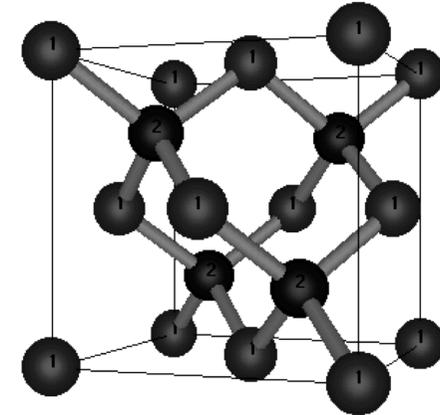


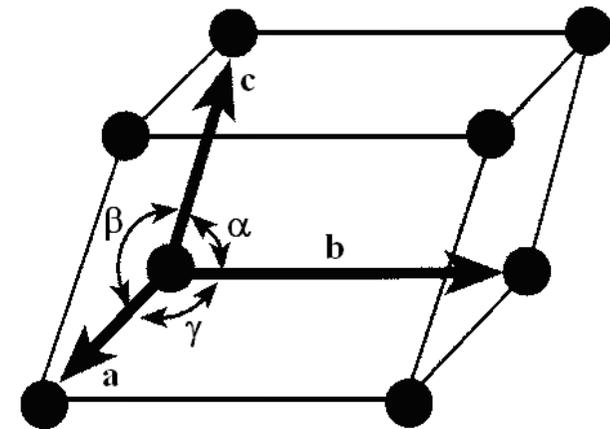
STRUTTURA E GEOMETRIA CRISTALLINA

La struttura fisica dei materiali solidi dipende dalla **disposizione** degli atomi, ioni o molecole che compongono il solido e dalle **forze che li legano** fra loro.

Quando gli atomi o gli ioni di un solido sono disposti secondo una disposizione ripetitiva nelle tre dimensioni dello spazio, essi formano un solido chiamato **solido cristallino**.



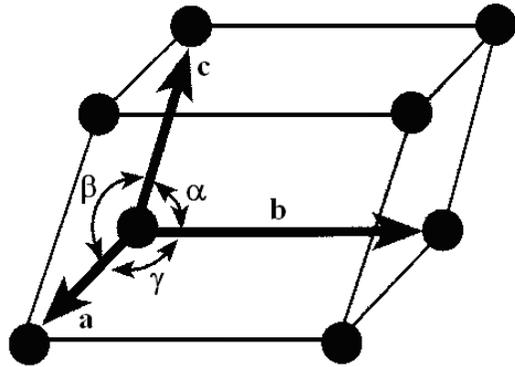
Ogni reticolo spaziale può quindi essere descritto specificando le posizioni degli atomi nella unità elementare ripetitiva.



Assegnando dei valori specifici **alla lunghezza degli assi** e agli **angoli compresi tra essi**, possono essere costruite celle elementari di diverso tipo. La cristallografia ha mostrato che sono necessari solamente sette diversi sistemi cristallini per dare origine a tutti i possibili tipi di reticolo.

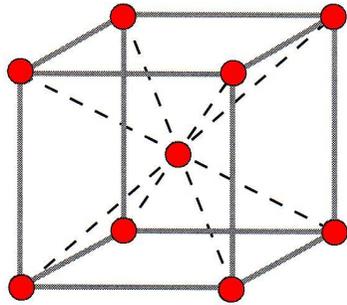
Sistema cristallino	Lunghezza degli assi e angoli tra gli assi	Reticolo spaiale
Cubico	Tre lati uguali e tre angoli retti $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cubico semplice C Cubico a corpo centrato CCC Cubico a facce centrate CFC
Tetragonale	Due lati uguali e tre angoli retti $a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonale semplice T Tetragonale a corpo centrato TCC
Ortorombico	Tre lati disuguali e tre angoli retti $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorombico semplice O Ortorombico a corpo centrato OCC Ortorombico ad assi centrate OAC Ortorombico a facce centrate OFC
Romboedrico	Tre lati uguali ugualmente inclinati $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboedro semplice R
Esagonale	Due lati uguali a 120° , terzo lato con angolo retto $a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Esagonale semplice E Esagonale compatta EC
Monoclino	Tre lati disuguali e tre angoli retti $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	Monoclino semplice M Monoclino a basi centrate MBC
Triclino	Tre lati disuguali e diversamente inclinati $a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclino semplice T

I 14 reticoli di Bravais raggruppati secondo il sistema cristallino. I punti in neretto indicano le posizioni reticolari che quando collocati sugli angoli o sulle facce, sono condivisi da altre identiche celle elementari del reticolo.

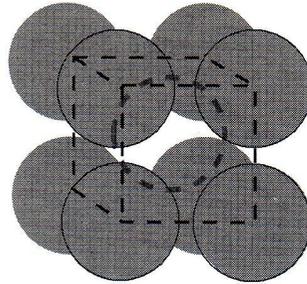


Cubico	Tetragonale	Ortorombico	Monoclino		
	<p>$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>				
<p>$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<th data-bbox="1039 831 1292 863">Romboedrico</th> <p>$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p>	Romboedrico		<p>$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$</p>	
<p>$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<th data-bbox="1039 1102 1292 1134">Esagonale</th> <p>$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$</p>	Esagonale	<p>$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>	<th data-bbox="1559 1102 1812 1134">Triclino</th>	Triclino

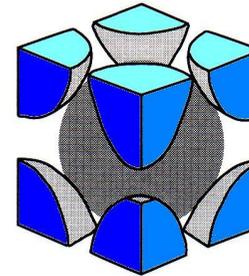
Struttura Cubica a Corpo Centrato CCC



(a) Disposizione atomica nella cella elementar



(b) Cella elementare a sfere rigide



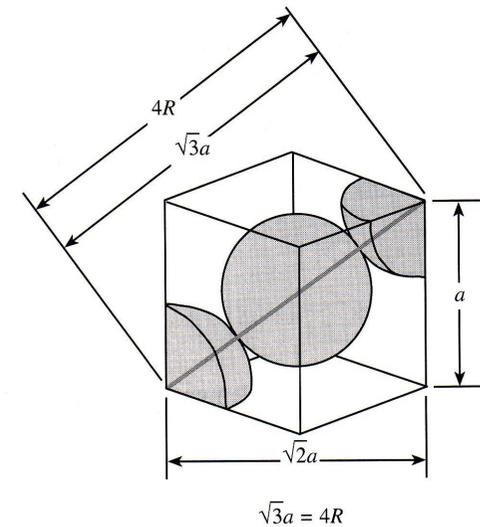
(c) Cella elementare isolata

Metallo	Costante reticolare a (nm)	Raggio atomico R^* (nm)
Cromo	0.289	0.125
Ferro	0.287	0.124
Molibdeno	0.315	0.136
Potassio	0.533	0.231
Sodio	0.429	0.186
Tantalio	0.330	0.143
Tungsteno	0.316	0.137
Vanadio	0.304	0.132

* Calcolato dalle costanti reticolari usando l' eq. $R = \sqrt{3}a / 4$

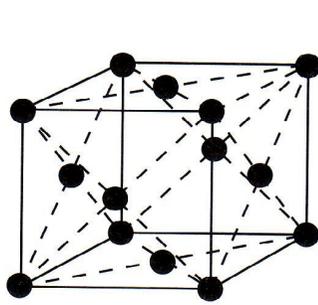
Fattore di Compattamento Atomico (FCA)

$$FCA_{ccc} = \frac{\text{Volume degli atomi nella cella elementare}}{\text{Volume della cella}} = \frac{2 \cdot \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}} \right)^3} = 0.68$$



