

# F888 - Introdução à Física do Estado Sólido

Prof. José Antônio Brum  
Sala 240 - DFMC  
e-mail: brum@ifi.unicamp.br

March 1, 2010

## Programa

### **Parte I - Introdução**

#### **Parte II - Origens e estrutura da matéria condensada**

- 1 - A matéria condensada e o estado sólido
- 2 - Estrutura cristalina
- 3 - Determinação experimental das estruturas cristalinas e espaço recíproco
- 4 - Outros sistemas de condensados, superfícies e defeitos

#### **Parte III - Dinâmica de átomos e elétrons**

- 5 - Dinâmica da rede cristalina
- 6 - Propriedades térmicas dos sólidos
- 7 - Elétrons livres
- 8 - Estrutura de banda

#### **Parte IV - Efeitos de campos externos e interação elétron-elétron**

- 9-Propriedades de transporte (metais, semicondutores)
- 10-Propriedades ópticas (metais, semicondutores)
- 11-Magnetismo
- 12-Supercondutores
- 13-Outros sólidos e matéria condensada

## Part I

# Introdução

A utilização e a compreensão das propriedades dos materiais é um componente importante do avanço e da evolução da civilização humana. Esta importância é reconhecida quando associamos períodos inteiros da história da civilização com o desenvolvimento da tecnologia de um determinado material (idade da pedra, idade do bronze, idade do ferro, etc.). Aqui, por materiais, estamos considerando todas as formas (e fases): líquido e sólidos. O primeiro período histórico que distinguimos é o paleolítico, ou idade da pedra (lascada) e que começa aproximadamente há 2,5 milhões de anos e prolonga-se até 20.000 mil anos atrás (ele divide-se em paleolítico inferior, de 2,5 M anos até 200 mil anos atrás, paleolítico médio, até 45 mil anos atrás e paleolítico superior, até 20 mil anos - essas datas são aproximadas e, obviamente variam de região à região do planeta). Nesse período a utilização dos materiais era extremamente rudimentar, utilizando-se de objetos de madeira cavada para armazenar objetos/mantimentos e de ferramentas toscas, construídas utilizando-se de pedras pontudas e aperfeiçoadas lascando-as para obter uma superfície cortante mais eficiente (ver Figura 1). *Para os propósitos desse curso, no entanto, podemos extrair algo.* Se utilizarmos a imaginação, podemos visualizar o processo de preparação desses materiais. **Primeiro, a busca de matéria prima, para depois confeccionar as pontas de pedra friccionando uma pedra na outra. Como instrumento de detecção tem-se apenas os olhos e o tato, para verificar o corte da ponta obtida. Como instrumento de manipulação as mãos e outras pedras. E, claro, nenhum processo de síntese, apenas a “extração”. No entanto, é no aprimoramento dessas técnicas que se processará o desenvolvimento da civilização: síntese, visualização e tato (caracterização), manipulação.**



Figure 1: Pontas de lança do período paleolítico.

O segundo período histórico que distinguimos é o neolítico (ou nova idade da pedra, pedra polida), que vai até 3.500 a.C., quando começa a idade do bronze. Um dos principais avanços nesse período, para o nosso estudo, é o aparecimento da cerâmica. A importância da cerâmica não foi devidamente reconhecida pelos nossos historiadores, e é de se perguntar porque nenhum período histórico foi associado ao desenvolvimento dessa tecnologia. Os vasos cerâmicos,

que serão os depósitos de grandes trabalhos artísticos das várias civilizações que a desenvolveram, tem uma importância fundamental, a começar pelo armazenamento de alimentos. **Não sabemos como a tecnologia da cerâmica se desenvolveu, mas ela é o primeiro exemplo do domínio da síntese de materiais, transformando os materiais em sua volta em novos materiais com características “projetadas” para a sua utilização específica.** As técnicas de observação continuam basicamente as mesmas, a saber a visualização simples e o tato, permitindo identificar a qualidade do material. No entanto, há um processo sofisticado para a obtenção da cerâmica, exigindo o aquecimento a altas temperaturas em fornos construídos para esse fim. **Temos um primeiro exemplo sofisticado de mudança da estrutura dos materiais para obter materiais com funções específicas. É esse binômio estrutura→função que vamos explorar nesse curso.** É difícil exagerar a importância da cerâmica na história. Hoje, ela continua tendo uma grande importância tecnológica, encontrando aplicações em sistemas sofisticados, como isolamento elétrico (em transformadores), cerâmicas piezoelétricas (para manipulação em alta precisão de sistemas pequenos), substratos para chips de microprocessadores, cordierita como suporte para catalisador automotivo, ferramentas de corte para usinagem, tijolos refratários para fornos, e mais recentemente cerâmicas supercondutoras, que possuem a temperatura crítica mais alta já obtida (embora aplicações para esses materiais ainda não se encontram no mercado).



