

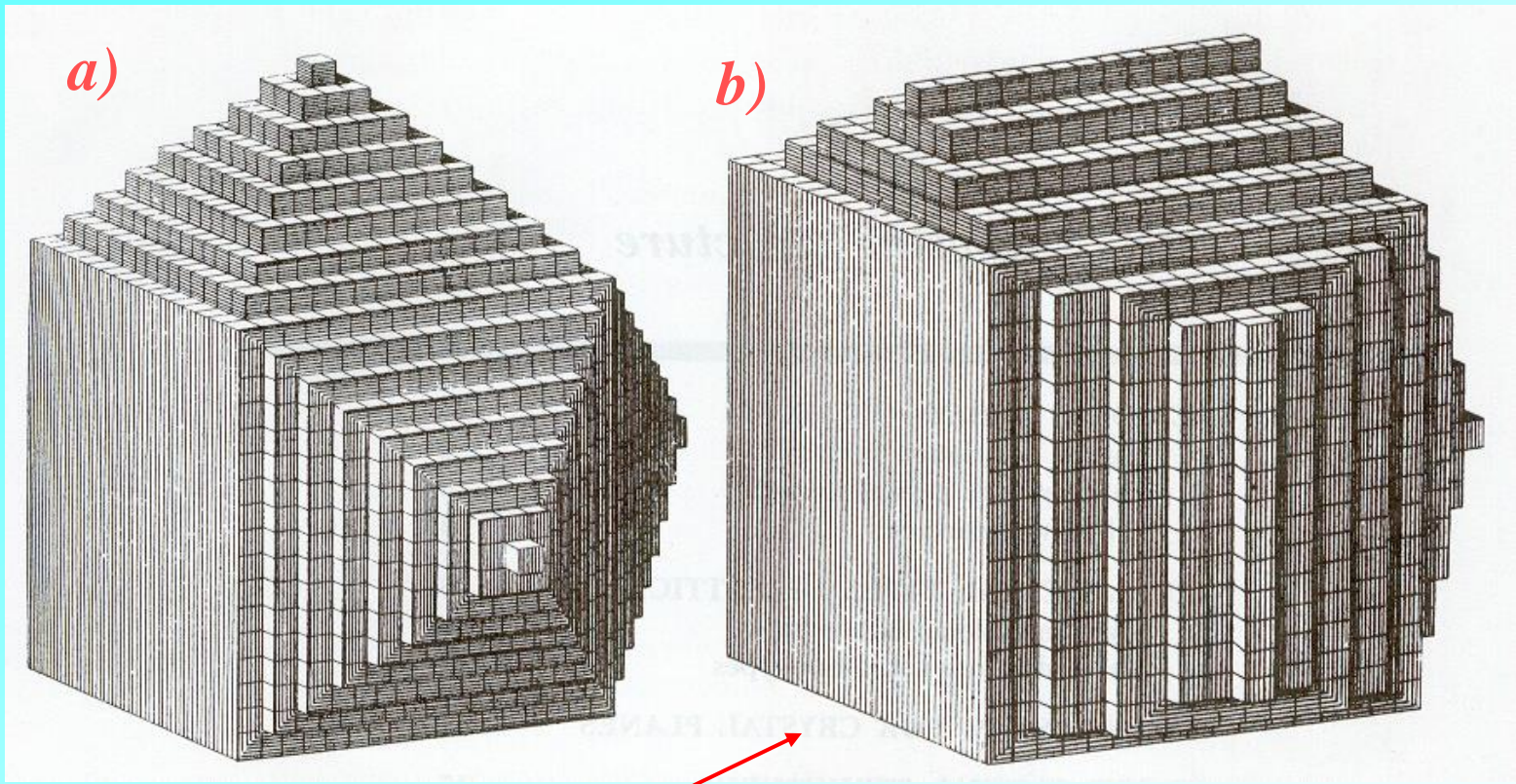
# STRUTTURA della MATERIA SOLIDA

- Solidi cristallini e amorfi
- Legami nei solidi
  - solidi ionici
  - solidi covalenti
  - solidi molecolari, metalli
- Conduzione nei solidi
  - teoria della bande
  - conduttori, isolanti, semiconduttori
  - Superconduttori
- Difetti

# *LO STATO CRISTALLINO*

La fisica dello stato solido ha molto a che vedere con i cristalli e gli elettroni nei cristalli. Lo studio dello stato solido cominciò all'inizio del novecento dopo la scoperta della diffrazione X dai cristalli e la pubblicazione di una serie di semplici calcoli e previsioni di successo delle proprietà dei cristalli.

Quando un cristallo cresce, la forma si sviluppa come se blocchi costruttivi identici venissero continuamente aggiunti. Questi “building blocks” sono atomi o gruppi di atomi, così che un cristallo è una fila periodica tri-dimensionale di atomi. Questo era ben noto ai mineralogisti.



*In a) e in b) i building blocks sono identici, ma sono sviluppate diverse facce del cristallo.*

Nel 1912 un lavoro intitolato “Effetti di interferenza con raggi Roentgen” venne presentato all’Accademia Bavarese delle Scienze a Monaco. Nella prima parte del lavoro, Laue sviluppava una teoria elementare della diffrazione dei raggi X da parte di una fila periodica. Nella seconda parte, Friederich e Knipping riportavano le prime osservazioni sperimentali della diffrazione di raggi X da cristalli.

Questo lavoro provò decisamente che i cristalli sono composti da file periodiche di atomi.

Gli studi sono stati estesi ad includere amorfi o solidi non cristallini, vetri e liquidi. Questo ampio campo è noto come fisica della materia condensata.

Quando una periodicità si estende ad una certa porzione di materiale si parla di un *monocristallo*. Invece, nei materiali policristallini la periodicità della struttura si arresta ai cosiddetti *bordi di grano*; la dimensione dei grani, che hanno periodicità di struttura, può variare da una grandezza macroscopica ad alcuni Å.

Quando la dimensione dei grani (detti anche cristallini) diventa paragonabile a quella della forma unitaria, non è più possibile parlare di cristalli ma di *sostanze amorfe*.

Esistono altri cristalli che mostrano solo una regolarità bi- o uni-dimensionale.

Sono i cosiddetti: “*cristalli liquidi*”

# *Solidi cristallini ed amorfi*

Esempio:  $\text{SiO}_2$

quarzo e vetro di silice

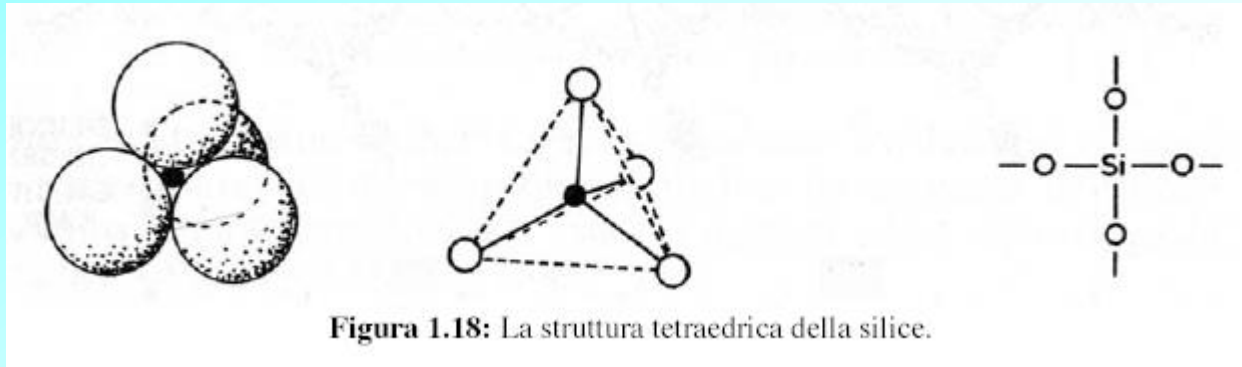
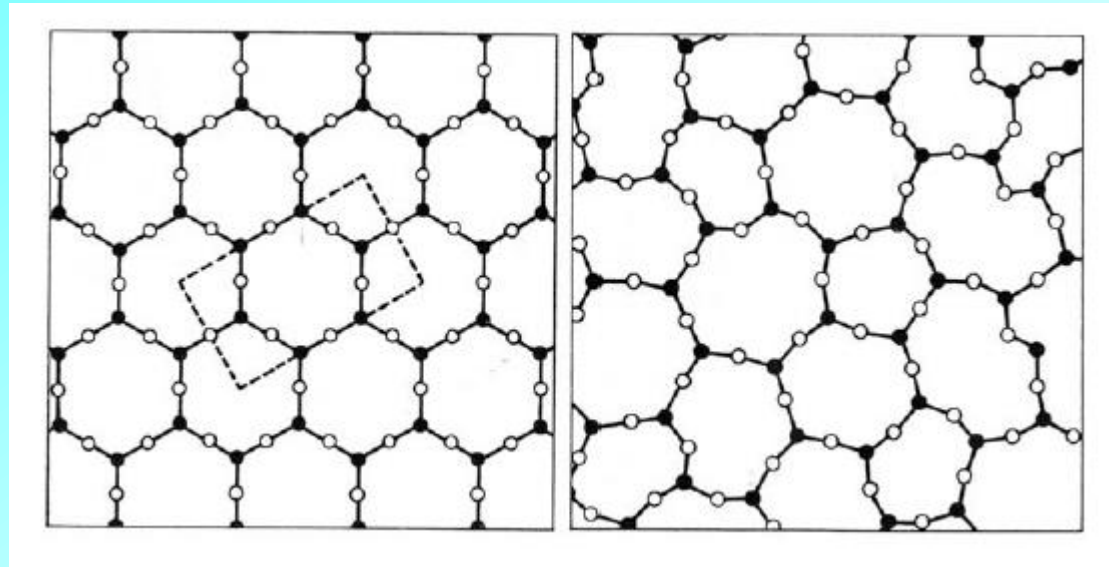
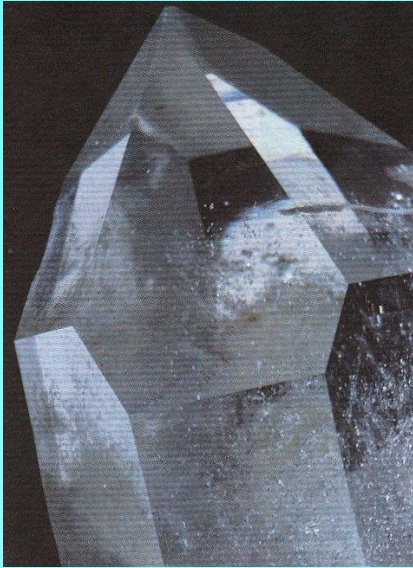


Figura 1.18: La struttura tetraedrica della silice.

Localmente, la struttura è la stessa per cristallo e vetro: ogni atomo di silicio è legato a quattro atomi di ossigeno, ogni atomo di ossigeno fa da ponte tra due atomi di silicio. Nel vetro manca l'ordine a medio e lungo raggio.

# La transizione vetrosa

Il vetro è tra i materiali più familiari, ma non smette di affascinare gli scienziati

Tullio Scopigno

(Gruppo GLAS, Dip. di Fisica della Sapienza di Roma)

Ignoscetis mihi quod dixero: ego malo mihi vitrea, certe non  
olunt. Quod si non frangerentur, mallem mihi quam aurum

*Quanto a me, perdonatemi per quello che sto per dire,  
ma preferisco il vetro, che almeno non manda odore.*

*E se non fosse così fragile,  
lo preferirei all'oro.*

(Petronio, Satyricon, I secolo d.C.)

Negli ultimi venti anni enormi progressi sono stati fatti verso la comprensione dei meccanismi di formazione del vetro, la cosiddetta transizione vetrosa, ma nonostante ciò resta ancora valida l'affermazione di P.W. Anderson, premio Nobel per la fisica nel 1977, che individua in questo problema uno degli aspetti ancora irrisolti nella fisica della materia.

Il vetro, nell'accezione comune del termine, è una sostanza che trova largo impiego nell'uso quotidiano. Dal punto di vista fisico, però, può essere inquadrata in un contesto ben più generale, in quanto rappresenta una forma di aggregazione della materia che può acquisire alcune caratteristiche (per esempio la rigidità meccanica) del solido e altre (come la struttura microscopica) del liquido.

Allo stato solido, in effetti, i materiali possono presentarsi in forma cristallina o amorfa: nel primo caso gli atomi (o le molecole) che lo compongono sono disposte in modo da formare un reticolo ordinato (cristallo), mentre nel secondo caso, proprio come accade in un liquido, vi è totale assenza di periodicità spaziale, e si parla appunto di sostanze vetrose. In base a questa definizione rientrano nella categoria dei vetri le ceramiche, le plastiche, le resine epossidiche e i materiali polimerici, e dunque nelle comuni applicazioni si ha a che fare con sostanze vetrose molto più spesso di quanto non suggerisca il senso comune. A dispetto di questa larga diffusione, il meccanismo di formazione del vetro, la transizione vetrosa appunto, risulta essere il problema più interessante e profondo non ancora risolto nella fisica della materia, per citare le parole di P. W. Anderson, premio Nobel per la fisica nel 1977.



## La temperatura della transizione

La fenomenologia della transizione vetrosa può essere analizzata osservando il comportamento termodinamico di alcuni parametri macroscopici. Supponiamo, ad esempio, di raffreddare un liquido sottraendogli calore (ponendolo in contatto con un ambiente a temperatura più bassa). Se si misura il calore ceduto durante il raffreddamento al variare della temperatura (Figura 1) possono essere identificate diverse regioni termodinamiche.

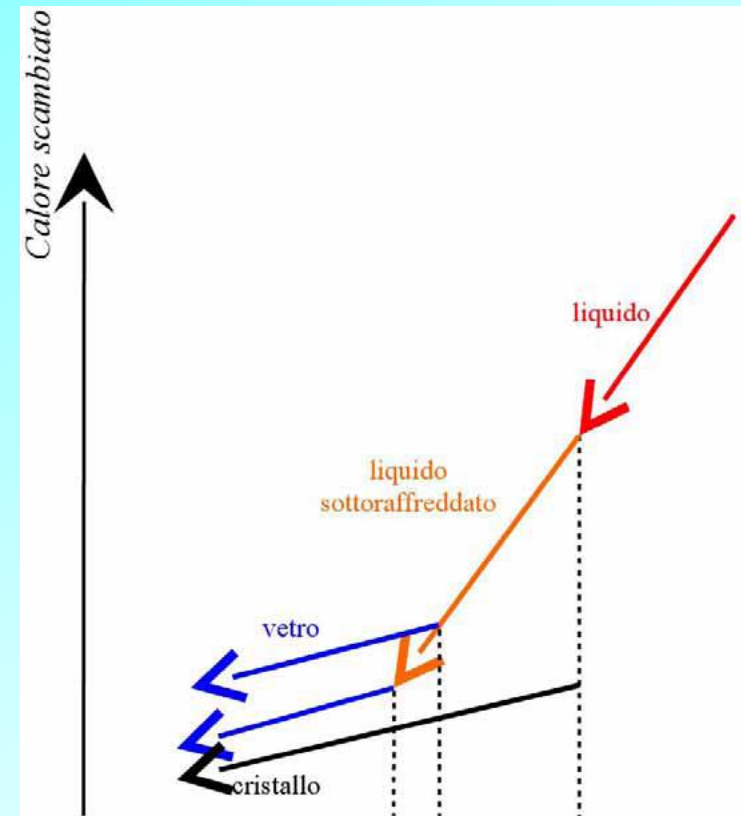
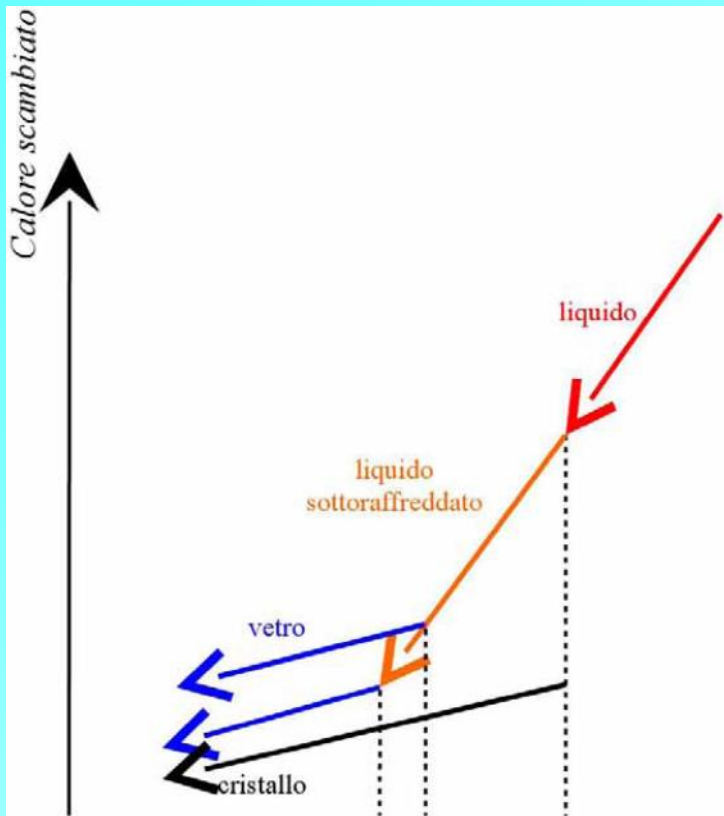


Figura 1 Calore scambiato da un fuso in fase di raffreddamento. Rosso: fase liquida. Nero: fase cristallina, che si genera alla temperatura di fusione  $T_m$ . Arancio: il fluido, in particolari condizioni (per es. raffreddamento veloce) può mantenersi in una fase liquida metastabile, detta di liquido sottoraffreddato. Blu: diverse fasi vetrose, che si generano alle temperature di transizione vetrosa  $T_g$ , dipendenti dalla velocità di raffreddamento.

Si osservi la diversa dipendenza del calore dalla temperatura (capacità termica) nella fase liquida e nelle fasi solide.



Al di sopra della temperatura di fusione il liquido rilascia calore con continuità. Alla temperatura di fusione il sistema solitamente cristallizza, ma in particolari condizioni può seguire un diverso comportamento, mantenendosi in uno stato metastabile, detto di liquido sottoraffreddato. Nel primo caso il calore rilasciato subisce una brusca variazione (calore latente) per poi continuare a diminuire, ma con minor rapidità rispetto alla fase liquida. Usando il linguaggio della termodinamica si dice che, alla temperatura di fusione, il sistema compie una transizione di fase del primo ordine.

Le transizioni di fase di prima specie (o del primo ordine) sono il più comune tra i cambiamenti di stato in cui incorrono i sistemi fisici. Esempi, infatti, ne sono il congelamento dell'acqua o la sua evaporazione, quando la temperatura del liquido attraversa un valore specifico. Sebbene l'essere di prima specie sia formalmente identificato dalla presenza di calore latente, ossia dalla necessità di cedere o assorbire calore (senza variare la temperatura) perché possa avvenire il passaggio di stato, l'effetto tipico che contraddistingue queste transizioni è la coesistenza delle due fasi all'interno di un intervallo di temperature: riscaldando l'acqua in una pentola con il coperchio, parte del liquido evaporerà creando un sistema in cui l'acqua e il suo vapore convivono alla stessa temperatura. In altre parole c'è un intervallo di temperature in cui è possibile trovare l'acqua sia nella fase liquida che in quella gassosa.

Un'ulteriore caratteristica delle transizioni di prima specie è la presenza di un *salto*, durante il passaggio di stato, di quantità misurabili come il volume: mentre una sostanza sta evaporando, per esempio, il suo volume aumenta sensibilmente anche per infinitesime variazioni della temperatura.

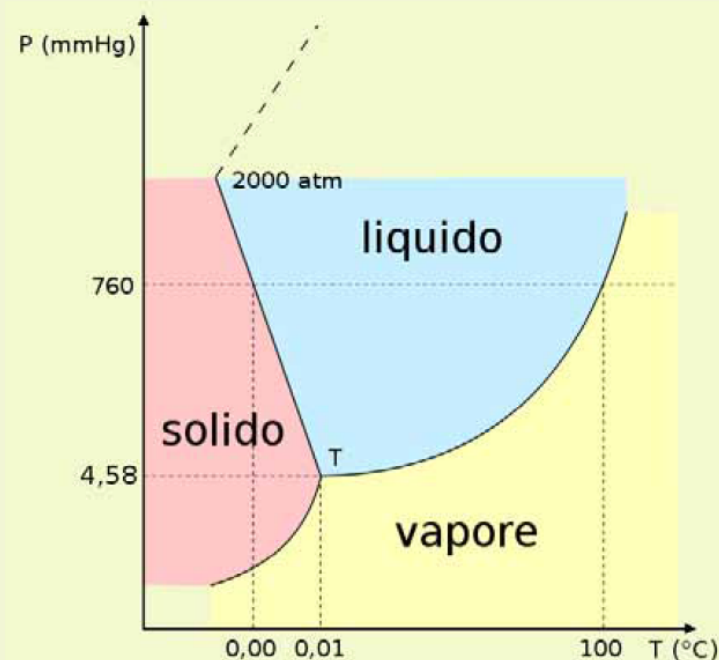
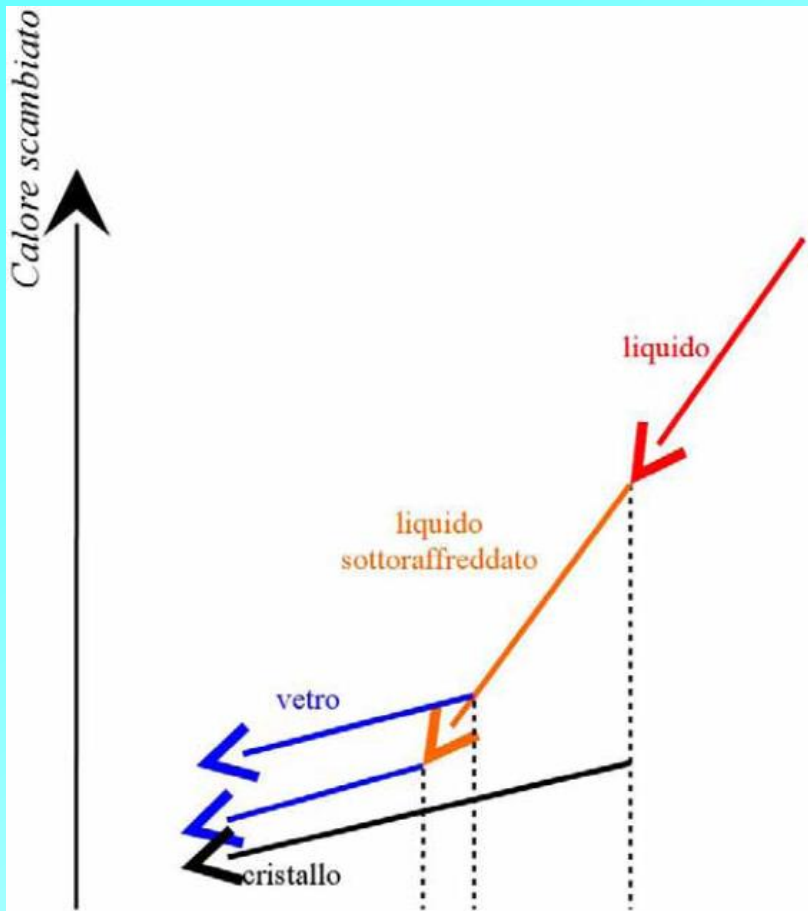


Diagramma di fase dell'acqua. In ascissa la temperatura  $T$ , in ordinata la pressione  $P$ . Ogni punto del piano rappresenta una fase della sostanza, eccetto che per quelli che si trovano sulle linee che vengono dette *linee di transizione*. Su di esse avviene il passaggio da una fase all'altra della sostanza. Da [it.wikipedia.org](http://it.wikipedia.org)



Nel secondo caso il rilascio di calore continua come in fase liquida (si parla pertanto di liquido sottoraffreddato) finché, alla temperatura di transizione vetrosa, il calore continua a essere rilasciato in modo continuo ma con una rapidità minore, simile a quella del cristallo. Mentre la cristallizzazione è un processo ben definito, nel senso che la temperatura di fusione è un parametro che caratterizza univocamente ogni liquido, le modalità secondo le quali avviene la transizione vetrosa dipendono da diversi fattori, come per esempio la storia termica del materiale, ovvero la velocità di raffreddamento. La temperatura di transizione vetrosa, pertanto, viene solitamente definita sulla base della velocità di raffreddamento che si riesce a ottenere sperimentalmente, che è dell'ordine di qualche decina di gradi al secondo.

