



Fisica dello Stato Solido

Lezione n.1 Strutture Cristalline

Mara Bruzzi

Corso di Laurea Specialistica
Ingegneria Elettronica
a.a.07-08

Scaricabile al sito:

http://www.de.unifi.it/FISICA/Bruzzi/bruzzi_dida_fss.html

Pagina web del corso di Fisica dello stato solido
http://www.de.unifi.it/FISICA/Bruzzi/bruzzi_dida_fss.html

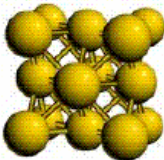


Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria

Elettronica

Corso di Fisica dello Stato Solido
Mara Bruzzi

Si raccomanda di
scaricare
le trasparenze (pdf) della
lezione il giorno prima in
modo da averle
sottomano durante
la lezione.

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|  | <h1>Download</h1> | | | | | | | | | | | | | | |
| Lezioni a.a. 05-06 | <table><tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td></tr><tr><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>11</td><td>12</td><td>13</td><td>14</td></tr></table> | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | | | | | | | |
| 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | | | | | | | | | |
| Lezioni a.a. 06-07 | <table><tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td></tr><tr><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>11</td><td>12</td><td>13</td><td>14</td></tr></table> | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | | | | | | | |
| 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | | | | | | | | | |
| Lezioni a.a. 07-08 | <table><tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>11</td><td>12</td><td>13</td><td>14</td></tr></table> | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | | |

SOMMARIO

1. Strutture Cristalline

Reticolo di Bravais - Base – vettori primitivi – cella reticolare primitiva – cella unitaria – cella unitaria convenzionale – Esempi di celle primitive e non reticoli: cubico semplice – a corpo centrato – a facce centrate – esagonale semplice - numero di coordinazione – cella di Wigner Seitz

2. Classificazione dei reticoli cristallini

Operazioni di simmetria – I 14 reticoli di Bravais

3. Strutture Cristalline Compatte

Cubica a facce centrate - Esagonale compatta

4. Reticoli con base

Diamante – NaCl - CsCl

Strutture Cristalline

I materiali solidi possono presentare a livello atomico un'organizzazione spaziale **ORDINATA E PERIODICA** degli atomi o delle molecole che li compongono. Si parla allora di **struttura cristallina**. Si può immaginare essa sia ottenuta dalla ripetizione regolare nelle tre direzioni dello spazio di un'unità base detta **cella elementare**. I **cristalli** sono caratterizzati perciò da un ordine a lungo raggio. Vi sono anche materiali rigidi che possiedono una **struttura amorfa** poiché hanno un'organizzazione degli atomi o molecole tridimensionale **DISORDINATA** e possiedono quindi un ordine solamente a corto raggio.

Una stessa sostanza può esistere allo stato solido in una struttura cristallina o amorfa: l'organizzazione amorfa ha un contenuto energetico superiore alla corrispondente struttura ordinata e periodica e pertanto lo stato amorfo è uno stato metastabile, non di equilibrio come quello cristallino.

Nei materiali metallici e ceramici gli atomi o ioni tendono a sistemarsi in **strutture** ordinate **cristalline** corrispondenti ad una condizione di energia minima; i vetri inorganici e i polimeri sono amorfi ma alcuni polimeri possono realizzare al loro interno **strutture** ordinate **cristalline**.

Reticolo di Bravais

(da Auguste Bravais, che per primo li introdusse nel 1850)

Definiamo 3 vettori di traslazione fondamentali, \underline{a}_1 , \underline{a}_2 , \underline{a}_3 non complanari . La definizione di reticolo di Bravais può essere data in due modi tra loro equivalenti:

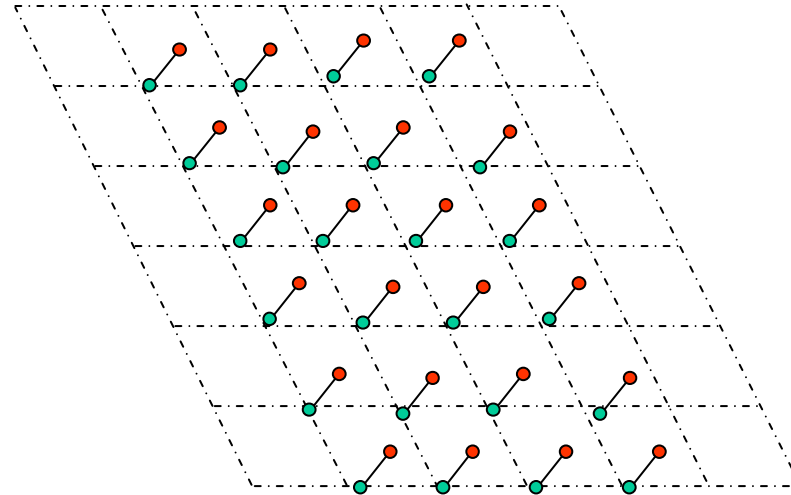
- (1) Arrangiamento infinito di punti discreti che appare esattamente lo stesso da qualsiasi punto del reticolo esso sia visto.**
- (2) Reticolo consistente di tutti i punti descritti dal vettore:**

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

con n_1 , n_2 , n_3 NUMERI INTERI ARBITRARI

Base

Ad una cella primitiva si può associare un gruppo di atomi, detto **base** : la base essa è ripetuta nello spazio per formare il cristallo.

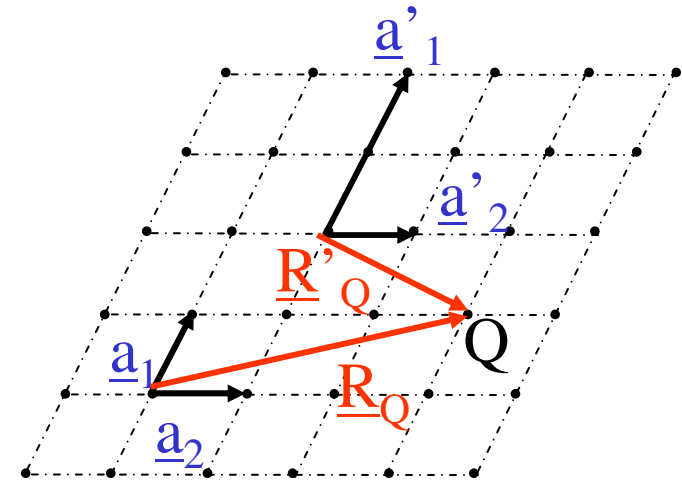
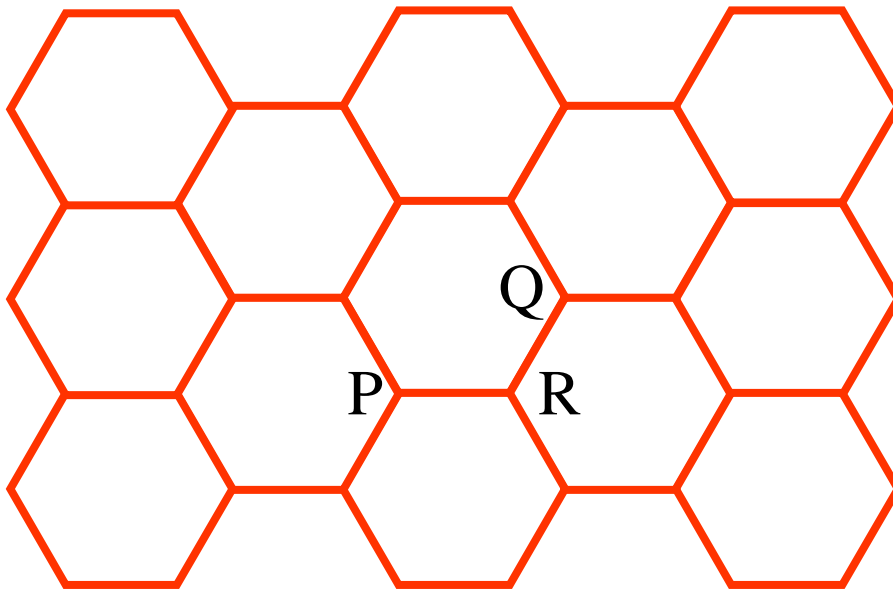


Vettori primitivi

Sono i tre vettori di traslazione fondamentali $\underline{\mathbf{a}}_1$, $\underline{\mathbf{a}}_2$, $\underline{\mathbf{a}}_3$ nel caso che la relazione: $\underline{\mathbf{R}} = n_1 \underline{\mathbf{a}}_1 + n_2 \underline{\mathbf{a}}_2 + n_3 \underline{\mathbf{a}}_3$ descriva TUTTI I PUNTI del reticolo mediante opportuna scelta degli interi n_1 , n_2 , n_3 .

