Ideias e Conceitos Iniciais

CF086 - Introdução a Física do Estado Sólido 1

Introdução

- O estudo de matéria condensada investiga propriedades de sólidos em geral. Tais propriedades emergem por causa do comportamento coletivo de um número grande de partículas ($N \sim 10^{23}$), quando sujeitos a processos com energias menores ou em torno de 1 eV, em escalas de distância em torno ou maiores que 1 Å.
- Num sólido, algum tipo de quebra de simetria (translacional, rotacional, etc.) ocorreu, quando comparado a um líquido. Essa quebra é o que faz um sólido ser *sólido*.

Introdução

- O grau de quebra de simetria pode ser usado para classificar sólidos em cristalinos, quase-cristais, cristais líquidos e amorfos.
- De forma geral, quanto maior a quebra de simetria, mais cristalino é o sólido. Assim, reduzir simetrias significa aumentar cristalinidade.
- Com isso, sólidos amorfos têm mais simetrias, e menos ordem, que sólidos cristalinos, o que não implica em ausência de ordem para amorfos.

Introdução

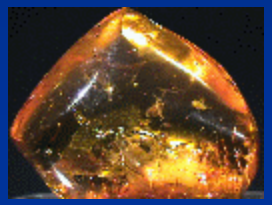
- Sólidos cristalinos têm ordem de longo alcance, por terem unidades estruturais que se repetem por distâncias apreciáveis, originando invariância de translação em certas direções.
- Sólidos amorfos têm ordem de curto alcance (~ 5 Å), e, eventualmente, de médio alcance. O grau de simetria é maior para amorfos do que para cristais.
- Quem determina as propriedades dos materiais amorfos é a ordem de curto alcance.

Introdução

- O estudo dessas propriedades é mais complicado que no caso cristalino, pois a falta de uma unidade repetitiva não permite algumas simplificações que podem ser feitas no caso cristalino.
- Por causa disso, vamos focar no estudo de sólidos cristalinos e, se houver tempo, discutiremos materiais amorfos no final do curso.

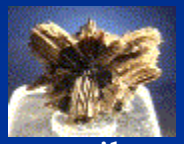
Alguns Cristais e Minerais

- http://www.bestcrystals.com/crystals2.html
- http://www.galleries.com/minerals


âmbar

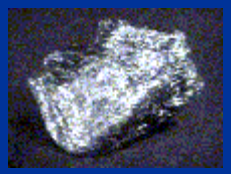

ametista


anatase


rutilo


apatita

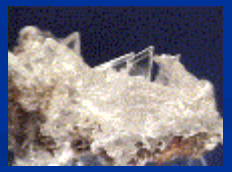


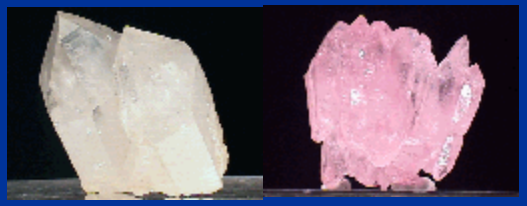

grafite


diamante

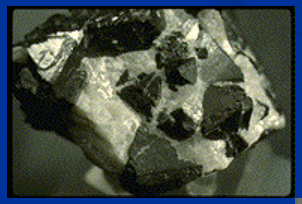

galena

gipsita




quartzo


talco


magnetita


bismuto

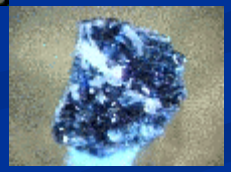

natrolita


gelo


pirita


borax


rubi


lazulita


estibilita

Breve Histórico

- Mineralogistas descobrem que as direções das faces dos cristais tem relação com números inteiros
  - cristais são formados por arranjos periódicos de elementos
    - *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, R. J. Haüy, Paris, 1784
    - *Traité de cristalographie*, Paris, 1801
- Simetrias existentes nos cristais
  - Redes de Bravais
    - 14 tipos de redes tridimensionais para os sistemas cristalinos, A. Bravais, 1845

Breve Histórico

- Descoberta dos raios-x
  - Röntgen, 1895
    - Utilizados em radiografias humanas e de outros objetos, para estudo do interior dos mesmos.

- Teoria elementar da difração, e primeiros experimentos com difração em cristais
  - *Interference effects with Röntgen rays*, apresentado à Bavarian Academy of Sciences – Munique, 1912.
    - Von Laue: formalização de uma teoria elementar de difração, baseada nas propriedades geométricas da rede real e da rede recíproca.
    - Friedrich e Knipping: primeiras experiências de difração de raios-x por cristais.

Breve Histórico

- Formalização alternativa para a difração:
  - W. H. Bragg e W. L. Bragg, 1913.
    - Teoria de difração considerando planos cristalinos e “reflexão” especular pelos planos.
    - Lei de Bragg.