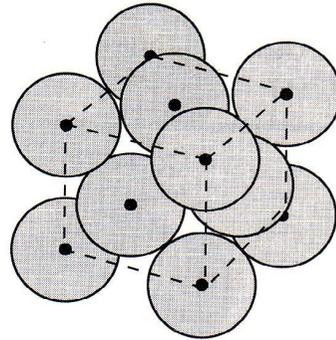
Relazione tra il parametro di cella a (lato del cubo e il raggio atomico R

Struttura Cubica a Facce Centrate CFC



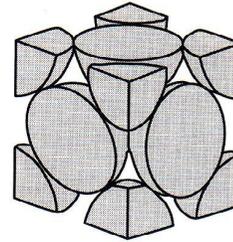
(a)

Disposizione atomica nella cella elementar



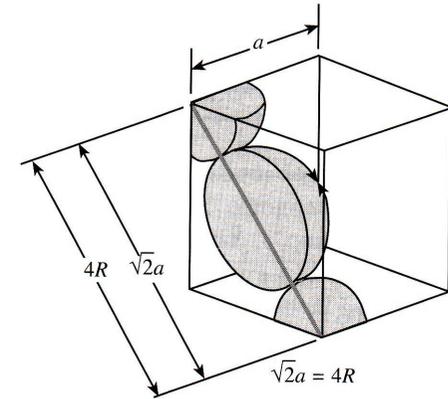
(b)

Cella elementare a sfere rigide



(c)

Cella elementare isolata



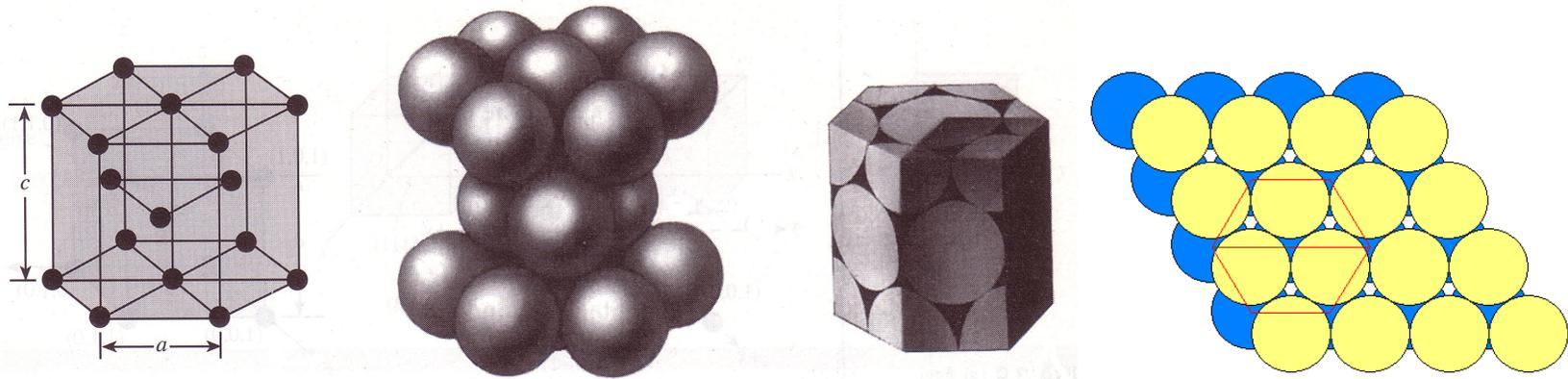
Relazione tra il parametro di cella a
(lato del cubo e il raggio atomico R)

Metallo	Costante reticolare a (nm)	Raggio atomico R^* (nm)
Alluminio	0.405	0.143
Rame	0.3615	0.128
Oro	0.408	0.144
Piombo	0.495	0.175
Nichel	0.352	0.125
Platino	0.393	0.139
Argento	0.409	0.144

* Calcolato dalle costanti reticolari usando l' eq. $R = \sqrt{2}a / 4$

Fattore di Compattamento Atomico (FCA) = 0.74 è il più elevato per gli atomi sferici

Struttura Esagonale Compatta EC

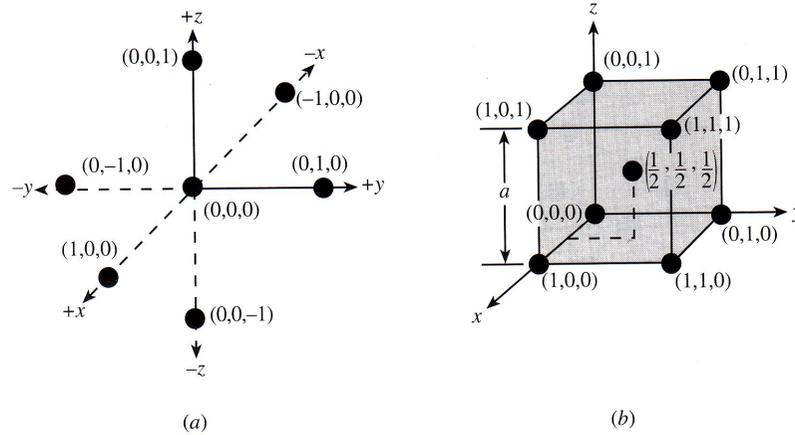


(a) Disposizione atomica nella cella elementar (b) Cella elementare a sfere rigide (c) Cella elementare isolata

Fattore di Compattamento Atomico (FCA) = 0.74 è il più elevato per gli atomi sferici

Metallo	Costanti reticolari (nm)		Raggio atomico R (nm)	Rapporto c/a	% di deviazione dall' EC ideale
	<i>a</i>	<i>c</i>			
Cadmio	0.2973	0.5618	0.149	1.890	+15.7
Zinco	0.2665	0.4947	0.133	1.856	+13.6
EC ideale				1.633	0
Magnesio	0.3209	0.5209	0.160	1.623	-0.66
Cobalto	0.2507	0.4069	0.125	1.623	-0.66
Zirconio	0.3231	0.5148	0.160	1.593	-2.45
Titanio	0.2950	0.4683	0.147	1.587	-2.81
Berilio	0.2286	0.3584	0.113	1.568	-3.98

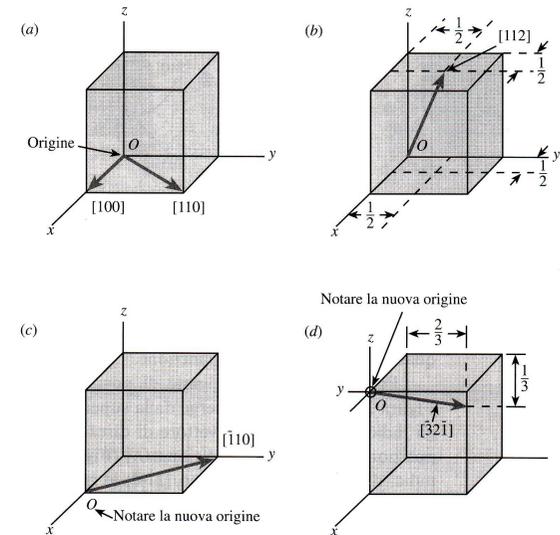
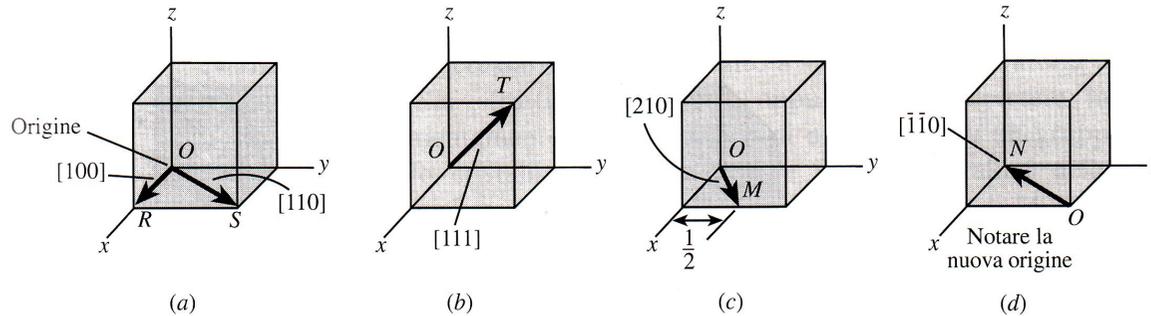
Posizioni degli atomi nelle celle elementari cubiche



