

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*

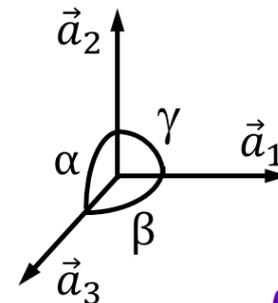
7 sistemas cristalinos e 14 tipos de redes de Bravais em três dimensões

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

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

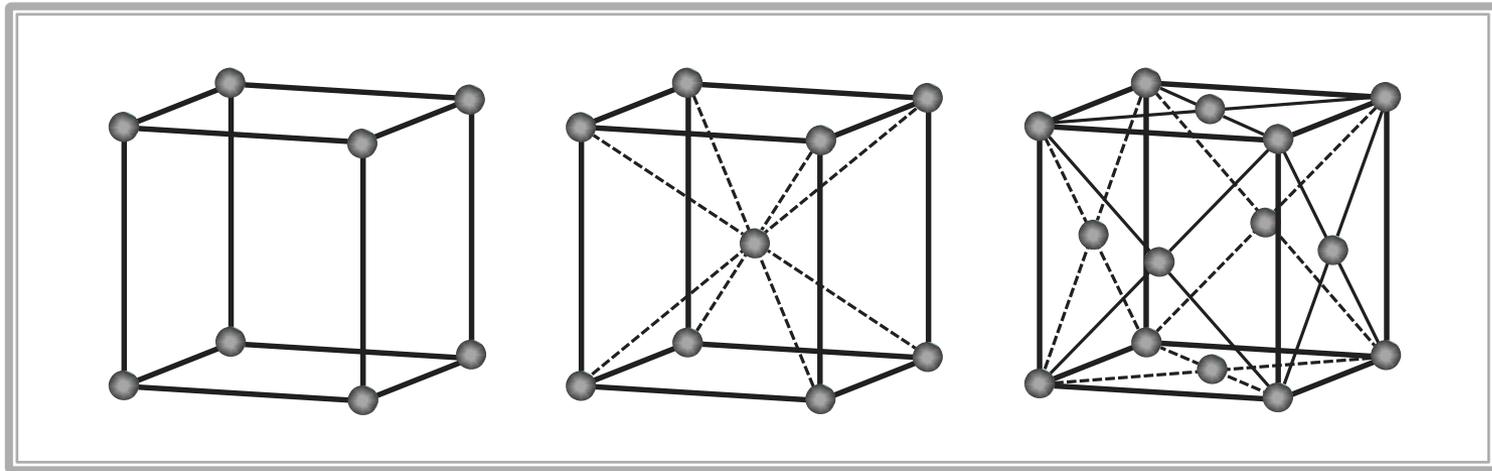
As relações entre os vetores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ e os ângulos α, β e γ são:

$$\sphericalangle a, b = \gamma, \sphericalangle a, c = \beta \text{ e } \sphericalangle b, c = \alpha$$



Redes de Bravais Cúbicas (3)

Todas elas apresentam $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = a$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



↓
Cúbica Simples
CS (P)

↓
Cúbica de Corpo
Centrado
CCC (I)

↓
Cúbica de Faces
Centradas
CFC (F)

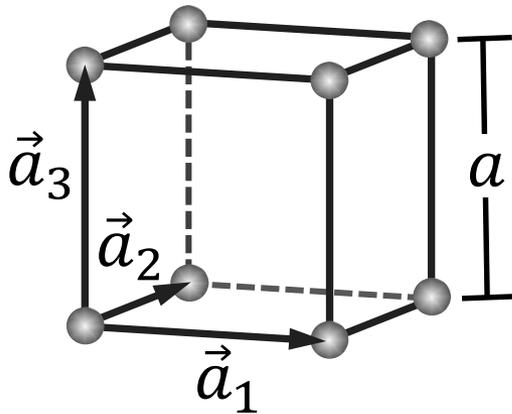
Rede de Bravais Cúbica Simples: contando pontos na célula primitiva

Vetores primitivos

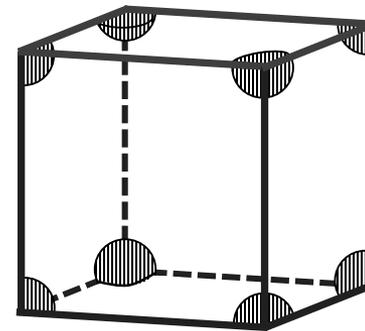
$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a\hat{i} \\ \vec{a}_2 &= a\hat{j} \\ \vec{a}_3 &= a\hat{k}\end{aligned}$$



$$V = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3| = a^3$$

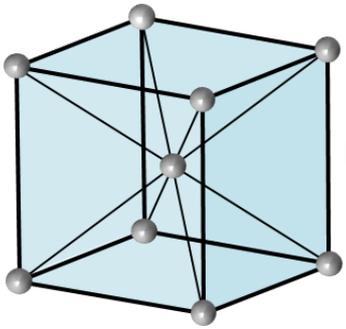


1 ponto em cada
vértice do cubo

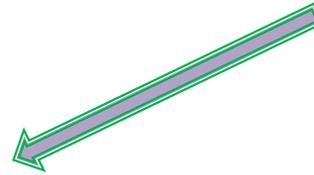
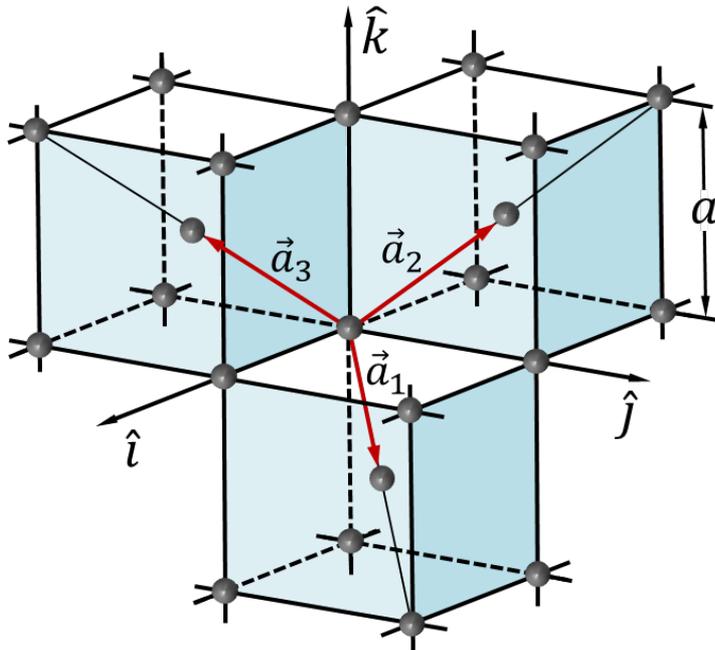


1/8 de ponto em cada um dos 8
vértices do cubo está na célula
primitiva: $1/8 \times 8 = 1$ ponto por
célula \therefore convencional = primitiva

Rede de Bravais CCC

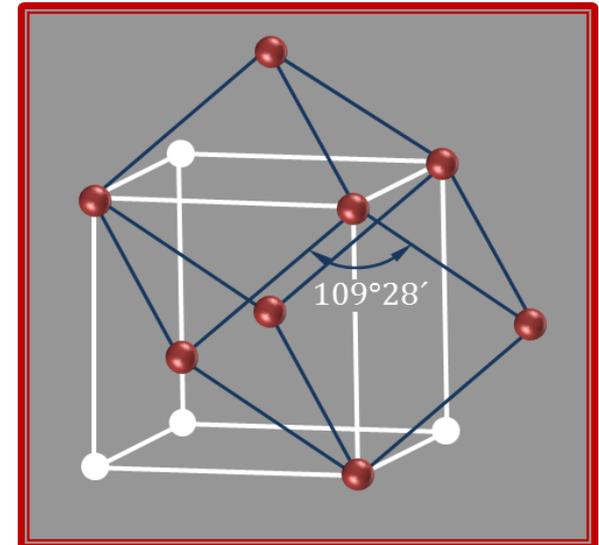
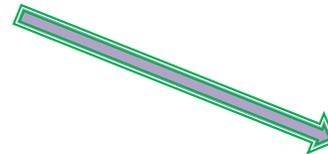


1/8 de ponto em cada um dos 8 vértices do cubo está na célula: $1/8 \times 8 = 1$ ponto. 1 ponto central totalmente contido na célula $\therefore 1 + 1 = 2$ pontos/célula \Rightarrow célula convencional (cúbica) \neq célula primitiva (romboedro de lado $\sqrt{3}a/2$ com metade do volume do cubo)



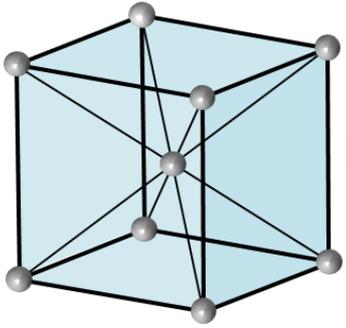
Vetores primitivos

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a/2 (+\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}) \\ \vec{a}_2 &= a/2 (-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \\ \vec{a}_3 &= a/2 (+\hat{i} - \hat{j} + \hat{k})\end{aligned}$$

