

Estado Sólido

Paulo Pureur

Estado Sólido
(Terceira edição)



Editora Livraria da Física
São Paulo — 2023

Copyright © 2023 Editora Livraria da Física

3a. Edição

Editor: JOSÉ ROBERTO MARINHO

Projeto gráfico e diagramação: THIAGO AUGUSTO SILVA DOURADO

Capa: FABRÍCIO RIBEIRO

Texto em conformidade com as novas regras ortográficas do Acordo da Língua Portuguesa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Pureur, Paulo

Estado sólido / Paulo Pureur. – 3. ed. – São Paulo : Livraria da Física, 2023.

Bibliografia.

ISBN 978-65-5563-353-5

1. Cristais 2. Física do estado sólido - Estudo e ensino 3. Sólidos 4. Supercondutividade I. Título.

23-165633

CDD-

530.4107

Índices para catálogo sistemático:

1. Física do estado sólido : Estudo e ensino 530.4107

Eliane de Freitas Leite - Bibliotecária - CRB 8/8415

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta obra poderá ser reproduzida sejam quais forem os meios empregados sem a permissão da Editora. Aos infratores aplicam-se as sanções previstas nos artigos 102, 104, 106 e 107 da Lei n. 9.610, de 19 de fevereiro de 1998.

Impresso no Brasil

Printed in Brazil



www.lfeditorial.com.br

Visite nossa livraria no Instituto de Física da USP

www.livrariadafisica.com.br

Telefones:

(11) 39363413 - Editora

(11) 38158688 - Livraria

Prefácio da Terceira Edição

Este texto resultou da organização sistemática de notas de aula elaboradas durante as várias oportunidades em que ministrei a disciplina semestral de Estado Sólido aos estudantes do Bacharelado em Física e da Engenharia Física, ambas formações oferecidas pelo Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS). Uma primeira edição artesanal, com tiragem de poucos exemplares, foi realizada em 2001 pelo setor de reprografia do IF-UFRGS. Uma segunda edição, corrigida e ampliada, foi impressa novamente no IF-UFRGS em 2010, também com pequena tiragem. O texto, porém, alcançou um público significativo, além daquele para o qual foi inicialmente concebido. Ao longo dos anos, em muitas ocasiões, cursos de formação em Física de várias outras instituições universitárias do País o tem adotado como livro-texto, ou recomendado como bibliografia suplementar. Em consequência, a expressiva demanda por exemplares tornou insuficiente e inadequada a produção artesanal no IF-UFRGS e motivou a elaboração de uma nova edição, em formato de livro-texto e tratamento profissional.

A apresentação dos conteúdos segue o padrão proposto na primeira versão, ou seja, o curso é dividido em duas grandes áreas. Na primeira delas estuda-se as propriedades estruturais dos sólidos cristalinos, com ênfase nas simetrias e na dinâmica da estrutura cristalina. A segunda área trata das propriedades eletrônicas, a qual inicia com a descrição das propriedades de equilíbrio do gás de elétrons. A seguir, discute-se a dinâmica de elétrons e as propriedades de transporte. A área é finalizada por capítulos sobre semicondutores, magnetismo e supercondutividade.

Ao final do texto principal são acrescentados sete tópicos especiais sobre assuntos relevantes e de atualidade na física de sólidos, que opcionalmente podem ser incluídos como material complementar ao conteúdo básico do curso.

Nesta terceira edição foi feita uma revisão cuidadosa do texto e das figuras originais, com algumas modificações e acréscimos significativos. Assim, no capítulo sobre o gás de elétrons foi acrescentada uma seção sobre os efeitos resultantes da aplicação de um campo magnético. Um tópico especial sobre o tratamento quântico deste problema foi também incluído. No capítulo sobre propriedades de transporte eletrônico foi acrescentada uma seção sobre fenômenos termoelétricos. No tópico especial sobre sistemas de baixa dimensionalidade foi incluída uma seção sobre as propriedades do grafeno, que é o material bidimensional de maior interesse científico e tecnológico na atualidade. Foi ainda acrescentado um tópico especial sobre propriedades de materiais dielétricos e ferroelétricos.

