Introdução à Física do Estado Sólido

Lucy V. C. Assali

Escritório: Edifício Alessandro Volta, Bloco C, sala 210.
Fone: 3091-7041 (celular:98346-3882)
e-mail: lassali@if.usp.br

IFUSP

2º Semestre/2018

Introdução à Física do Estado Sólido

Resumo do Programa

1. Estrutura Cristalina
2. Difração de Raios-X e Rede Recíproca
3. Ligações Cristalinas
4. Vibrações da Rede, Fônons e Propriedades Térmicas
5. Gás de Fermi e Elétrons Livres
6. Teorema de Bloch e Bandas de Energia
7. Materiais Semicondutores
8. Superfície de Fermi e Metais
9. Magnetismo

Lucy V. C. Assali

Introdução à Física do Estado Sólido

A Física do Estado Sólido diz respeito, em grande parte, ao estudo dos cristais e dos elétrons nos cristais. O estudo do estado sólido teve início nos primeiros anos do século XX, após a descoberta dos raios-X e da publicação de uma série de artigos contendo cálculos e previsões simples sobre uma série de propriedades cristalinas.

A forma externa regular dos cristais induziu os primeiros observadores a acreditar que eles eram formados pela repetição uniforme de blocos constituintes elementares ("tijolinhos"). Quando um cristal cresce em um ambiente onde as condições físicas são mantidas constantes, sua forma permanece imutável durante o crescimento, como se blocos constituintes elementares estivessem sendo empilhados continuamente. Os blocos elementares são constituídos por átomos ou por um grupo de átomos e o cristal é, então, um arranjo periódico tridimensional de átomos, exceto por imperfeições e impurezas que acidentalmente possam ter se introduzido na estrutura.

Estrutura Cristalina

Física do Estado Sólido: Estudo dos cristais e dos elétrons nos cristais

⇒ **Cristais:** Arranjo atômico regular e periódico;
Repetição regular e uniforme, ou empilhamento contínuo, de blocos elementares ou fundamentais, idênticos

⇒ **Blocos Elementares:** constituídos por átomos ou grupo de átomos

C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*

Cristal: arranjo tridimensional periódico de átomos

⇒ **Raios-X:** Descoberta da difração de Raios-*X* por cristais, no início do século XX, confirmou a hipótese de que os cristais são um arranjo periódico de átomos e marcou o início de estudos sistemáticos na área da física do estado sólido. Atualmente, estes estudos têm sido estendidos e incluem os mais variados tipos de materiais, além dos sólidos: amorfos, sólidos não cristalinos, vidros e líquidos (física da matéria condensada)

Estrutura Cristalina

Sólidos Ideais:
Estruturas Cristalinas Periódicas

Cristal ideal $\Rightarrow$ Repetição infinita de uma mesma estrutura elementar, constituída por um grupo de átomos

$\Rightarrow$ Corpo sólido obtido por translações infinitas de um bloco elementar ou célula primitiva (menor volume) $\rightarrow$ arranjo periódico de células dá origem ao cristal infinito

Estrutura Cristalina

Os cristais **mais simples** na sua unidade estrutural são representados por um **único** átomo (p.e. Cu, Ag, Al, Li, Na, ...). A densidade de tais sólidos é da ordem de $1\ \mathrm{g/cm^3}$. Como 1 g contém $\approx 10^{23}$ átomos, a dimensão linear desses cristais é da ordem de $\approx 10^{-8}\ \mathrm{cm}$ ($1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$).

Exemplos de cristais que contém **dois átomos** por célula são Si, GaAs, NaCl, diamante, etc. Existem, também, cristais cuja unidade estrutural elementar é representada por um conjunto de átomos que são de ≈ 100 átomos para cristais inorgânicos e de ≈ 10.000 para cristais de certas proteínas.

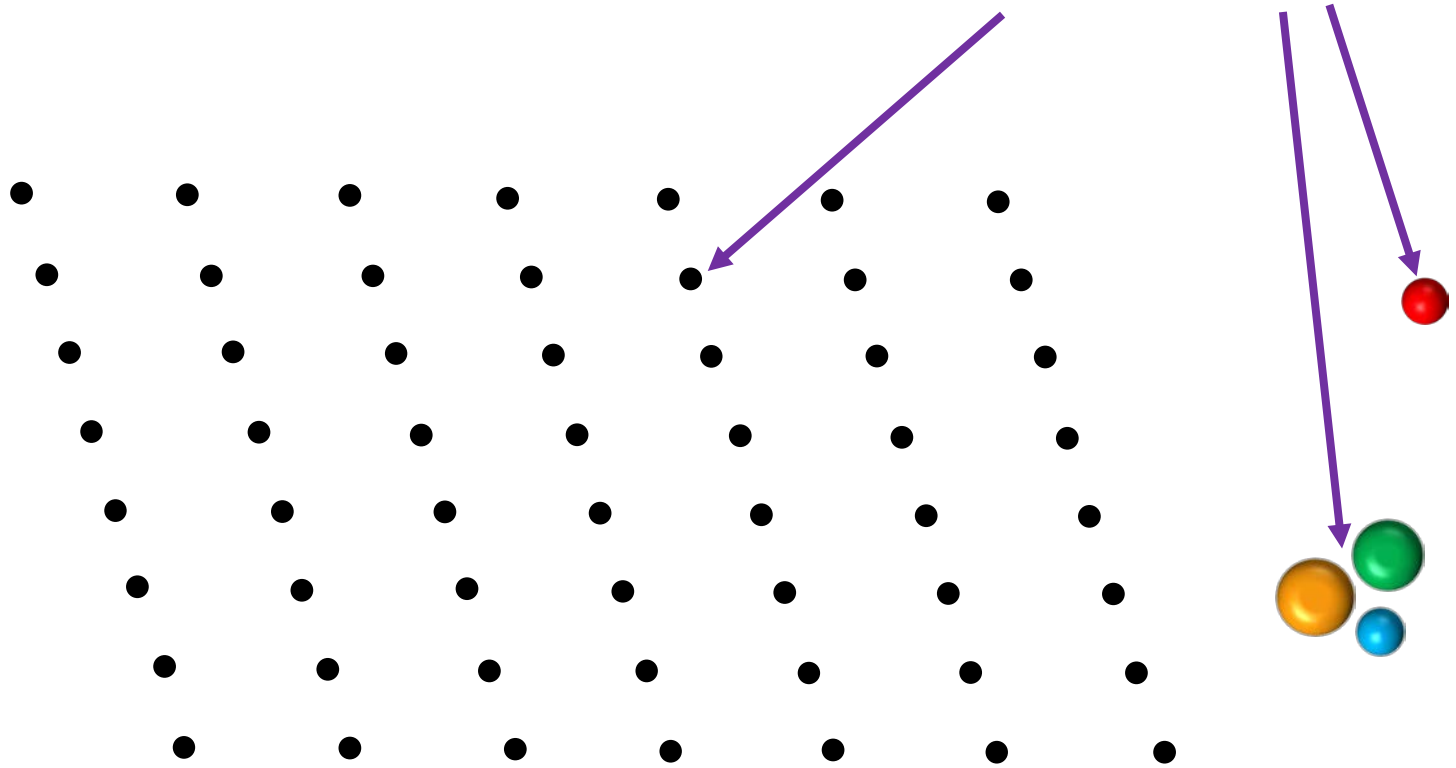
Podemos descrever todos os cristais em termos de uma **rede** (conjunto de pontos no espaço $\Rightarrow$ abstração matemática) com um grupo de átomos associado a cada ponto dessa rede, o qual chamamos de **base**. A repetição dos conjuntos **rede + base** formam as **estrutura cristalinas**, as quais podem ser obtidas a partir de uma mesma rede de pontos usando diferentes tipos de átomos para compor a base.

