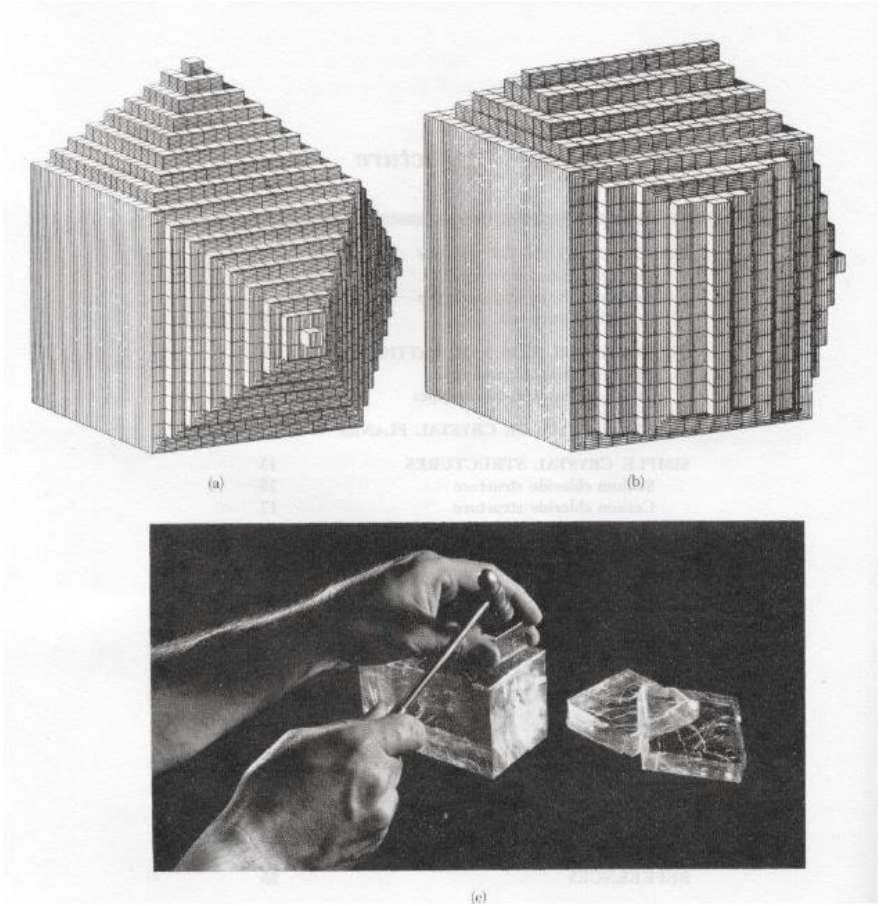


3. Estruturas cristalinas

Física da Matéria Condensada

Prof. Marcos Menezes

Sólidos cristalinos são constituídos por um arranjo periódico de átomos.



Primeira confirmação experimental: Difração de raios-X (prêmios Nobel de Física de 1914 para von Laue e 1915 para W. H. Bragg e W. L. Bragg)

Como caracterizar essas estruturas cristalinas?

→ Rede de Bravais + base

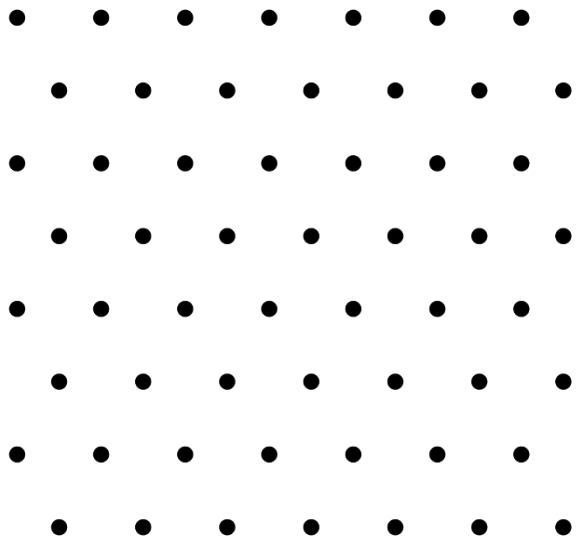
(a) e (b): Mesmos “blocos de construção” podem resultar em faces diferentes para o cristal

(c): Clivagem (corte) de um cristal de NaCl

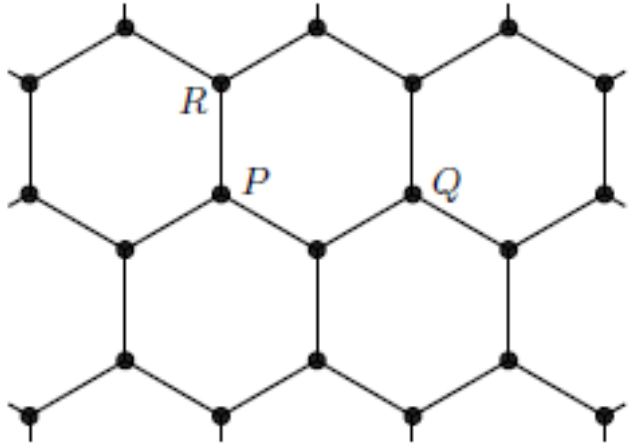
3.1 – Rede de Bravais

Duas definições equivalentes:

A. Um conjunto infinito de pontos com arranjo e orientação que parecem exatamente os mesmos quando vistos de qualquer ponto da rede



Rede hexagonal (ou triangular)
é uma rede de Bravais



Estrutura honeycomb (favo de mel)
NÃO é uma rede de Bravais!

3.1 – Rede de Bravais

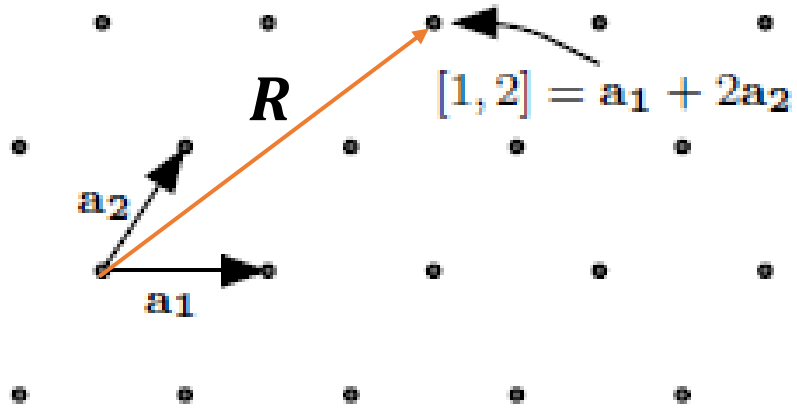
Duas definições equivalentes:

B. Conjunto de pontos que pode ser descrito por combinações lineares de vetores primitivos com coeficientes inteiros:

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

- $\boldsymbol{a_1}, \boldsymbol{a_2}$ e $\boldsymbol{a_3}$ são vetores primitivos (não coplanares)
- n_1, n_2 e n_3 são números inteiros

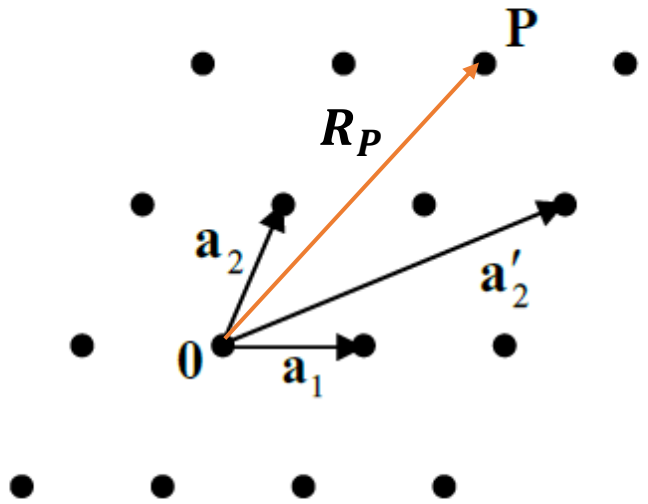
Em duas dimensões, apenas dois vetores e dois inteiros são necessários!



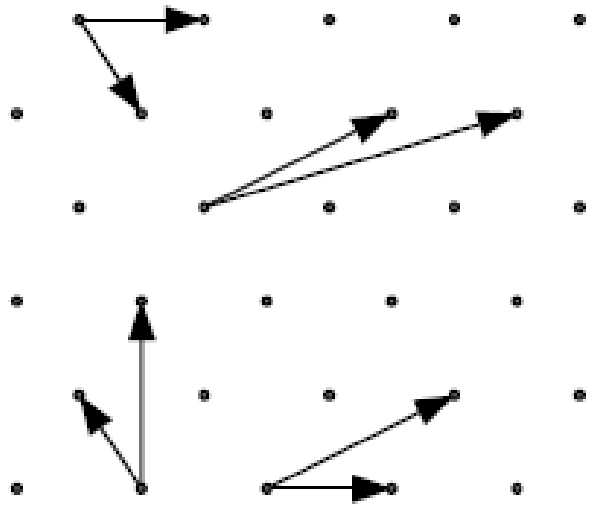
Rede hexagonal (ou triangular)

3.1 – Rede de Bravais

Note que a escolha de vetores primitivos não é única!