Ao final de cada capítulo foram também introduzidas breves referências biográficas aos cientistas que deram contribuições relevantes ao desenvolvimento dos tópicos ali tratados ou mencionados. Novas fontes bibliográficas para complemento de informação, ou simples consulta, também foram incluídas. Por fim, no intuito de proporcionar aos leitores oportunidade de verificar o nível de conhecimento adquirido, ao final do texto é oferecida uma lista de exercícios, a qual é organizada segundo a divisão dos diferentes capítulos.

Paulo Pureur
Porto Alegre, outubro de 2022

SUMÁRIO

PREFÁCIO DA TERCEIRA EDIÇÃO	VII
LISTA DE TABELAS	XIX
COMENTÁRIOS INICIAIS	1
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS SÓLIDOS CRISTALINOS	5
1 LIGAÇÕES CRISTALINAS	5
Introdução	5
1.1 Energia de Coesão	6
1.2 Tipos de Ligação Cristalina	8
1.2.1 Os Cristais de Gases Nobres	8
1.2.2 Os Cristais Iônicos	12
1.2.3 Os Cristais Covalentes	14
1.2.4 Metais	17
1.2.5 Os Cristais Mistos	20
2 GEOMETRIA CRISTALINA	27
Introdução	27
2.1 Redes Cristalinas de Bravais	28
2.1.1 Redes Cristalinas Bidimensionais	29

2.1.1.a	Simetrias do Ponto nas Redes Bidimensionais	32
2.1.1.b	Sistemas Cristalinos Bidimensionais	33
2.1.2	Redes Cristalinas Tridimensionais	35
2.1.2.a	Sistemas Cristalinos Tridimensionais	37
2.2	Planos Cristalinos, Direções Cristalinas e Índices de Miller	42
2.3	Estrutura Cristalina	44
3	SIMETRIAS CRISTALINAS E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS	49
	Introdução	49
3.1	Operações de Simetria dos Grupos do Ponto	50
3.2	O Tensor Resistividade Elétrica	52
3.3	Elasticidade	56
3.3.1	Tensão, Deformação e Constantes Elásticas	56
3.3.2	Efeitos da Simetria Cristalina	60
3.3.3	Módulos Elásticos	65
4	REDE RECÍPROCA	69
	Introdução	69
4.1	Rede Recíproca	69
4.2	Propriedades da Rede Recíproca	72
4.3	Exemplos de Redes Recíprocas	75
4.4	Primeira Zona de Brillouin	76
5	DIFRAÇÃO PELOS CRISTAIS	79
5.1	Tipos de Radiação	79
5.2	A Lei de Braag	81
5.3	A Formulação de Laue	82
5.3.1	Equivalência entre as Formulações de Braag e de Laue	84
5.4	Métodos Experimentais de Difração de Raios-X	85
5.4.1	Construção Geométrica de Ewald	85
5.4.2	O Método de Laue	86
5.4.3	O Método do Cristal Rotativo	88
5.4.4	Método do Pó ou de Debye-Scherrer	88