Estrutura Cristalina

Sólidos Ideais:

Estruturas Cristalinas Periódicas

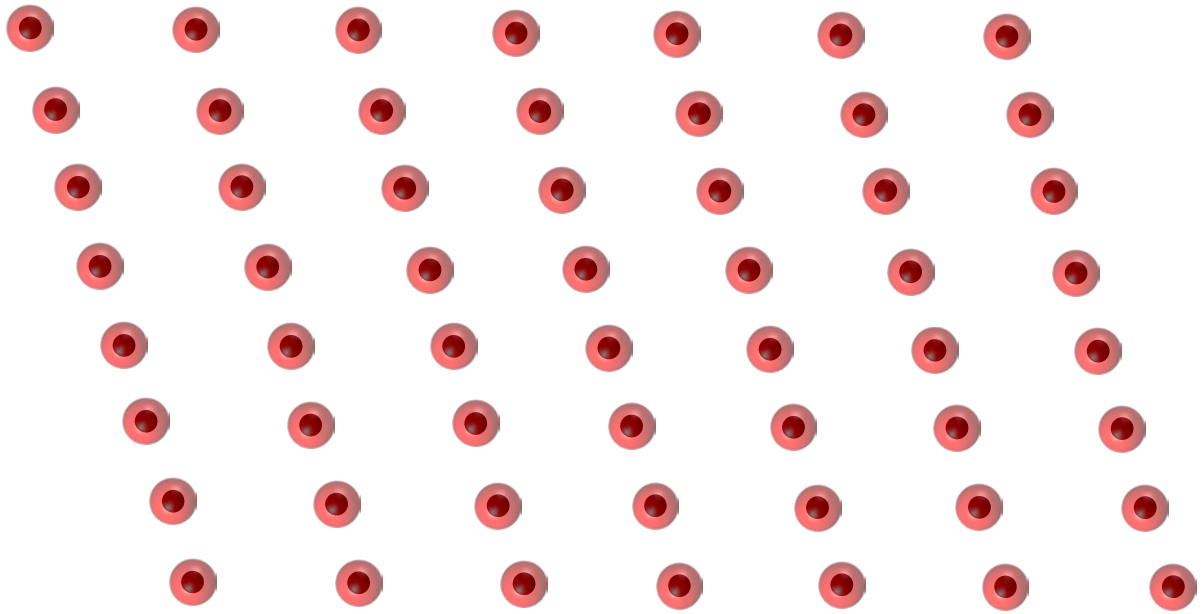
Estrutura cristalina = rede + base



Estrutura Cristalina

Sólidos Ideais:
Estruturas Cristalinas Periódicas

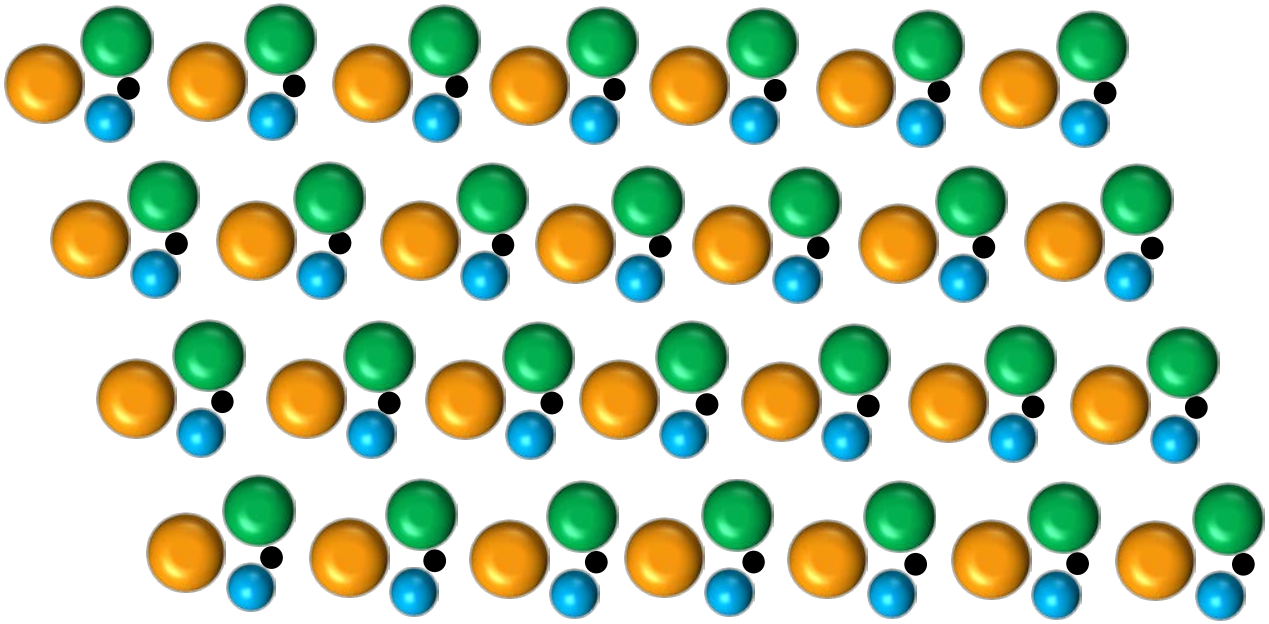
Estrutura cristalina = rede + base de um único átomo



