



Lezione n. 4

Materiali allo Stato Solido

Le Strutture Cristalline

Corso di Fisica dei Semiconduttori

Stati della materia

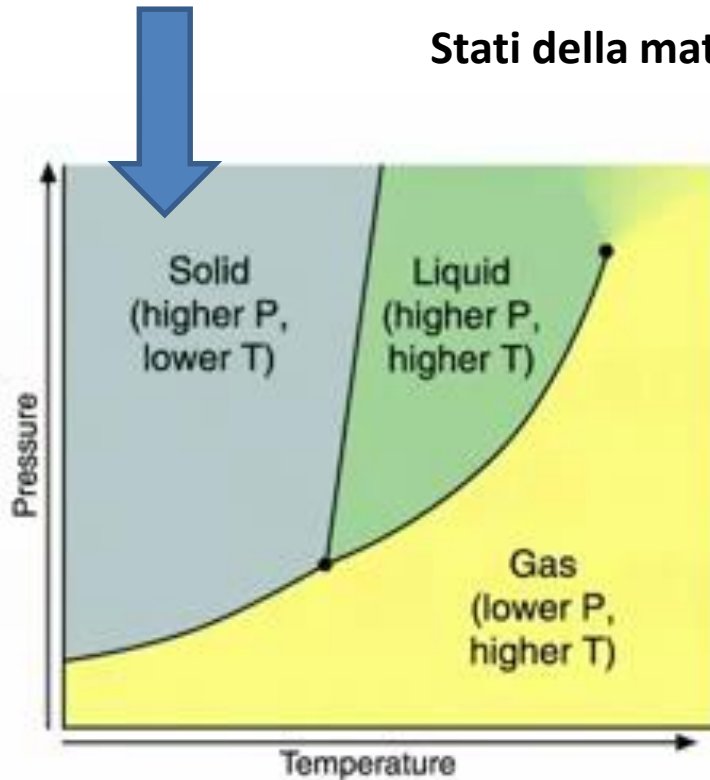


Diagramma delle fasi → stati fisici della materia a diverse pressioni e temperature. Le linee nel diagramma mostrano le condizioni di temperatura e pressione in cui due fasi possono coesistere stabilmente, dove una piccola variazione di temperatura o pressione può portare al cambiamento della fase da uno stato fisico all'altro.

Punto triplo: ove coesistono stabilmente tre fasi.

Punto critico: si presenta alla fine di una linea, oltre di esso le due fasi adiacenti diventano tra loro indistinguibili.

Legami nei solidi : Alcune definizioni

Energia di coesione = differenza tra energia degli atomi liberi ed energia del cristallo

La coesione dei solidi è dovuta **all'interazione elettrostatica**. Si valuta a partire dai legami che si instaurano tra gli atomi/molecole che lo compongono. Parametri importanti:

Configurazione elettronica Struttura elettronica di un atomo od una molecola. Corrisponde al modo di distribuirsi degli elettroni negli orbitali dell'atomo o della molecola.

Affinità elettronica Energia in gioco nel processo: $A + e^- \rightarrow A^-$ dove A è un atomo o uno ione elementare allo stato gassoso. Generalmente è espressa in kJ/mol.

Potenziale di 1^a ionizzazione Energia minima necessaria per portare a distanza infinita dal nucleo un elettrone partendo da un atomo neutro isolato. $A \rightarrow A^+ + e^-$

Elettronegatività: Tendenza di un atomo ad attrarre gli elettroni di un legame. **E' definita come la media aritmetica tra il potenziale di ionizzazione e l'affinità elettronica**

TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

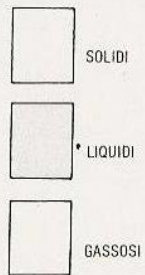
PERIODI

GRUPPI
1
IA

CHIAVE DI LETTURA

NUMERO ATOMICO →	90	Th	← SIMBOLO (*)
NOME →	Torio		
PESO ATOMICO (*)	232,0381	1,3	← ELETRONEGATIVITÀ (di Pauling)
PUNTO DI FUSIONE °C	1842	-11,7	← DENSITÀ (*)
PUNTO DI EBOLLIZIONE °C	-4500	4	← STATI DI OSSIDAZIONE
STRUTTURA ELETTRONICA			
(Rn)6d ² 7s ²			

(*) Elementi stampati in azzurro = elementi ottenuti artificialmente
 (*) Riferito alla massa atomica del ¹²C=12. Per molti elementi radioattivi è indicato tra parentesi il numero di massa dell'isotopo più stabile. L'asterisco indica che l'elemento naturale è costituito da un solo isotopo.
 I pesi atomici e la numerazione dei gruppi sono quelli raccomandati dalla IUPAC e sono aggiornati al 1983.
 (*) La densità per gli elementi solidi e liquidi viene espressa in g/ml a 20 °C. Per gli elementi gassosi in g/l a 0 °C e alla pressione di 1 Atm.
 La linea di demarcazione dall'elemento 5 all'85 separa i metalli (a sinistra) dai non-metalli (a destra); gli elementi adiacenti a questa linea hanno carattere semimetallico.