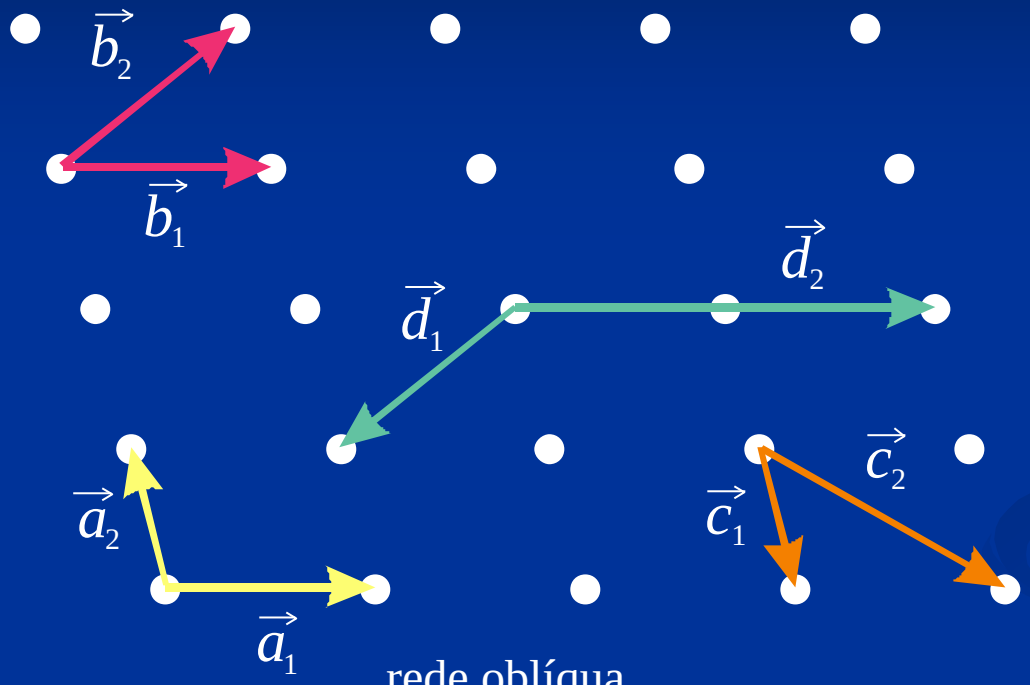
Redes de Bravais

- Redes de Bravais: conjunto de pontos do espaço que respeitam duas definições:
  1. Conjunto (infinito) de pontos do espaço com uma disposição tal que parece sempre a mesma quando vista de qualquer dos pontos do espaço.
  2. Conjunto de pontos do espaço cujos vetores posição a partir de uma origem qualquer situada num dos pontos são dados por

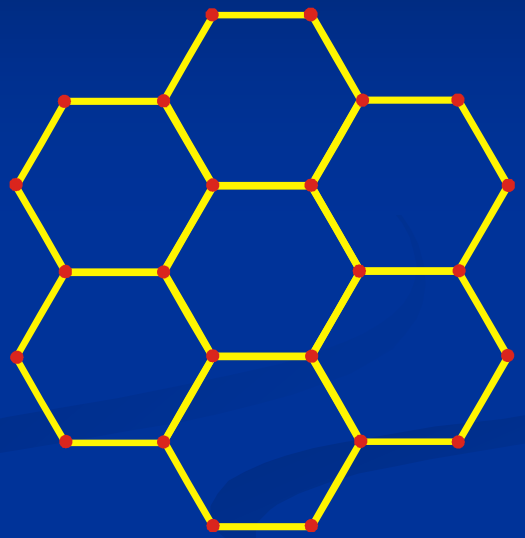
$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

onde n_1, n_2 e n_3 são inteiros e $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ são três vetores não coplanares, chamados de vetores primitivos.

Redes de Bravais



rede oblíqua



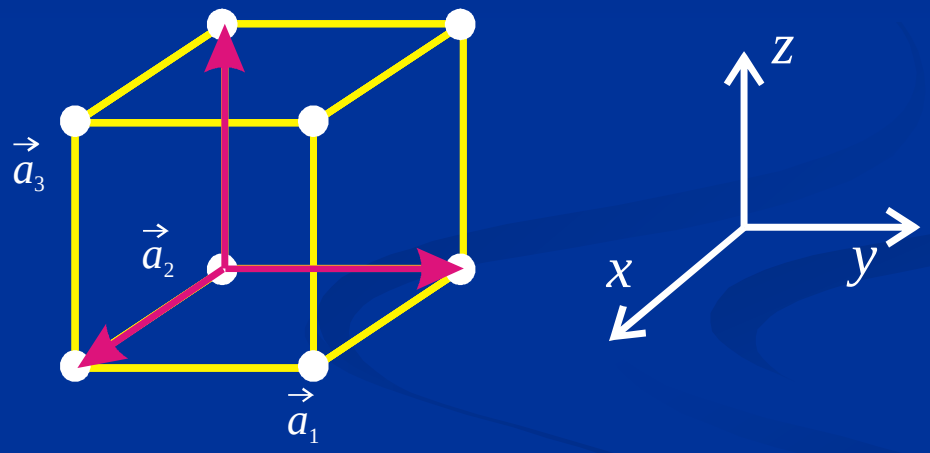
rede favo de mel
não é rede de Bravais!
Por que?

É importante notar que mais de um conjunto de vetores primitivos é possível.

Redes de Bravais

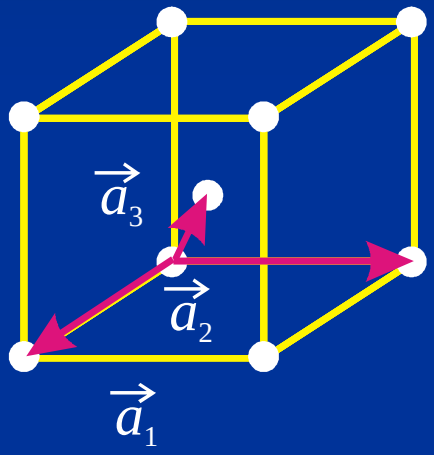
- Exemplos de redes de Bravais
  - Rede cúbica simples (SC – *simple cubic*).
  - Ex.: α-Po.

$$\vec{a}_1 = a\,\hat{\mathrm{x}}$$
$$\vec{a}_2 = a\,\hat{\mathrm{y}}$$
$$\vec{a}_3 = a\,\hat{\mathrm{z}}$$

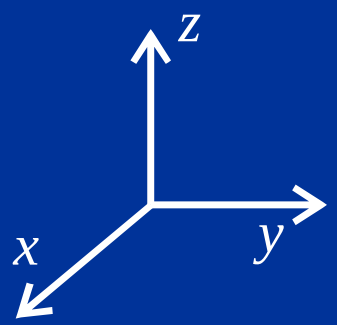


Redes de Bravais

- Rede cúbica de corpo centrado (BCC – *body centered cubic*).
- Ex.: Ba, Cr, Cs, Fe, K, Li, Mo, Na, Nb, Rb, Ta, V, W.