Estrutura Cristalina

Sólidos Ideais:
Estruturas Cristalinas Periódicas

Estrutura cristalina = rede + base poliatômica



Estrutura Cristalina

Sólidos Ideais: Rede e vetores de translação

Uma rede cristalina é definida por três vetores primitivos de translação, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, tal que o arranjo de pontos no espaço pareça o mesmo tanto visto de um ponto $\vec{r}$ como de um ponto $\vec{r}\,'$, dados por

$$\vec{r}\,' = \vec{r} + \ell_1\vec{a}_1 + \ell_2\vec{a}_2 + \ell_3\vec{a}_3$$

onde $\ell_1, \ell_2, \ell_3 =$ n$^{\underline{\text{os}}}$ inteiros e, portanto, temos que

$$\vec{r}\,' - \vec{r} = \ell_1\vec{a}_1 + \ell_2\vec{a}_2 + \ell_3\vec{a}_3 = \vec{\ell}$$

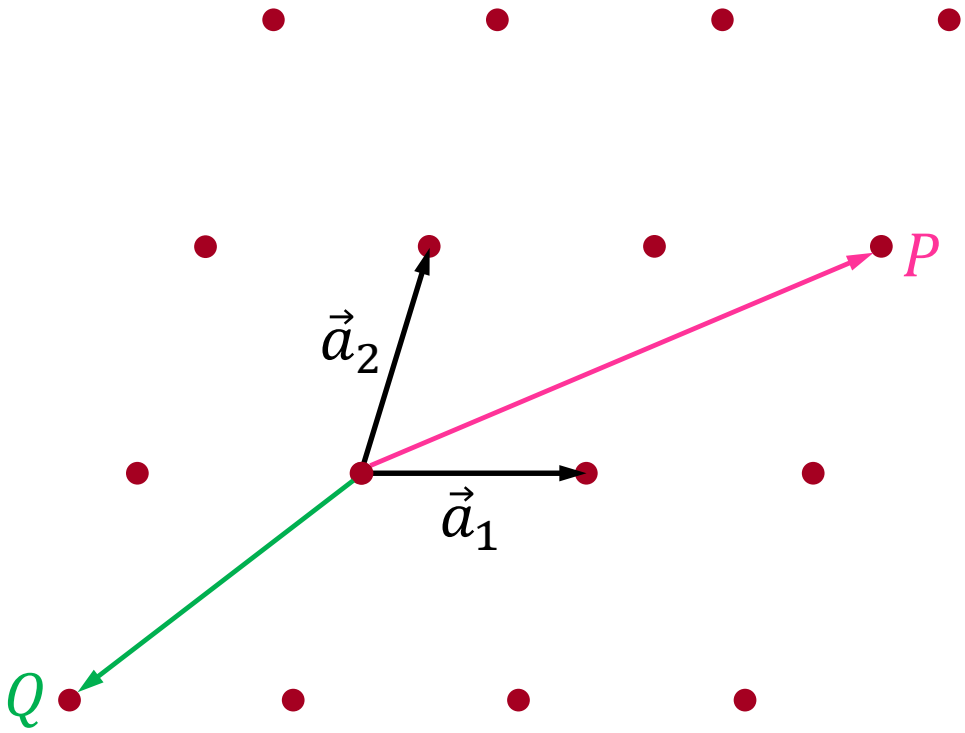
$\vec{\ell} \implies$ vetor de translação da rede

Desse modo, o conjunto de pontos $\vec{r}\,'$, definidos pela relação acima, para todos os valores de ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3, define a rede cristalina.

Rede = arranjo periódico regular de pontos no espaço

Estrutura Cristalina

Sólidos Ideais: Rede e vetores de translação



→ Vetores primitivos:

$$\vec{a}_1 \quad \text{e} \quad \vec{a}_2$$

→ Vetores de translação da rede:

$$\vec{\ell} = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2$$

→ As posições de todos os pontos da rede são combinações lineares dos vetores primitivos. Por exemplo:

$$P = 2\vec{a}_1 + \vec{a}_2$$

$$Q = -\vec{a}_1 - \vec{a}_2$$

Lucy V. C. Assali

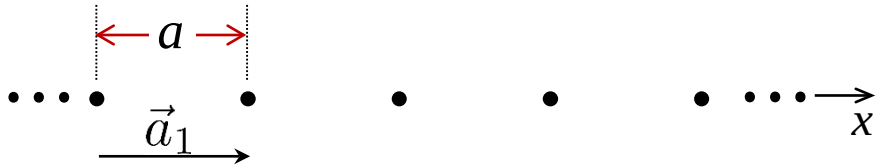
Estrutura Cristalina

Rede + Base

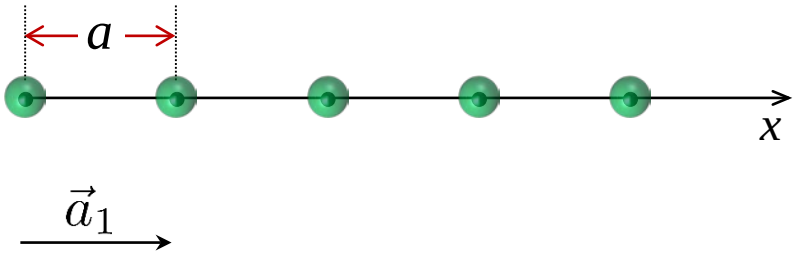
$\vec{a}_1 = a\hat{\imath}$

Quando associamos uma **base** de átomos, ligada a cada ponto da **rede**, formamos a **estrutura cristalina** .

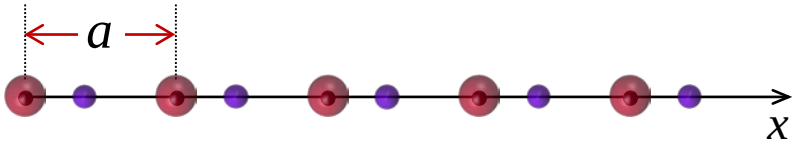
Rede unidimensional: $\vec{a}_1 = a\hat{\imath}$



Estrutura cristalina com 1 átomo/célula (base atômica: ●)



Estrutura cristalina com 2 átomos/célula (base atômica: ● ●)



Estrutura Cristalina

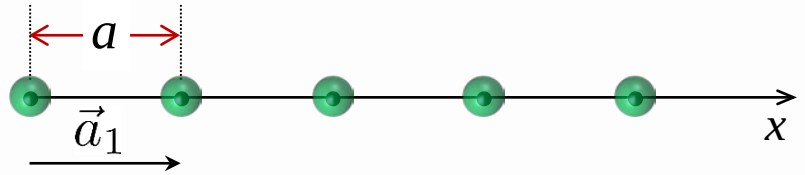
Rede + Base

O agrupamento dos átomos da base é definido pelo vetor

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3 \longrightarrow 0 \leq x_j, y_j, z_j < 1$$

