

CAPITOLO IV

FISICA DEI SOLIDI

4.1 CONSIDERAZIONI PRELIMINARI

Lo studio della fisica dello stato solido rientra nell'ambito più esteso dello studio della materia condensata. Cosa intendiamo per materia condensata? Intendiamo un insieme di atomi o molecole che interagiscono così fortemente fra di loro da originare un sistema dotato di un volume proprio il quale, naturalmente, dipende, entro certi limiti, da temperatura e pressione). Quindi la materia condensata consiste di solidi e liquidi.

In cosa differiscono i solidi dai liquidi? I liquidi non hanno una forma propria, a differenza dei solidi che invece la possiedono. Da cosa deriva questa proprietà? Deriva non tanto dall'intensità dell'interazione fra atomi o molecole costituenti il sistema, quanto dall'energia totale del sistema stesso (più precisamente dal rapporto fra energia totale ed energia cinetica totale).

In un liquido l'energia cinetica delle molecole è tale da impedire la formazione di uno stato legato stabile fra una molecola e le altre molecole vicine, le quali cambiano quindi di continuo.

In un solido invece l'energia cinetica degli atomi o delle molecole che lo costituiscono è molto più piccola (rispetto a quella presente nello stesso materiale nello stato liquido) e per questo si crea uno stato legato permanente fra un atomo e i suoi vicini dando luogo ad una struttura più o meno rigida, ma comunque dotata di forma.

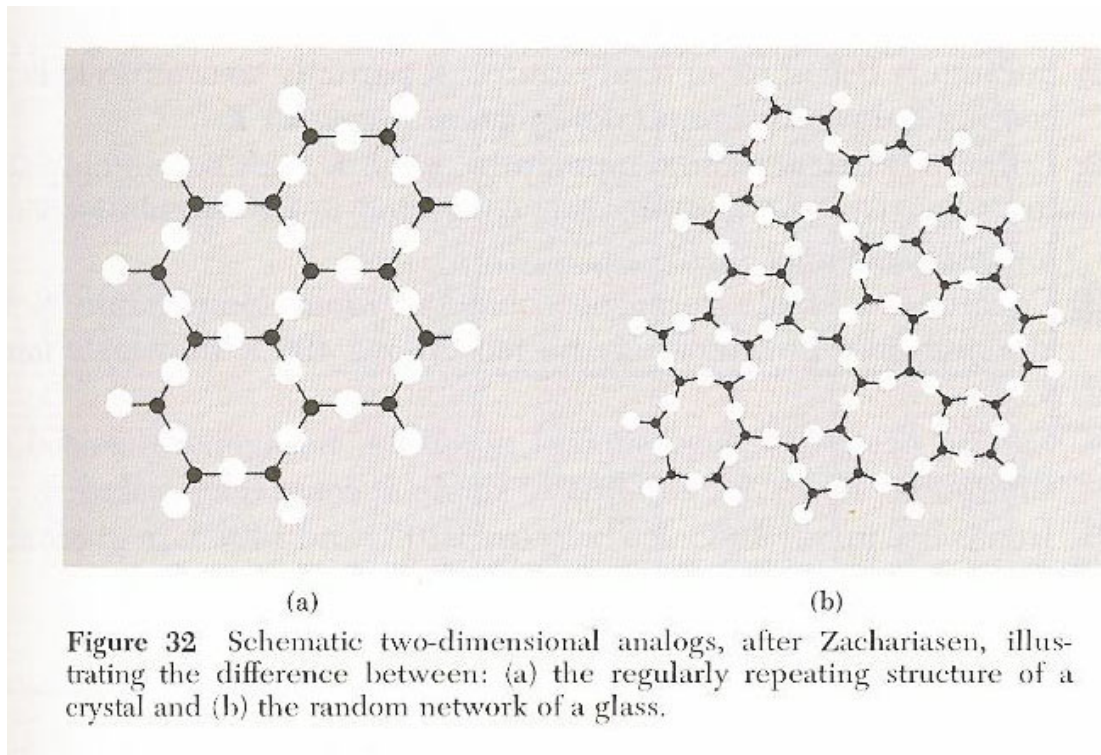
Confrontando quindi un solido ed un liquido, a parità di numero di atomi costituenti e di composizione chimica, un solido rappresenta dunque uno stato di più bassa energia totale (cosa peraltro ovvia, visto che per fondere un solido dobbiamo fornire energia).

Se immaginiamo di partire dallo stato liquido e di raffreddare progressivamente il sistema, le caratteristiche del solido che otterremo dipendono da quanto veloce è il raffreddamento. Un liquido infatti corrisponde ad una distribuzione fortemente disordinata delle molecole che lo compongono. Se raffreddiamo molto in fretta, cioè se sottraiamo in maniera molto rapida energia cinetica alle molecole (agli atomi), otteniamo un solido che è una "fotografia" di un liquido, cioè un solido molto disordinato. Se invece il raffreddamento è sufficientemente lento gli atomi hanno il tempo per disporsi in modo da minimizzare l'energia totale del sistema.

Quello che si vede (sperimentalmente e teoricamente) è che l'energia totale minima di un sistema di atomi o molecole (elettroni e nuclei, in definitiva) corrisponde ad uno stato ordinato, cioè ad una distribuzione ordinata dei nuclei, e di conseguenza anche degli elettroni.

Una prima distinzione che può quindi essere operata nella categoria vastissima dei solidi è in base al disordine interno.

I solidi disordinati, quali amorfi, leghe, vetri, materiali compositi, etc rappresentano dei sistemi molto interessanti, sia da un punto di vista tecnologico che da un punto di vista teorico; sono tuttavia molto complicati



da studiare e non ci occuperemo di loro.

I solidi ordinati, cristalli, sono anch'essi abbastanza complicati da studiare (se vi sono sembrati complicati gli atomi o le molecole, figuriamoci quali sono le complicazioni a cui si va incontro studiando un sistema con circa 10^{23} nuclei e ancor più elettroni!). In effetti la complessità del sistema (associata in questo caso al gran numero di componenti) fa emergere un grandissimo numero di proprietà che non esistono nei sistemi più semplici (quali singoli atomi o molecole).

Tuttavia, l'ordine che caratterizza la struttura interna dei cristalli facilita di molto lo studio, per questo motivo in questo corso ci occuperemo solo di essi. A questo punto, prima di procedere oltre, è bene quindi analizzare quali sono le caratteristiche di quest'ordine.

4.2 STRUTTURA PERIODICA DEI CRISTALLI: RETICOLI CRISTALLINI

Per illustrare le caratteristiche dell'ordine all'interno di un cristallo cominciamo da una situazione particolarmente semplice. Consideriamo un cristallo bidimensionale (2D) costituito da un unico tipo di atomi. Figura 1 riporta in maniera schematica una possibile disposizione di atomi all'interno di tale cristallo. La figura mostra la caratteristica fondamentale dell'ordine nei cristalli ossia la proprietà di invarianza traslazionale per determinate traslazioni (nota bene: non per una qualunque traslazione).

Traslando di \vec{a}_1 o di vettori multipli interi di \vec{a}_1 , il sistema è invariante e lo stesso dicasi anche per traslazioni di \vec{a}_2 o di multipli interi di tale vettore; quindi il sistema mostrato in Fig. 1 è invariante per traslazioni del tipo: $n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$. Il cristallo bidimensionale schematizzato in Fig. 1 è detto **monoatomico**.

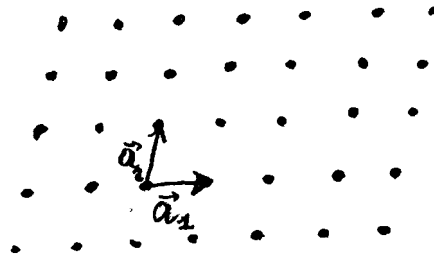


Figura 1
Invarianza traslazionale nei solidi cristallini.

Un cristallo monoatomico tridimensionale (3D) ideale è composto da atomi disposti su un reticolo cristallino anch'esso tridimensionale, ossia su posizioni individuate da combinazioni lineari a coefficienti interi di tre vettori di traslazione fondamentali $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$:

$$\vec{r} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (1)$$

Queste posizioni definiscono **siti equivalenti** all'interno del cristallo, il che significa che tutte le proprietà fisiche del cristallo sono le stesse in \vec{r} ed \vec{r}' e che, in particolare, la disposizione atomica ha lo stesso aspetto sia nel punto \vec{r} che nel punto \vec{r}' , legato ad \vec{r} dalla relazione:

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (2)$$

Notiamo che un reticolo cristallino, definito come l'insieme dei punti \vec{r} individuati dalla (1) per valori interi di n_1, n_2, n_3 , rappresenta dunque una disposizione regolare e periodica di punti nello spazio. Un reticolo è quindi un'astrazione matematica.

La struttura cristallina si ottiene associando ad ogni punto reticolare una base costituita da uno o più atomi. La relazione logica quindi è: struttura cristallina = reticolo + base. In un cristallo ideale tutte le basi sono identiche per composizione e disposizione.

In un cristallo non monoatomico la base è composta da più atomi oppure da molecole. In quest'ultimo caso parliamo più propriamente di cristallo molecolare.

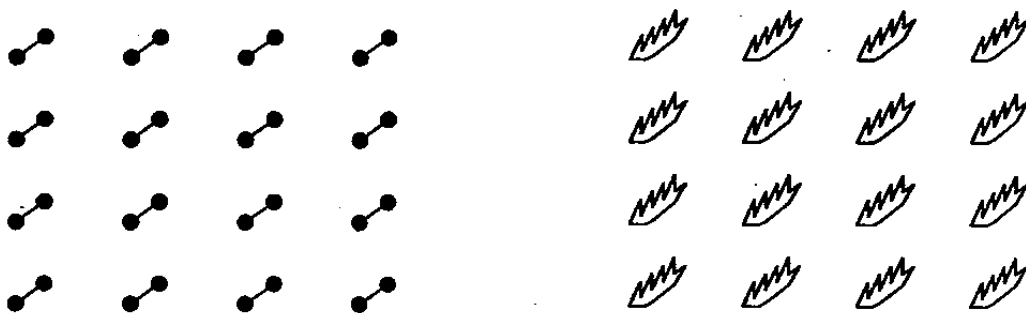


Figura 2

Due esempi di struttura cristallina bidimensionale con identico reticolo cristallino e diversa base. Notiamo che in un caso la base è composta da due atomi, cristallo biatomico e nell'altro da una molecola, cristallo molecolare.