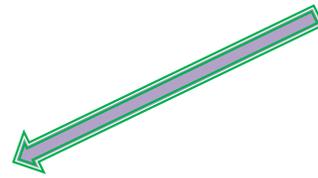
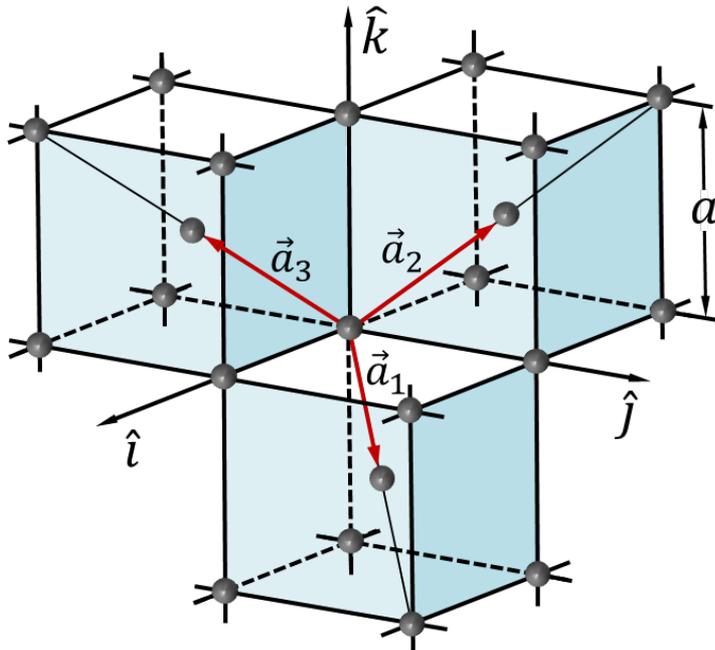


$$V = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3| = a^3/2$$

Rede de Bravais CCC



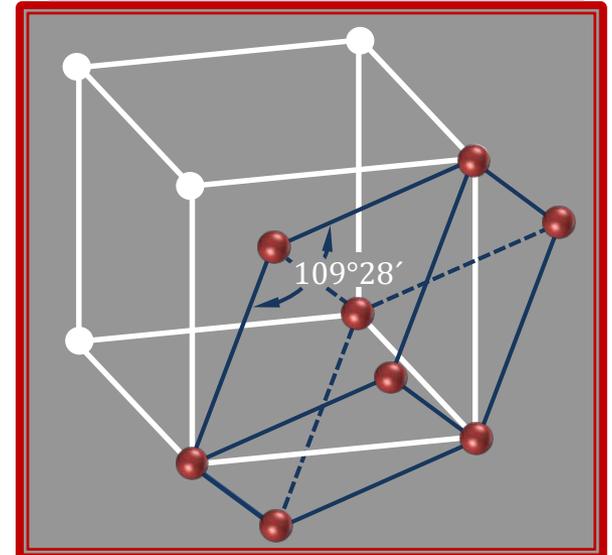
1/8 de ponto em cada um dos 8 vértices do cubo está na célula: $1/8 \times 8 = 1$ ponto. 1 ponto central totalmente contido na célula $\therefore 1 + 1 = 2$ pontos/célula \Rightarrow célula convencional (cúbica) \neq célula primitiva (romboedro de lado $\sqrt{3}a/2$ com metade do volume do cubo)



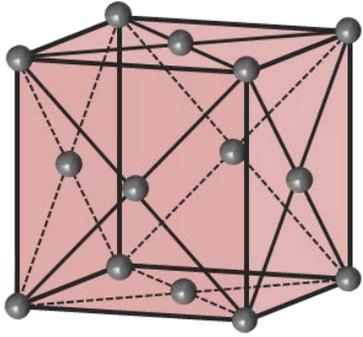
Vetores primitivos

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a/2 (+\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}) \\ \vec{a}_2 &= a/2 (-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \\ \vec{a}_3 &= a/2 (+\hat{i} - \hat{j} + \hat{k})\end{aligned}$$

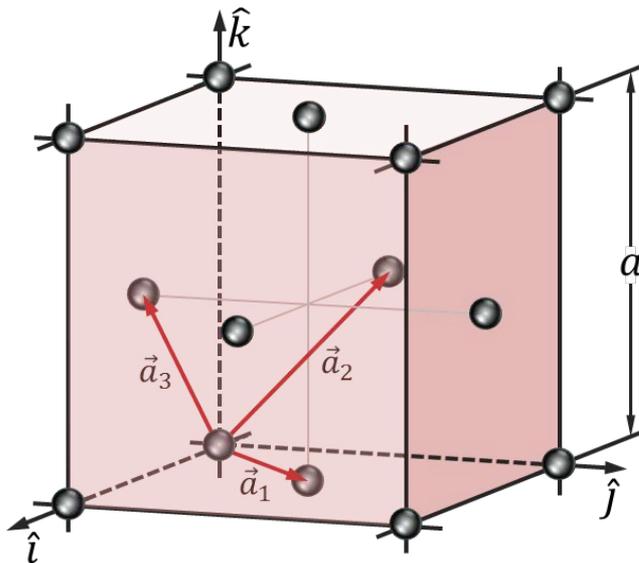
$$V = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3| = a^3/2$$



Rede de Bravais CFC



1/8 de ponto em cada um dos 8 vértices do cubo está na célula: $1/8 \times 8 = 1$ ponto. 1/2 ponto em cada uma das faces do cubo está na célula: $1/2 \times 6 = 3$ pontos/célula. $\therefore 1 + 3 = 4$ pontos/célula \Rightarrow célula convencional (cúbica) \neq célula primitiva (romboedro de lado $\sqrt{2}a/2$ com 1/4 do volume do cubo)



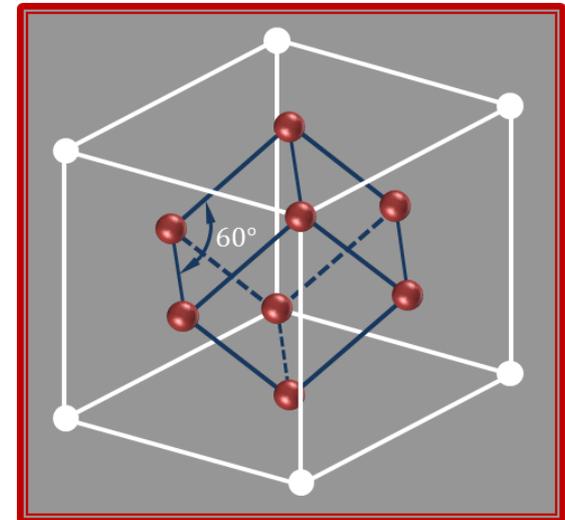
$$V = | \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 | = a^3/4$$

Vetores primitivos

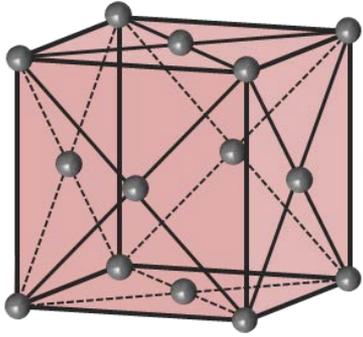
$$\vec{a}_1 = a/2 (\hat{i} + \hat{j})$$

$$\vec{a}_2 = a/2 (\hat{j} + \hat{k})$$

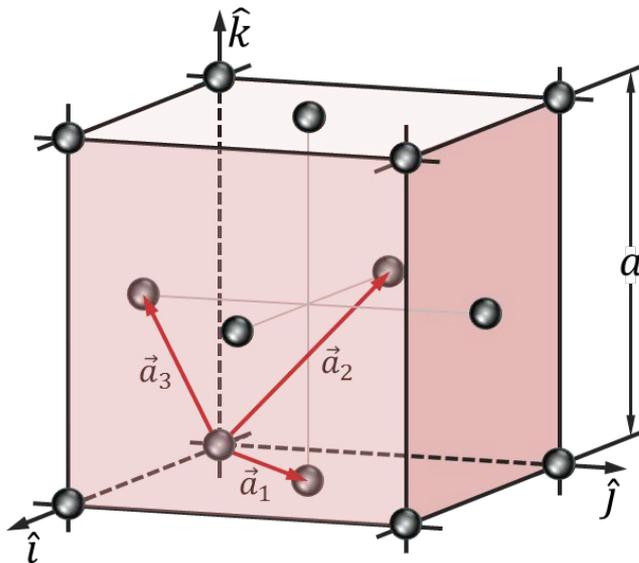
$$\vec{a}_3 = a/2 (\hat{i} + \hat{k})$$



Rede de Bravais CFC



1/8 de ponto em cada um dos 8 vértices do cubo está na célula: $1/8 \times 8 = 1$ ponto. 1/2 ponto em cada uma das faces do cubo está na célula: $1/2 \times 6 = 3$ pontos/célula. $\therefore 1 + 3 = 4$ pontos/célula \Rightarrow célula convencional (cúbica) \neq célula primitiva (romboedro de lado $\sqrt{2}a/2$ com 1/4 do volume do cubo)