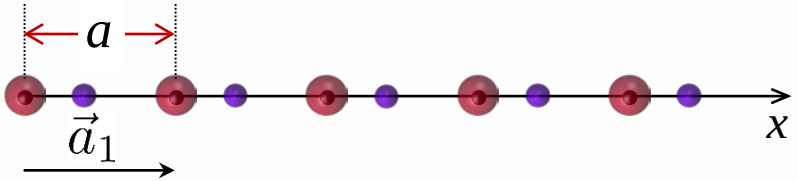
Estrutura Cristalina: Rede $\{\vec{a}_i\}$ + Base $\{\vec{r}_j\}$

Estrutura cristalina com 1 átomo/célula (base atômica: ●)



● $\vec{r}_1 = 0$ e $\vec{r}' = \ell_1\vec{a}_1 = \ell_1 a\,\hat{\imath}$

Estrutura cristalina com 2 átomos/célula (base atômica: ● ●)



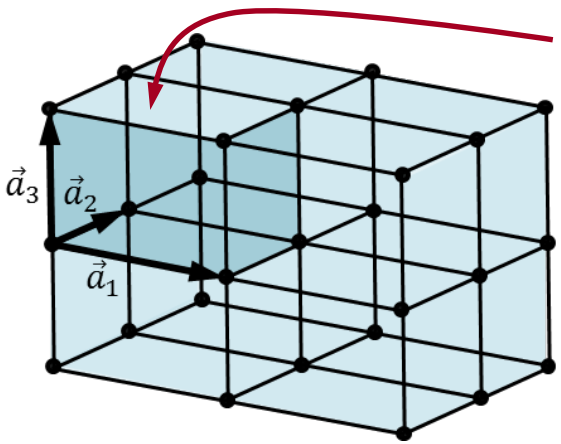
● $\vec{r}_1 = 0$ e $\vec{r}' = \ell_1\vec{a}_1 = \ell_1 a\,\hat{\imath}$

● $\vec{r}_2 = x_1\hat{\imath}$ e $\vec{r}'' = \ell_1 a\,\hat{\imath} + x_1 a\,\hat{\imath}$

Estrutura Cristalina

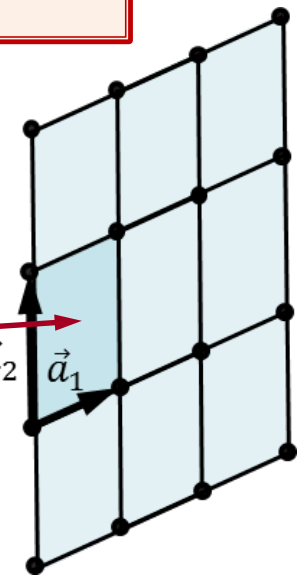
A definição dos vetores primitivos de translação $\{\vec{a}_i\}$ garante que não existe nenhuma célula com volume (área) menor que o definido por estes vetores que poderia servir como bloco elementar para a construção da rede. Em três (duas) dimensões os vetores de translação primitivos formam um paralelepípedo (paralelograma), chamado de **célula primitiva**. Uma translação da rede é definida como uma operação que desloca o paralelepípedo (paralelograma) paralelamente a si mesmo, através dos vetores de translação da rede, preenchendo todo o espaço:

$$\left.\begin{aligned} 2D \Rightarrow\ \vec{\ell} &= \ell_1\vec{a}_1 + \ell_2\vec{a}_2 \\ 3D \Rightarrow\ \vec{\ell} &= \ell_1\vec{a}_1 + \ell_2\vec{a}_2 + \ell_3\vec{a}_3 \end{aligned}\right\} \ell_1, \ell_2, \ell_3 = \text{nºs inteiros}$$



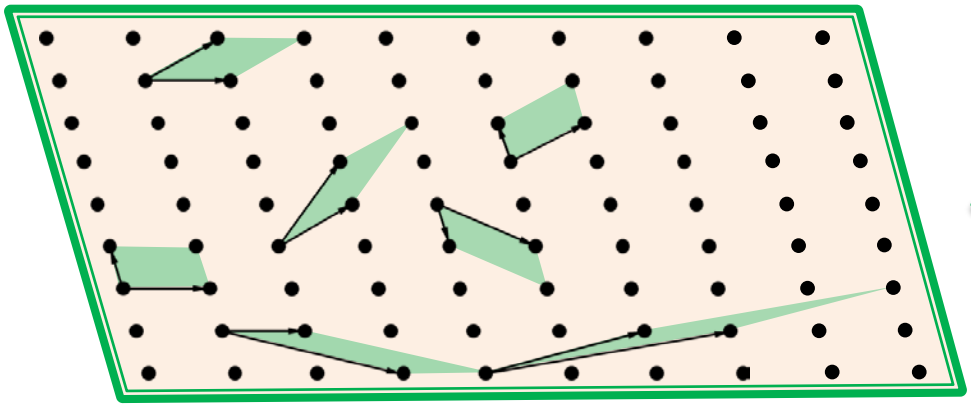
O volume da célula primitiva é definido pelos vetores primitivos e vale $V = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3|$

A área da célula primitiva é definida pelos vetores primitivos e vale $A = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$



Estrutura Cristalina

Existem várias maneiras de se escolher os vetores primitivos e, portanto, a célula primitiva. Entretanto, para todas as escolhas, o volume (a área) deve ser o(a) menor possível e a densidade será de um ponto da rede por célula primitiva. Vamos supor uma rede bidimensional e escolher vetores primitivos para definir a **célula primitiva**. Existem diferentes possíveis escolhas de pares de vetores primitivos para descrever a rede bidimensional, mas todas elas devem definir uma área que é a menor possível, de modo que as operações de translação $\vec{\ell} = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2$ preencham todo o plano.