- a) Assi ortogonali utilizzati per determinare la posizione degli atomi
- b) Posizione degli atomi nella cella elementare

Direzioni nelle celle elementari cubiche

Gli indici di una direzione cristallografica sono le componenti scomposte del vettore di direzione lungo ognuno degli assi coordinati, ridotte agli interi più piccoli. Si rappresentano come numeri tra parentesi quadrate



Piani nelle celle elementari cubiche

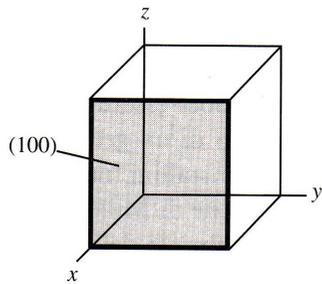
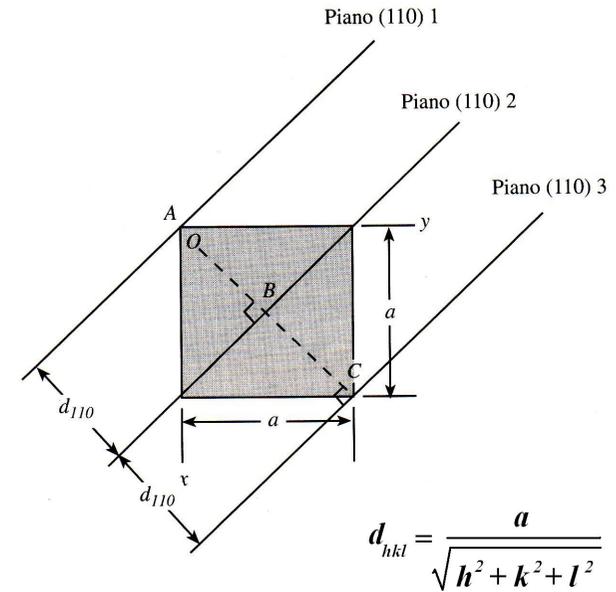
Più importanti sono i **piani** di atomi **del reticolo**.

Sistema di notazione di Miller

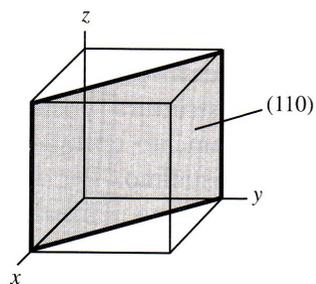
Gli indici di Miller di un piano cristallino sono definiti come i reciproci delle intersezioni frazionarie (con le frazioni normalizzate a numeri interi) del piano con gli assi cristallografici x, y, z.

Procedura per la determinazione degli indici (hkl) di Miller

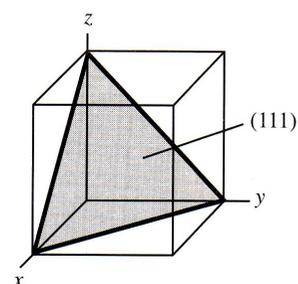
- 1) Scegliere un piano che non passa per l'origine (0,0,0)
- 2) Determinare le intersezioni del piano rispetto agli assi cristallografici, tali intersezioni potrebbero essere anche delle frazioni
- 3) Fare i reciproci di queste intersezioni
- 4) Normalizzare le frazioni agli interi e determinare gli interi più piccoli



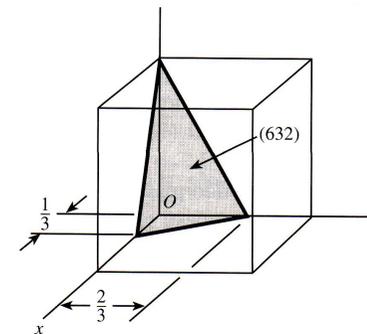
(a)



(b)



(c)

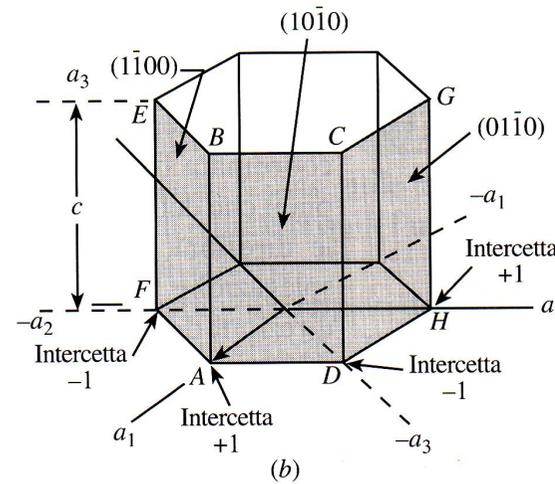
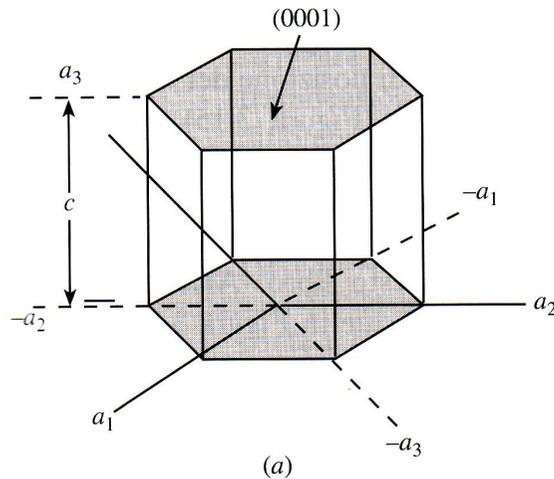
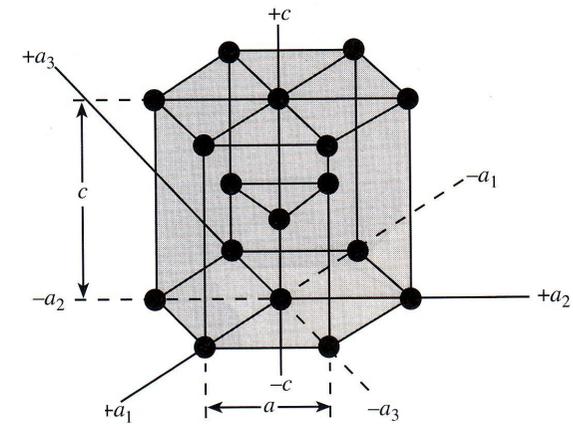


Piani e direzioni nelle celle elementari Esagonali

Per determinare i piani cristallografici nelle celle elementari EC si utilizzano quattro indici detti

Indici di Miller-Bravais ($hkil$). Questi indici a quattro cifre sono basati su un sistema di coordinate a quattro assi.