In corrispondenza dei diversi stati termodinamici sopra menzionati anche le proprietà dinamiche degli atomi e/o molecole subiscono importanti variazioni. Allo stato liquido gli atomi e/o le molecole si muovono in maniera disordinata e la loro posizione media cambia continuamente. Quando un liquido viene raffreddato, normalmente la perdita di energia termica degli atomi induce un progressivo ordinamento spaziale.

Se la sostanza cristallizza, gli atomi continuano a muoversi, ma in modo diverso da quanto accadeva nel liquido: il moto di diffusione si arresta e gli atomi vibrano intorno a delle posizioni di equilibrio che rispettano ben definite periodicità spaziali (strutture cristalline), come farebbe, ad esempio, un sistema di palline (gli atomi) disposte su un reticolo cubico collegate tra loro da molle (i legami chimici).

Se la sostanza non cristallizza, superato il punto di fusione, la dinamica rallenta ulteriormente finché, una volta raggiunta la temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ , il moto diffusivo è praticamente congelato e sopravvivono solo le vibrazioni, che avvengono ora intorno a posizioni di equilibrio che non hanno alcuna periodicità spaziale. In realtà, la transizione vetrosa marca un confine più labile tra liquido-solido di quanto non avvenga nella cristallizzazione. Come vedremo, infatti, la temperatura di transizione vetrosa identifica uno stato in cui la capacità di fluire del liquido scende al di sotto di un certo valore convenzionalmente scelto.

Dunque, anche nel vetro, si ha un moto di tipo diffusivo, seppure estremamente lento, ovvero su scale temporali molto più lunghe dei tipici tempi di osservazione.

Se potessimo dunque fotografare la struttura atomica di un vetro otterremmo un'immagine simile a quelle riportata in Figura 2.

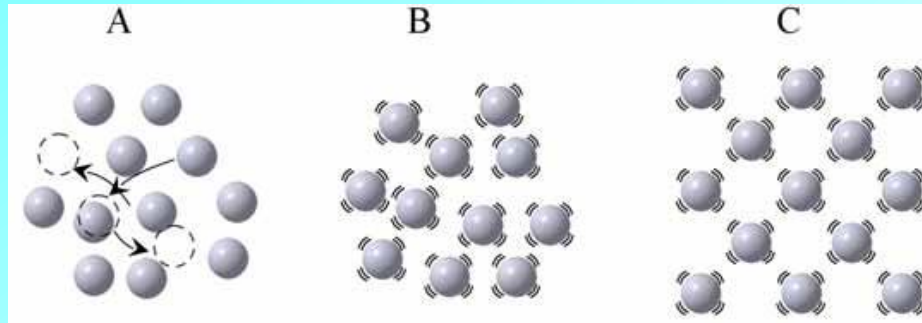


Figura 2 Struttura e dinamica nelle varie fasi termodinamiche.

- A) Liquido e liquido sottoraffreddato. Gli atomi compiono un moto di tipo diffusivo, la loro posizione media varia nel tempo.
- B) Fase vetrosa: gli atomi sono congelati in posizioni di equilibrio disordinate, attorno alle quali compiono un moto vibrazionale.
- C) Gli atomi sono congelati in posizioni di equilibrio disposte su un reticolo ordinato, attorno alle quali compiono un moto vibrazionale.

## **Le cattedrali gotiche e la viscosità**

A questo proposito, è significativo ricordare il mito delle cattedrali gotiche, la cui origine viene fatta risalire a una lezione di chimica tenuta nel 1946 nella West Side High School in Newark, New Jersey. Il vetro è in realtà un liquido – pare abbia detto il professor Clarence Hoke in questa occasione - Lo si può dire guardando alle vetrate delle antiche cattedrali europee. Il vetro è più spesso nella parte bassa che in quella alta. Il motivo di questa differenza di spessore sarebbe dovuto al flusso del vetro sotto il proprio peso.

Pare che la convinzione del professor Hoke abbia fatto proseliti negli anni successivi, raccogliendo un significativo numero di citazioni. Del resto bisogna ammettere che questo mito presenta un certo appeal: vetro e liquido sono spesso presentati come stati di aggregazione molto simili, caratterizzati dalla mancanza di ordine nella disposizione atomica. Poiché questo è certamente vero dal punto di vista qualitativo, si può comprendere una certa tentazione nello spingersi troppo oltre nell'analogia, ignorando gli aspetti quantitativi della similitudine. In realtà molti scienziati, ma anche semplici appassionati, si sono cimentati nella verifica quantitativa, e dunque sperimentale, dell'affermazione del professor Hoke, con risultati incontrovertibili che indicano come il mito sia totalmente (o quasi) infondato. Pare che effettivamente si riscontrino disomogeneità nello spessore di vetrate antecedenti il XIX secolo, ma allo stesso tempo il lato con lo spessore maggiore è montato in alto, in basso o lateralmente con frequenze statisticamente simili.

Dunque questa leggenda popolare si spiegherebbe in modo molto semplice: prima del XIX secolo le lastre di vetro venivano prodotte partendo da una sfera e riducendola a disco mediante percussione. In questo processo inevitabilmente si ottenevano disomogeneità negli spessori ed è possibile che gli artigiani del tempo preferissero montare il lato più spesso in basso per sopportare meglio il carico strutturale. Al giorno d'oggi le moderne finestre vengono formate facendo adagiare per galleggiamento il fuso vetroso su un substrato di stagno fuso, processo che rende la lastra altamente uniforme. D'altra parte, se è vero che anche al di sotto della transizione vetrosa il materiale mantiene una certa capacità di fluire, questa è talmente bassa che a temperatura ambiente occorrerebbe l'età dell'universo per creare un aumento di spessore di soli 10 Angstrom in una lastra verticale alta un metro.

Per contro, per osservare sensibili aumenti di spessore su tempi ragionevolmente brevi (per esempio la vita di media di un essere umano), occorrerebbe applicare alla lastra sforzi talmente grandi che questa si romperebbe prima di poter fluire. Questo tipo di calcolo ci porta al concetto di viscosità, ovvero la quantificazione della capacità di fluire di un materiale, che si misura usualmente in unità chiamate poise. Per farci un'idea, l'acqua ha una viscosità di 0,01 poise, la marmellata di 500 poise. Il formaggio Brie è molto più viscoso, 500.000 poise, e alla fine di una cena potremmo forse osservare un certo rammollimento di una fetta sotto il proprio peso. Ma un vetro a temperatura ambiente possiede una viscosità di 100.000.000.000.000.000.000 poise (sì, proprio 1 seguito da 20 zeri!), ovvero mille milioni di volte più del piombo.



Ora il piombo viene proprio utilizzato per le rilegature artistiche delle stesse vetrate incriminate e nessuno ha mai osservato tali rilegature fluire neanche sotto i grandi carichi strutturali ai quali queste sono soggette. E ancora, se a temperatura ambiente le vetrate gotiche potessero davvero essersi deformate sotto il proprio peso, perché non dovrebbe aver fatto altrettanto anche il vasellame ritrovato qualche migliaio di anni prima nelle tombe egizie o negli scavi greci e romani?

### **La viscosità e la fragilità**

Al livello macroscopico dunque, il parametro fisico che controlla la vetrificazione, ovvero il rallentamento delle variabili dinamiche microscopiche, è la viscosità. In particolare, il comportamento della viscosità al diminuire della temperatura in prossimità della  $T_g$  permette di classificare i materiali vetrosi secondo uno schema universale, reso celebre dallo scienziato americano C. A. Angell.

Secondo questo schema, i vetri (o meglio i liquidi in grado di vetrificare) si dividono in duri e fragili (strong e fragile), a seconda della rapidità con la quale la viscosità cambia al variare della temperatura in prossimità di  $T_g$ .

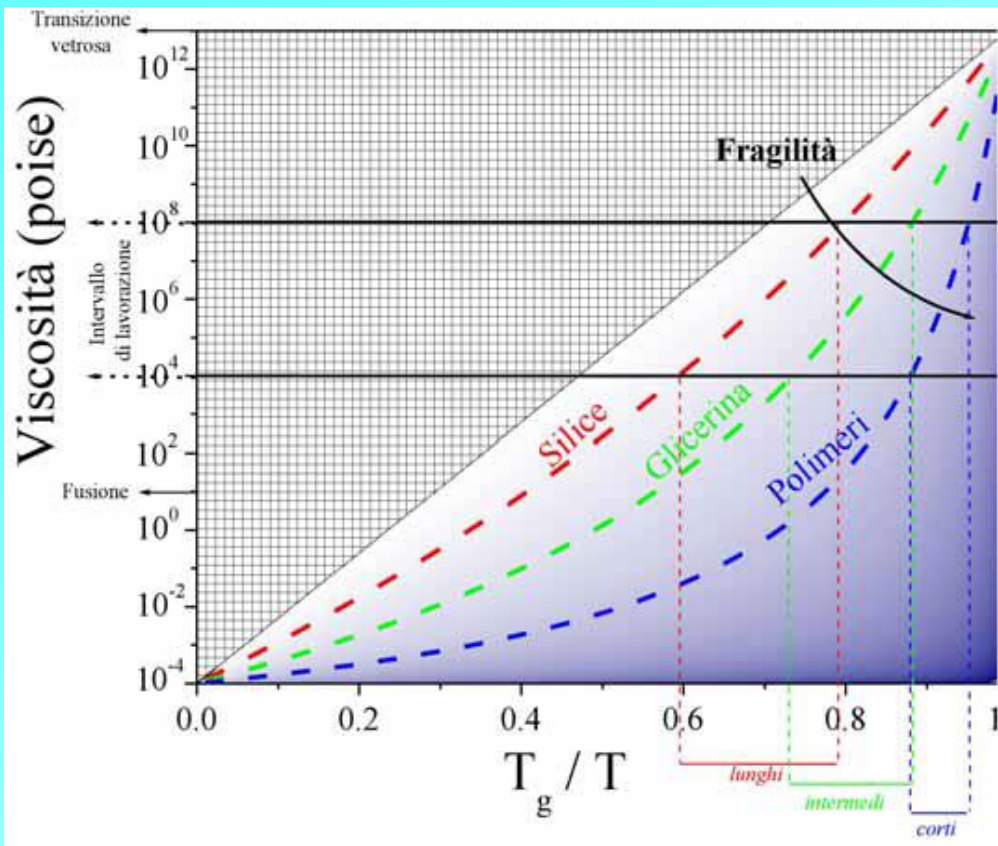
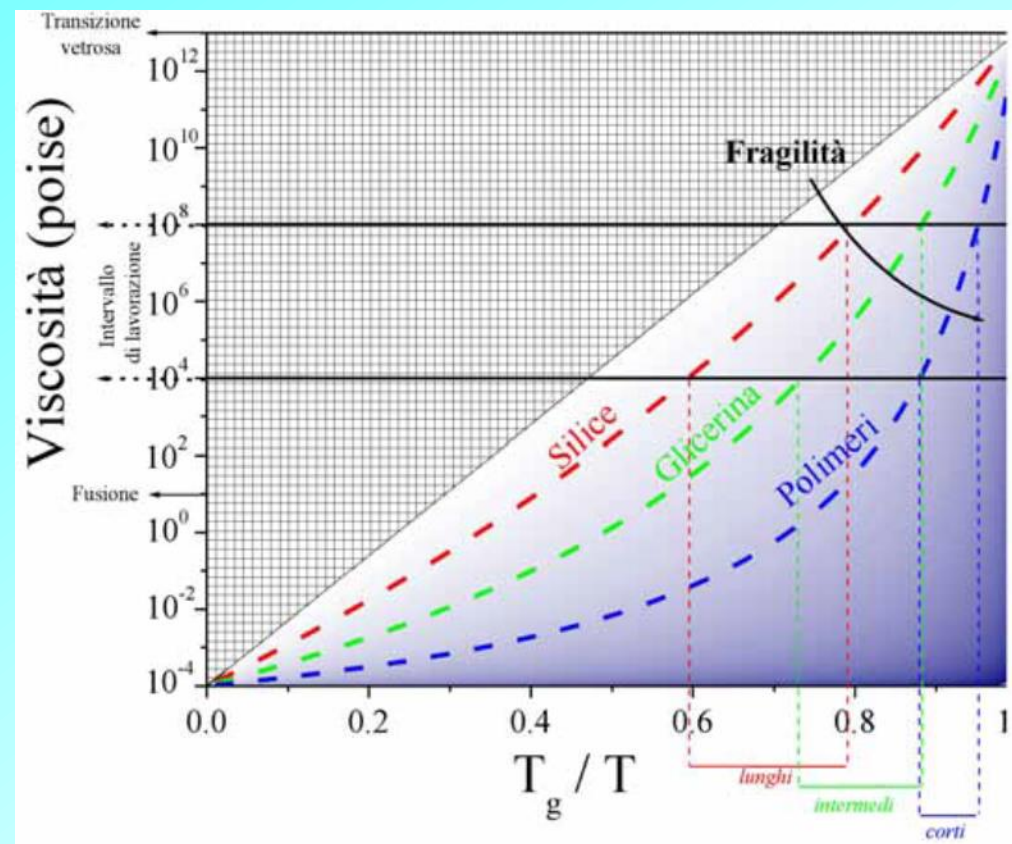


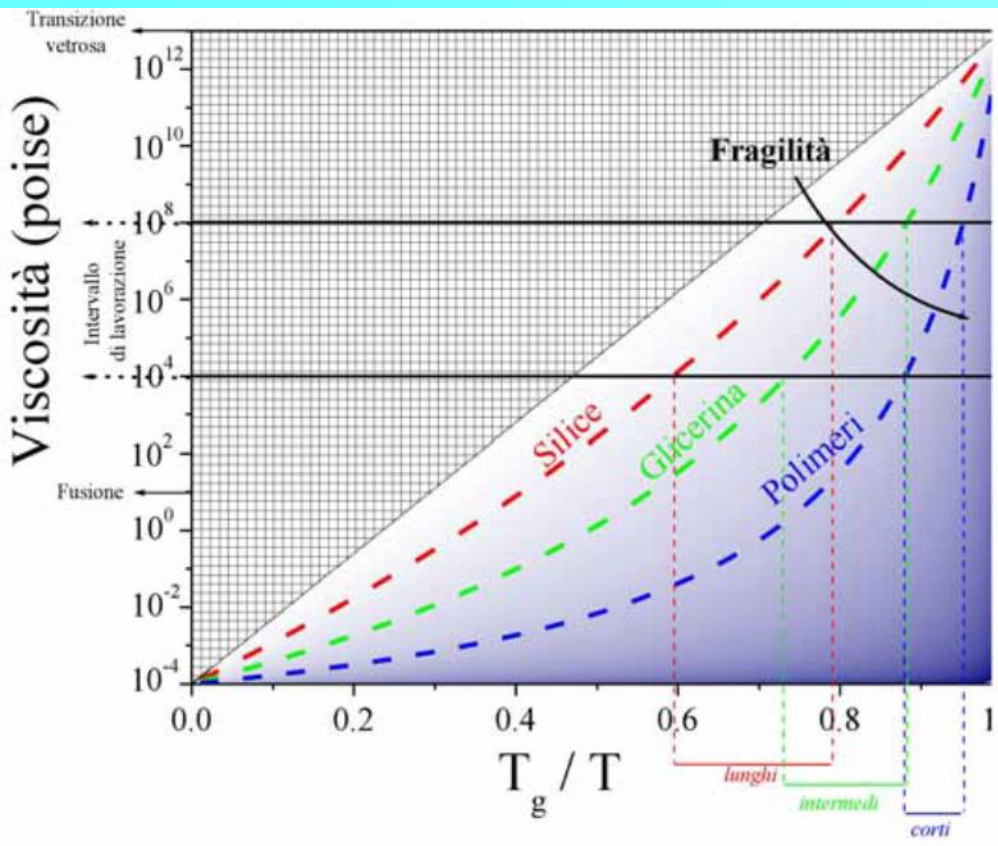
Figura 3. Andamento della viscosità al variare della temperatura. La fragilità di un liquido è data dalla pendenza in prossimità della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g/T = 1$ ). Questo importante parametro è dunque legato alla variazione di temperatura nell'intervallo di viscosità in cui il vetro può essere lavorato. Intervalli di temperatura più o meno ampi, a loro volta, determinano i tempi di lavorazione, più o meno lunghi, per esempio durante la soffiatura. La silice è il prototipo di vetro duro (adatto per applicazioni con tempi di lavorazione lunghi), il glicerolo è un liquido intermedio, mentre i materiali polimerici sono solitamente molto fragili (necessitano di tempi di lavorazione relativamente brevi).

In generale, nel processo di vetrificazione, la viscosità aumenta di molti ordini di grandezza, passando da circa  $10^{-4}$  poise, valore caratteristico dello stato liquido alle alte temperature, a circa  $10^{13}$  poise nel vetro, valore convenzionalmente scelto come caratteristico dello stato vetroso (un aumento di  $10^{17}$  volte, dunque). Per rappresentare graficamente questo enorme aumento si usa riportare il logaritmo della viscosità in funzione dell'inverso della temperatura, scalato per la  $T_g$ .

In questo modo, con riferimento alla Figura 3, seguendo il verso dei valori crescenti

lungo l'asse delle ascisse, si può quantificare l'aumento della viscosità al diminuire della temperatura, fino all'approssimarsi del valore  $10^{13}$  alla transizione vetrova, ovvero quando ogni sistema raggiunge la sua temperatura di transizione vetrova ( $T = T_g$ , valore unitario dell'ascissa).





Osservando gli andamenti schematicamente riportati in Figura 3, è possibile evidenziare alcuni aspetti generali: 1) alcuni liquidi, detti forti, mostrano un andamento lineare della viscosità, altri, detti fragili, mostrano un andamento concavo: la rapidità con cui aumenta la viscosità al diminuire della temperatura verso  $T_g$  aumenta con la diminuzione stessa della temperatura; 2) Le curve caratteristiche di ciascun materiale non si incrociano mai. Dunque, intorno a  $T_g$ , nelle sostanze forti la

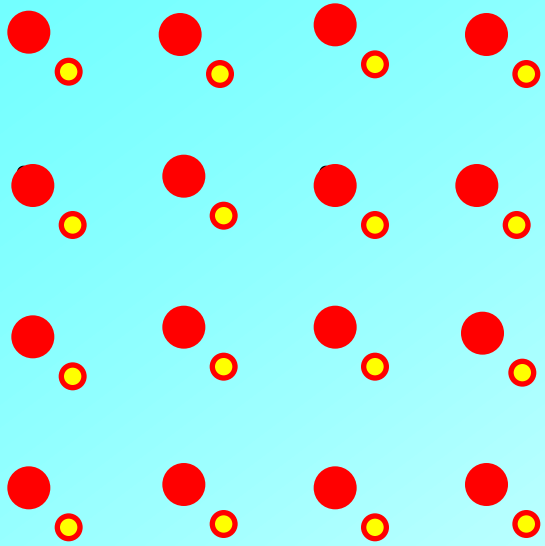
viscosità cresce più lentamente, mentre in quelle fragili più rapidamente. Volendo andare oltre questa distinzione qualitativa, è possibile quantificare il concetto di fragilità,  $m$ , misurando la pendenza delle curve in prossimità della transizione vetrosa (valore unitario dell'ascissa). In questo modo si va dal valore di  $m=20$ , che caratterizza il prototipo di vetro duro - la silice pura - verso valori via via crescenti che, per le sostanze polimeriche possono arrivare a  $m > 200$ . Mentre esiste un limite inferiore di fragilità (nessun materiale mostra un andamento convesso, ovvero con pendenza minore di 17 in vicinanza di  $T_g$ ), non esiste a priori nessun limite superiore.

Ecco dunque perché, essendo la fragilità una caratteristica definita nello stato liquido (sottoraffreddato) e non vetroso, sarebbe più corretto parlare di fragilità dei liquidi piuttosto che dei vetri. Lungi dall'essere un mero esercizio matematico, il concetto e la quantificazione della fragilità racchiude in sé alcuni aspetti essenziali della transizione vetrosa, primo fra tutti quello dell'universalità: sistemi diversi si comportano qualitativamente in maniera simile, differendo solo nell'aspetto quantitativo. Il concetto di fragilità, inoltre, ha implicazioni fondamentali anche negli aspetti pratici legati alla lavorazione del vetro. Tali implicazioni erano probabilmente note, in forma qualitativa, dai tempi dei pionieri della lavorazione del vetro (Fenici ed Egiziani), e certamente sono ben note ai soffiatori che da lungo tempo identificano i vetri duri in lunghi e quelli fragili in corti. La ragione di questa diversa nomenclatura è proprio legata alle implicazioni pratiche del concetto di fragilità. Solitamente, infatti, l'intervallo di lavorazione del vetro per la soffiatura è compreso tra 104 e 108 poise. In tale intervallo di viscosità un liquido molto fragile tenderà a indurirsi in un intervallo di temperatura relativamente piccolo, al contrario di un vetro duro, che si indurirà in un intervallo di temperatura relativamente più ampio. In modo corrispondente, i liquidi fragili vetrificano in tempi relativamente corti, mentre quelli duri in tempi più lunghi. I vetri corti si preferiscono solitamente nelle applicazioni di tipo industriale, in cui il fattore decisivo è la velocità di produzione, mentre nelle applicazioni artistiche, quali la soffiatura, sono i vetri lunghi (duri) a essere preferiti, poiché permettono, appunto, tempi di lavorazione più lunghi.

La fragilità di un composto può essere modulata a partire dalla silice pura mediante l'aggiunta di elementi alcalini o terre rare quali sodio, potassio di calcio o lantanio.

Concludendo, sebbene negli ultimi venti anni enormi progressi siano stati fatti verso la comprensione dei meccanismi che regolano la transizione vetrosa, l'affermazione di Anderson che individua in questo problema uno degli aspetti ancora irrisolti nella fisica della materia sembra essere ancora decisamente attuale.

## *Struttura cristallina*



## *Reticolo spaziale*



*base*

Un cristallo ideale è costruito dalla ripetizione infinita nello spazio di unità strutturali identiche. Nei cristalli più semplici l'unità strutturale è un atomo singolo come nel rame, ferro, argento, oro, alluminio e metalli alcalini. In generale la più piccola unità strutturale può comprendere molti atomi o molecole.

Oltre ai vetri ed ai monocristalli come i cristalli di quarzo dobbiamo considerare:

I materiali policristallini, in cui sono aggregati grani cristallini, di solito di dimensioni micrometriche. Dimensioni ed orientazione dei cristalli dipendono dalla “storia” del materiale. Materiali policristallini sono sia i normali metalli che le ceramiche.

Le vetroceramiche sono materiali misti con una parte costituita da vetro ed una parte costituita da cristalli di dimensioni micrometriche o nanometriche. Si parla anche di materiali nanocompositi.



*Lustri: nanoparticelle d'oro (rosso), di rame (giallo oro) o argento (giallo) in vetro*

Assorbono a banda larga rispettivamente nel verde e nel blu.

L'assorbimento è dovuto all'eccitazione "plasmone": nella nanoparticella metallica elettroni di valenza (uno per atomo) e ioni positivi si muovono in controfase quando sono sottoposti al campo elettrico della luce. [In generale, con plasma si intende un gas di ioni positivi e negativi, o elettroni].