Il reticolo cristallino ed i vettori di traslazione $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ si dicono **primitivi** se ogni coppia di punti \vec{r}, \vec{r}' da cui la disposizione degli atomi appare uguale sono connessi dalla (2). In altri termini se **tutti e soli i punti equivalenti sono connessi dalla (2) con n_1, n_2, n_3 interi**.

Spesso usiamo i vettori di traslazione primitivi per definire gli **assi cristallografici** $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, pur potendosi usare assi cristallografici non primitivi se essi sono più semplici o convenienti.

Data una struttura cristallina, possiamo definire come **densità reticolare** il numero di punti reticolari per unità di volume.

Assegnato un cristallo, la scelta di un reticolo, primitivo o non primitivo, implica la scelta di una base. La base di un reticolo primitivo contiene un numero di atomi minore di ogni base corrispondente ad un reticolo non primitivo.

I tre vettori fondamentali di traslazione $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ formano i tre spigoli di un parallelepipedo detto **cella elementare o cella unitaria**, il cui volume è dato da:

$$\Omega_c = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}| = |\vec{b} \cdot \vec{c} \times \vec{a}| = |\vec{c} \cdot \vec{a} \times \vec{b}| \quad (3)$$

E' possibile ricoprire perfettamente tutto il cristallo tramite celle elementari opportunamente traslate, pertanto indicando con N il numero di celle componenti un cristallo di volume V , si ha: $V = N\Omega_c$.

Se $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sono vettori primitivi allora la cella elementare generata da essi si dice **cella primitiva**. Assegnata una struttura cristallina 3D, in generale esistono più terne distinte di vettori primitivi $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. In ogni caso, tutte le celle primitive hanno lo stesso volume, ossia quello **minimo**. Nelle figure 3 e 4a è illustrata la situazione nel caso di un cristallo 2D, nel qual caso ovviamente la cella elementare (primitiva o meno) è generata da una coppia di vettori.

In una cella primitiva i punti reticolari possono trovarsi solo ai vertici di essa, pertanto **una cella primitiva contiene sempre un solo punto reticolare** (in 3D ognuno degli 8 punti reticolari ai vertici del parallelepipedo è in comune con altre 8 celle e quindi appartiene per 1/8).

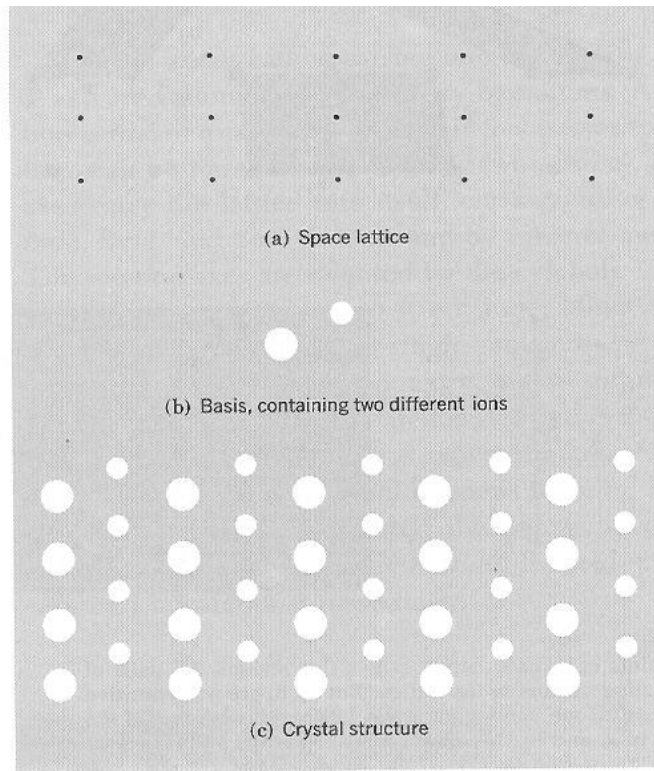


Figure 3 The crystal structure is formed by the addition of the basis (b) to every lattice point of the lattice (a). By looking at (c), you can recognize the basis and then you can abstract the space lattice. It does not matter where the basis is put in relation to a lattice point.

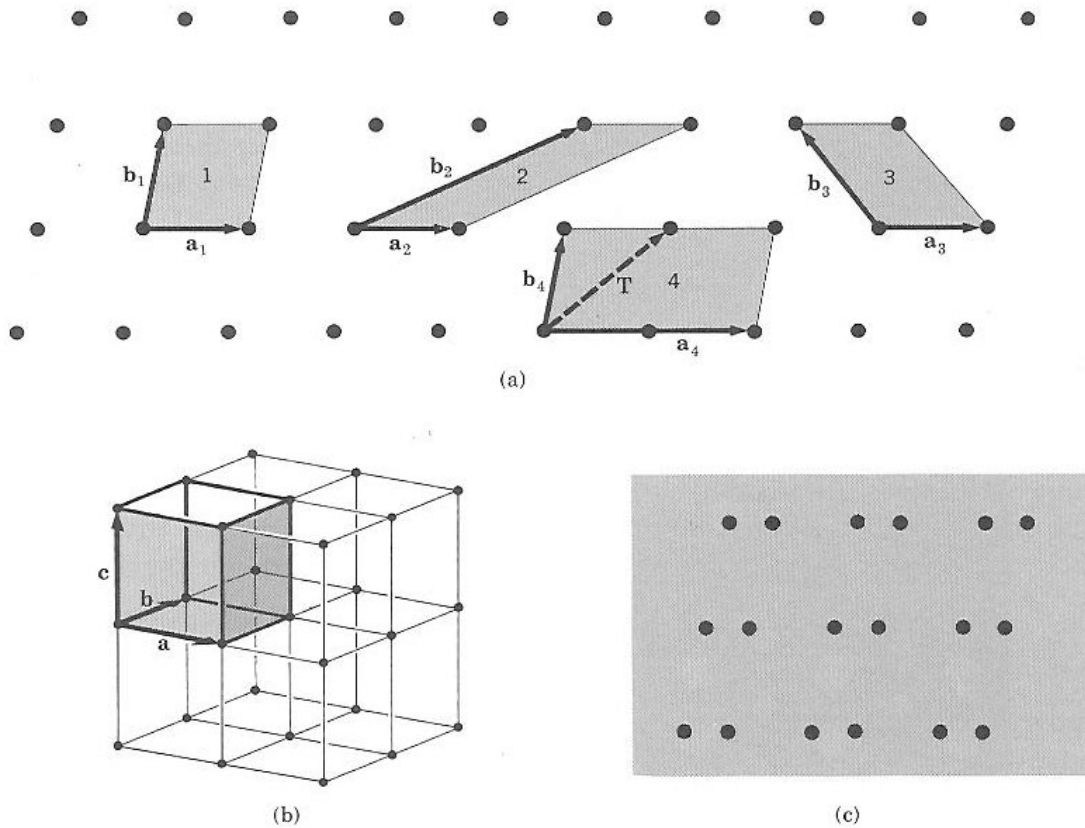


Figure 4a Lattice points of a space lattice in two dimensions. All pairs of vectors \mathbf{a} , \mathbf{b} are translation vectors of the lattice. But \mathbf{a}_1 , \mathbf{b}_1 are not primitive translation vectors because we cannot form the lattice translation \mathbf{T} from integral combinations of \mathbf{a}_1 and \mathbf{b}_1 . All other pairs shown of \mathbf{a} and \mathbf{b} may be taken as the primitive translation vectors of the lattice. The parallelograms 1, 2, 3 are equal in area and any of them could be taken as the primitive cell. The parallelogram 4 has twice the area of a primitive cell.

Figure 4b Primitive cell of a space lattice in three dimensions.

Notiamo che esiste anche un altro modo di costruire una cella primitiva. Esso è illustrato in figura 5. La cella formata in questo modo è conosciuta come **cella primitiva di Wigner-Seitz**.

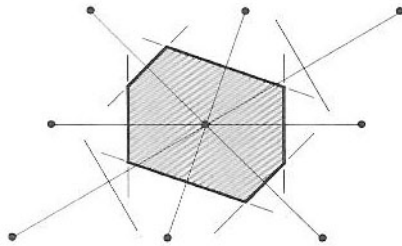


Figura 5

A primitive cell may also be chosen following this procedure: (1) draw lines to connect a given lattice point to all nearby lattice points; (2) at the midpoint and normal to these lines, draw new lines or planes. The smallest volume enclosed in this way is the Wigner-Seitz primitive cell. All space may be filled by these cells, just as by the cells of Fig. 5.

4.3 SIMMETRIA PUNTUALE, GRUPPO PUNTUALE E GRUPPO SPAZIALE

E' importante notare che le operazioni di traslazione cristallina specificate dalla (1) o dalla (2) non sono le uniche operazioni di simmetria presenti generalmente in un cristallo. Infatti, nella maggior parte dei cristalli esistono anche altre operazioni di simmetria come rotazioni attorno ad un asse passante per un punto dato, riflessioni attorno ad un piano e roto-riflessioni (combinazione di una rotazione e di una riflessione attorno ad un piano intersecante l'asse di rotazione). Tutte e tre queste operazioni di simmetria sono operazioni di simmetria puntuale.