Figure 2: O pensador de Hamangia, Romênia.

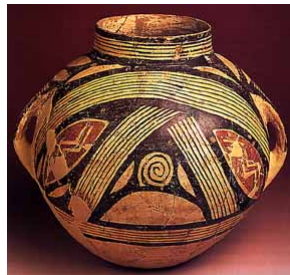


Figure 3: Cerâmica do neolítico grego.

Possivelmente, o conhecimento do processo cerâmico foi o que permitiu o desenvolvimento da metalurgia. Provavelmente, as civilizações do neolítico perceberam que os tijolos de barro endureciam quando expostos ao sol. Procuraram acelerar o processo aquecendo com o fogo. Em torno de 500 C, a argila sofre uma transformação química, tornando-se impermeável a água. É possível que a evolução dessa técnica tenha dado início ao processo metalúrgico. O fato é que por volta de 4.500 a.C. começou-se o processo de separação dos metais a partir de seus compostos naturais. Inicialmente trabalhou-se com metais puros, como o cobre, prata e ouro. Esses metais, em estado puro, são muito maleáveis para a maioria das aplicações. Mesmo assim, a tecnologia do cobre desenvolveu-se por muitos anos, caracterizando o período do calcolítico ou idade da pedra - cobre, situado entre 4.500 a.C. e 3.500 a.C., aproximadamente. Subsequentemente, e buscando-se metais com propriedades diferentes, em particular, maior dureza (armamentos), começa o processo de produção de ligas metálicas. O desenvolvimento da metalurgia e o domínio dos diferentes metais vai caracterizar importante avanços nas diversas civilizações, uma vez que ele permite a construção de ferramentas com melhores propriedades, em particular, armamentos, levando a uma vantagem considerável para a civilização que o desenvolve primeiro. Esses períodos são distinguidos historicamente por essa tecnologia, como a idade do Bronze (liga de Cu-Sn) (3.500 a.C. até 1.200 a.C, dependendo, é claro, de qual civilização estamos nos referindo), idade do Ferro (a partir de 1.200 a.C.) (ver ref. 1)

Podemos realmente dizer, no entanto, que o estudo científico dos materiais só vai iniciar após o desenvolvimento da mecânica Newtoniana (século XVIII). Vários desenvolvimentos subsequentes, sob o ponto de vista experimental e teórico, permitem avançar o conhecimento sobre os materiais. *Por volta do final do século XIX os fundamentos para a compreensão das propriedades macroscópicas da matéria estão bem estabelecidos. Uma descrição razoavelmente completa das propriedades estáticas e dinâmicas dos gases, líquidos e sólidos é obtida com o estudo da termodinâmica, hidrodinâmica e da elasticidade.* Essas teorias permanecem essencialmente válidas até hoje. Isso não é de se estranhar uma vez que essas propriedades macroscópicas envolvem dimensões superiores às dimensões moleculares. A segunda metade do século XIX, no entanto, dá início a uma série de desenvolvimentos tecnológicos que serão fundamentais para a revolução da ciência que ocorre no início do século XX. A descoberta do elétron e do átomo como constituintes fundamentais da matéria e o desenvolvimento da mecânica quântica permitem uma descrição atômica e molecular da matéria condensada, que será a base para a compreensão das propriedades fundamentais dos materiais.

---

*Nota histórica:* Antes de avançarmos nessa direção, é importante ressaltarmos o papel do desenvolvimento tecnológico que vai permitir o avanço científico. Isso pode ser exemplificado com o desenvolvimento da bomba à vácuo. Em 1855, Heinrich Geissler (1815-1879) desenvolveu uma bomba à vácuo baseado em uma coluna de mercúrio que funciona como pistão. Juntamente com um colega,



Figure 4: Retrato “Um físico”, de Jens Willumsen (1863-1958), pintado em 1913.