I reciproci delle intersezioni del piano cristallino con a_1 , a_2 e a_3 fornisce gli indici h , k e i mentre il reciproco dell'intersezione con l'asse c fornisce l'indice l .



Polimorfismo o Allotropia

Molti elementi e composti a differenti condizioni di temperatura e pressione esistono in più di una forma cristallina; il fenomeno è chiamato **polimorfismo**.

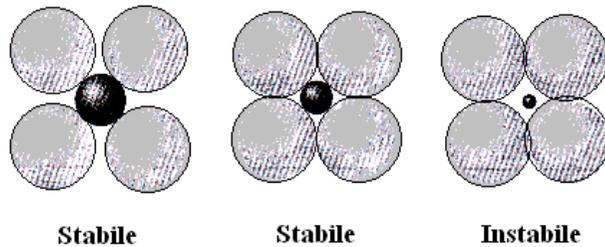
Metallo	Struttura cristallina a temperatura ambiente	Ad alte temperature
Ca	CFC	CCC (>447 °C)
Co	EC	CFC (>427 °C)
Hf	EC	CCC (>1742 °C)
Fe	CCC	CFC (912-1394 °C) CCC (>1394 °C)
Li	CCC	EC (<-193 °C)
Na	CCC	EC (<-233 °C)
Tl	EC	CFC (>234 °C)
Ti	EC	CFC (>883 °C)
Y	EC	CFC (>1487 °C)
Zr	EC	CFC (>872 °C)

Strutture cristalline per i solidi ionici

Come è stato già detto la disposizione degli ioni è determinata principalmente dai seguenti fattori:

1. la dimensione relativa degli ioni nel solido ionico (si assume che gli ioni siano assimilabili a sfere rigide di raggio definito);
2. la necessità di bilanciare le cariche elettrostatiche per mantenere la neutralità elettrica nei solidi ionici.

Il numero di anioni che circondano un catione centrale in un solido ionico viene chiamato *numero di coordinazione (CN)*

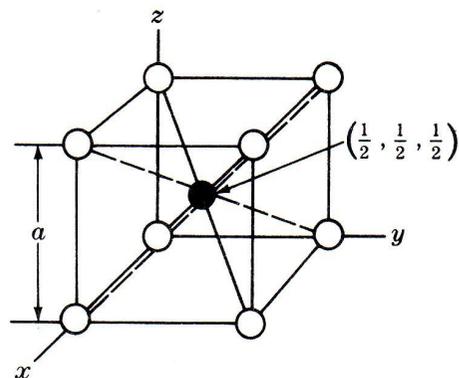


$$R_{ri} = \frac{r_{\text{catione}}}{r_{\text{anione}}}$$

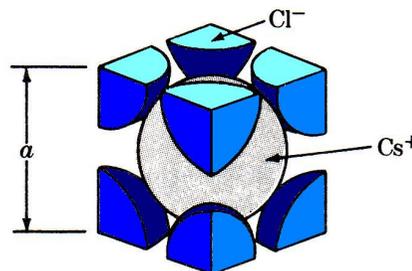
R_{ri}	CN	Disposizione degli anioni rispetto al catione centrale
≥ 0.738	8	Spigoli del cubo
≥ 0.414	6	Spigoli dell'ottaedro
≥ 0.225	4	Spigoli del tetraedro
≥ 0.155	3	Spigoli del triangolo

Struttura cristallina del cloruro di cesio CsCl

Poiché il rapporto tra i raggi ionici per il CsCl è 0.94 il numero di coordinazione CN = 8

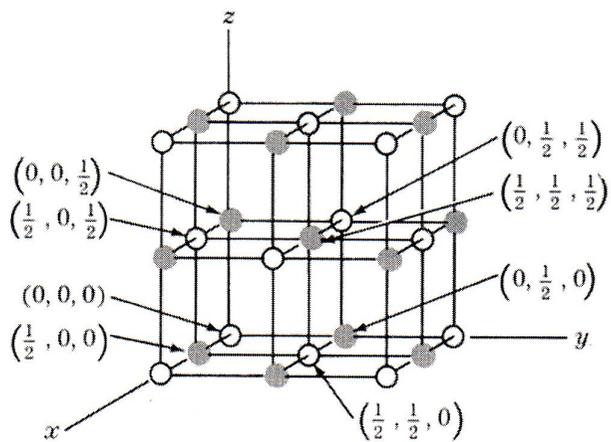


(a)

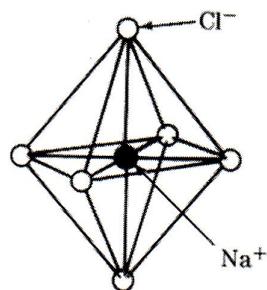


(b)

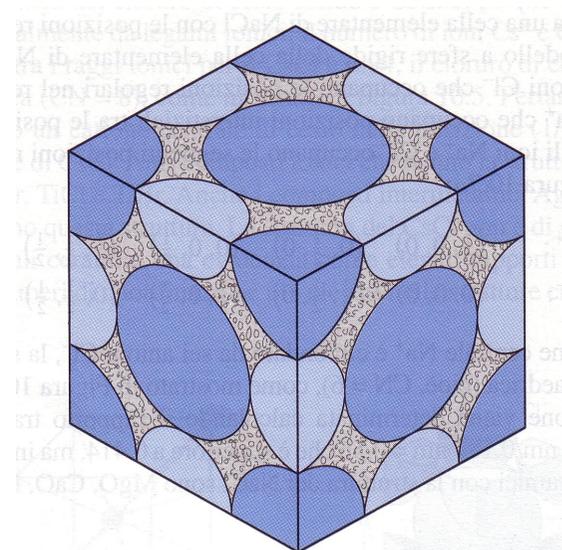
Struttura cristallina del cloruro di sodio NaCl



(a)



(b)



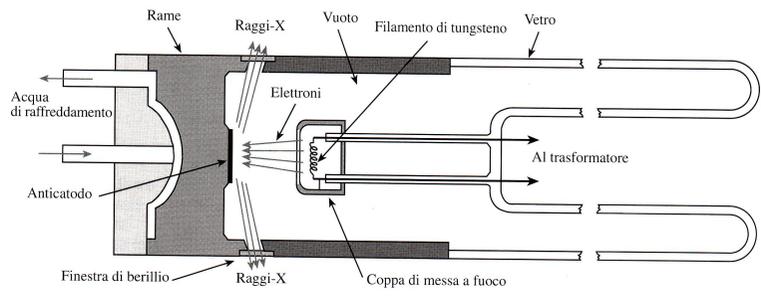
Struttura del cristallo di cloruro di sodio
NaCl

(colore scuro) ioni cloro — (0.181 nm raggio) $\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = 0.56$
(colore chiaro) ioni sodio — (0.102 nm raggio)