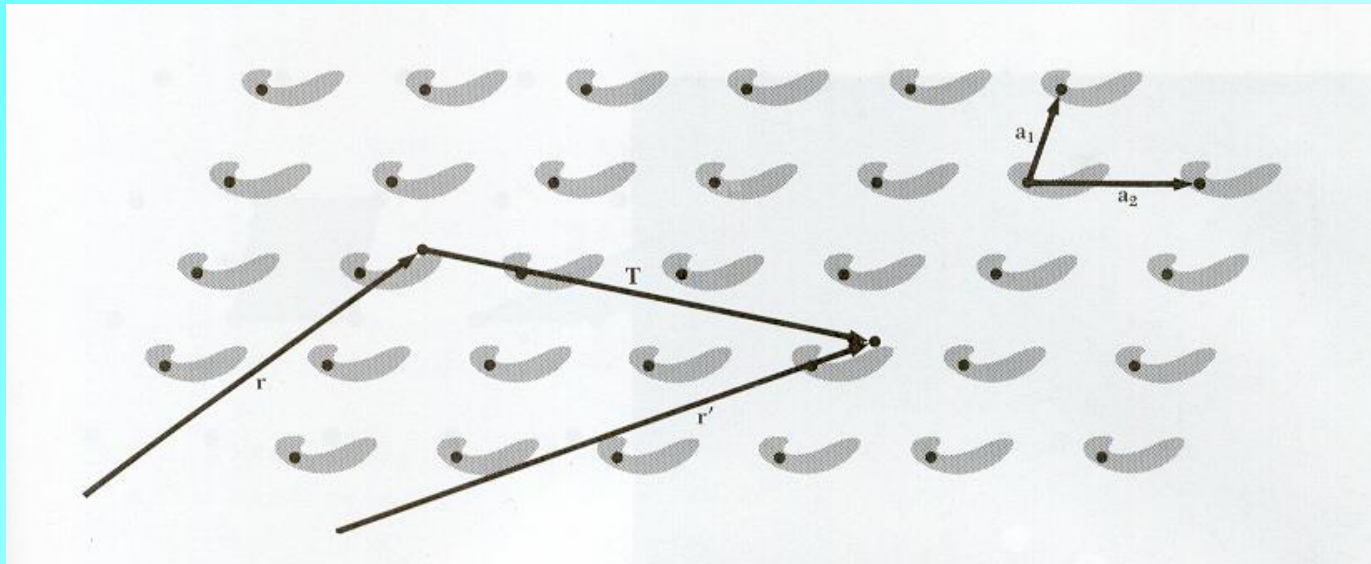


D52



D78

FIG. 1. (Color) Samples of XVI century pottery from Deruta. The studies were performed on the red luster of sample D52 and on the gold luster of sample D78.

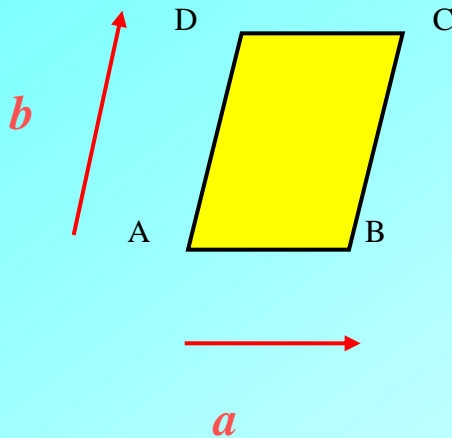


*Porzione di un cristallo di una proteina immaginaria in 2 dimensioni. L'arrangiamento atomico nel cristallo sembra esattamente lo stesso ad un osservatore in  $r$  e in  $r'$ , a patto che il vettore  $T$  che unisce  $r'$  ed  $r$  possa essere espresso come un multiplo intero dei vettori  $a_1$  e  $a_2$ .*

$$\vec{T} = -\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$$

Consideriamo una porzione di un cristallo bidimensionale.

## *Cella unitaria*

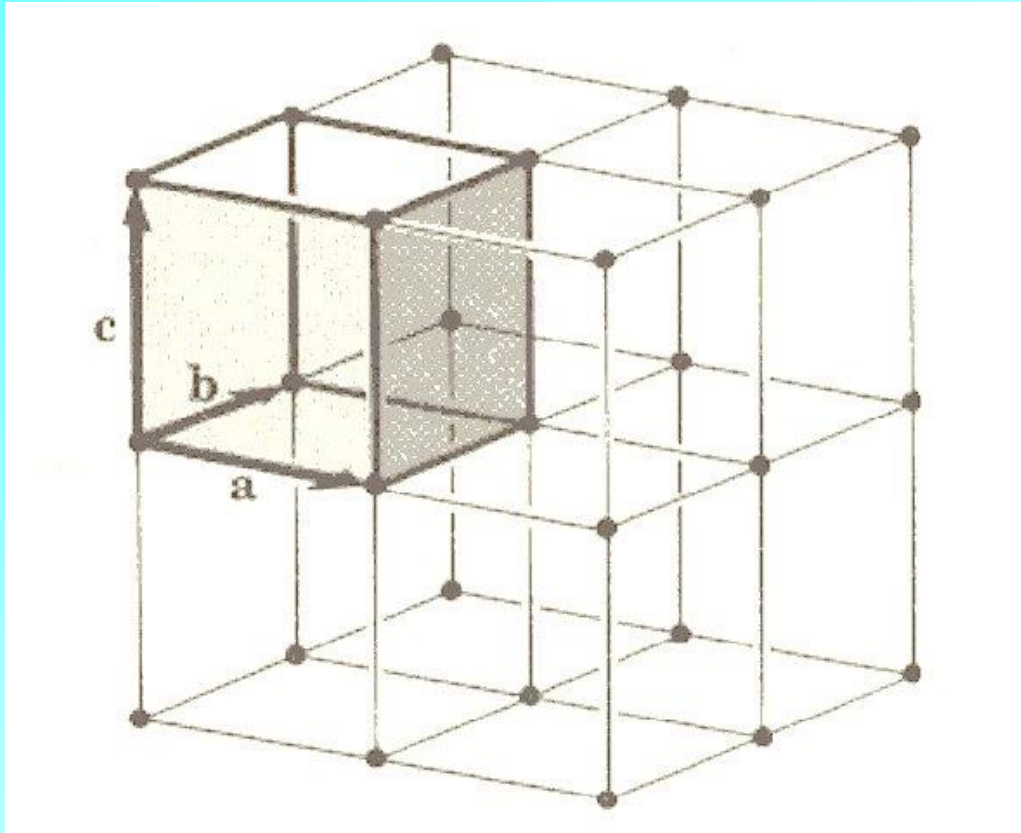


Gli atomi sono disposti secondo l'ordine indicato in figura. Ogni gruppo di atomi sarà considerato una *unità di forma*.

Quando un parallelogramma come ABCD è successivamente traslato secondo i vettori  $a$  e  $b$ , che corrispondono rispettivamente ad AB e CD, si riottiene la stessa forma.

Un parallelogramma come ABCD è chiamato *cella unitaria*.

# *Cella primitiva di un reticolo spaziale tridimensionale*



*Il parallelepipedo definito dagli assi primitivi  $a$ ,  $b$ ,  $c$  è chiamato cella primitiva. Una cella primitiva è una specie di cella unitaria.*

# *Reticoli di Bravais*

Per descrivere la struttura dei cristalli, **Bravais** nel 1848 introdusse il concetto di *reticolo spaziale*. E' questo un concetto matematico e viene definito come un *numero infinito di punti nello spazio che gode della proprietà che l'insieme dei punti intorno ad un punto dato è identico a quello che circonda ogni altro punto*. Da considerazioni di simmetria, Bravais ha dimostrato che non possono esistere più di *14 reticoli spaziali* tridimensionali.

I 14 tipi di reticolo sono convenientemente raggruppati in 7 sistemi secondo i sette tipi di celle unitarie convenzionali.

Si parla pertanto di *sette* sistemi di assi, o *sistemi cristallografici*.

# *Elementi di simmetria dei cristalli*

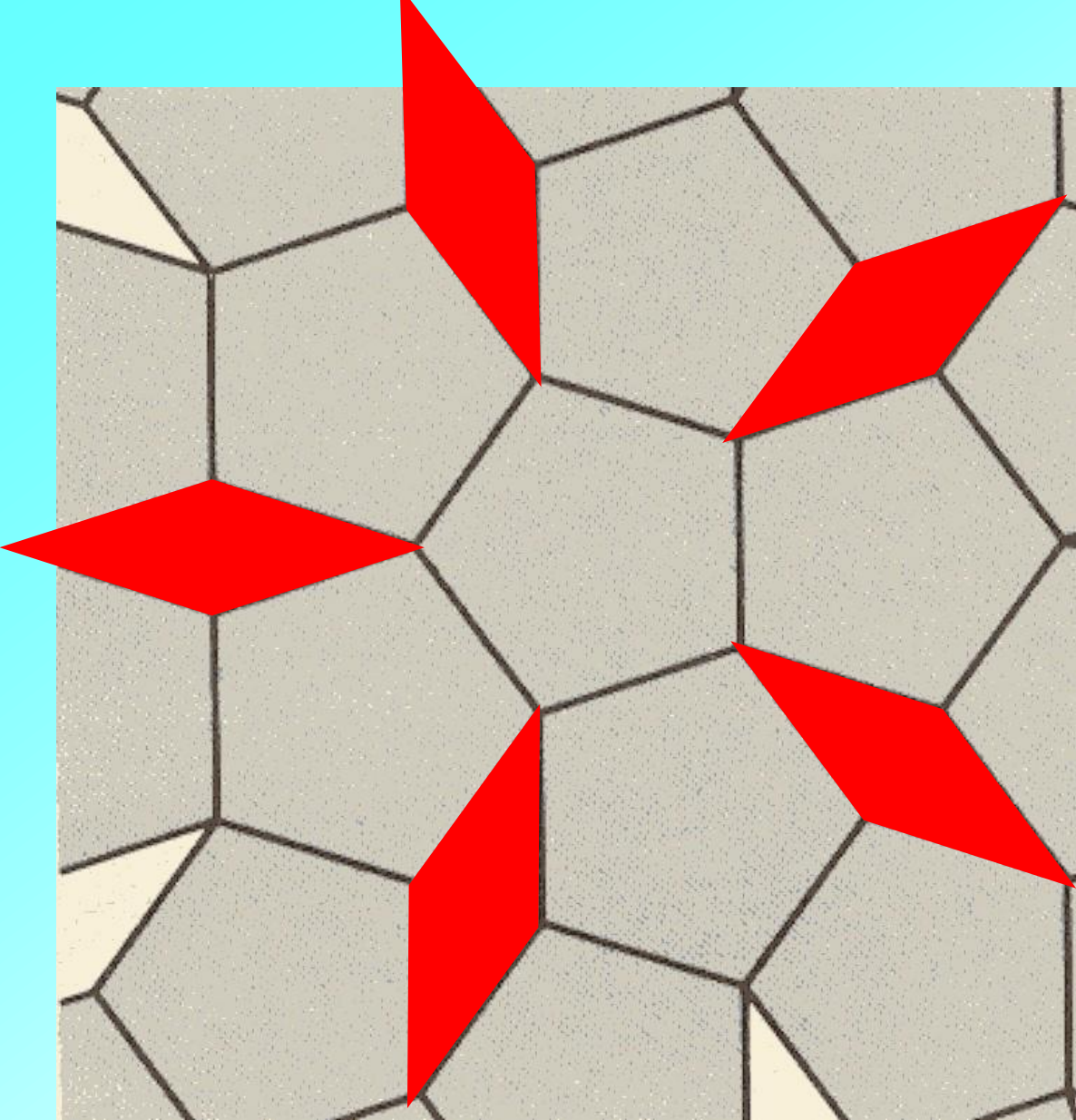
***asse di rotazione di simmetria n:*** quando una rotazione di  $(360/n)$  porta il cristallo in una posizione che non si distingue da quella di partenza. Sono permessi assi di rotazione unitari ( $2\pi$ ), binari ( $2\pi/2$ ), ternari ( $2\pi/3$ ), quaternari ( $2\pi/4$ ), senari ( $2\pi/6$ ). Gli assi di rotazione sono contrassegnati dai simboli 1, 2, 3, 4, 6.

***piano di simmetria:*** quando un piano che passa per il cristallo contiene il centro del cristallo in modo tale che una metà del cristallo è l'immagine riflessa dell'altra metà.

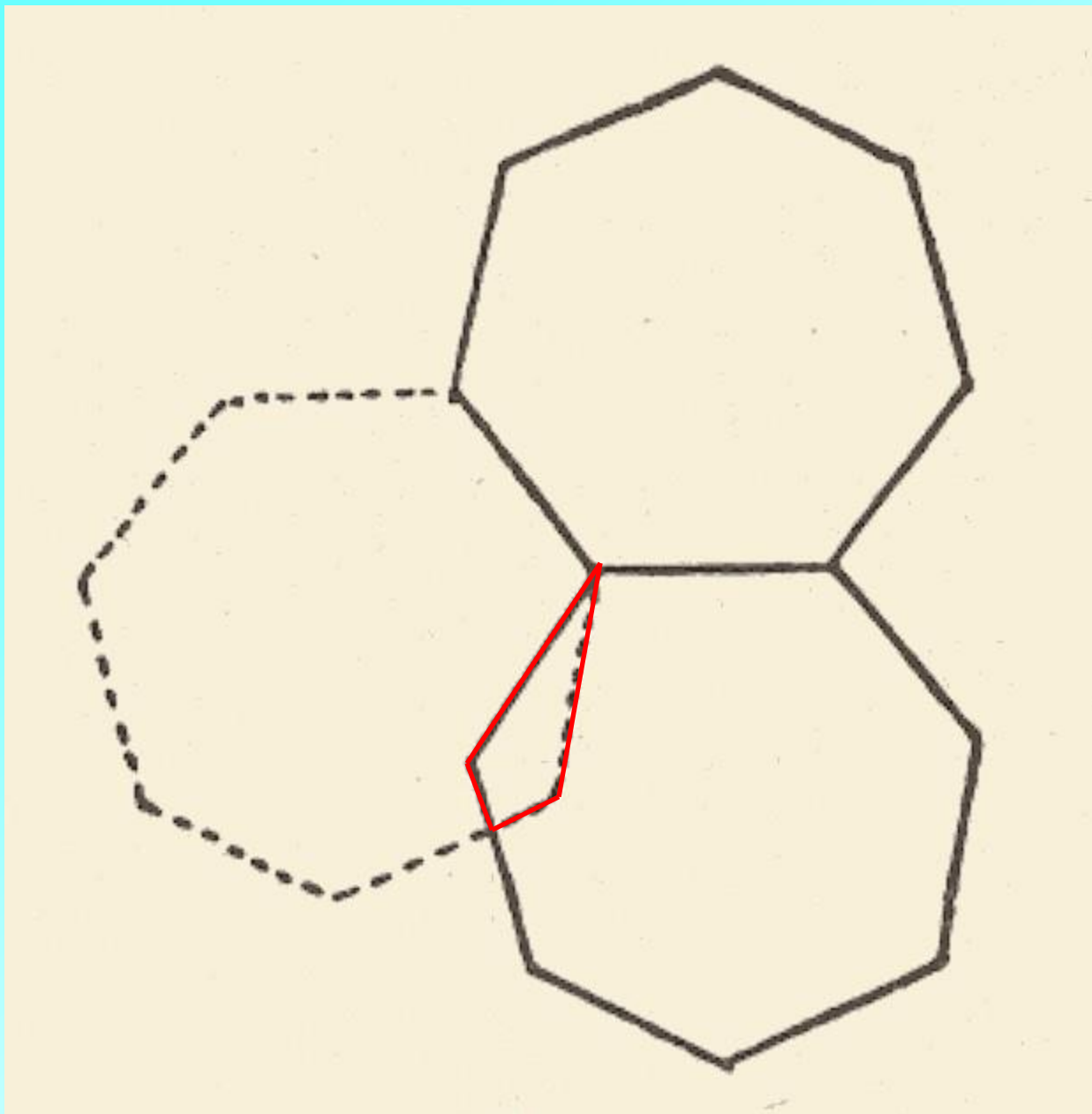
***centro di inversione:*** quando per ogni punto situato alla distanza  $r$  dal centro ne esiste un altro identico a  $-r$ .

***asse di rotazione per inversione:*** quando il cristallo può essere portato in una posizione che non si distingue da quella di partenza mediante la combinazione di rotazione e inversione.

***Il gruppo puntuale di un reticolo è l'insieme delle operazioni di simmetria.***



In un reticolo un  
asse di  
simmetria  
quindenario  
non può esistere  
poichè non è  
possibile  
riempire tutto lo  
spazio con un  
insieme di  
pentagoni  
connessi tra loro.

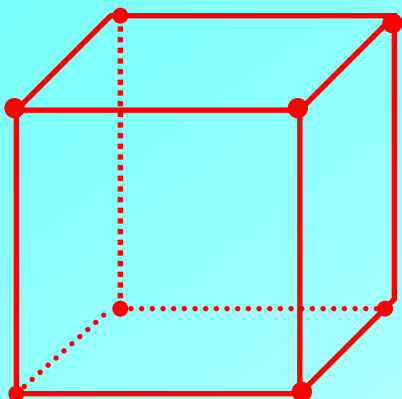


Un asse di  
simmetria  
settenario non  
può esistere  
in un reticolo.



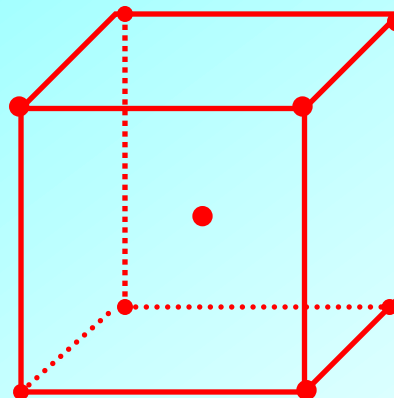
## *Cubico semplice*

*s.c.*



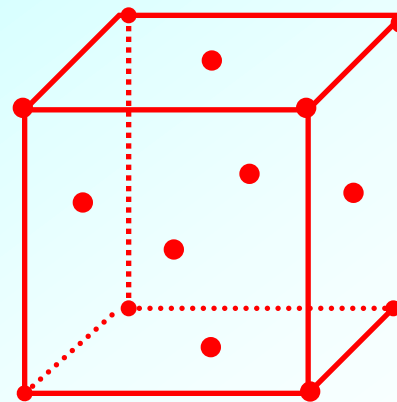
## *Cubico a corpo centrato*

*b.c.c.*

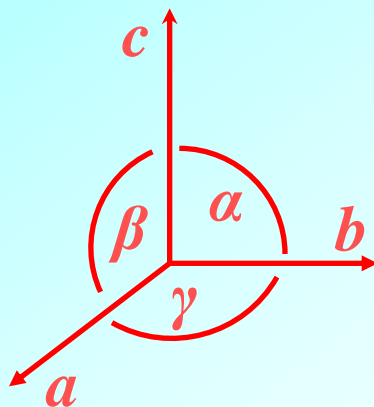


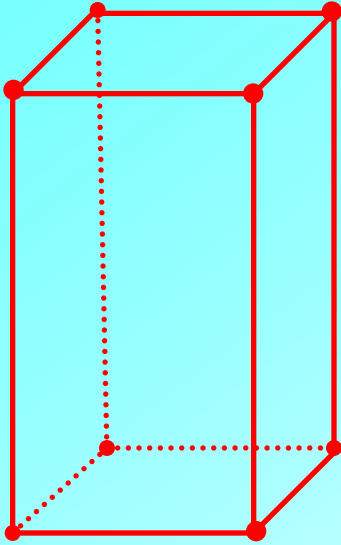
## *Cubico a facce centrate*

*f.c.c.*

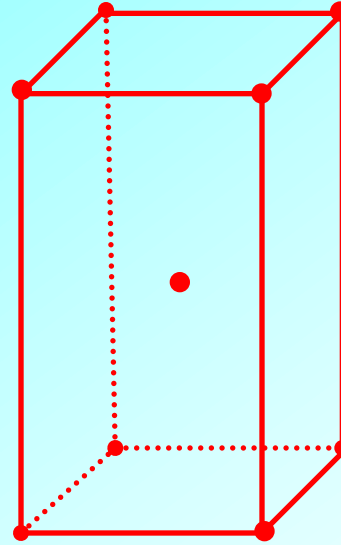


$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



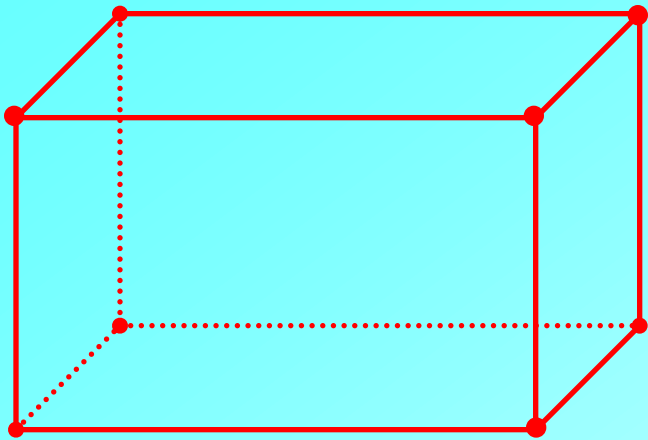


*Tetragonale*

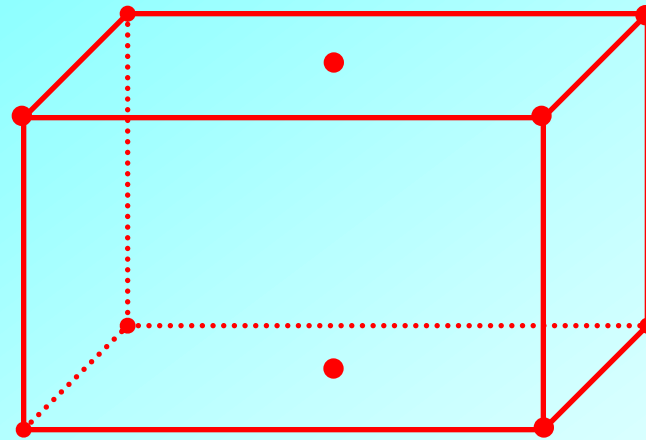


*Tetragonale a corpo centrato*

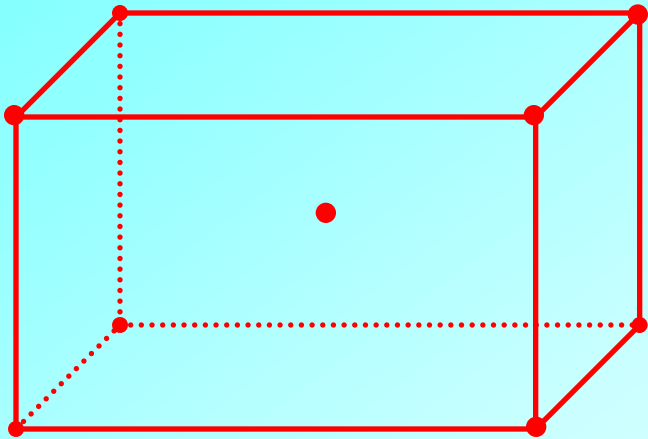
$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