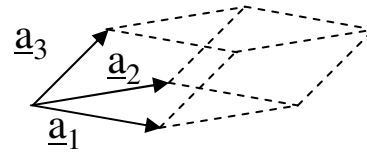
$\underline{a}_1, \underline{a}_2$ sono vettori primitivi mentre $\underline{a}'_1, \underline{a}'_2$ NO. Infatti se descrivo la posizione del punto Q con essi ottengo :

$$\underline{R}_Q = \underline{a}_1 + 3\underline{a}_2 \quad \text{e} \quad \underline{R}'_Q = -\frac{1}{2} \underline{a}'_1 + 2\underline{a}'_2$$



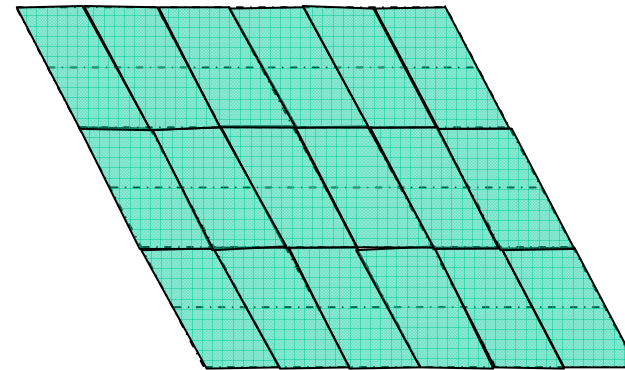
I vertici dell'honeycomb NON costituiscono reticolo di Bravais. La disposizione dei punti appare la stessa dai punti P e Q mentre da R la vista è ruotata di π .

Cella reticolare primitiva -
Parallelepipedo definito dai
vettori primitivi \underline{a}_1 , \underline{a}_2 , \underline{a}_3

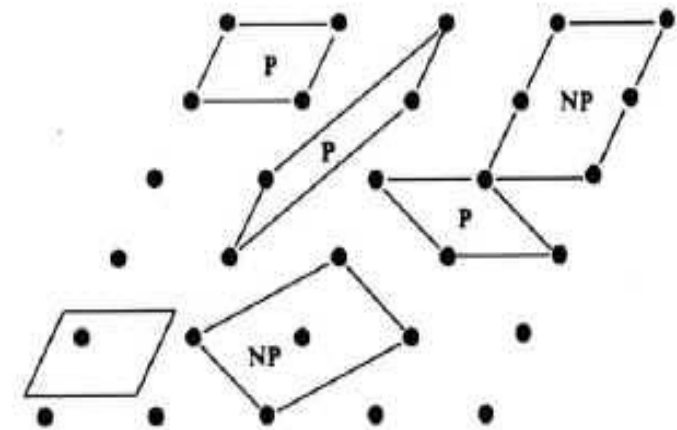


$$\text{Volume} = | \underline{a}_1 \times \underline{a}_2 \cdot \underline{a}_3 |$$

Cella unitaria - Volume di spazio che,
traslato opportunamente mediante
operazioni traslazionali, riempie tutto
lo spazio senza lasciare vuoti o
produrre sovrapposizioni



Cella primitiva unitaria – cella unitaria di
VOLUME MINIMO. Essa deve essere
traslata DI TUTTI I VETTORI del reticolo di
Bravais per riempire tutto lo spazio. Può
contenere un solo punto reticolare.

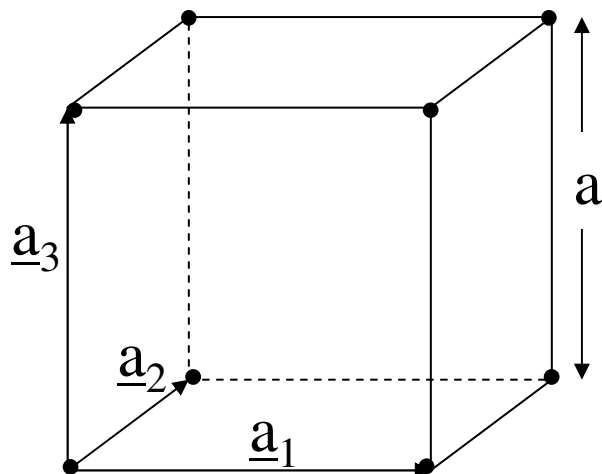


Cella unitaria convenzionale – cella unitaria che
MANTIENE LA SIMMETRIA DEL CRISTALLO.
In generale è più grande della cella primitiva.

P = primitive unit cell
NP = nonprimitive unit cell

Cella Primitiva del reticolo cubico semplice

(simple cube = sc)



$$\underline{a}_1 = a \underline{u}_x$$

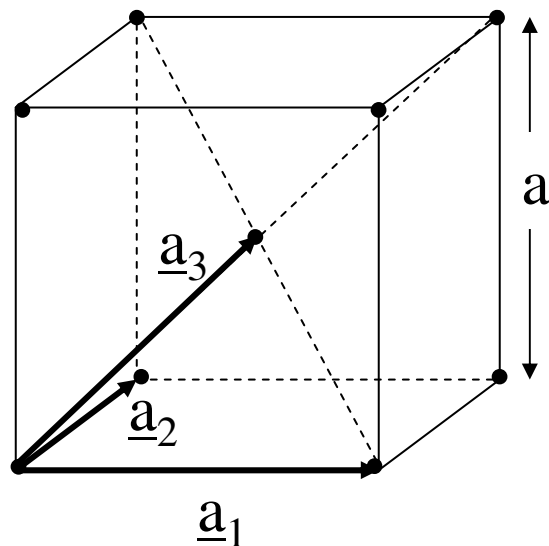
$$\underline{a}_2 = a \underline{u}_y$$

$$\underline{a}_3 = a \underline{u}_z$$

n. punti per cella = $8/8 = 1$

Cella Unitaria del reticolo cubico a corpo centrato

(body centered cube = bcc)



$$\underline{a}_1 = a \underline{u}_x$$

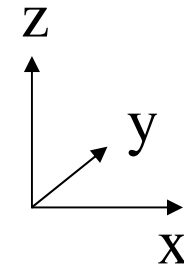
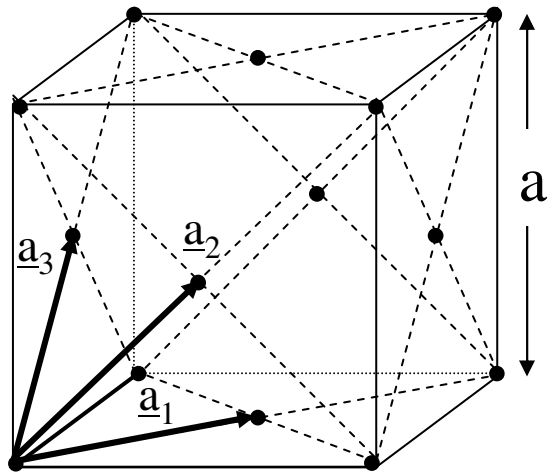
$$\underline{a}_2 = a \underline{u}_y$$

$$\underline{a}_3 = a/2 (\underline{u}_x + \underline{u}_y + \underline{u}_z)$$

n. punti per cella = $8/8 + 1 = 2$

Cella Unitaria del reticolo cubico a facce centrate

(face centered cube = fcc)



$$\underline{a}_1 = a/2 (\underline{u}_x + \underline{u}_y)$$

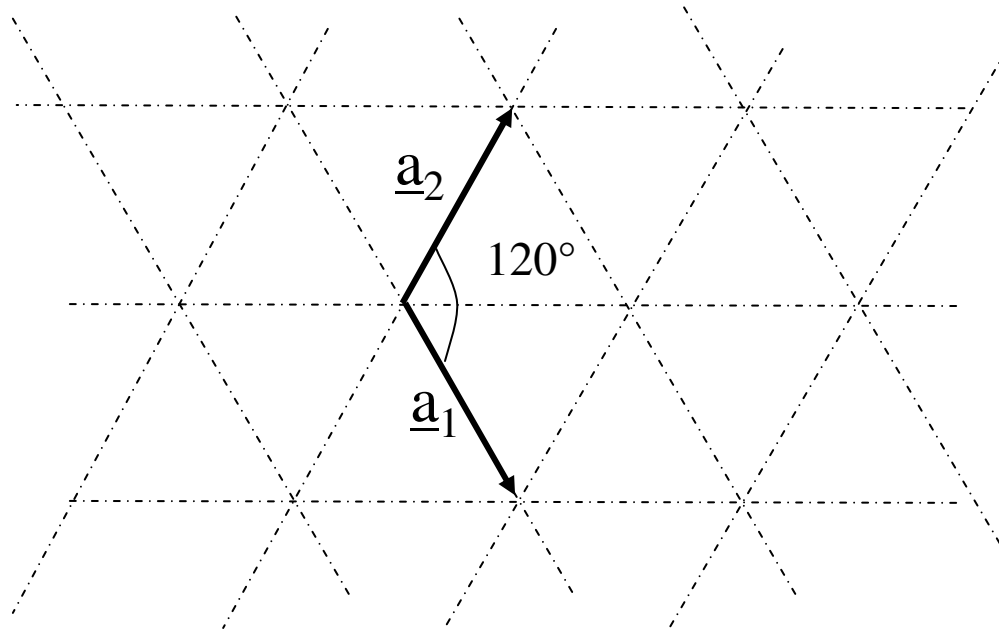
$$\underline{a}_2 = a/2 (\underline{u}_x + \underline{u}_z)$$

$$\underline{a}_3 = a/2 (\underline{u}_y + \underline{u}_z)$$

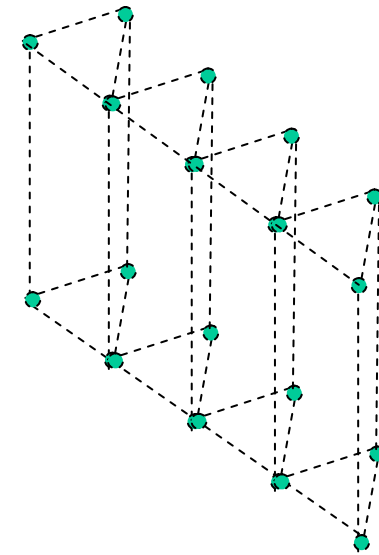
$$\text{n. punti per cella} = 8/8 + 6/2 = 4$$