Julius Plücker (1801-1868), aplicaram o método para remover o ar de um tubo de vidro no qual dois contatos elétricos tinham sido selados. Esse equipamento foi utilizado para estudar descargas elétricas em gases. Os experimentos de Geissler e Plücker, juntamente com os realizados mais ou menos na mesma época por Michael Faraday (1791-1867) e John Gassiot (1799-1877) verificaram a influência dos campos elétricos e magnéticos na descarga elétrica, estabelecendo que a luz era emitida quando os “raios negativos” colidiam com o vidro do tubo. O tubo foi sendo modificado por vários cientistas, William Crookes (1832-1919), Philipp Lenard (1862-1947) e Jean Perrin (1870-1942) e sua utilização culminou com a descoberta dos raios X por Wilhelm Röntgen (1845-1923), em 1895, e do elétron, dois anos mais tarde, por Joseph (J.J.) Thomson (1856-1940). A fig. mostra uma pintura de J. Willumsen (1913) que retratou “Um físico”, influenciado pela repercursão dessas descobertas. Essas descobertas promovem o estudo do ordenamento atômico da matéria e das forças de interação entre os átomos, fundamentais no desenvolvimento da ciência dos materiais, das ciências físicas e da vida. Essa sequência de fatos, delineada aqui, mostra a importância de um desenvolvimento técnico para o avanço científico nos seus aspectos mais fundamentais. Mesmo hoje, quando consideramos o instrumento por excelência para produzir raios X para o estudo da estrutura dos materiais, a fonte de luz síncrotron, o domínio da tecnologia do vácuo é fundamental (os elétrons que vão emitir raios X quando acelerados nos dipolos ou dispositivos de inserção do síncrotron orbitam em tubos que se encontram em ultra-alto vácuo).

---

**A partir de 1920, a mecânica quântica encontrou um enorme campo**

**de aplicação no estudo dos materiais, levando a teoria de bandas eletrônicas.** Juntamente com as novas técnicas experimentais, em particular as técnicas de espalhamento e de espectroscopia, foi possível explicar o comportamento dos metais, isolantes e semicondutores, a teoria da supercondutividade, as propriedades de transporte, as propriedades ópticas, as propriedades magnéticas, a teoria do efeito Hall quântico (inteiro e fracionário). Alguns problemas fundamentais permanecem, em particular os efeitos das interações entre muitos elétrons e a desordem estrutural. Mas, acima de tudo, **as técnicas de espalhamento e a descrição atômica dos materiais permite determinar o arranjo atômico destes e estabelecer a relação fundamental entre estrutura e função.** Em particular, foi possível estabelecer uma classe muito particular de sólidos, os *cristais*. Estes são formados por meio de arranjos periódicos dos átomos, estrutura que se repete preenchendo todo o material, macroscopicamente. Materiais - em geral sólidos - cristalinos apresentam propriedades de simetria permitindo descrição experimental e teórica em grande detalhe e precisão, desde que se considere o sólido um cristal perfeito. Claro, a natureza é mais complexa e os materiais não são em gerais sólidos cristalinos, ou próximos da cristalinidade. Mesmo assim, muitas ideias de simetria podem ser utilizadas em sistemas mais gerais.

A ideia de cristal é muito antiga, sendo que na grécia antiga ela referia-se ao gelo. Na idade média a palavra cristal referia-se ao quartzo e, mais tarde, é estendida a todo sólido que apresenta uma forma consistente com faces planas interceptadas por ângulos precisos. Essa nova classe de sólidos, os cristais, inspira-se nos *minerais*, materiais que encontram-se na natureza e com as mais diversas composições (ver <http://webmineral.com>). A primeira lei de hábito cristalino foi descoberta por Steno (1671) e estabelece que as faces correspondentes do quartzo sempre encontram-se no mesmo ângulo. A segunda lei, descoberta por Haüy (1801) estabelece que se considerarmos os três cantos de um cristal como eixos de coordenadas e procurarmos onde os planos das outras faces vão intersectar esses eixos, os três pontos de intersecção serão sempre múltiplos racionais um do outro. Essa lei foi explicada utilizando-se o conceito aceito por volta de 1750 que considerava que os cristais eram construídos por meio de um vasto número de unidades idênticas, como por exemplo, pequenos poliedros, empilhados de forma regular. É somente no século XIX que a teoria matemática de simetria é desenvolvida e mostra que as simetrias observadas nos cristais naturais poderia ser identificada com as simetrias de redes regulares. Em torno de 1890 uma completa enumeração de todas as classes possíveis de cristais já encontrava-se disponível. Com a descoberta dos raios X e das técnicas de espalhamento (cristalografia) e a teoria atômica foi possível, no início do século XX determinar a estrutura atômica e explicar a cristalinidade dos materiais. Como mencionamos, ao longo do século XX a mecânica quântica foi amplamente aplicada, em particular aos sólidos cristalinos, para desenvolver um conjunto teórico bem estabelecido descrevendo os sólidos cristalinos (mas não somente estes). A Figura 5 a primeira imagem de um cristal, como expressa por Haüy (1801) e também uma imagem de um cristal encontrado na natureza, ferro pirita, onde podemos observar as faces planas e os ângulos bem definidos, que caracterizam

a aparência externa de um cristal.