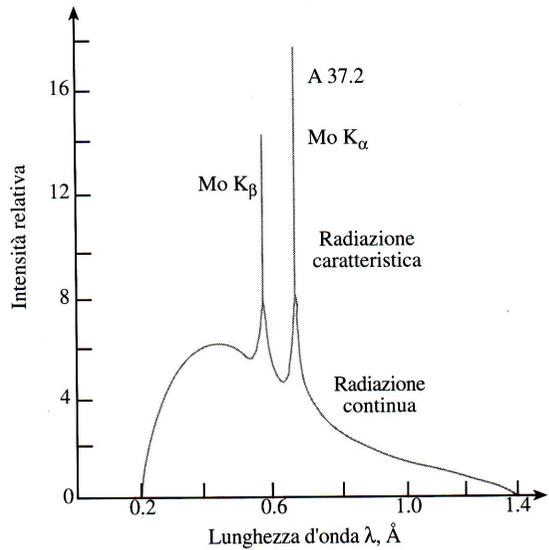
(c)

Analisi della struttura cristallina mediante raggi X

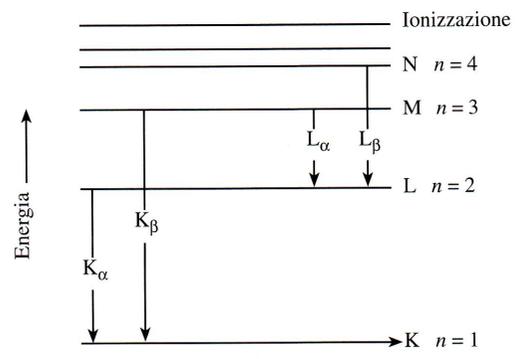
I raggi X utilizzati per la diffrazione sono onde elettromagnetiche $0.05\text{nm} \leq \lambda \leq 0.25\text{nm}$ generate da una opportuna lampada



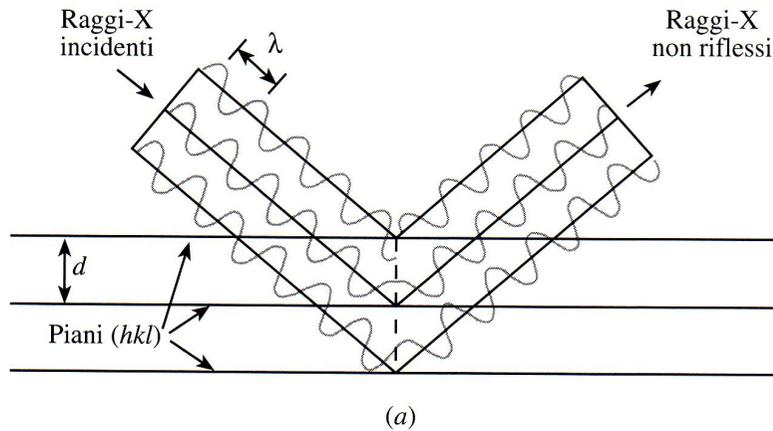
Gli elettroni prodotti per effetto termoionico dal filamento di tungsteno e accelerati da una differenza di potenziale di 35 kV colpiscono l'anticattodo il quale emette raggi X.



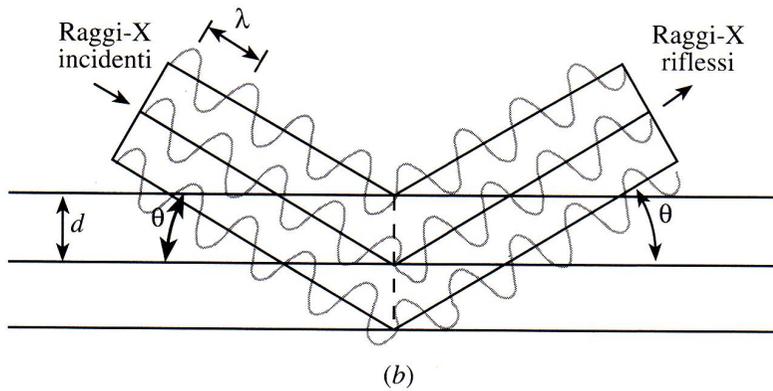
Spettro di emissione di raggi X prodotti quando si utilizza Mo



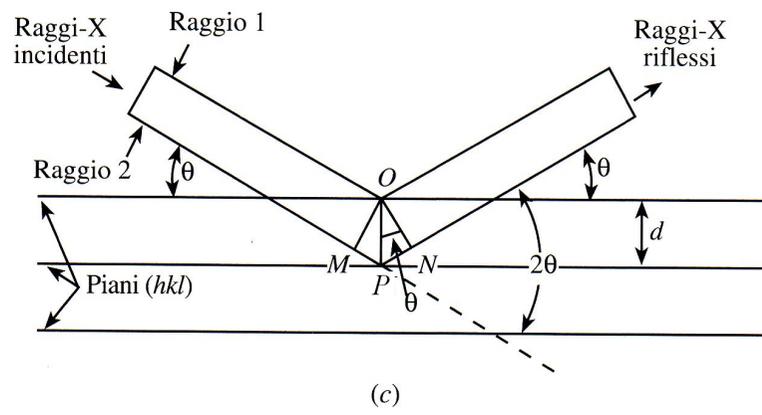
Livelli energetici degli elettroni nel molibdeno che mostrano la natura delle radiazioni K_a e K_b.



Interferenza distruttiva



Interferenza costruttiva



$$MP + PN = n\lambda$$

in cui $n = 1, 2, 3, \dots$ (ordine della diffrazione)

$$MP = PN = d_{hkl} \sin \theta$$

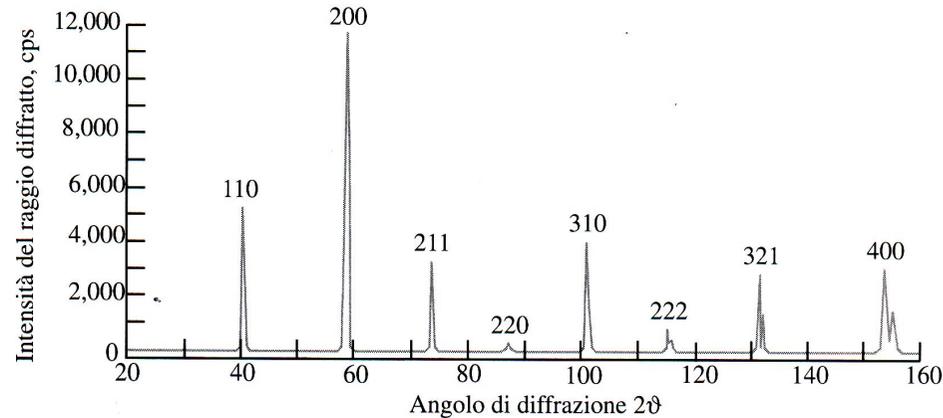
$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Legge di Bragg}$$

Per il 1° ordine di diffrazione si ha

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Analisi delle strutture cristalline

Condizioni di diffrazione per celle elementari cubiche



Per il sistema cubico si ha: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ Dalla legge di Bragg $\lambda = 2d \cdot \sin \theta$

$$\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Per il reticolo cubico semplice sono possibili riflessioni da tutti i piani (hkl) tuttavia per la struttura CCC la diffrazione avviene solo sui piani per i quali gli indici di Miller (h + k + l) sommati danno un numero pari.