Cristallo Esagonale Semplice

E' ottenuto impilando lungo la direzione \underline{a}_3 reti triangolari bidimensionali. Ogni rete triangolare è caratterizzata da un angolo di 120° tra \underline{a}_1 e \underline{a}_2 .



$$|\underline{a}_1| = |\underline{a}_2| = a$$

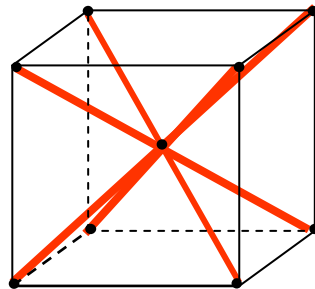
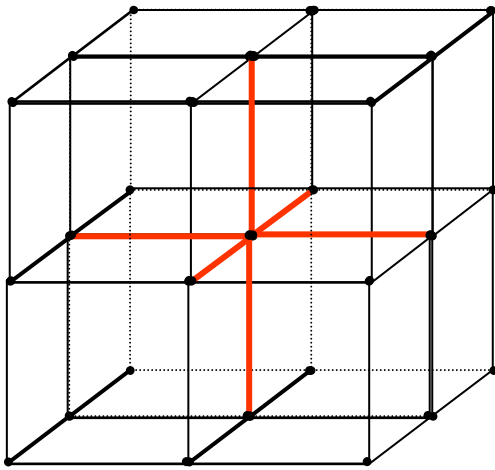


$$\underline{a}_1 = a \underline{u}_x \quad \underline{a}_3 = c \underline{u}_z$$

$$\underline{a}_2 = -\frac{1}{2} a \underline{u}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} a \underline{u}_y$$

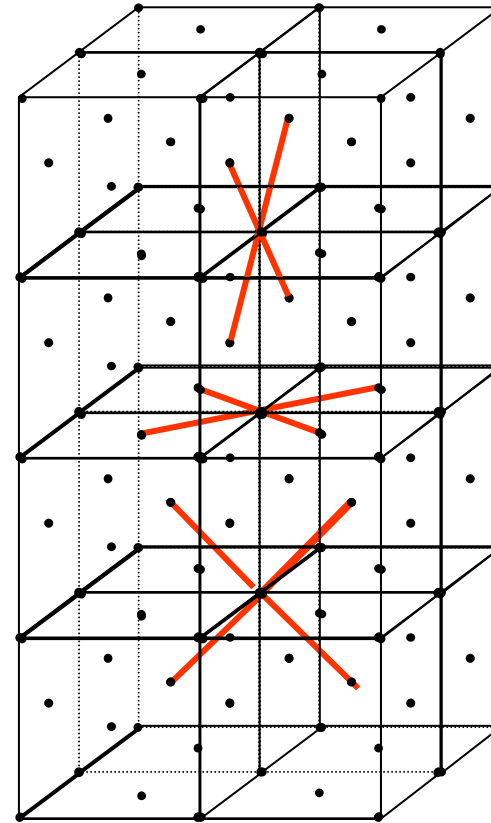
Numero di coordinazione, ovvero numero di siti primi vicini ad ogni sito reticolare

Cubico semplice : 6



bcc : 8

fcc : 12



Operazioni di simmetria

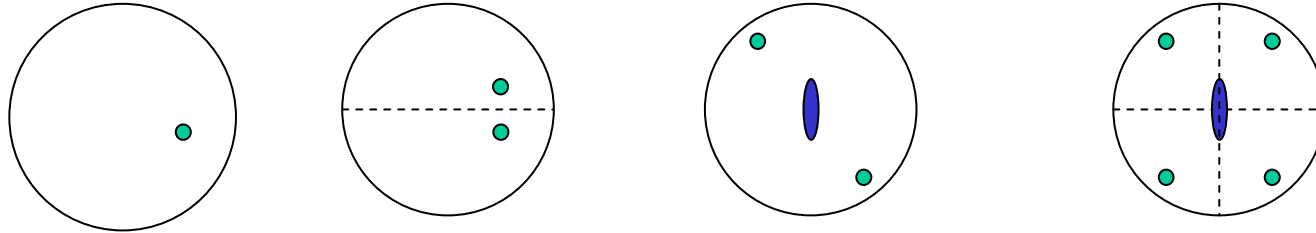
E = Identità – Il cristallo non subisce rotazione o subisce rotazione per un multiplo di 2π . Tutti i cristalli posseggono questa simmetria.

i Inversione = Inversione rispetto all'origine degli assi.

C_n Rotazione = Rotazione di $2\pi/n$ attorno ad un asse. Se l'asse non è il principale si ha simbolo in apice destra (C_n^x : rotazione intorno ad x). Un apice numerico è usato per indicare una precisa rotazione (e.g. C_3^2 : rotazione di 240°).

σ Riflessione : riflessione attraverso un piano (σ_h : piano di riflessione perpendicolare all'asse principale, σ_v il piano contiene l'asse principale, σ_d riflessione in un piano diagonale). Indicato con mirror (m)

S_n Rotoriflessione: Una rotazione di $2\pi/n$ seguita da riflessione σ_h



Rotazione 2π

Rotazione $2\pi +$
1 piano riflessione

Rotazione π
Asse binario

Rotazione π
2 piani di riflessione

1

1m

2

2mm

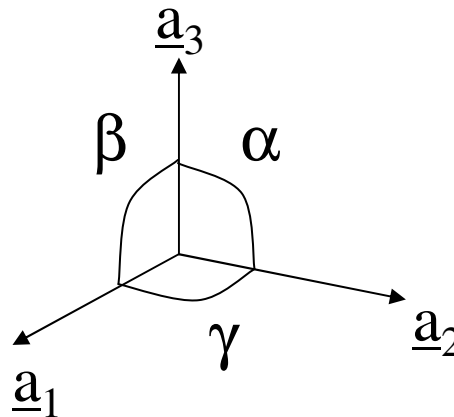
Per indicare la simmetria si indica il numero rispettivo dell'asse di rotazione più alto più una lettera m per ogni operazione di riflessione speculare.

Classificazione dei reticoli cristallini

Esistono sette reticoli primitivi (P) e sette non primitivi, perchè centrati (NP) che in tutto portano ad un totale di 14 reticoli di Bravais.

Assi Cristallografici

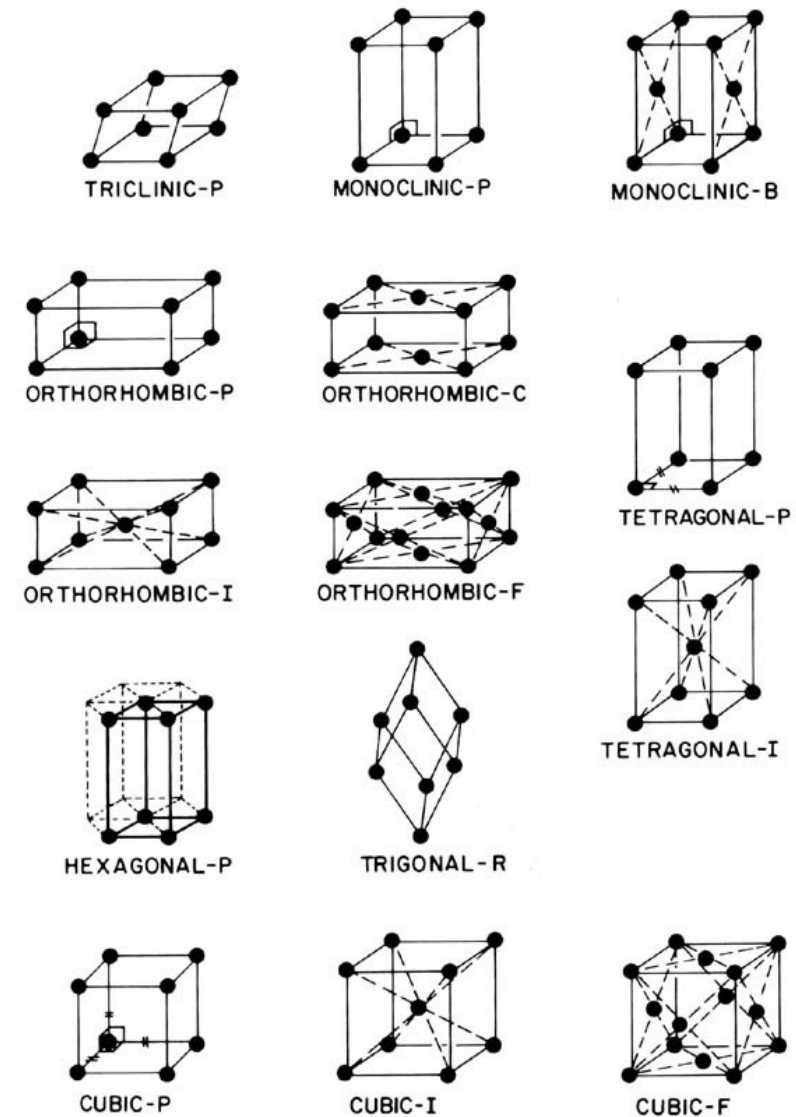
Le direzioni specificate dai vettori \underline{a}_1 , \underline{a}_2 , \underline{a}_3 (rispettivamente di lunghezza a , b , c) sono chiamate **assi cristallografici**, gli angoli fra gli assi sono indicati con α , β e γ dove α opposto ad \underline{a}_1 , β ad \underline{a}_2 e γ ad \underline{a}_3 .