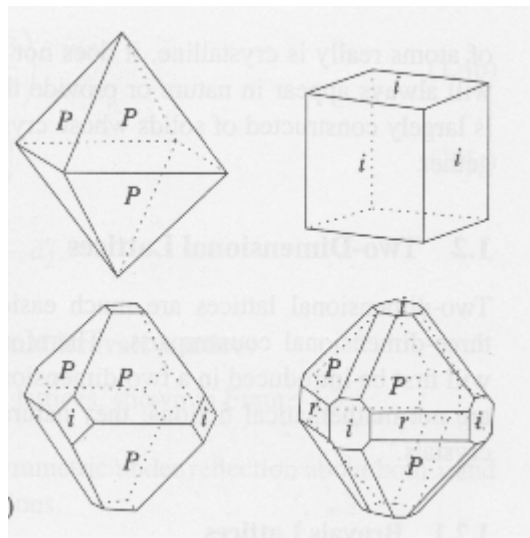
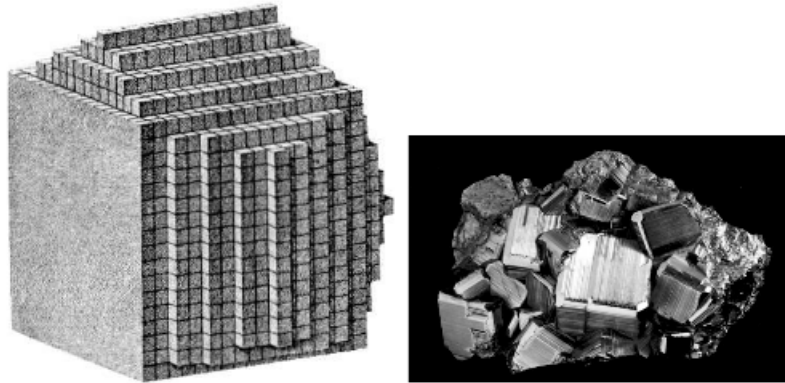


Figure 5: (Esquerda-superior) Primeira imagem de uma estrutura cristalina (Haüy, 1801). (Direita-superior) Cristal de ferro pirita, encontrado na natureza, que mostra faces planas e ângulos bem definidos que caracterizam a aparência externa dos cristais. (Inferior) Representação da primeira lei cristalina (Steno, 1671). Extraído de Marder (ref. 3).

---

*Nota histórica:* Na grécia antiga era priorizado o estado da matéria e não a espécie química. Embora a ideia do atomismo já existisse, na época de Platão (427-347 a.C.) imaginava-se que toda a natureza era constituída de quatro elementos: água, fogo, terra e ar. Havia também um grande conhecimento de geometria, atribuindo-se uma grande importância às formas geométricas. Isso

ficava evidenciado com a associação do cubo, o poliedro com menor mobilidade, ao elemento *terra*. A pirâmide (tetraédro) era associada com o *fogo* enquanto que o octaédro e o icosaédro eram identificados com o *ar* e a *água*, respectivamente. A ponta da pirâmide induzia a associação com o calor, por ser a figura geométrica mais pontuda enquanto que o icosaédro é a figura mais arredondada, aproximando-se, conceitualmente, da matéria mole como a água. O dodecaédro, com suas várias faces, era aproximadamente associada com o cosmo. Essas formas geométricas são conhecidas como os sólidos platônicos, ou as únicas figuras geométricas possíveis de serem construídas utilizando um polígono regular e tendo o mesmo número desse polígonos encontrando-se em cada vértice (ver Fig. 6). Esses poliedros regulares eram conhecidos antes de Platão. Pitágoras (582-507 a.C.) conhecia o tetraédro, o cubo e o dodecaédro. Theaetetus (discípulo de Sócrates, 417-369 a.C.) acrescentou o octaédro e o icosaédro. Coube a Platão especular sobre a associação desses sólidos fundamentais com os elementos fundamentais do universo.

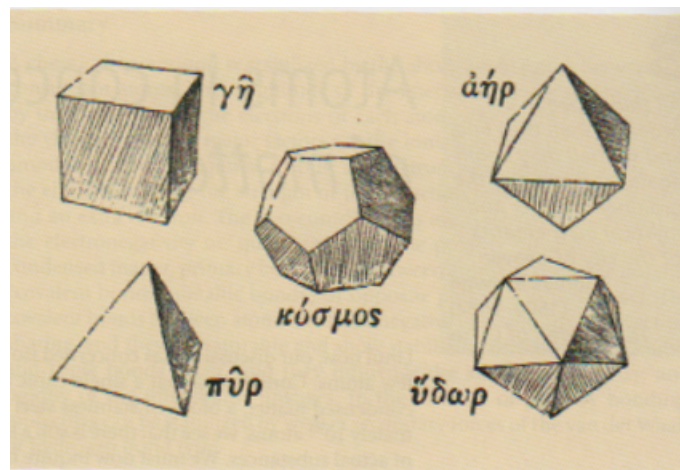


Figure 6: Figuras geométrica da grécia antiga e sua associação com os elementos básicos da natureza. (Extraído de 2).