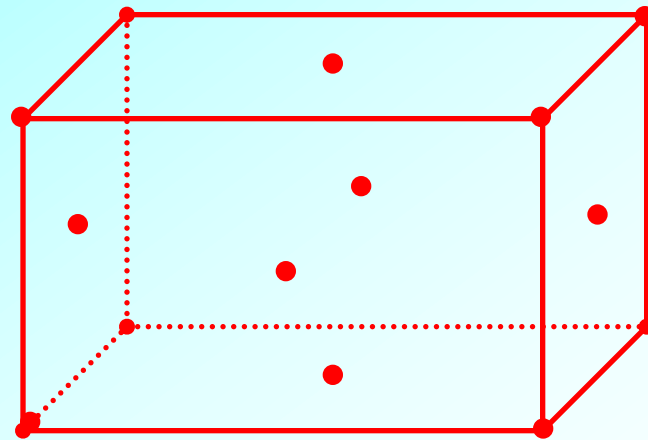
*Ortorombico p*



*Ortorombico c*

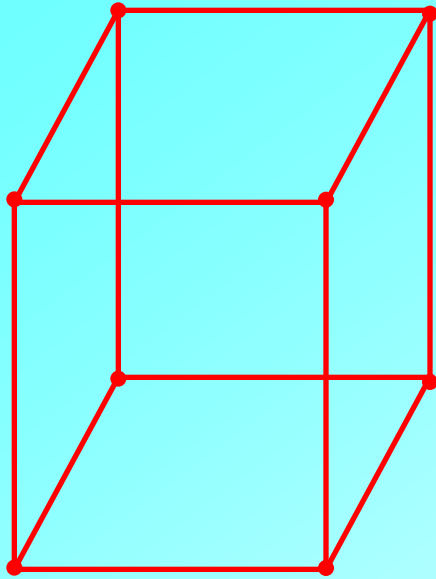


*Ortorombico i*

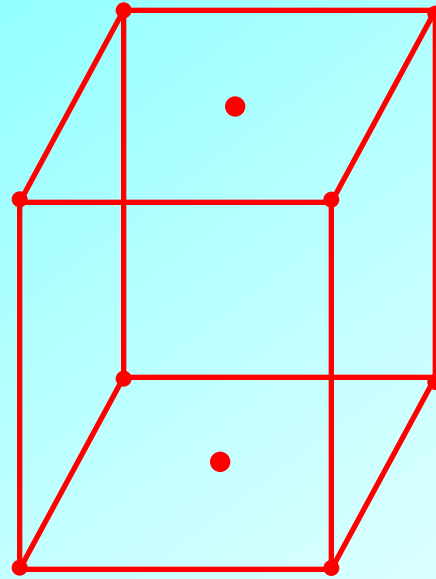


*Ortorombico f*

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



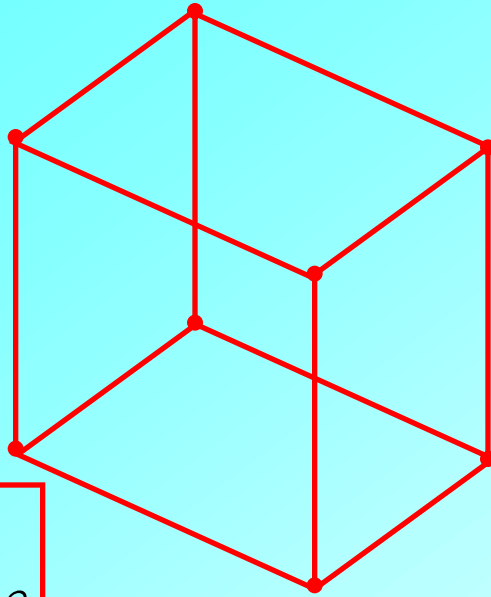
*Monoclinio p*



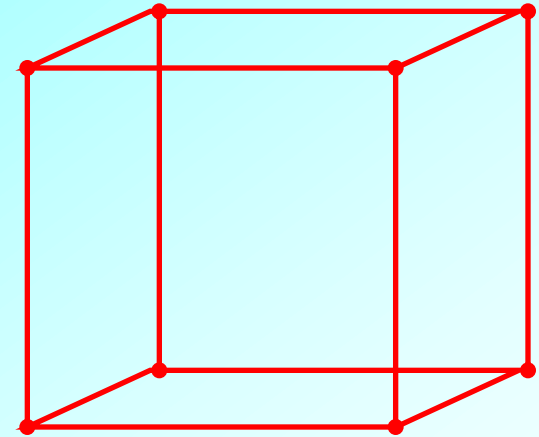
*Monoclinio c*

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$$

*Triclino*



$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



*Esagonale*

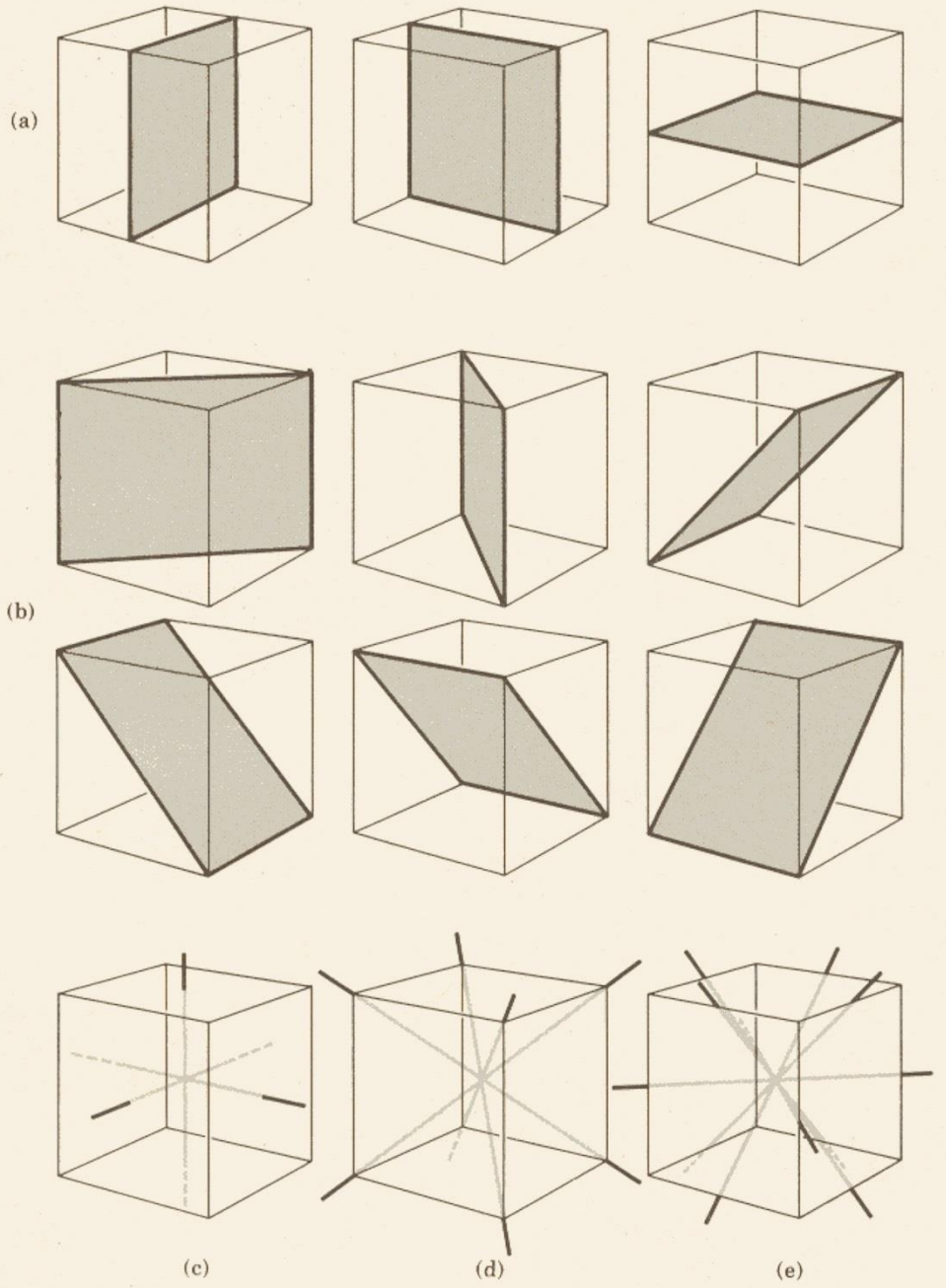
$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$
$$\gamma = 120^\circ$$



*Romboedrico (trigonale)*

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

<i>Sistema</i>	<i>Simmetria essenziale</i>	<i>Specificazione della cella unitaria</i>
Triclino	Nessun piano, nessun asse	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclino	Un asse binario o un piano	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombico (rombico)	Tre assi binari perpendicolari l'uno all'altro, o due piani che si intersecano secondo un asse binario	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonale	Un asse quaternario o un asse di inversione quaternario	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cubico	Quattro assi ternari	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Esagonale	Un asse senario	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Romboedrico (trigonale)	Un asse ternario	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$



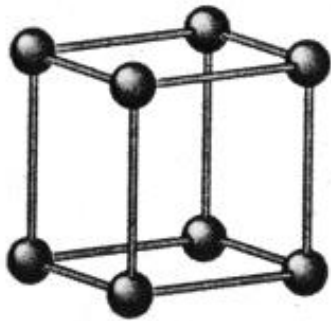
I 3 piani di simmetria  
paralleli alle facce del cubo.

I 6 piani diagonali di  
simmetria in un cubo.

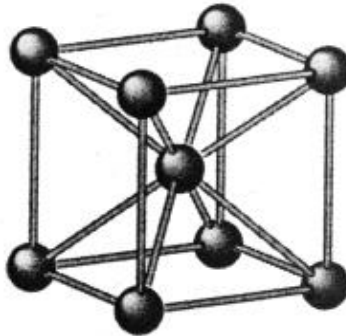
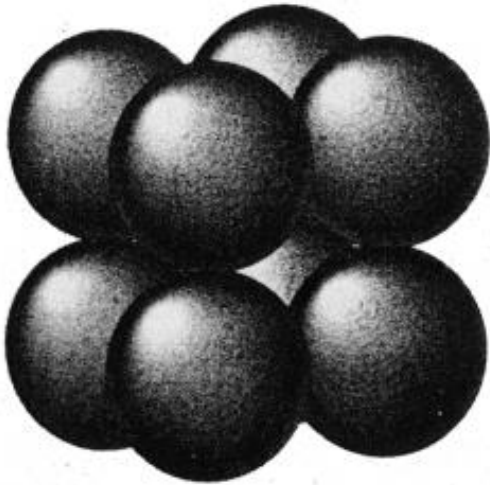
3 assi quaternari,  
4 assi ternari,  
6 assi binari.

# Legami nei solidi (cristallini)

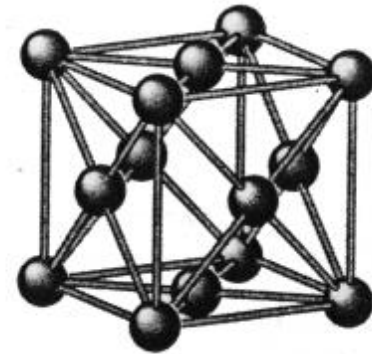
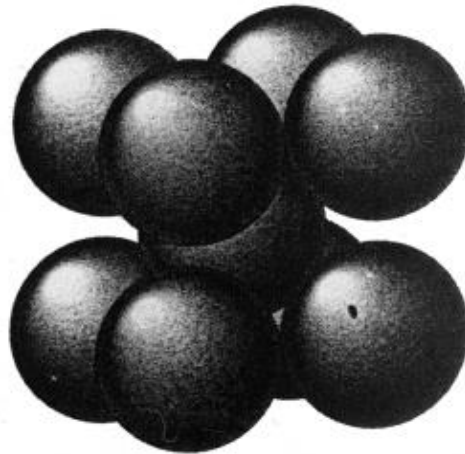
## Strutture cubiche



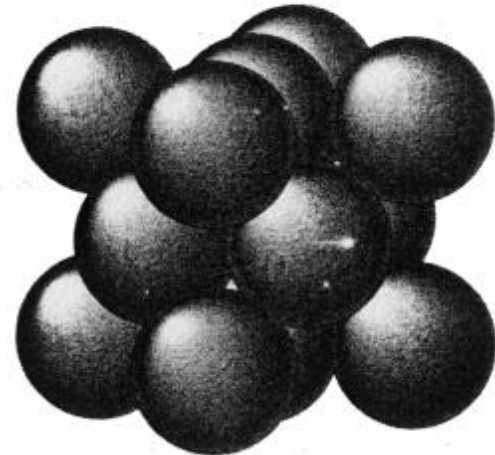
**CS**



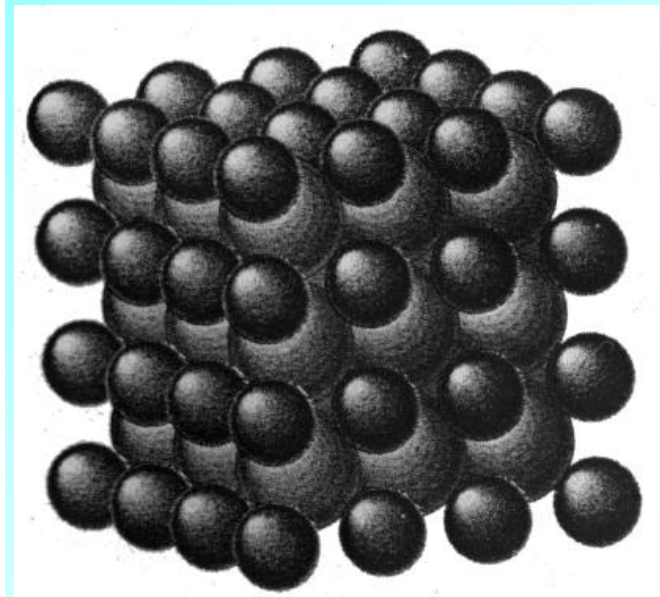
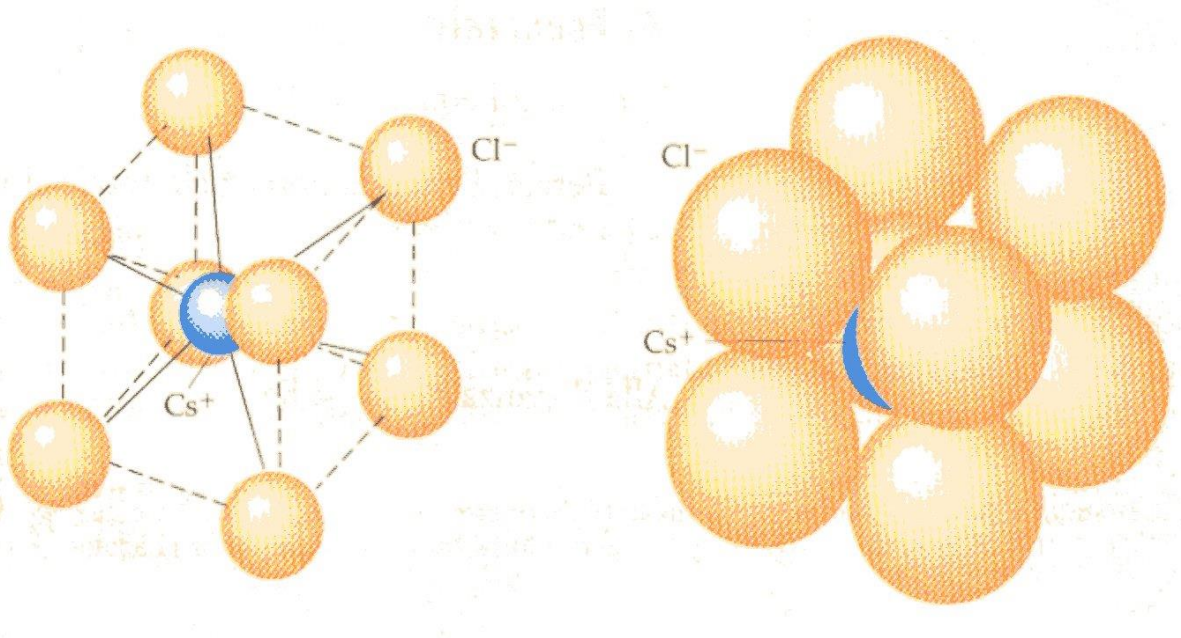
**BCC**



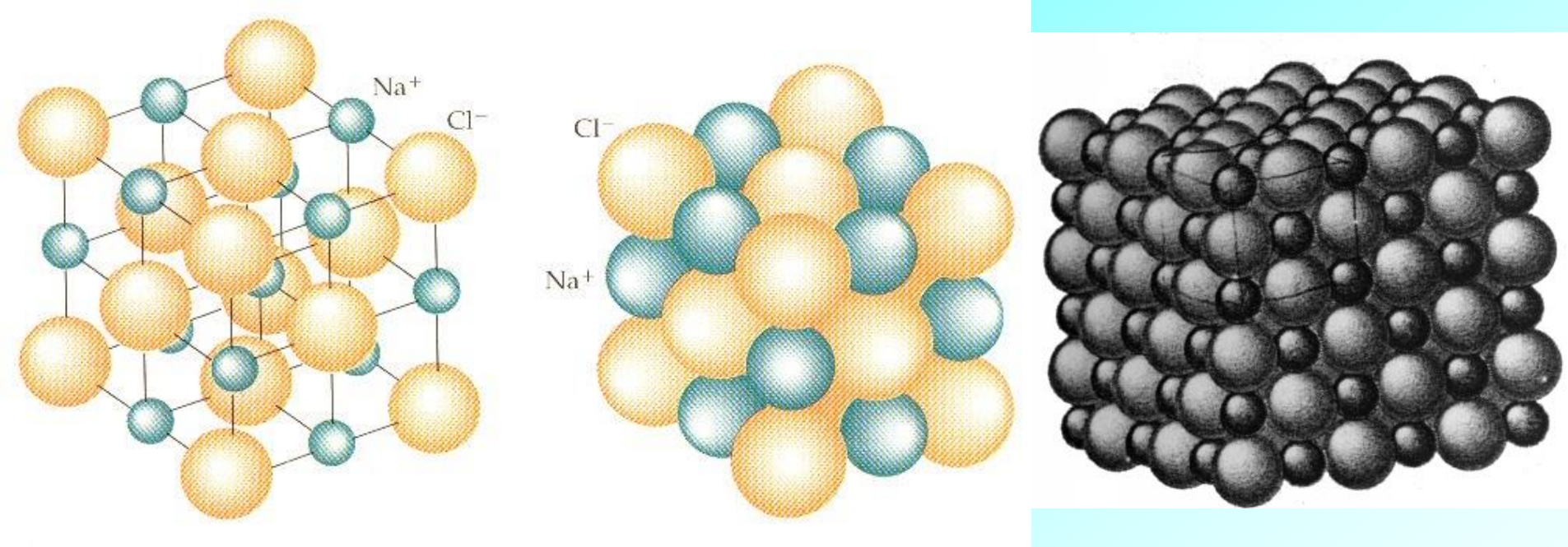
**FCC**



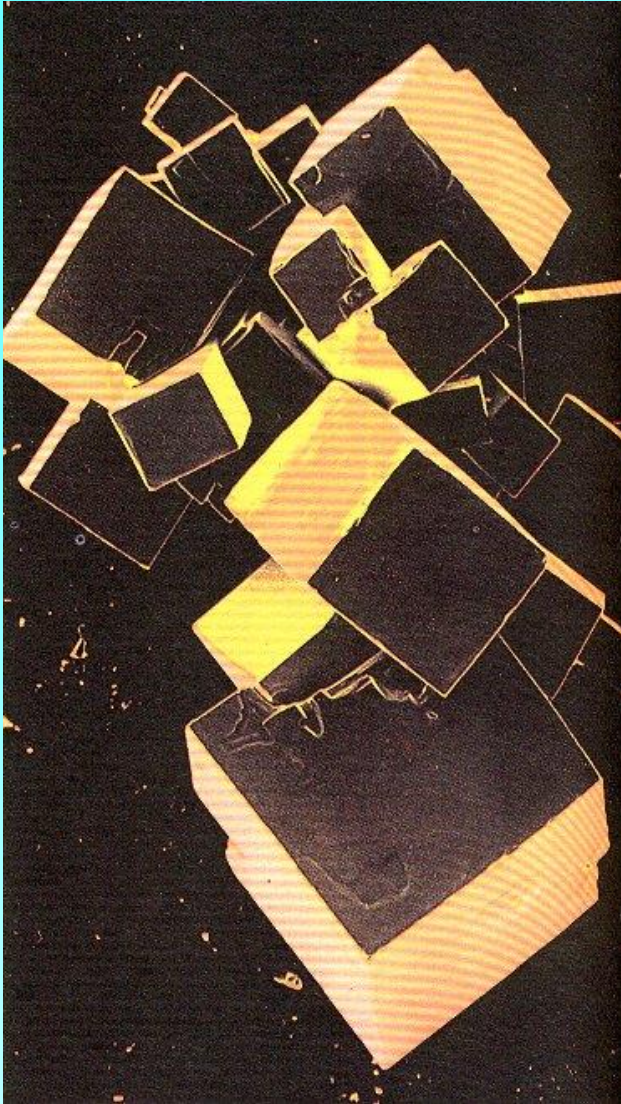




Struttura cristallina del cloruro di cesio. Il reticolo spaziale è ***cubico semplice*** e la base è uno ione  $\text{Cl}^-$  in 000 e uno ione Cs in  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . Ciascun atomo è il centro di un cubo di atomi di genere opposto, di modo che il numero di coordinazione è 8.



Struttura ***cubica a facce centrate*** del cristallo NaCl, la cui base è formata da uno ione Cl<sup>-</sup> e uno ione Na<sup>+</sup>. Nel cristallo ciascuno ione è circondato da 6 primi vicini di carica opposta.

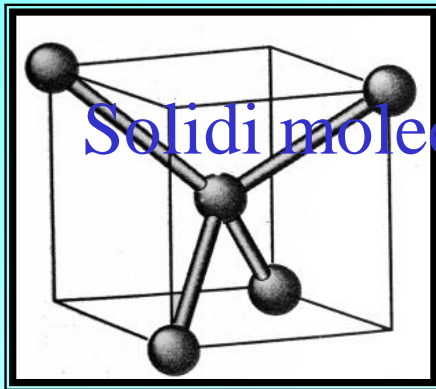


I cristalli di NaCl sono formati da un reticolo cubico di ioni sodio e cloro. In assenza di impurezze, si forma un cristallo cubico perfetto. Il cubo fondamentale è perturbato da difetti, detti *dislocazioni*, che danno origine ad un'ampia varietà di forme.

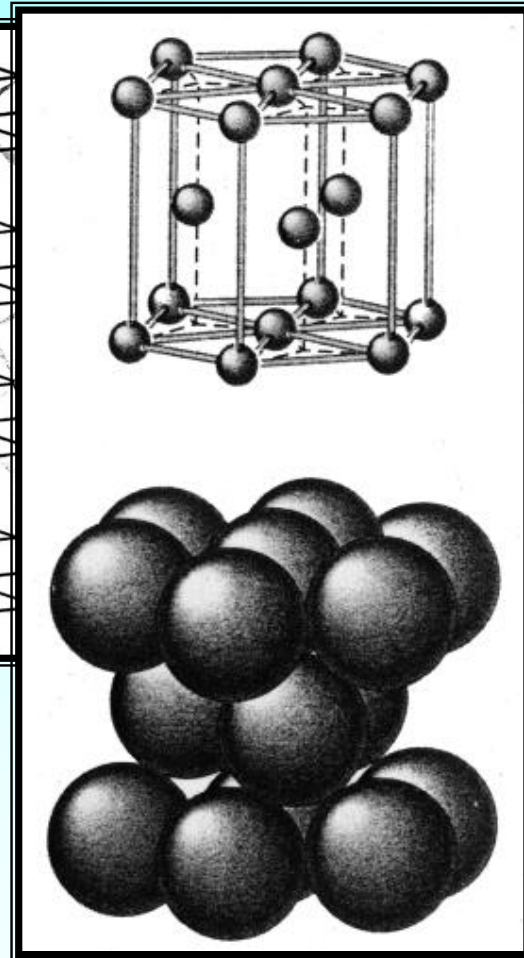
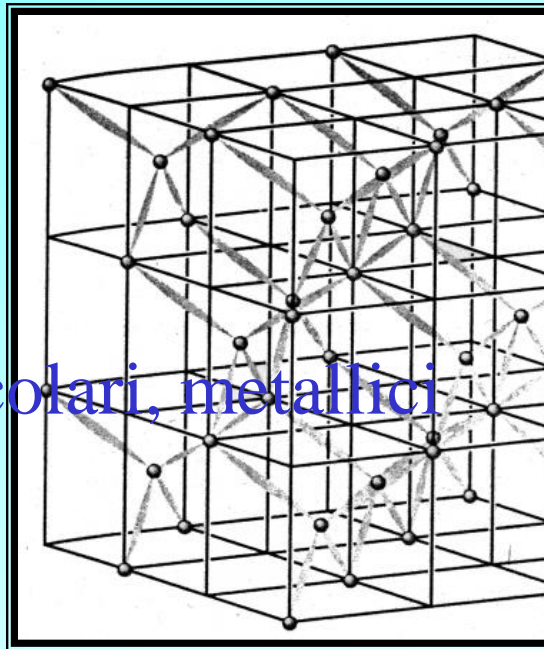
*Ingrandimento 30X*

# Legami nei solidi (cristallini)

Solidi  
covalenti



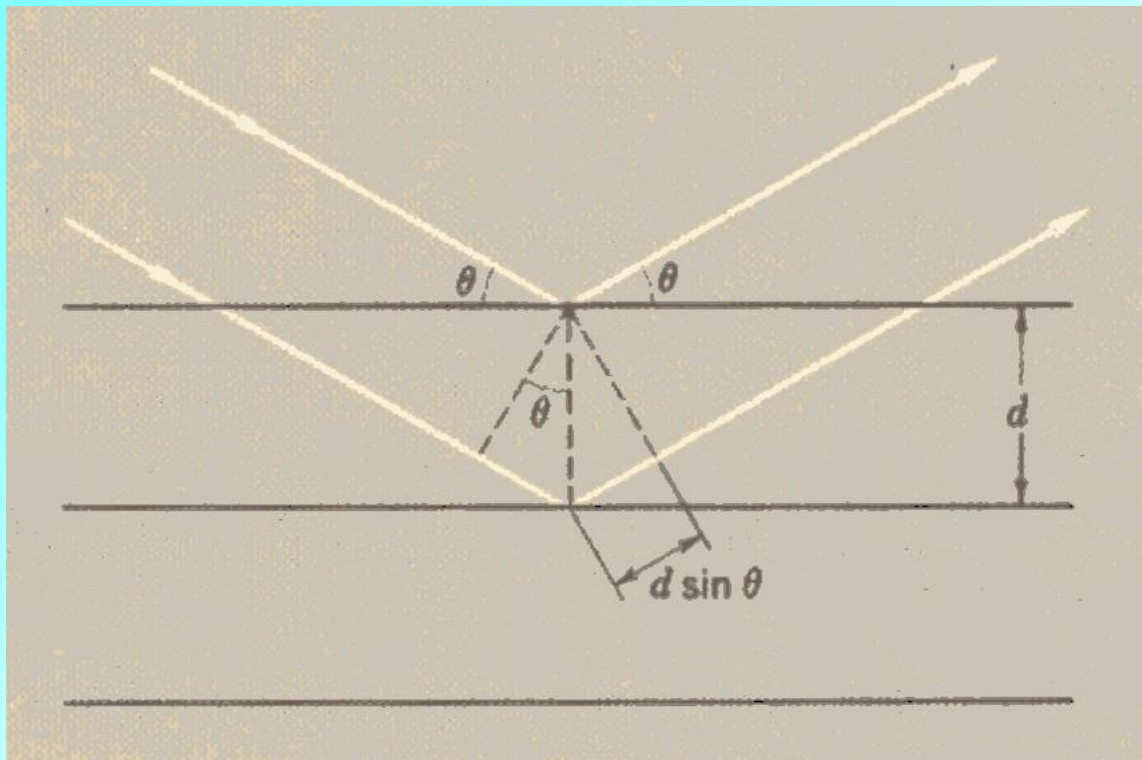
Solidi molecolari, metallici



# *Diffrazione dei raggi X secondo Bragg*

Bragg considera la diffrazione dei raggi X da parte di un cristallo come un problema di riflessione da piani atomici.