I 7 reticoli primitivi

| | |
|--------------------------------|--|
| Triclino | $a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$ |
| Monoclino | $a \neq b \neq c$ |
| | $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ |
| | $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| Ortorombico | $a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Tetragonale | $a = b \neq c$ |
| | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Esagonale | $a = b \neq c$ |
| | $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$ |
| Romboedrico o trigonale | $(a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ)$ |
| Cubico | $a = b = c$ |
| | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |

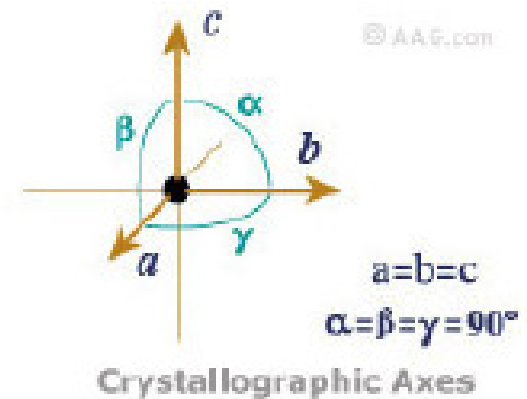
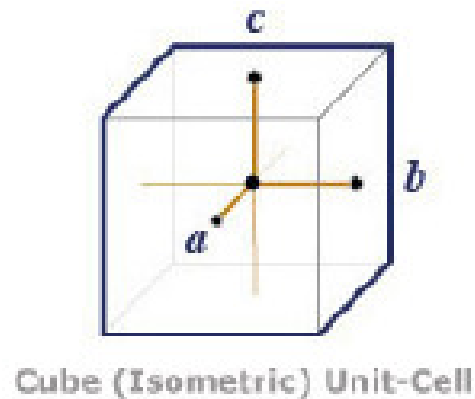
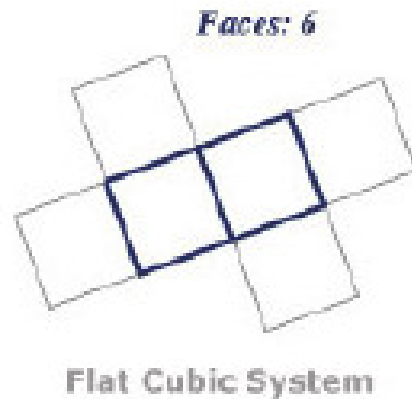
I 14 reticoli di Bravais



I 7 reticoli primitivi visti da vicino

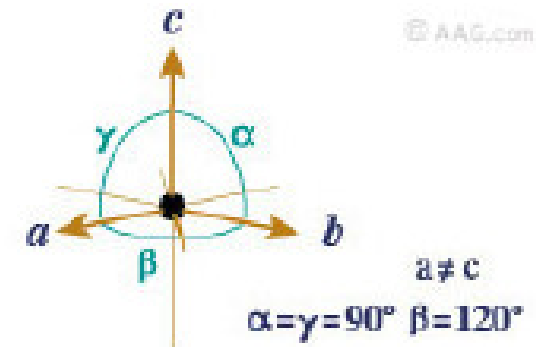
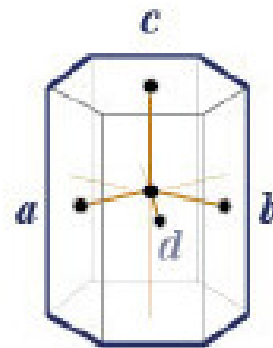
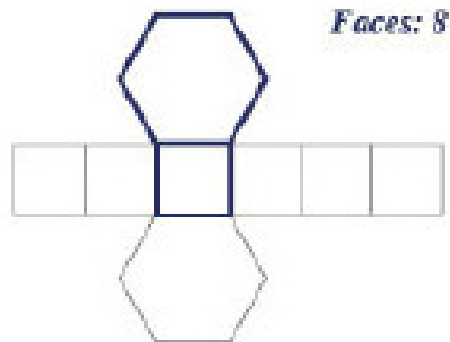
1. Cubic

The *cubic* crystal system is also known as the "*isometric*" system. The *cubic* (Isometric) crystal system is characterized by its total symmetry. The Cubic system has three crystallographic axes that are all perpendicular to each other, and equal in length. The cubic system has one lattice point on each of the cube's four corners.



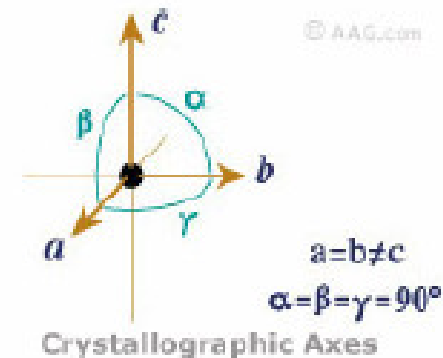
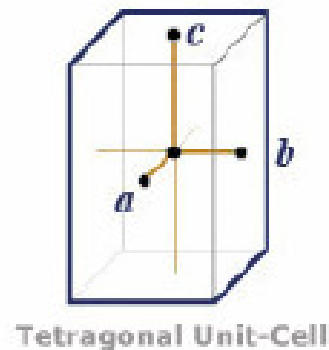
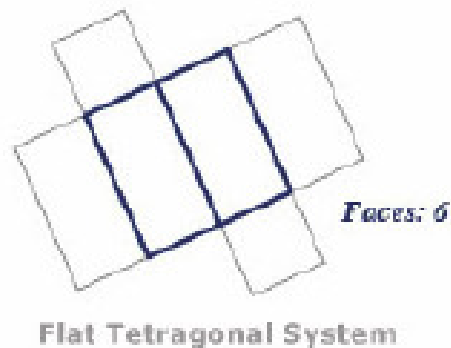
2. Hexagonal

The *hexagonal* crystal system has four crystallographic axes consisting of three equal horizontal or equatorial (a , b , and d) axes at 120° , and one vertical (c) axis that is perpendicular to the other three. The (c) axis can be shorter, or longer than the horizontal axes.



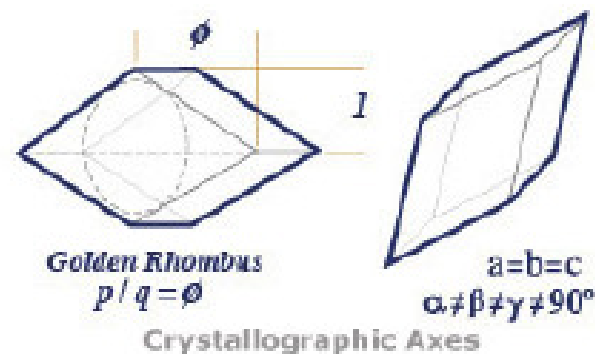
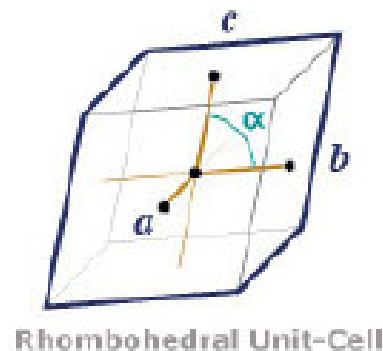
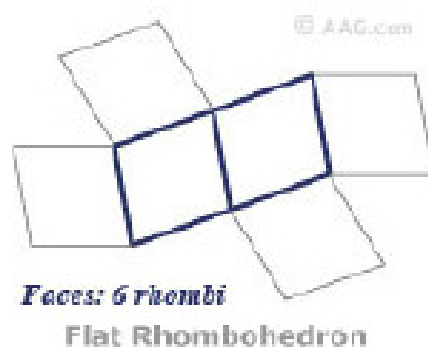
3. Tetragonal

A *tetragonal* crystal is a simple cubic shape that is stretched along its (c) axis to form a rectangular prism. The tetragonal crystal will have a square base and top, but a height which is taller. By continuing to stretch the "body-centered" cubic, one more Bravais lattice of the tetragonal system is constructed.