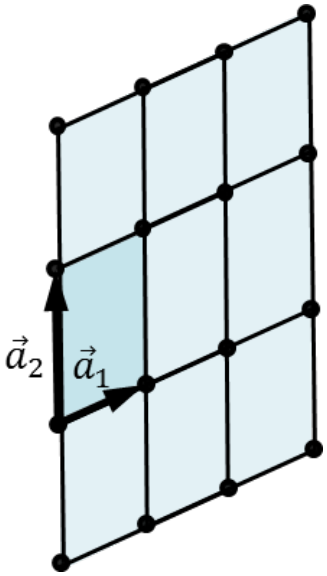


Essas escolhas levam à uma mesma área primitiva A

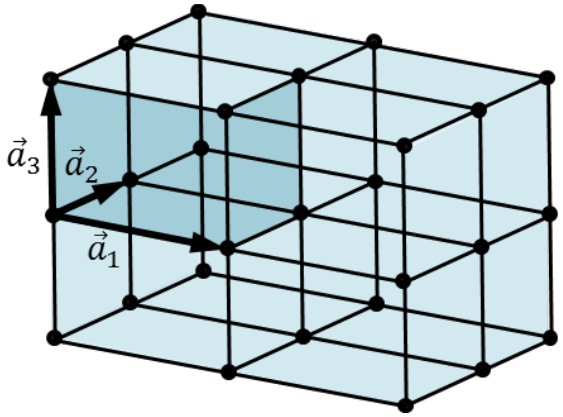
A **base primitiva**, associada à **célula primitiva**, deve conter o menor número possível de átomos, ou seja, nenhuma base pode conter um número de átomos menor do que o número de átomos contido na base primitiva

Estrutura Cristalina

Contando os pontos da rede: Em duas dimensões, a célula primitiva é um paralelogramo e cada uma das células primitivas que podemos obter contém 4 vértices e cada vértice é compartilhado com 4 células primitivas vizinhas. Portanto, o número de pontos da rede na célula primitiva é $1/4 \times 4 = 1$.

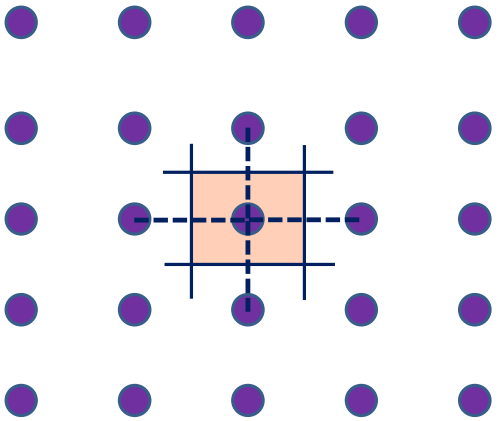


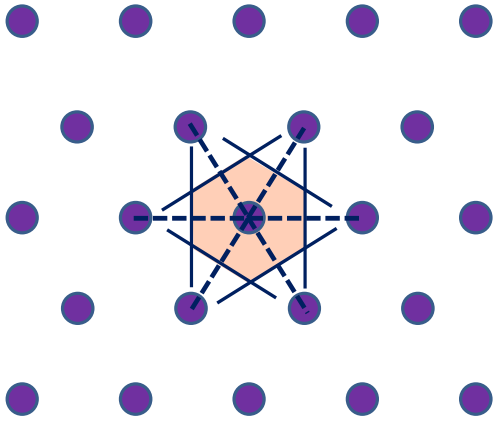
Contando os pontos da rede: Em três dimensões, a célula primitiva é um paralelepípedo que contém 8 vértices e cada vértice é compartilhado com 8 células primitivas vizinhas. Portanto, o número de pontos da rede na célula primitiva é $1/8 \times 8 = 1$.



Estrutura Cristalina

Célula de Wigner-Seitz: Outra maneira de escolher uma célula primitiva. Construção: linhas perperdiculares (rede bidimensional) ou planos perpendiculares (rede tridimensional), passando no ponto médio dos segmentos de reta que unem um dos pontos da rede aos pontos primeiros vizinhos na rede. Com isso delimita-se uma área geométrica plana ou um volume poliédrico. O volume (área) obtido(a) com esta construção é mínimo(a) e a repetição desta figura geométrica, no espaço, compõe a rede.





Estrutura Cristalina

Tipos de Redes

As redes matemáticas definidas pelos vetores

$$\left.\begin{array}{l} 2\mathrm{D} \Rightarrow \vec{\ell} = \ell_1\vec{a}_1 + \ell_2\vec{a}_2 \\ 3\mathrm{D} \Rightarrow \vec{\ell} = \ell_1\vec{a}_1 + \ell_2\vec{a}_2 + \ell_3\vec{a}_3 \end{array}\right\} \ell_1, \ell_2, \ell_3 = \text{nºs inteiros}$$

são chamadas **Redes de Bravais**.

Além das operações de simetria de translação, que transformam as redes nelas mesmas, existem também operações de simetria pontuais, as quais compreendem rotações, inversões e reflexões. Em torno de certos pontos especiais, no interior da célula primitiva, é possível a aplicação de operações de simetria pontuais que transformam a rede de pontos nela mesma. Examinando os possíveis ângulos de rotação entre os vetores primitivos de uma célula primitiva e obrigando que essa simetria rotacional esteja associada com a simetria translacional da rede, podemos obter as possíveis rotações que são compatíveis com as translações e passíveis, portanto, de pertencer às redes cristalinas.

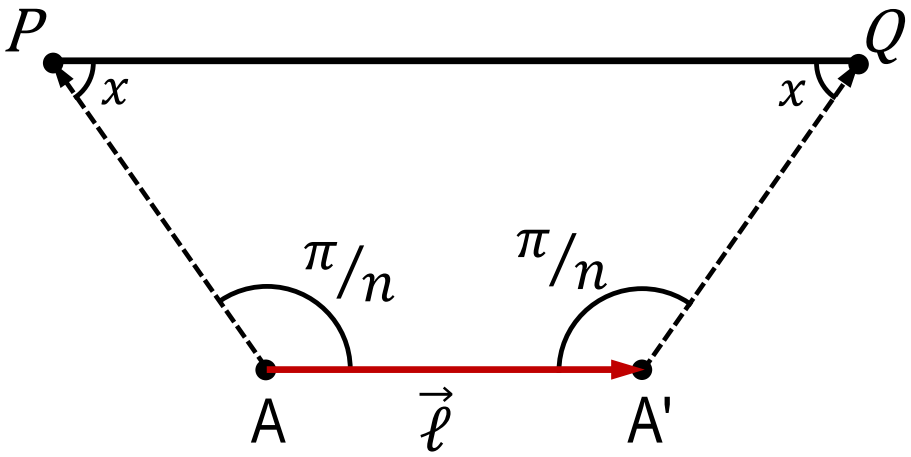
Estrutura Cristalina

Tipos de Redes

Sejam:

A e $A' \Rightarrow$ pontos da rede separados por um vetor de translação $\vec{\ell}$ $\left(\left|\vec{\ell}\right| = \ell\right)$