Si tratta di scattering elastico!



$$2d \sin \theta = n\lambda$$

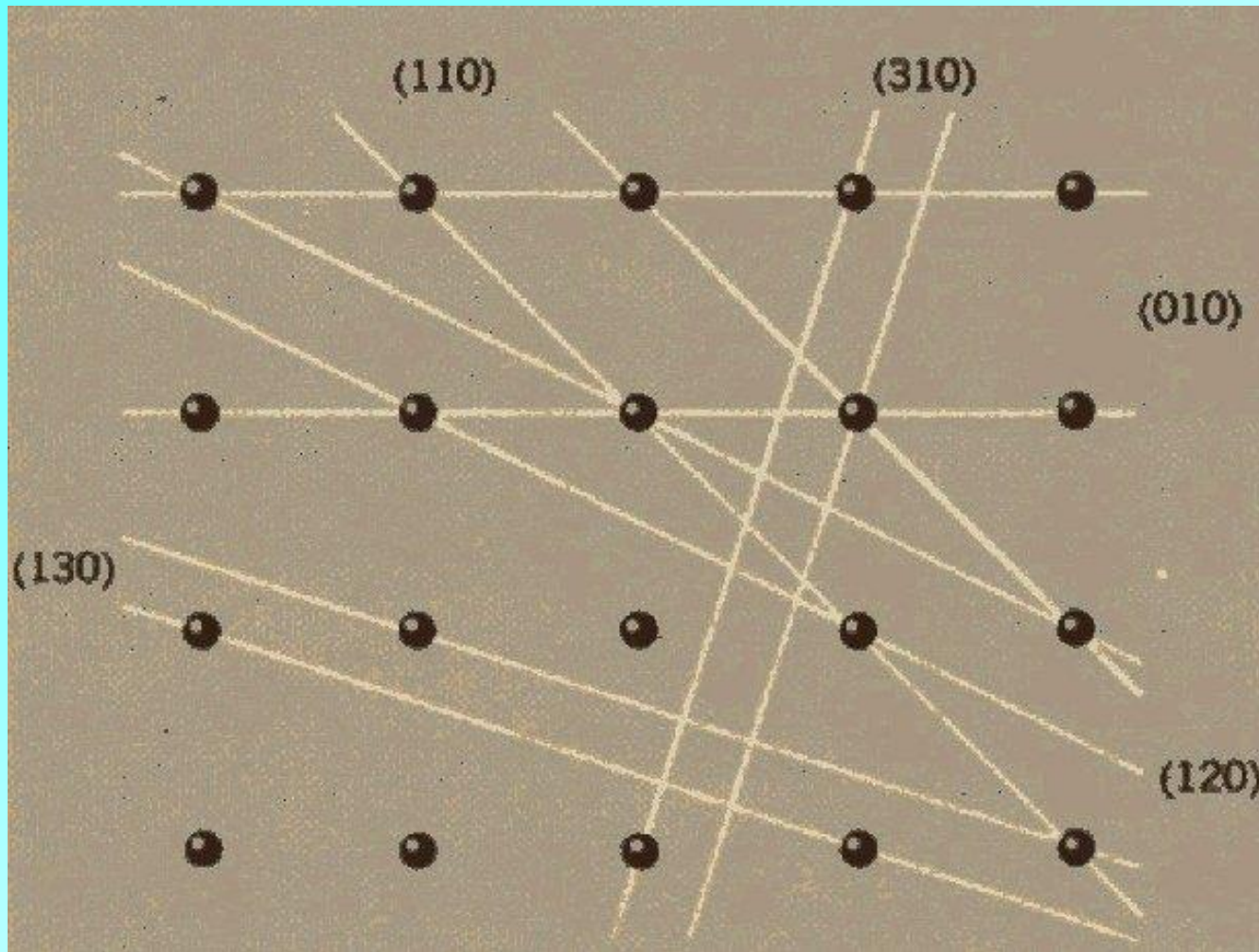
La riflessione Bragg può avvenire solo per lunghezze d'onda:

$$\lambda \leq 2d$$

*Questo è il motivo per cui non possiamo usare luce visibile!!*

Sebbene la riflessione da ciascun piano sia speculare, solo per certi valori di  $\theta$ , le riflessioni da tutti i piani paralleli si sommeranno in fase per dare un intenso fascio riflesso.

Se ciascun piano fosse perfettamente riflettente, solo il primo piano vedrebbe la radiazione e ogni lunghezza d'onda sarebbe riflessa. Ma ciascun piano riflette  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  della radiazione incidente, così che  $10^3$  a  $10^5$  piani possono contribuire alla formazione di un fascio Bragg riflesso in un cristallo perfetto!



Alcuni tipi di piani riflettenti in un reticolo cristallino cubico semplice. I piani sono indicati con i loro indici di Miller. Le separazioni dei piani diminuiscono al crescere degli indici.

# *Raggi X*

L'energia di un fotone X è legata alla sua lunghezza d'onda  $\lambda$  dalla relazione ( $h = 6.62 \cdot 10^{-27}$  erg·s è la costante di Planck)

$$\varepsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$



$$\lambda(\text{\AA}) \cong \frac{12.4}{\varepsilon(\text{keV})}$$

Quando un atomo è sottoposto a radiazione elettromagnetica, gli elettroni degli atomi possono diffondere elasticamente una parte o tutta la radiazione, alla frequenza della radiazione incidente. Quando la lunghezza d'onda della radiazione è confrontabile con il passo reticolare, o è più piccola, si possono avere uno o più fasci diffratti.

I raggi X danno informazioni sulla *distribuzione della densità elettronica nel cristallo*.



# *Elettroni*

L'energia di un elettrone è legata alla sua lunghezza d'onda di de Broglie  $\lambda$  dalla relazione ( $m_e = 0.911 \cdot 10^{-27}$  g):

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2M_e \lambda^2} \quad \longrightarrow \quad \lambda(\text{\AA}) \cong \frac{12}{[\varepsilon(eV)]^{1/2}}$$

Gli elettroni sono carichi e interagiscono fortemente con la materia; interagiscono con il campo elettrico e quindi forniscono la *distribuzione del potenziale*.

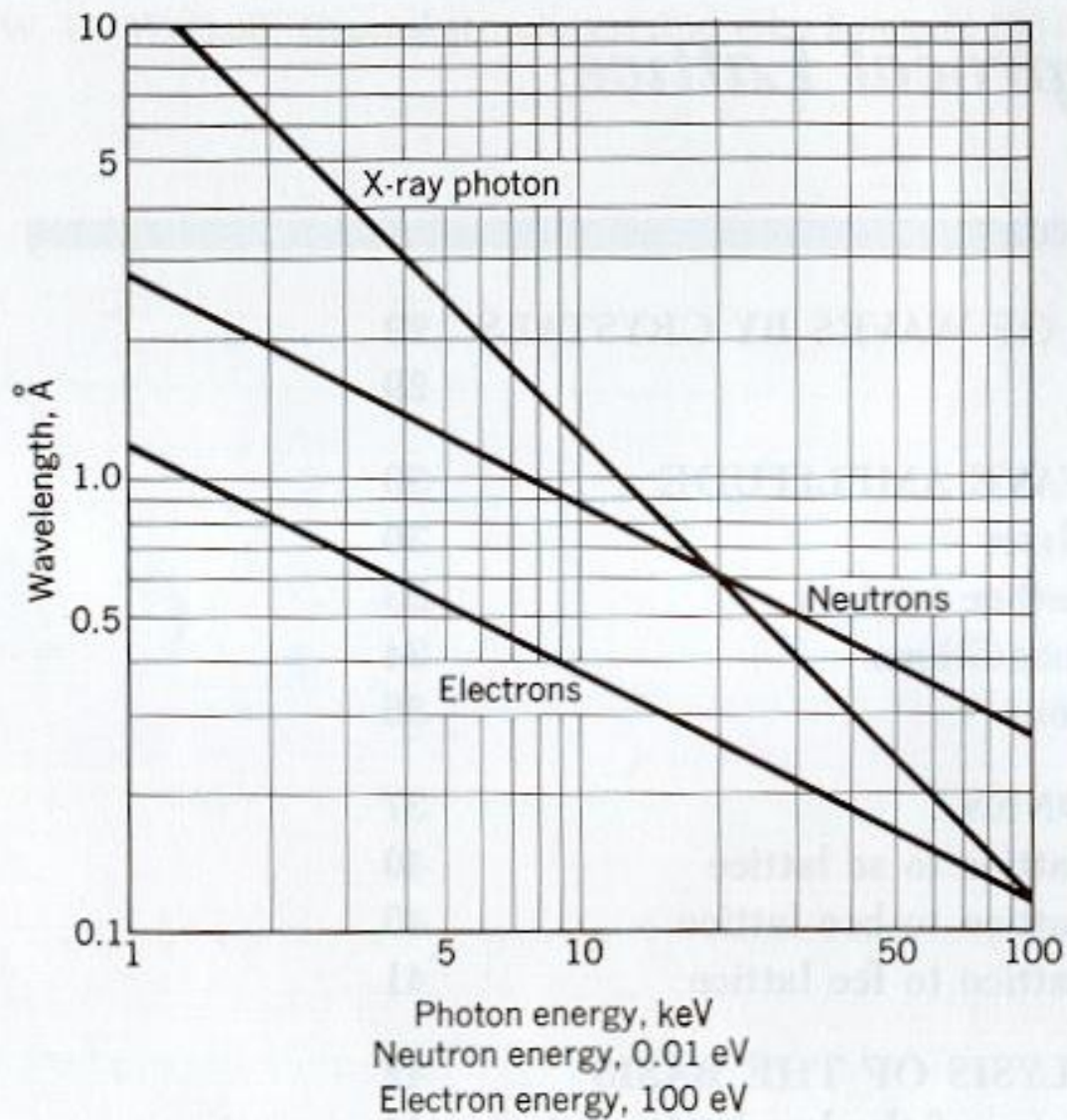
Essi penetrano nel cristallo per una distanza relativamente breve.

# Neutroni

L'energia di un neutrone è legata alla sua lunghezza d'onda di de Broglie  $\lambda$  dalla relazione ( $M_n = 1.675 \cdot 10^{-24}$  g)

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2M_n \lambda^2} \quad \longrightarrow \quad \lambda(\text{\AA}) \cong \frac{0.28}{[\varepsilon(\text{eV})]^{1/2}}$$

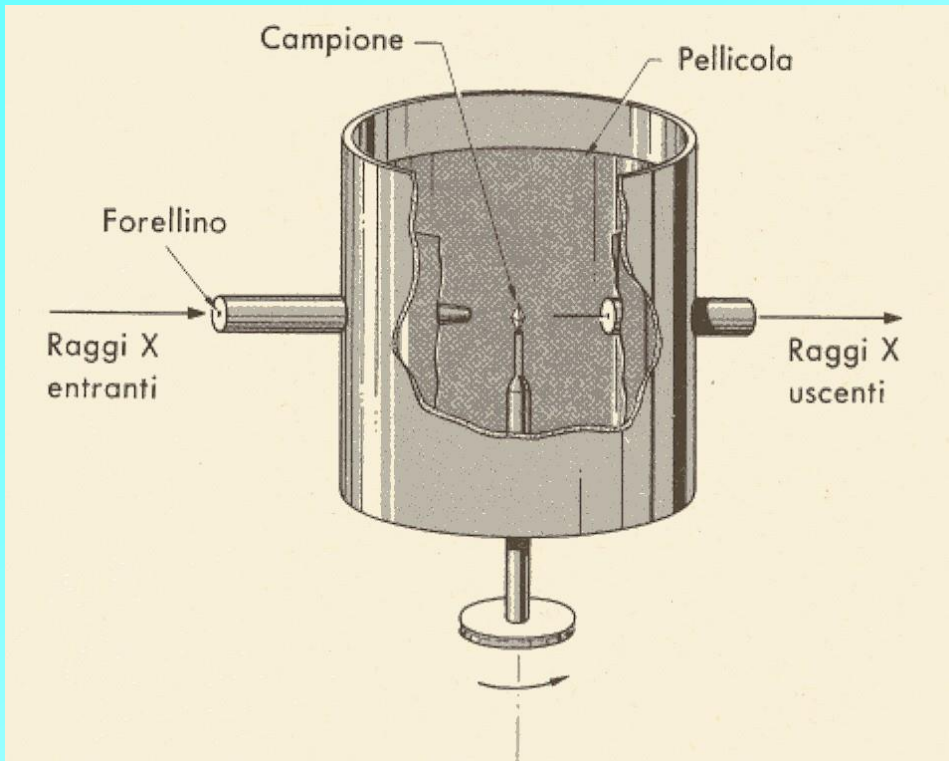
A causa del loro *momento magnetico*, i neutroni *interagiscono principalmente con i nuclei* e quindi danno informazioni sulla distribuzione di questi; possono però interagire anche con i momenti magnetici degli elettroni e quindi fornire indicazioni sulla *struttura dei corpi para- e ferro-magnetici*. I neutroni interagiscono fortemente anche con atomi leggeri che, per lo scarso numero di elettroni, sono difficilmente identificabili con i raggi X. Distinguono anche elementi di numero atomico vicino.



Lunghezza d'onda in funzione dell'energia di fotoni, neutroni ed elettroni.

# *Metodi sperimentali che utilizzano la diffrazione dei raggi X*

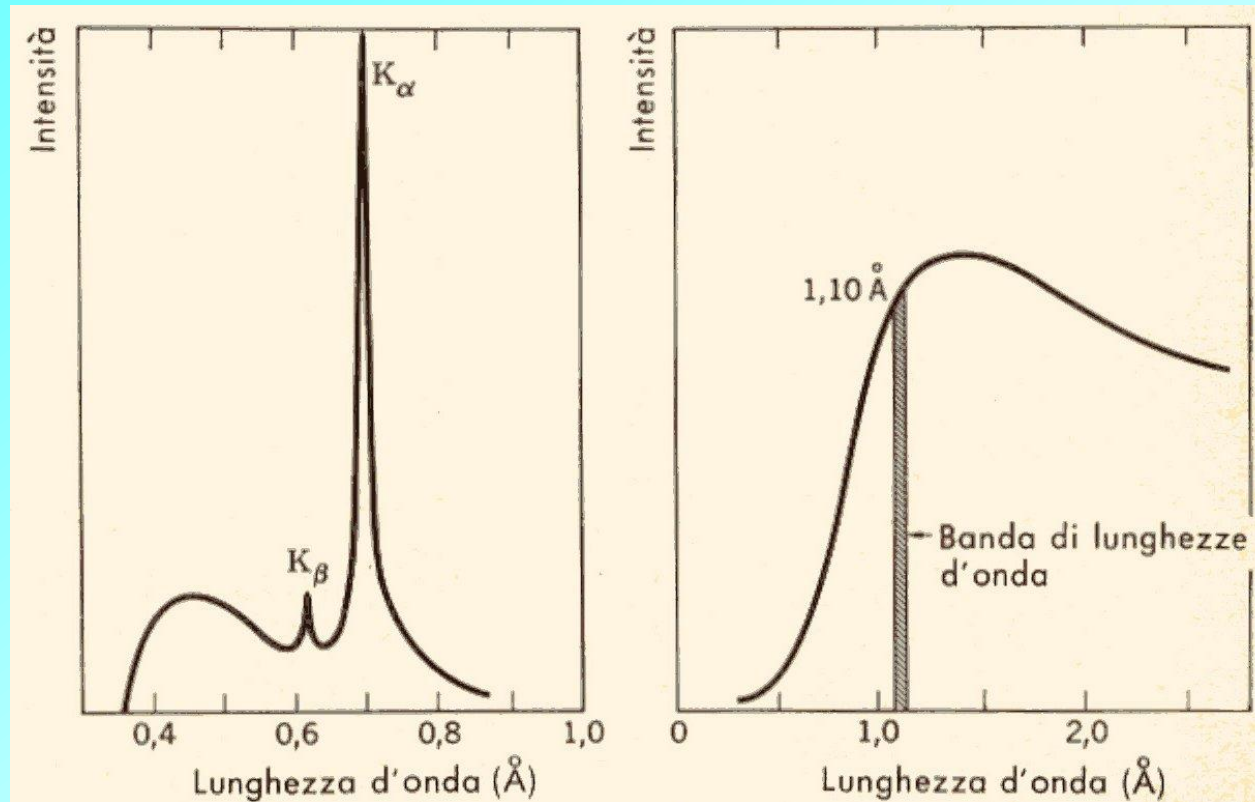
- *metodo del cristallo rotante*
- *metodo delle polveri*
- *metodo di von Laue*



## *Cristallo rotante*

Un monocristallo viene ruotato intorno ad un'asse fisso e viene investito da un fascio di **raggi X monocromatici** o di **neutroni monoenergetici**. L'escursione dell'angolo  $\theta$  porta piani atomici differenti in posizioni per la riflessione. La riflessione avviene per un insieme discreto di valori di  $\theta$ .

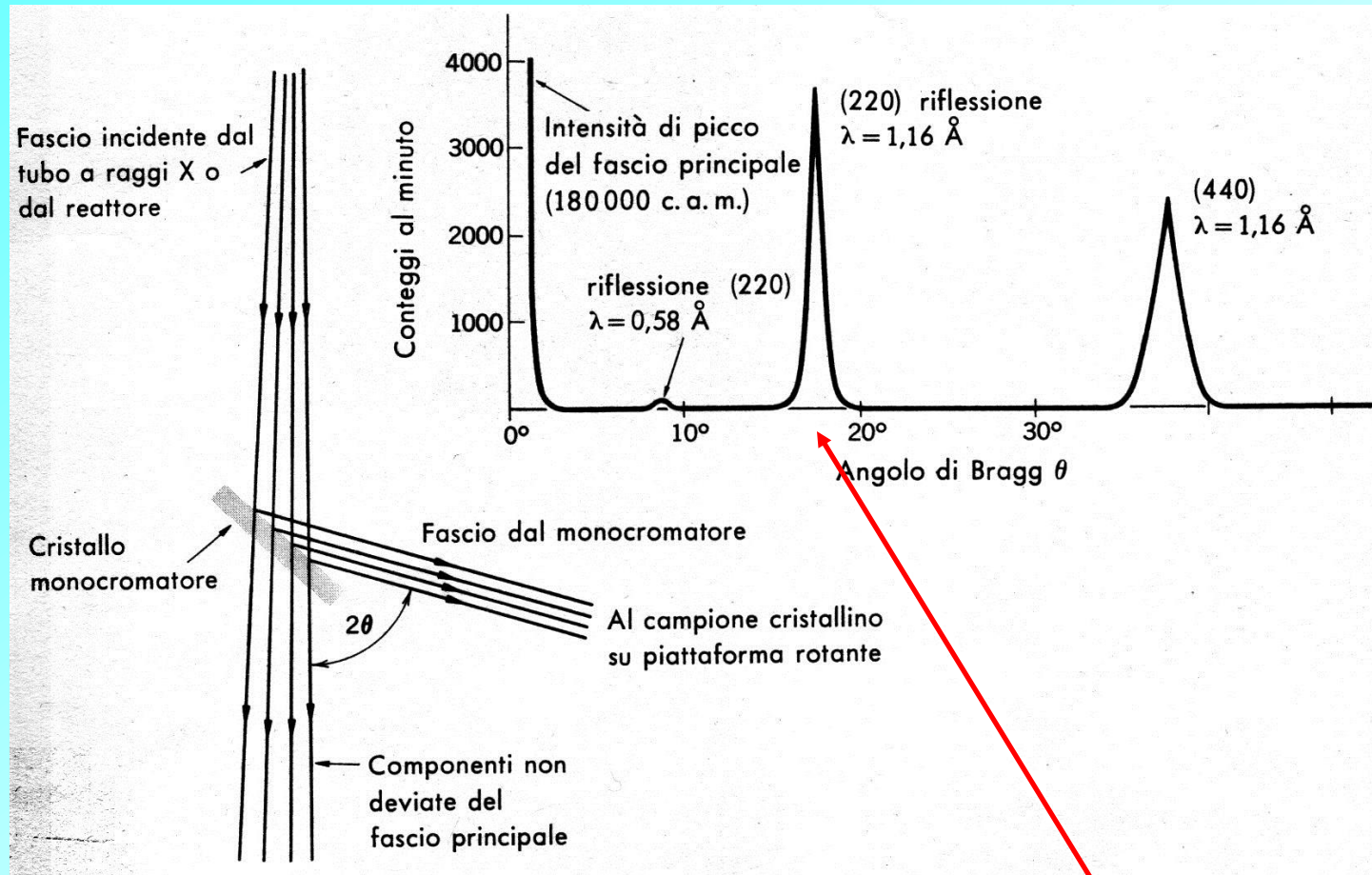
## *Intensità in funzione della distribuzione di lunghezze d'onda*



Raggi X provenienti da un anticatodo di Mo bombardato con elettroni di 30 keV.