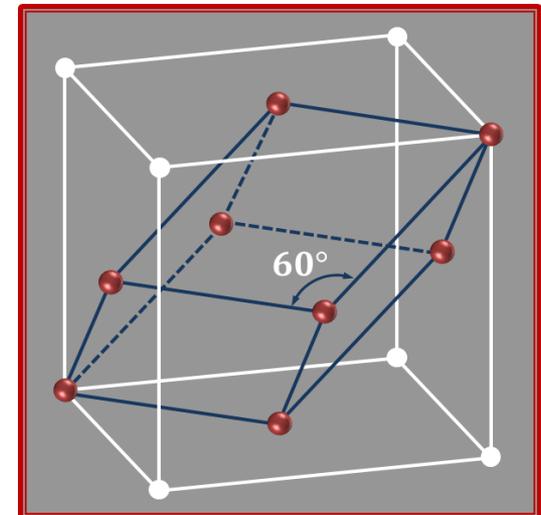
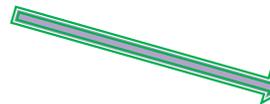
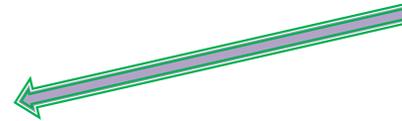
$$V = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3| = a^3/4$$

Vetores primitivos

$$\vec{a}_1 = a/2 (\hat{i} + \hat{j})$$

$$\vec{a}_2 = a/2 (\hat{j} + \hat{k})$$

$$\vec{a}_3 = a/2 (\hat{i} + \hat{k})$$



Características das Células Cúbicas

	<i>CS</i>	<i>CCC</i>	<i>CFC</i>
Volume da célula convencional (V_C)	a^3	a^3	a^3
Número de pontos da rede/célula convencional	1	2	4
Volume da célula primitiva (V_P)	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
Número de pontos da rede/unidade de volume	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Número de pontos vizinhos mais próximos	6	8	12
Distância aos vizinhos mais próximos	a	$\sqrt{3}a/2 = 0,866a$	$\sqrt{2}a/2 = 0,707a$
Número de pontos segundos vizinhos	12	6	6
Distância aos segundos vizinhos	$\sqrt{2}a$	a	a

Elementos monoatômicos com estrutura cristalina CCC

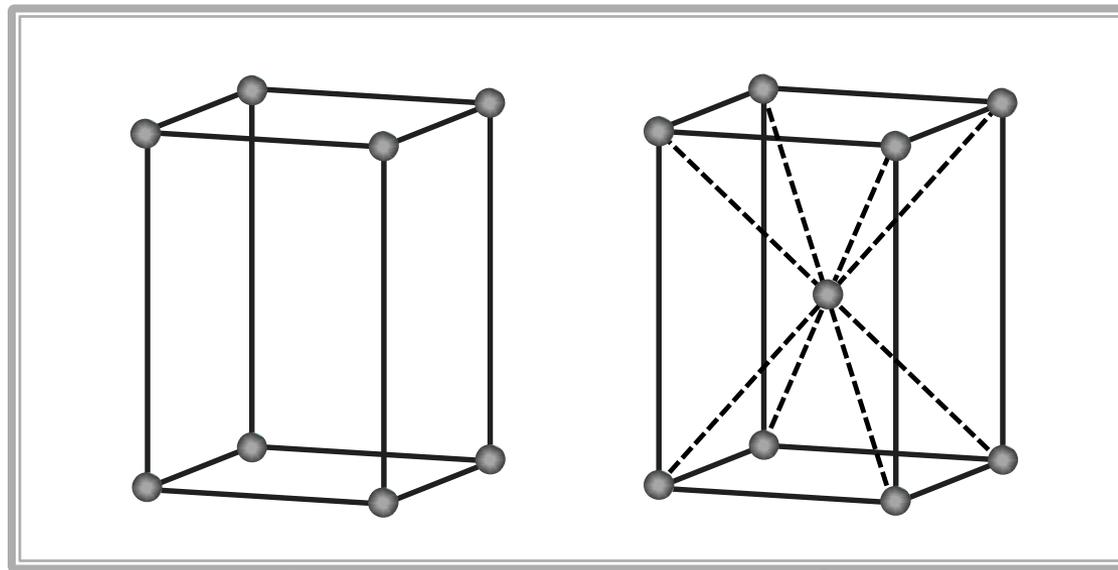
Elemento	a (Å)	Elemento	a (Å)
Ba	5,02	Na	3,15
Cr	2,88	Nb	3,30
Fe	2,87	Rb	5,59
K	5,23	Ta	3,31
Li	3,49	Tl	3,88
Mo	3,15	V	3,02
W	3,16	Cs	6,05

Elementos monoatômicos com estrutura cristalina CFC

Elemento	a (Å)	Elemento	a (Å)
Ar	5,26	Ni	3,52
Ag	4,09	Pd	3,89
Al	4,05	Pt	3,92
Au	4,08	Rh	3,80
Ca	5,58	Sc	4,54
Ce	5,16	Sr	6,08
Ir	3,84	Th	5,08
Kr	5,72	Yb	5,49
La	5,30	Pr	5,16

Redes de Bravais Tetragonais (2)

Todas elas apresentam $|\vec{a}_1|=|\vec{a}_2|\neq|\vec{a}_3|$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

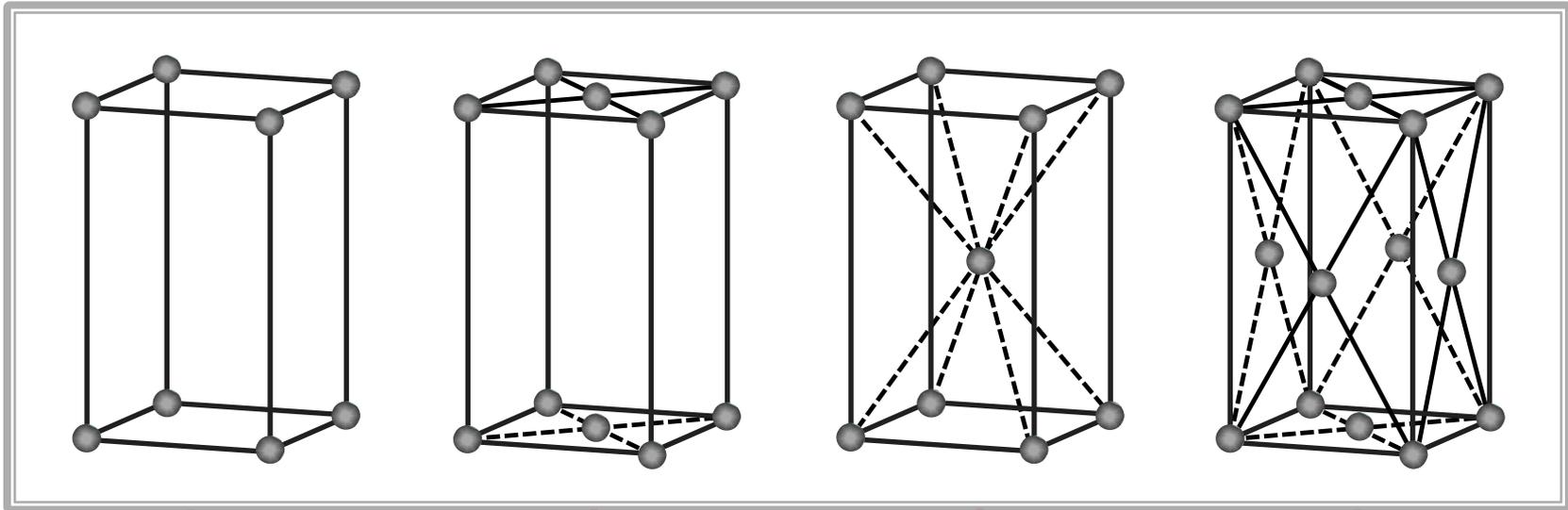


Tetragonal
Simples (*P*)

Tetragonal de Corpo
Centrado (*I*)

Redes de Bravais Ortorrômbricas (4)

Todas elas apresentam $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Ortorrômbrica
Simples (*P*)