Per il CFC quando gli indici di Miller(hkl) o sono tutti pari o sono tutti dispari (zero è considerato pari)

$$\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2}$$

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{h_A^2 + k_A^2 + l_A^2}{h_B^2 + k_B^2 + l_B^2}$$

Dove θ_A e θ_B sono i primi due angoli di diffrazione consecutivi associati ai piani $(h_A k_A l_A)$ e $(h_B k_B l_B)$

Reticolati Bravais	Riflessioni presenti	Riflessioni assenti	
CCC CFC	$(h + k + l) = \text{pari}$ (h, k, l) tutti dispari o tutti pari	$(h + k + l) = \text{dispari}$ (h, k, l) non tutti dispari o tutti pari	

Piani cubici	Somma	Piani cubici di diffrazione $\{hkl\}$	
		CFC	CCC
$\{hkl\}$	$h^2 + k^2 + l^2$	$\Sigma(h^2 + k^2 + l^2)$	
{100}	$1^2 + 0^2 + 0^2$	1	
{110}	$1^2 + 1^2 + 0^2$	2	110
{111}	$1^2 + 1^2 + 1^2$	3	111
{200}	$2^2 + 0^2 + 0^2$	4	200
{210}	$2^2 + 1^2 + 0^2$	5	
{211}	$2^2 + 1^2 + 1^2$	6	211
...		7	
{220}	$2^2 + 2^2 + 0^2$	8	220
{221}	$2^2 + 2^2 + 1^2$	9	
{310}	$3^2 + 1^2 + 0^2$	10	310

Per la CCC

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.5$$

Per la CFC

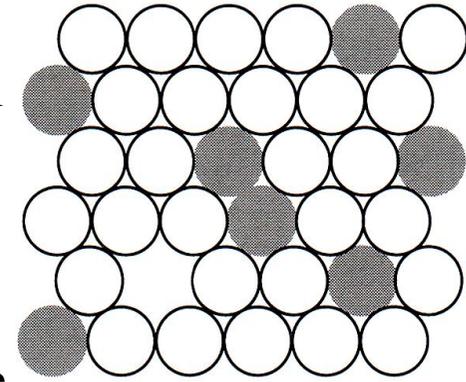
$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 1^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.75$$

Soluzioni Solide

Soluzioni solide sostituzionali

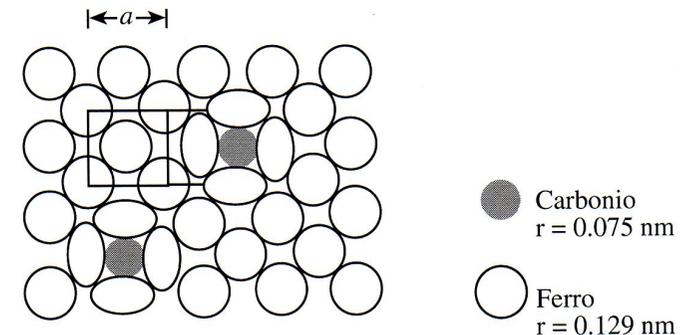
Condizioni che favoriscono un'ampia solubilità allo stato solido di un elemento in un altro:

- 1) I diametri degli atomi degli elementi non devono differire di più del 15%.
- 2) Le strutture cristalline dei due elementi devono essere le stesse.
- 3) Non dovrebbero esserci differenze apprezzabili nella elettronegatività dei due elementi, in modo che non si formino composti.
- 4) I due elementi dovrebbero avere la stessa valenza.



Soluzioni solide interstiziali

Nelle soluzioni solide interstiziali gli atomi del soluto si collocano negli interstizi degli atomi del solvente e per questo le loro dimensioni devono essere molto più piccole (H, Li, C, N, O).



Difetti cristallini

I cristalli non sono mai perfetti e contengono vari tipi di imperfezioni e di difetti che influenzano alcune delle loro proprietà fisiche e meccaniche e che a loro volta influenzano alcune importanti proprietà tecnologiche

Deformabilità a freddo delle leghe

La conduttività elettrica dei semiconduttori

La velocità di diffusione degli atomi nelle leghe

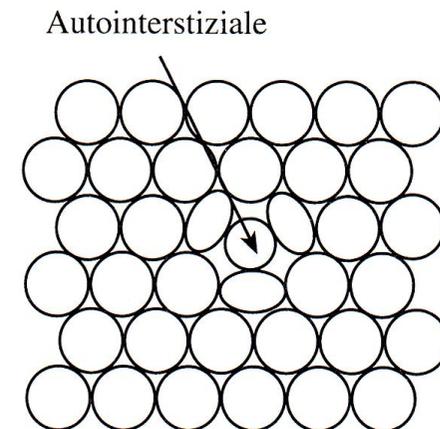
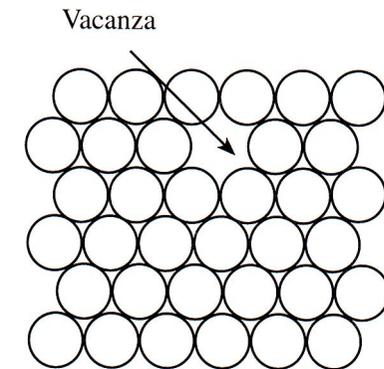
La corrosione dei metalli

Il difetto di punto più semplice è la vacanza (~1 ogni 10000)

Il difetto di punto autointerstiziale

Un atomo viene a trovarsi in una posizione interstiziale tra atomi che lo circondano nelle normali posizioni atomiche,

Questo comporta una deformazione degli atomi e una elevata densità locale.



Atomi di impurezza di tipo sostituzionale o interstiziale sono anch'essi difetti di punto

Difetti Cristallini in solidi ionici

Nei cristalli ionici i difetti di punto sono più complessi per la necessità di mantenere l'elettroneutralità del cristallo

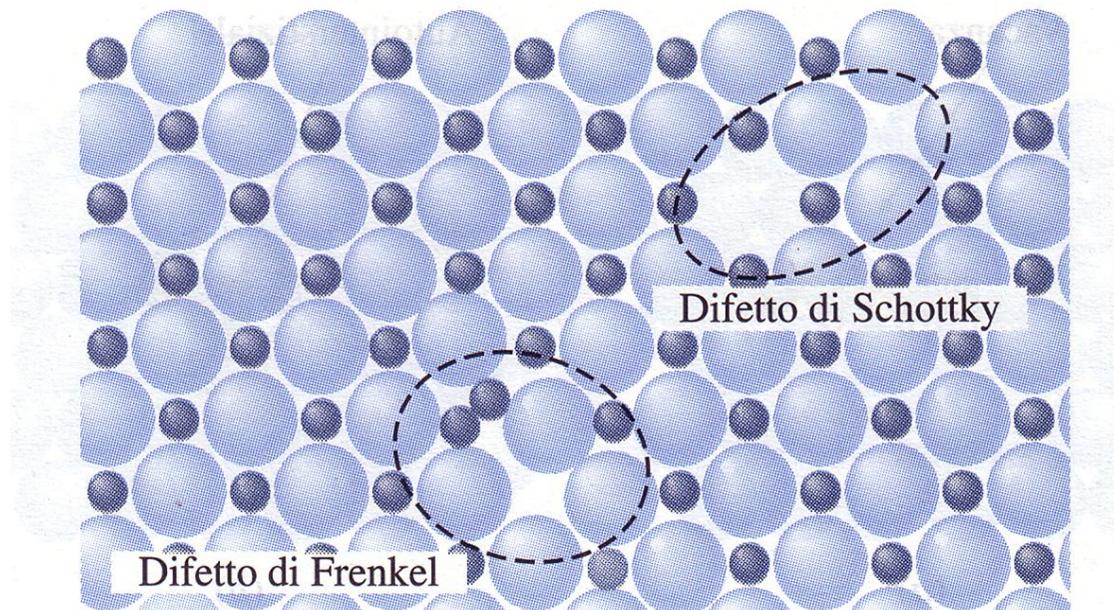
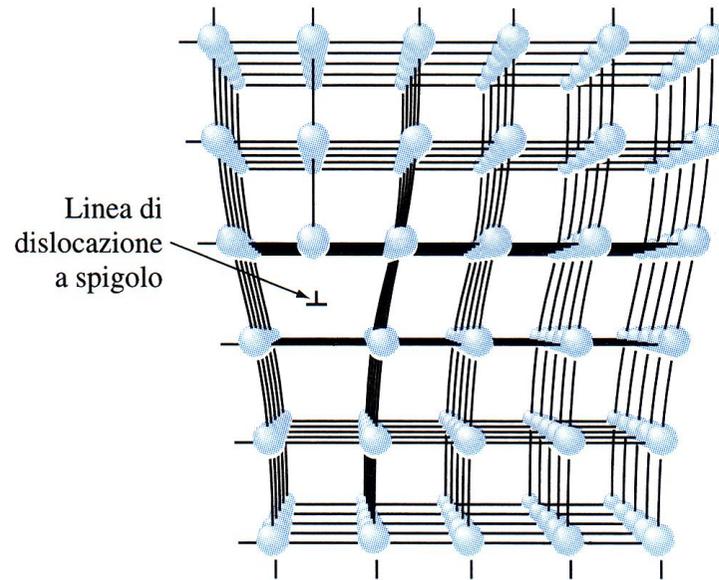