5.5	Fator de Forma Atômico e Fator de Estrutura Geométrico .	89
5.5.1	Fator de Estrutura Geométrico	89
5.5.2	Fator de Estrutura Geométrico	90
6	DINÂMICA DA ESTRUTURA CRISTALINA I	95
	Introdução	95
6.1	O Modelo Microscópico da Rede	96
6.1.1	O Hamiltoniano	96
6.1.2	O Modelo Dinâmico da Estrutura Cristalina	96
6.1.3	A Aproximação Harmônica	98
6.2	Oscilações da Rede. Teoria Clássica	101
6.2.1	Rede Unidimensional com um Átomo por Cela	
	Unitária	101
6.2.1.a	Equações de Movimento	101
6.2.1.b	Condições de Contorno Cíclicas	103
6.2.1.c	Modos Normais de Oscilação	104
6.2.1.d	Relação de Dispersão	106
6.2.2	Rede Unidimensional com dois Átomos por Cela	
	Unitária	107
6.2.3	Redes Tridimensionais	111
6.3	Oscilações da Rede. Teoria Quântica	113
7	DINÂMICA DA ESTRUTURA CRISTALINA II	119
	Introdução	119
7.1	Difração por um Cristal Ideal: A Teoria Quântica	119
7.2	Difração por um Cristal Real	121
7.2.1	Fator de Estrutura da Rede Ideal	122
7.2.2	Fator de Estrutura da Rede Dinâmica	123
7.2.2.a	Processo de Espalhamento NORMAL . .	124
7.2.2.b	Processo de Espalhamento UMKLAPP .	125
7.2.2.c	Conservação da Energia	126
7.2.3	O Momento Cristalino	127
7.3	Calor Específico da Rede Cristalina	127
7.3.1	Energia Térmica e Calor Específico	127
7.3.2	A Contagem de Estados na Zona de Brillouin . . .	130
7.3.3	A Aproximação de Debye	131

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS SÓLIDOS **139**
8 PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO DE UM GÁS DE ELÉTRONS LIVRES **139**

	Aproximação Adiabática	139
8.1	O Gás de Elétrons Livres	140
8.1.1	O Modelo	140
8.1.2	A Densidade de Estados e a Energia de Fermi . .	142
8.1.3	Parâmetros Associados à Energia de Fermi	146
8.1.4	A Distribuição de Fermi–Dirac	147
	8.1.4.a O Limite de Forte Degenerescência . . .	148
	8.1.4.b O Limite Clássico	149
8.2	O Calor Específico Eletrônico	149
8.3	Oscilações de Plasma	153
8.4	Elétrons Livres na Presença de Campo Magnético	155
	8.4.1 Modelo Clássico	155
	8.4.2 Quantização em Níveis de Landau	156
8.5	Conclusão	161

9 ELÉTRONS NUMA REDE PERIÓDICA I **163**

9.1	Metais, Semicondutores e Isolantes	163
9.2	O Teorema de Bloch	165
9.3	O Modelo de Elétrons Quase Livres	169
	9.3.1 Difração dos Elétrons de Condução	169
	9.3.2 Origem das Bandas de Energia	172
	9.3.3 Modelo Simplificado	174
	9.3.4 Origem Física do Gape de Energia	176

10 ELÉTRONS NUMA REDE PERIÓDICA II **181**

10.1	Zonas de Brillouin	181
	10.1.1 Esquemas de Representação	181
	10.1.2 Metais e Isolantes	183
10.2	Superfícies de Fermi	184
10.3	Métodos de Cálculo De Bandas	190
	10.3.1 Aproximação das Ligações Fortes	190
	10.3.2 Ondas Planas Ortogonalizadas	196

10.3.3	Ondas Planas Aumentadas	198
10.3.4	Teoria do Funcional Densidade	199
10.4	A Densidade de Estados	202
10.5	Tipos de Sólidos Quanto à Estrutura Eletrônica	204
10.5.1	Metais Alcalinos	205
10.5.2	Metais Nobres	205
10.5.3	Metais Trivalentes	206
10.5.4	Elementos Pentavalentes	206
10.5.5	Elementos Divalentes	207
10.5.6	Elementos Tetraivalentes	208
10.5.7	Os Metais de Transição	208
10.5.8	Os Metais de Terras-Raras (ou Lantanídeos)	209
11	DINÂMICA DO ELÉTRON	213
11.1	Princípios Gerais	213
11.2	Massa Efetiva	215
11.3	Lacunas	217
11.3.1	Superfície de Fermi de Lacunas	220
12	PROPRIEDADES DE TRANSPORTE ELETRÔNICO	223
12.1	A Função Distribuição	223
12.2	A Equação De Boltzmann	224
12.3	A Condutividade Elétrica na Aproximação do Tempo de Relaxação	226
12.3.1	A Equação de Boltzmann Linearizada	226
12.3.2	A Aproximação do Tempo de Relaxação	228
12.3.3	A Condutividade Elétrica	228
12.3.4	Interpretação Cinética da Condutividade Elétrica	232
12.3.5	Mecanismos de Espalhamento Eletrônico	234
12.4	A Resistividade Elétrica Nos Metais	235
12.5	Transporte na Presença de Campo Magnético	238
12.5.1	Efeito Hall	238
12.5.2	Magnetorresistência de Lorentz	240
12.6	Transporte de Calor pelos Elétrons de Condução	244
12.6.1	Efeitos do Gradiente Térmico	244
12.6.2	A Contribuição Eletrônica à Condutividade Térmica	246