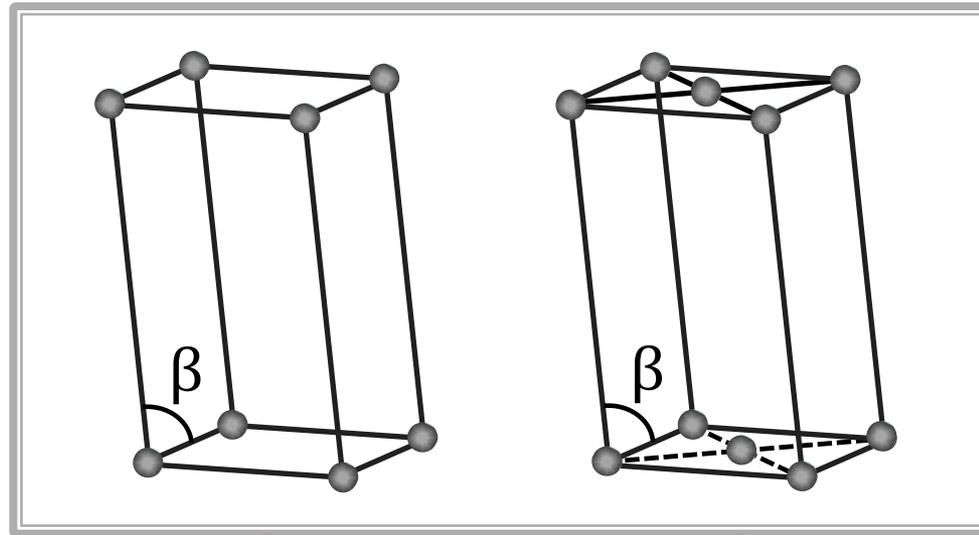
Ortorrômbrica
de bases
Centradas (*C*)

Ortorrômbrica
de Corpo
Centrado (*I*)

Ortorrômbrica
de Faces
Centradas (*F*)

Redes de Bravais Monoclínicas (2)

Todas elas apresentam $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$

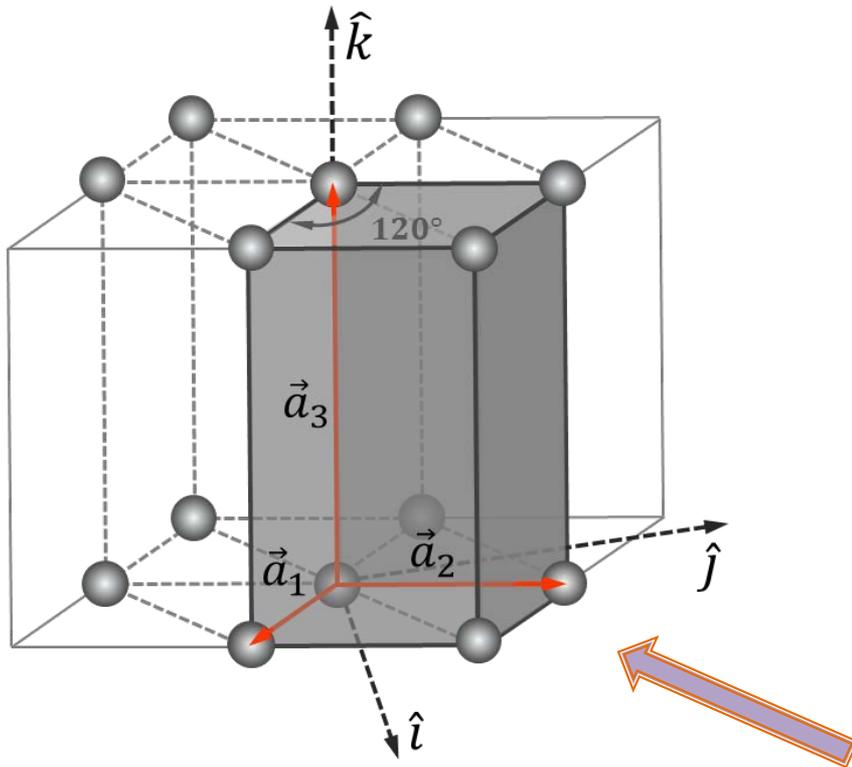


Monoclínica
Simples (*P*)

Monoclínica
de bases
Centradas (*C*)

Rede de Bravais Hexagonal

Apresenta $|\vec{a}_1|=|\vec{a}_2|\neq|\vec{a}_3|$ e $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



Vetores primitivos

$$\vec{a}_1 = a/2 (\hat{i} - \sqrt{3} \hat{j})$$

$$\vec{a}_2 = a/2 (\hat{i} + \sqrt{3} \hat{j})$$

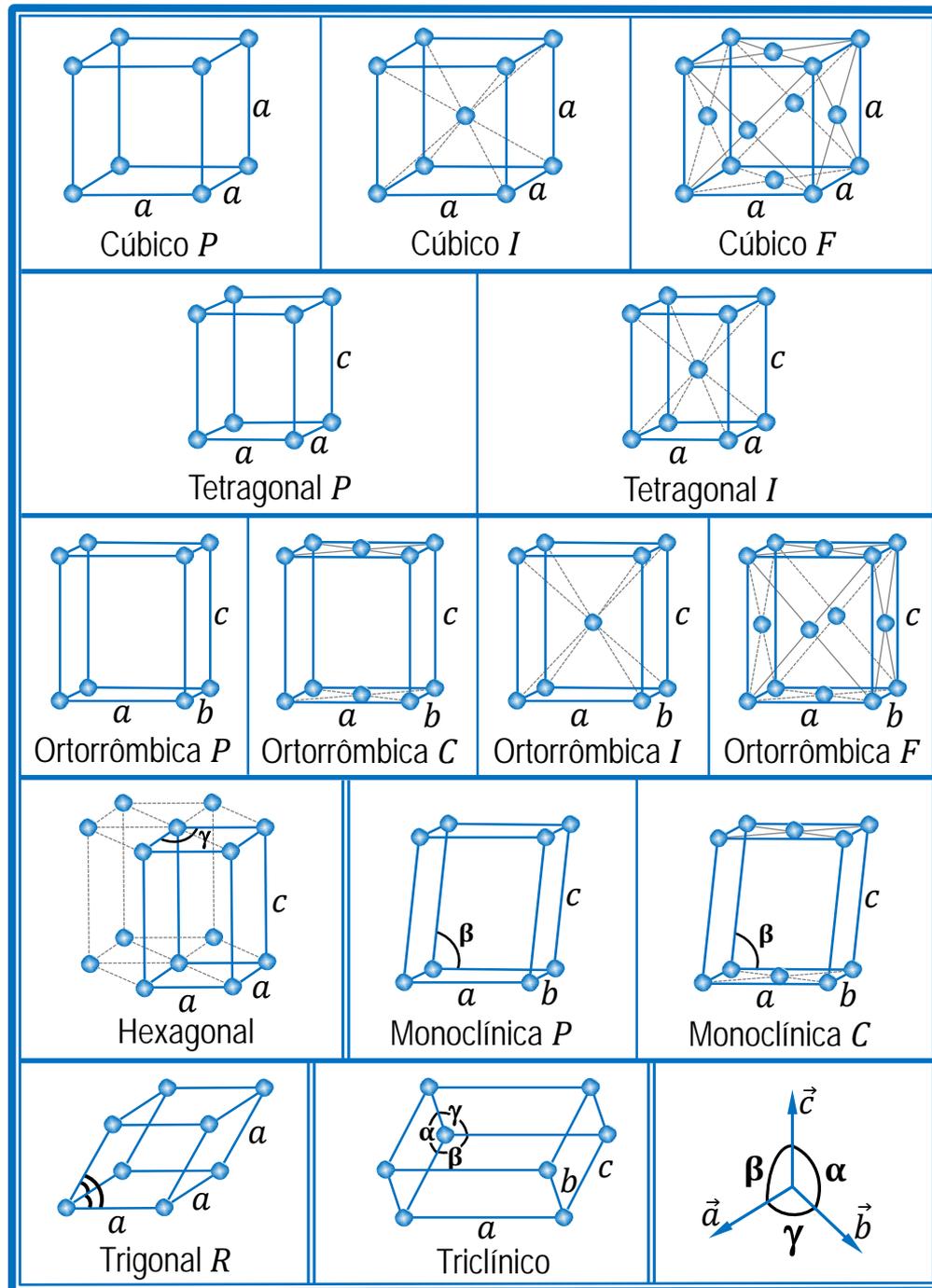
$$\vec{a}_3 = c \hat{k}$$

$$V = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3| = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

Relação entre a célula primitiva no sistema hexagonal (forma sombreada) com o prisma de simetria hexagonal (pontilhada)