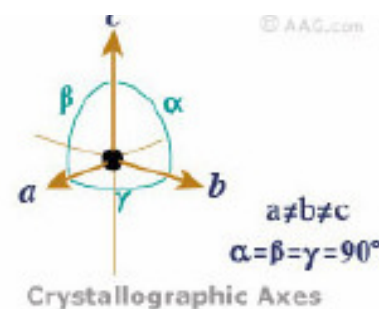
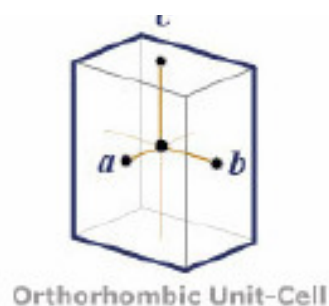
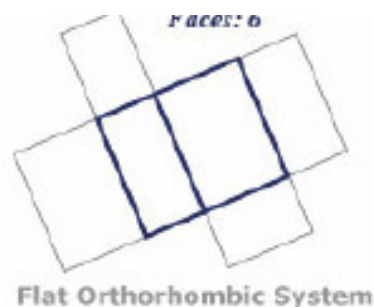
4. Rhombohedral

A *rhomboheda* (aka *trigonal system*) has a three-dimensional shape that is similar to a cube, but it has been skewed or inclined to one side making it oblique. Its form is considered "prismatic" because all six crystal faces are parallel to each other. Any faces that are not squared at right angles are called "*rhombi*." A rhombohedral crystal has six faces, 12 edges, and 8 vertices. If all of the non-obtuse internal angles of the faces are equal (flat sample, below), it can be called a trigonal-trapezohedron.



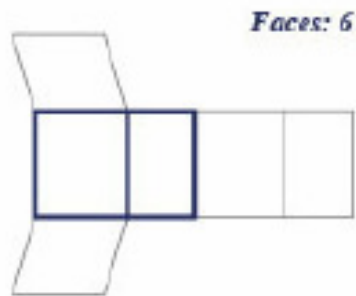
5. Orthorhombic

Minerals that form in the *orthorhombic* (aka *rhombic*) crystal system have three mutually perpendicular axes, all with different, or unequal lengths.

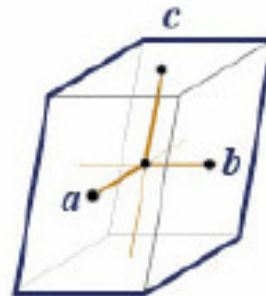


6. Monoclinic

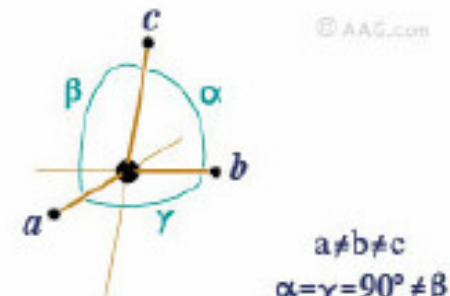
Crystals that form in the *monoclinic* system have three unequal axes. The (a) and (c) crystallographic axes are inclined toward each other at an oblique angle, and the (b) axis is perpendicular to a and c. The (b) crystallographic axis is called the "ortho" axis.



Flat Monoclinic System



Monoclinic Unit-Cell



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

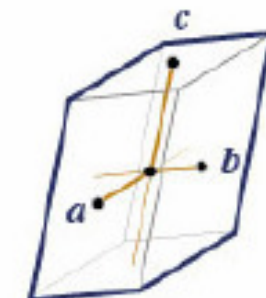
Crystallographic Axes

7. Triclinic

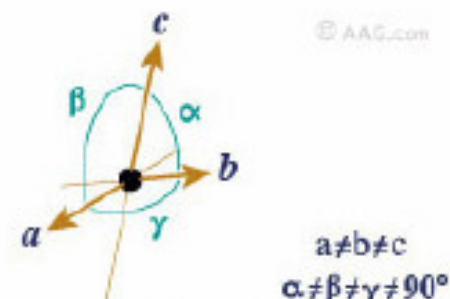
Crystals that form in the *triclinic* system have three unequal crystallographic axes, all of which intersect at oblique angles. Triclinic crystals have a 1-fold symmetry axis with virtually no discernible symmetry, and no mirrored or prismatic planes.



Flat Triclinic System



Triclinic Unit-Cell



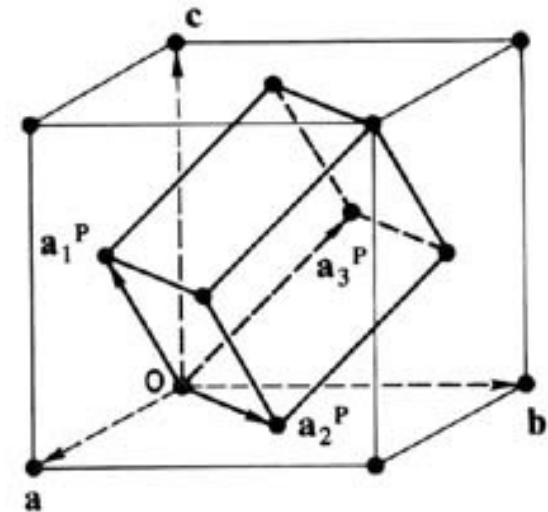
$a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Crystallographic Axes

Celle elementari dei reticoli di Bravais e simmetria del reticolo

E' possibile individuare celle elementari primitive per tutte le celle I, F o C in ogni sistema cristallino. Queste però, considerate isolatamente dal reticolo, non sono facilmente riconducibili alla simmetria del sistema in questione come lo sono le celle convenzionali non primitive.

Per esempio, la cella primitiva per un reticolo cubico F (FCC) ha forma romboedrica con $\alpha = 60^\circ$.



(a) F – Lattice

$$\mathbf{a}_1^P = (\mathbf{a} + \mathbf{c})/2$$

$$\mathbf{a}_2^P = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$$

$$\mathbf{a}_3^P = (\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$$

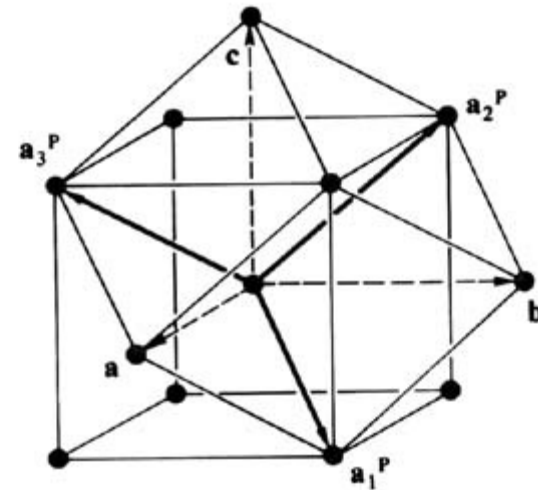
La cella primitiva di un reticolo cubico I (BCC) è romboedrica con $\alpha = 109^\circ 28'$.

I – Lattice

$$\mathbf{a}_1^P = (\mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c})/2$$

$$\mathbf{a}_2^P = (-\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$$

$$\mathbf{a}_3^P = (\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$$



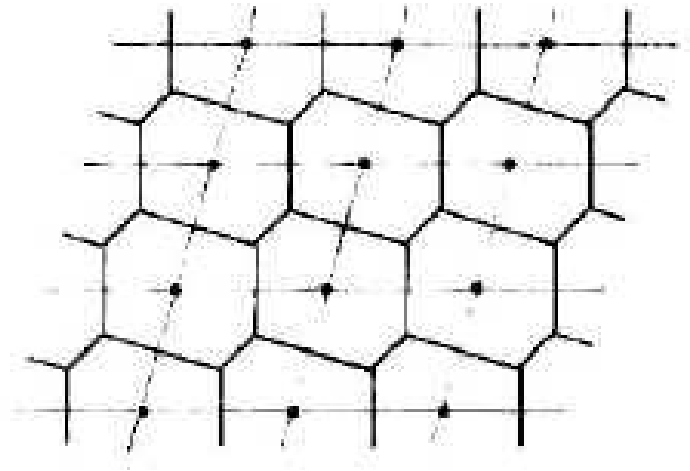
Si può sempre scegliere la cella primitiva in modo che essa mostri la simmetria del reticolo. E' il caso della **cella di Wigner- Seitz**.