R e $R^{-1} \Rightarrow$ rotações do vetor $\vec{\ell}$ de um ângulo $\frac{\pi}{n}$ ao redor de A e A', levando aos pontos da rede P e Q $\Longrightarrow \overline{PQ} = m\ell, m =$ número inteiro



$$\sum \measuredangle = 2\pi = 2x + 2\left(\frac{\pi}{n}\right) \Longrightarrow \boxed{x = \pi - \frac{\pi}{n}}$$

Estrutura Cristalina

Tipos de Redes

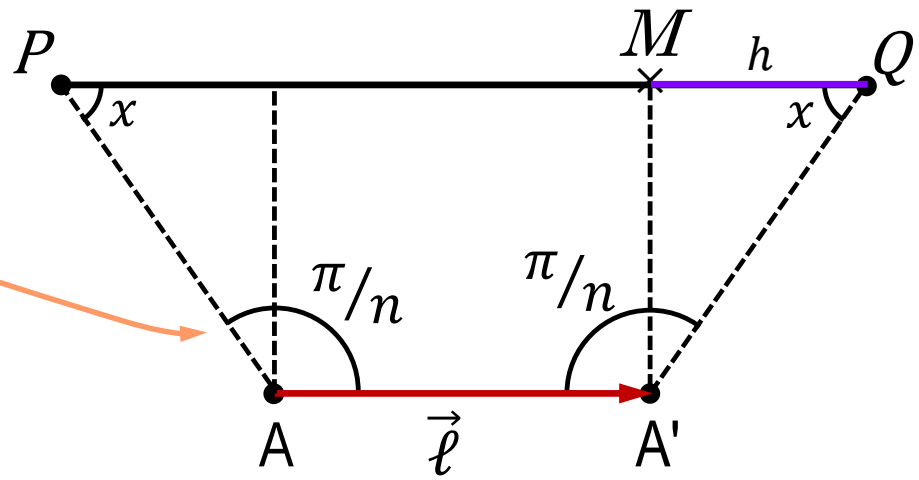
$$\overline{PQ} - \overline{AA'} = m\ell - \ell = 2h \rightarrow \boxed{h = \frac{\ell(m-1)}{2}}$$

$$\blacktriangle MQA' \rightarrow \cos x = \frac{h}{\ell} = \frac{(m-1)}{2} = \cos\left(\pi - \frac{\pi}{n}\right) = -\cos\left(\frac{\pi}{n}\right) \Rightarrow \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) = \frac{(1-m)}{2}$$

$$-1 \leq \frac{(1-m)}{2} \leq 1 \Rightarrow m = \{-1,0,1,2,3\} \therefore \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) = 1, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, -1 \Rightarrow$$

$$\frac{\pi}{n} = \frac{2\pi}{1}, \frac{2\pi}{6}, \frac{2\pi}{4}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{2}$$

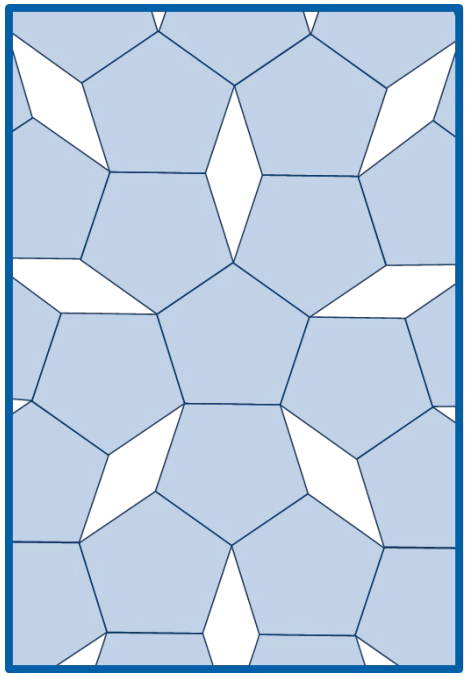
$\Rightarrow$ só rotações de $2\pi/n$ com $n = 1,2,3,4,6$ são compatíveis com as operações de translação da rede.



Estrutura Cristalina

Tipos de Redes

Da análise das possíveis operações pontuais, chegamos à conclusão que só rotações de $2\pi, 2\pi/2, 2\pi/3, 2\pi/4\ e\ 2\pi/6$ são compatíveis com as operações de translação da rede ($2\pi/n, n = 1,2,3,4,6$). Elas dão origem a figuras geométricas com simetrias de 3ª ordem (triângulos), 4ª ordem (quadrados e retângulos) e de 6ª ordem (hexágonos). Simetrias de 5ª e 7ª ordens não podem ser combinadas com a periodicidade translacional da rede.



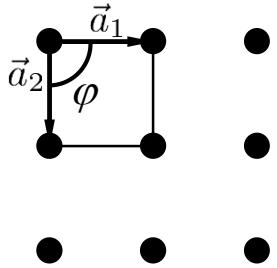
Um eixo de simetria de 5ª ordem não pode existir em uma rede porque não é possível preencher todo o espaço da rede mediante uma arrumação contínua de pentágonos

Estrutura Cristalina

Redes de Bravais em duas dimensões

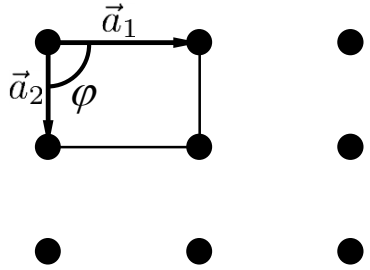
Existem cinco tipos de redes de Bravais bidimensionais: quadrada, retangular, hexagonal, retangular centrada e oblíqua.