Estrutura Cristalina

14 Redes de Bravais em três dimensões



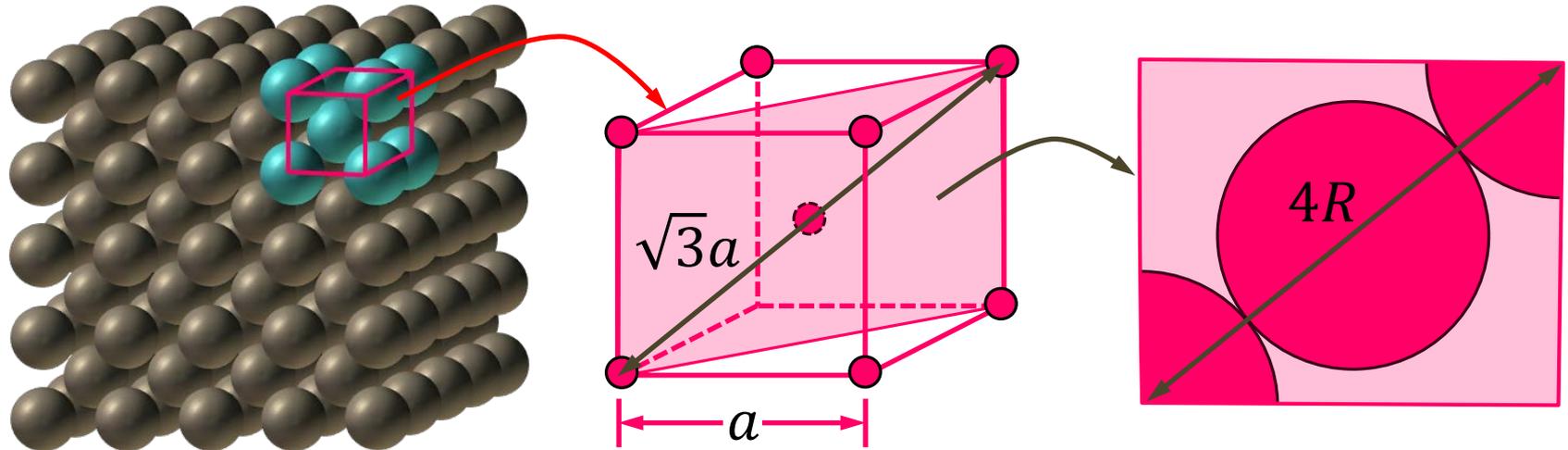
FEA: Fator de agrupamento ou empilhamento atômico (f) de uma estrutura cristalina:

O fator de empilhamento ou empacotamento atômico (f) de uma estrutura cristalina dá uma indicação de quão densa é a estrutura considerada. Ele fornece a fração máxima disponível na estrutura cristalina, preenchida pelos átomos, considerando-os como esferas rígidas. Assim, o FEA é a razão entre o volume ocupado pelas esferas rígidas e o volume da célula:

$$f = \frac{\text{Volume total das esferas}}{\text{Volume da célula}} \leq 1$$

Assim, quanto maior f (mais próximo de 1) maior é o empacotamento e menor o espaço vazio (intersticial) da estrutura cristalina.

Fator de empacotamento atômico de um elemento monoatômico com estrutura CCC



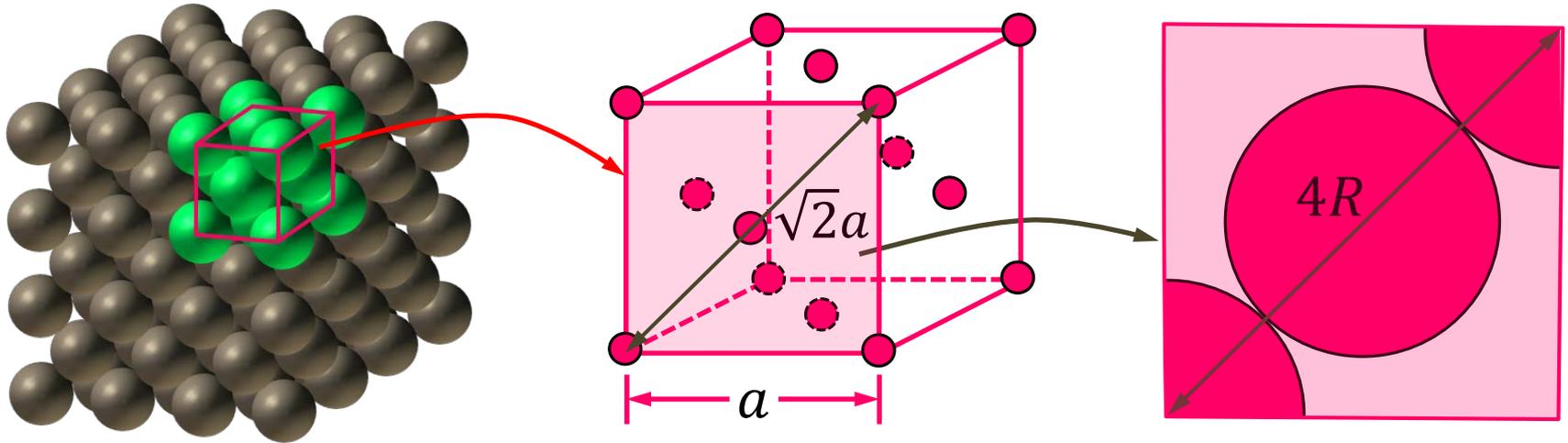
Neste caso, o volume de cada uma das esferas será:

$$\sqrt{3}a = 4R \implies R = \frac{\sqrt{3}}{4} a \implies V_{\text{esf.}} = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{\sqrt{3} \pi a^3}{16}$$

O volume da célula primitiva é $a^3/2$ e tem um átomo, ou o volume da célula convencional é a^3 e tem dois átomos. Assim, o FEA é

$$f = \frac{\sqrt{3} \pi a^3}{16} \left(\frac{2}{a^3} \right) = \frac{\sqrt{3} \pi}{8} \approx 0,68$$

Fator de empacotamento atômico de um elemento monoatômico com estrutura CFC



Neste caso, o volume de cada uma das esferas será:

$$\sqrt{2}a = 4R \implies R = \frac{\sqrt{2}}{4} a \implies V_{\text{esf.}} = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{\sqrt{2} \pi a^3}{24}$$

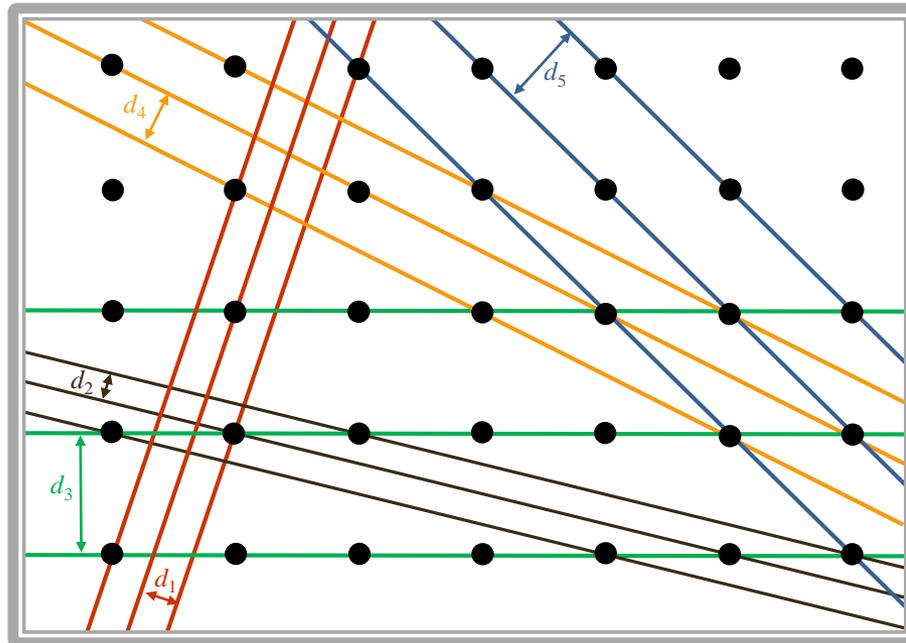
O volume da célula primitiva é $a^3/4$ e tem um átomo, ou o volume da célula convencional é a^3 e tem quatro átomos. Assim, o FEA é

$$f = \frac{\sqrt{2} \pi a^3}{24} \left(\frac{4}{a^3} \right) = \frac{\sqrt{2} \pi}{6} \approx 0,74$$

maior valor encontrado \therefore esta estrutura é a mais empacotada

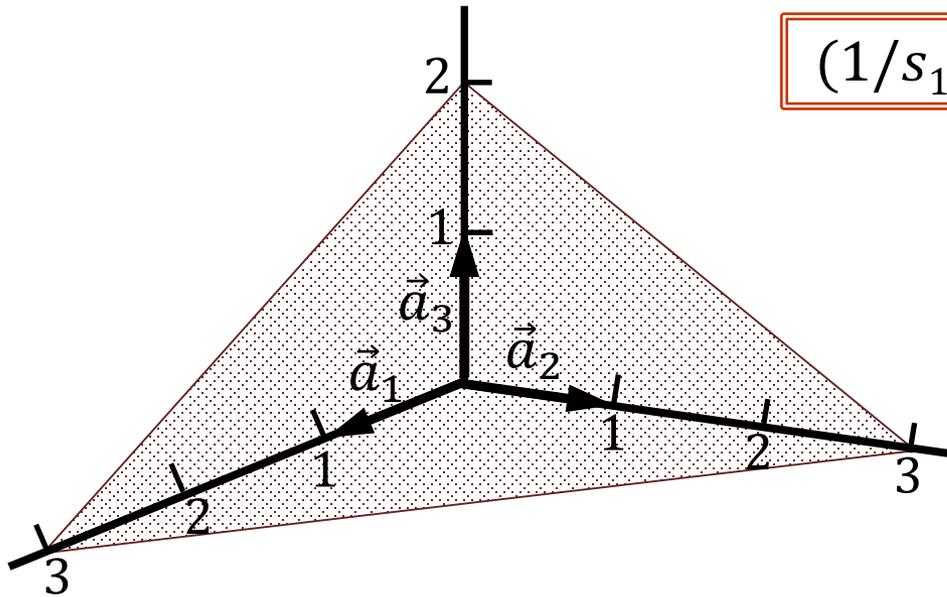
Sistema de Índices para os Planos Cristalinos

