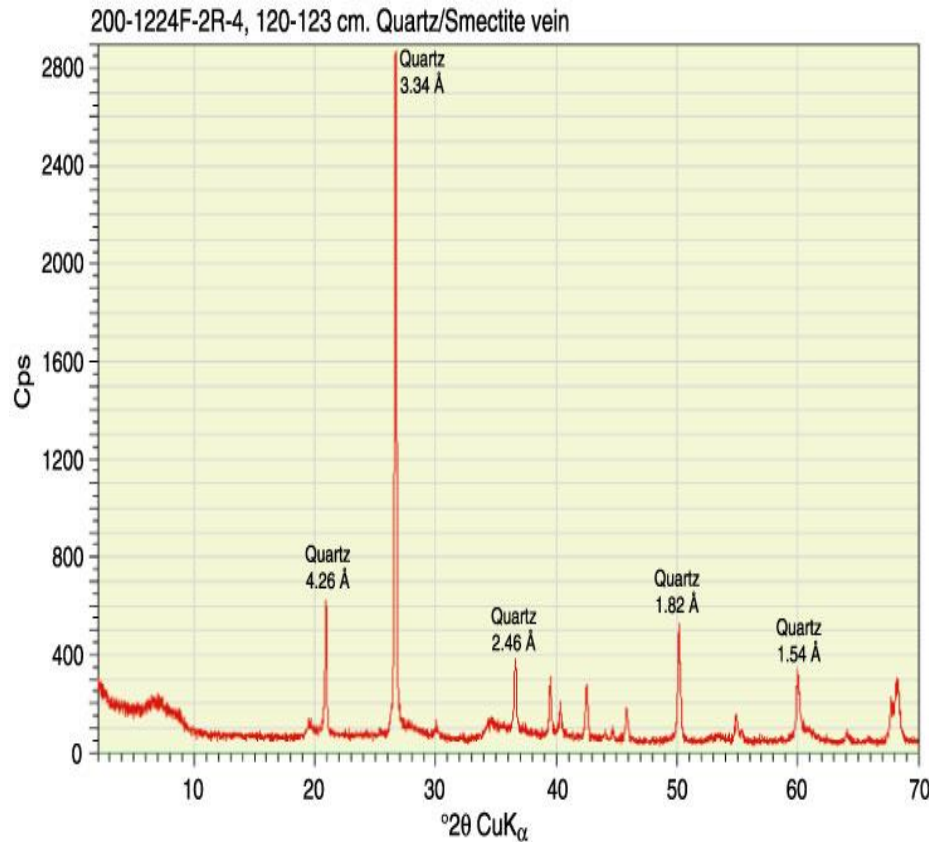
I (u.a.)



**Restauro e Consolidação
de vidrados azulejares**

**Compatibilidade entre
materiais originais e produtos
novos utilizados no restauro**





33-1161

Wavelength= 1.540598

SI02	2 θ	Int	h	k	l
Silicon Oxide	20.850	22	1	0	0
	26.652	100	1	0	1
	36.542	8	1	1	0
Quartz, syn	39.456	8	1	0	2
Rad.: CuK α λ : 1.540598 Filter: Mono d-sp: Diff.	40.284	4	1	1	1
Cut off:	42.465	6	2	0	0
Int.: Diffract.	45.809	4	2	0	1
I/ cor.: 3.6	50.141	14	1	1	2
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18, 61 (1961)	50.611	<1	0	0	3
	54.869	4	2	0	2
	55.328	2	1	0	3
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 ₂ 21 (154)	57.238	<1	2	1	0
a: 4.9134(2) b:	59.948	9	2	1	1
c: 5.4053(4) A:	64.001	1	1	1	3
C: 1.1001	65.760	<1	3	0	0
o: f:	67.750	6	2	1	2
γ :	68.130	7	2	0	3
Z: 3 mp:	68.323	8	3	0	1
Ref: Ibid.	73.462	2	1	0	4
Dx: 2.649 Dm: 2.656 SS/FOM: F ₃₀ = 77(.0126 , 31)	75.671	2	3	0	2
	77.662	1	2	2	0
sc: η : 1.544 σ : 1.553 Sign: + 2V:	79.878	2	2	1	3
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954)	80.046	1	2	2	1
	81.147	3	1	1	4
	81.472	3	3	1	0
Color: Colorless	83.821	1	3	1	1
Pattern taken at 25 C. Sample from the Glass Section at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, ground single-crystals of optical quality. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Si type. Quartz SuperGroup, Class Member. Also called: silica, low quartz, Silicon used as an internal stand. PSC: hP9. To replace 5-490 and validated by calculated pattern. See ICSD 62405, 70005, 70008, 70007, 71392 (PDF 78-1253, 80-2146, 80-2147, 80-2148, 81-65). Deleted by 46-1045, higher FN, more complete. LRB 1/95. Plus 6 additional reflections to 0.9089. Optical data reference: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954). Structural reference: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954). Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.01.	84.971	<1	2	0	4
	87.464	<1	3	0	3
	90.858	2	3	1	2
	92.822	<1	4	0	0
	94.665	1	1	0	5
	95.119	<1	4	0	1
	96.227	<1	2	1	4
	98.737	1	2	2	3
	102.199	1	4	0	2
	102.559	1	3	1	3
	103.884	<1	3	0	4
	104.199	1	3	2	0
	106.145	<1	2	0	5


 . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2