Rede oblíqua



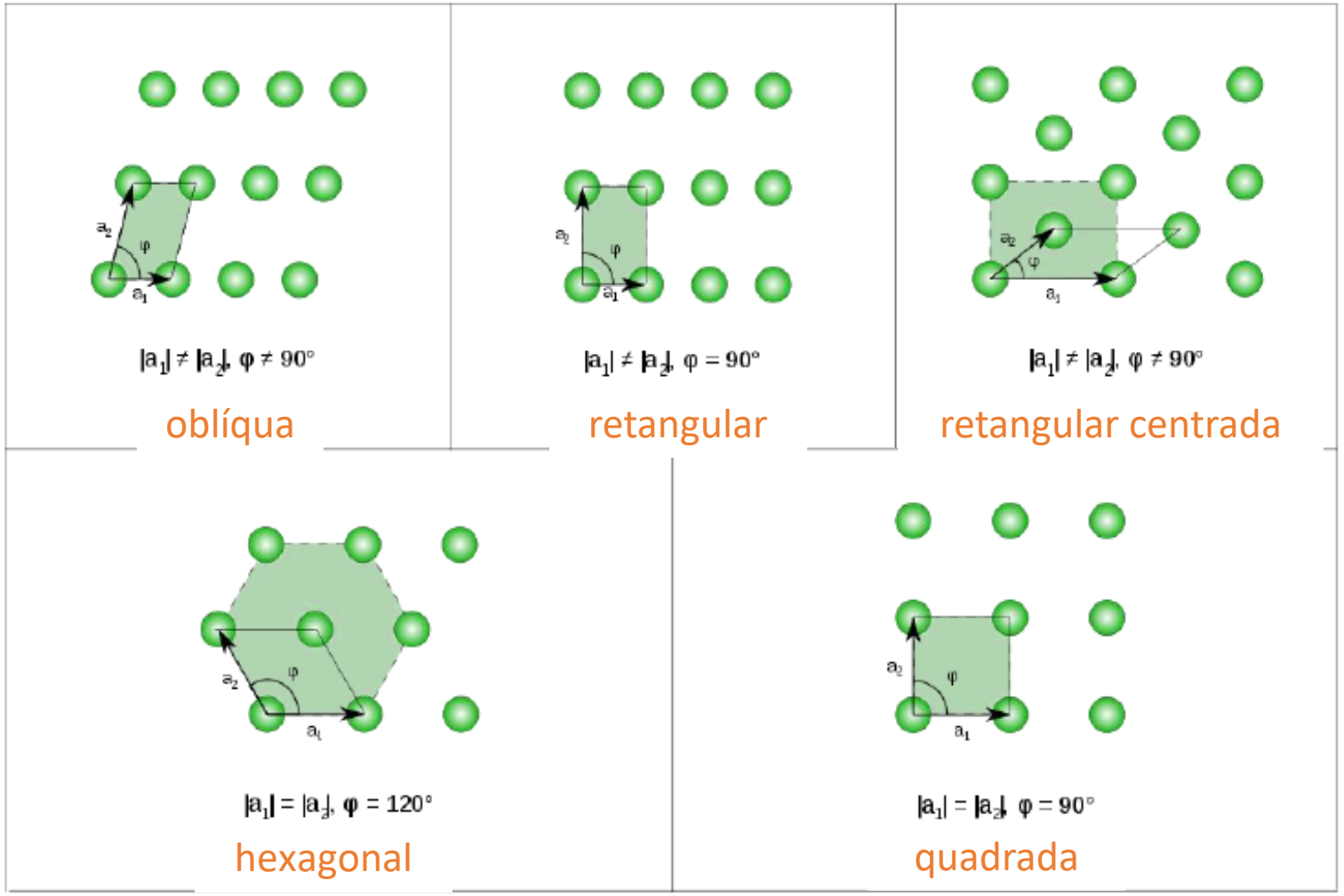
Rede hexagonal (ou triangular)

$$\boldsymbol{R_P = a_1 + 2a_2 = -3a_1 + 2a'_2}$$

Melhor escolha: vetores de menor módulo e/ou com simetrias

Redes de Bravais em 2 dimensões

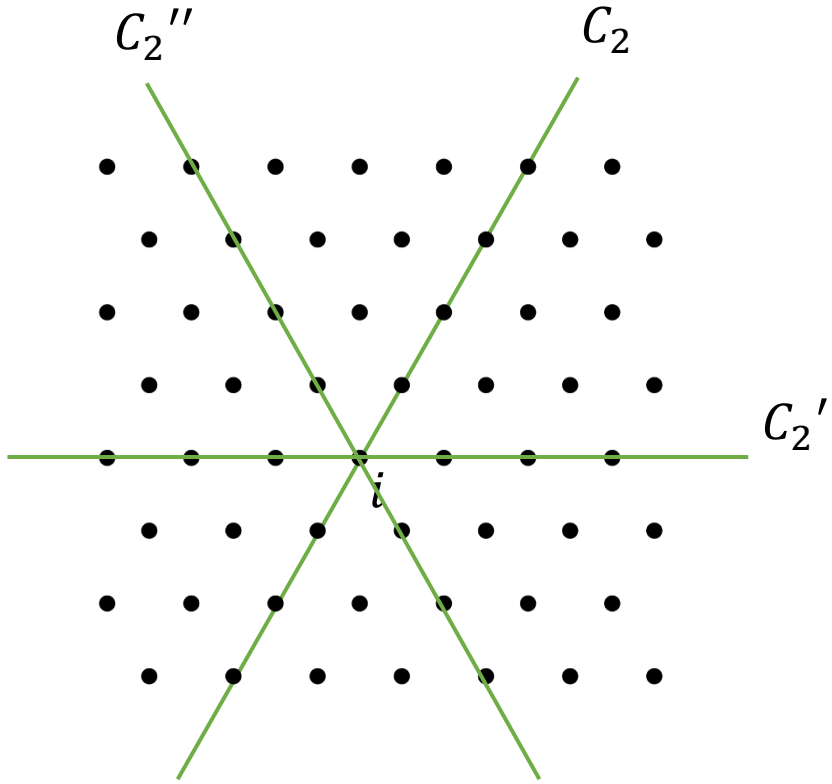
Existem apenas 5 possibilidades distintas:



Simetrias das redes de Bravais

Operações de simetria que podem levam a rede de Bravais nela mesma:

- Translações por vetores da rede de Bravais
- Simetrias pontuais: operações que deixam ao menos um ponto da rede invariante
  - Rotações em torno de um eixo
  - Reflexões com respeito a um plano
  - Inversões com relação a um ponto
- Operações constitúidas de aplicações sucessivas das operações acima

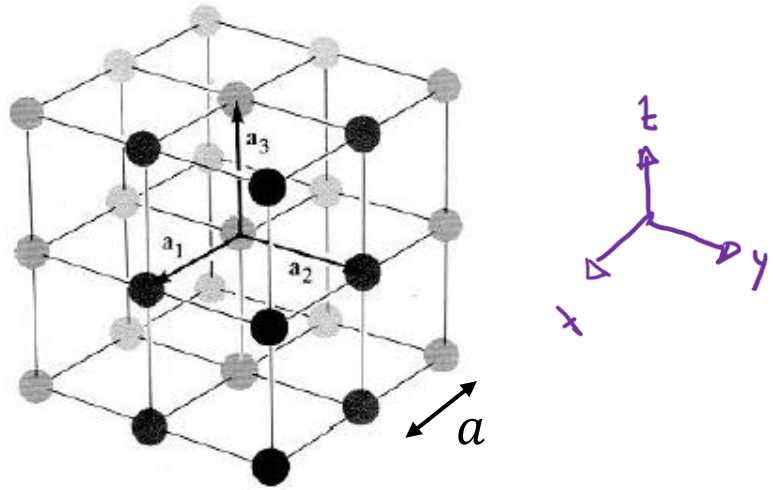


Rede hexagonal
(exemplos de três eixos de rotação $C_2 = 2\pi/2$ e centro de inversão i)

OBS: Note que toda rede de Bravais tem simetria de inversão (verifique!). O mesmo não ocorrerá para estruturas cristalinas em geral, que podem ou não ter esta simetria.

Redes de Bravais em 3D – sistema cúbico

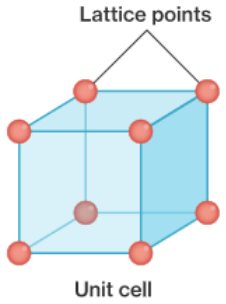
A. Rede cúbica simples (SC – simple cubic em inglês)

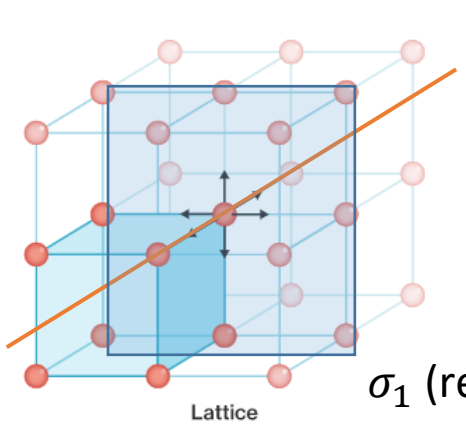


Pontos da rede correspondem aos vértices de cubos de lado a (parâmetro de rede)

Vetores primitivos (melhor escolha):

$$\boldsymbol{a_1} = a\hat{\boldsymbol{x}}\,; \quad \boldsymbol{a_2} = a\hat{\boldsymbol{y}}\,; \quad \boldsymbol{a_3} = a\hat{\boldsymbol{z}}$$





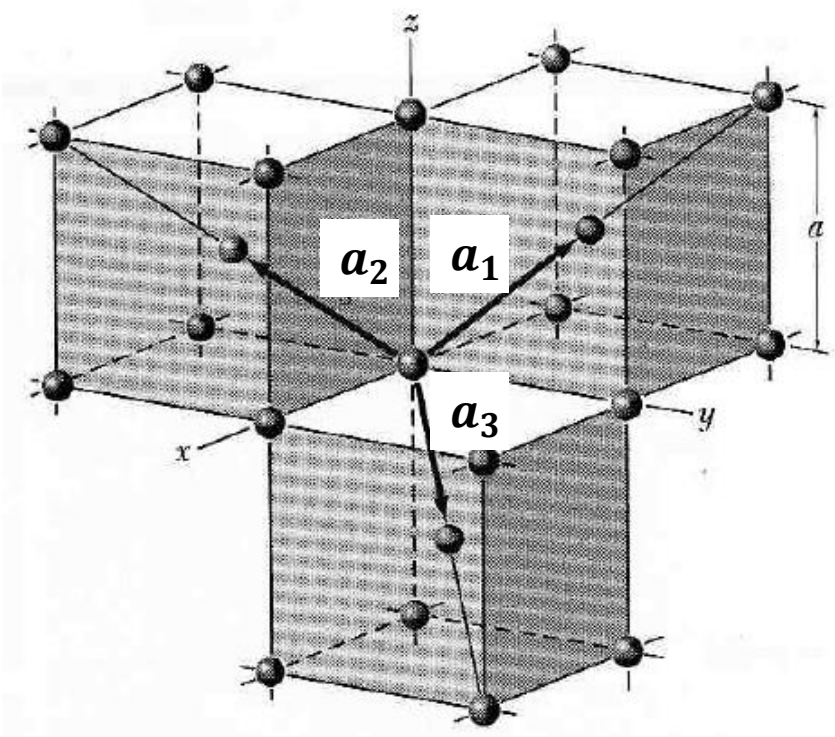
C_2, C_4

σ_1 (reflexão)

A rede possui 48 simetrias pontuais! (ver apostila)

Redes de Bravais em 3D – sistema cúbico

B. Rede cúbica de corpo centrado (BCC – body centered cubic em inglês)



Pontos da rede correspondem aos vértices e aos centros de cubos de lado a (parâmetro de rede)

Vetores primitivos (melhor escolha):

$$\boldsymbol{a_1} = \frac{a}{2}(\hat{\boldsymbol{y}} + \hat{\boldsymbol{z}} - \hat{\boldsymbol{x}}); \quad \boldsymbol{a_2} = \frac{a}{2}(\hat{\boldsymbol{z}} + \hat{\boldsymbol{x}} - \hat{\boldsymbol{y}});$$

$$\boldsymbol{a_3} = \frac{a}{2}(\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}} - \hat{\boldsymbol{z}})$$

A rede possui as mesmas 48 simetrias pontuais da rede SC.