Cella primitiva di Wigner Seitz

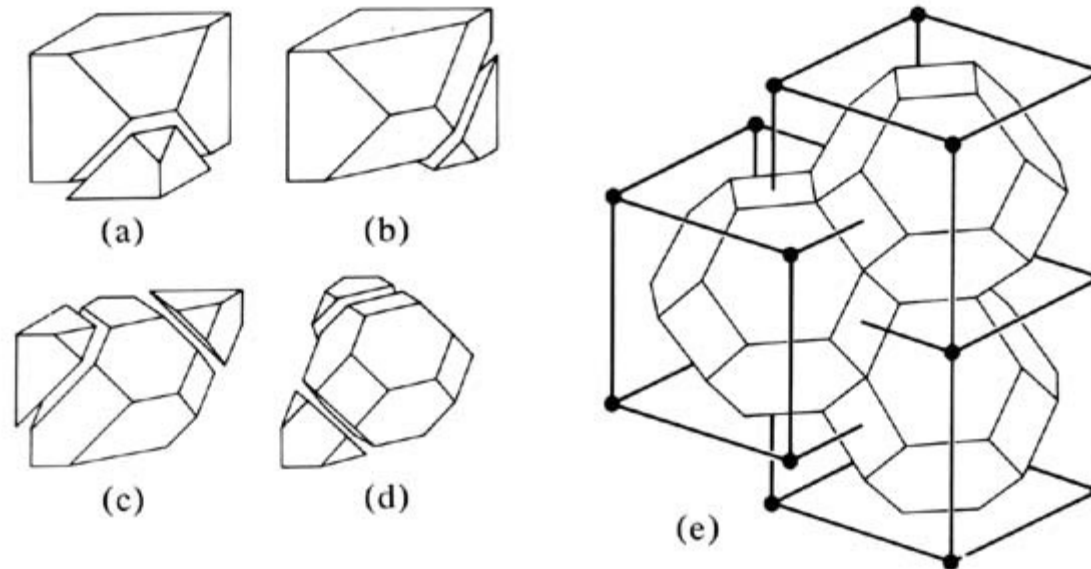
Regione di spazio più vicina ad un punto reticolare che ad ogni altro punto del reticolo.

Costruzione di Dirichlet. Ogni nodo reticolare viene congiunto con un segmento ai nodi più vicini. Per i punti medi di tali segmenti tracciamo i piani perpendicolari ad essi.

Questi piani, intersecandosi, delimitano una regione di spazio che è chiamata **regione di Dirichlet** o **cella di Wigner-Seitz**. Un esempio bidimensionale è mostrato in Figura.

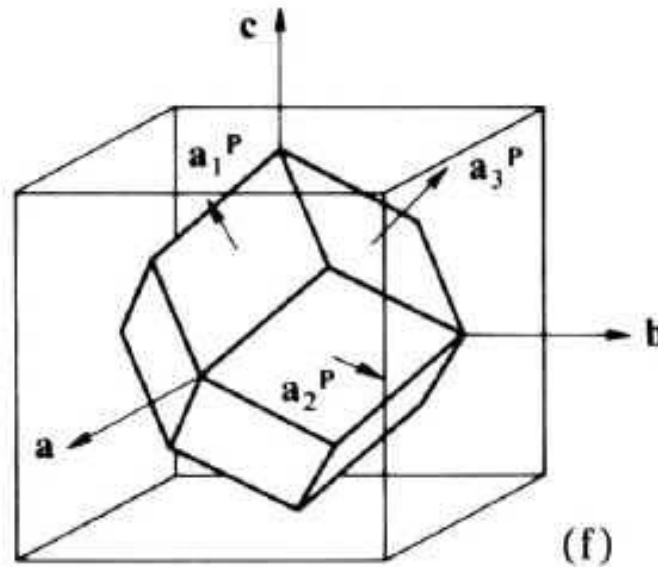


Costruzione di Dirichlet per un reticolo cubico a corpo centrato



La figura che si ottiene è un ottaedro troncato

Cella di Wigner Seitz per un reticolo cubico a facce centrate



La figura che si ottiene è un dodecaedro rombico

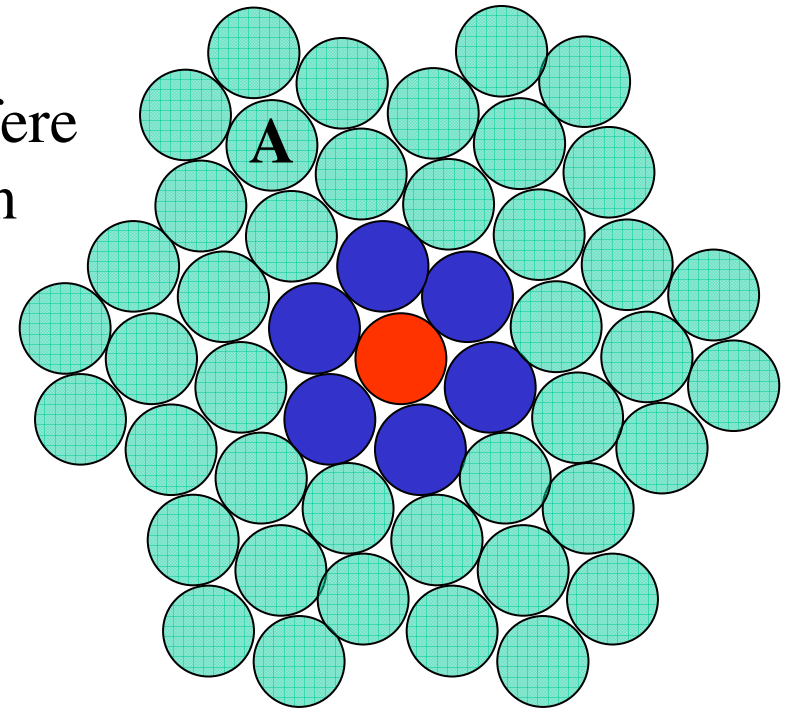
Strutture cristalline compatte

Si ottengono disponendo sfere uguali in raggruppamento regolare
In modo da minimizzare il volume interstiziale. Ne esistono di
due tipi:

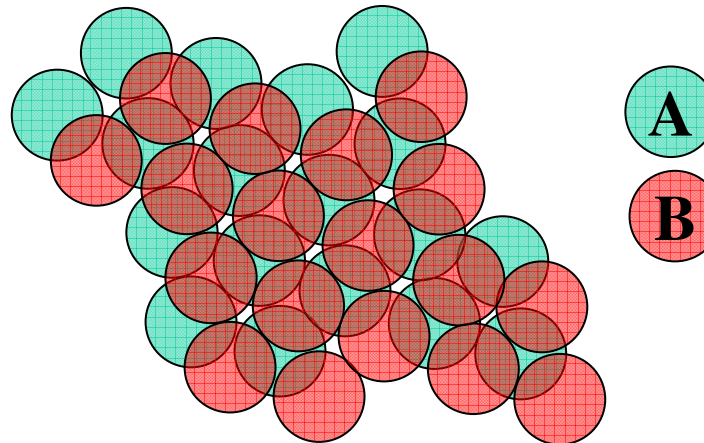
- (1) Cubica a facce centrate (FCC)
- (2) Struttura esagonale compatta (HCP)

In entrambi i casi la frazione di volume riempito è massima,
pari a 0.74 (vedi quesito n.2). Il numero di coordinazione
dei due impaccamenti è lo stesso, pari a 12.

(1) Dispongo un singolo strato di sfere A ponendo a contatto ogni sfera con altre sei.