Parlando in termini generali, **un'operazione di simmetria puntuale** è associata ad un movimento di un corpo che mantiene fisso almeno un punto e che porta il corpo a coincidere con se stesso. Equivalentemente, possiamo definire un'operazione di simmetria puntuale come una trasformazione R delle coordinate spaziali di un sistema che lascia invariate le coordinate di almeno un punto e l'hamiltoniana del sistema. Ossia una trasformazione che soddisfa la seguente condizione:

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = R\vec{r} \quad \exists' \quad H(\vec{r}') = H(R\vec{r}) = H(\vec{r}) \quad \text{e} \quad \exists \vec{r} = R\vec{r}$$

dove H è l'hamiltoniana del sistema. Pertanto, per un dato sistema, ossia fissato H , il gruppo di tutte le operazioni R che soddisfano la condizione precedente definisce il **gruppo di simmetria puntuale** del sistema.

Specificando queste definizioni per il sistema fisico che stiamo discutendo, ossia un cristallo, possiamo affermare che in generale esiste un certo numero di **operazioni di simmetria puntuale (rotazioni, riflessioni e roto-riflessioni) che trasformano la struttura cristallina in se stessa**. Notiamo che queste operazioni puntuali fanno riferimento a punti reticolari o a punti di speciale simmetria all'interno di una cella elementare (non a punti arbitrari!). Le operazioni di simmetria puntuali si aggiungono quindi a quelle di traslazione. L'insieme di tali operazioni costituisce il **gruppo di simmetria spaziale del cristallo** di cui l'insieme delle traslazioni costituisce un sottogruppo (più precisamente un sottogruppo invariante in quanto composto

da classi complete, dato che ogni traslazione costituisce una classe a se stante)¹.

Occorre tener conto che possono esistere anche operazioni di simmetria composte da un'operazione puntuale e da una traslazione frazionaria (successivamente si chiarirà il senso di questo termine) e che la cristallografia si occupa proprio della descrizione delle proprietà di simmetria dei cristalli.

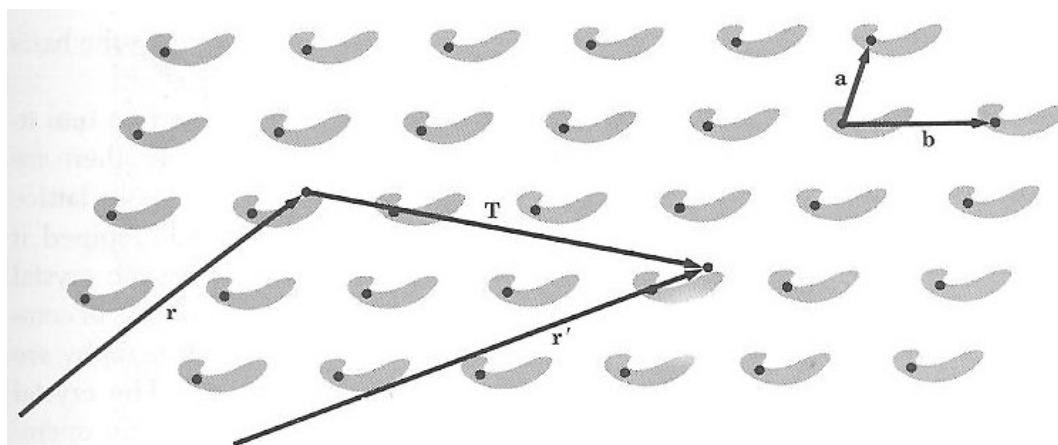


Figura 6 Porzione di un cristallo di un immaginario proteina molecola, in un mondo bidimensionale. (Abbiamo scelto una proteina molecola perché è improbabile che abbia una simmetria speciale di sua propria.) L'arrangiamento atomico nel cristallo appare esattamente lo stesso a un osservatore in r' che a un osservatore in r , purché il vettore T che collega r' e r possa essere espresso come un multiplo integrale dei vettori a e b . In questa illustrazione, $T = -a + 3b$. I vettori a e b sono vettori di traslazione primitivi del reticolo bidimensionale.

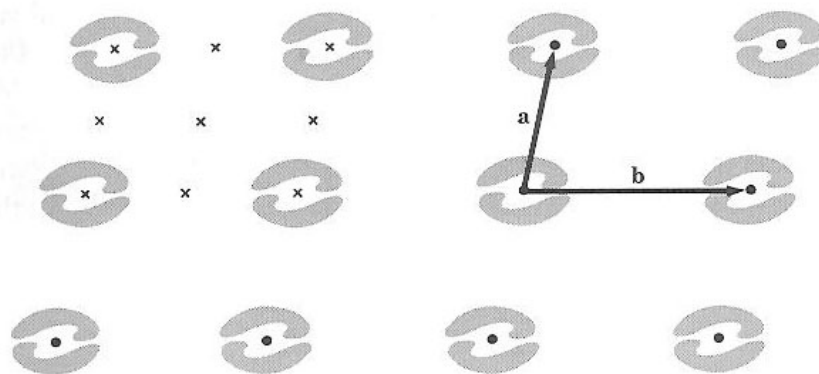


Figura 7: simile a Fig.6 ma con le molecole proteiche associate a coppie. I vettori di traslazione del cristallo sono a e b . Una rotazione di π radianti attorno a un punto marcato \times porterà il cristallo in se stesso. Questo avviene anche per punti equivalenti in altre celle, ma abbiamo marcato i punti \times solo all'interno di una cella.

¹ Chi non avesse familiarità con il concetto di gruppo e con nozioni di base di teoria dei gruppi, può fare riferimento al **cap. XII, Teoria della simmetria** del Landau-Lifchitz, *Meccanica Quantica*, reperibile in biblioteca.

Naturalmente non è detto che un cristallo possieda necessariamente delle operazioni di simmetria puntuale (diverse dall'operazione banale di rotazione di 360°). Le figure 6 e 7 illustrano qualitativamente la situazione per un cristallo molecolare (generalmente questo tipo di cristalli esibisce una bassa simmetria).

Notiamo inoltre che il **vincolo** imposto dalla proprietà fondamentale che caratterizza le strutture cristalline, ossia quella di **invarianza per traslazioni** reticolari, comporta delle **limitazioni ai possibili valori dell'angolo di rotazione**. In altri termini, le uniche operazioni puntuali di rotazione compatibili con un reticolo sono le operazioni C_n di rotazione attorno ad un dato asse di un angolo $\varphi = 2\pi/n$ con $n=1,2,3,4,6$ ossia deve essere $n < 7$ ed $n \neq 5$ (per una prova di queste affermazioni vedi Bassani-Grassano²). A secondo del valore di n parliamo dunque di assi di rotazione binari ($n=2$), assi ternari ($n=3$), assi quaternari ($n=4$), assi esari ($n=6$). D'altra parte possiamo costruire un cristallo con molecole che individualmente hanno un asse di rotazione quinquenario ma non dobbiamo pensare che anche il reticolo lo avrà. Figura 8 illustra quanto accade se si cerca di costruire un reticolo periodico 2D che abbia simmetria quinquenaria: i pentagoni non combaciano, in altri termini la simmetria pentagonale è incompatibile con la simmetria traslazionale.

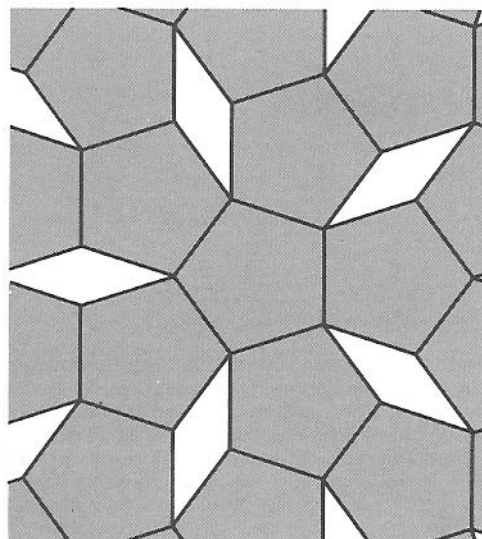


Figura 8

Sottolineiamo che l'operazione di inversione I che trasforma:

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$$

è generata da un'operazione C_2 di rotazione attorno ad un asse binario, seguita da una riflessione σ_h in un piano perpendicolare a tale asse:

$$I \equiv S_2 = C_2\sigma_h$$

D'altra parte: $I\sigma_h = C_2$ e $IC_2 = \sigma_h$. In altri termini, un asse di rotazione binario, un piano di riflessione perpendicolare all'asse ed un centro di inversione sono tre elementi di simmetria interdipendenti, la presenza di 2 di essi implica il terzo.

E' importante notare la seguente proprietà. Quando all'interno di un dato gruppo puntuale di simmetria, esistono **due rotazioni di uno stesso angolo attorno ad assi diversi** ed esiste una terza operazione di simmetria che trasforma un'asse nell'altro, allora le due operazioni di rotazione appartengono alla stessa classe e si dicono **equivalenti**. Allo stesso modo si

² F. Bassani, U. M. Grassano, Fisica dello Stato Solido, Bollati Boringhieri, Torino, 2000.

dicono equivalenti due operazioni di simmetria per riflessione attorno a **piani collegati fra loro da un'operazione di simmetria** del gruppo.

Notiamo infine che per oggetto di estensione limitata (non invariante per traslazioni, come ad esempio una molecola) esistono in tutto **14 tipi di gruppi puntuali finiti**³ (ossia composti da un numero finito di elementi). Tenuto conto delle restrizioni imposte alle rotazioni dalla condizione di invarianza traslazionale, esistono solo **32 gruppi puntuali** che possono essere associati allo stato cristallino della materia. Complessivamente sono possibili solo **230 gruppi spaziali** i quali, è conveniente raggruppare in famiglie, come vedremo nei due paragrafi successivi, che rispettivamente considerano cristalli bidimensionali e tridimensionali.

4.3.1 RETICOLI DI BRAVAIS BIDIMENSIONALI

Vi è un numero infinito di reticoli bidimensionali, infatti non esiste alcuna restrizione naturale sulle lunghezze dei vettori di traslazione del reticolo \vec{a} , \vec{b} o sui valori dell'angolo compreso fra di essi.