12.6.3	A Lei de Wiedemann–Franz	249
12.7	Efeitos Termoelétricos	251
13	SEMICONDUCTORES	257
13.1	Caracterização	257
13.2	Determinação do Intervalo de Energias Proibidas	259
13.3	Número de Partículas Portadoras de Carga em Equilíbrio Térmico	261
13.4	Concentração de Portadores num Semicondutor Intrínseco	264
13.5	Portadores de Carga em Semicondutores Extrínsecos . . .	265
13.5.1	Níveis de Impurezas Doadoras	266
13.5.2	Níveis de Impurezas Receptoras	267
13.5.3	Ionização Térmica dos Níveis de Impureza	269
13.5.4	Compostos Semicondutores	270
13.6	Éxcitons	272
13.7	Mobilidade	273
13.7.1	Mobilidade e Condutividade	273
13.7.2	Condutividade Residual num Semicondutor Ex- trínseco	275
13.8	Semicondutores Inomogêneos	276
13.8.1	A Junção p–n	276
13.8.2	Gerador Fotovoltaico	278
13.8.3	Diodo de Junção p–n	279
13.8.4	Diodo Túnel	283
13.8.5	Diodo Emissor de Luz e Laser de Junção p–n . .	283
13.8.6	Heterojunções	286
14	MAGNETISMO EM SÓLIDOS I	291
14.1	Magnetização e Susceptibilidade	291
14.2	Momentos Magnéticos Microscópicos	293
14.2.1	Momento Magnético de um Elétron	293
14.2.2	Momento Magnético Atômico	294
14.3	Diamagnetismo	296
14.4	A Teoria Clássica do Paramagnetismo	298
14.5	A Teoria Quântica do Paramagnetismo	302
14.6	A Susceptibilidade de um Gás de Elétrons	305

14.6.1	O Paramagnetismo de Pauli	305
14.7	A Susceptibilidade Total	308
15	MAGNETISMO EM SÓLIDOS II	313
15.1	Ferromagnetismo — A Lei de Curie–Weiss	313
15.2	O Modelo de Heisenberg	317
15.2.1	A Interação de Troca	317
15.2.2	O Hamiltoniano de Heisenberg	319
15.2.3	A Aproximação de Campo Médio	320
15.3	Ferromagnetismo de Bandas	322
15.4	O Modelo de Interação Indireta	325
15.5	Ondas de Spin	327
15.6	Ordem Antiferromagnética	329
15.7	Outras Estruturas Magneticamente Ordenadas	333
15.8	Sistemas Interagentes Desordenados	334
15.9	Nanoestruturas Magnéticas	337
16	SUPERCONDUTIVIDADE	347
	Introdução	347
16.1	A Condução Elétrica	349
16.2	O Calor Específico	352
16.3	O Efeito Meissner–Ochsenfeld	354
16.3.1	Supercondutores do Tipo I	356
16.3.2	Supercondutores do Tipo II	357
16.4	A Eletrodinâmica de London	358
16.5	A Teoria Microscópica da Supercondutividade	360
16.5.1	Interação Atrativa entre Elétrons	360
16.5.2	Pares de Cooper	365
16.5.3	O Estado Fundamental Supercondutor	366
16.5.4	Previsões da Teoria BCS	367
16.6	Teoria de Ginzburg–Landau	370
16.7	Quantização do Fluxo Magnético através de um Anel Supercondutor	373
16.8	Supercondutores do Tipo II	374
16.8.1	O Estado Misto	374
16.8.2	Energia de Superfície	375