Redes de Bravais em 3D – sistema cúbico

B. Rede cúbica de corpo centrado (BCC – body centered cubic em inglês)

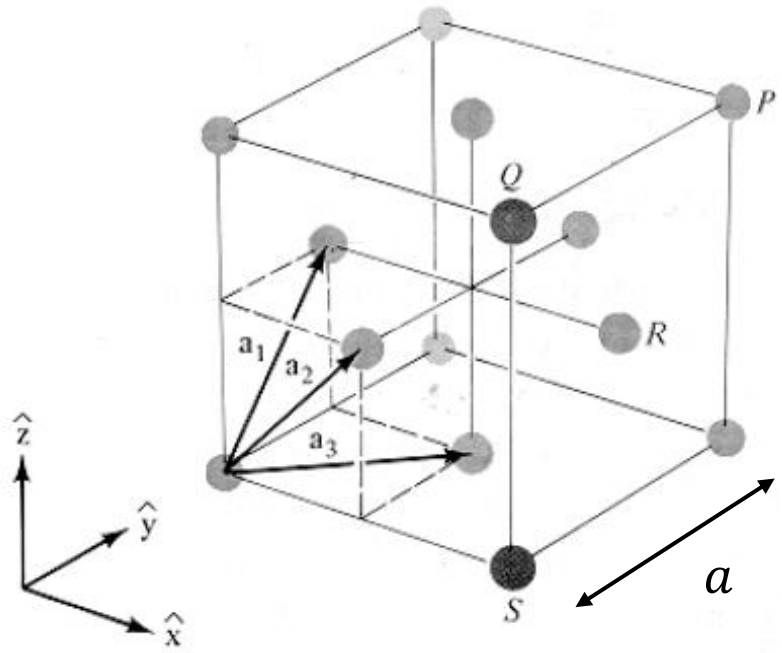
Os metais alcalinos e alguns metais de transição se cristalizam nessa estrutura (com um átomo posicionado em cada ponto da rede de Bravais)

Tabela 3.2 – Parâmetro de rede dos sólidos elementares com estrutura *bcc*. Fonte: Ashcroft, p. 70.

Elemento	***a*(Å)**	**Elemento**	***a*(Å)**	**Elemento**	***a*(Å)**
Ba	5,02	Li	3,49	Ta	3,31
Cr	2,88	Mo	3,15	Tl	3,88
Cs	6,05	Na	4,23	V	3,02
Fe	2,87	Nb	3,30	W	3,16
K	5,23	Rb	5,59		

Redes de Bravais em 3D – sistema cúbico

C. Rede cúbica de face centrada (FCC – face centered cubic em inglês)



Pontos da rede correspondem aos vértices e aos centros das faces de cubos de lado a (parâmetro de rede)

Vetores primitivos (melhor escolha):

$$\boldsymbol{a_1} = \frac{a}{2}(\boldsymbol{y} + \hat{\boldsymbol{z}}); \quad \boldsymbol{a_2} = \frac{a}{2}(\hat{\boldsymbol{z}} + \hat{\boldsymbol{x}});$$

$$\boldsymbol{a_3} = \frac{a}{2}(\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}})$$

A rede possui as mesmas 48 simetrias pontuais da rede SC.

Redes de Bravais em 3D – sistema cúbico

C. Rede cúbica de face centrada (FCC – face centered cubic em inglês)

Os cristais de gases nobres e alguns metais (incluindo os metais nobres) se cristalizam nessa estrutura (com um átomo posicionado em cada ponto da rede de Bravais)

Tabela 3.1 – Parâmetro de rede dos sólidos elementares com estrutura *fcc*. Fonte: Ashcroft, p. 70.

Elemento	***a*(Å)**	**Elemento**	***a*(Å)**	**Elemento**	***a*(Å)**	**Elemento**	***a*(Å)**
Ar	5,26	β-Co	3,55	Ni	3,52	Rh	3,80
Ag	4,09	Cu	3,61	Pb	4,95	Sc	4,54
Al	4,05	Ir	3,84	Pd	3,89	Sr	6,08
Au	4,08	Kr	5,72	Pr	5,16	Th	5,08
Ca	5,58	La	5,30	Pt	3,92	Xe	6,20
Ce	5,16	Ne	4,43	α-Pu	4,64	Yb	5,49

Sistemas cristalinos

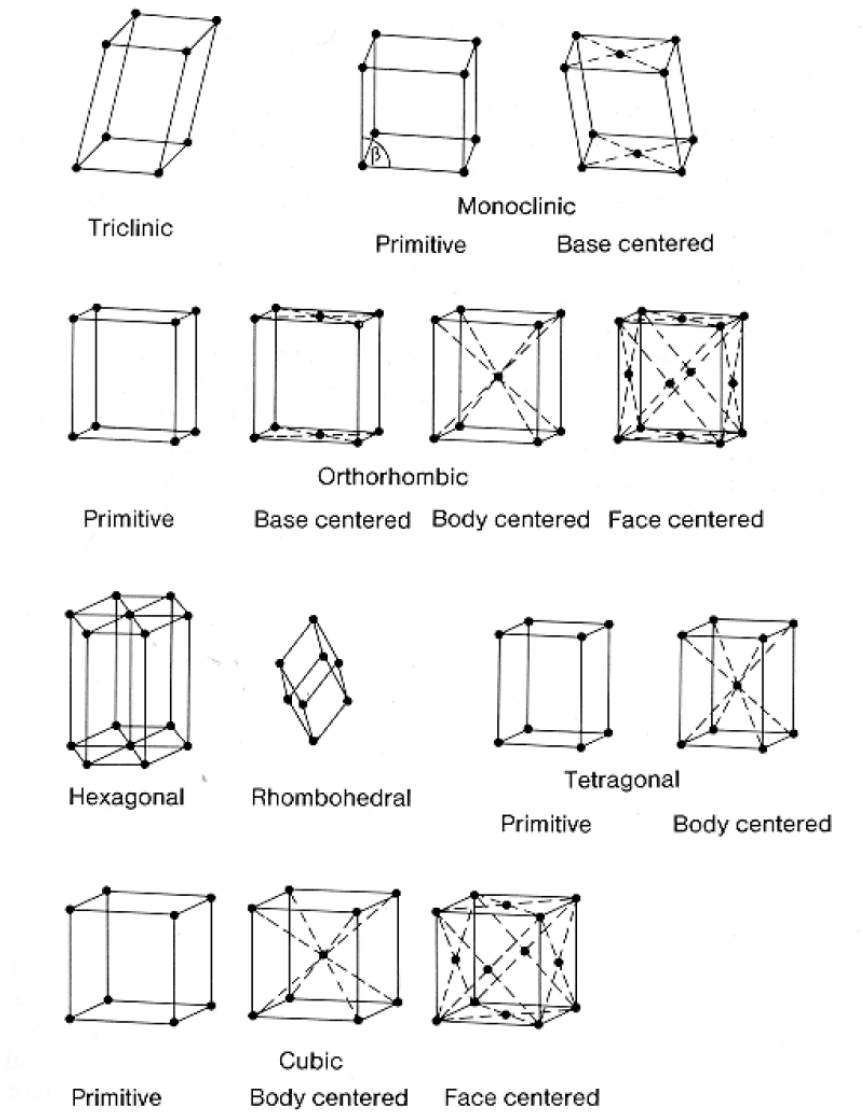
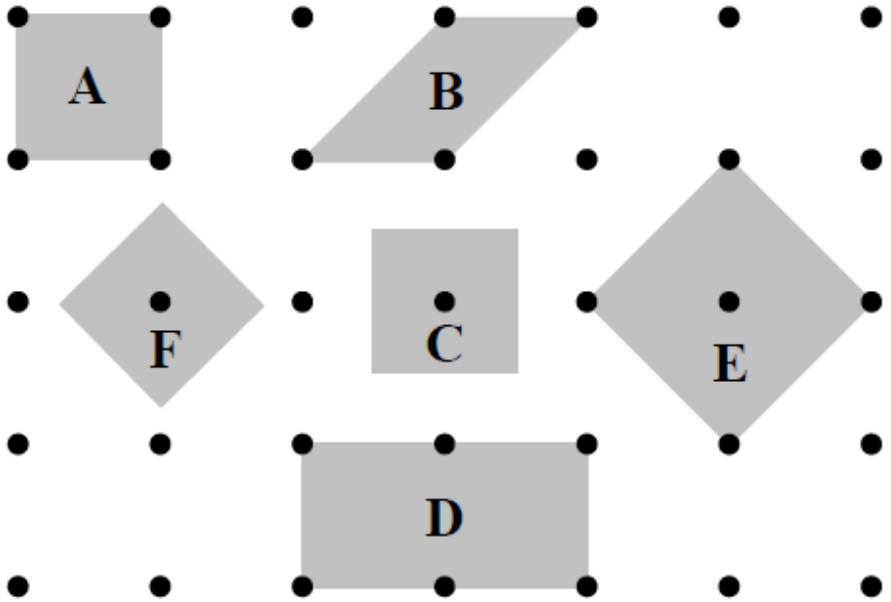


Figura 3.7 – Os 7 sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais.

- As redes SC, BCC e FCC possuem as mesmas simetrias pontuais e fazem parte do sistema cristalino cúbico
- Há um total de 7 sistemas cristalinos diferentes, classificados de acordo com suas simetrias pontuais
- Cada sistema cristalino pode ter uma ou mais redes de Bravais
- Há um total de 14 redes de Bravais distintas em 3D (A. Bravais – 1845)

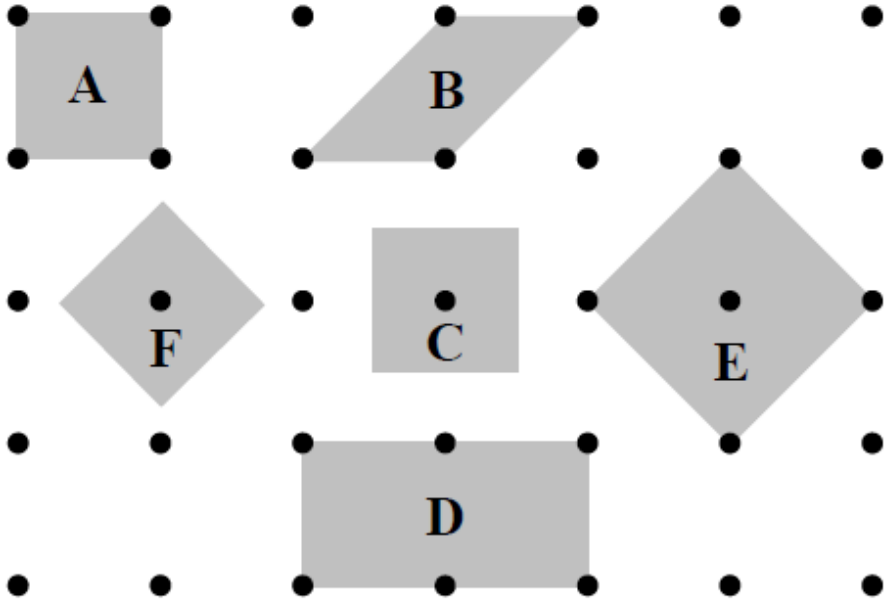
3.2 – Células unitárias

Célula unitária: volume (ou área em 2D) do espaço que, quando transladado por vetores da rede de Bravais, preenche todo o espaço sem gerar superposições ou buracos



Quais destes são células unitárias?