Il caso più generale è quindi quello del cosiddetto reticolo obliquo con \vec{a} , \vec{b} arbitrari. Esso è caratterizzato dalla simmetria più bassa: il gruppo puntuale contiene solo E e C_2 .

La richiesta di un asse di simmetria ternario o quaternario o esario e/o di piani di riflessione, comporta delle restrizioni ai vettori \vec{a} , \vec{b} . Esistono quattro restrizioni distinte, ognuna porta ad un tipo di reticolo. Complessivamente si ottengono **cinque tipi di reticolo**. Ogni tipo di reticolo definisce un cosiddetto **reticolo di Bravais**. Tutti i reticoli di un dato tipo hanno in comune alcune operazioni di simmetria puntuale. In altri termini, ad **ogni reticolo di Bravais corrispondono uno o più gruppi puntuali che però ammettono tutti un sottogruppo in comune**.

I cinque reticoli di Bravais bidimensionali sono riassunti in tabella 1 ed illustrati in Fig. 9.

Tabella 1 I cinque tipi di reticolo bidimensionali
(La notazione mm significa che sono presenti due linee speculari)

Reticolo	Cella unitaria convenzionale	Assi della cella unitaria convenzionale	Simmetria del gruppo puntuale del reticolo rispetto ai punti reticolari
Obliquo	Parallelogramma	$a \neq b, \varphi \neq 90^\circ$	2
Quadrato	Quadrato	$a = b, \varphi = 90^\circ$	4mm
Esagonale	Rombo 60°	$a = b, \varphi = 120^\circ$	6mm
Rettangolare primitivo	Rettangolo	$a \neq b, \varphi = 90^\circ$	2mm
Rettangolare centrato	Rettangolo	$a \neq b, \varphi = 90^\circ$	2mm

³ L'elenco e la descrizione dei quattordici tipi di gruppi puntuali finiti sono riportati sul cap. XII del Landau-Lifchitz, citato nella nota 1.

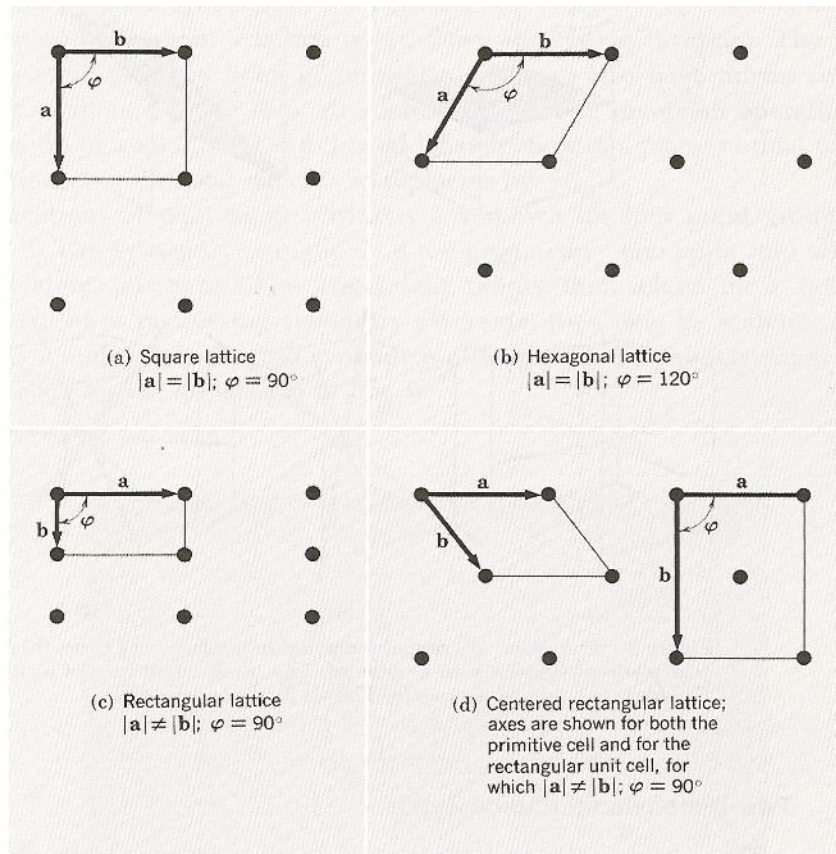


Figura 9
I cinque reticoli di Bravais bidimensionali

4.3.2 RETICOLI DI BRAVAIS TRIDIMENSIONALI

In tre dimensioni il discorso è simile: il numero di reticoli è infinito dato che i moduli dei vettori $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ possono assumere valori arbitrari, come pure arbitrari possono essere i valori degli angoli fra di essi. Anche in questo caso è conveniente raggruppare i reticoli in base ai loro gruppi puntuali, ossia in base alle operazioni di simmetria puntuale che li caratterizzano.

E' possibile dimostrare che esistono 14 tipi di reticoli tridimensionali ossia **14 reticoli di Bravais tridimensionali**. Questi 14 tipi di reticolo sono a loro volta ripartiti in **7 sistemi cristallografici** o famiglie cristallografiche in base alla forma della cella elementare. I sette sistemi cristallografici 3D sono: **triclino, monoclino, ortorombico, tetragonale, cubico, trigonale ed esagonale**.

Con riferimento alla Fig. 10, che mostra le definizioni degli angoli α, β e γ , i quattordici tipi di reticolo sono riassunti in Tab. 2 e illustrati in Fig. 11. Le 14 celle unitarie convenzionali riportate in Fig. 11 non sono tutte primitive. Infatti, talvolta una cella non primitiva ha connessioni più ovvie con gli elementi di simmetria puntuale di quanto non ne abbia la cella primitiva.

Tabella 2 The 14 Lattice Types in Three Dimensions

System	Number of Lattices	Lattice Symbols	Restrictions on Conventional Cell Axes and Angles
Triclinic	1	<i>P</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinic	2	<i>P, C</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Orthorhombic	4	<i>P, C, I, F</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	<i>P, I</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cubic	3	<i>P</i> or sc <i>I</i> or bcc <i>F</i> or fcc	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	<i>R</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	<i>P</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

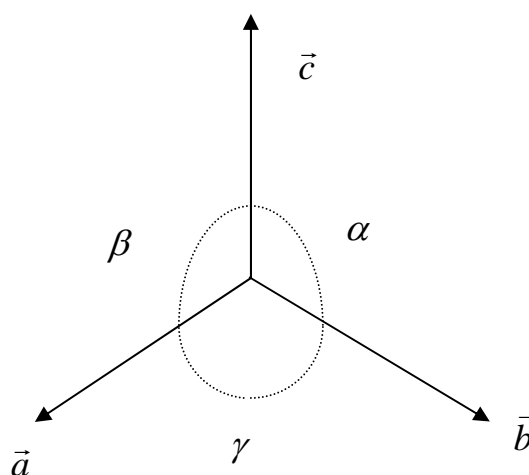
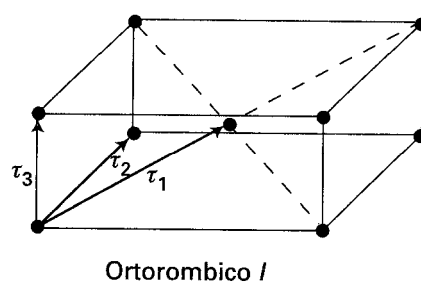
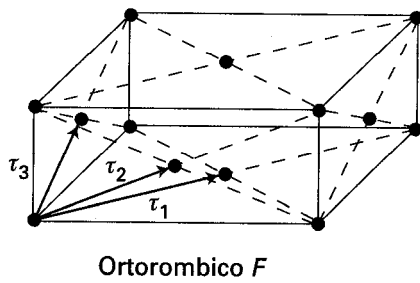
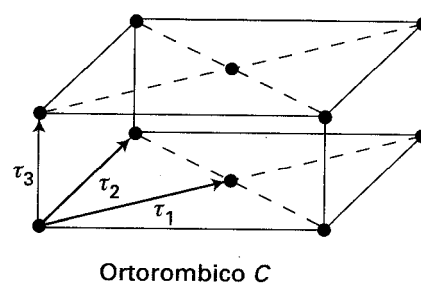
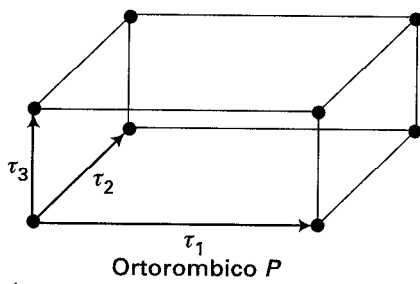
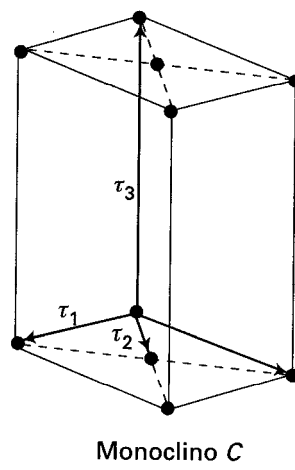
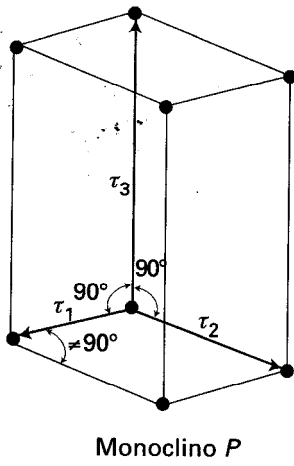
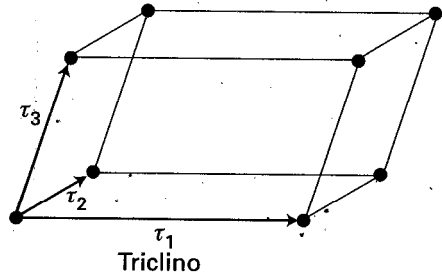
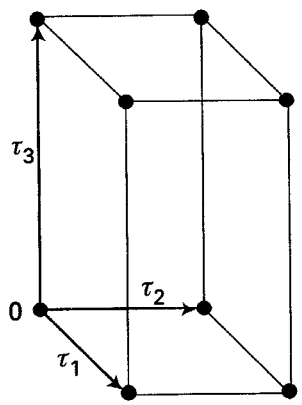


Figura 10

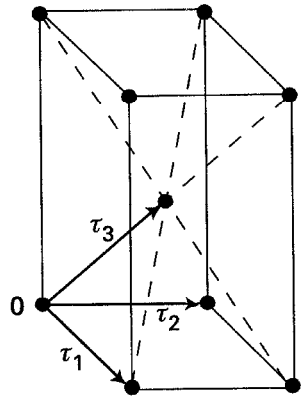
Assi cristallini ed angoli fra essi compresi

FIG: 11 Reticoli di Bravais in 3D (anche pagina successiva)
 da F. Bassani, U. M. Grassano, Fisica dello Stato Solido, Bollati Boringhieri, Torino, 2000.