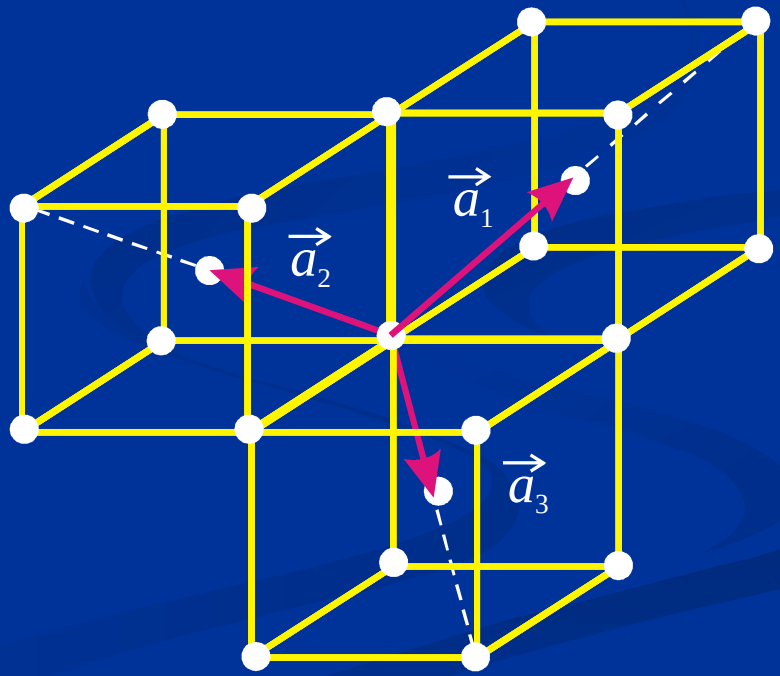


$$\vec{a}_1 = a\,\hat{x}$$
$$\vec{a}_2 = a\,\hat{y}$$
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$



Forma simétrica:

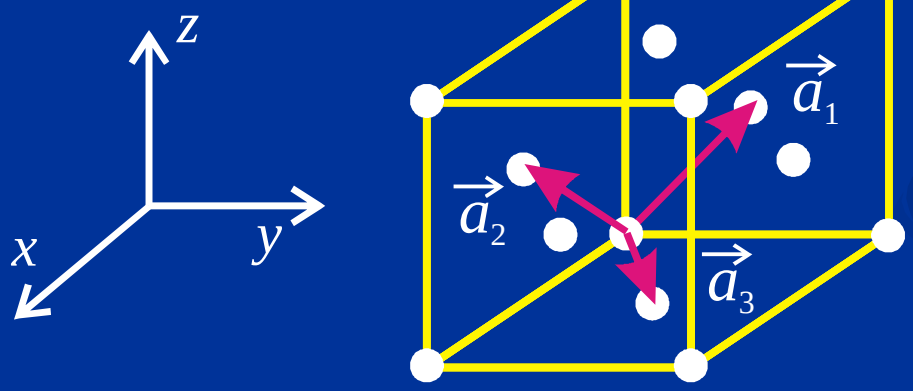
$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$$
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$$
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$



voltar NaCl

Redes de Bravais

- Rede cúbica de face centrada (FCC – *face centered cubic*).
- Ex.: Ar, Ag, Al, Au, Ca, Ce, Cu, Ir, Kr, La, Ne, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rh, Sc, Sr, Th, Xe



Forma simétrica:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$$

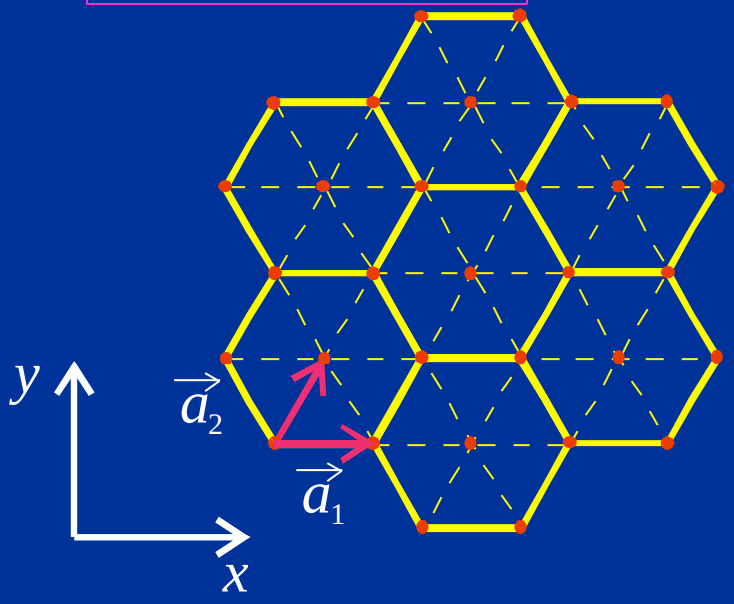
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$$

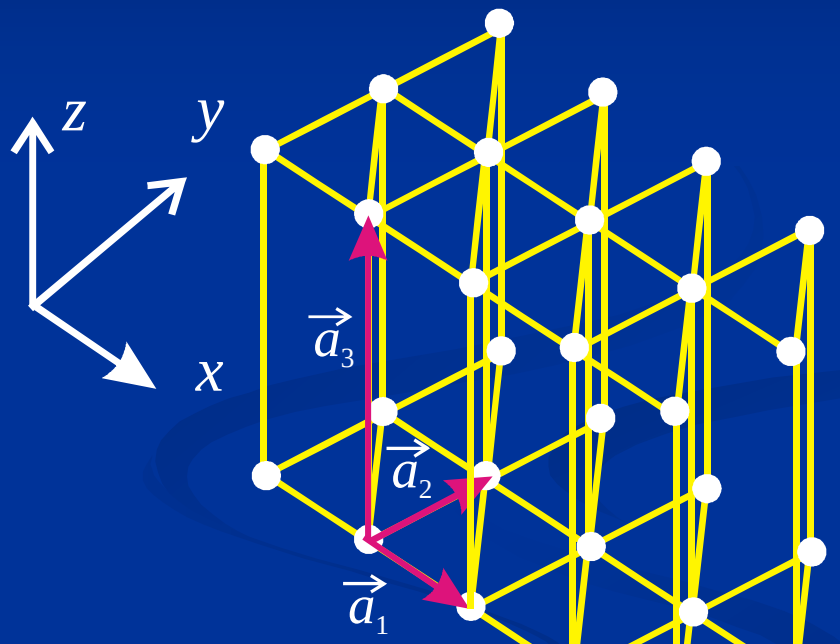
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$$