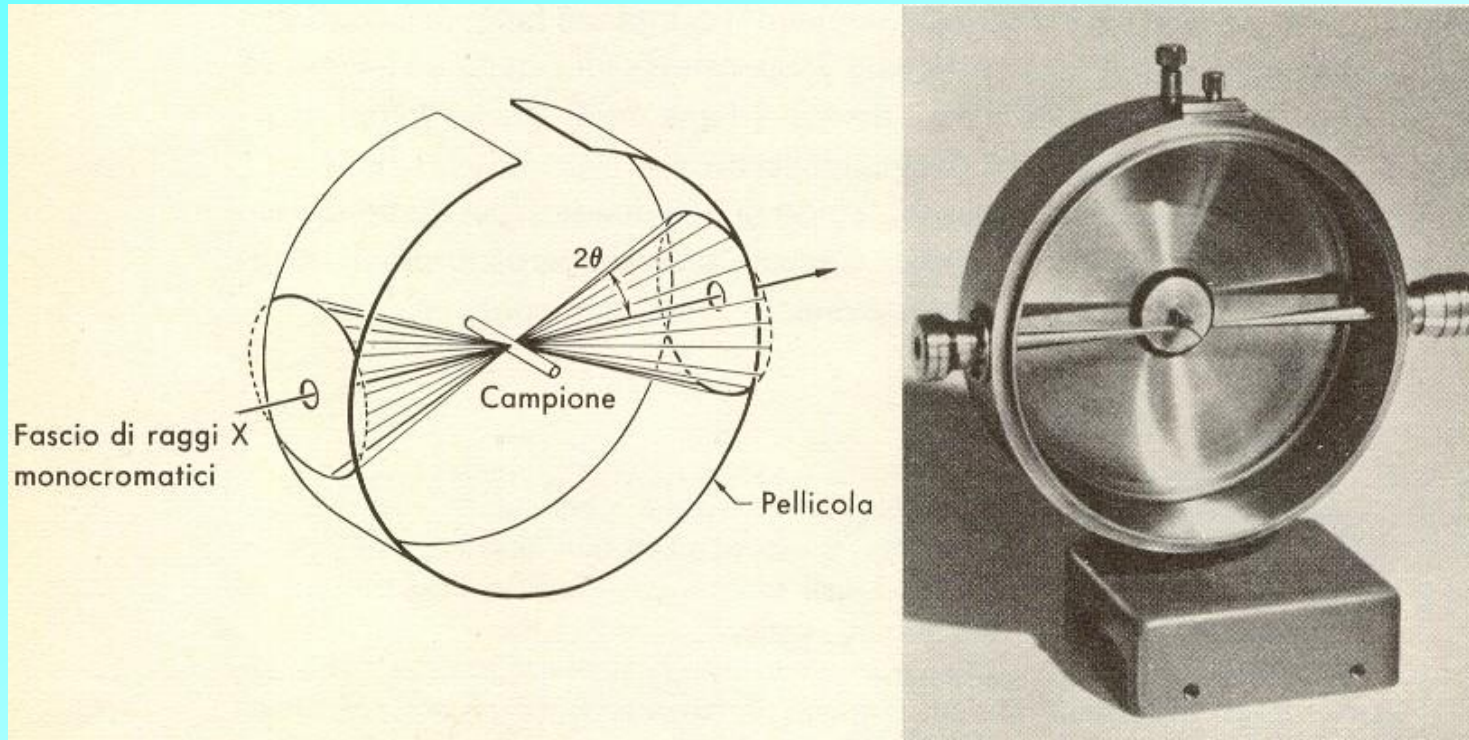
Fascio di neutroni che emerge da un reattore con banda di lunghezza d'onda selezionata da un monocromatore a cristallo.

# Schema di monocromatore



Analisi della purezza di un fascio di neutroni di  $1.16 \text{ \AA}$  che provengono da un monocromatore a cristallo di fluoruro di calcio.

# *Metodo delle polveri*

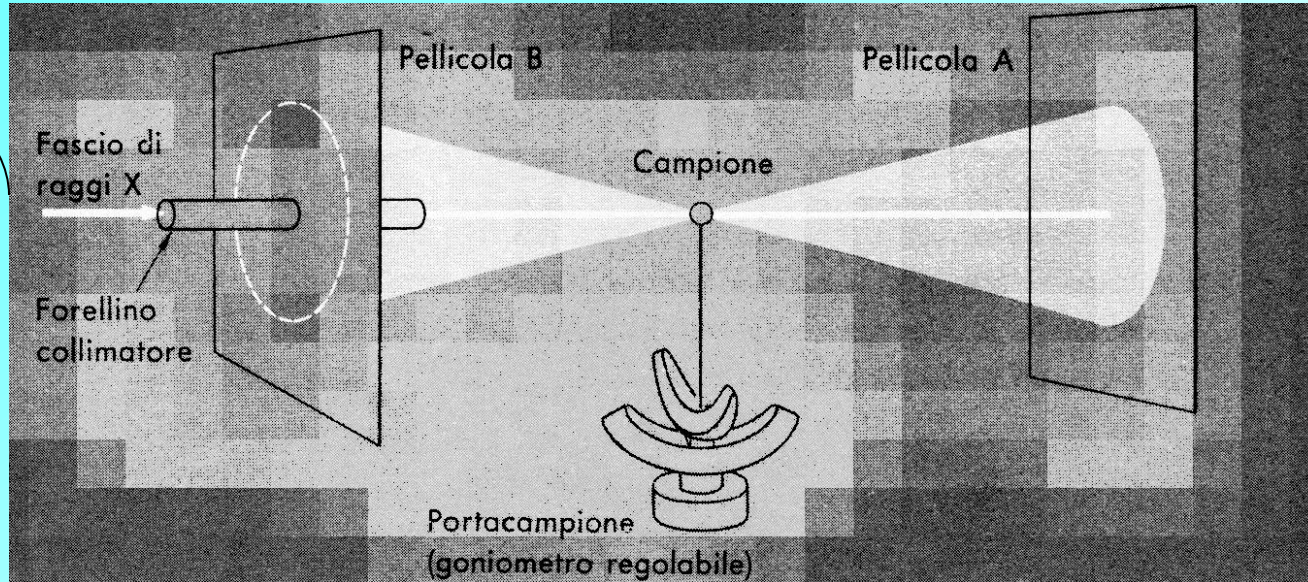


La **radiazione monocromatica** incidente colpisce un campione finemente polverizzato o policristallino. La distribuzione delle orientazioni sarà continua. I raggi diffratti escono da ogni singolo cristallino che si trovi orientato con piani che formano con il fascio un angolo di incidenza  $\theta$  che soddisfa l'equazione di Bragg.

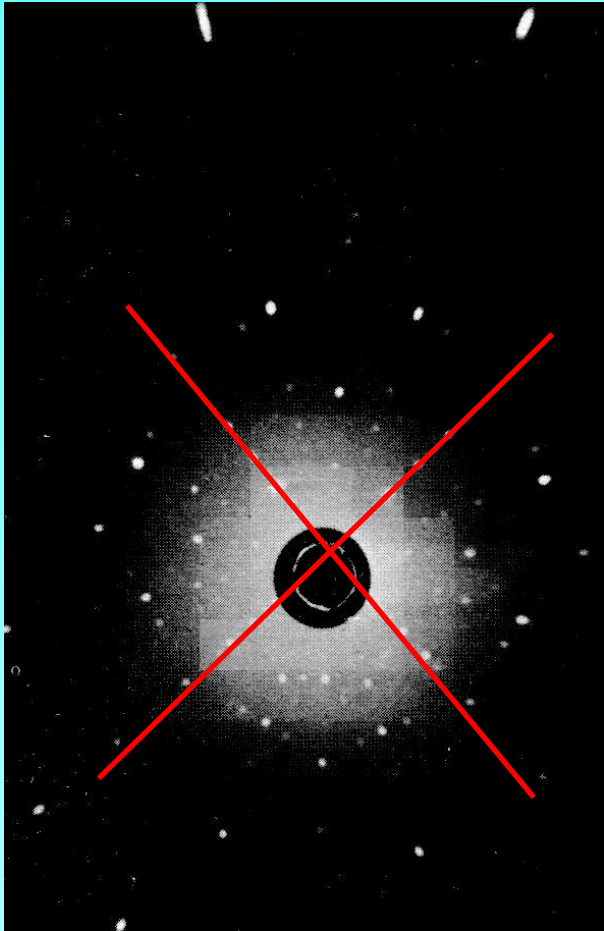


$$\lambda=0.2-2\text{\AA}$$

## Metodo di Laue



L'esemplare (un *monocristallo*) è tenuto fermo sotto un fascio di raggi X bianchi (*lunghezza d'onda continua*). Il cristallo seleziona e diffrange i valori discreti di  $\lambda$  per cui esistono piani con separazione  $d$  e angolo di incidenza  $\theta$  che soddisfano alla legge di Bragg.



Macchie di Laue da un cristallo di silicio nella direzione approssimata dell'orientamento  $(100)$ . La posizione delle macchie è quasi invariante per rotazioni  $2\pi/4$ . L'invarianza deriva dalla simmetria quaternaria del silicio attorno ad uno degli assi  $(100)$ .

Il metodo di Laue è utilizzato, non tanto per la determinazione delle strutture cristalline, quanto per l'orientazione dei cristalli. È utilizzato anche per studiare il grado di imperfezione dei cristalli per effetto di trattamenti meccanici e termici.

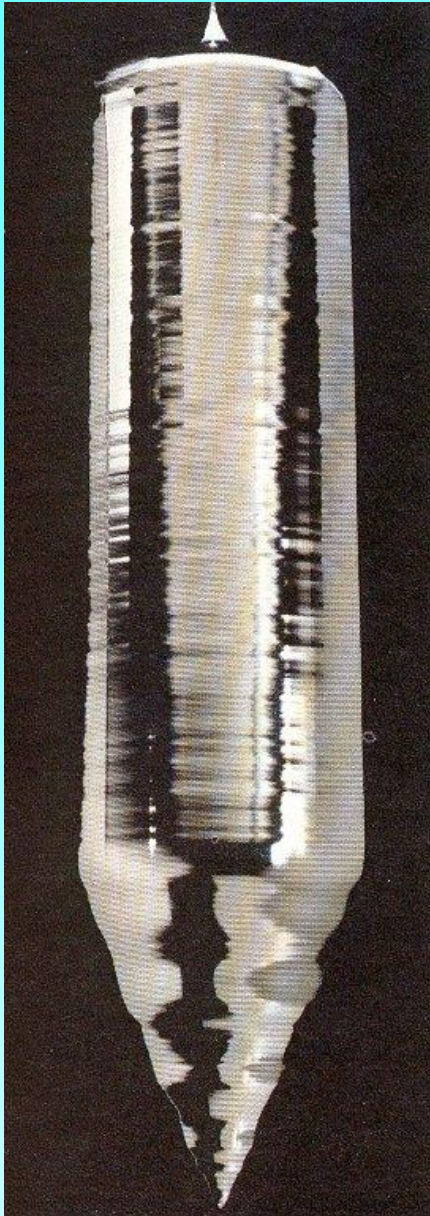
Table 3 Crystal structures of the elements

The data given are at room temperature for the most common form, or at the stated temperature in deg K. For further descriptions of the elements see Wyckoff, Vol. 1, Chap. 2. Structures labeled complex are described there.

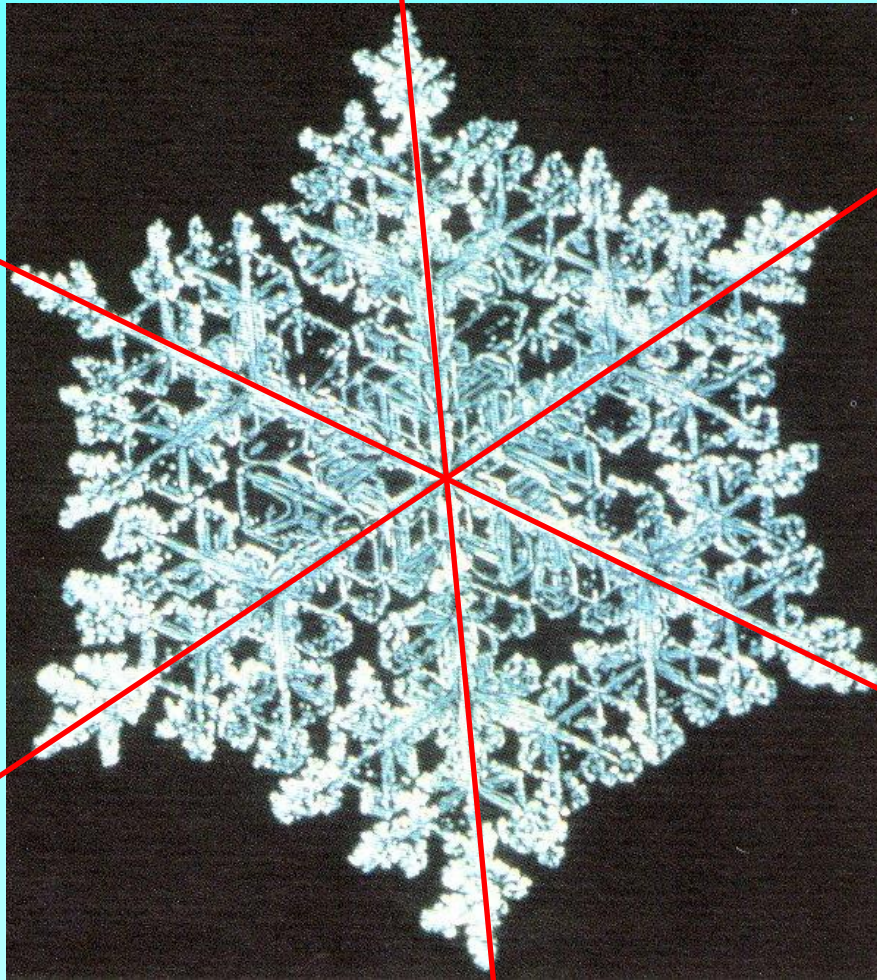
<b>H<sup>1</sup></b> <sup>4K</sup> hcp 3.75 6.12																	<b>He<sup>4</sup></b> <sup>2K</sup> hcp 3.57 5.83																											
<b>Li</b> <sup>78K</sup> bcc 3.491	<b>Be</b> hcp 2.27 3.59											<b>B</b> rhomb.  	<b>C</b> diamond 3.567	<b>N</b> <sup>20K</sup> cubic 5.66 (N <sub>2</sub> )	<b>O</b> complex (O <sub>2</sub> )	<b>F</b>	<b>Ne</b> <sup>4K</sup> fcc 4.46																											
<b>Na</b> <sup>5K</sup> bcc 4.225	<b>Mg</b> hcp 3.21 5.21	←————— Crystal structure —————→ ←————— a lattice parameter, in Å —————→ ←————— c lattice parameter, in Å —————→										<b>Al</b> fcc 4.05	<b>Si</b> diamond 5.430	<b>P</b> complex	<b>S</b> complex	<b>Cl</b> complex (Cl <sub>2</sub> )	<b>Ar</b> <sup>4K</sup> fcc 5.31																											
<b>K</b> <sup>5K</sup> bcc 5.225	<b>Ca</b> fcc 5.58	<b>Sc</b> hcp 3.31 5.27	<b>Ti</b> hcp 2.95 4.68	<b>V</b> bcc 3.03	<b>Cr</b> bcc 2.88	<b>Mn</b> cubic complex	<b>Fe</b> bcc 2.87	<b>Co</b> hcp 2.51 4.07	<b>Ni</b> fcc 3.52	<b>Cu</b> fcc 3.61	<b>Zn</b> hcp 2.66 4.95	<b>Ga</b> complex	<b>Ge</b> diamond 5.658	<b>As</b> rhomb.	<b>Se</b> hex. chains	<b>Br</b> complex (Br <sub>2</sub> )	<b>Kr</b> <sup>4K</sup> fcc 5.64																											
<b>Rb</b> <sup>5K</sup> bcc 5.585	<b>Sr</b> fcc 6.08	<b>Y</b> hcp 3.65 5.73	<b>Zr</b> hcp 3.23 5.15	<b>Nb</b> bcc 3.30	<b>Mo</b> bcc 3.15	<b>Tc</b> hcp 2.74 4.40	<b>Ru</b> hcp 2.71 4.28	<b>Rh</b> fcc 3.80	<b>Pd</b> fcc 3.89	<b>Ag</b> fcc 4.09	<b>Cd</b> hcp 2.98 5.62	<b>In</b> tetr. 3.25 4.95	<b>Sn</b> (α) diamond 6.49	<b>Sb</b> rhomb.	<b>Te</b> hex. chains	<b>I</b> complex (I <sub>2</sub> )	<b>Xe</b> <sup>4K</sup> fcc 6.13																											
<b>Cs</b> <sup>5K</sup> bcc 6.045	<b>Ba</b> bcc 5.02	<b>La</b> hex. 3.77 ABAC	<b>Hf</b> hcp 3.19 5.05	<b>Ta</b> bcc 3.30	<b>W</b> bcc 3.16	<b>Re</b> hcp 2.76 4.46	<b>Os</b> hcp 2.74 4.32	<b>Ir</b> fcc 3.84	<b>Pt</b> fcc 3.92	<b>Au</b> fcc 4.08	<b>Hg</b> rhomb.	<b>Tl</b> hcp 3.46 5.52	<b>Pb</b> fcc 4.95	<b>Bi</b> rhomb.	<b>Po</b> sc 3.34	<b>At</b> —	<b>Rn</b> —																											
<b>Fr</b> —	<b>Ra</b> —	<b>Ac</b> fcc 5.31	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td><b>Ce</b> fcc 5.16</td> <td><b>Pr</b> hex. 3.67 ABAC</td> <td><b>Nd</b> hex. 3.66</td> <td><b>Pm</b> —</td> <td><b>Sm</b> complex</td> <td><b>Eu</b> bcc 4.58</td> <td><b>Gd</b> hcp 3.63 5.78</td> <td><b>Tb</b> hcp 3.60 5.70</td> <td><b>Dy</b> hcp 3.59 5.65</td> <td><b>Ho</b> hcp 3.58 5.62</td> <td><b>Er</b> hcp 3.56 5.59</td> <td><b>Tm</b> hcp 3.54 5.56</td> <td><b>Yb</b> fcc 5.48</td> <td><b>Lu</b> hcp 3.50 5.55</td> </tr> <tr> <td><b>Th</b> fcc 5.08</td> <td><b>Pa</b> tetr. 3.92 3.24</td> <td><b>U</b> complex</td> <td><b>Np</b> complex</td> <td><b>Pu</b> complex</td> <td><b>Am</b> hex. 3.64 ABAC</td> <td><b>Cm</b> —</td> <td><b>Bk</b> —</td> <td><b>Cf</b> —</td> <td><b>Es</b> —</td> <td><b>Fm</b> —</td> <td><b>Md</b> —</td> <td><b>No</b> —</td> <td><b>Lr</b> —</td> </tr> </tbody> </table>														<b>Ce</b> fcc 5.16	<b>Pr</b> hex. 3.67 ABAC	<b>Nd</b> hex. 3.66	<b>Pm</b> —	<b>Sm</b> complex	<b>Eu</b> bcc 4.58	<b>Gd</b> hcp 3.63 5.78	<b>Tb</b> hcp 3.60 5.70	<b>Dy</b> hcp 3.59 5.65	<b>Ho</b> hcp 3.58 5.62	<b>Er</b> hcp 3.56 5.59	<b>Tm</b> hcp 3.54 5.56	<b>Yb</b> fcc 5.48	<b>Lu</b> hcp 3.50 5.55	<b>Th</b> fcc 5.08	<b>Pa</b> tetr. 3.92 3.24	<b>U</b> complex	<b>Np</b> complex	<b>Pu</b> complex	<b>Am</b> hex. 3.64 ABAC	<b>Cm</b> —	<b>Bk</b> —	<b>Cf</b> —	<b>Es</b> —	<b>Fm</b> —	<b>Md</b> —	<b>No</b> —	<b>Lr</b> —
<b>Ce</b> fcc 5.16	<b>Pr</b> hex. 3.67 ABAC	<b>Nd</b> hex. 3.66	<b>Pm</b> —	<b>Sm</b> complex	<b>Eu</b> bcc 4.58	<b>Gd</b> hcp 3.63 5.78	<b>Tb</b> hcp 3.60 5.70	<b>Dy</b> hcp 3.59 5.65	<b>Ho</b> hcp 3.58 5.62	<b>Er</b> hcp 3.56 5.59	<b>Tm</b> hcp 3.54 5.56	<b>Yb</b> fcc 5.48	<b>Lu</b> hcp 3.50 5.55																															
<b>Th</b> fcc 5.08	<b>Pa</b> tetr. 3.92 3.24	<b>U</b> complex	<b>Np</b> complex	<b>Pu</b> complex	<b>Am</b> hex. 3.64 ABAC	<b>Cm</b> —	<b>Bk</b> —	<b>Cf</b> —	<b>Es</b> —	<b>Fm</b> —	<b>Md</b> —	<b>No</b> —	<b>Lr</b> —																															



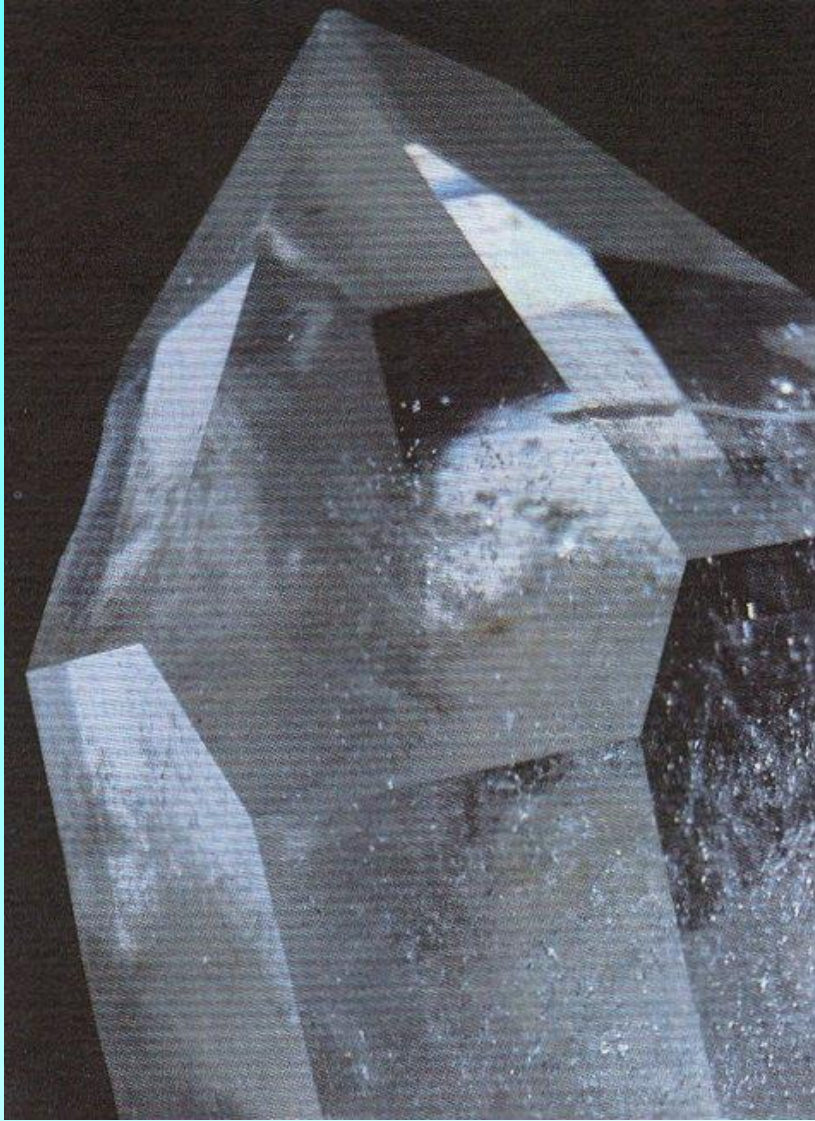
Lo stagno fuso solidifica formando una figura di cristalli arboriformi detti *dendriti*, mentre si raffredda in condizioni controllate.



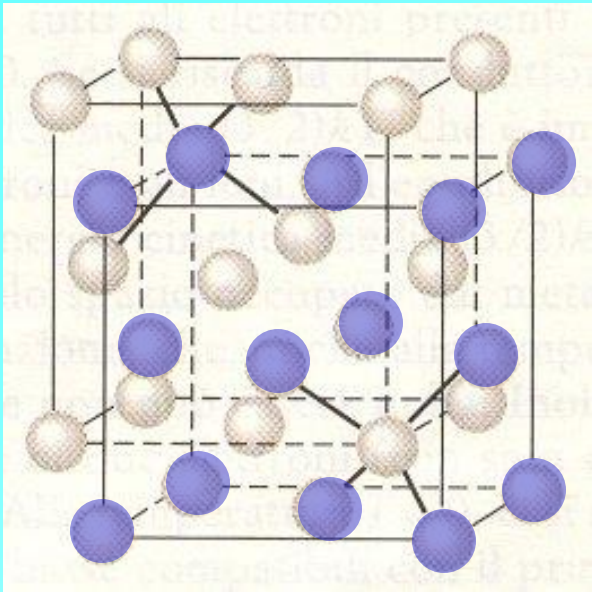
Per creare un cristallo sintetico di silicio si parte da una materia prima contenente silicio, se ne ricava il silicio con un processo di purificazione e lo si fonde. A partire da un *germe cristallino*, il silicio fuso si accresce a formare un cristallo cilindrico. I cristalli (lunghi tipicamente 1.3m) vengono fatti formare in condizioni altamente controllate per assicurare che essi siano privi di difetti e vengono affettati in migliaia di *wafer* sottili.