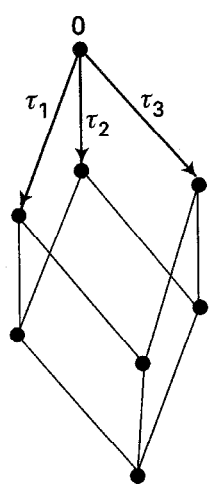




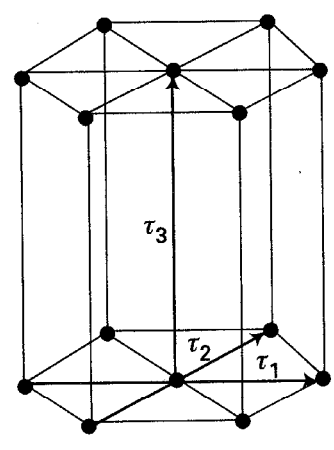
Tetragonale P



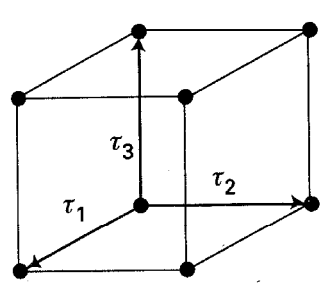
Tetragonale I



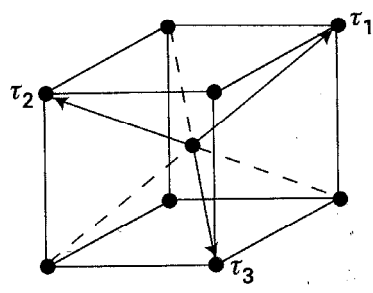
Trigonale



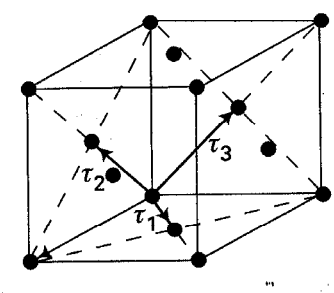
Esagonale



Cubico P



Cubico I



Cubico F

Reticoli elementari di Bravais divisi secondo i sistemi, con indicazione dei vettori della cella elementare e del gruppo oloedrico.

1. Nel **sistema triclino** esiste un unico tipo di reticolo, con cella unitaria primitiva (P) i cui lati a, b, c hanno lunghezza diversa e formano angoli tutti diversi.

2. Nel **sistema monoclinico** ci sono due tipi di reticolo: uno con cella unitaria primitiva (P) e l'altro con cella non primitiva ed a base centrata (C), ossia con punti reticolari ai centri delle due facce perpendicolari all'asse c .

3. Nel **sistema ortorombico** ci sono quattro tipi di reticolo: con cella primitiva (P), a base centrata (C), a corpo centrato (I), ossia con un punto reticolare al centro della cella, ed infine a facce centrate (F). Le celle a corpo centrate ed a facce centrate sono anche indicate come bc (body centered) e fc (face centered) rispettivamente.

4. Nel **sistema tetragonale** ci sono due tipi di reticolo: per entrambi la cella unitaria convenzionale è un prisma retto a base quadrata. In un tipo di reticolo la cella è primitiva (P), nell'altro a corpo centrato (I o bc).

5. Nel **sistema cubico** vi sono tre tipi di reticolo: il reticolo cubico semplice con cella primitiva (P), quello a corpo centrato (I) e quello a facce centrate (F). In ogni caso la cella unitaria convenzionale è un cubo. Questi tre tipi di reticoli sono più comunemente indicati come sc (simple cubic), bcc (body centered cubic) e fcc (face centered cubic).

6. Nel **sistema trigonale** esiste un unico tipo di reticolo (P), la cella unitaria convenzionale è anche primitiva ed è un romboedro.

7. Infine, anche nel **sistema esagonale** esiste un unico tipo di reticolo (P). La cella unitaria convenzionale è primitiva ed è un prisma retto avente per base un rombo con angoli di 60° e 120° (vedi Fig. 15)

Prima di passare oltre è bene spendere qualche parola in più sul **sistema cubico**, visto che riguarda una classe molto ampia ed importante di materiali. Una cella unitaria primitiva del reticolo cubico a corpo centrato è mostrata in Fig. 12; i vettori di traslazione primitiva sono mostrati in Fig. 13. I vettori di traslazione primitiva del reticolo cubico a facce centrate sono invece mostrati in Fig. 14. Le celle primitive contengono un punto reticolare (per definizione), ma le celle unitarie cubiche convenzionali contengono due punti reticolari nel caso bcc e 4 punti reticolari in quello fcc. Le caratteristiche dei tre reticoli cubici sono riassunti in Tabella 3.

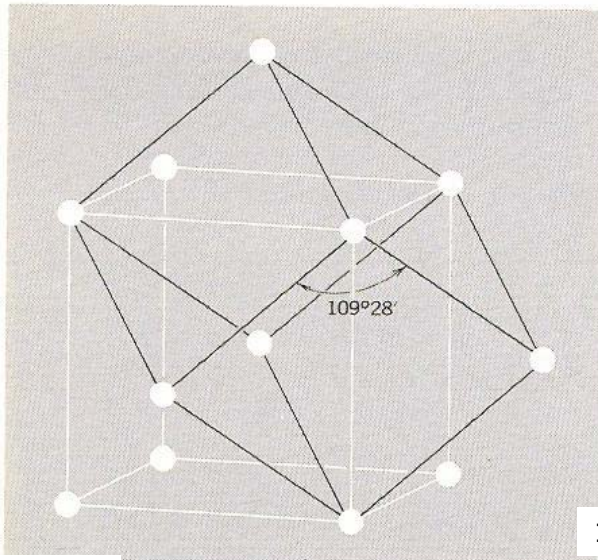


Figure 12 Body-centered cubic lattice, showing a primitive cell. The primitive cell shown is a rhombohedron of edge $\frac{1}{2}\sqrt{3}a$, and the angle between adjacent edges is $109^{\circ}28'$.

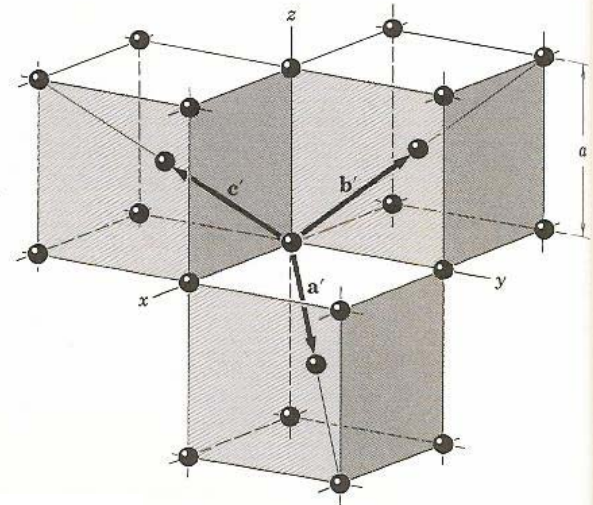


Figure 13 Primitive translation vectors of the body-centered cubic lattice; these vectors connect the lattice point at the origin to lattice points at the body centers. The primitive cell is obtained on completing the rhombohedron. In terms of the cube edge a the primitive translation vectors are

$$a' = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}); \quad b' = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z});$$

$$c' = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}).$$

Tabella 3

Characteristics of Cubic Lattices^a

	Simple	Body-Centered	Face-Centered
Volume, conventional cell	a^3	a^3	a^3
Lattice points per cell	1	2	4
Volume, primitive cell	a^3	$\frac{1}{2}a^3$	$\frac{1}{4}a^3$
Lattice points per unit volume	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Number of nearest neighbors	6	8	12
Nearest-neighbor distance	a	$3^{1/2}a/2 = 0.866a$	$a/2^{1/2} = 0.707a$
Number of second neighbors	12	6	6
Second neighbor distance	$2^{1/2}a$	a	a
Packing fraction ^b	$\frac{1}{6}\pi$ = 0.524	$\frac{1}{8}\pi\sqrt{3}$ = 0.680	$\frac{1}{4}\pi\sqrt{2}$ 0.740

^a The packing fraction is the maximum proportion of the available volume that can be filled hard spheres.

^b Tables of numbers of neighbors and distances in sc, bcc, fcc, hcp, and diamond structures are given on pp. 1037-1039 of J. Hirschfelder, C. F. Curtis and R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, Wiley 1964.