Redes de Bravais

- Rede hexagonal simples (SH – *simple hexagonal*).
- Ex.: Am, Nd, Pr

rede triangular plana

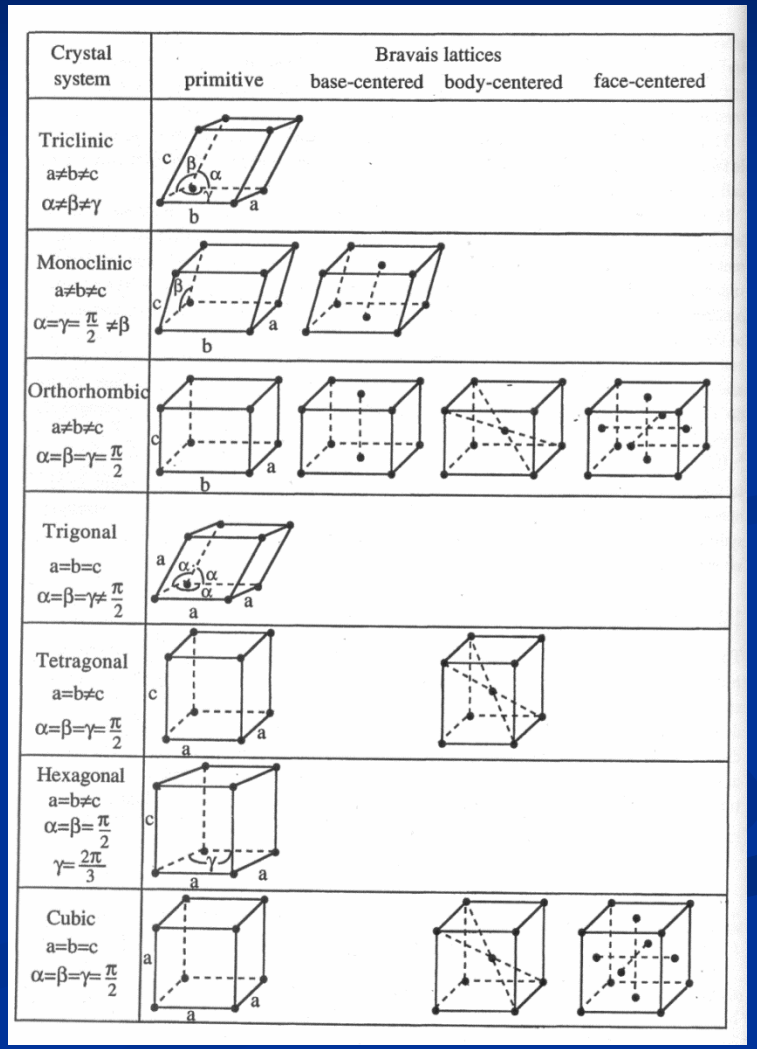




$$\vec{a}_1 = a\,\hat{x}$$
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\,(\hat{x} + \sqrt{3}\,\hat{y})$$
$$\vec{a}_3 = c\,\hat{z}$$

Redes de Bravais

- Ao total, são 14 redes de Bravais em 3D.
- Os parâmetros a, b e c são chamados parâmetros de rede.
- Os vetores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ não necessariamente formam um sistema ortogonal.
- Os vizinhos de um dado ponto de rede se distribuem em camadas. Na primeira camada estão os vizinhos mais próximos, também chamados de primeiros-vizinhos. Em seguida vêm os segundos-vizinhos. O número de vizinhos define o número de coordenação de cada camada.



Célula Primitiva

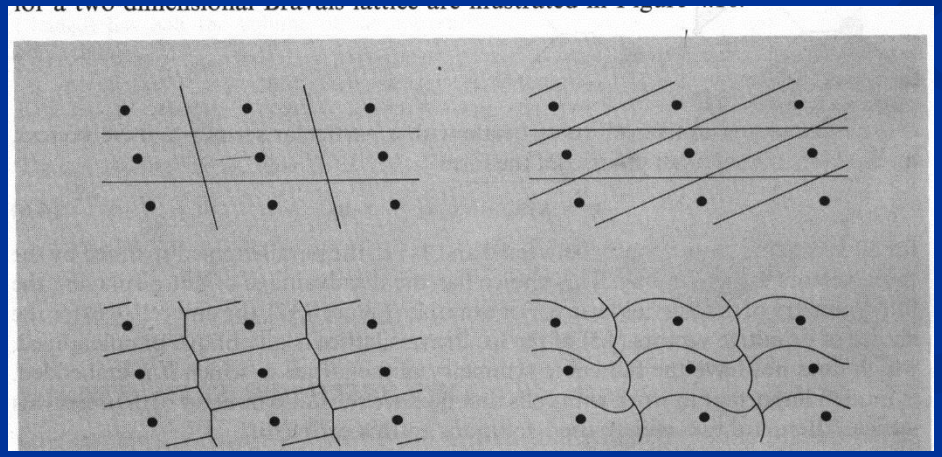
- O paralelepípedo formado pelos vetores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ é chamado de célula primitiva. Seu volume (volume primitivo) vale

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

- Uma célula primitiva é também uma célula unitária, ou seja, contém apenas um ponto da rede de Bravais.
- Ex.: quadro.

Célula Primitiva

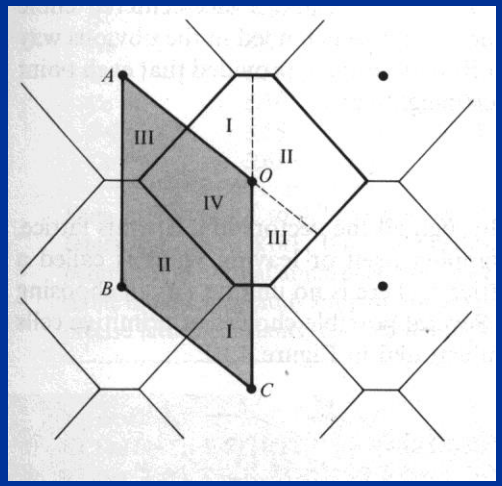
- Propriedades da célula unitária primitiva ou célula primitiva:
  - Volume do espaço que, quando transladado utilizando os vetores da rede de Bravais, preenche todo o espaço sem deixar buracos.
  - Contém apenas um (1) ponto de rede.
  - A célula unitária não é única.