18
VIII A
(gas nobili)

1 1 H Idrogeno 1,0079 2,1 -259,14 0,0899 -252,5 -1,1 1s ¹	2 2 He Elio 4,00260 0,1785 -268,9 1s ²	3 3 Li Litio 6,941 1,0 180,54 0,534 1336 1s ² 2s ¹	4 4 Be Berillio 9,01218* 1,5 1287 1,85 2770 2 1s ² 2s ²	5 5 B Boro 10,81 2,0 2300 2,46 - 1s ² 2s ² 2p ¹	6 6 C Carbonio 12,011 2,5 3727 g 2,23 g 4827 ± 4,2 1s ² 2s ² 2p ²	7 7 N Azoto 14,0067 3,0 -210 1,25046 -196 ± 3,5, 4,2, 1 1s ² 2s ² 2p ³	8 8 O Ossigeno 15,9994 3,5 -218,4 1,429 -183 -2 1s ² 2s ² 2p ⁴	9 9 F Fluoro 18,9984* 4,0 -219,6 2,1866 -188 -1 1s ² 2s ² 2p ⁵	10 10 Ne Neon 20,179 4,0 -248,6 0,8994 -245,92 1s ² 2s ² 2p ⁶	11 11 Na Sodio 22,98977* 0,9 97,82 0,9674 881,4 (Ne)3s ¹	12 12 Mg Magnesio 24,305 1,2 650 1,738 1107 2 (Ne)3s ²	13 13 Al Alluminio 26,98154* 1,5 660 2,708 2327 3 (Ne)3s ² 3p ¹	14 14 Si Silicio 28,0855 1,8 1083 8,96 419 2995 2,1 (Ne)3s ² 3p ²	15 15 P Fosforo 30,97376* 2,1 44,1b 1,836 280b ± 3,5 (Ne)3s ² 3p ³	16 16 S Zolfo 32,06 2,5 115,21b 2,06 444,6b -2,6,4 (Ne)3s ² 3p ⁴	17 17 Cl Cloro 35,453 3,0 -101 3,212 -34,05 ± 1,3, 5,7 (Ne)3s ² 3p ⁵	18 18 Ar Argo 39,948 3,0 -189,3 1,784 -185,8 (Ne)3s ² 3p ⁶	19 4 K Potassio 39,0983 0,8 39 1,532 765,5 (Ar)4s ¹	20 4 Ca Calcio 40,08 1,0 850 1,54 1440 2 (Ar)4s ²	21 5 Sc Scandio 44,9559* 1,3 1539 2,99 2727 3 (Ar)3d ¹ 4s ²	22 5 Ti Titanio 47,88 1,5 1917 6,11 3260 4,3 (Ar)3d ² 4s ²	23 5 V Vanadio 50,9415 1,6 1917 6,11 3450 5,4,3,2 (Ar)3d ³ 4s ²	24 5 Cr Cromo 51,996 1,6 1900 7,14 2642 6,3,2 (Ar)3d ⁵ 4s ¹	25 5 Mn Manganese 54,9380* 1,5 1917 6,11 2097 7,6,4,2,3 (Ar)3d ⁵ 4s ²	26 5 Fe Ferro 55,847 1,8 1536 7,87 3000 2,3 (Ar)3d ⁶ 4s ²	27 5 Co Cobalto 58,9332* 1,8 1493 8,9 3100 2,3 (Ar)3d ⁷ 4s ²	28 5 Ni Nichel (io) 58,69 1,8 1455 8,910 2900 2,3 (Ar)3d ⁸ 4s ²	29 5 Cu Rame 63,546 1,9 1083 8,96 419 2995 2,1 (Ar)3d ¹⁰ 4s ¹	30 5 Zn Zinco 65,38 1,6 907 7,14 907 2 (Ar)3d ¹⁰ 4s ²	31 5 Ga Gallio 69,72 1,6 660 2,708 2403 3 (Zn)4p ¹	32 5 Ge Germanio 72,59 1,8 937,4 5,32 280b 4 (Zn)4p ²	33 5 As Arsenico 74,9216* 2,0 814 5,72 613 (subl.) ± 3,5 (Zn)4p ³	34 5 Se Selenio 78,96 2,4 217 4,81 685 6,4,-2 (Zn)4p ⁴	35 5 Br Bromo 79,904 2,8 -101 3,212 58,78 ± 1,3, 5 (Zn)4p ⁵	36 5 Kr Kripto 83,80 3,0 -157,2 3,7493 -153,35 (Zn)4p ⁶	37 5 Rb Rubidio 85,4678 0,8 39 1,532 688 1 (Kr)5s ¹	38 5 Sr Stronzio 87,62 1,0 757 2,54 1366 2 (Kr)5s ²	39 5 Y Ittrio 88,9059* 1,3 1509 4,47 2927 3 (Kr)4d ¹ 5s ²	40 5 Zr Zirconio 91,224 1,4 1509 4,47 3577 4 (Kr)4d ² 5s ²	41 5 Nb Niobio 92,9064* 1,6 2468 8,57 4927 5,3 (Kr)4d ⁴ 5s ¹	42 5 Mo Molibdeno 95,94 1,8 2622 10,2 -4825 6,5,4,3,2 (Kr)4d ⁵ 5s ¹	43 5 Tc Tecnezio 98 1,9 2200 -11,5 7 (Kr)4d ⁵ 5s ²	44 5 Ru Rutenio 101,07 2,2 1966 12,41 4500 2,3,4 (Kr)4d ⁶ 5s ¹	45 5 Rh Rodio 102,9055* 2,2 1966 12,41 4500 2,3,4 (Kr)4d ⁷ 5s ¹	46 5 Pd Palladio 106,42 2,2 1554 12,0 3167 2,4 (Kr)4d ⁸	47 5 Ag Argento 107,868 1,9 961 10,53 2212 1 (Kr)4d ¹⁰ 5s ¹	48 5 Cd Cadmio 112,41 1,7 320,9- 8,64 767 2 (Kr)4d ¹⁰ 5s ²	49 5 In Indio 114,82 1,7 202 7,29 2000 3 (Cd)5p ¹	50 5 Sn Stagno 118,71 1,8 232 7,29 2635 4,2 (Cd)5p ²	51 5 Sb Antimonio 121,75 1,9 630 6,68 1635 ± 3,5 (Cd)5p ³	52 5 Te Tellurio 127,60 2,1 450 6,64 990 -2,6,4 (Cd)5p ⁴	53 5 I Iodio 126,9045* 2,5 113,6 4,98 165,24 ± 1,3, 5,7 (Cd)5p ⁵	54 5 Xe Xenone 131,29 3,0 -111,9 5,8971 -108,12 (Cd)5p ⁶	55 6 Cs Cesio 132,9054* 0,7 28 1,90 705 1 (Xe)6s ¹	56 6 Ba Bario 137,33 0,9 710 3,6 -1800 2 (Xe)6s ²	57 6 La Lantanio 138,9055 1,1 920 6,18 3454 3 (Xe)5d ¹ 6s ²	58 6 Ce Cerio 140,12 1,1 795 6,78 3257 3,4 (Xe)4f ¹ 6s ²	59 6 Pr Praseodimio 140,9077* 1,1 935 6,78 3290 3,4 (Xe)4f ² 6s ²	60 6 Nd Neodimio 144,24 1,2 1072 7,0 -3030 3 (Xe)4f ³ 6s ²	61 6 Pm Promezio (145) 1,2 1169 7,2 2 (Xe)4f ⁴ 6s ²	62 6 Sm Samario 150,36 1,2 1072 7,53 1900 2,3 (Xe)4f ⁵ 6s ²	63 6 Eu Europio 151,96 1,0 826 5,24 -1489 2,3 (Xe)4f ⁶ 6s ²	64 6 Gd Gadolinio 157,25 1,2 1312 7,87 3000 3 (Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 6 Tb Terbio 158,9254* 1,2 1407 8,56 2800 3,4 (Xe)4f ⁷ 6s ²	66 6 Dy Disprozio 162,50 1,2 1407 8,56 2330 3 (Xe)4f ⁸ 6s ²	67 6 Ho Olmio 164,9304* 1,2 1470 8,60 2720 3 (Xe)4f ⁹ 6s ²	68 6 Er Erbio 167,26 1,2 1457 9,06 -2500 3 (Xe)4f ¹⁰ 6s ²	69 6 Tm Tulio 168,9342* 1,2 1550 9,318 1727 2,3 (Xe)4f ¹¹ 6s ²	70 6 Yb Itterbio 173,04 1,1 824 7,01 1427 3,2 (Xe)4f ¹² 6s ²	71 6 Lu Lutezio 174,967 1,2 1652 9,84 3327 3 (Xe)4f ¹³ 6s ²
--	---	--	---	--	--	---	---	---	--	---	---	---	---	--	--	--	--	--	--	---	--	---	---	---	---	--	---	---	---	---	--	--	---	--	--	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	---	--	--	---	--	---	---	---	---	--	---	--	---	--	---	---	---	---	---	---	--	---	--	--	---

ELEMENTI DI TRANSIZIONE INTERNA

58 Ce Cerio 140,12 1,1 795 6,78 3257 3,4 (Xe)4f ¹ 6s ²	59 Pr Praseodimio 140,9077* 1,1 935 6,78 3290 3,4 (Xe)4f ² 6s ²	60 Nd Neodimio 144,24 1,2 1072 7,0 -3030 3 (Xe)4f ³ 6s ²	61 Pm Promezio (145) 1,2 1169 7,2 2 (Xe)4f ⁴ 6s ²	62 Sm Samario 150,36 1,2 1072 7,53 1900 2,3 (Xe)4f ⁵ 6s ²	63 Eu Europio 151,96 1,0 826 5,24 -1489 2,3 (Xe)4f ⁶ 6s ²	64 Gd Gadolinio 157,25 1,2 1312 7,87 3000 3 (Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 Tb Terbio 158,9254* 1,2 1407 8,56 2800 3,4 (Xe)4f ⁷ 6s ²	66 Dy Disprozio 162,50 1,2 1407 8,56 2330 3 (Xe)4f ⁸ 6s ²	67 Ho Olmio 164,9304* 1,2 1470 8,60 2720 3 (Xe)4f ⁹ 6s ²	68 Er Erbio 167,26 1,2 1457 9,06 -2500 3 (Xe)4f ¹⁰ 6s ²	69 Tm Tulio 168,9342* 1,2 1550 9,318 1727 2,3 (Xe)4f ¹¹ 6s ²	70 Yb Itterbio 173,04 1,1 824 7,01 1427 3,2 (Xe)4f ¹² 6s ²	71 Lu Lutezio 174,967 1,2 1652 9,84 3327 3 (Xe)4f ¹³ 6s ²	90 Th Torio 232,0381 1,3 1842 -11,7 -4500 4 (Rn)6d ² 7s ²	91 Pa Protattinio 231,0359 1,5 1132 19,0 640 15,4 5,4 (Rn)5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	92 U Uranio 238,0289 1,7 1132 19,0 640 15,4 3818 6,5,4,3 (Rn)5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	93 Np Nettunio 237,0482 1,3 1024 20,45 640 19,810 6,5,4,3 (Rn)5f ⁶ 7s ²	94 Pu Plutonio (244) 1,3 640 19,810 2475 13,67 3235 6,5,4,3 (Rn)5f ⁷ 7s ²	95 Am Americio (243) 1,3 1143 13,67 - 6,5,4,3 (Rn)5f ⁷ 7s ²	96 Cm Curio (247) - 1356 9,333 - 3 (Rn)5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	97 Bk Berkelio (247) 986 13,25 4,3 (Rn)5f ⁹ 7s ²	98 Cf Californio (251) - 900 - 3 (Rn)5f ¹⁰ 7s ²	99 Es Einsteinio (252) - - - - (Rn)5f ¹¹ 7s ²	100 Fm Fermio (257) - - - - (Rn)5f ¹² 7s ²	101 Md Mendelevio (258) - - - - (Rn)5f ¹³ 7s ²	102 No Nobelio (259) - - - - (Rn)5f ¹⁴ 7s ²	103 Lr Laurenzio (260) - - - - (Rn)5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
---	--	---	--	--	--	--	--	--	---	--	---	---	--	--	---	--	---	---	---	--	---	---	---	--	--	---	---

* Sono noti anche gli elementi artificiali 104, 105, 106, 107, 109 per i quali i nomi proposti e non ancora confermati, sono: Kurciatovio (Ku) o Rutherfordio (Rt) o Unilquadrio (Unq) per il 104; Hahnio (Ha) o Nilsborio (Ni) o Unilpentio (Unp) per il 105; Unnilsetio (Unh) per il 106; Unnilsettio (Uns) per il 107; Unnilennio (Une) per il 109.