---

Na segunda metade do século XX as técnicas experimentais para estudos estruturais - *espalhamento de luz, raios X e neutrons*, permitiu estudar os materiais em suas diversas escalas, da microscópica até a escala quase macroscópica. Desenvolveu-se novos paradigmas na física, utilizando a extensão da escala de comprimento dos sistemas estudados. Foram estudados fenômenos críticos, **desenvolvendo os conceitos de escala, universalidade e renormalização de grupo**, demonstrando que sistemas microscópicos com interações diferentes tem comportamento similar em grandes escalas. Outros conceitos como **quebra de simetria e parâmetro de ordem foram introduzidos permitindo uma descrição unificada da matéria condensada nas suas diferentes fases:**



**cristais líquidos, helio superfluido, cristais incomensurados, quase-cristais, sistemas em uma e duas dimensões, além dos líquidos clássicos e sólidos regulares.** Essas técnicas teóricas foram estendidas no estudo de outras áreas, como física de partículas e mesmo a cosmologia.

Mais recentemente, nas últimas décadas do século XX e início do século XXI, o desenvolvimento das técnicas de espectroscopia (raios X, UV, neutrons) e microscopia (STM, AFM, microscopias eletrônicas) associado ao desenvolvimento das técnicas de síntese permitiu o desenvolvimento do que se convencionou chamar de *nanotecnologia*. Fortemente associada à ciência dos materiais, essa área de pesquisa procura dominar a síntese, caracterização e manipulação da matéria na escala dos seus constituintes fundamentais, os átomos. Com isso, espera-se poder sintetizar materiais com propriedades previamente projetadas. Destacamos aqui dois aspectos importantes na diferenciação com o estudo tradicional da matéria condensada ou da física do estado sólido. Em primeiro lugar, a superfície ganha uma importância notável, uma vez que uma maior proporção de átomos participa dos estados de superfície quando comparado com um sólido macroscópico. Em segundo lugar, as médias estatísticas são menos representativas e as flutuações ganham uma importância maior nos efeitos estudados. Essa área, por sua natureza, trás de volta uma forte interação entre as áreas de pesquisa tradicionalmente separadas em seus nichos, a física, a química, a biologia e a ciência dos materiais, exigindo um tratamento multidisciplinar.

Como já comentado, o estudo da matéria sólida ou, mais amplamente, a matéria em estado condensado, foi uma área de grande aplicação da mecânica quântica. Por muitos anos, ela foi vista apenas como uma área de aplicação dos princípios físicos. Foi somente mais adiante que ela ganha o status de uma área de pesquisa própria. Isso pode ser simbolizado com a criação da Divisão da Física de Estado Sólido pela Sociedade Americana de Física (American Physical Society - APS) em 1947. Com o crescimento do estudo de outros sistemas, como metais líquidos, helio líquido, cristais líquidos e polímeros, por exemplo, essa denominação passa a ser muito restritiva e em 1978 a APS muda o nome dessa divisão para Divisão da Física da Matéria Condensada. Por curiosidade, vale mencionar que o Departamento de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais do IFGW-Unicamp alterou seu nome para Departamento de Física da Matéria Condensada em 2001.

O nosso curso será focado na física do estado sólido, com especial atenção aos sólidos cristalinos. No entanto, sempre que possível, tentaremos dar uma visão mais ampla da matéria condensada, procurando ampliar o alcance temático. O curso pode ser dividido, sem rigor, em três partes: 1) origens e estrutura do estado sólido cristalino, 2) estados eletrônicos e da rede, e 3) propriedades dos sólidos e tipos de sólidos e aplicações. Embora sM.P. Mader, Condensed Matter Physics, John Wiley & Sons, Inc, 2000.eja um curso teórico, será dada ênfase a parte experimental que permite o estudo e desenvolvimento do estado sólido.

## References

- [1] R.E. Hummel, **Understanding Material Science: History, Properties, Applications**, Springer, 2nd. Ed., 2004.
- [2] R. Cotterill, **The Material World**, Cambridge, 2008.
- [3] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.