Rede oblíqua e possíveis células unitárias, com apenas um ponto de rede

Célula Primitiva

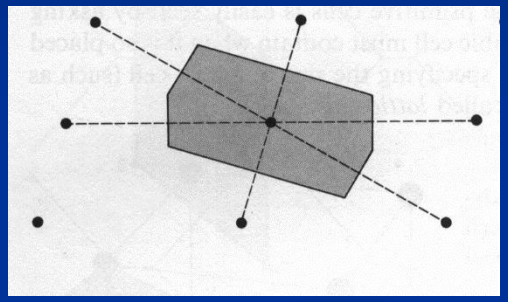
- Duas células unitárias podem sempre serem convertidas uma na outra.



- Nem sempre uma dada célula primitiva mostra claramente a simetria da rede que ela representa:
  - Algumas células primitivas são melhores que outras!

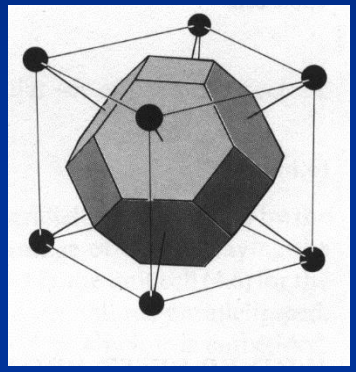
Célula Primitiva de Wigner-Seitz

- Célula primitiva de Wigner-Seitz (W-S)
  - Respeita a simetria da rede de Bravais.
  - Contém um ponto de rede.

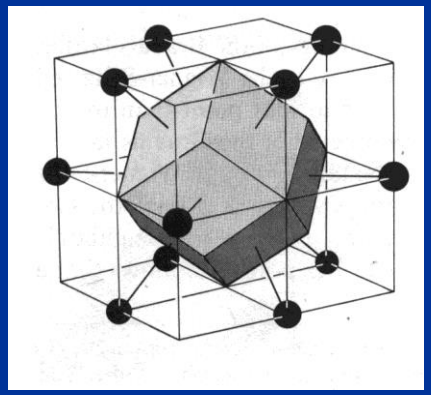


- Construção da célula W-S:
  1) Considere um dado ponto da rede.
  2) Trace retas partindo desse ponto de rede até seus vizinhos.
  3) Trace planos perpendiculares a essas retas que passam a meia distância entre os pontos (bissectam as retas).
  4) A célula é o menor volume fechado definido por esses planos.

Célula Primitiva de Wigner-Seitz



Célula W-S para BCC (octaedro truncado)
Faces hexagonais bissectam as diagonais
Faces quadradas bissectam as retas que unem os pontos centrais de duas células adjacentes



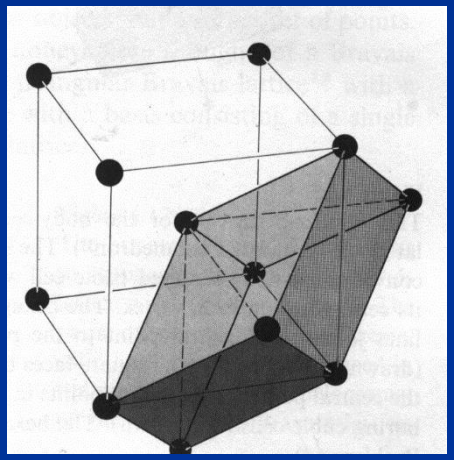
Célula W-S para FCC (dodecaedro rômbico)
Faces congruentes (12) bissectam as retas que unem os pontos em mais de uma célula

Célula Convencional

- Célula convencional
  - Acompanha a simetria da rede de Bravais, facilitando a visualização das simetrias da rede.
  - Pode conter mais de um ponto de rede.
  - Em geral é maior que a célula primitiva (em volume). Nunca é menor.

Célula Convencional

- Rede BCC



célula primitiva: sombreada (não favorece a simetria da rede).

célula convencional: cúbica (volume 2x maior).

número de coordenação: 8

ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)
Ba	5.02	Li	3.49 (78 K)	Ta	3.31
Cr	2.88	Mo	3.15	Tl	3.88
Cs	6.05 (78 K)	Na	4.23 (5 K)	V	3.02
Fe	2.87	Nb	3.30	W	3.16
K	5.23 (5 K)	Rb	5.59 (5 K)		

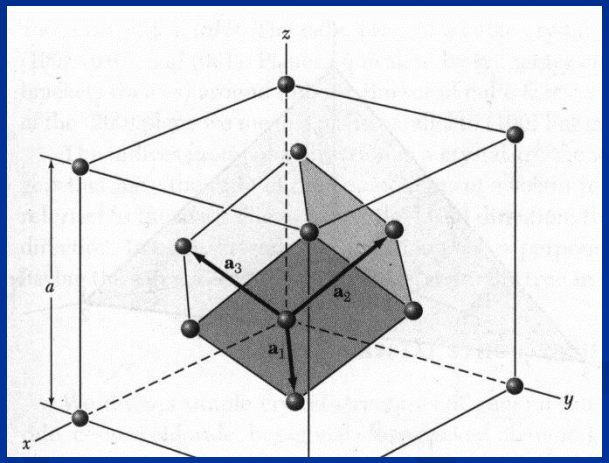
Célula Convencional

- Rede FCC

célula primitiva: sombreada (não favorece a simetria da rede).

célula convencional: cúbica (volume 4x maior) (ex. quadro).

número de coordenação: 12



ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)
Ar	5.26 (4.2 K)	Ir	3.84	Pt	3.92
Ag	4.09	Kr	5.72 (58 K)	δ-Pu	4.64
Al	4.05	La	5.30	Rh	3.80
Au	4.08	Ne	4.43 (4.2 K)	Sc	4.54
Ca	5.58	Ni	3.52	Sr	6.08
Ce	5.16	Pb	4.95	Th	5.08
β-Co	3.55	Pd	3.89	Xe (58 K)	6.20
Cu	3.61	Pr	5.16	Yb	5.49

Rede + Base = Cristal

- Rede: conjunto de pontos do espaço, associado aos vetores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.
- Base: conjunto de unidades (átomos, moléculas, pontos etc...) que serão colocados nos pontos de uma célula primitiva da rede. São especificados pelos vetores $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \ldots, \vec{d}_v$.
- Estrutura cristalina, ou cristal = rede + base (chamado de rede com uma base)
- Se há um único átomo na base, é possível escrever $\vec{d}_1 = 0$. Nesse caso, as posições de equilíbrio dos átomos ficam

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

Rede + Base = Cristal

- Se há mais de um elemento na base, as posições atômicas ficam

$$\begin{aligned}\vec{R}_n^{(1)} &= \vec{d}_1 + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \\ \vec{R}_n^{(2)} &= \vec{d}_2 + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \\ &\vdots \\ \vec{R}_n^{(\nu)} &= \vec{d}_\nu + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3\end{aligned}$$

- Nesse caso, a rede composta pode ser entendida como sendo formada por subredes, em número igual ao números de elementos da base.