Célula primitiva: célula unitária de volume (ou área em 2D) mínimo



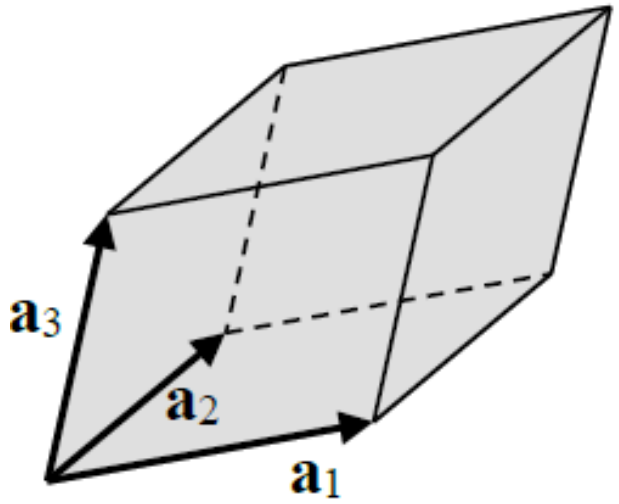
Quais destes são células primitivas?

Note que:

- Escolha de célula primitiva não é única
- Células primitivas contém apenas um único ponto da rede de Bravais

Volume da célula primitiva em 3D

Podemos construir uma célula primitiva a partir dos vetores primitivos da rede, gerando um paralelepípedo:

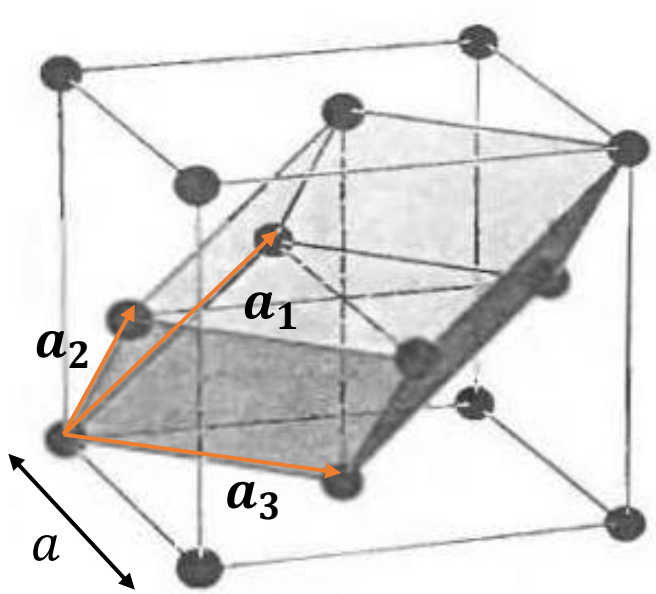


O volume desta célula é dado pelo produto misto (verifique):

$$v = |\boldsymbol{a}_3.(\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2)|$$

Em duas dimensões, como seria a expressão da área da célula primitiva?

Exemplo: rede FCC



$$\boldsymbol{a_1} = \frac{a}{2}(\boldsymbol{y} + \hat{\boldsymbol{z}}); \quad \boldsymbol{a_2} = \frac{a}{2}(\hat{\boldsymbol{z}} + \hat{\boldsymbol{x}});$$

$$\boldsymbol{a_3} = \frac{a}{2}(\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}})$$

$$v = |a_3.(a_1 \times a_2)|$$

$$= \left|\frac{a}{2}(\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}}).\left[\frac{a}{2}(\hat{\boldsymbol{y}} + \hat{\boldsymbol{z}}) \times \frac{a}{2}(\hat{\boldsymbol{z}} + \hat{\boldsymbol{x}})\right]\right|$$

$$= \frac{a^3}{8}|(\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}}).(\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}} - \hat{\boldsymbol{z}})|$$

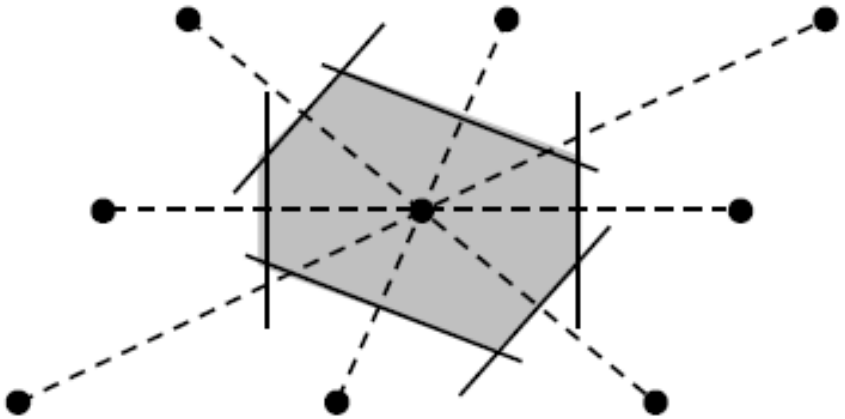
$$= \frac{a^3}{4}$$

Note que:

- O cubo mostrado na figura é uma célula unitária, mas não é uma célula primitiva! (célula convencional)
- Esta célula convencional contém 4 pontos da rede e tem volume igual a a^3, de forma que o volume por ponto é igual ao volume da célula primitiva

Célula de Wigner-Seitz

Definida como a região do espaço mais próxima de um dado ponto da rede de Bravais do que de qualquer outro ponto dessa rede



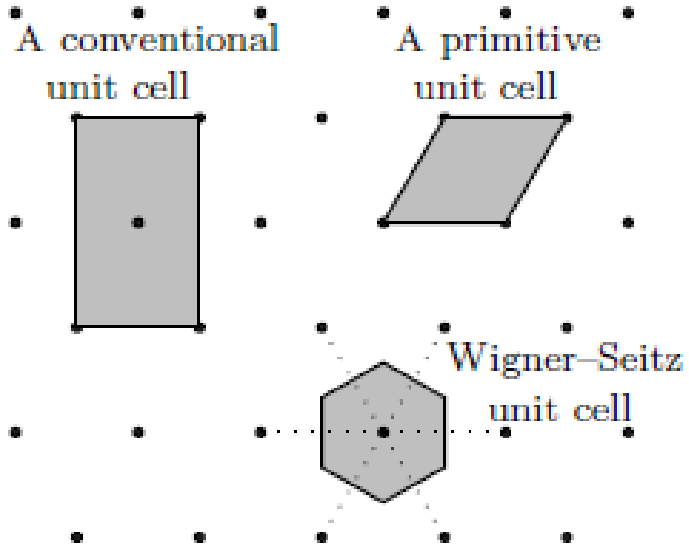
Exemplo: Rede oblíqua

Construção:

1. Traçar planos médios (retas em 2D) perpendiculares às linhas que unem um ponto de referência a pontos vizinhos da rede
2. Célula será dada pela região de menor volume (área em 2D) que contém o ponto de referência e é delimitada por esses planos (retas em 2D)

Célula de Wigner-Seitz

Definida como a região do espaço mais próxima de um dado ponto da rede de Bravais do que de qualquer outro ponto dessa rede

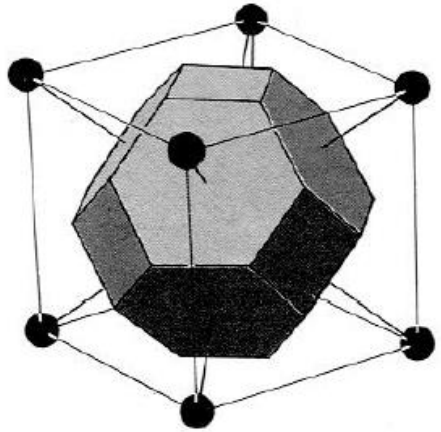


Exemplo: Rede hexagonal

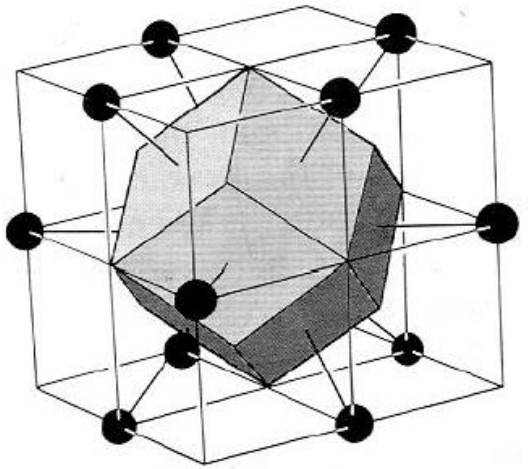
Note que:

- A célula de Wigner-Seitz é única
- A célula de Wigner-Seitz é primitiva (contém um único ponto da rede)
- A célula de Wigner-Seitz contém todas as simetrias da rede de Bravais (não faz referência a vetores primitivos)

Células de Wigner-Seitz das redes BCC e FCC



BCC: Octaedro truncado



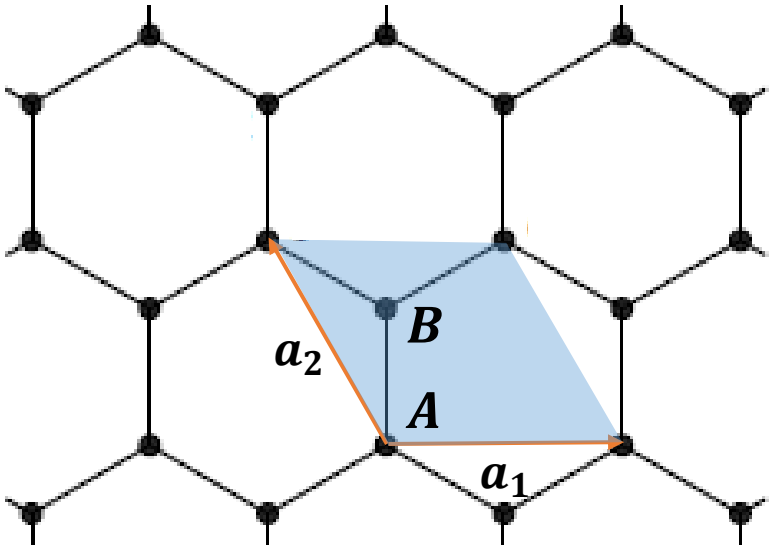
FCC: Dodecaedro rômbico

Estas células serão especialmente úteis para nós no estudo da rede recíproca (próximo capítulo), quando estudarmos as Zonas de Brillouin e suas propriedades

3.3 Estrutura cristalina

Como descrever uma estrutura como a do grafeno, que não é uma rede de Bravais?