Scale di elettronegatività

I A (1)	II A (2)	III B (13)	IV B (14)	V B (15)	VI B (16)	VII B (17)
H 2.20-----						
Li 0.97-0.94- 0.98	Be 1.47-1.46- 1.57	B 2.01-2.01- 2.04	C 2.50-2.63- 2.55	N 3.07-2.33- 3.04	O 3.50-3.17- 3.44	F 4.10-3.91- 3.98
Na 1.01-0.93- 0.93	Mg 1.23-1.32- 1.31	Al 1.47-1.81- 1.61	Si 1.74-2.44- 1.90	P 2.06-1.81- 2.19	S 2.44-2.41- 2.58	Cl 2.83-3.00- 3.16
K 0.91-0.80- 0.82	Ca 1.04----1.00	Ga 1.82-1.95- 1.81	Ge 2.02----2.01	As 2.20-1.75- 2.18	Se 2.48-2.23- 2.55	Br 2.74-2.76- 2.96
Rb 0.89----0.82	Sr 0.99----- 0.95	In 1.49-1.80- 1.78	Sn 1.72----1.80	Sb 1.82-1.65- 2.05	Te 2.01-2.10-2.1	I 2.21-2.56- 2.66
Cs 0.86----0.79	Ba 0.97-----0.89	Tl 1.44-----1.62	Pb 1.55----1.87	Bi 1.67----2.02	Po 1.76-----2.0	At 1.96-----2.2

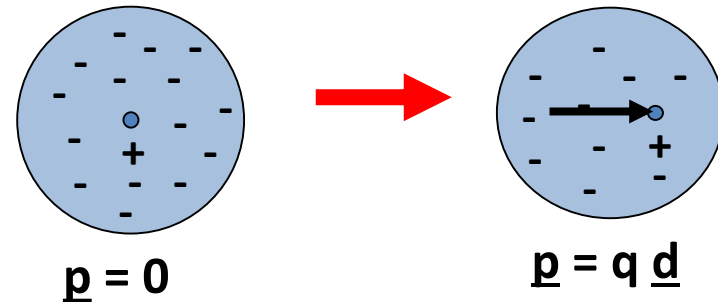
Scale di elettronegatività. La prima secondo Allred-Rochow (in base alla forza esercitata dal nucleo su elettroni di valenza); la seconda secondo R.S.Mulliken (proporzionale al prodotto tra potenziale di ionizzazione e affinità elettronica diviso due) vale per atomi isolati; la terza secondo L.Pauling (in base alla termochimica delle energie di ionizzazione dei legami). **L'elettronegatività cresce da sinistra a destra e dal basso verso l'alto.**

A. Cristalli di gas inerti

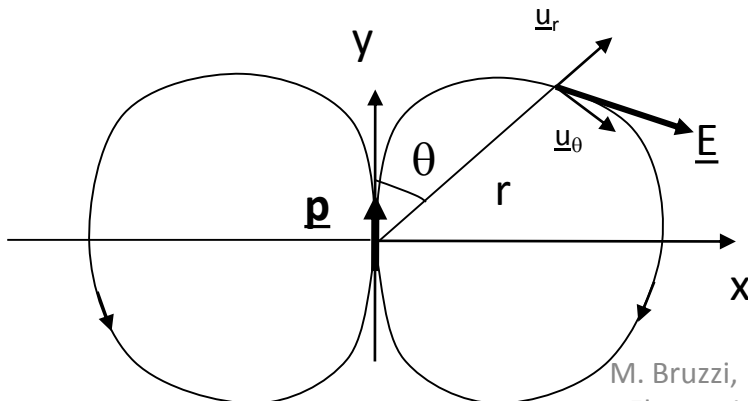
Nei **cristalli dei gas inerti** le gli orbitali elettronici più esterni sono completi, si ha quindi simmetria sferica, per il principio di esclusione di Pauli **non è favorita la sovrapposizione degli orbitali di due atomi vicini**.

Se le distribuzioni di carica sono fisse, **l'interazione tra gli atomi è nulla** poiché il campo elettrostatico fuori della sfera carica è nullo. In realtà **la carica elettronica può presentare delle variazioni di distribuzione spaziale nel tempo** e dare perciò luogo a **dipolo elettrico fluttuante**.

\underline{p} = momento di dipolo elettrico

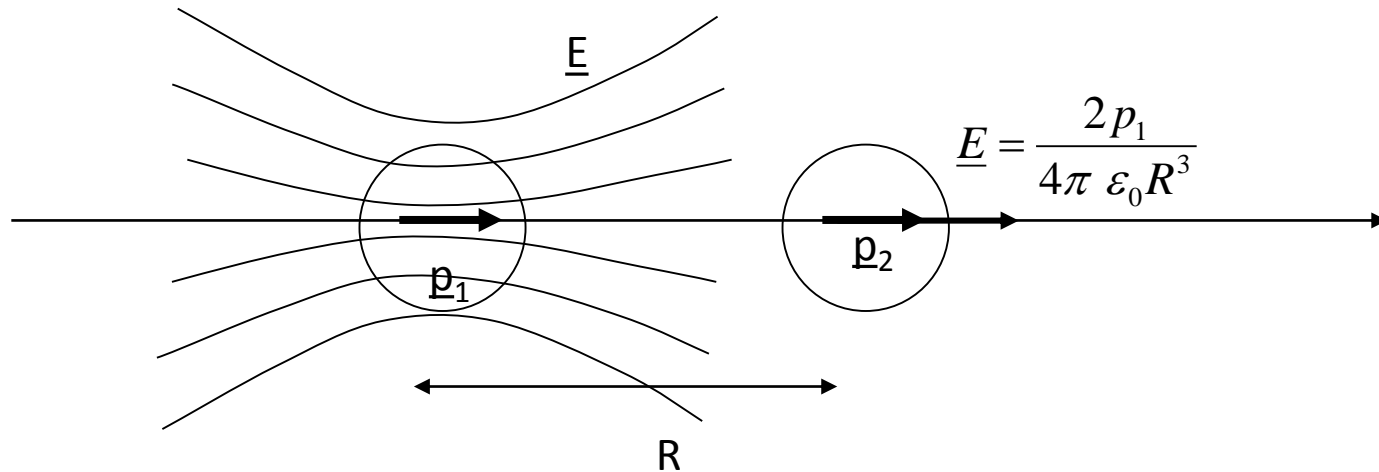


Campo \underline{E} prodotto da un dipolo elettrico:



$$\underline{E} = \frac{qd}{4\pi \epsilon_0 r^3} (2 \cos \theta \underline{u}_r + \sin \theta \underline{u}_\theta)$$

Il campo E prodotto dal **dipolo elettrico fluttuante** \underline{p}_1 produce sull'atomo 2 un dipolo elettrico indotto: $\underline{p}_2 = \alpha \underline{E}$ con $\alpha =$ polarizzabilità elettronica.



L'energia di coesione è data dall'interazione tra dipoli elettrici fluttuanti e indotti (forze di Van der Waals). L'energia potenziale di interazione tra i due momenti di dipolo è:

$$U = -\underline{p}_2 \cdot \underline{E}_1 = -\alpha E^2 = -\frac{\alpha p_1^2}{\pi \epsilon_0 R^6} = -\frac{C}{R^6}$$

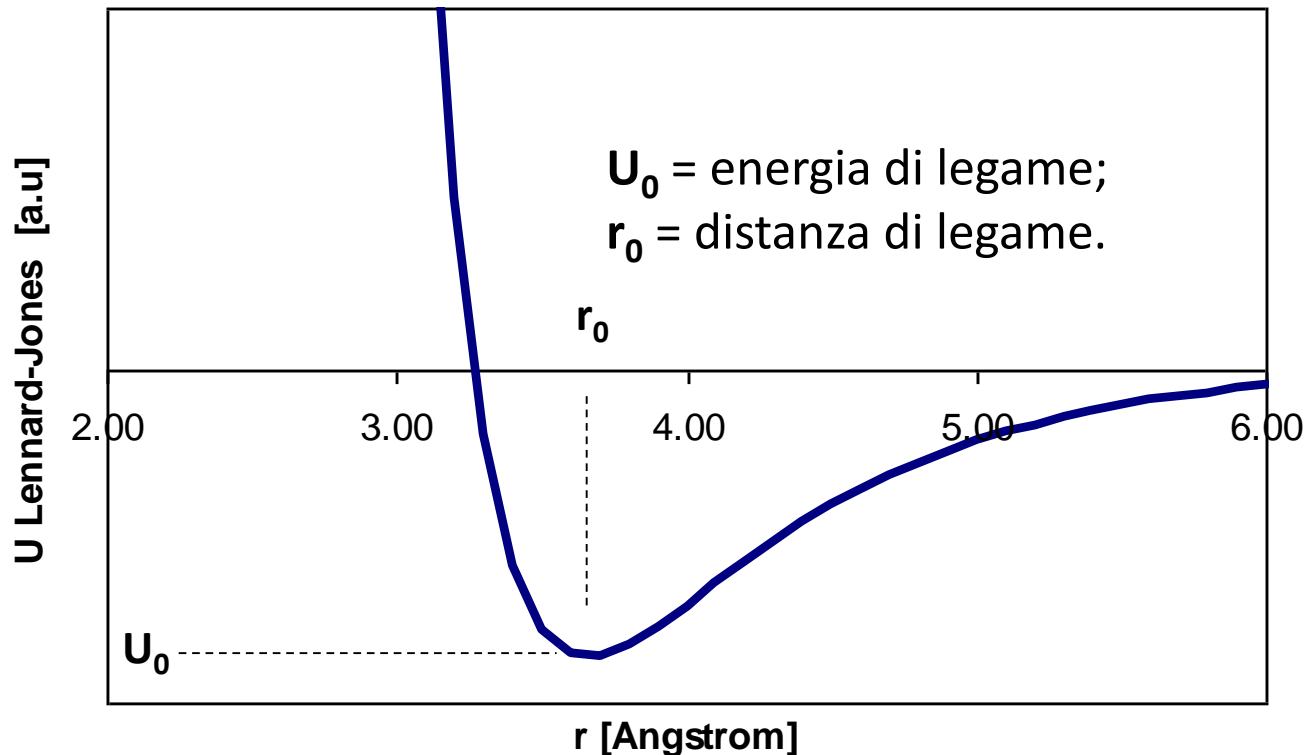
A causa del fattore R^{-6} l'interazione aumenta rapidamente a distanze brevi.