Os pontos de uma rede 3D (2D) podem ser visualizados como dispostos em uma série de planos (retas) paralelos(as) e espaçados(as) de um distância d . A escolha desses planos pode ser feita de várias maneiras escolhendo-se 3 pontos quaisquer não colineares. Devido à simetria translacional da rede, cada plano conterá, obrigatoriamente, infinitos pontos. O deslocamento destes planos (retas), em uma direção perpendicular a si mesmo(a), da distância d , reproduzirá toda a distribuição de pontos da rede. Definimos uma família de planos como sendo um conjunto de planos (retas) paralelos(as) contendo todos os pontos da rede.



Sistema de Índices para os Planos Cristalinos

Para se obter os índices que determinam uma certa família de planos em um sistema cúbico, chamados **índices de Miller**, toma-se, em unidades dos vetores primitivos, a que distância da origem um particular plano corta os eixos. Chamando essas distâncias de s_1 , s_2 e s_3 , tomamos os seus inversos $(1/s_1, 1/s_2, 1/s_3)$ e reduzimos as frações ao mínimo denominador comum, abandonando o denominador. Se o plano for paralelo à um eixo, supomos que o corta no infinito e o índice referente à esse eixo é zero. Assim, os índices de Miller (hkl) são números inteiros, sem fator comum, que são obtidos multiplicando-se $(1/s_1, 1/s_2, 1/s_3)$ por um mesmo número. Para ilustrar esse procedimento, vamos calcular os índices de Miller do plano da figura abaixo, que corta os eixos nos pontos $s_1 = 3, s_2 = 3$ e $s_3 = 2$. Assim



$$(1/s_1, 1/s_2, 1/s_3) = (1/3, 1/3, 1/2)$$

mínimo denominador comum

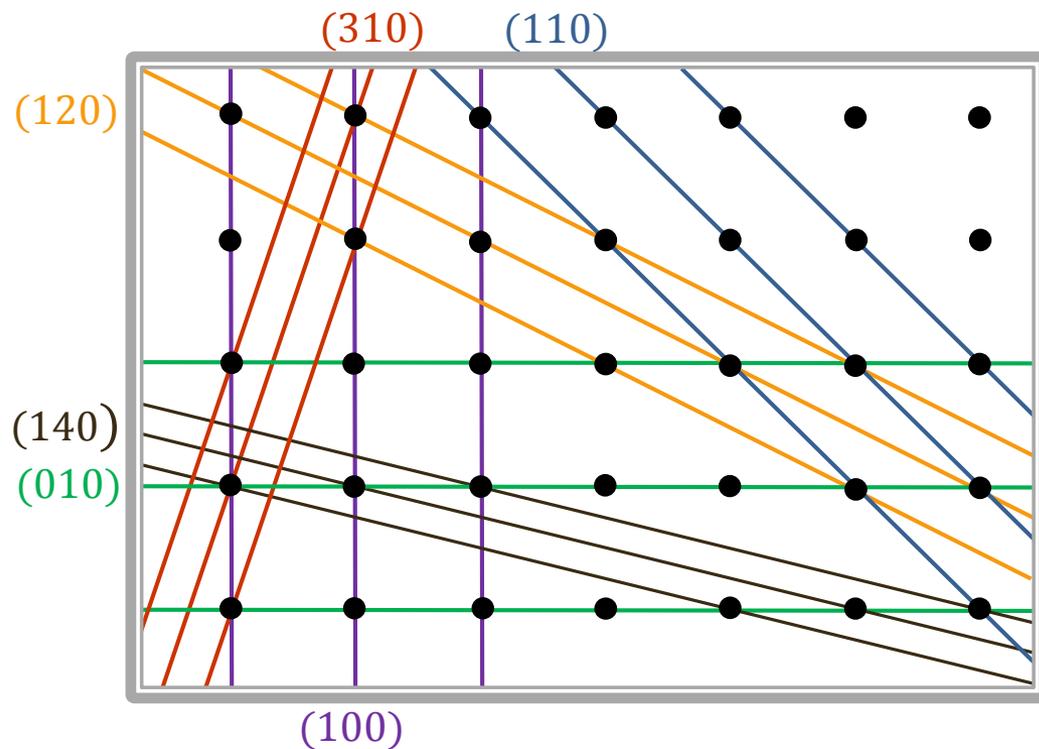
$$(2/6, 2/6, 3/6)$$

$$(223)$$

índices de Miller
do plano

Sistema de Índices para os Planos Cristalinos

Diversos tipos de planos para uma rede cristalina cúbica, de parâmetro de rede a , todos paralelos ao eixo z . Os planos estão indicados pelos seus respectivos índices de Miller. A distância entre dois planos paralelos consecutivos tende a diminuir à medida que os índices aumentam.



$$d_{100} = a$$

$$d_{010} = a$$

$$d_{110} = 0,71a$$

$$d_{120} = 0,45a$$

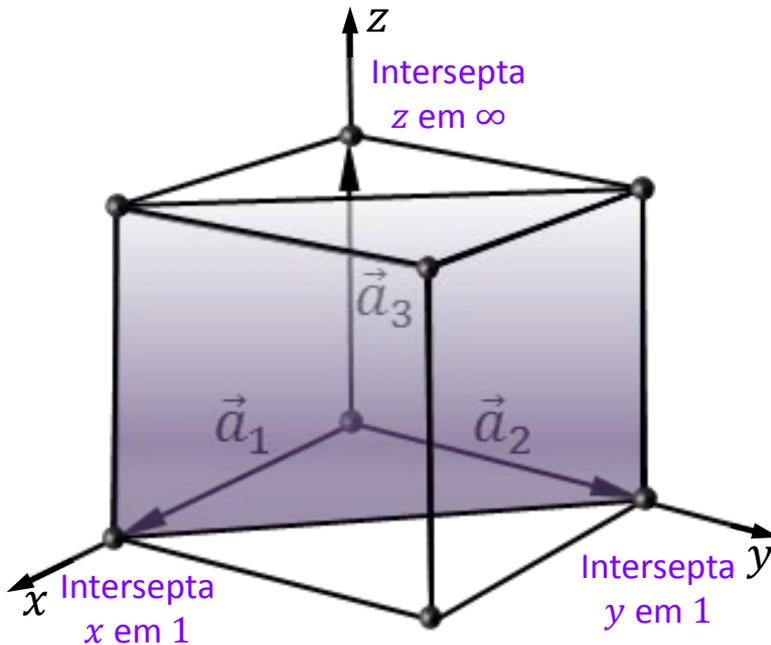
$$d_{310} = 0,32a$$

$$d_{140} = 0,26a$$

Sistema de Índices para os Planos Cristalinos

1. Estabelecer uma origem para o sistema
2. Determinar os pontos de intersecção do plano
3. Determinar os valores inversos
4. Caso necessário, racionalizar os índices para números inteiros (hkl)

Rede cristalina cúbica de parâmetro de rede a .