16.8.3	Vórtices de Abrikosov	376
16.8.4	Irreversibilidades num Supercondutor do Tipo II	379
TÓPICOS ESPECIAIS		385
A	DEFEITOS EM CRISTAIS	385
	Introdução	385
A.1	Defeitos Pontuais	386
A.1.1	Impurezas	386
A.1.2	Vacâncias	386
A.1.3	Difusão	389
A.2	Defeitos Estendidos	389
A.2.1	Discordâncias	389
A.2.2	Crescimento de cristais	391
A.2.3	Fronteiras de grão	392
A.2.4	Maclas	393
A.2.5	Falhas de Empilhamento	394
B	EFEITOS ANARMÔNICOS NA DINÂMICA DA ESTRUTURA CRISTALINA	397
	Introdução	397
B.1	Expansão Térmica	397
B.1.1	Dilatação num Cristal Unidimensional	398
B.1.2	Teoria Fenomenológica da Expansão Térmica	400
B.2	A Condução Térmica da Rede Cristalina	402
C	EFEITOS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE NUM GÁS DE ELÉTRONS	405
C.1	Sistemas Bidimensionais E Unidimensionais	405
C.2	Grafeno	408
D	ESTADOS DE LANDAU: TEORIA QUÂNTICA	415
E	DIELÉTRICOS E FERROELÉTRICOS	419
E.1	A Polarização	419

E.2	Os Três Vetores Elétricos, O Efeito Despolarizante e a Constante Dielétrica	420
E.3	Polarizabilidade e a Constante Dielétrica	424
E.4	Polarização Orientacional	425
E.5	Ferroelétricos	426
E.6	Efeito Piezoelétrico	430
F	DOMÍNIOS EM FERROMAGNETOS	433
	Introdução	433
F.1	Paredes de Domínio	434
F.2	Energia de Anisotropia	436
F.3	Movimentos de Paredes de Domínio e Ciclos de Histerese	438
G	SUPERCONDUTIVIDADE DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA	443
G.1	A Descoberta	443
G.2	O Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	445
G.3	Outros Cupratos Supercondutores	448
G.4	Propriedades Eletrônicas	449
	BIBLIOGRAFIA	455
	EXERCÍCIOS	457
	ÍNDICE REMISSIVO	477

LISTA DE TABELAS

1.a	Energia de coesão, potencial de ionização e temperatura de fusão para alguns sólidos.	8
2.a	Sistemas cristalinos e redes de Bravais em 3 dimensões. .	41
2.b	Estruturas cristalinas de alguns elementos na forma sólida. Também são listadas a massa atômica, a densidade e os parâmetros de rede.	47
3.a	Constantes elásticas para os diversos sistemas cristalinos. .	61
3.b	Constantes elásticas de alguns cristais cúbicos medidas em temperatura ambiente. Os valores são expressos em giga-pascals ($1 \text{ GPa} = 10^9 \text{ N/m}^2$).	65
3.c	Módulo elástico volumétrico medido em temperatura ambiente para alguns sólidos selecionados.	67
7.a	Temperaturas de Debye para alguns cristais simples. . . .	134
8.a	Energias de Fermi, temperaturas de Fermi e velocidades de Fermi calculadas com o modelo de elétrons livres para alguns metais.	147
12.a	Resistividade elétrica ideal (descontado o valor residual) para os metais listados em diferentes temperaturas.	237