Base: conjunto de posições atômicas inseridas em cada ponto da rede de Bravais subjacente



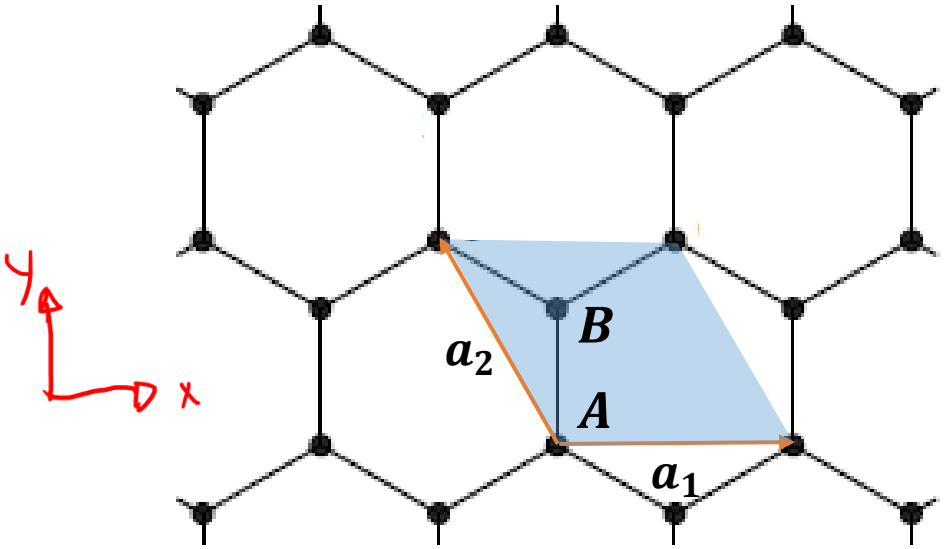
Estrutura honeycomb
(favo de mel)

Note que:

- Repetição da célula primitiva (em azul) com os átomos de base A e B reproduz a estrutura cristalina.
- De forma equivalente, a translação dos átomos A e B por vetores da rede de Bravais hexagonal reproduz a estrutura.
- Estrutura honeycomb = rede de Bravais hexagonal + base de dois átomos.

Como descrever uma estrutura como a do grafeno, que não é uma rede de Bravais?

Base: conjunto de posições atômicas localizadas sobre cada ponto da rede de Bravais subjacente



Estrutura honeycomb
(favo de mel)

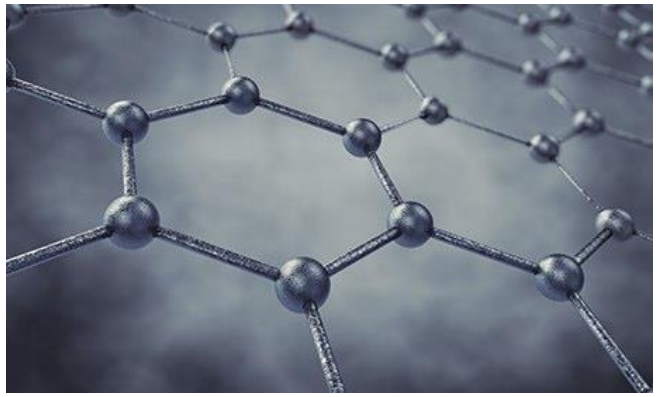
Posições dos átomos de base:

$$A\colon \mathbf{0}; \quad B\colon \frac{1}{3}\boldsymbol{a_1} + \frac{2}{3}\boldsymbol{a_2} = \frac{\sqrt{3}}{3}a\hat{\boldsymbol{y}}$$

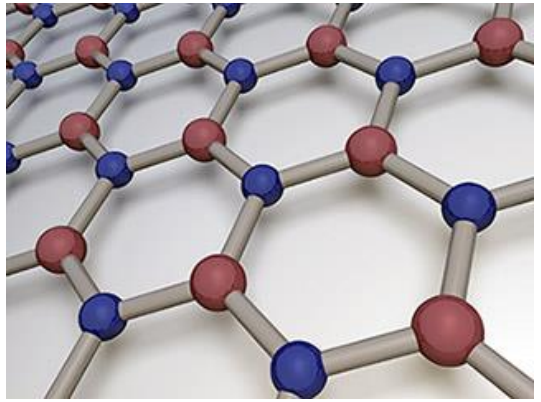
$a = |\boldsymbol{a_1}| = |\boldsymbol{a_2}|$ (parâmetro de rede)

Alguns materiais 2D com rede de Bravais hexagonal

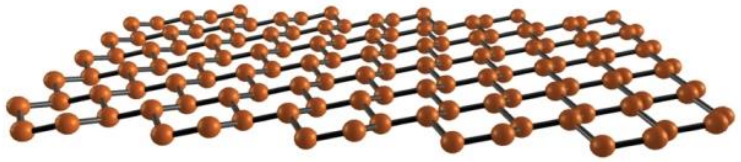
Grafeno



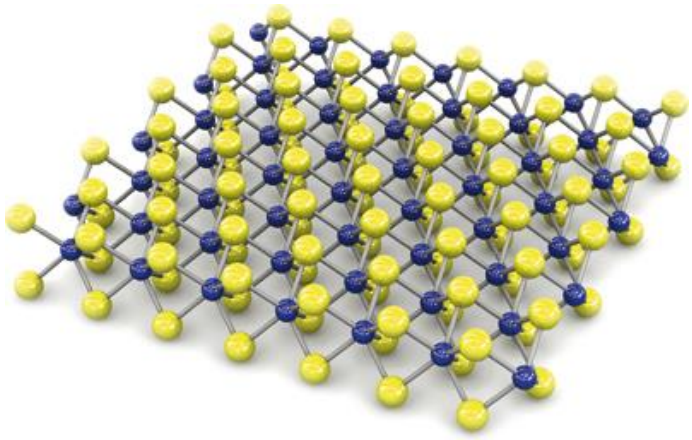
h-BN, *h*-BP, ...



Siliceno, Germaneno, Estaneno

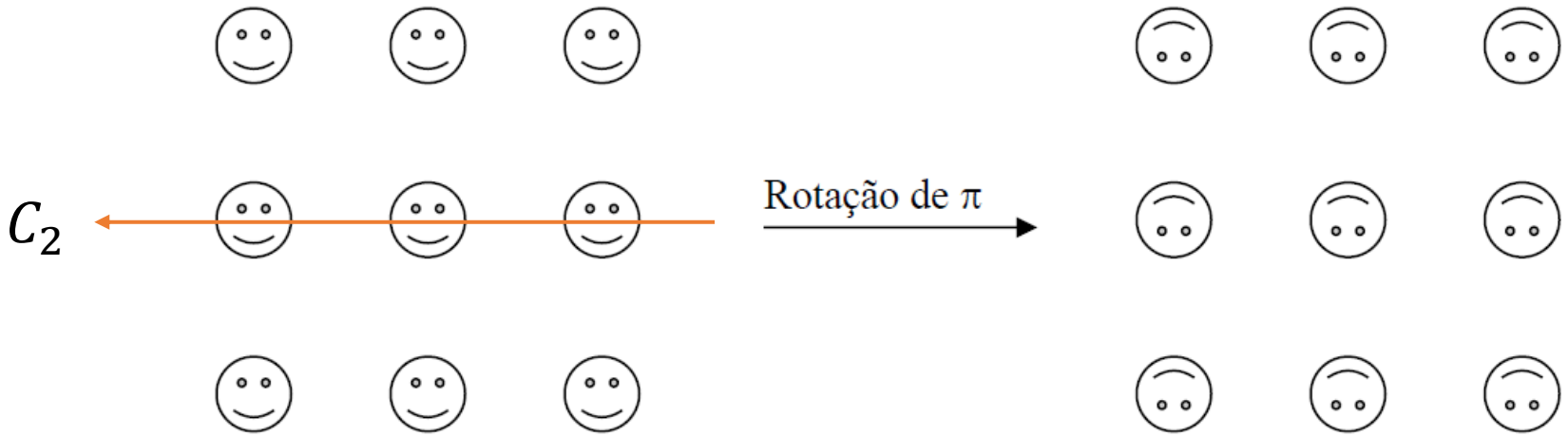


TMDCs ($MoS_2, WS_2, \ldots$):
Base de 3 átomos



De forma geral: **Estrutura cristalina = rede de Bravais + base**

- Muitos sólidos elementares possuem apenas um átomo na base, de forma que cada átomo ocupa um ponto da rede de Bravais. É o caso dos materiais que se cristalizam nas estruturas BCC e FCC discutidas anteriormente.
- Quando a base possui dois ou mais átomos, a estrutura resultante pode não ter todas as simetrias pontuais da rede de Bravais subjacente:



Exemplo: rede de Bravais quadrada subjacente possui simetria de rotação C_2, mas a estrutura cristalina não!

Observações

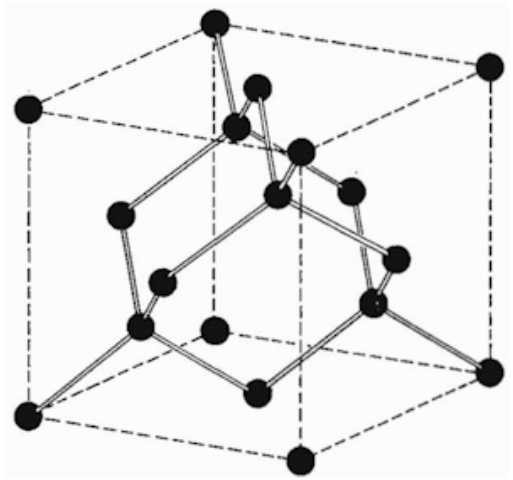
- O conjunto de todas as simetrias pontuais que uma estrutura cristalina apresenta é conhecido como um grupo pontual.
- Há 32 grupos pontuais possíveis para todas as estruturas cristalinas.
- A combinação dessas operações de simetria pontual com translações (que não são necessariamente vetores da rede de Bravais) dá origem a 230 grupos espaciais distintos!
- Qualquer cristal se encaixa em um destes grupos espaciais (ver referências na apostila).
- O estudo de simetrias é fundamental na Física e encontra muitas aplicações importantes na FMC. Cursos mais avançados, como o de Teoria de Grupos, discutem este assunto em mais detalhes.