x	y	z
1	1	∞
$1/1$	$1/1$	$1/\infty$
<hr/>		
1	1	0

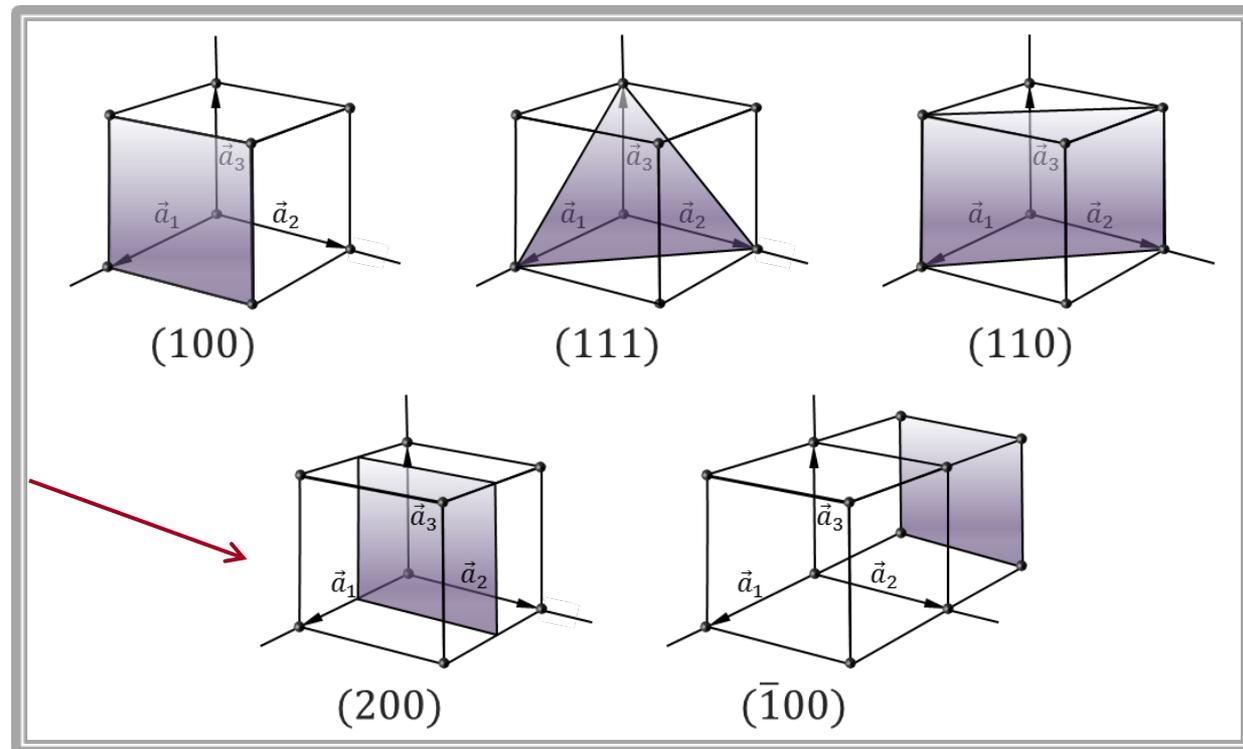
Plano (110)

Sistema de Índices para os Planos Cristalinos

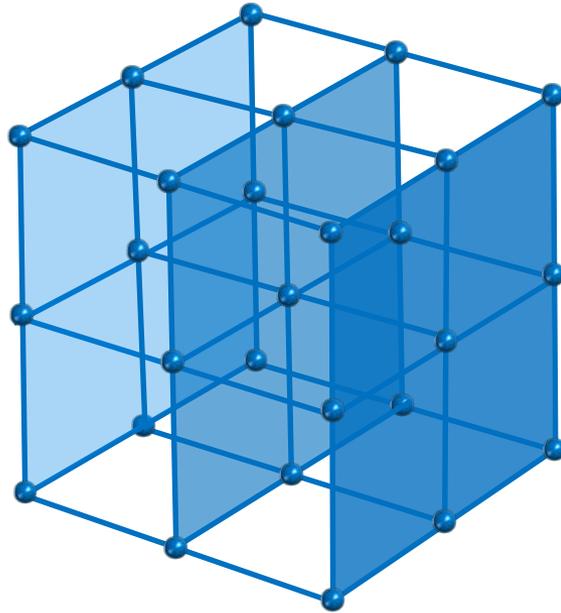
A figura abaixo mostra os índices de Miller de importantes planos para uma rede de Bravais no sistema cúbico. O plano (100) é paralelo ao plano ($\bar{1}00$). Em cristais cúbicos, a direção $[hkl]$ é perpendicular aos planos (hkl) e uma família de planos equivalentes é designada por $\{hkl\}$. Assim, as seis faces de um cubo são a família de planos $\{100\}$. A distância entre dois planos consecutivos, para uma estrutura CS, de parâmetro de rede a é dada por

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

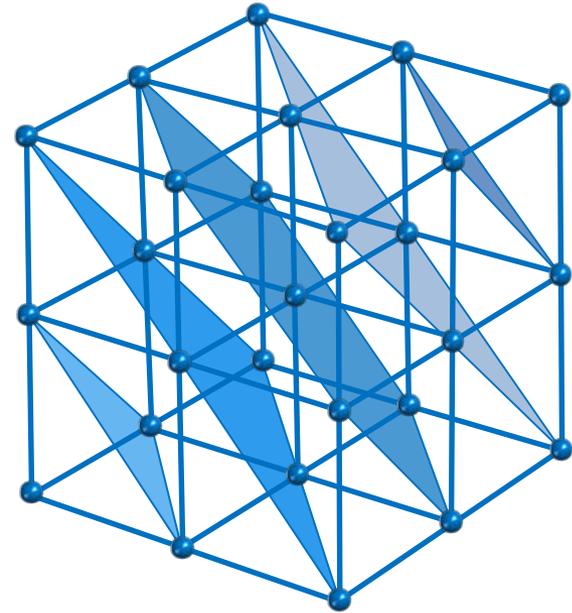
O plano (200) só existe nas redes CCC e CFC



Sistema de Índices para os Planos Cristalinos



$\{100\}$

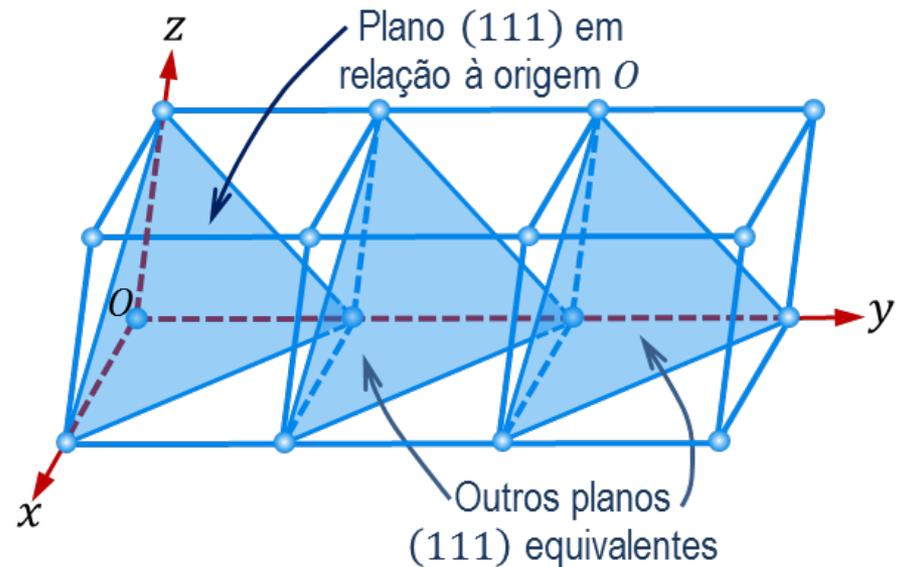
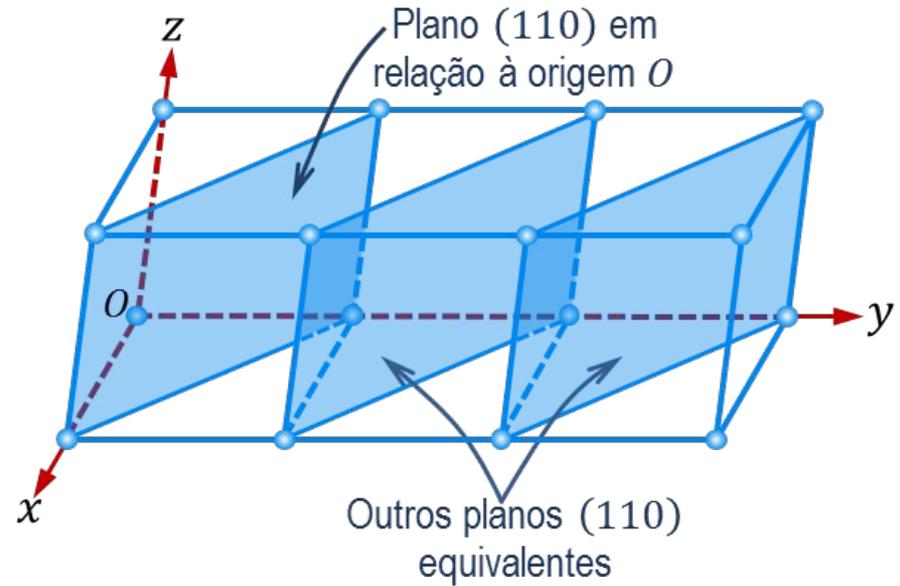
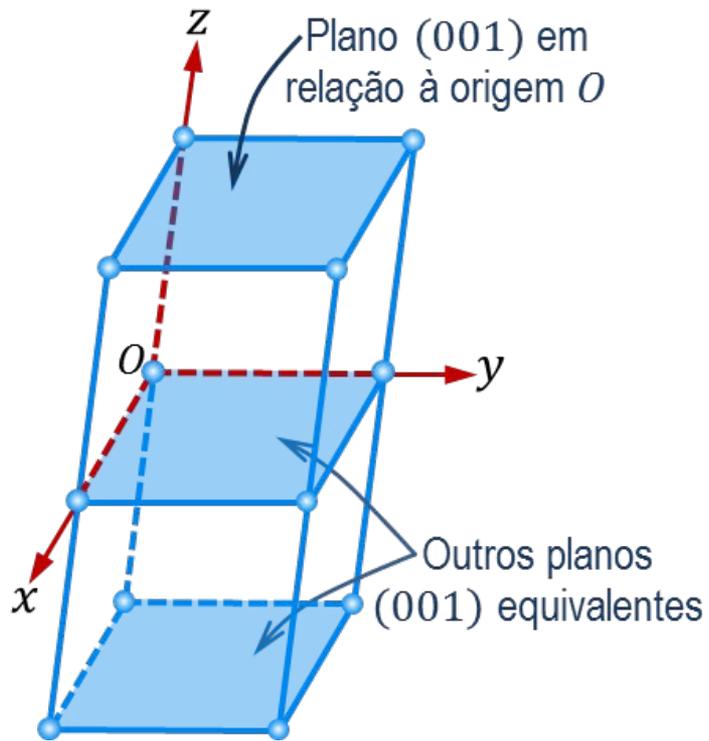