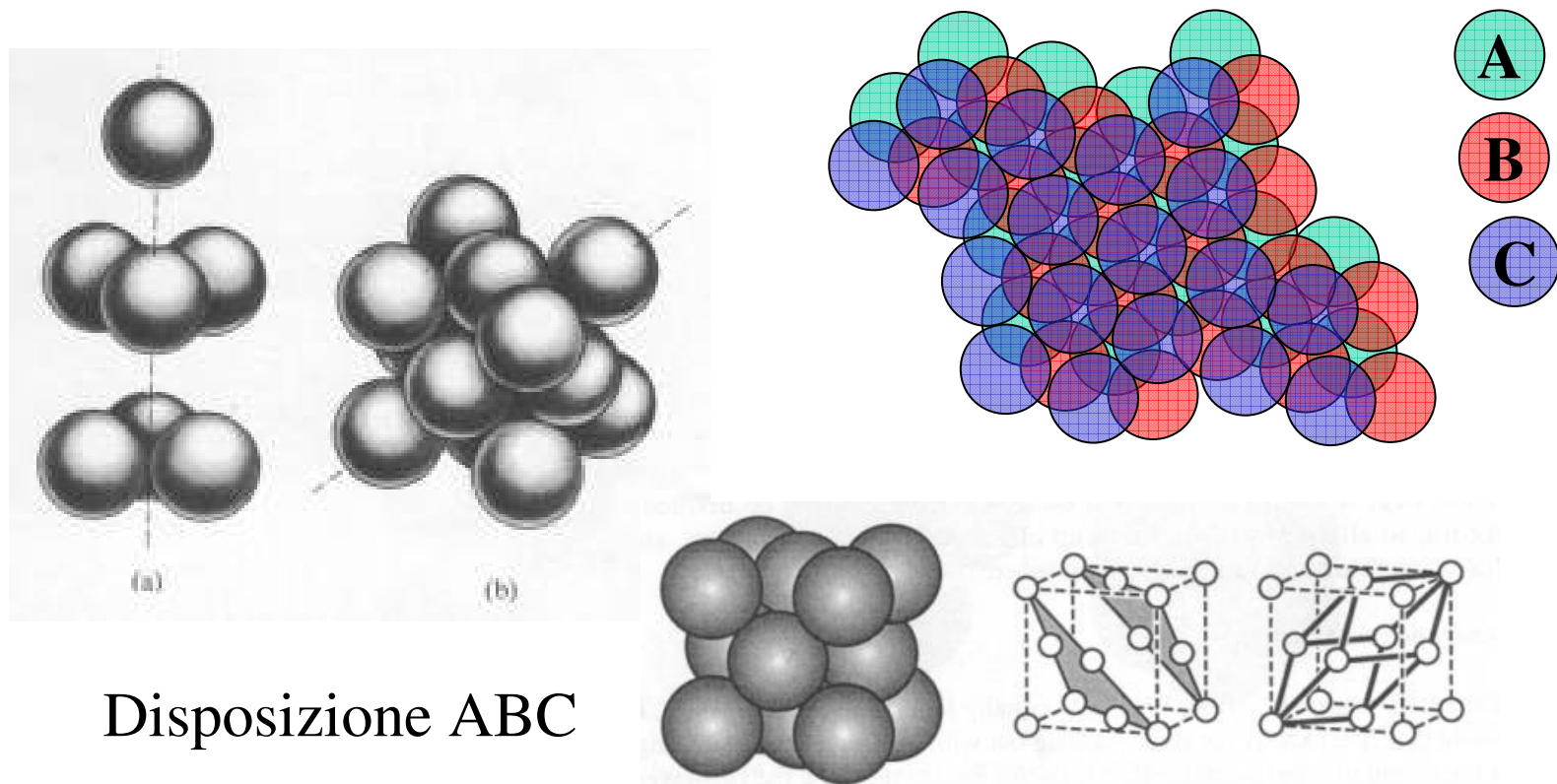


(2) Dispongo un secondo strato di sfere B simile al precedente ponendo ogni sfera a contatto con tre sfere dello strato precedente.



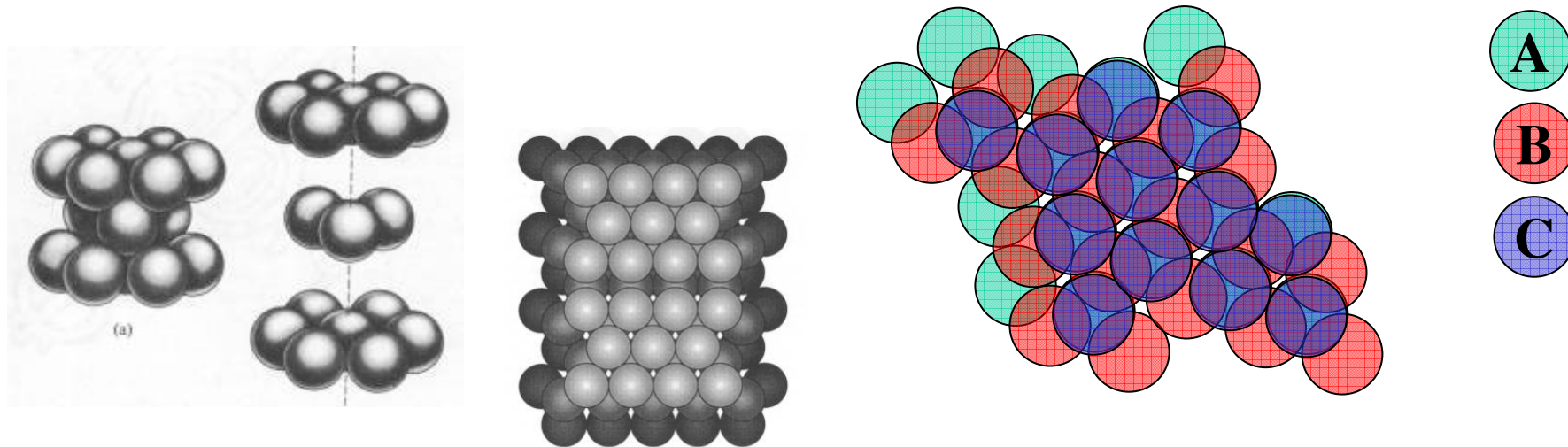
(3) Dispongo un terzo strato di sfere C simile al precedente:

(a) ponendo il centro di ogni sfera nei buchi non occupati del secondo strato (FCC)



Struttura Esagonale Compatta – Hexagonal Close Packed

(b) i centri delle sfere C vengono messi in corrispondenza dei centri del primo strato A (HCP)

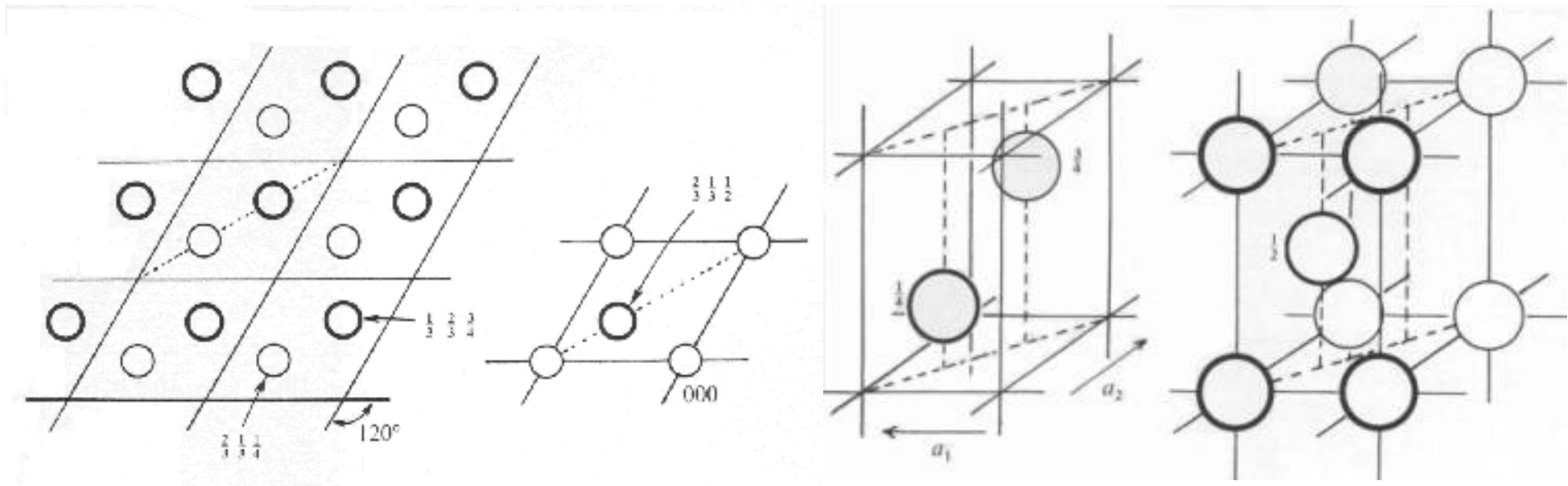


Disposizione ABA

Hexagonal Close Packed

La struttura esagonale compatta può essere vista come due strutture Esagonali semplici interpenetrate in modo che il secondo reticolo sia spostato rispetto al primo della traslazione:

$$\mathbf{T} = \frac{1}{3} \mathbf{a}_1 + \frac{1}{3} \mathbf{a}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_3$$



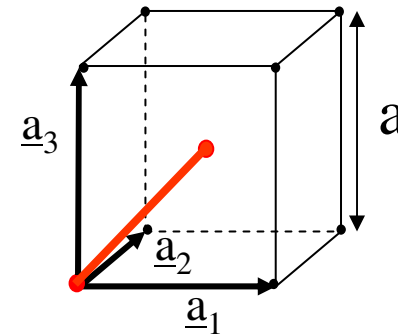
Materiali che cristallizzano BCC, FCC, HCP

| BCC | FCC | HCP |
|-----|-----|-----|
| Fe | Ar | He |
| Li | Ag | Be |
| W | Al | Mg |
| Na | Au | Ti |
| K | Ca | Zn |
| Cr | Cu | Cu |
| | Pb | Pb |