Rede + Base = Cristal

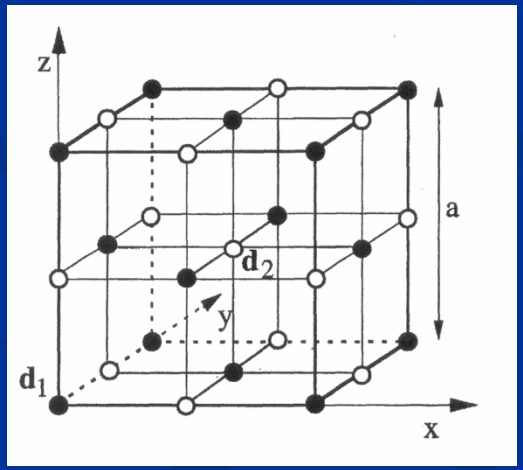
- Estrutura do NaCl
  - Duas redes FCC interpenetrantes, deslocadas por $\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$. Uma rede é formada por cátions (Na^+) e outra por ânions (Cl^-).
  - Estrutura do cristal:

vetores primitivos

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z})$$
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z}+\hat{x})$$
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y})$$

base

$$\vec{d}_1 = 0$$
$$\vec{d}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$$



  - Ex: NaCl (a = 5,63 Å), LiF (a = 4,02 Å).
  - LiCl, NaF, NaBr, KCl, KBr, AgCl, MgSe, CaO, AgBr, SrO. Ver FCC

Rede + Base = Cristal

- Estrutura do CsCl
  - Duas redes SC interpenetrantes, deslocadas por $\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$.
  - Há um átomo de Cs e um de Cl na base
  - Estrutura do cristal:

vetores primitivos

$\vec{a}_1 = a\,\hat{x}$

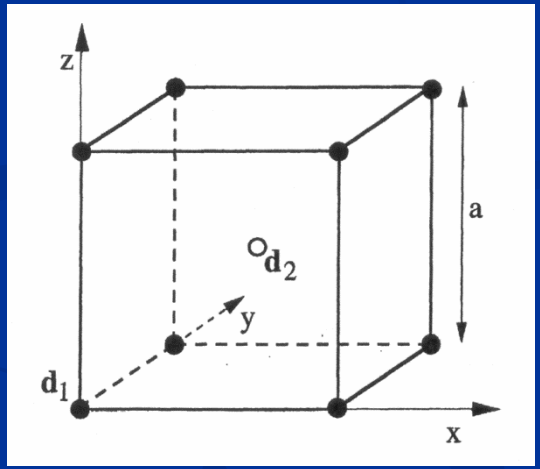
$\vec{a}_2 = a\,\hat{y}$

$\vec{a}_3 = a\,\hat{z}$

base

$\vec{d}_1 = 0$

$\vec{d}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$



  - Ex: CsCl (a = 4,12 Å), CuZn (a = 2,95 Å), TlBr (a = 3,97 Å), AgCd (a = 3,33 Å).

Rede + Base = Cristal

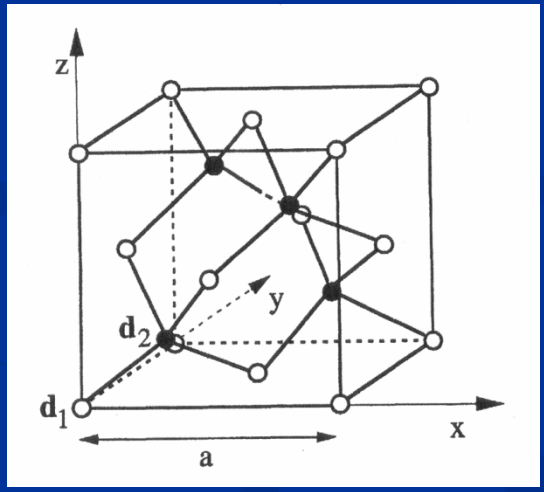
- Estrutura do diamante
  - Duas redes FCC interpenetrantes, deslocadas por $\frac{a}{4}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$.
  - Há dois átomos de C na base, um em cada subrede.
  - Estrutura do cristal:

vetores primitivos

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z})$$
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z}+\hat{x})$$
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y})$$

base

$$\vec{d}_1 = 0$$
$$\vec{d}_2 = \frac{a}{4}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$$



  - Ex: C (a = 3,57 Å, diamante), Ge (a = 5,65 Å), Si (a = 5,43 Å), α-Sn (a = 6,49 Å, estanho cinza).

Rede + Base = Cristal

- Estrutura da blenda de zinco (ZnS)
  - Igual ao diamante, mas com dois átomos ou íons na base.
  - Estrutura do cristal:

vetores primitivos

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$$

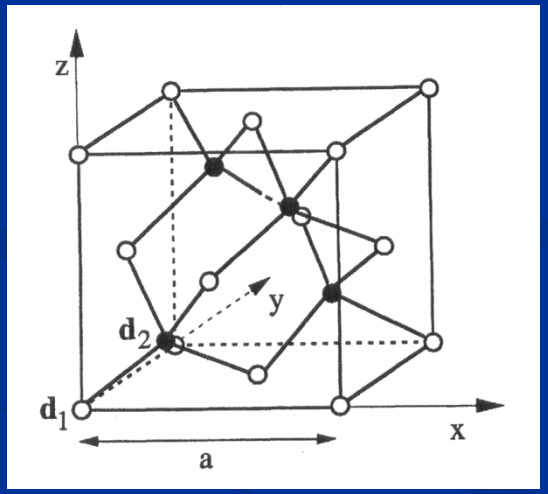
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$$

base

$$\vec{d}_1 = 0$$

$$\vec{d}_2 = \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$



  - Ex: ZnS (a = 5,41 Å), BN (a = 3,62 Å, cúbico), GaAs (a = 5,65 Å), InAs (a = 6,04 Å).