$\{111\}$

Diferentes famílias de planos de uma rede de Bravais CS: duas maneiras diferentes de representar a rede como uma família de planos

Sistema de Índices para os Planos Cristalinos

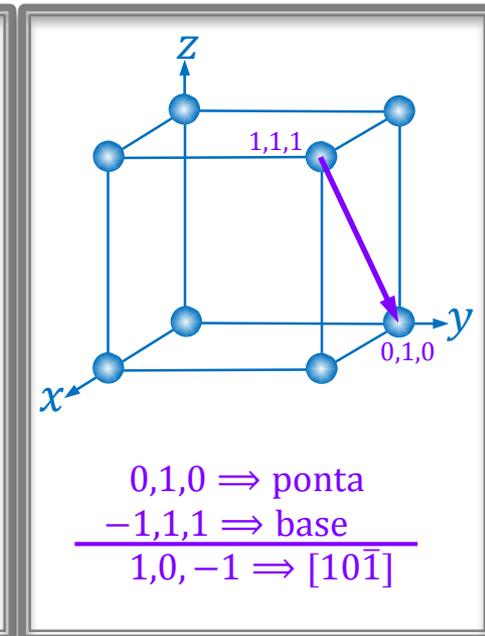
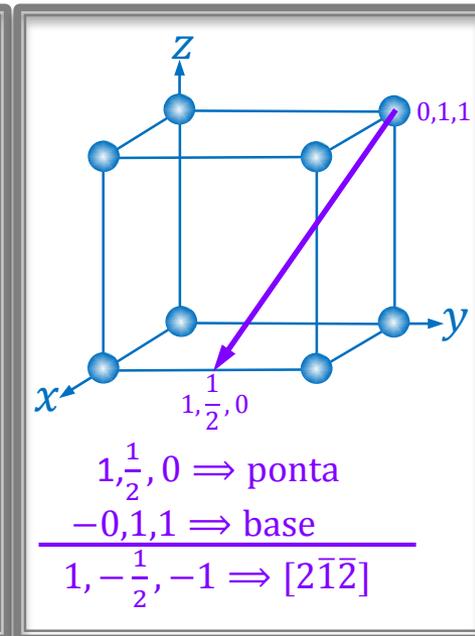
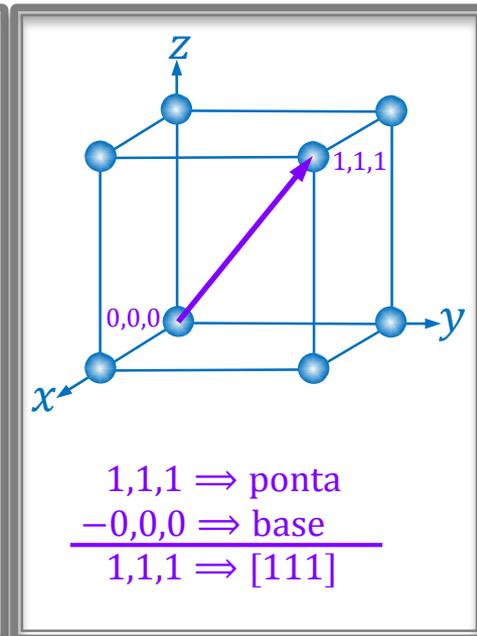
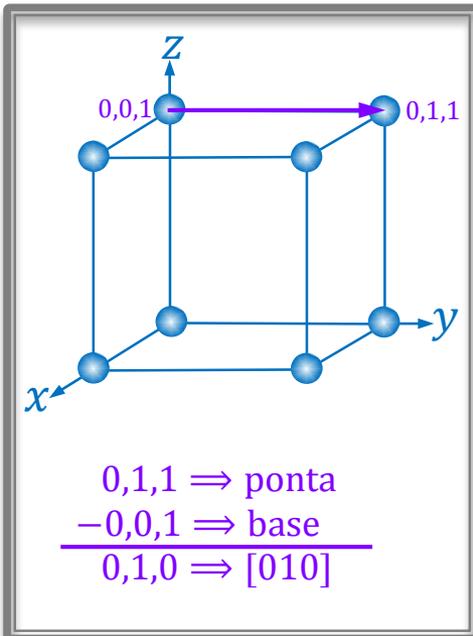
Representação de uma série de planos cristalográficos para uma rede de Bravais no sistema cúbico



Sistema de Índices para as Direções Cristalinas

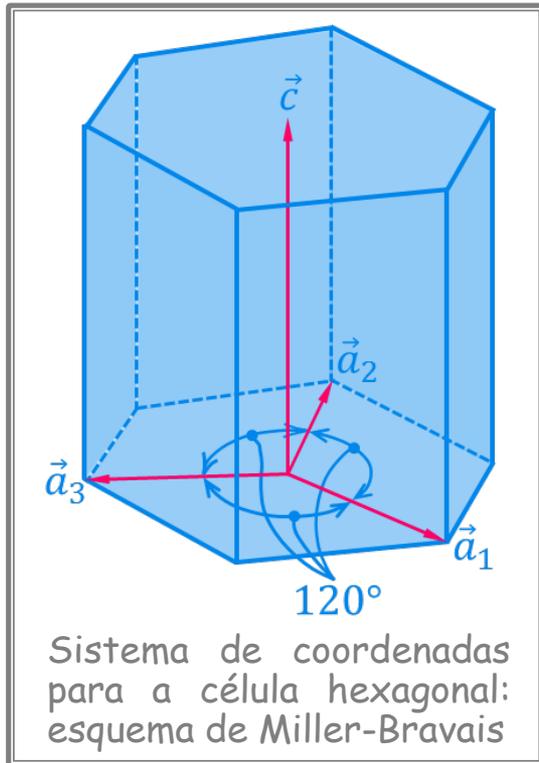
1. Estabelecer uma origem para o sistema
2. Determinar as coordenadas da base do vetor direção
3. Determinar as coordenadas da ponta do vetor direção
4. Subtrair as coordenadas: ponta - base
5. Caso necessário, racionalizar os índices $[hkl]$ para números inteiros

Rede cristalina cúbica de parâmetro de rede a .



Sistema de Índices para os Planos Cristalinos

Cristais hexagonais: utiliza-se quatro números em cada conjunto de índices. Esses são chamados índices de Miller-Bravais. São quatro índices para tornar mais evidente a relação entre os índices e a simetria da rede hexagonal. A célula convencional hexagonal pode ser descrita em relação a quatro eixos, como na figura abaixo. Os três eixos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 estão contidos na base do hexágono (plano basal), formando entre si ângulos de 120° e o quarto eixo, \vec{c} , é perpendicular ao plano basal.



Os índices de Miller-Bravais de um plano deste sistema são representados por h, k, i e l , escritos entre parênteses $(hki\ell)$. Estes índices são os recíprocos dos interceptos sobre os eixos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 e \vec{c} , respectivamente. Como no caso dos índices de Miller, os recíprocos são usualmente divididos pelo maior fator comum. Como apenas três eixos não coplanares são necessários para especificar um plano no espaço, os quatro índices não são independentes. A condição adicional a que seus valores devem satisfazer é: $i = -(h + k)$.

Sistema de Índices para os Planos Cristalinos

Cristais hexagonais: índices direcionais denotados por $[hkil]$; por convenção os três primeiros pertencem às projeções ao longo dos eixos a_1 , a_2 e a_3 no plano basal. Conversão do sistema de três índices $[u'v'w']$ (a_1 , a_2 e c) para o de quatro índices $[uvtw]$ (a_1 , a_2 , a_3 e c):

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

É feita através das seguintes fórmulas

$$u = \frac{1}{3} (2u' - v'); \quad v = \frac{1}{3} (2v' - u'); \quad t = -(u + v); \quad w = w'$$

Por exemplo, a direção $[110]$ se torna $[11\bar{2}0]$