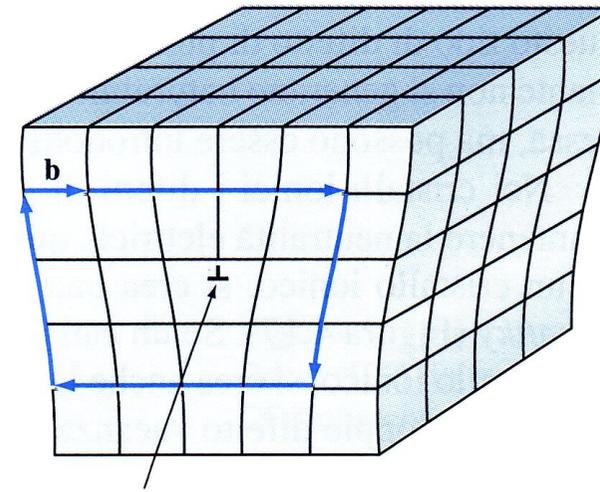
foto interstiziale più grande nel ferro- γ di tipo CFC

Difetti cristallini di linea

I difetti di linea o Dislocazioni sono difetti che causano distorsioni del reticolo



(a)



(b)

Elettroliti solidi

- Nei solidi ionici (NaCl, NiO, Al₂O₃, ZrO₂, etc) gli ioni sono mantenuti in posizioni reticolari di equilibrio da forze coulombiane.
- La conducibilità ionica dipende dalle possibilità di movimento degli ioni: è nulla in un reticolo perfetto; significativa in presenza di difetti (vacanza o difetto interstiziale)
- La vacanza comporta la mancanza locale della carica associata alla ione mancante. Alla vacanza è associata una carica virtuale di segno opposto a quella dello ione mancante
- Il difetto interstiziale comporta un eccesso di carica corrispondente alla carica dello ione interstiziale

Nomenclatura di Kroger e Vink per il reticolo con formula CA

- ▶ La vacanza di C o A nel reticolo CA si indica con V_C o V_A
- ▶ La presenza di C o di A in posizione interstiziale si indica con C_i o con A_i
- ▶ Un catione X che sostituisce C si indica con X_C
- ▶ La carica elettrica dei difetti si indica con il segno “+” quando è positiva, con il segno “-” quando è negativa e con il segno “.” quando è zero

Difetti intrinseci

Si definiscono difetti intrinseci quelli che derivano dallo stato termodinamico del sistema preso in considerazione

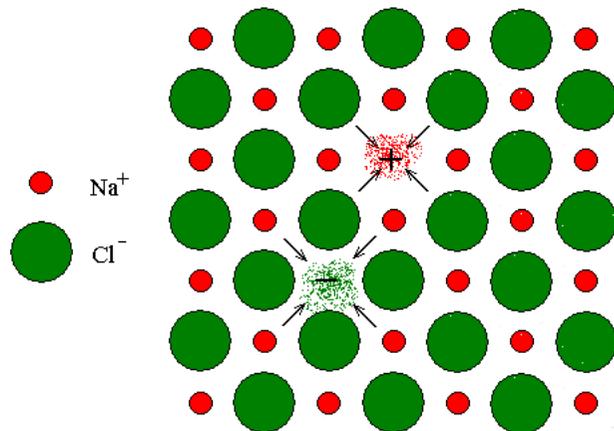
► Sono in relazione con il disordine reticolare gradualmente indotto dall'aumento di T

► Possono essere costituiti da vacanze e da difetti interstiziali

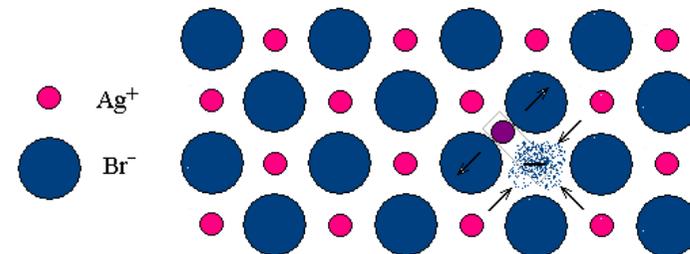
L'elettroneutralità può risultare dall'accoppiamento di:

► vacanze anioniche e di vacanze cationiche (difetti Schottky)

► una vacanza e di un difetto interstiziale di uno stesso ione (difetto Frenkel)



difetti Schottky



difetto Frenkel

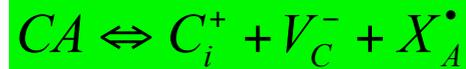
Difetti intrinseci

Considerando un solido ionico CA, la formazione di **difetti di Schottky** è rappresentata dall'equazione di equilibrio



dove “nil” sta ad indicare il volume corrispondente alle vacanze che viene trasferito dall'esterno all'interno del cristallo.

La formazione di una coppia di **difetti Frenkel** è rappresentata dall'equazione di equilibrio



se le vacanze interessano solo il reticolo cationico.

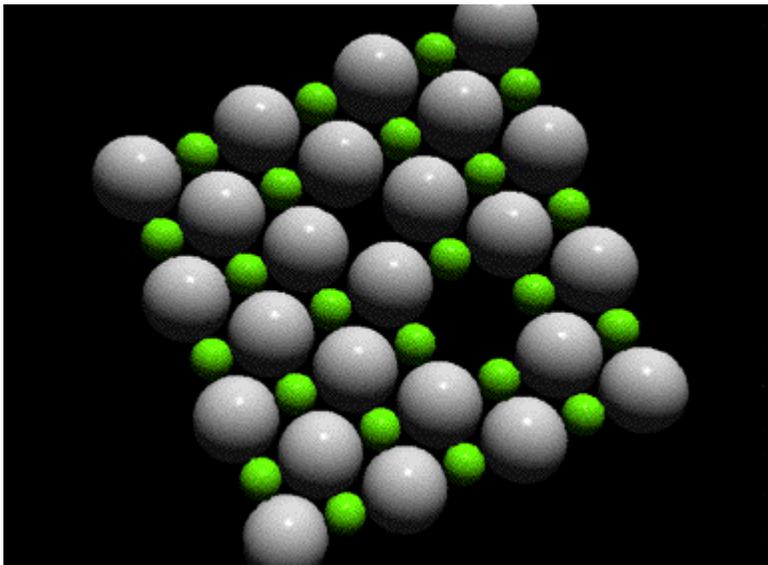
X_x rappresenta un anione X che occupa la posizione reticolare che gli compete.