Recurso útil: Materials Project (pesquisa e visualização de estruturas cristalinas e suas propriedades)

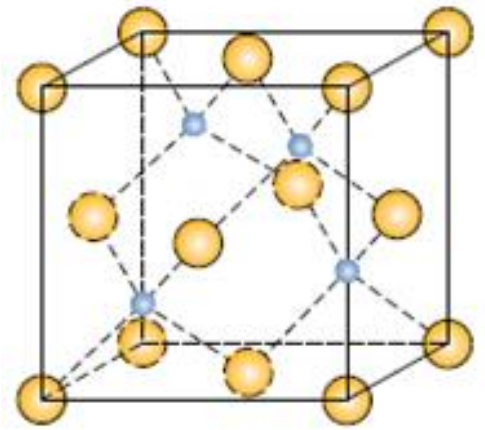
https://materialsproject.org/janrain/loginpage/?next=/#search/materials/

Estruturas importantes: Diamante e Zincblende (blenda de Zinco)

Diamante



Blenda de Zinco



Rede de Bravais FCC + base de dois átomos (quais?)

- Cada átomo se encontra no centro de um tetraedro formado por seus quatro primeiros vizinhos (hibridização sp^3).
- Mesma base nas duas estruturas. As espécies químicas são idênticas na estrutura do diamante e distintas na de blenda de Zinco.

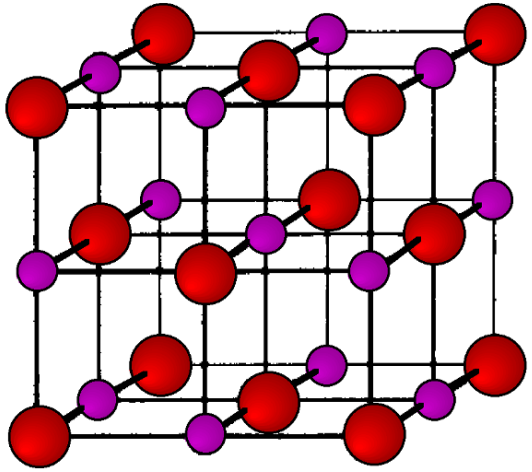
Estruturas importantes: Diamante e Zincblende (blenda de Zinco)

Cristal	*a*(Å)
C (diamante)	3,57
Si	5,43
Ge	5,66
α-Sn	6,49

Cristal	*a*(Å)	Cristal	*a*(Å)	Cristal	*a*(Å)	Cristal	*a*(Å)
CuF	4,26	BeTe	5,54	CdTe	6,48	GaP	5,45
CuCl	5,41	MnS	5,60	HgS	5,85	GaAs	5,65
CuBr	5,69	MnSe	5,82	HgSe	6,08	GaSb	6,12
CuI	6,04	ZnS	5,41	HgTe	6,43	InP	5,87
AgI	6,47	ZnSe	5,67	AlP	5,45	InAs	6,04
BeS	4,85	ZnTe	6,09	AlAs	5,62	InSb	6,48
BeSe	5,07	CdS	5,82	AlSb	6,13	SiC	4,35

- Sólidos elementares (estrutura do diamante) apresentam ligações covalentes, enquanto os binários (blenda de Zinco) apresentam ligações de caráter intermediário iônico-covalente.
- Parâmetro de rede pequeno do diamante (C) resulta em ligações covalentes extremamente fortes, o que explica a sua dureza.

Estruturas importantes: cloreto de sódio (NaCl)



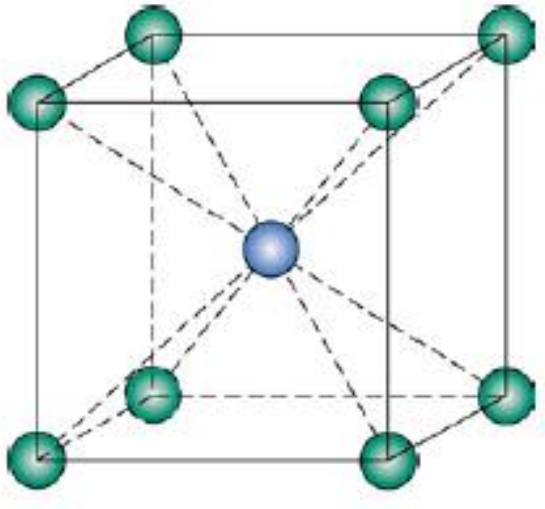
Rede de Bravais FCC + base de dois átomos (quais?)

- Sólidos binários com ligações mais fortemente iônicas (halogenetos alcalinos e outros).
- Cada cátion tem seis ânions como primeiros vizinhos e vice-versa (coordenação octaédrica).

Estruturas importantes: cloreto de sódio (NaCl)

Cristal	*a* (Å)	Cristal	*a* (Å)	Cristal	*a* (Å)	Cristal	*a* (Å)
LiF	4,02	KCl	6,29	AgCl	5,55	SrO	5,16
LiCl	5,13	KBr	6,60	AgBr	5,77	SrS	6,02
LiBr	5,50	KI	7,07	MgO	4,21	SrSe	6,23
LiI	6,00	RbF	5,64	MgS	5,20	SrTe	6,47
NaF	4,62	RbCl	6,58	MgSe	5,45	BaO	5,52
NaCl	5,64	RbBr	6,85	CaO	4,81	BaS	6,39
NaBr	5,97	RbI	7,34	CaS	5,69	BaSe	6,60
NaI	6,47	CsF	6,01	CaSe	5,91	BaTe	6,99
KF	5,35	AgF	4,92	CaTe	6,34		

Estruturas importantes: cloreto de Césio (CsCl)

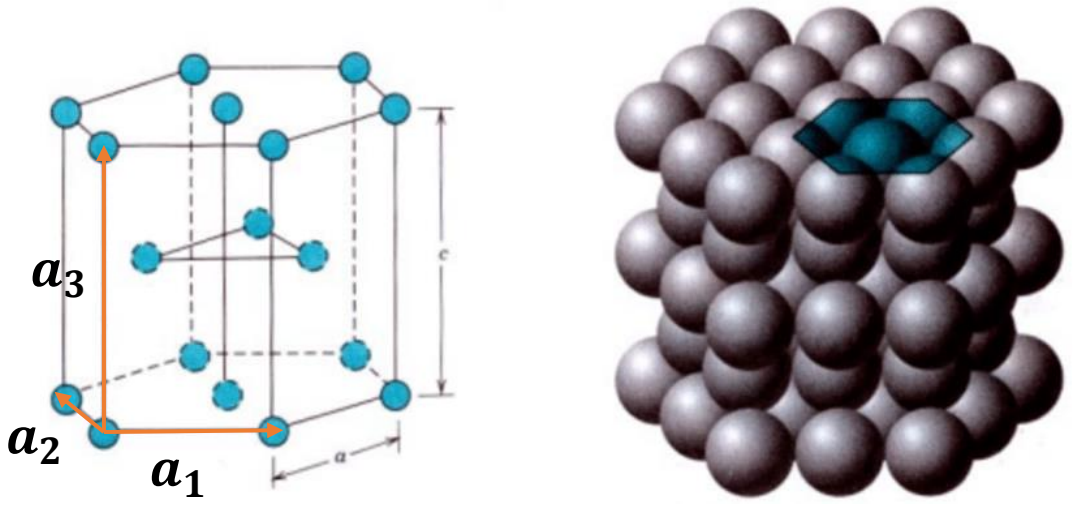


Cristal	*a* (Å)	Cristal	*a* (Å)
CsCl	4,12	TlCl	3,83
CsBr	4,29	TlBr	3,97
CsI	4,57	TlI	4,20

Rede de Bravais SC + base de dois átomos (quais?)

- Estrutura também observada em alguns cristais iônicos
- Cada cátion tem oito ânions como primeiros vizinhos e vice-versa

Estruturas importantes: hexagonal compacta (HCP)

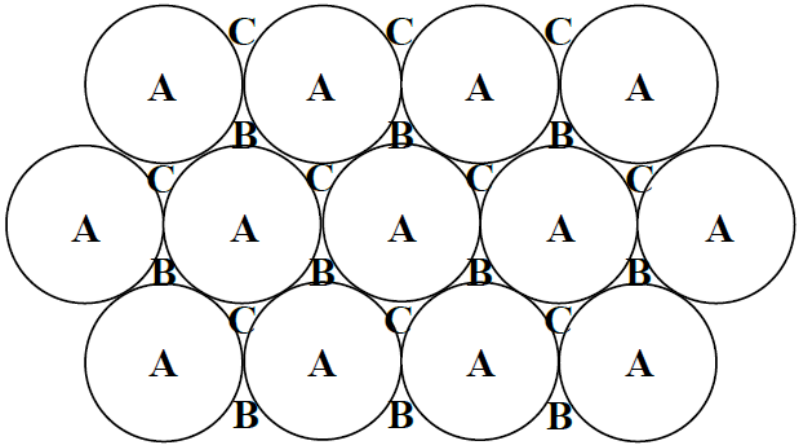


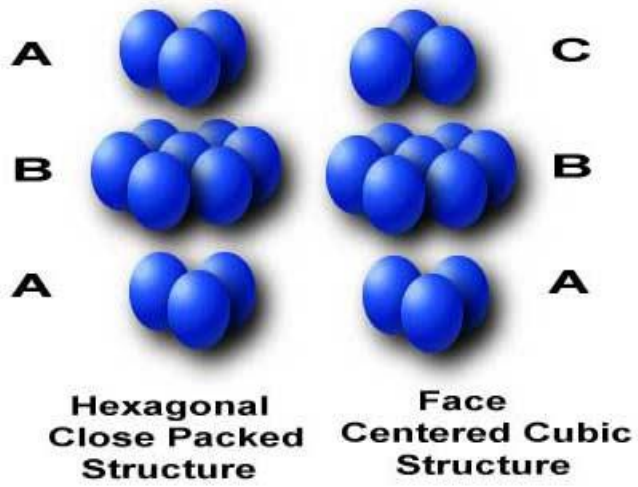
Rede hexagonal (3D) + base de dois átomos (quais?)

- Cada átomo no plano intermediário se encontra acima de centros de triângulos formados pelos átomos dos planos superior e inferior (e vice-versa).
- Dois parâmetros de rede caracterizam a estrutura: $a = |\boldsymbol{a}_1| = |\boldsymbol{a}_2|$ e $c = |\boldsymbol{a}_3|$.

Empacotamento de esferas: HCP vs FCC

Como empacotar esferas de forma que elas ocupem o menor volume possível ("close-packing")?