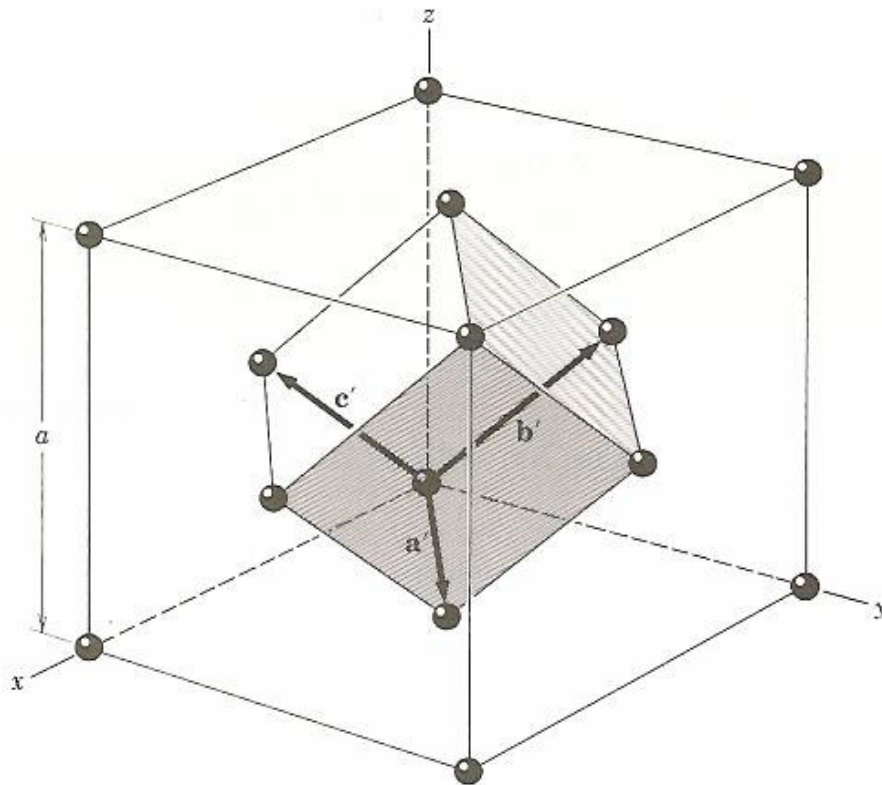


Figura 14 The rhombohedral primitive cell of the face-centered cubic crystal. The primitive translation vectors a' , b' , c' connect the lattice point at the origin with lattice points at the face centers. As drawn, the primitive vectors are:

$$a' = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y}) ; \quad b' = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z}) ; \quad c' = \frac{a}{2} (\hat{z} + \hat{x}) .$$

The angles between the axes are 60° .

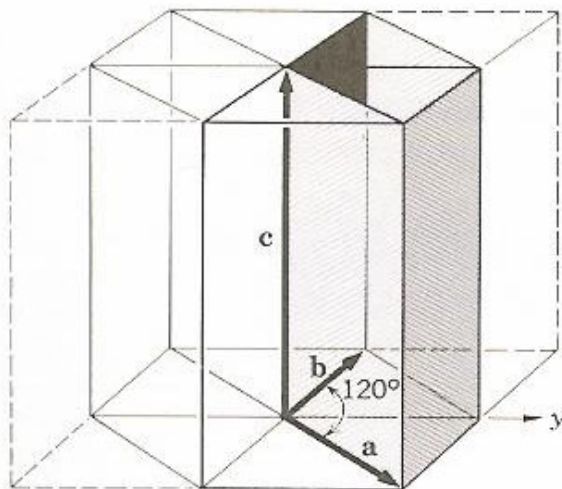


Figura 15 Relation of the primitive cell in the hexagonal system (heavy lines) to a prism of hexagonal symmetry. Here $a = b \neq c$. See Fig. 26.

4.4 INDICI DEI PIANI RETICOLARI E DELLE DIREZIONI

Come è noto, un piano è univocamente determinato da tre punti qualsiasi non allineati appartenenti ad esso. In un cristallo è conveniente scegliere i tre punti come appartenenti ai tre assi cristallografici, in questo modo un piano del reticolo cristallino (ossia un piano contenente siti reticolari) è individuato dalle posizioni di questi tre punti lungo gli assi cristallografici, ossia dalle intercette del piano con gli assi cristallografici espresse in unità delle tre costanti reticolari a , b , c .

Se per esempio il piano intercetta gli assi individuati da $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ a partire da un'origine fissata nei 3 punti $(3,0,0)$, $(0,2,0)$ e $(0,0,2)$, come mostrato in Fig. 16, il piano può essere individuato dalla terna di numeri $(3,2,2)$.

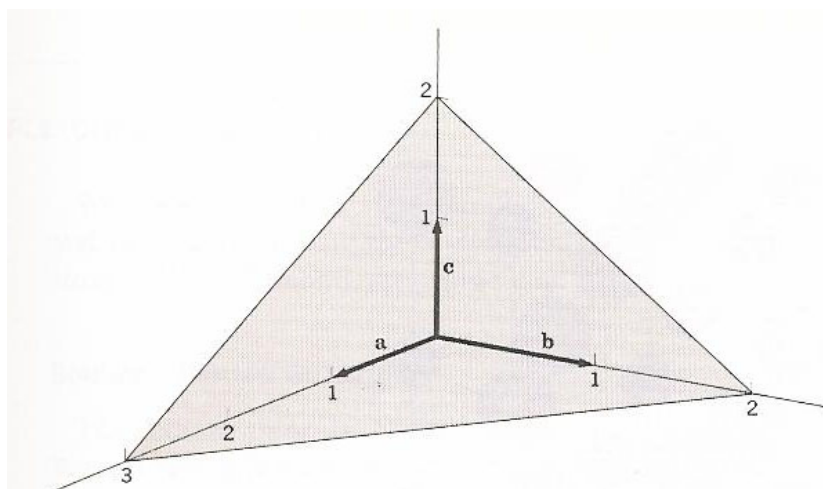


Figura 16 This plane intercepts the a , b , c axes at $3a$, $2b$, $2c$. The reciprocals of these numbers are $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$. The smallest three integers having the same ratio are 2, 3, 3, and thus the indices of the plane are (233) .

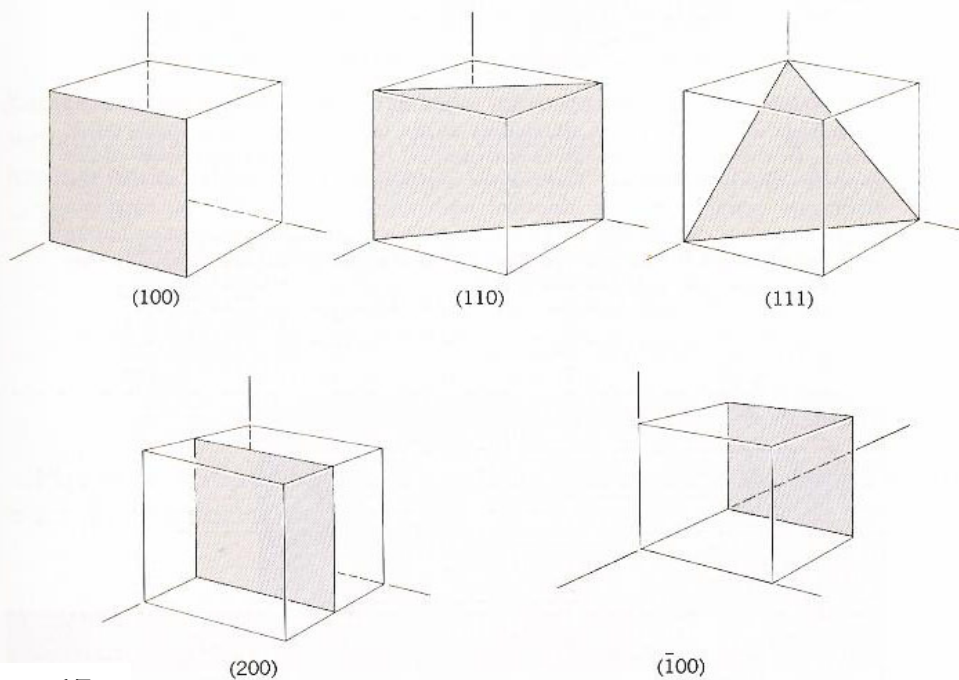


Figura 17 Indices of some important planes in a cubic crystal. The plane $(2\bar{0}0)$ is parallel to (100) and to $(\bar{1}00)$.

. Tuttavia è più conveniente specificare l'orientamento di un piano mediante i cosiddetti **indici di Miller**, determinati come specificato di seguito:

1. Determinare le tre intercette, p, q, r , del piano con gli assi individuati da $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ esprimendole in unità delle tre costanti reticolari a, b, c , con $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vettori primitivi o meno. Nell'esempio precedente $(p, q, r) = (3, 2, 2)$.

2. Considerare i tre interi più piccoli nello stesso rapporto fra loro degli inversi di p, q, r . Questi numeri sono detti indici di Miller e sono di solito indicati in parentesi: (h, k, l) . Nell'esempio precedente $(h, k, l) = (2, 3, 3)$.

Gli indici di Miller di alcuni piani importanti in un cristallo cubico sono illustrati in Fig. 17

E' importante notare che gli indici (h, k, l) possono denotare sia un singolo piano sia un gruppo di piani paralleli. Se un piano taglia un asse dalla parte negativa rispetto all'origine, l'indice corrispondente è negativo ed è indicato ponendo il segno meno sopra l'indice stesso. Se invece un piano è parallelo ad un asse cristallografico allora la corrispondente intercetta tende ad infinito e l'indice di Miller che gli corrisponde è zero. Pertanto le facce del cubo in un cristallo cubico sono: $(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$. Piani fra di loro equivalenti per simmetria (in quanto collegati da operazioni del gruppo puntuale) si denotano fra parentesi graffe che racchiudono gli indici di Miller: quindi nel caso di un cristallo cubico $\{100\}$ indica globalmente le sei facce prima elencate. Spesso, per brevità, si parla di facce 100 intendendo appunto l'insieme delle facce $\{100\}$.