Nel caso di difetti Frenkel riguardanti solo il reticolo anionico:

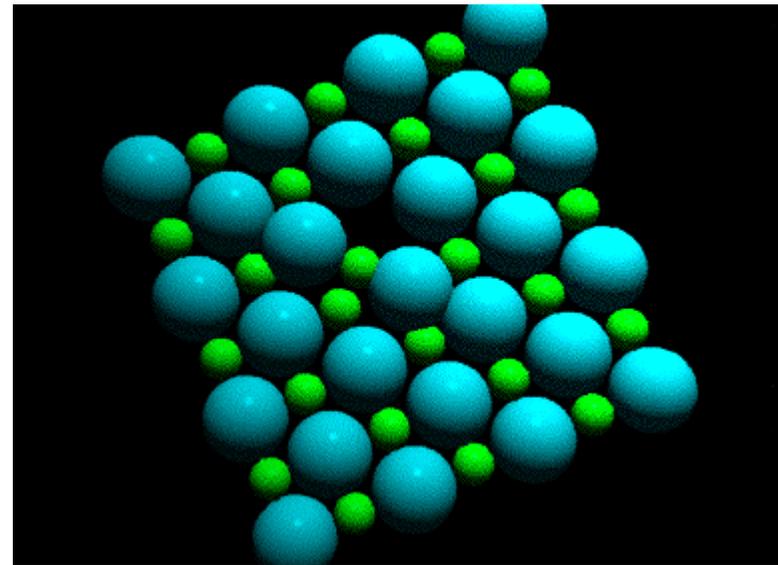


Difetti intrinseci (concentrazione dei difetti)

difetti Schottky



difetto Frenkel



Le vacanze permettono il movimento degli ioni da un nodo reticolare ad un altro (diffusione)

Il numero di difetti per unità di volume (concentrazione volumetrica) varia esponenzialmente con la temperatura

$$n_S = N e^{\left(-\frac{W_S}{2RT}\right)}$$

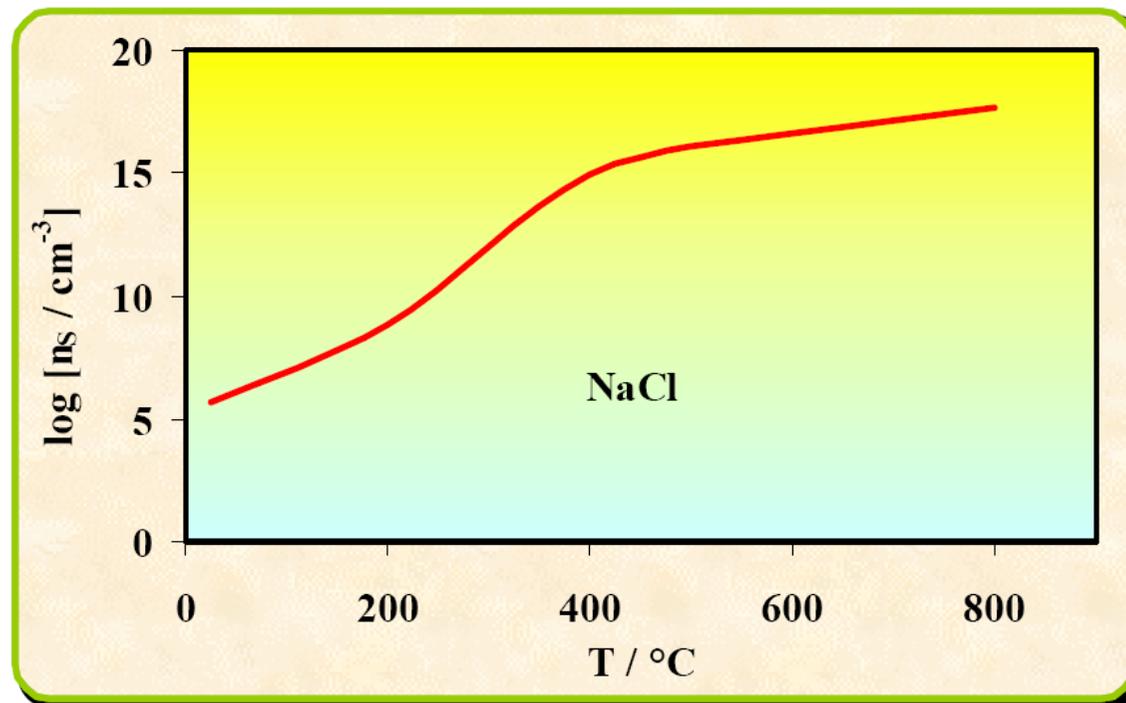
$$n_F = \sqrt{N \cdot N_i} e^{\left(-\frac{W_F}{2RT}\right)}$$

W_S =energia per la formazione di un difetto di Schottky; W_F =energia per la formazione di un difetto di Frenkel; N =concentrazione volumetrica di coppie di ioni nel cristallo; N_i =numero di posizioni interstiziali disponibili per unità di volume

Tabella - Concentrazione dei difetti di Schottky in un cristallo di NaCl, calcolata per diverse temperature.

T °C	N_S (per cm^3)
-273	0
25	$5 \cdot 10^5$
200	$6 \cdot 10^8$
400	$8 \cdot 10^{14}$
600	$4 \cdot 10^{16}$
800 (*)	$4 \cdot 10^{17}$

(*) 1 °C sotto la temperatura di fusione.

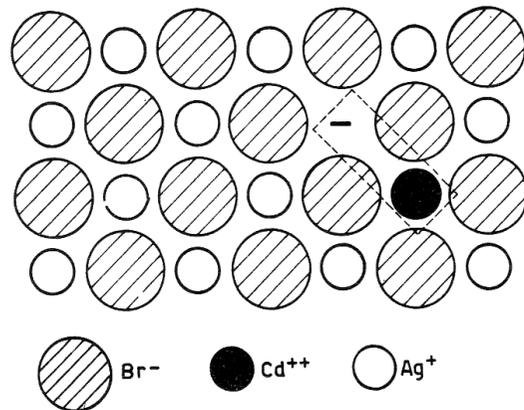
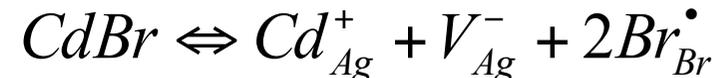


Difetti estrinseci

Alla struttura intrinseca si può sovrapporre una struttura difettiva estrinseca.

Tale struttura è connessa con la presenza di impurezze o con la non-stechiometria del sistema.

Ad es. in AgBr in cui parte degli ioni Ag^+ sono sostituiti da ioni Cd^{2+} , l'eccesso di carica positiva sulle posizioni Cd_{Ag}^+ sostituzionali deve essere bilanciato da vacanze di argento V_{Ag}^- cariche negativamente. **È come se avessimo del CdBr_2 nel AgBr.**



Le vacanze d'argento estrinseche fanno retrocedere la concentrazione dei difetti intrinseci di Frenkel, cosicchè la concentrazione delle vacanze d'argento finisce col coincidere con la concentrazione di cadmio