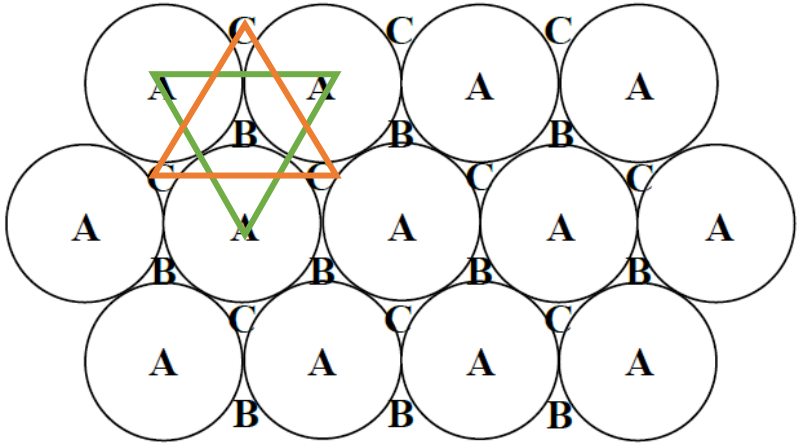


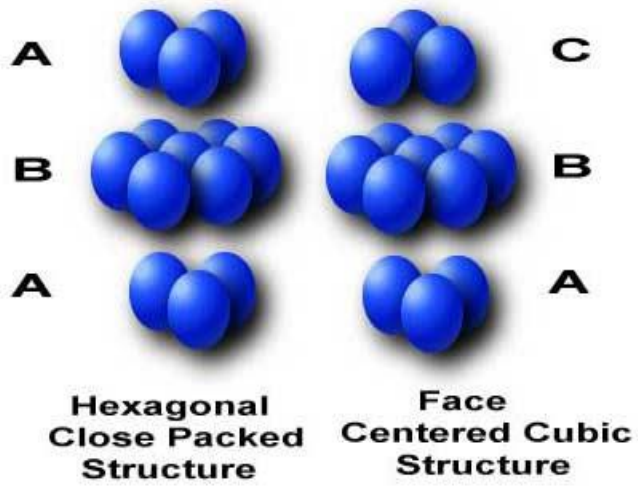


- Primeira camada (A) assume uma estrutura hexagonal 2D.
- A camada seguinte, também hexagonal, pode ser formada posicionando esferas sobre todas as posições B **ou** todas as posições C.
- Empilhamento ABABAB... (ou ACACAC...) gera a estrutura HCP com $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.63$ (verifique!), chamada de "razão ideal".

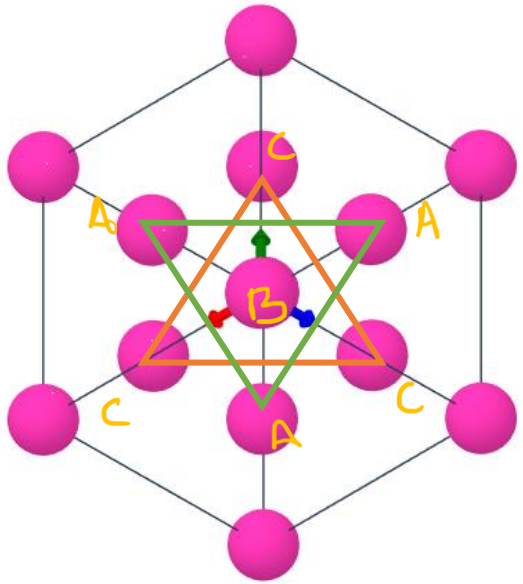
Empacotamento de esferas: HCP vs FCC

Como empacotar esferas de forma que elas ocupem o menor volume possível (“close-packing”)?





- Empilhamento ABCABCABC... gera a rede FCC!



Rede FCC vista a partir da diagonal de corpo do cubo

Cristais com a estrutura HCP

Cristal	*a*(Å)	*c/a*	Cristal	*a*(Å)	*c/a*	Cristal	*a*(Å)	*c/a*	Cristal	*a*(Å)	*c/a*
Be	2,29	1,56	**He***	3,57	1,63	**Os**	2,74	1,58	**Tl**	3,46	1,60
Cd	2,98	1,89	**Hf**	3,20	1,58	**Pr**	3,67	1,61	**Tm**	3,54	1,57
Ce	3,65	1,63	**Ho**	3,58	1,57	**Re**	2,76	1,62	**Y**	3,65	1,57
α-Co	2,51	1,62	**La**	3,75	1,62	**Ru**	2,70	1,59	**Zn**	2,66	1,86
Dy	3,59	1,57	**Lu**	3,50	1,59	**Sc**	3,31	1,59	**Zr**	3,23	1,59
Er	3,56	1,57	**Mg**	3,21	1,62	**Tb**	3,60	1,58			
Gd	3,64	1,59	**Nd**	3,66	1,61	**Ti**	2,95	1,59	**"ideal"**		1,63

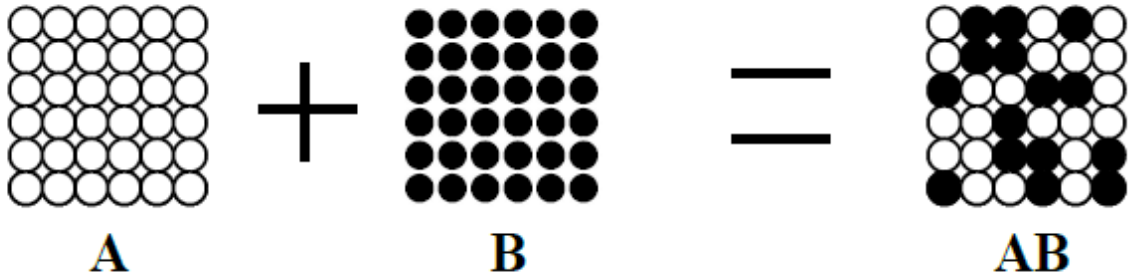
* A T = 2 K e pressão de 26 atm.

- Alguns metais alcalinos terrosos e muitos metais de transição se cristalizam nessa estrutura.
- Razão c/a observada é próxima do valor "ideal".

3.4 Sólidos desordenados

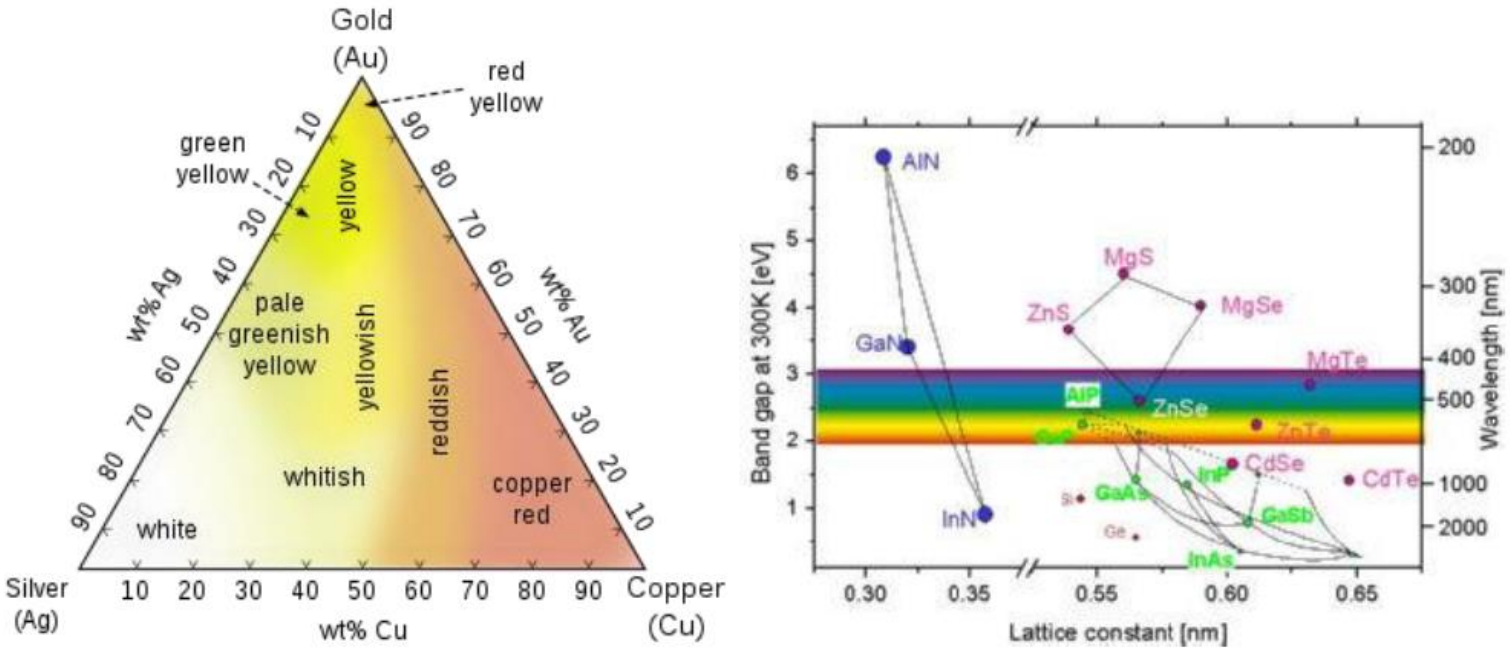
- Sólidos cristalinos apresentam ordem de longo alcance: conhecendo a posição de um átomo da rede, podemos determinar a posição de qualquer outro, independentemente da distância entre eles.
- Sólidos que não apresentam esta propriedade são conhecidos como desordenados.

Ligas: misturas de duas ou mais espécies químicas de forma aleatória



Átomos ocupam aproximadamente as mesmas posições, mas ocupações aleatórias levam à perda da ordem de longo alcance.