Gli **indici di una direzione** in un cristallo sono espressi come l'insieme degli interi più piccoli nello stesso rapporto delle componenti di un vettore nella direzione considerata, riferite agli assi cristallografici. Questi indici sono scritti fra parentesi quadre: $[h, k, l]$. In un cristallo cubico l'asse x è la direzione $[100]$, l'asse $-y$ è la direzione $[0\bar{1}0]$, etc. Spesso si parla di direzione $[h, k, l]$ e direzioni equivalenti per simmetria, o brevemente, di direzioni $[h, k, l]$. Nei cristalli cubici, ma solo in essi, la direzione $[h, k, l]$ è perpendicolare al piano con gli stessi indici (h, k, l) .

Notiamo infine che posizioni all'interno di una cella unitaria sono specificate per mezzo delle cosiddette **coordinate frazionarie** u, v, w espresse come frazioni delle lunghezze assiali, a, b, c e facenti riferimento alle direzioni dei tre vettori $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ e ad un'origine posta in un vertice della cella unitaria o in un altro punto conveniente al suo interno. Notiamo che esse sono necessarie sia quando si adotta una **cella non primitiva** che quando, anche in riferimento ad una cella primitiva, la **base è composta da più atomi** e quindi occorre precisare le posizioni atomiche entro la cella.

Nel qual caso le coordinate frazionarie sono anche dette **coordinate atomiche**. A titolo di esempio illustrativo si consideri figura 18.

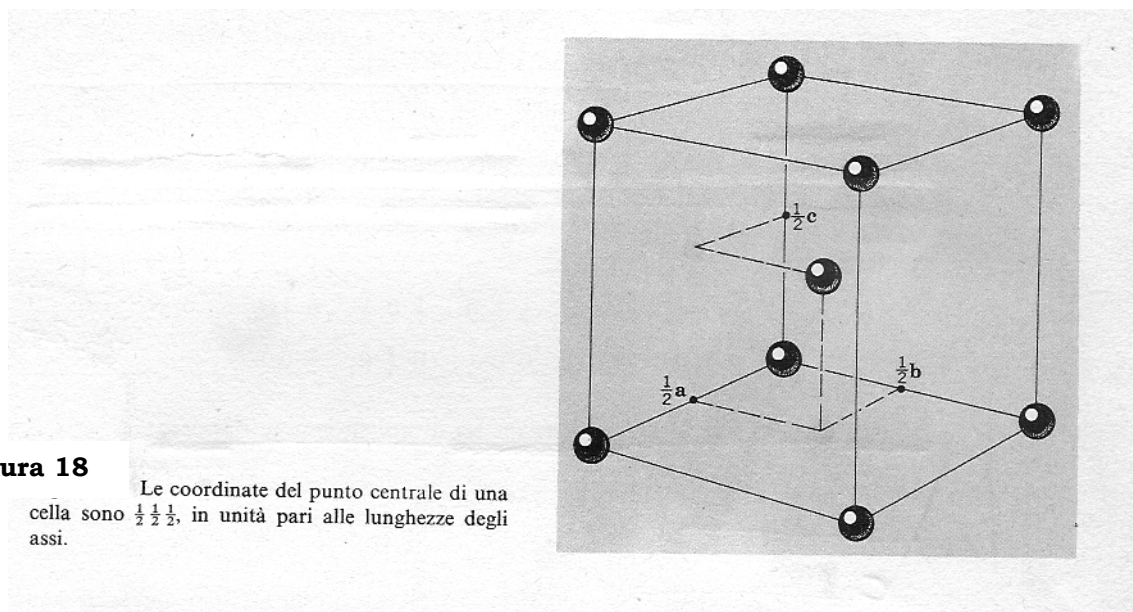


Figura 18 Le coordinate del punto centrale di una cella sono $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, in unità pari alle lunghezze degli assi.

4.5 ESEMPI DI STRUTTURE CRISTALLINE

Discutiamo brevemente un numero limitato di strutture cristalline semplici di interesse generale, come quelle del cloruro di sodio, del cloruro di cesio, del diamante, della zincoblenda (solfuro di zinco cubico) e della grafite. Queste strutture sono di interesse perché prototipo di svariati cristalli di notevole importanza tecnologica.

La struttura del **crystallo di cloruro di sodio, NaCl**, è mostrata nelle figure 19 e 20. Il reticolo di Bravais è cubico a facce centrate; la base è composta da due atomi: uno di sodio ed uno di cloro, separati da metà della diagonale principale di un cubo unitario. Dato che in una cella unitaria convenzionale fcc ci sono quattro punti reticolari, tale cella contiene 8 atomi (4 di cloro e 4 di sodio). Ciascun atomo possiede sei primi vicini di specie chimica diversa. Questa struttura può quindi essere vista come un reticolo sc le cui posizioni sono alternativamente occupate da ioni Cl^- e ioni Na^+ oppure come due reticoli fcc, uno composto di soli atomi di cloro e l'altro di soli atomi di sodio, che si interpenetrano (vedi Fig. 20). Cristalli più rappresentativi che hanno la struttura di NaCl sono riportati in tabella 4.

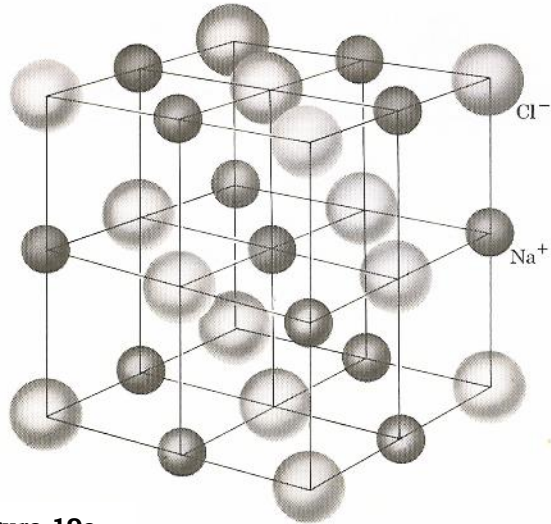


Figura 19a

We may construct the sodium chloride crystal structure by arranging Na^+ and Cl^- ions alternately at the lattice points of a simple cubic lattice. In the crystal each ion is surrounded by six nearest neighbors of the opposite charge. The Na^+ ion carries a single positive charge, so that the electronic configuration is identical with neon, and the Cl^- ion carries a single negative charge and is in the argon configuration. The space lattice is fcc, and the basis has one Cl^- ion at 000 and one Na^+ ion at $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. The figure shows one conventional cubic cell.

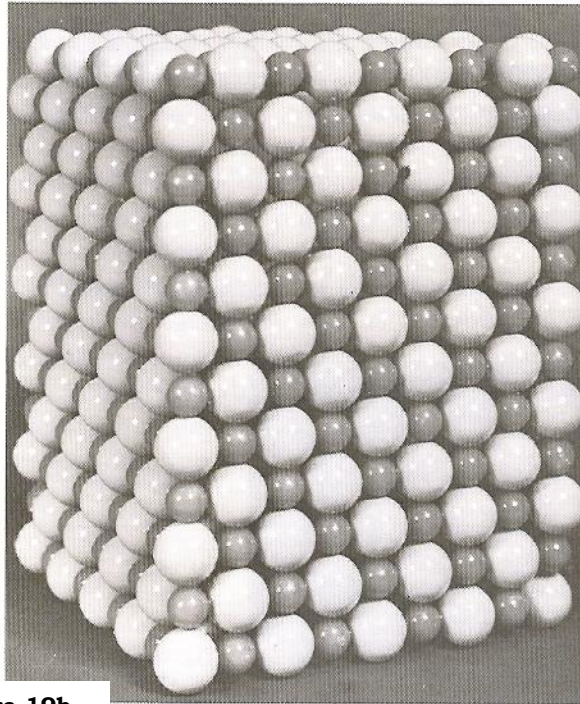
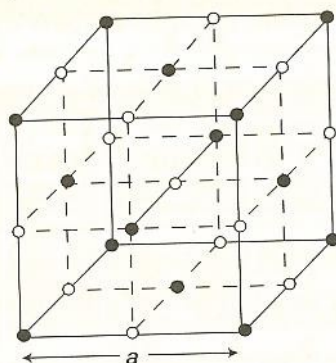


Figura 19b

Model of sodium chloride. The sodium ions are smaller than the chlorine ions. (Courtesy of A. N. Holden and P. Singer, from *Crystals and crystal growing*.)

**Figura 20**

Struttura cristallina del NaCl. Il reticolo di traslazione è Cubico F.

Tabella 4

Principali cristalli con la struttura NaCl.

Cristallo	a (in Å)	Cristallo	a (in Å)
LiH	4.085	NaH	4.88
LiF	4.027	NaF	4.620
LiCl	5.120	NaCl	5.63
LiBr	5.501	NaBr	5.973
LiI	6.000	NaI	6.473
KH	5.70	RbH	6.037
KF	5.347	RbF	5.64
KCl	6.293	RbCl	6.58
KBr	6.60	RbBr	6.85
KI	7.065	RbI	7.342
AgF	4.92	MnO	4.445
AgCl	5.547	FeO	4.31
AgBr	5.775	NiO	4.168
MgO	4.211	TiO	4.177
CaO	4.81	MnS	5.224
CdO	4.695	MnSe	5.448

La struttura del **cloruro di cesio, CsCl**, è mostrata in Fig. 21. Il reticolo è cubico semplice: vi è quindi un punto reticolare per cella unitaria. La base è composta da due di atomi di specie chimica diversa: uno di cesio ed uno di cloro, traslati l'uno rispetto all'altro di metà diagonale principale del cubo. Quindi ciascun atomo è al centro di un cubo ai cui vertici ci sono atomi di specie chimica diversa (Fig. 21). Una lista di cristalli con la stessa struttura del CsCl è riportata in Tab.5

Crystal	a	Crystal	a
CsCl	4.11 Å	CuZn (β -brass)	2.94 Å
TlBr	3.97	AgMg	3.28
TlI	4.20	LiHg	3.29
NH ₄ Cl	3.87	AlNi	2.88
CuPd	2.99	BeCu	2.70

Tabella 5

Cristalli con la struttura del CsCl. β -brass indica la fase β , ossia cubica, dell'ottone.