A distanze molto ravvicinate però l'energia del sistema è **repulsiva**, perché le distribuzioni di carica dei due atomi non si devono sovrapporre, per il principio di esclusione di Pauli.

Si adotta un potenziale repulsivo empirico: $U_r = \frac{B}{R^{12}}$, efficace a corto raggio.

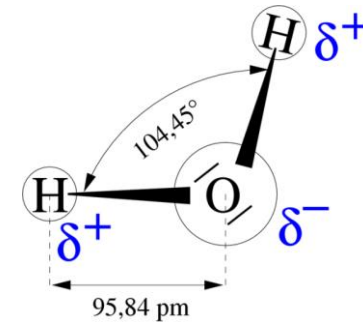
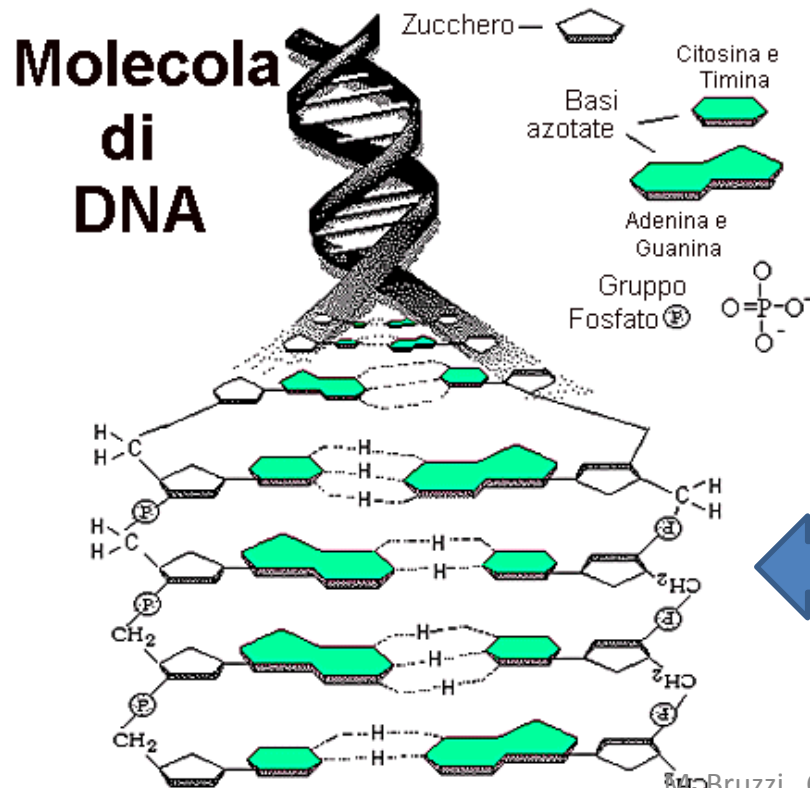
$$U_{LJ} = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6}$$

Potenziale di Lennard-Jones



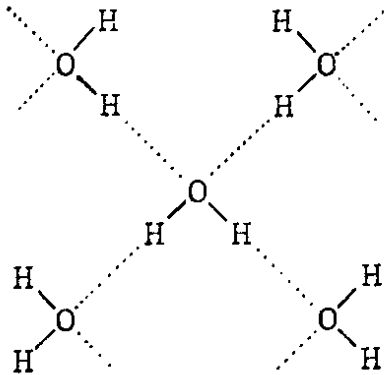
B. Solidi molecolari

Costituiti da **molecole** tenute insieme da forze tra dipoli (e.g. iodio (I_2) cristallino e molti altri cristalli di elementi non metallici) o da legami a idrogeno (**interazione** di tipo elettrostatico che si instaura tra atomo H ed un atomo molto più elettronegativo come N, O e F dell'altra molecola). Nel dipolo molecolare l'atomo di idrogeno è coinvolto in un legame covalente con elementi molto elettronegativi, che attraendo a sé elettroni di valenza, lasciano all'idrogeno carica positiva ($\delta+$).

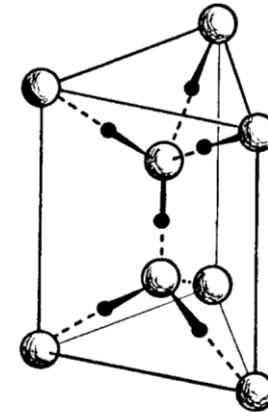
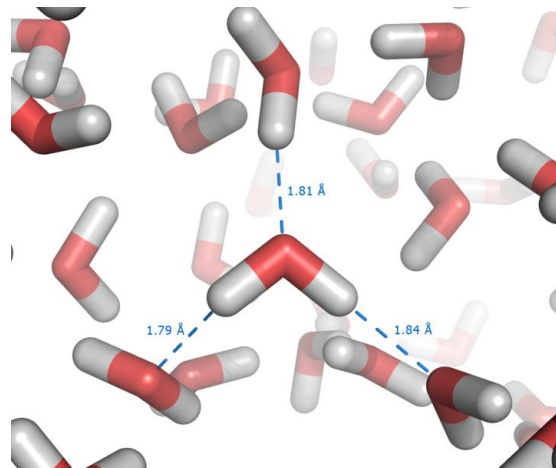


Il legame idrogeno è presente anche nelle proteine e negli acidi nucleici. Ad esempio è il legame che si instaura tra i due filamenti della doppia elica de DNA.

Al legame idrogeno si deve una **temperatura di ebollizione relativamente alta per l'acqua, se paragonata e.g. all'H₂S, meno polare**. Caratteristica del legame idrogeno è quella di mantenere le molecole interessate più distanti fra loro rispetto ad altri tipi di legame. Per questo il ghiaccio è meno denso dell'acqua: **0.917 g/cm³** (nell'acqua, infatti, le molecole scorrono l'una sull'altra mentre il ghiaccio assume una struttura cristallina dovuta proprio ai legami idrogeno).



Ghiaccio I_h cristallo a simmetria esagonale con angoli di legame quasi tetraedrici.

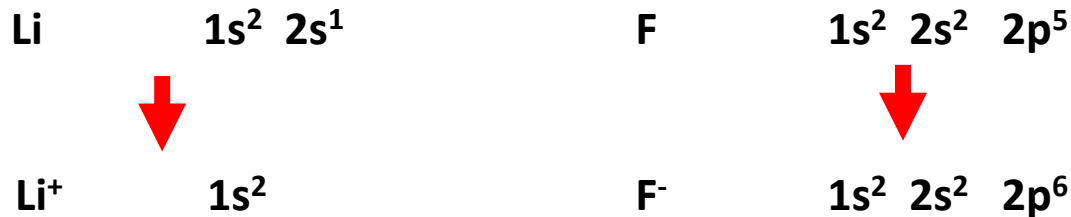


La forza del legame idrogeno è nettamente inferiore al legame ionico ed al legame covalente, ma è superiore alla forza di Van der Waals tra dipoli fluttuanti.

C. Solidi Ionici

Il legame ionico si forma quando la differenza di elettronegatività tra atomi coinvolti nel legame supera il valore convenzionale di 1.9 (scala di [Pauling](#));

gli elettroni coinvolti nel legame risultano permanentemente legati all'atomo più elettronegativo, che quindi è diventato uno [ione](#) negativo; l'altro atomo, avendo perso un elettrone, è diventato uno [ione](#) positivo.



L'interazione elettrostatica dei due ioni carichi $\pm q$ è:

$$U = \pm \frac{q^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

Per gli atomi primi vicini del cristallo devo tenere conto anche del termine repulsivo che si oppone alla sovrapposizione degli orbitali atomici completi, l'energia di legame della coppia i-j di ioni è:

$$U_{ij} = \lambda e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} \pm \frac{q^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

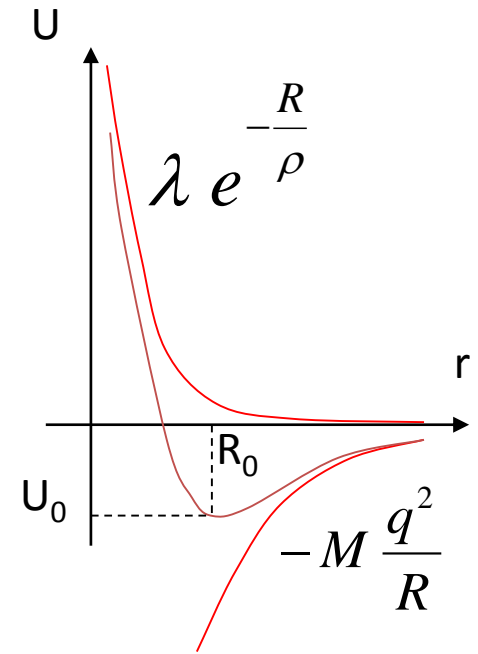
Per calcolare l'energia totale del cristallo considero il coefficiente p_{ij} tale che $r_{ij} = p_{ij} R$, con R = separazione tra primi vicini.