Reticoli con base

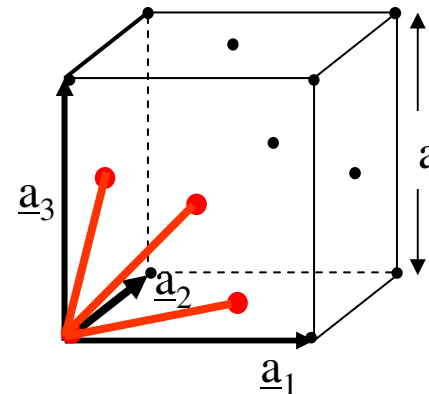
Il BCC può essere visto come reticolo cubico semplice con base di due punti:

$$(0; a/2 (u_x + u_y + u_z))$$




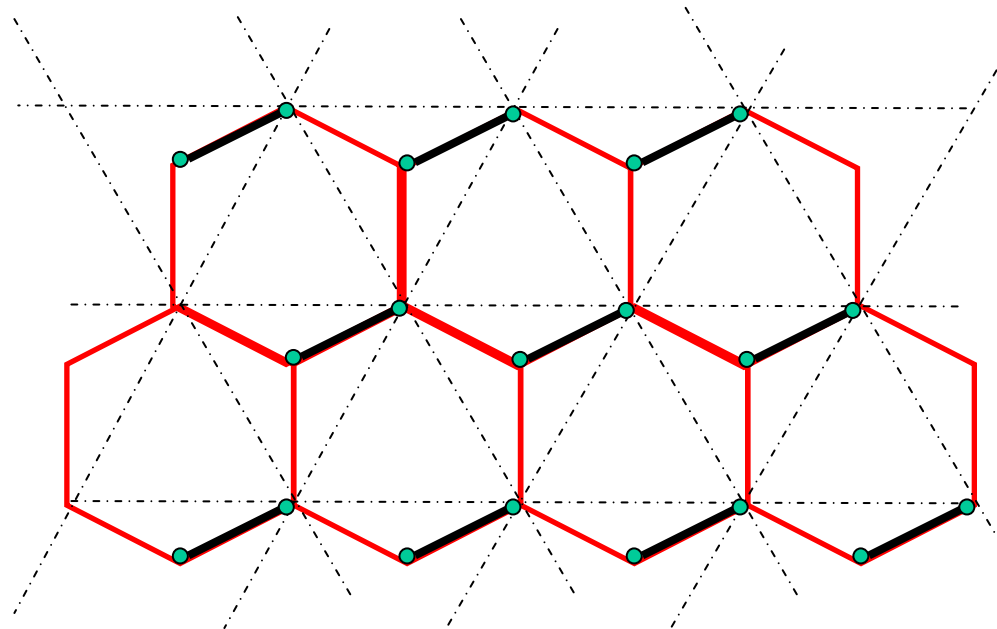
L'FCC può essere visto come reticolo cubico semplice con base di quattro atomi:

$$(0; a/2 (u_x + u_y); a/2 (u_y + u_z); a/2 (u_x + u_z))$$



L'honeycomb può essere visto come reticolo triangolare bidimensionale con base due.

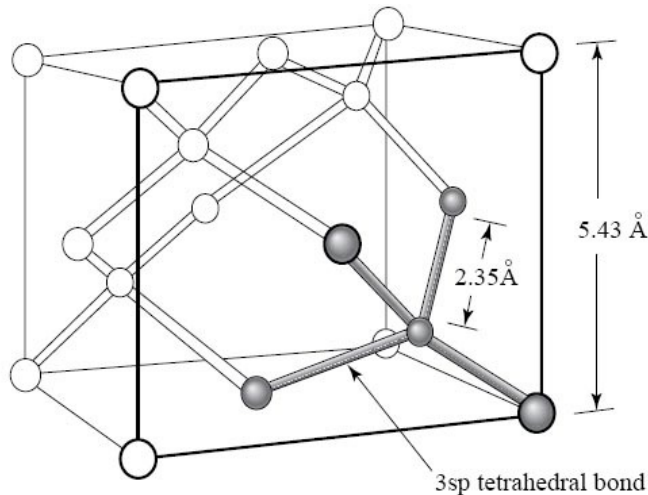
Base

A diagram showing a single lattice vector labeled "Base". It consists of a black line segment connecting two green dots, representing the distance between two adjacent lattice points in the honeycomb lattice.

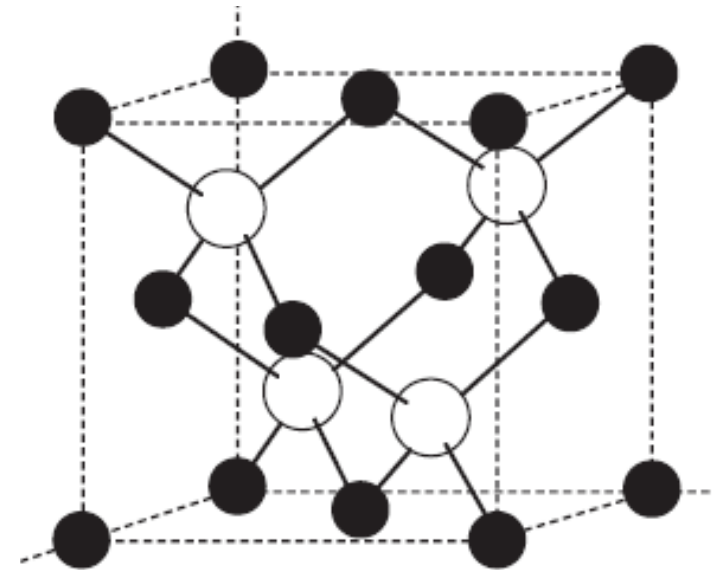
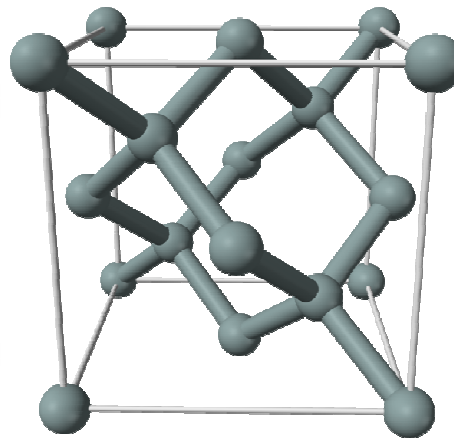
DIAMANTE

Due reticoli FCC interpenetrati di un quarto della diagonale di corpo .
FCC con base 2 in $(0; a/4 (u_x + u_y + u_z))$.

Nel caso i due FCC siano di elementi diversi il reticolo è detto zincoblenda (caso ad esempio dell'arseniuro di gallio GaAs)



silicio



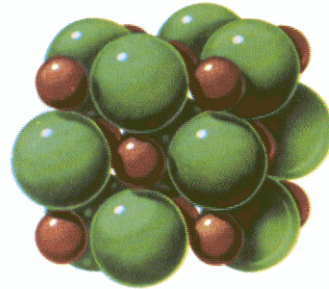
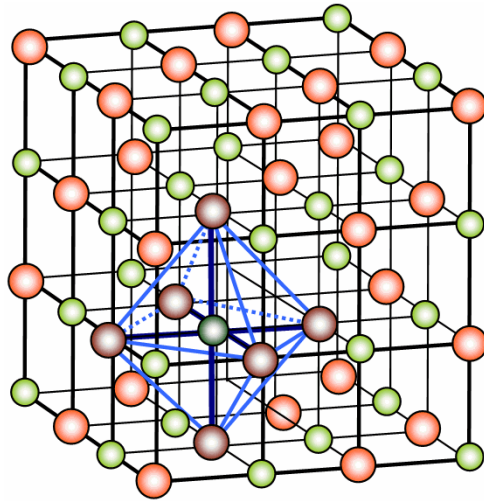
GaAs

Materiali con reticolo diamante

| | a (Å) |
|----------------|-------|
| C (diamante) | 3.57 |
| Si | 5.43 |
| Ge | 5.66 |
| α -Sn | 6.49 |
| ZnS | 5.41 |
| SiC | 4.35 |
| GaAs | 5.65 |

Cloruro di sodio (NaCl) o struttura salgemma

due FCC compenetrati lungo il lato del cubo di metà lato

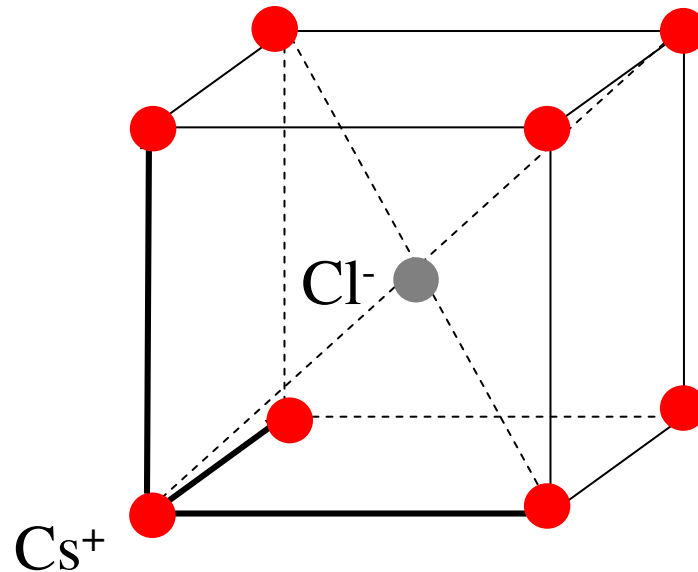


— 5 Å
Disposizione degli ioni nel salgemma
Cloro (verde) Sodio (marrone)

LiH
LiF
LiCl
NaF
NaCl
KF
KCl
PbS
MgO
MnO

Cloruro di Cesio (CsCl)

Reticolo cubico semplice con base 2. Uno ione Cs^+ in $(0,0,0)$ ed uno Cl^- in $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$



CsCl
CuZn (ottone β)
AlNi
AgMg
BeCu

Visitate il sito del Computational Materials Science

<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>

Per avere più informazioni sulle strutture reticolari
ed averne una visualizzazione tridimensionale!