La *simmetria esagonale* di un fiocco di neve deriva da una simmetria del suo reticolo di atomi di idrogeno e ossigeno.



Un cristallo di SiO<sub>2</sub>.  
Se si lascia solidificare il  
quarzo fuso senza che  
cristallizzi, si forma un  
vetro.



Struttura cristallina tipo diamante.  
Questa struttura si può considerare  
una combinazione di *due strutture  
cubiche a facce centrate che si  
compenetrano.*

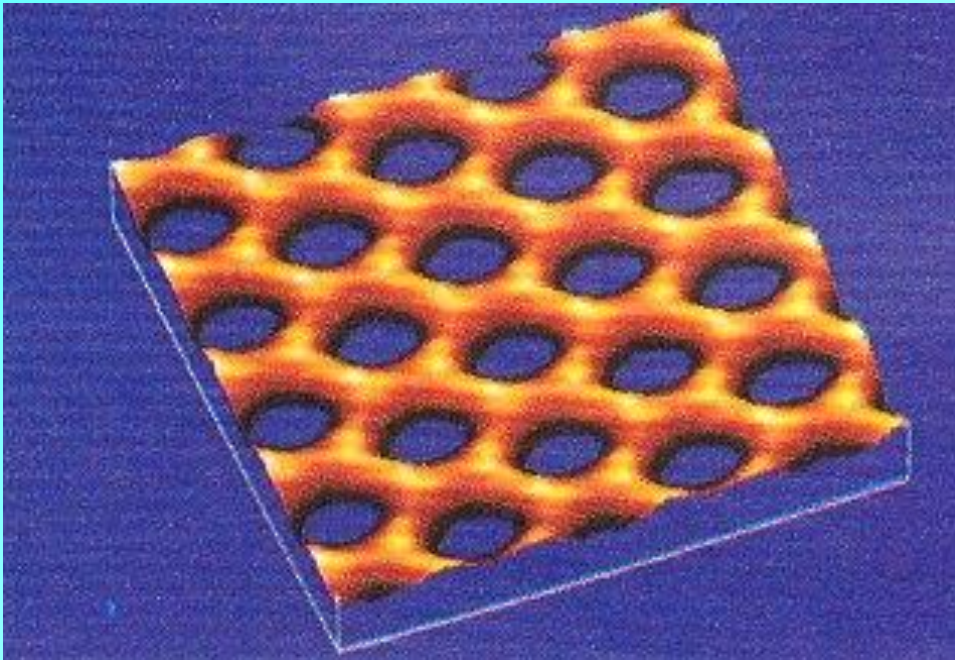


Diamanti sintetici.

Nel diamante, ogni atomo di carbonio è centrato in un tetraedro di altri quattro atomi di carbonio.

50.000X





Micrografia della *grafite* ottenuta con il microscopio a forza atomica.

Nella grafite gli atomi di carbonio sono disposti in lamine, ciascuna delle quali è costituita da anelli esagonali. Sul piano basale il legame è di tipo metallico, mentre i piani basali sono tenuti insieme da forze di van der Waals. Le lamine scorrono facilmente una sull'altra.

## DIFETTI NEI CRISTALLI

In un cristallo perfetto (o ideale) tutti gli atomi occuperebbero le corrette posizioni reticolari nella struttura cristallina.

Un tale cristallo perfetto potrebbe esistere, ipoteticamente, solo allo zero assoluto (0 K).

Al di sopra di tale temperatura tutti i cristalli risultano "imperfetti". Le stesse vibrazioni atomiche attorno alle posizioni di equilibrio costituiscono già una sorta di "difetto", ma soprattutto esistono inevitabilmente numerosi atomi che occupano posizioni non corrette o che sono vacanti nei siti reticolari che dovrebbero occupare.

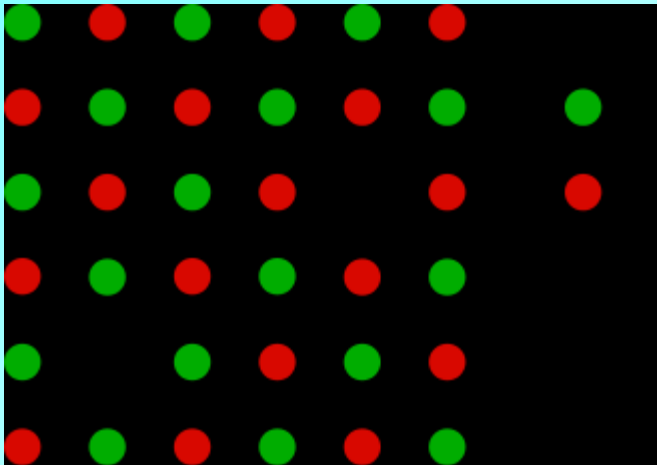
L'importanza dei difetti risiede nell'influenza che essi esercitano sulle proprietà fisiche e chimiche dei solidi, quali la resistenza meccanica, la plasticità, la conduttività elettrica e la reattività chimica. I colori di molte pietre preziose sono dovuti alla presenza di impurezze atomiche nelle strutture cristalline.

## DIFETTI NEI CRISTALLI

Si può dare la seguente classificazione geometrica dei diversi tipi di difetti cristallini:

- 1) difetti puntiformi, quali atomi di impurezze dispersi singolarmente nella matrice del cristallo; posti reticolari vacanti, chiamati più semplicemente vacanze, e atomi interstiziali
- 2) difetti lineari, fra cui le dislocazioni
- 3) difetti di superficie, di cui sono un esempio le superfici esterne di un cristallo e le superfici interne o bordi dei grani degli aggregati policristallini
- 4) difetti di volume, i quali possono essere atomi di impurezza raggruppati in modo da formare particelle di una seconda fase o zone cristallograficamente coerenti col reticolo e infine zone disordinate, chiamate spikes, prodotte dagli urti di una particella atomica o nucleare energetica che attraversa il cristallo

I difetti puntuali derivano in generale da assenza di atomi (o ioni) nei nodi reticolari, presenza di atomi in posizioni interstiziali, presenza di atomi in posizioni non corrette (non possibile nei solidi ionici), presenza di atomi alieni.



Cl<sup>-</sup>

Na<sup>+</sup>

Schottky defects within the NaCl structure

Un **difetto di vacanza** o **vacanza reticolare** è un difetto puntuale dei cristalli, dovuto all'assenza dal reticolo cristallino di uno o più atomi; tale assenza può essersi determinata durante la solidificazione a causa di disturbi locali o può essere stata creata da deformazioni plastiche o da un rapido raffreddamento. Nei cristalli ionici (ad esempio il cloruro di sodio, NaCl) si distinguono in difetti di Schottky, e difetti di Frenkel.

Nel difetto di Schottky sia il catione (ione positivo) che l'anione (ione negativo) risultano assenti dal reticolo. L'assenza di uno solo degli ioni causerebbe uno squilibrio nelle cariche elettriche, che si realizza difficilmente, dato che la stechiometria di un materiale varia difficilmente. Nell'esempio del cloruro di sodio, l'assenza dello ione negativo ( $\text{Cl}^-$ ) è compensata elettronicamente dall'assenza del catione o ione positivo ( $\text{Na}^+$ ). La compensazione di carica può avvenire anche a distanza.

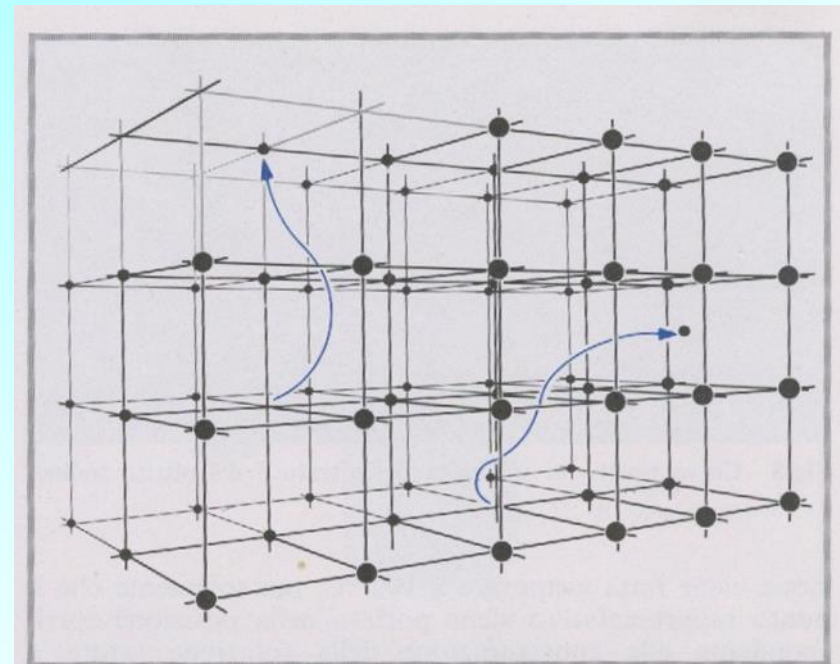
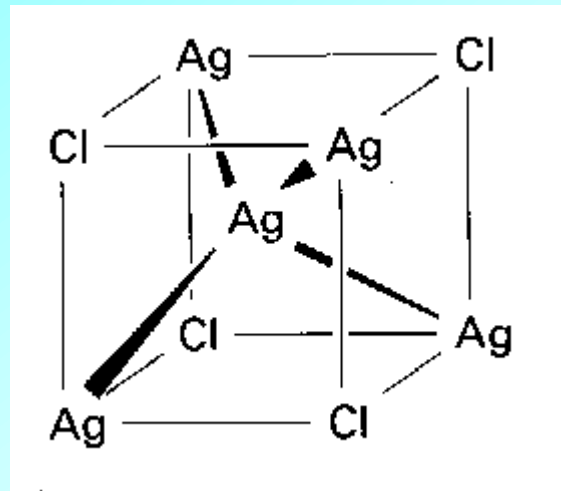
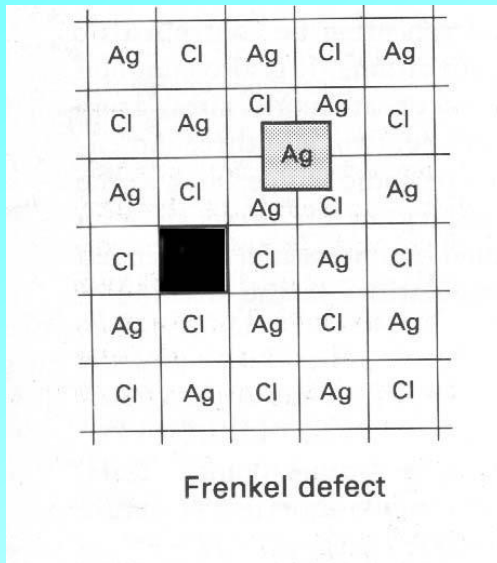


Fig.1 Formazione di difetti del tipo Schottky in un reticolo cristallino. A sinistra, un atomo è andato a occupare un posto sulla superficie del cristallo, lasciandosi indietro un posto vacante. A destra, un atomo ha abbandonato la superficie del cristallo per andare a occupare un interstizio del reticolo, formando un interstiziale.

## Difetti di Frenkel

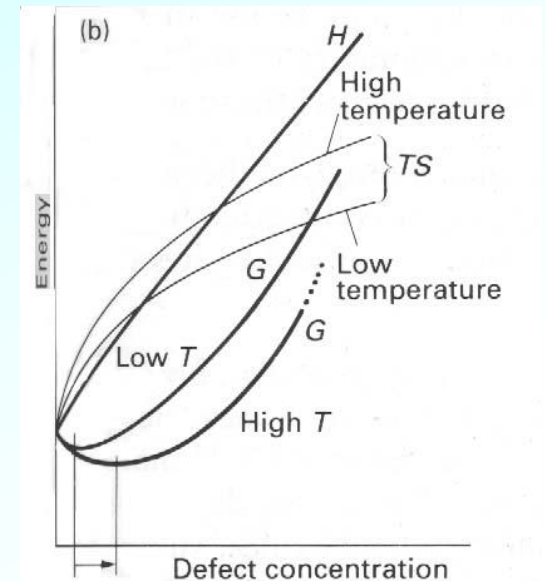
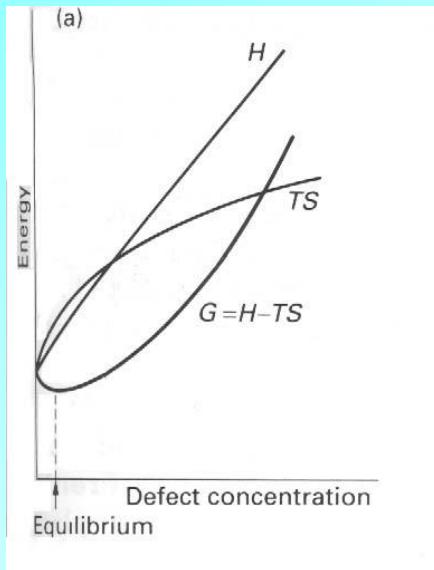
Chiamiamo difetto di Frenkel il difetto puntuale che deriva dallo spostamento di un atomo o di uno ione dal suo sito reticolare verso un sito interstiziale normalmente vuoto. La formazione di un difetto di Frenkel non ha effetto sulla stechiometria del composto (difetto stechiometrico).



Lo ione  $\text{Ag}^+$  interstiziale è, quindi, in coordinazione 8 cubica ( $4 \text{Ag}^+ + 4 \text{Cl}^-$ ).

Nel cloruro di argento, che possiede la struttura del salgemma, è predominante questo tipo di difetto, e un piccolo numero di ioni  $\text{Ag}^+$  si sposta da siti ottaedrici verso siti tetraedrici normalmente vuoti (difetto cationico).

Tutti i solidi manifestano una tendenza termodinamica ad acquisire difetti, perché questi introducono elementi di disordine in una struttura altrimenti perfetta e, quindi, ne aumentano l'entropia. L'energia libera di Gibbs,  $G = H - TS$ , di un solido che contiene difetti riceve contributi dall'entalpia e dall'entropia del campione. Poiché l'entropia è una misura del disordine del sistema, e qualunque solido in cui alcuni degli atomi non occupano i loro siti reticolari possiede entropia superiore a quella di un cristallo perfetto, ne viene che la presenza dei difetti contribuisce con un termine negativo all'energia libera di Gibbs. La formazione dei difetti è in generale un processo endotermico (nel qual caso  $H$  risulta più elevata in presenza dei difetti), ma poiché  $T > 0$ , l'energia libera di Gibbs avrà un minimo a concentrazione dei difetti non-nulla (Figura a) e la loro formazione sarà spontanea. Per di più, al crescere della temperatura, il minimo di  $G$  si sposta verso concentrazioni superiori di difetti (Figura b).



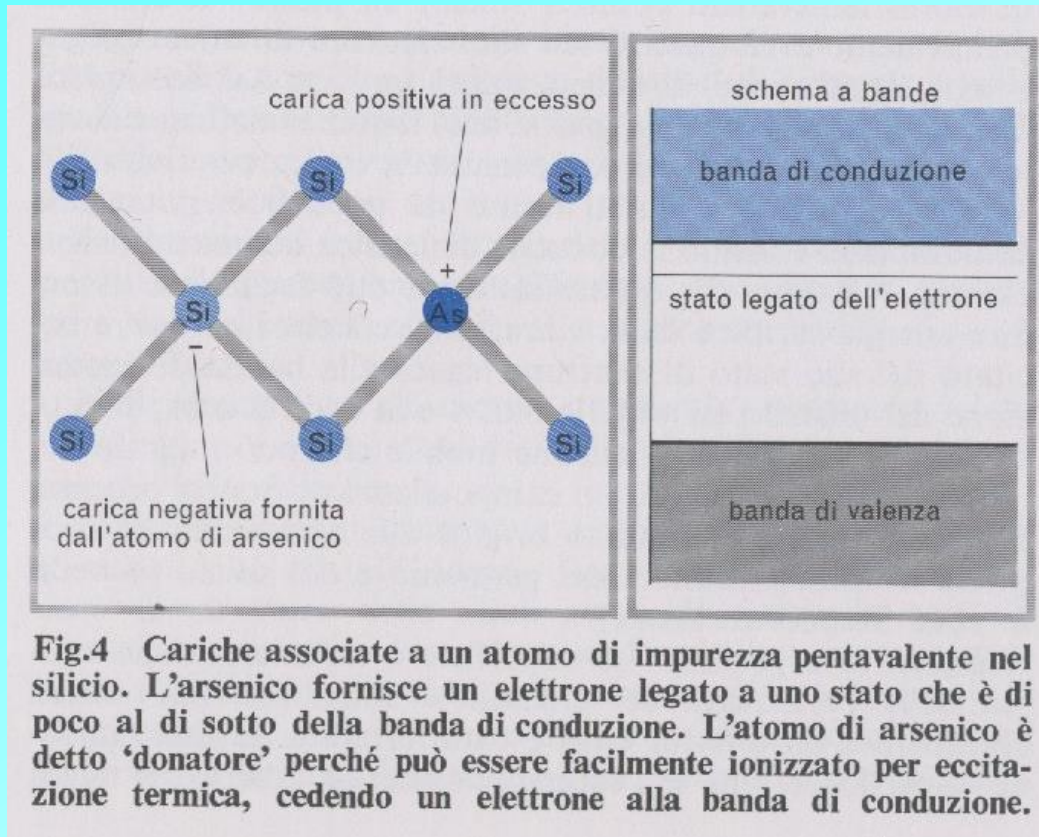
## Difetti puntuali estrinseci

I difetti estrinseci sono inevitabili, perché non è possibile avere una purezza totale nei cristalli. Questo vale per i cristalli naturali, ma anche per quelli prodotti artificialmente. In norma, sono considerati componenti chimici altamente puri quelli con contaminazioni varie inferiori al ppm. Il materiale più puro che viene prodotto industrialmente è il silicio di grado elettronico con livelli di purezza molto più alta (contaminazioni inferiori a 0.01 ppm).

Possiamo però introdurre vacanze in un cristallo drogandolo con una impurezza selezionata (impurezze aliovalenti). Per esempio, possiamo introdurre  $\text{CaCl}_2$  in  $\text{NaCl}$ : ogni ione  $\text{Ca}^{2+}$  sostituisce due  $\text{Na}^+$  per preservare la neutralità elettrica e si crea così una vacanza cationica ( $V_C$ ). Tale vacanze create dall'esterno sono note come estrinseche. Nei cristalli così ottenuti l'impaccamento degli anioni  $\text{Cl}^-$  viene mantenuto, mentre gli ioni  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e le vacanze  $V_{\text{Na}}$  sono distribuiti sui siti cationici ottaedrici.



## Difetti sostituzionali nel silicio (semiconduttore)



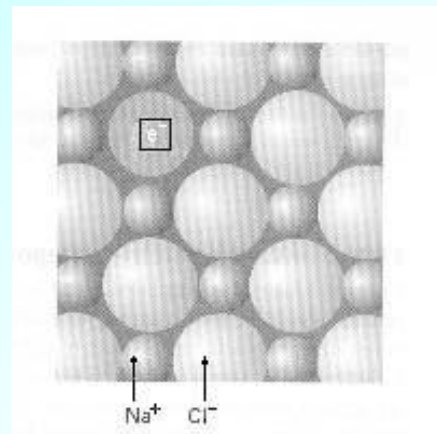
Il drogaggio n oppure p nel silicio si ottiene aggiungendo rispettivamente alcuni atomi pentavalenti, come in figura, o trivalenti.

In questo caso l'elettrone in eccesso è debolmente intrappolato dall'atomo di arsenico e già a temperatura ambiente si libera e partecipa alla conduzione elettrica.

Le trappole per l'elettrone utili per le tecniche di datazione della termoluminescenza e della risonanza elettronica di spin, devono essere più profonde con tempi di svuotamento dell'ordine del milione di anni a temperatura ambiente.

## Centri di colore

Un altro esempio di difetto puntuale è il centro di colore (o cromatico), espressione generica con la quale si indica un difetto che modifica le caratteristiche di assorbimento nell'infrarosso, nel visibile e nell'ultravioletto del solido irradiato o esposto a trattamento chimico. Un tipo di centro cromatico si forma riscaldando un cristallo di alogenuro alcalino nel vapore del metallo corrispondente. Il processo si risolve nell'insediamento di un catione del metallo alcalino nell'ordinario sito cationico, ma l'elettrone che esso porta con sé va ad occupare una vacanza che altrimenti sarebbe destinata all'anione alogenuro. Un centro cromatico costituito da un elettrone situato in una vacanza anionica corrispondente allo ione alogenuro si dice centro F (dal termine tedesco Farbenzenter), vedi Figura. Il colore insorge grazie all'eccitazione dell'elettrone nel contesto localizzato degli ioni che lo circondano, e i suoi livelli energetici quantizzati rassomigliano a quelli di un elettrone racchiuso in una scatola sferica.

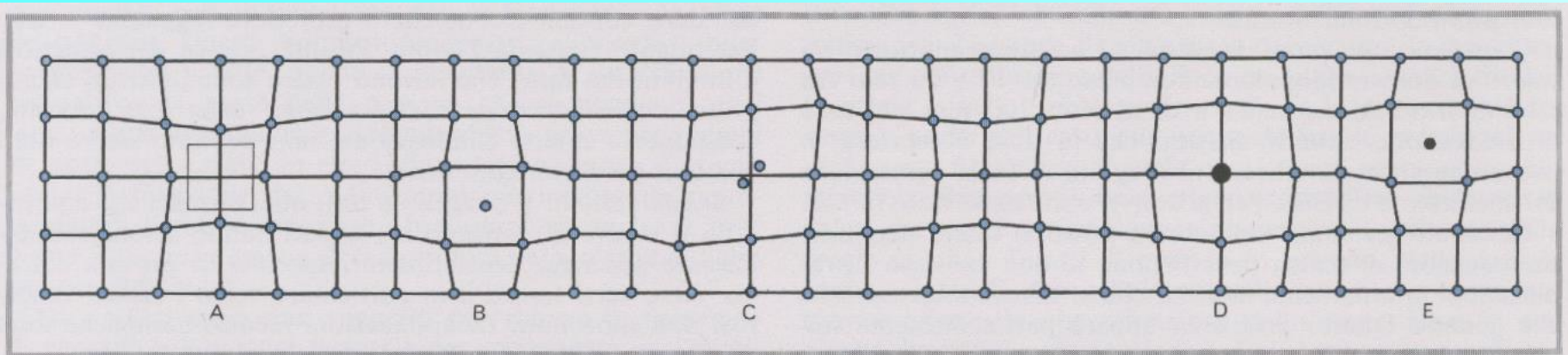


**Centri F possono essere prodotti artificialmente:**

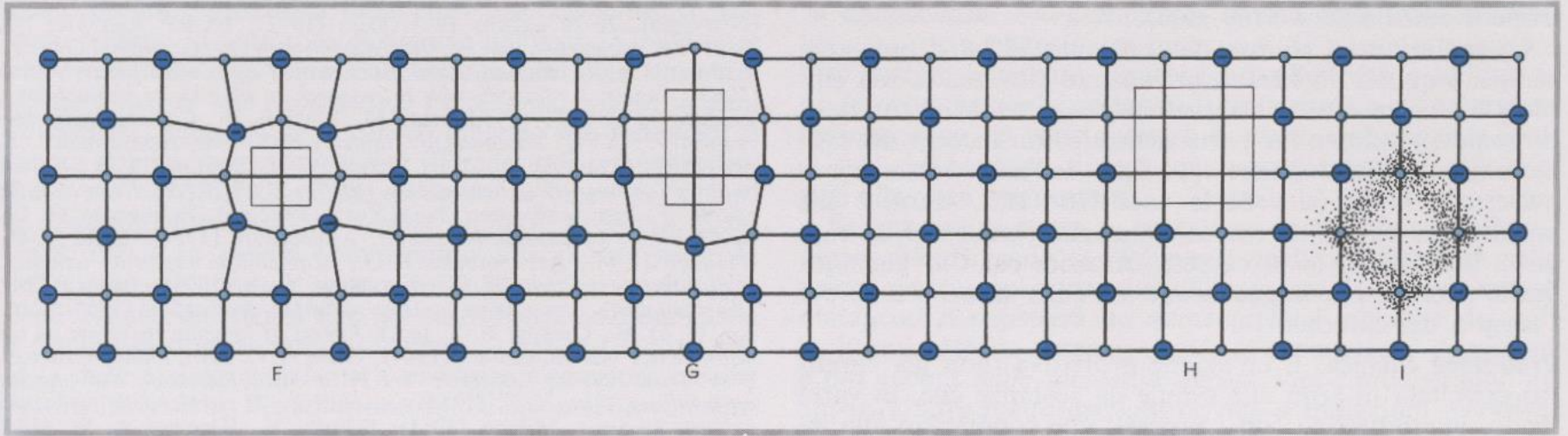
**NaCl riscaldato in vapori di Na diventa leggermente non stechiometrico perchè acquista Na a dare  $\text{Na}_{1+d}\text{Cl}$ ,  $d \ll 1$ , con un colore verde-giallo. Il processo comporta l'assorbimento di atomi Na, che ionizzano sulla superficie del cristallo. Gli ioni  $\text{Na}^+$  che si formano restano sulla superficie ma gli elettroni diffondono nel cristallo dove incontrano ed occupano vacanze anioniche. L'elettrone intrappolato rappresenta un classico esempio di 'elettrone nella scatola'. Si rendono disponibili una serie di livelli discreti e le energie di questi livelli determinano il colore del centro F.**

**Un altro modo per produrre centri F è per irraggiamento del cristallo. NaCl diviene giallo-verdognolo dopo bombardamento con raggi X.**

**Un centro F è un singolo elettrone intrappolato che possiede uno spin spaiato e quindi un momento paramagnetico. Un potente strumento di indagine di tali centri di colore è quindi la spettroscopia ESR, che individua elettroni spaiati.**



**Fig.1** Esempi di difetti puntiformi che si possono formare in seguito a irradiazione in un cristallo covalente (sopra) e in un cristallo ionico (sotto): A, vacanza (posto vacante); B, atomo in posizione interstiziale; C, doppio interstiziale; D, impurezza in posizione sostituzionale; E, impurezza in posizione interstiziale; F, vacanza; G, divacanza; H, aggregato di quattro vacanze; I, centro *F* (elettrone legato a una vacanza). Si notino le deformazioni del reticolo indotte dai difetti e in particolare i diversi effetti nel cristallo covalente e in quello ionico.