Quadrada



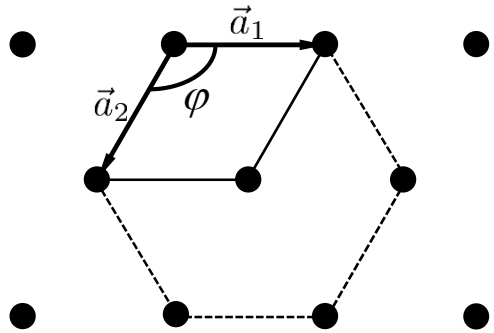
$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$$
$$\varphi = 90^\circ$$

Retangular



$$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$$
$$\varphi = 90^\circ$$

Hexagonal

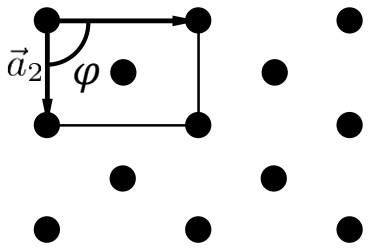


$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$$
$$\varphi = 120^\circ$$

Estrutura Cristalina

Redes de Bravais em duas dimensões

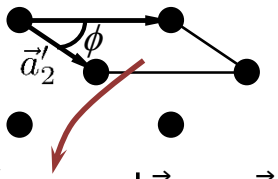
Retangular Centrada *



$$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$$
$$\varphi = 90°$$

esta rede bidimensional não é uma célula primitiva. No entanto, ela é assim classificada pois possui uma relação mais óbvia com elementos de simetria e com os eixos cartesianos. Ela contém 4 vértices e cada vértice é compartilhado com 4 células primitivas vizinhas, além do ponto central. Portanto, o número de pontos da rede na célula é 1/4 x 4 + 1 = 2 ∴ convencional (retangular) ≠ primitiva (paralelogramo com metade da área do retângulo).

Primitiva

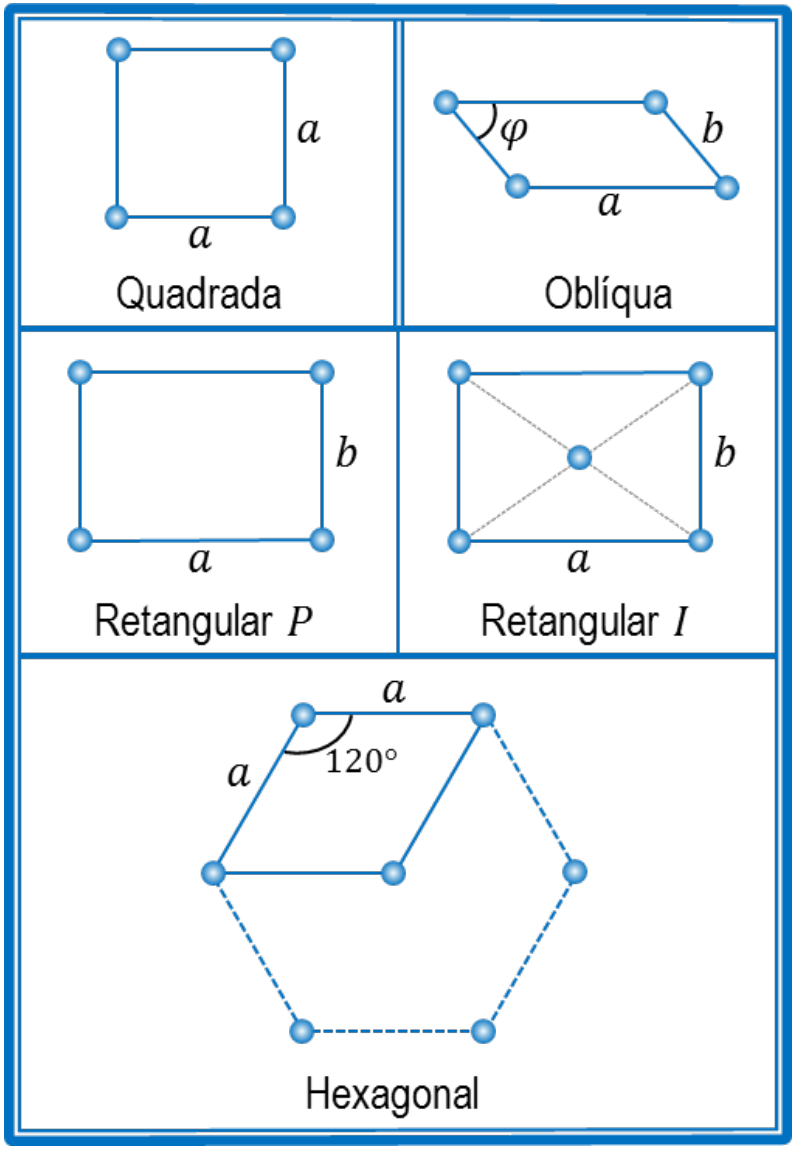


$$\text{Área} = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2'| = \frac{1}{2}|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$$

Na categoria de ***rede oblíqua*** existe um número ilimitado de redes de Bravais, pois não existe nenhuma restrição sobre os comprimentos a ($|\vec{a}_1|$) e b ($|\vec{a}_2|$) dos vetores de translação da rede, ou sobre os ângulos φ entre estes vetores. Elas são invariantes somente por rotações de π e de 2π em torno de qualquer ponto da rede ($|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ e $\varphi \neq 90°$ e $120°$).

Estrutura Cristalina

Redes de Bravais em duas dimensões



Lucy V. C. Assali

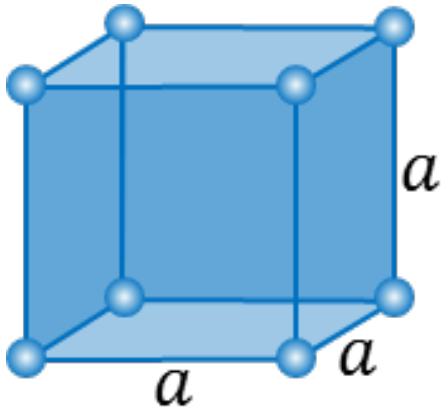
Redes de Bravais em três dimensões

Sistema Cristalino Cúbico (3)

Relação axial: $a = b = c$

Ângulos interaxiais: $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Geometria da Célula:



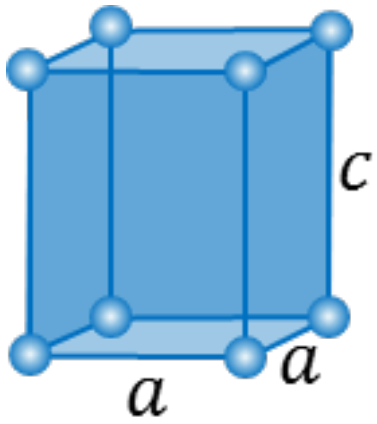
Redes de Bravais em três dimensões

Sistema Cristalino Tetragonal (2)

Relação axial: $a = b \neq c$

Ângulos interaxiais: $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Geometria da Célula:



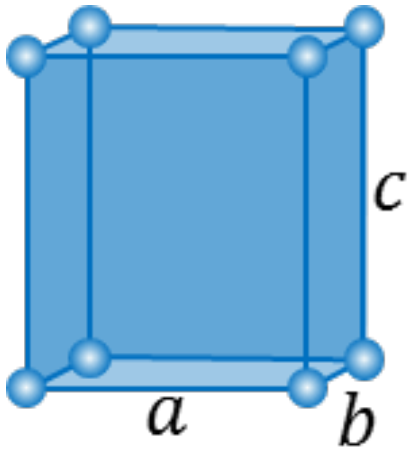
Redes de Bravais em três dimensões

Sistema Cristalino Ortorrômbico (4)