12.b	Número de Lorenz determinado experimentalmente em 273 K para os metais selecionados.	250
13.a	Intervalos de energia proibidos de alguns semicondutores em temperatura ambiente.	261
13.b	Mobilidade de elétrons e lacunas de alguns semicondutores em temperatura ambiente.	275
14.a	Unidades e fatores de conversão para as propriedades magnéticas dos sólidos nos sistemas cgs-emu e SI (os sistemas Gaussiano e cgs-emu são idênticos no magnetismo).	294
14.b	Susceptibilidade magnética molar total de alguns sólidos isolantes e metálicos.	310
15.a	Magnetização de saturação em $T = 0$, número efetivo de magnetons de Bohr dos átomos magnéticos e temperaturas críticas de alguns materiais ferromagnéticos.	325
15.b	Propriedades de alguns sistemas antiferromagnéticos.	333
16.a	Temperaturas críticas e campos magnéticos críticos para alguns sistemas supercondutores.	357

Comentários Iniciais

A física do estado sólido, que nos tempos atuais tem sido classificada na área mais abrangente da física da matéria condensada, é um dos campos mais férteis da ciência moderna. O estreito vínculo com a tecnologia dos materiais é um dos fatores que motivam seu contínuo desenvolvimento. São muitos os exemplos de estudos em nível fundamental na área do estado sólido, e da matéria condensada em geral, que tem impacto na geração de produtos e processos indispensáveis no dia-a-dia das sociedades modernas. Basta lembrar do caso emblemático dos semicondutores, que geraram toda a tecnologia atual de comunicação e informação. De inestimável valor é também o conhecimento desenvolvido sobre os sistemas metálicos, que são absolutamente indispensáveis à humanidade desde a Antiguidade e que encontram aplicabilidade ilimitada. Muitos outros exemplos podem ser dados. Dentre estes estão os materiais magnéticos, usados em dispositivos com amplo uso nas mais variadas tecnologias, incluindo motores e geradores elétricos, ímãs permanentes e sensores de todo o tipo, a radiação LASER cuja geração envolve materiais cristalinos, os sistemas iônicos complexos usados no armazenamento de carga, essenciais no desenvolvimento das baterias modernas que tem e terão papel essencial na mitigação do problema do aquecimento global, os materiais termoeletrônicos usados em refrigeração, os supercondutores que tem grande potencial de aplicação no gerenciamento energético (geração, transporte e armazenamento) e formam a base física de sensores ultrasensíveis e de sistemas para geração de campos magnéticos intensos.

Uma lista extensa, variada e sempre crescente de materiais e propriedades de interesse para a tecnologia moderna pode ser acrescentada aos exemplos acima mencionados.

O estado sólido, e mais geralmente a matéria condensada que também inclui sistemas macios e líquidos, é um campo da física da matéria dominado por propriedades ditas “emergentes”, que são inerentes a sistemas formados por um grande número átomos. As propriedades atômicas são essencialmente preservadas no nível de organização da matéria condensada. Porém, os diversos fenômenos emergentes não podem ser previstos e descritos unicamente com base nas leis que governam os níveis mais fundamentais de organização da matéria, pois resultam principalmente da complexidade própria ao comportamento coletivo dos muitos átomos condensados numa região limitada do espaço.

Dentre as propriedades emergentes está o próprio fenômeno da cristalização ou — mais genericamente — da condensação, cujo entendimento extrapola aquele necessário para descrever um constituinte atômico isolado.

Outros fenômenos emergentes típicos do estado sólido são o magnetismo e a supercondutividade. Estes são exemplos emblemáticos, por se tratarem de propriedades cujo entendimento envolve comportamentos quânticos que se manifestam em escala macroscópica, ou seja, na própria medida de tamanho relevante à matéria no estado sólido. Muitas outras propriedades emergentes, com suas excitações elementares características povoam a física do estado sólido. Dentre estas estão a dinâmica da estrutura cristalina e os fônons, os elétrons de banda e os plasmons, os semicondutores e os éxcitons e polarons, o ordenamento magnético e os magnons, a supercondutividade e o pareamento eletrônico. Estas propriedades, além de muitas outras, são descritas e tratadas ao longo deste curso introdutório.