Rede + Base = Cristal

- Estrutura 2D do grafite
  - Rede favo de mel formada por duas subredes.
  - Há dois átomos de C na base, um em cada subrede.
  - Estrutura da rede:

vetores primitivos

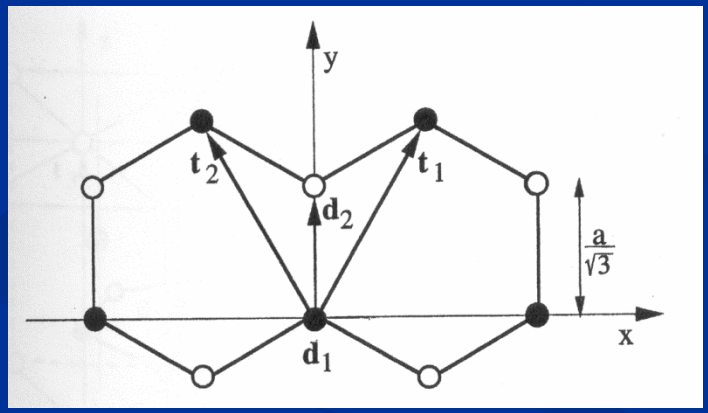
$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\left(\hat{x} + \sqrt{3}\,\hat{y}\right)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\left(-\hat{x} + \sqrt{3}\,\hat{y}\right)$$

base

$$\vec{d}_1 = 0$$

$$\vec{d}_2 = \frac{a}{\sqrt{3}}\hat{y}$$



  - Para o grafite, a = 2,46 Å. Substituir os átomos de C por B e N em cada subrede resulta no BN hexagonal (2D).

Rede + Base = Cristal

- Estrutura 3D do grafite
  - Camadas 2D consecutivas são giradas uma em relação à outra por $\frac{\pi}{3}$.
  - Estrutura do cristal:

vetores primitivos

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\left(\hat{x} + \sqrt{3}\,\hat{y}\right)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\left(-\hat{x} + \sqrt{3}\,\hat{y}\right)$$

$$\vec{a}_3 = c\,\hat{z}$$

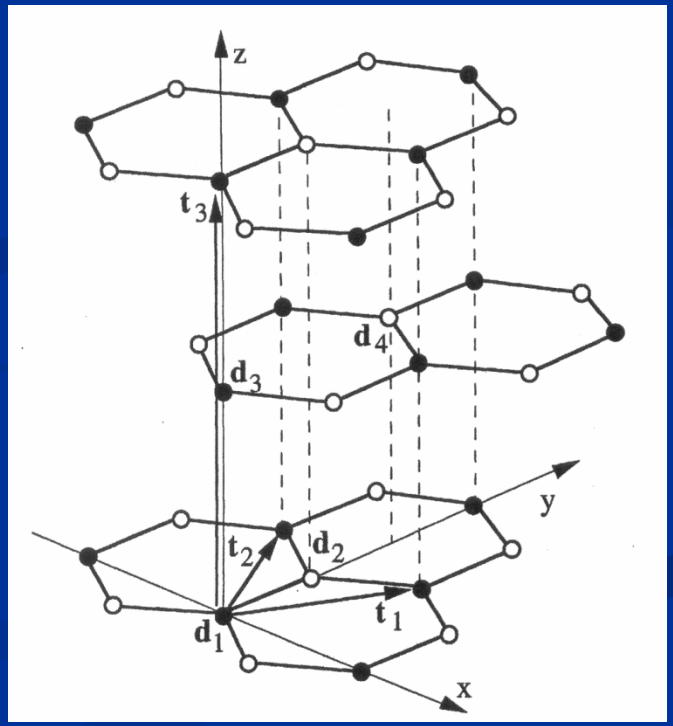
base

$$\vec{d}_1 = 0$$

$$\vec{d}_2 = \frac{a}{\sqrt{3}}\hat{y}$$

$$\vec{d}_3 = \frac{c}{2}\,\hat{z}$$

$$\vec{d}_4 = \frac{2a}{\sqrt{3}}\,\hat{y} + \frac{c}{2}\,\hat{z}$$



  - No grafite, c = 6,71 Å.

Rede + Base = Cristal

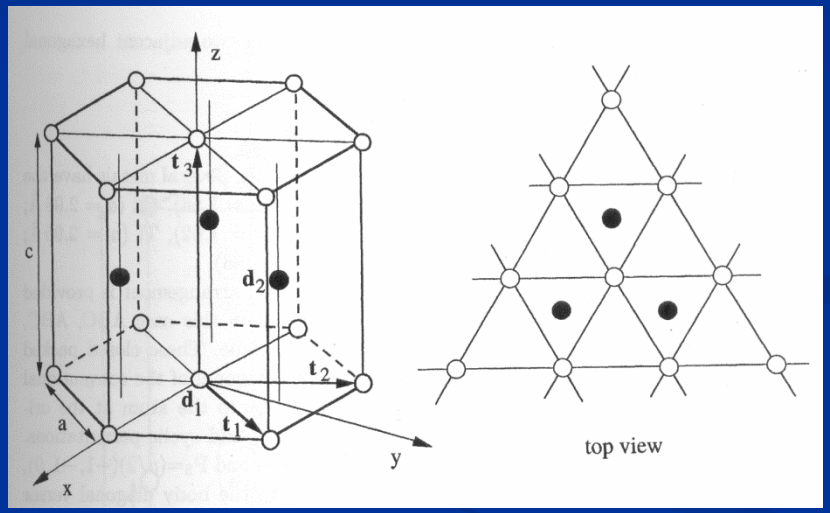
- Estrutura hexagonal compacta (HCP – *hexagonal close packed*)
  - Duas subredes hexagonais simples.
  - Estrutura do cristal:

vetores primitivos

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\left(\hat{x} + \sqrt{3}\,\hat{y}\right)$$
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\left(-\hat{x} + \sqrt{3}\,\hat{y}\right)$$
$$\vec{a}_3 = c\,\hat{z}$$

base

$$\vec{d}_1 = 0$$
$$\vec{d}_2 = \frac{a}{\sqrt{3}}\,\hat{y} + \frac{c}{2}\,\hat{z}$$