Gli ossidi, per esempio il quarzo ( $\text{SiO}_2$ ), hanno una natura mista del legame ionico-covalente e presentano trappole per l'elettrone di diversa natura.

## Difetti creati da radiazione nucleare

neutroni

alfa

beta

gamma

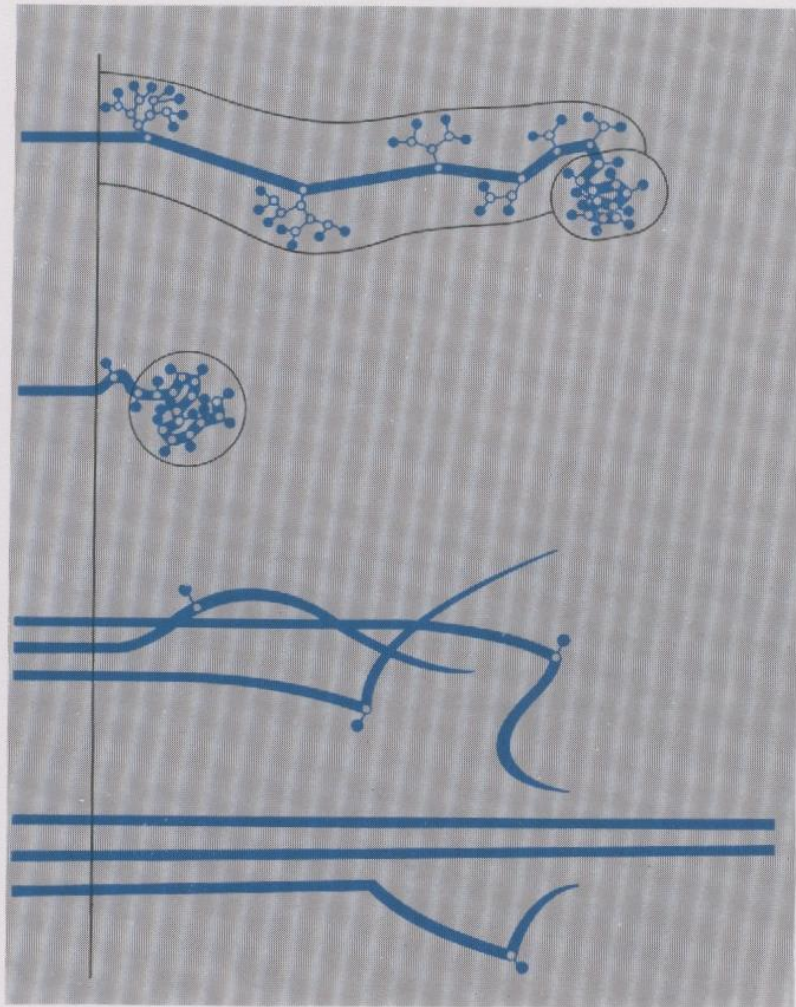


Fig.3 Schema comparativo degli effetti dei vari tipi di radiazione sui solidi: dall'alto in basso sono indicati la traiettoria, gli urti subiti e le loro conseguenze per un neutrone, un deutone (oppure una particella  $\alpha$ ), tre elettroni e tre fotoni  $\gamma$ . Le coppie di punti pieni e vuoti rappresentano difetti del tipo vacanza-interstiziale (che prendono il nome di difetti Frenkel) creati negli urti. Mentre i neutroni producono diversi gruppi contenenti ciascuno fino a un centinaio di difetti Frenkel, le particelle cariche pesanti generano un solo gruppo di difetti; gli elettroni producono difetti singoli, mentre i raggi  $\gamma$  o vengono assorbiti liberando per effetto fotoelettrico un elettrone, o passano oltre senza conseguenze (da Van Bueren).

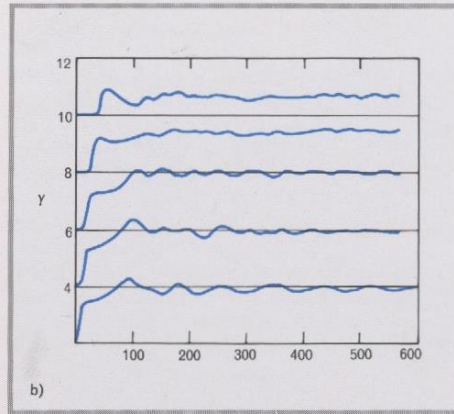
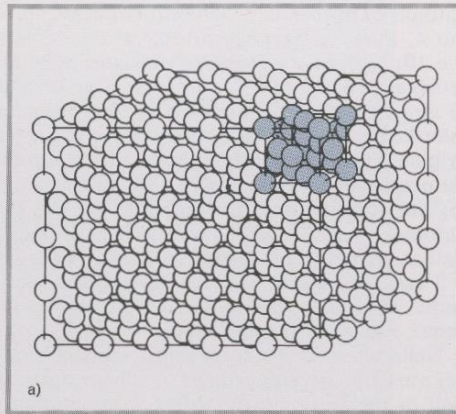
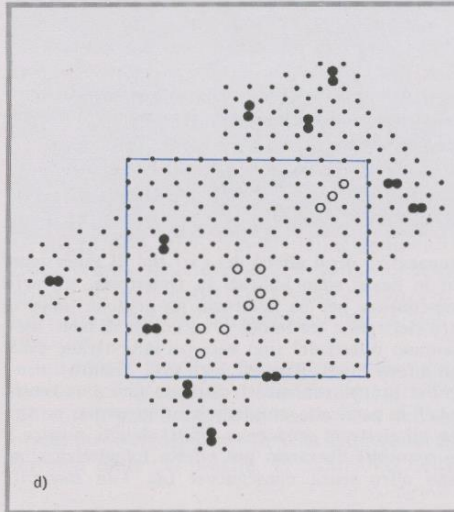
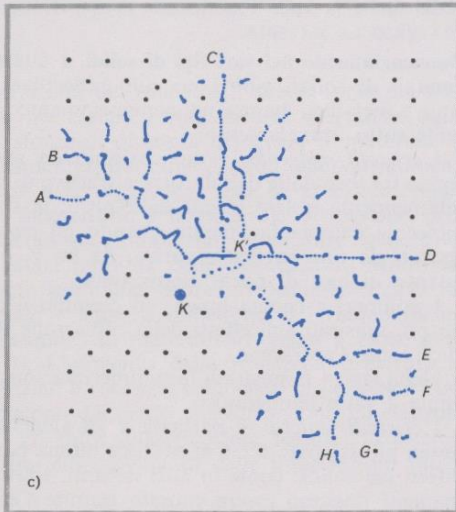


Fig.2 Effetti dell'irradiazione su cristalli covalenti, simulati mediante un calcolatore elettronico: in a) è rappresentato lo schema del modello di reticolo cristallino studiato; in b) viene indicato lo spostamento  $y$  degli atomi di una fila, in funzione del tempo, in seguito a un urto subito dall'atomo inizialmente in posizione 2; in c) sono raffigurati gli effetti in un piano del cristallo di un urto a catena, partito dal punto  $K$  e propagantesi verso  $K'$ : le catene di urti  $A, B, C, \dots, H$  sono ancora attive; in d) infine lo stesso piano dopo un tempo più lungo: si notano 11 atomi interstiziali (punti neri doppi) e altrettanti posti vacanti (cerchietti vuoti) in posizione instabile (da G. H. Vineyard e altri).



La radiazione alfa in un primo tempo può formare una estesa zona amorfizzata che però non è sufficientemente grande e stabile per poter essere osservata direttamente al microscopio come nel caso delle grandi tracce amorfe creati da processi di fissione.

Esistono dei programmi al computer che simulano il percorso di una particella carica (alfa per esempio) e lo sciame di difetti che provoca nel reticolo cristallino. I difetti creati non sono stabili e possono evolvere nel tempo. Un trattamento termico accelera questa evoluzione verso stati energeticamente più stabili.

Il trattamento termico fornisce energia al cristallo sotto forma di vibrazioni del reticolo. Questa energia vibrazionale può essere catturata dall'elettrone per liberarsi da una trappola e poter diffondere nel cristallo (elettrone in banda di conduzione) fino a trovare un centro di ricombinazione dove può perdere energia con l'emissione di un fotone (termoluminescenza,  $T = 300-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

A temperature ancora più alte, confrontabili con quella di fusione del cristallo, l'agitazione termica degli ioni che vibrano è così alta che anche gli ioni si muovono e diffondendo tendono a riorganizzarsi per eliminare certi difetti (coppie di vacanza-interstiziale) ricostruendo la struttura ordinata cristallina (ricottura).

Per descrivere questa fenomenologia serve introdurre il modello a bande di energia per gli elettroni di un cristallo perfetto e successivamente studiare i diversi tipi di difetti interessanti per la datazione in termini dei loro livelli di energia nella gap tra la banda di valenza e quella di conduzione.

Per poter introdurre le bande di energia dei cristalli è utile rivedere la sequenza dei livelli elettronici di un atomo.

# Principio di Esclusione di Pauli

Gli elettroni sono particelle indistinguibili. Se pensiamo di scambiarli fra loro, la probabilità di trovarli qui o là non può cambiare. Dato che la probabilità è data dal quadrato dell'ampiezza della funzione d'onda, quest'ultima dovrà soddisfare a precise regole di simmetria per lo scambio di una coppia di elettroni.

Per gli elettroni, e più in generale per i "fermioni, particelle con spin semintero, vale il principio di Pauli:

In un singolo sistema non possono esistere due o più elettroni nello stesso stato quantistico

He ( $Z=2$ ):  $n_1=n_2=1$ ;  $l_1=l_2=0$ ;  $m_1=m_2=0$ ;

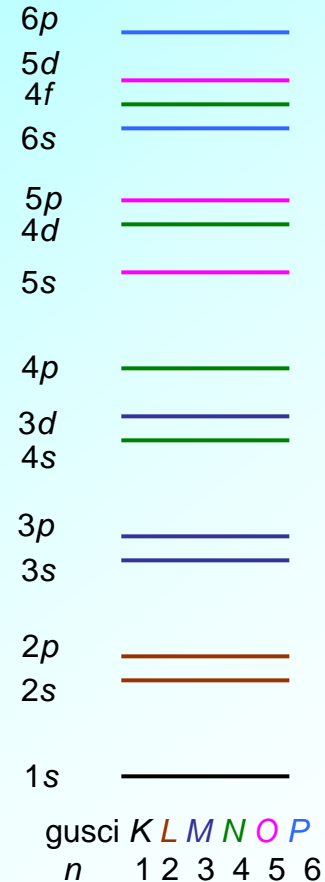
$$m_{s1} = +1/2, m_{s2} = -1/2$$

stato fondamentale elettronico  $1s^2$  ( $\uparrow\downarrow$ )



# "Aufbau" atomico

- $Z=3, 1s^2 2s^1$
- $Z=4, 1s^2 2s^2$
- $Z=5 \dots 10, 1s^2 2s^2 2p^1 \dots 2p^6$
- $Z=11, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- ...



Sequenza energetica per gli elettroni  
ESTERNI o di VALENZA

# Tabella periodica degli elementi

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	** 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
<b>*Lanthanoids</b>			* 57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
<b>**Actinoids</b>			** 89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

H																				He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	A		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			



**SnagIt Video Capture**

**Capture Statistics**

Captured frames: 0  
 Dropped frames: 0  
 File size: 0  
 Video length: 0 Seconds  
 Capture length: 0 Seconds

**Capture Properties**

Frame size: 568 x 628  
 Frame rate: 15.0 frames/sec  
 Colors: True Color  
 Compression: Microsoft Video 1  
 Record audio: Disabled

Start  
 Stop  
 Resume  
 Cancel

Press <Ctrl-Shift-P> to stop video capture

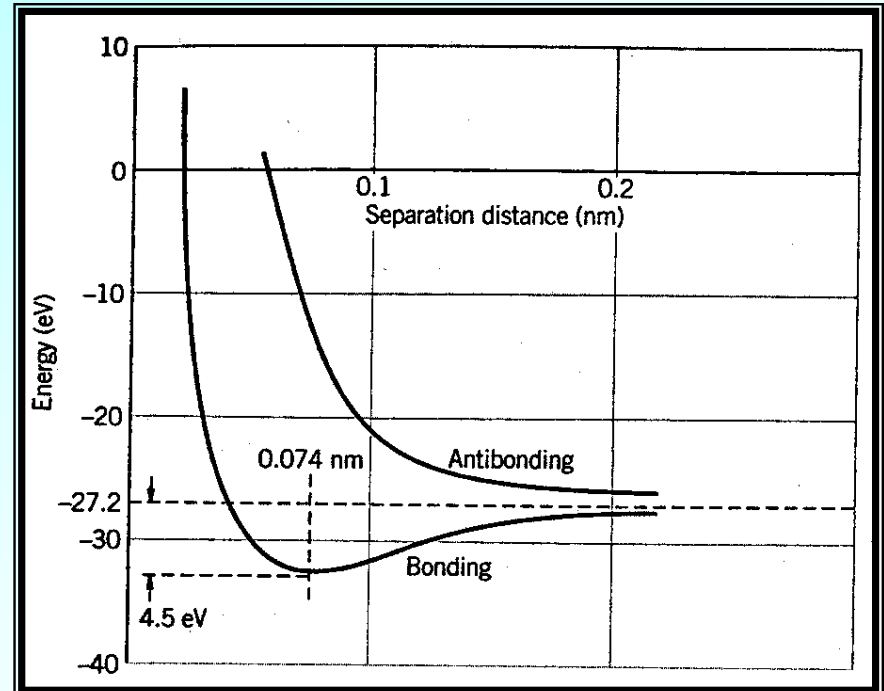


Hydrogen  
 Atomic Number: 1  
 For \$100 you get: Tritium: 0.819L; Deuterium: 100L; Deuterium Ox  
 Discovered: Cavendish 1766

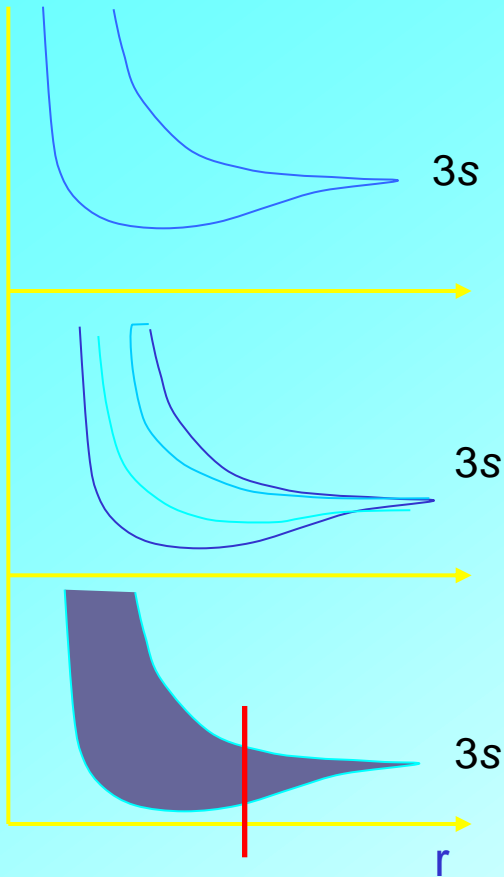
## Legame covalente: la molecola di idrogeno, H<sub>2</sub>

Avvicinando due atomi di idrogeno si può ottenere una molecola. A partire da grandi distanze fra gli atomi, con un'energia totale pari a  $2 \times (-13.6 \text{ eV}) = -27.2 \text{ eV}$ , l'avvicinamento conduce ad un mescolamento delle nubi elettroniche, ovvero ad una sovrapposizione lineare delle rispettive funzioni d'onda, secondo modalità simmetriche o antisimmetriche: è possibile considerare combinazioni leganti o antileganti, nelle quali gli elettroni (ora sono due) tendono a concentrarsi fra i protoni ovvero a delocalizzarsi esternamente ad essi. L'unica, fondamentale differenza è che ora dobbiamo tenere conto dell'universalmente valido principio di esclusione, per il quale nello stato molecolare elettronico gli elettroni non possono avere lo stesso insieme di numeri

quantici. Di conseguenza i loro spin dovranno risultare antiparalleli (diverso numero di proiezione di spin). Ciò stabilito, si osserva che la molecola può esistere in uno stato stabile, ossia con energia totale *più negativa* della somma delle energie dei due atomi separati, purché la combinazione delle funzioni d'onda atomiche sia simmetrica o pari, insomma concentrata tra i due nuclei. Il caso antisimmetrico o dispari non dà luogo ad una molecola stabile.



# Teoria delle bande elettroniche



$r$  = distanza tra due atomi primi vicini

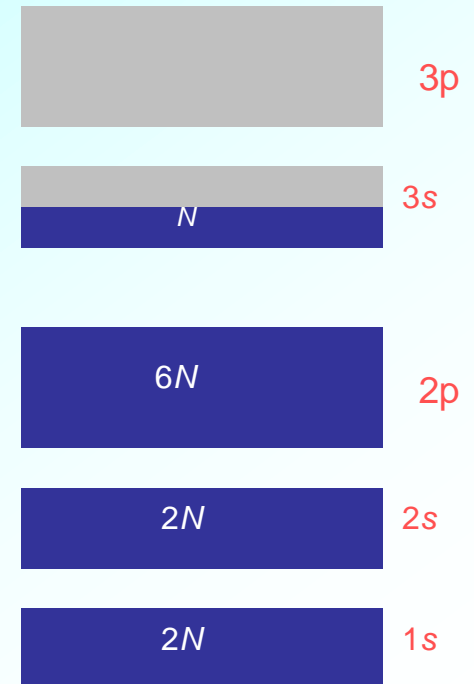
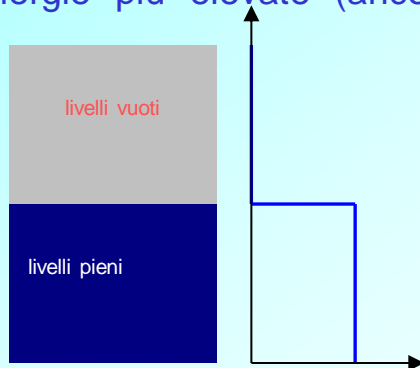
Si consideri l'interazione fra due atomi di sodio, ciascuno portatore di un elettrone spaiato nel livello 3s. Gli atomi eguali, a partire da distanza molto grande, combinano i livelli inizialmente degeneri (con eguale energia) in due livelli con funzioni d'onda che sono combinazioni diverse degli stati atomici separati. Il risultato è che si ottengono due energie associate a configurazioni leganti e non-leganti dei due atomi. Se il numero degli atomi di sodio aumenta, la procedura qui delineata è essenzialmente immutata, con l'unica ed importante differenza che ora aumenta corrispondentemente il numero di livelli energetici resi disponibili dall'aumentato numero di singoli stati atomici interagenti. Se si considera un numero elevatissimo di atomi (come capita di fatto in un solido), l'idea qui descritta conduce alla formazione di un "quasi continuo" di livelli energetici, una cosiddetta banda di energia, che è semplicemente un susseguirsi fittissimo di stati energetici a disposizione per gli elettroni di tipo 3s degli atomi coinvolti. Siccome ogni atomo contribuisce con un elettrone 3s, unendo  $N$  atomi in una struttura solida si ottiene una banda di energia riempita da  $N$  elettroni. Questa banda, vista la sua origine, potrebbe essere ulteriormente popolata, in quanto per ogni coppia di livelli 3s il principio di Pauli permette la coabitazione di 2 elettroni.

La banda in questione è dunque riempita solo per metà.

In pratica, considerando un solido composto da atomi di sodio, ci aspettiamo una sequenza di bande energetiche associate ai livelli atomici dei singoli atomi, 1s, 2s, 2p, 3s. Le bande che derivano da orbitali atomici completi (1s, 2s, 2p) saranno complete e popolate da  $2N$  elettroni (le bande s) e da  $6N$  elettroni (le bande p). La banda 3s, come sopra detto, è popolata solo per metà. Esistono ovviamente altre bande che, in assenza di eccitazione esterna (ad esempio di origine termica) sono completamente vuote: ad esempio la banda 3p potrebbe accettare  $6N$  elettroni ma nessuno la popola, in questo stato di minima energia.

sodio metallico

il meccanismo di conduzione (sia elettrica che termica) è dovuto agli elettroni di “conduzione” all’interno del metallo. La banda 3s è disponibile ad essere popolata da elettroni, essendo piena solo a metà, A temperatura zero gli elettroni occupano gli stati di bassa energia, fino a metà della banda 3s. Per anche piccoli aumenti di temperatura, si rendono disponibili (nel senso statistico del termine) stati conduttivi, ossia elettroni che prima erano “congelati” nella metà inferiore della banda 3s, possono essere promossi ad energie più elevate (ancora nella banda 3s) e dunque risultano liberi.



L'esempio ora visto del sodio metallico è quello di un buon conduttore, in quanto esso ha a disposizione una banda di energia solo parzialmente occupata. Al contrario, un solido nel quale una banda è completamente piena e la successiva è completamente vuota, è candidato ad essere un buon isolante se la differenza di energia fra queste bande consecutive (detta gap) è molto maggiore di  $kT$ . Il terzo caso è quello in cui il gap energetico è molto piccolo. In questo caso, per energie sufficientemente elevate, è possibile promuovere elettroni dalla banda piena (che spesso è detta banda di valenza) a quella vuota (detta banda di conduzione). Allo stesso tempo, liberando stati dalla banda di valenza, si ha disponibilità anche per gli elettroni di valenza di acquistare energia e mobilità all'interno del solido. Quando un solido risponde a queste caratteristiche è detto semiconduttore.