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{q^2}{4 \pi \epsilon_0 R} \\ \pm \frac{q^2}{4 \pi \epsilon_0 p_{ij} R} \end{cases}$$

primi vicini

Potenziale repulsivo :

$$U_r = \lambda e^{-\frac{R}{\rho}}$$



Si perviene all'espressione:

$$U_{tot} = N \left(z \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - M \frac{q^2}{R} \right)$$

N = numero di molecole ($2N$ ioni)

z = numero di primi vicini

M = costante di Madelung

$$\rightarrow \sum \pm \frac{1}{p_{ij}}$$

	R_0 (Å)	ρ (Å)
LiF	2.014	0.291
NaCl	2.82	0.321

D. Solidi Covalenti

Solido in cui gli atomi sono legati tra loro con legami covalenti. Tale legame si instaura quando tra gli atomi si ha bassa differenza di elettronegatività.

Formazione degli orbitali molecolari

Nell'approssimazione LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals

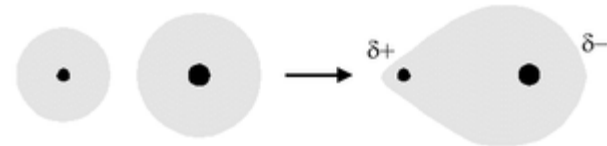
l'orbitale molecolare è ottenuto per combinazione lineare di quelli atomici:

$$\psi_{AB} = \psi_A \pm k\psi_B$$

K = misura della polarità del legame



Il legame è covalente puro solo se gli atomi hanno stessa elettronegatività (o tipicamente tra 0 e 0.4)



Il legame è covalente polare se EN è compresa tra 0.41 e 1.89). La densità elettronica è statisticamente spostata verso l'atomo più elettronegativo.

L'orbitale molecolare si forma se:

φ_A e φ_B hanno simmetria simile rispetto all'asse molecolare

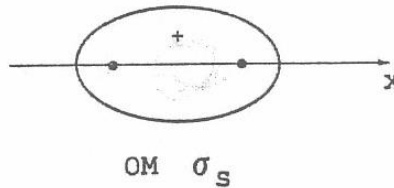
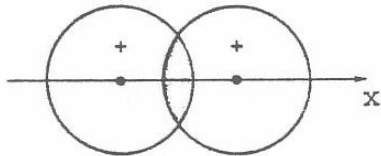
φ_A e φ_B si sovrappongono

$\varphi = \varphi_A + k\varphi_B$ orbitale legante (bonding)

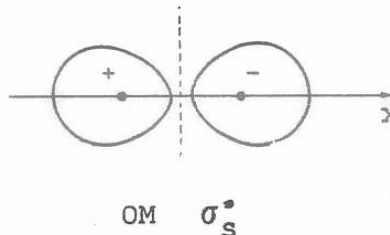
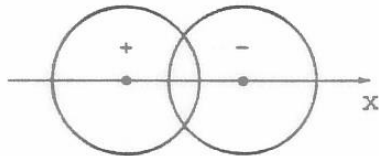
$\varphi^* = \varphi_A - k\varphi_B$ orbitale antilegante (antibonding)

Definiamo integrale di sovrapposizione:

$$S = \int \varphi_A \varphi_B dV$$

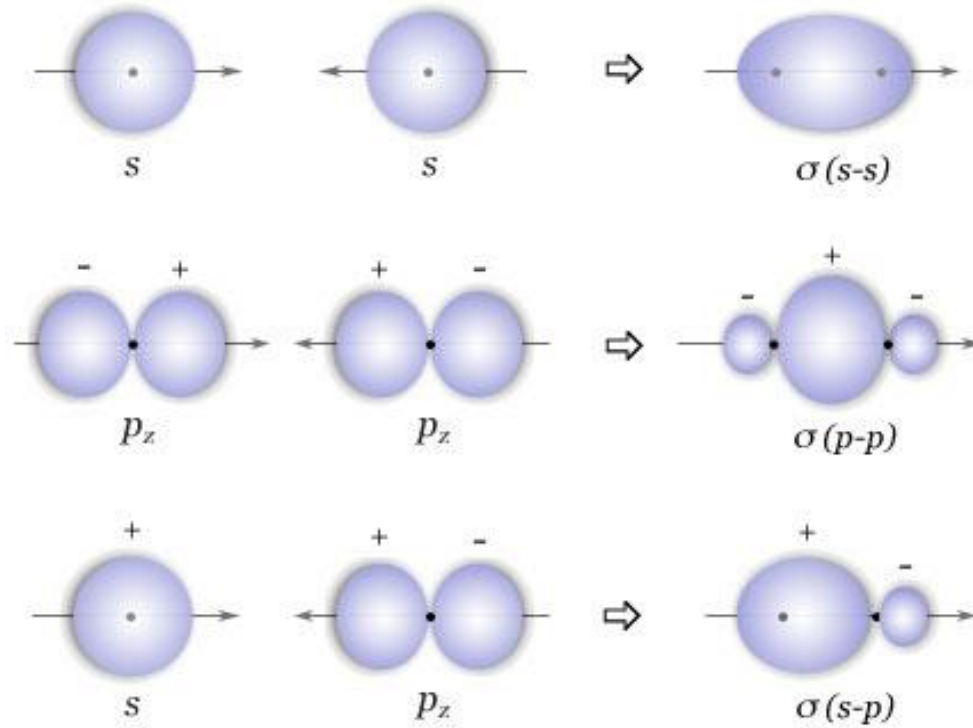


$$S > 0$$

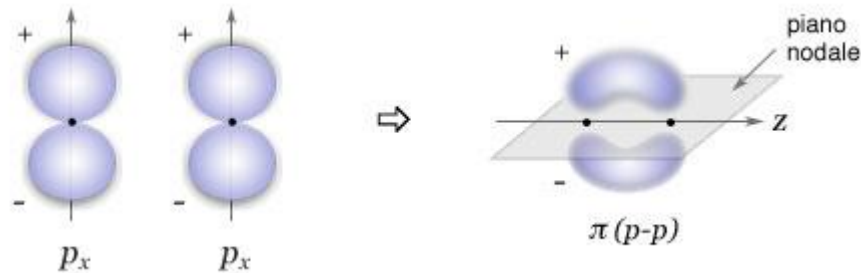


$$S < 0$$

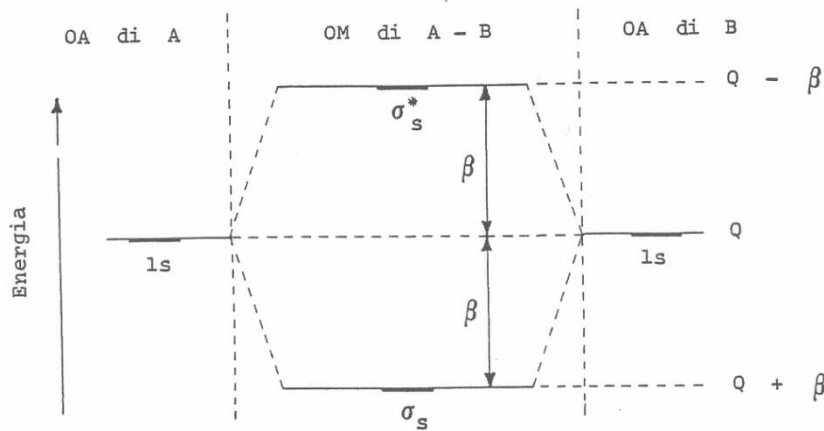
Orbitali tipo σ



Orbitali tipo π

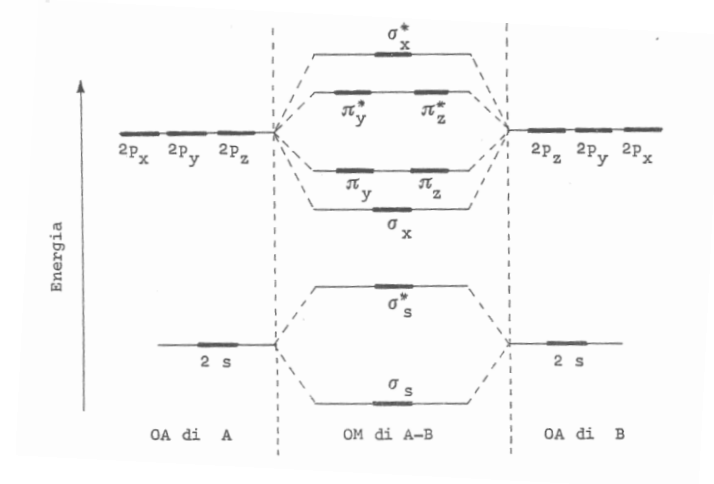


Energia dell'orbitale molecolare



β = integrale di scambio o risonanza

Caso ideale 2s 2p



nella realtà la combinazione lineare può coinvolgere orbitali diversi :

$$\varphi(s) = \varphi(2s_A) + \varphi(2s_B) + [(\varphi(2p_{xA}) + \varphi(2p_{xB}))]$$

dove $a < 1$ quantifica il contributo dei p_x all'orbitale σ_s

Ibridizzazione = Combinazione lineare di orbitali atomici con numeri quantici diversi dello stesso atomo