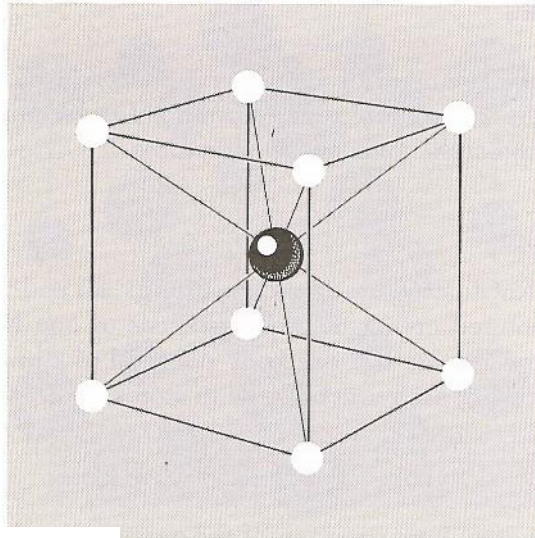


Figura 21 The cesium chloride crystal structure. The space lattice is simple cubic, and the basis has one Cs^+ ion at 000 and one Cl^- ion at $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

La struttura cristallina del **diamante** è costituita da un reticolo cubico a facce centrate cui è associata una base composta di due atomi di carbonio, traslati uno rispetto all'altro di un quarto della diagonale principale del cubo (Figure 22 e 23). Pertanto, ponendo l'origine del sistema di riferimento su un punto reticolare, la posizione dei due atomi di base è espressa dalle coordinate: $(0,0,0)$ e $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$. Essendo il reticolo fcc, la cella unitaria convenzionale (un cubo di lato a) contiene quattro punti reticolari, quindi quattro basi, ossia 8 atomi di carbonio.

In questa struttura, ogni atomo si trova al centro di un tetraedro i cui quattro vertici sono occupati dagli atomi primi vicini (atomi alla minima distanza). Pertanto, ciascun atomo di carbonio ha quattro legami equivalenti con altri atomi di carbonio. Il legame prevalente in questo tipo di solido è quello covalente. Questo tipo di legame è ben descritto dal cosiddetto metodo "tight binding" che rappresenta una generalizzazione nel caso dei cristalli del metodo LCAO utilizzato nello studio delle molecole. In particolare, riprendendo alcune considerazioni sviluppate discutendo la molecola di metano CH_4 , vale la pena di notare che gli stati degli elettroni di valenza in questo cristallo (ed in quelli con struttura simile, come silicio, germanio e stagno grigio) sono abbastanza ben descritti (almeno in prima approssimazione) da una combinazione lineare di orbitali atomici ibridi sp^3 centrati su ognuno dei due atomi di carbonio costituenti la base. La costante reticolare di diamante, silicio, germanio e stagno grigio rispettivamente vale: $a=3.56, 5.43, 5.65$ e 6.46 \AA

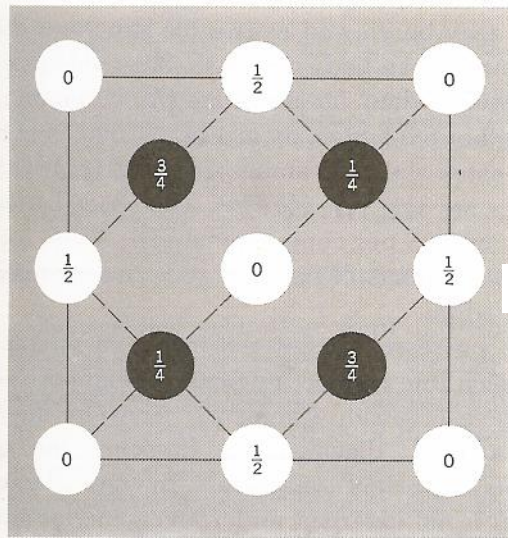


Figura 22 Atomic positions in the cubic cell of the diamond structure projected on a cube face; fractions denote height above the base in units of a cube edge. The points at 0 and $\frac{1}{2}$ are on the fcc lattice; those at $\frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$ are on a similar lattice displaced along the body diagonal by one-fourth of its length. With a fcc space lattice, the basis consists of two identical atoms at $000; \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$.

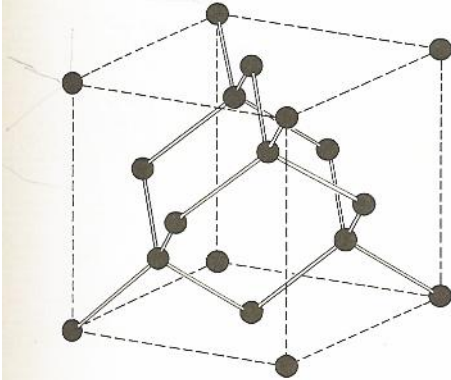


Figura 23 Crystal structure of diamond, showing the tetrahedral bond arrangement.

*The conventional unit cube contains eight atoms. There is no way of choosing a primitive cell such that the basis of diamond contains only one atom.

La struttura cristallina del solfuro di zinco cubico, nota come **zincoblenda**, è simile a quella del diamante a parte il fatto che la base è composta da due atomi di specie chimica diversa. Il reticolo è fcc e la cella cubica contiene quindi 8 atomi: 4 di zolfo e quattro di zinco. La struttura di questo cristallo è schematizzata in figura 24.

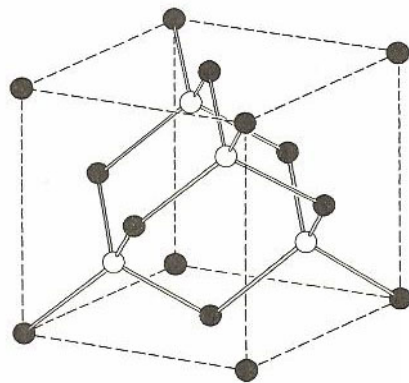


Figura 24 Crystal structure of cubic zinc sul-

Tabella 6 Examples of the cubic zinc sulfide structure are

Crystal	a	Crystal	a
CuF	4.26 Å	CdS	5.82 Å
CuCl	5.41	InAs	6.04
AgI	6.47	InSb	6.46
ZnS	5.41	SiC	4.35
ZnSe	5.65	AlP	5.42

Grafite: vedi G. Grosso, G. Pastori Parravicini, Solid State Physics, Academic Press, Cambridge, 2000, p. 43-44

4.6 DIFETTI RETICOLARI

Quanto finora detto in merito alla proprietà di invarianza per traslazioni reticolari si applica a cristalli ideali, ossia a cristalli idealmente perfetti. In realtà in natura non esistono cristalli perfetti, ne è possibile crearne. In ogni cristallo è inevitabilmente presente una certa quantità di difetti, di vario tipo.

La concentrazione ed il tipo di difetti presenti dipendono da:

1) le condizioni in cui si è formato il cristallo (come accennato nel primo paragrafo di questo capitolo).

2) le condizioni esterne cui è sottoposto: ossia la temperatura a cui si trova, la pressione cui è sottoposto, le altre sostanze con cui è a contatto, siano essi gas, liquidi o altri solidi, cristallini o meno.

Non rientra negli scopi di questo corso approfondire questo argomento. Qui ci limitiamo solo a definire brevemente i principali tipi di difetti e ad accennare alcuni concetti essenziali relativi alla diffusione dei difetti all'interno di un solido. Cominciamo introducendo una distinzione fondamentale, quella fra difetti puntuali e difetti estesi.

Per **difetti puntuali**, intendiamo quei difetti che coinvolgono uno o più atomi, ma comunque pochi, e che sono localizzati intorno ad una data

posizione. Questo non significa che non possano spostarsi all'interno del cristallo, ma solo che la perturbazione dell'ordine periodico associata a questo tipo di difetti è sostanzialmente localizzata su distanze dell'ordine del passo reticolare. La posizione attorno alla quale è localizzato il difetto può cambiare e questo processo di migrazione (o diffusione) avviene con probabilità crescente al crescere della temperatura.

I più semplici tipi di difetti puntuali sono i seguenti.

a) **vacanza** (o difetto di Shottky): questo difetto consiste nella mancanza di un atomo da una posizione della struttura cristallina.

b) **impurezza sostituzionale**: una posizione atomica della struttura cristallina è occupata da un atomo di specie chimica diversa. Un esempio importante di questo tipo di difetti è dato da atomi di boro o arsenico presenti (artificialmente introdotti) in posizione sostituzionale all'interno di cristalli di silicio e germanio e che sono alla base del cosiddetto "drogaggio" dei semiconduttori.

c) **impurezza interstiziale**: un atomo di specie chimica diversa da quella costituente il cristallo viene a trovarsi nella regione "interstiziale" ossia nella regione normalmente non occupata dagli atomi del cristallo.

d) **auto-interstiziale**: in questo caso è un atomo della stessa specie chimica a trovarsi nella regione "interstiziale".

Naturalmente esistono svariate combinazioni di questi tipi di difetti che abbiamo appena elencato e che danno origine a situazioni più complicate.

Per quanto riguarda i **difetti estesi**, diciamo solo che possono essere di **tipo lineare, planare o volumetrico**. Nel caso di difetto lineare, esso coinvolge una fila di atomi, per esempio mancanti. Nel caso planare, il difetto coinvolge un piano o una porzione di esso. In questi casi si parla di **dislocazioni**. I difetti volumetrici coinvolgono una regione abbastanza estesa del cristallo, un esempio sono i cosiddetti **voids**, veri e propri buchi (agglomerati di vacanze) all'interno del cristallo.

Diffusione di difetti puntuali: vedi appunti a lezione o C. Kittel, Introduzione alla Fisica dello Stato Solido, 8° edizione, Casa Ed. Ambrosiana, Milano, 2008, pp. 588-591