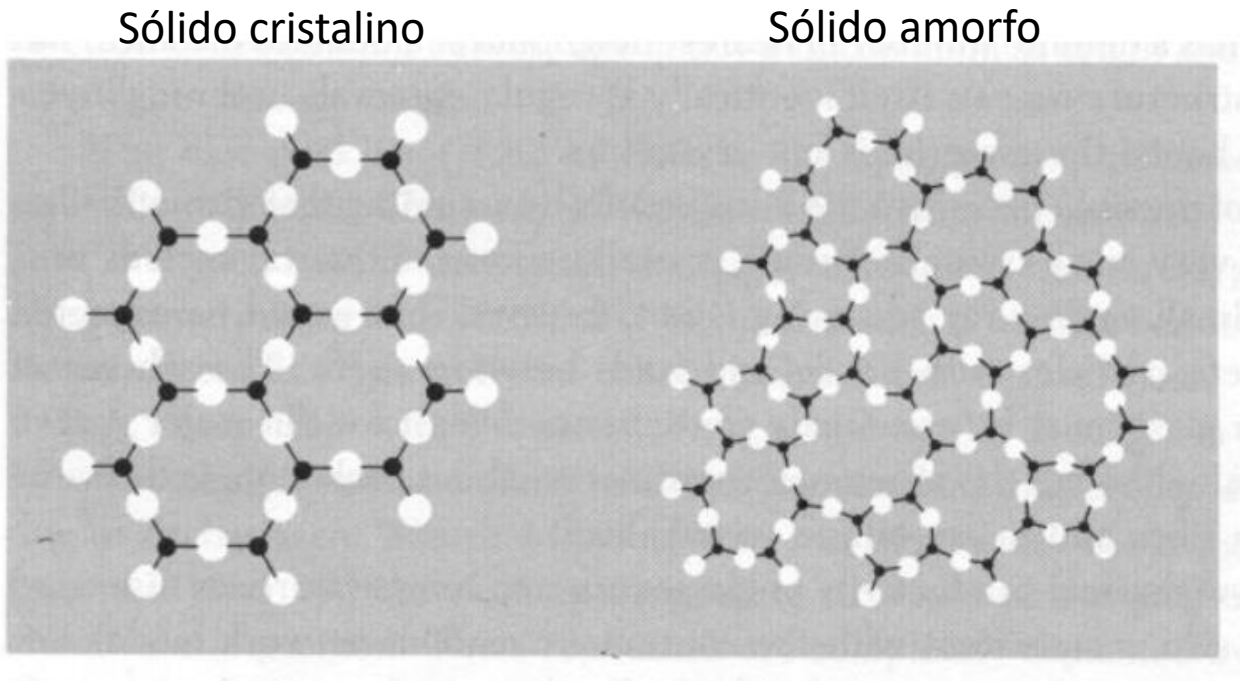
Em geral, as ligas apresentam propriedades intermediárias entre aquelas observadas em seus constituintes



Exemplos (figura): ligas de Au-Ag-Cu (esquerda) e ligas semicondutoras (direita) – ajuste da cor emitida a partir das concentrações relativas

Outros exemplos: aço (Fe e C), bronze (Cu e Sn), etc... – ajuste de propriedades mecânicas

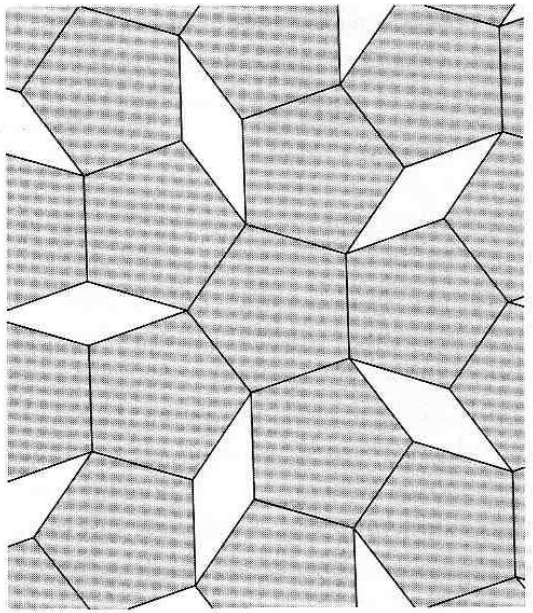
Sólidos amorfos: desordem é observada nas posições atômicas e não necessariamente nas composições químicas



- Não há ordem de longo alcance, mas comprimentos das ligações químicas e números de coordenação (primeiros vizinhos) são preservados: ordem de curto alcance é observada!
- Exemplos práticos: vidro de sílica (SiO_2), silício amorfo, carbono amorfo, ...
- Estes sólidos podem ser formados por meio de um resfriamento rápido a partir da fase líquida, de forma que os átomos não tenham tempo para se organizar em suas posições cristalinas.

Quase-cristais: não apresentam periodicidade, mas apresentam ordem orientacional de longo alcance. O que seria isto?

Primeiro, note que as simetrias de rotação $C_5 = 2\pi/5$ estão ausentes em qualquer sólido cristalino:



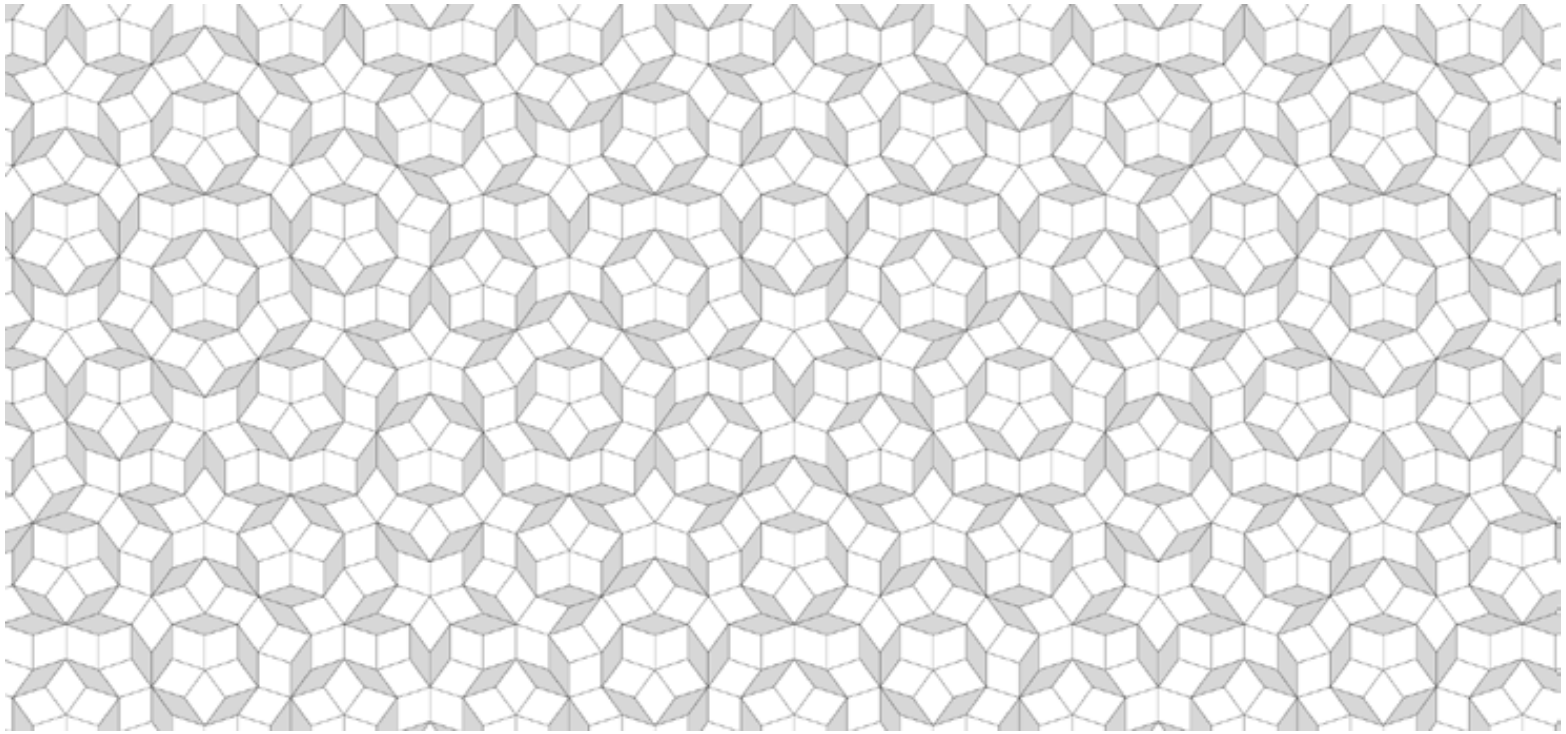
Exemplo: é impossível preencher completamente um plano por meio da repetição de pentágonos regulares conectados por seus lados.

Arranjo não é periódico, mas possui ordem orientacional!

Mosaico de Penrose: quase-cristal 2D (R. Penrose – 1974)

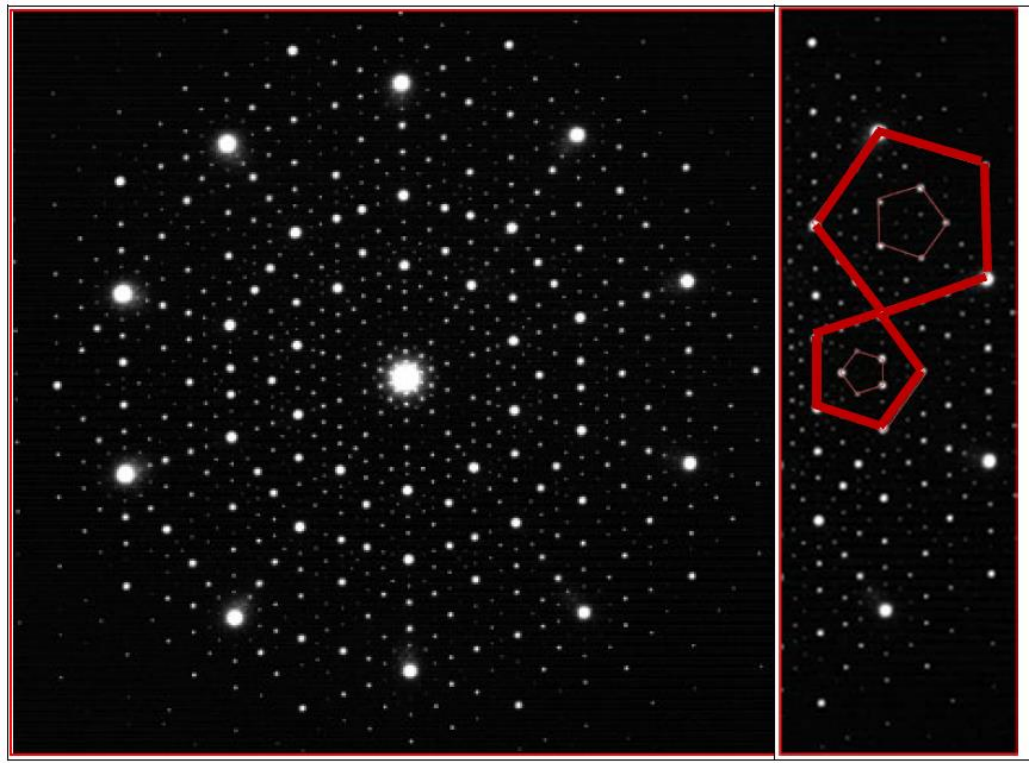


R. Penrose



- Note a ausência de periodicidade, mas a presença de ordem orientacional de longo alcance.
- “Estrelas” possuem simetria C_5!
- Curiosidade: R. Penrose (matemático) recebeu o prêmio Nobel de Física de 2020 por seu trabalho na teoria de buracos negros!

Primeira observação experimental: experimentos de difração de elétrons em ligas de Al-Mn (Shechtman, Blech, Gratias, e Cahn - 1984)





D. Shechtman

Por esta descoberta, Shechtman ganhou o prêmio Nobel de Química em 2011!

D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias, J. Cahn, *Metallic phase with long range orientational order and no translational symmetry,* Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984). (veja também a Nobel lecture)

Referências principais

- Apostila do prof. Rodrigo Capaz – capítulo 3
- Ashcroft & Mermin – capítulos 4 e 7
- Kittel – capítulo 1