Esempio:

Carbonio $1s^2 2s^2 2p^2$

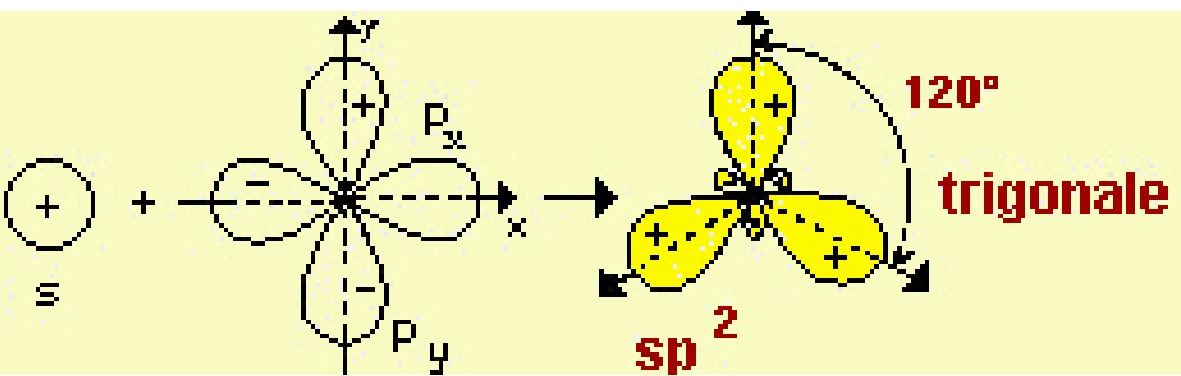
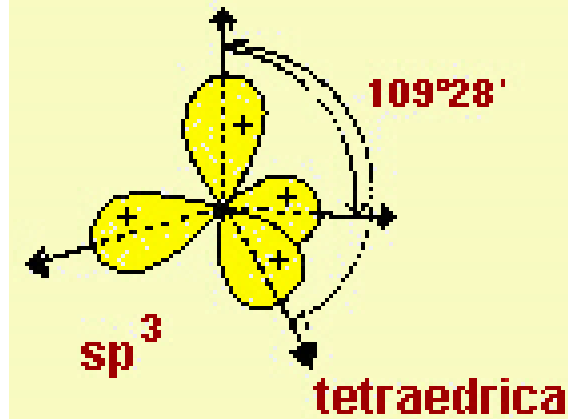
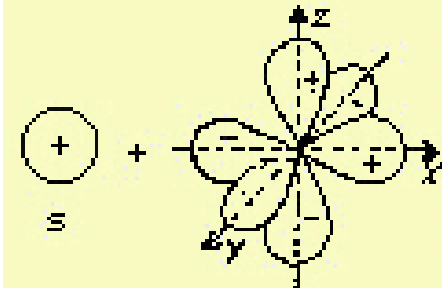


Poiché ha shell s complete il carbonio dovrebbe formare solo due legami a $\pi/2$ tra di loro. Invece esso può presentare **tetravalenza** -> Ibridizzazione sp^3

⇒ Struttura diamante: C, Si, etc.

Si può avere anche ibridizzazione sp^2

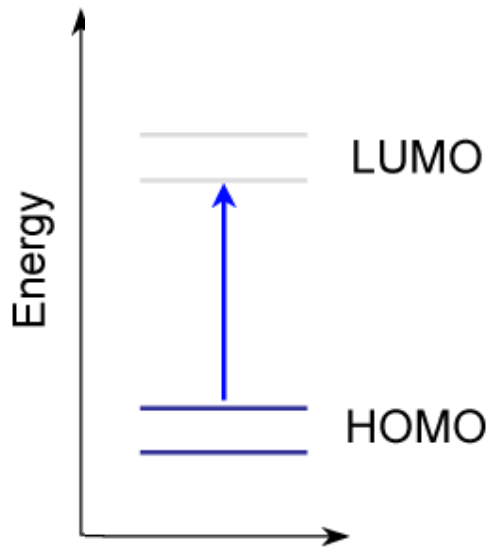
⇒ Struttura grafene, grafite etc.



$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z) \\ \varphi_2 &= \frac{1}{2} (s + p_x - p_y - p_z) \\ \varphi_3 &= \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z) \\ \varphi_4 &= \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (s + \sqrt{2} p_x) \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{6}} p_y \\ \varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_y \\ \varphi_4 &= p_z \end{aligned}$$

Livelli molecolari e Bande di energia

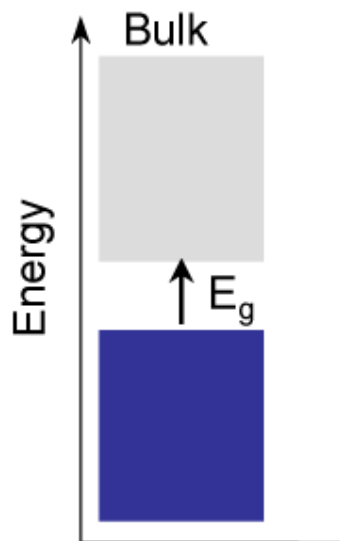


A livello molecolare i livelli permessi sono discreti. Detti:

HOMO = highest occupied molecular orbital

LUMO = lowest unoccupied molecular orbital

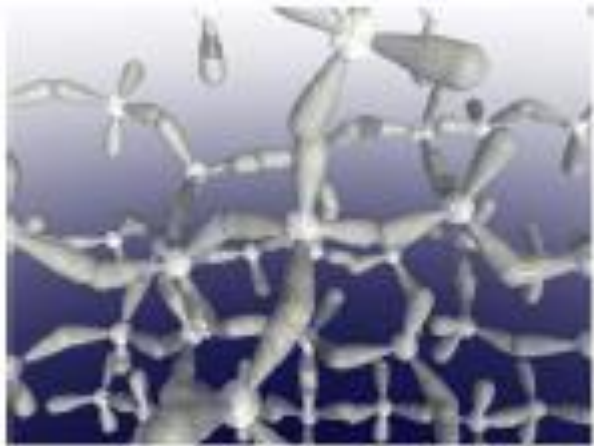
Tra i due si presenta un'intervallo di energia proibita detta pseudo-gap. Per $T = 0$ il livello di Fermi si posiziona tra i due.



Quando gli atomi si combinano per formare il solido si ha comunque divisione degli stati in livelli leganti (bonding) ed anti-leganti (anti-bonding). Il numero molto elevato di atomi su scala macroscopica porta a livelli energetici molto ravvicinati: le bande di energia. Nei solidi a legame covalente a $T = 0$ tra il bordo dell'ultima banda di energia completamente piena (valenza) e il bordo della prima completamente vuota (conduzione) si presenta un intervallo di energia proibita detta gap E_g , il livello di Fermi nel semiconduttore intrinseco si posiziona tra i due.

Strutture Cristalline e strutture amorfe

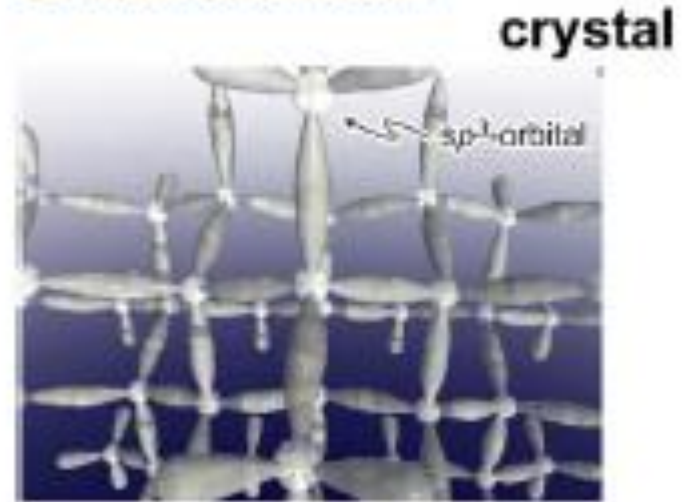
struttura cristallina: organizzazione spaziale a lungo raggio ORDINATA E PERIODICA degli atomi o delle molecole. Ottenuta dalla ripetizione regolare nelle tre direzioni dello spazio di un'unità base detta **cella elementare**.



amorpho

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.**

covalent semicon.