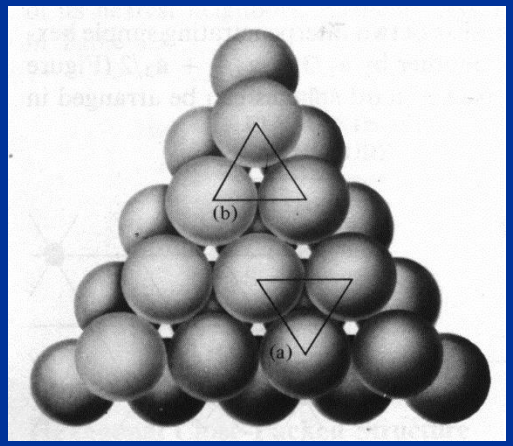


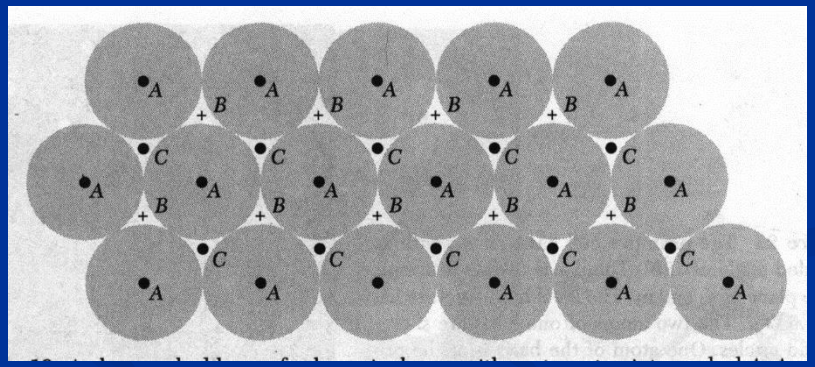
HCP ideal: $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1{,}633$

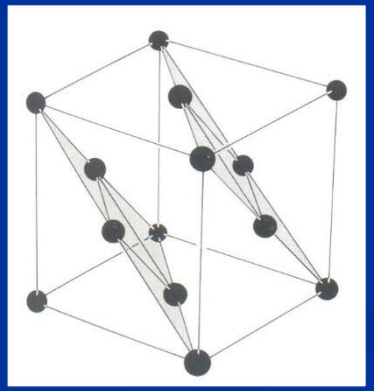
Ex.: Be (a = 2,29 Å, c = 3,58 Å),
Zn (a = 2,66 Å, c = 4,95 Å)

Rede + Base = Cristal

- Há outras estruturas que seguem empacotamento denso
  - Casos particulares: HCP (ABABAB) e FCC (ABCABCABC)







Rede + Base = Cristal

- Estrutura wurzita hexagonal
  - Duas subredes HCP, cada uma com um tipo de átomo
  - Estrutura do cristal:

vetores primitivos

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\left(\hat{x} + \sqrt{3}\,\hat{y}\right)$$

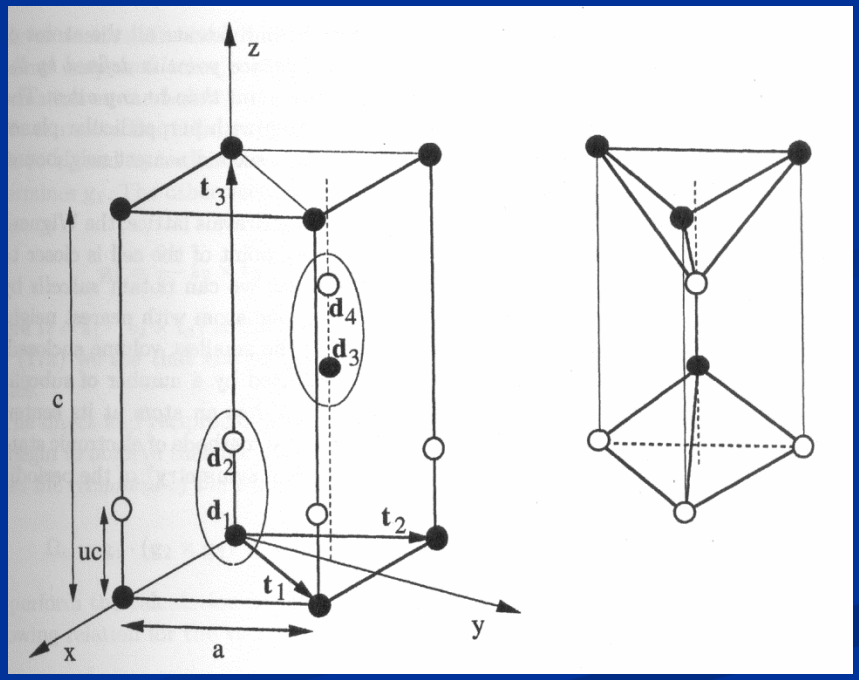
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\left(-\hat{x} + \sqrt{3}\,\hat{y}\right)$$

$$\vec{a}_3 = c\,\hat{z}$$

base

$$\vec{d}_1 = 0\,;\vec{d}_3 = \frac{a}{\sqrt{3}}\,\hat{y} + \frac{c}{2}\,\hat{z}$$

$$\vec{d}_2 = uc\,\hat{z}\,;\vec{d}_4 = \frac{a}{\sqrt{3}}\,\hat{y} + \left(\frac{c}{2} + uc\right)\hat{z}$$



Ex.: ZnS (a = 3,81 Å, c = 6,23 Å, wurzita), ZnO (a = 3,25 Å, c = 5,21 Å, zincita)

Rede + Base = Cristal

- Estrutura perovskita cúbica (para $BaTiO_3$, a = 4,01 Å)
  - Cinco subredes SC interpenetrantes
  - Estrutura do cristal (Ba: $\vec{d}_1$, O: $\vec{d}_2, \vec{d}_3, \vec{d}_4$, Ti: $\vec{d}_5$)

vetores primitivos

$$\vec{a}_1 = a\,\hat{x}$$
$$\vec{a}_2 = a\,\hat{y}$$
$$\vec{a}_3 = a\,\hat{z}$$

base

$$\vec{d}_1 = 0\,;\,\vec{d}_2 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})\,;\,\vec{d}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z})$$
$$\vec{d}_4 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})\,;\,\vec{d}_5 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