Relação axial: $a \neq b \neq c$

Ângulos interaxiais: $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Geometria da Célula:



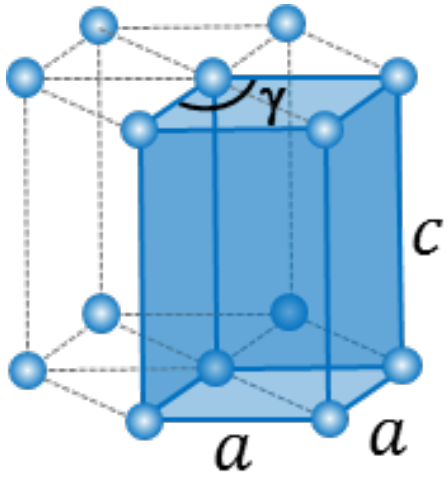
Redes de Bravais em três dimensões

Sistema Cristalino Hexagonal (1)

Relação axial: $a = b \neq c$

Ângulos interaxiais: $\alpha = \beta = 90°,\ \gamma = 120°$

Geometria da Célula:



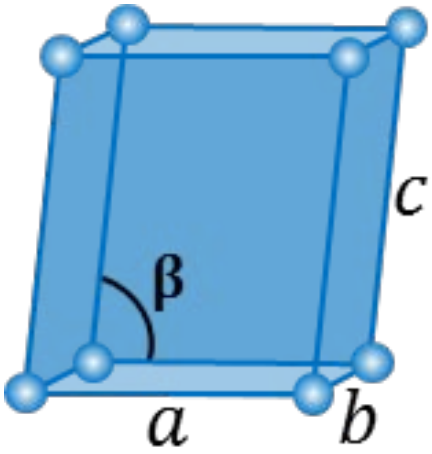
Redes de Bravais em três dimensões

Sistema Cristalino Monoclínico (2)

Relação axial: $a \neq b \neq c$

Ângulos interaxiais: $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$

Geometria da Célula:



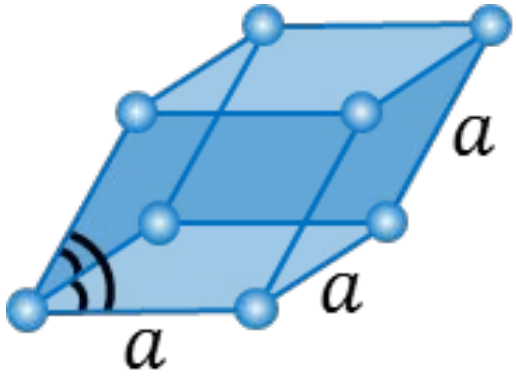
Redes de Bravais em três dimensões

Sistema Cristalino Trigonal (Romboedral) (1)

Relação axial: $a = b = c$

Ângulos interaxiais: $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$

Geometria da Célula:



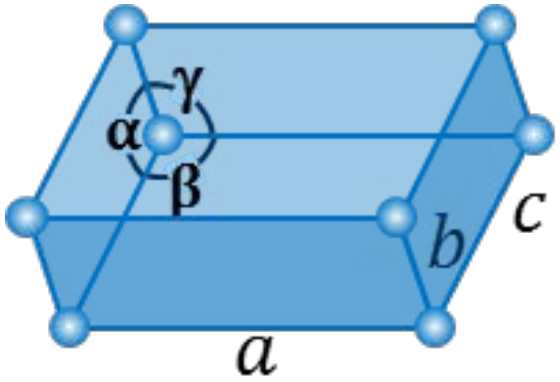
Redes de Bravais em três dimensões

Sistema Cristalino Triclínico (1)

Relação axial: $a \neq b \neq c$

Ângulos interaxiais: $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$

Geometria da Célula:



Estrutura Cristalina

Redes de Bravais em três dimensões: nomenclatura

No tipo mais simples de rede, ou primitiva (P), a rede de pontos tem apenas coordenadas inteiras, ou seja, os pontos estão localizados apenas nos vértices da célula primitiva: $(0, 0, 0)$ e todas as translações equivalentes. Em algumas situações, a fim de adequadamente refletir a simetria de todo o interior do cristal, uma unidade maior de célula deve ser selecionada, com um ponto adicional no seu centro (I- innenzentriert, do alemão, que significa corpo centrado), ou com um par de pontos em faces opostas (C- end-centered), ou com um ponto extra em cada face (F- face-centered). A nomenclatura das redes e as coordenadas dos pontos extras são:

$$P \Longrightarrow 0, 0, 0 \Longrightarrow \text{formam redes primitivas}$$

$$I \Longrightarrow 0,0,0 \text{ e } ½, ½, ½ \Longrightarrow \text{formam redes duplicadas}$$

$$C \Longrightarrow 0,0,0 \text{ e } ½, ½, 0 \Longrightarrow \text{formam redes duplicadas}$$

$$F \Longrightarrow 0,0,0;\ ½, ½, 0; ½, 0, ½; 0, ½, ½ \Longrightarrow \text{formam redes quadruplicadas}$$

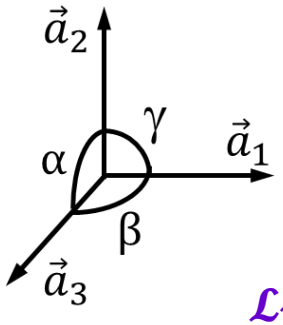
7 sistemas cristalinos e 14 tipos de redes de Bravais em três dimensões

Sistema Cristalino	Número de redes	Símbolo da rede	Relação Axial	Ângulos Interaxiais
Cúbico	**3**	P, I, F	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tetragonal	**2**	$P, I,$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Ortorrômbico	**4**	P, C, I, F	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Hexagonal	**1**	P	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°,\ \gamma = 120°$
Monoclínico	**2**	P, C	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$
Trigonal (Romboedral)	**1**	R	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
Triclínico	**1**	P	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$

$|\vec{a}_1| = a,\ |\vec{a}_2| = b$ e $|\vec{a}_3| = c$

As relações entre os vetores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ e os ângulos α, β e γ são:

$\measuredangle a, b = \gamma,\quad \measuredangle a, c = \beta$ e $\measuredangle b, c = \alpha$



Lucy V. C. Assali