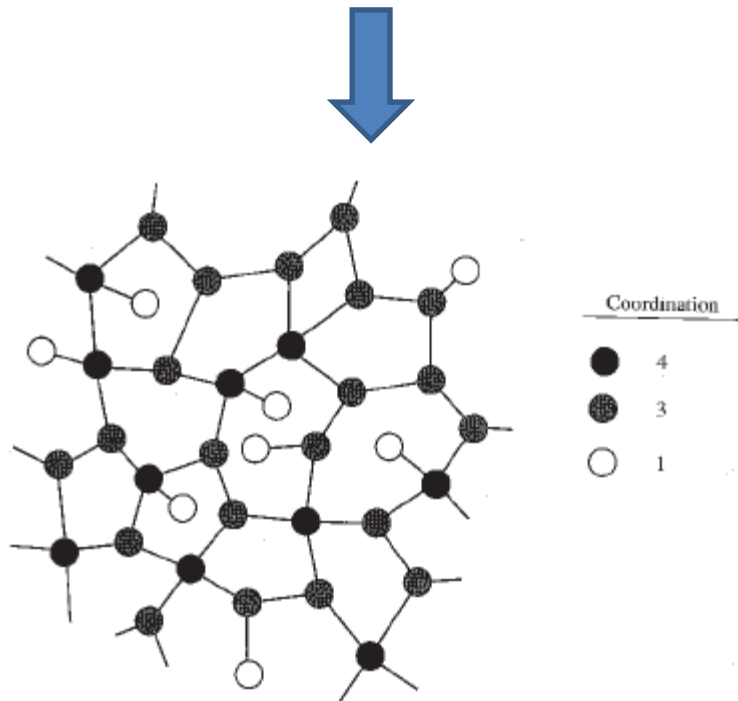


Struttura amorfa: organizzazione degli atomi o molecole tridimensionale DISORDINATA, tali materiali allo stato solido essi possiedono un ordine solamente a corto raggio.

Strutture amorfe: Random Network e Coordinazione

Nel materiale amorfo si ha **rete casuale** (random network) in cui **ogni atomo ha uno specifico numero di legami con gli atomi primi vicini (coordinazione)**.

Esempio: random network con atomi di
differente coordinazione (4,3,1)



La rete casuale del materiale amorfo può avere molte configurazioni **diverse ma equivalenti in termini di coordinazione atomica**. Questo comporta una naturale variabilità nel materiale.

Strutture Cristalline: Reticolo di Bravais (Auguste Bravais, 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. Tali punti sono detti siti reticolari.

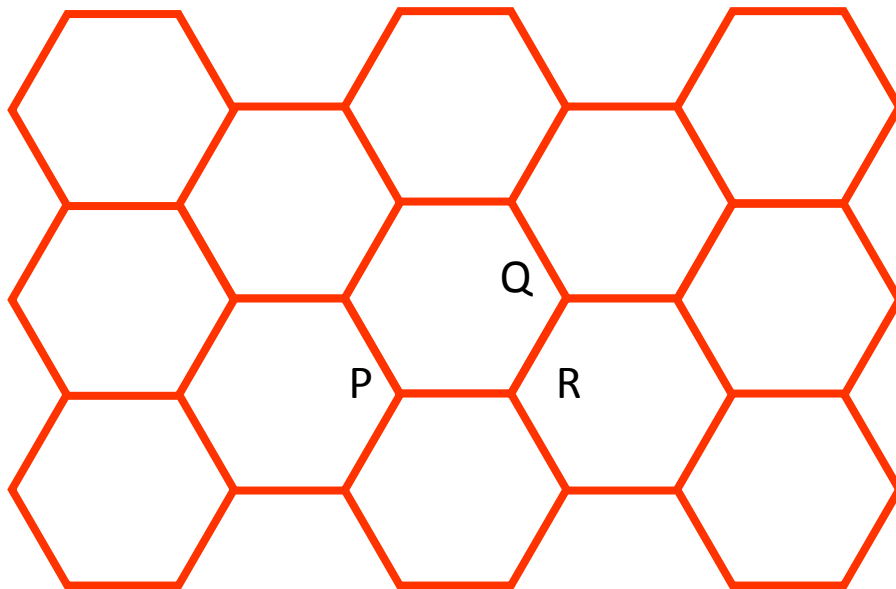
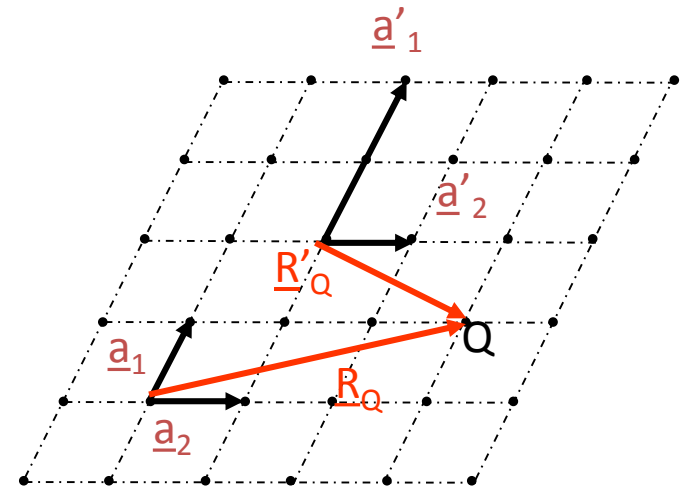
Vettori primitivi

Sono i tre vettori di traslazione fondamentali \underline{a}_1 , \underline{a}_2 , \underline{a}_3 nel caso che la relazione:

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

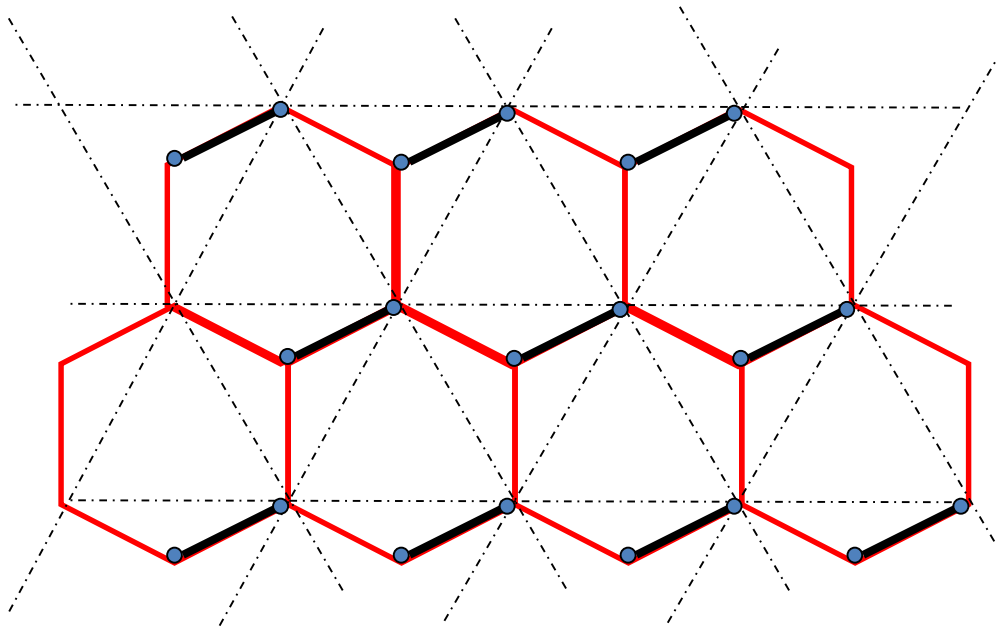
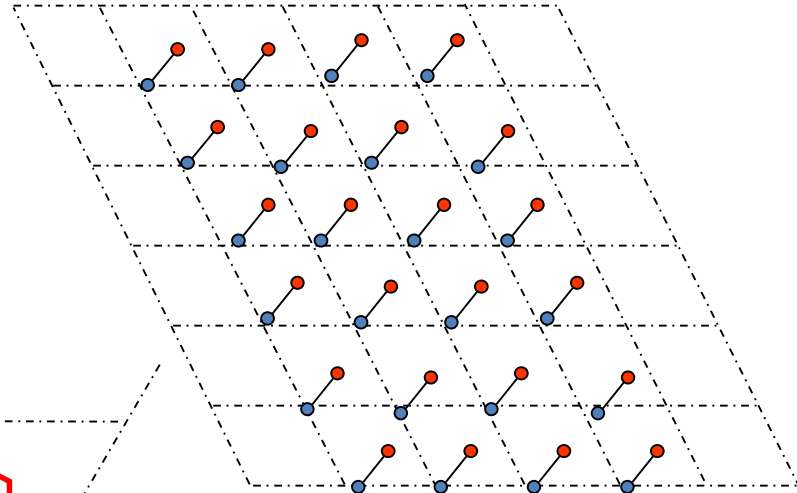
$$\underline{R}_Q = \underline{a}_1 + 3\underline{a}_2 \quad \text{e} \quad \underline{R}'_Q = -\frac{1}{2}\underline{a}'_1 + 2\underline{a}'_2$$



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 .

Base

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

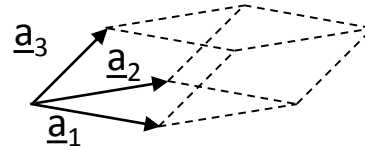


L'honeycomb può essere visto come reticolo triangolare bidimensionale con base due:



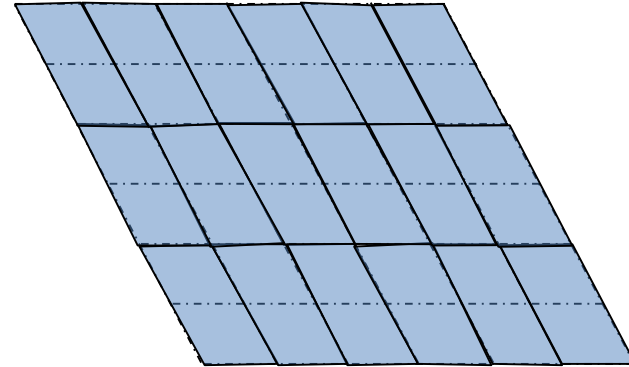
DEFINIZIONI:

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

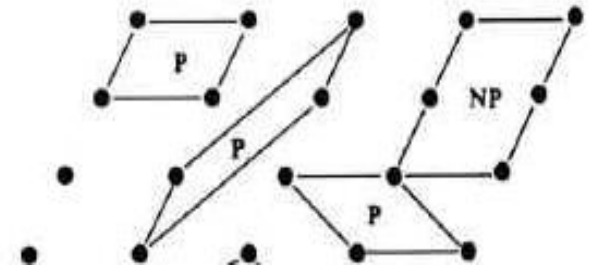


$$\text{Volume} = | \underline{a}_1 \times \underline{a}_2 \cdot \underline{a}_3 |$$

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.



P = primitive unit cell

NP = nonprimitive unit cell

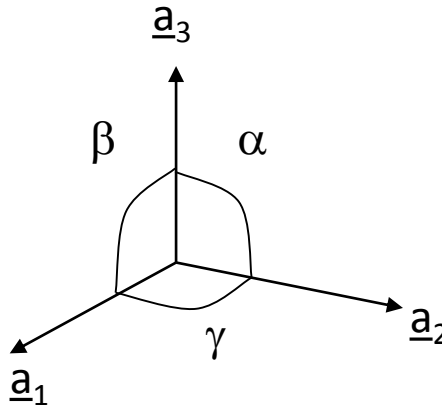
Cella unitaria convenzionale – cella unitaria che
MANTIENE LA SIMMETRIA DEL CRISTALLO. In
generale è più grande della cella primitiva.

Classificazione dei reticoli cristallini

I reticoli cristallini si classificano in base alle operazioni di simmetria che li lasciano invariati. 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

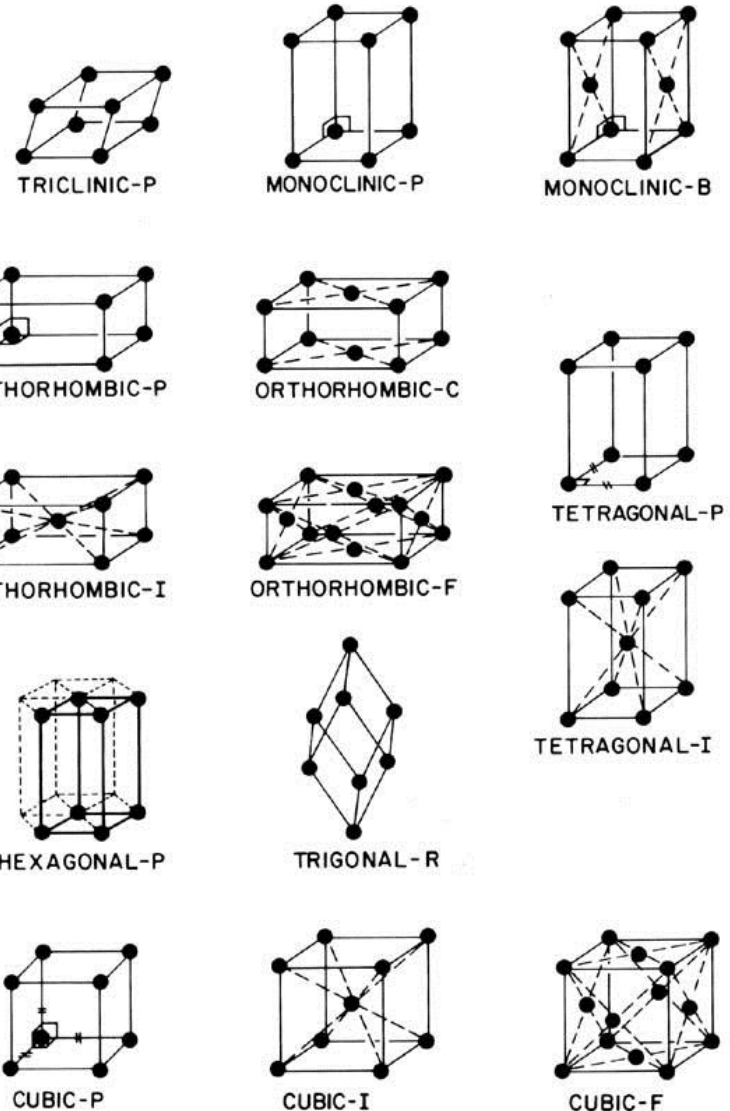
Le direzioni specificate dai vettori \underline{a}_1 , \underline{a}_2 , \underline{a}_3 (rispettivamente di lunghezza a , b , c) sono chiamate **assi cristallografici**, gli angoli fra gli assi sono indicati con α , β e γ dove α opposto ad \underline{a}_1 , β ad \underline{a}_2 e γ ad \underline{a}_3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



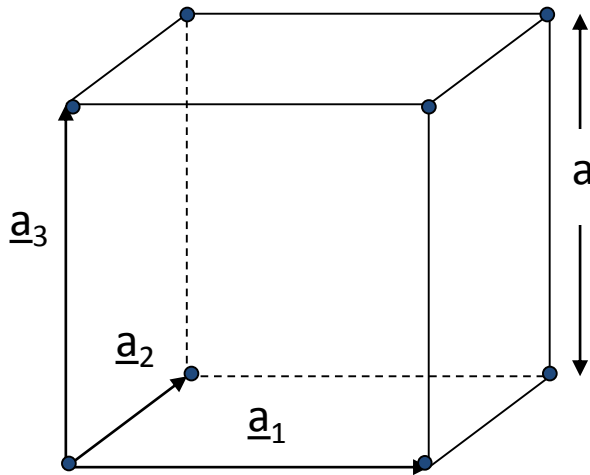
I 7 reticoli primitivi

I 14 reticoli di Bravais

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



Cella Primitiva del reticolo cubico semplice

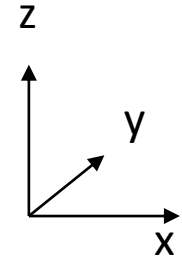


(simple cube = sc)

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

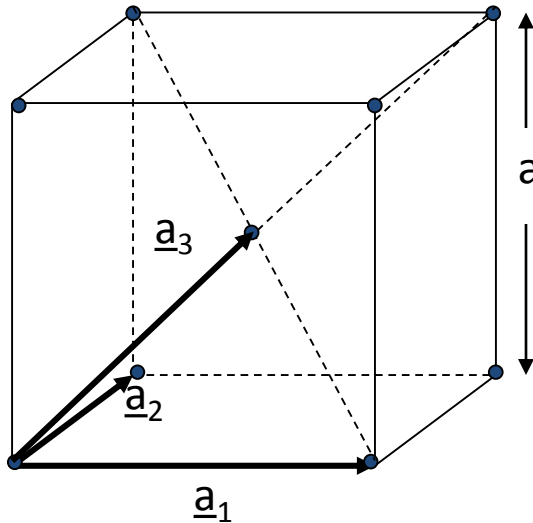
$$\underline{a}_2 = a \underline{u}_y$$

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



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

Cella Unitaria del reticolo cubico a corpo centrato



(body centered cube = bcc)

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

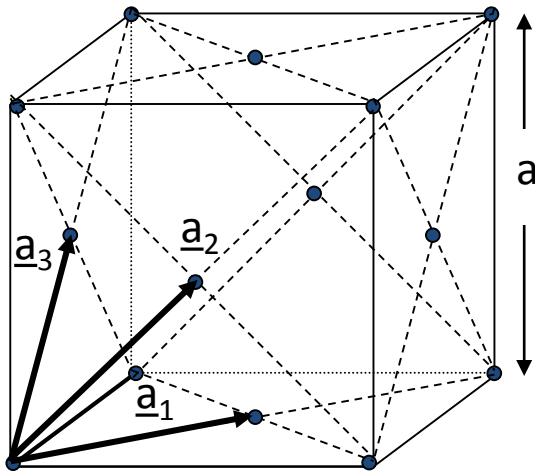
$$\underline{a}_2 = a \underline{u}_y$$

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

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

Cella Unitaria del reticolo cubico a facce centrate

(face centered cube = fcc)

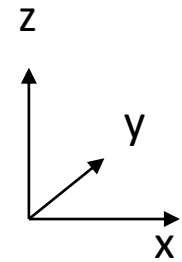


$$\underline{a}_1 = a/2 (\underline{u}_x + \underline{u}_y)$$

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

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

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



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

Determinazione della cella elementare che rispetta la simmetria del reticolo

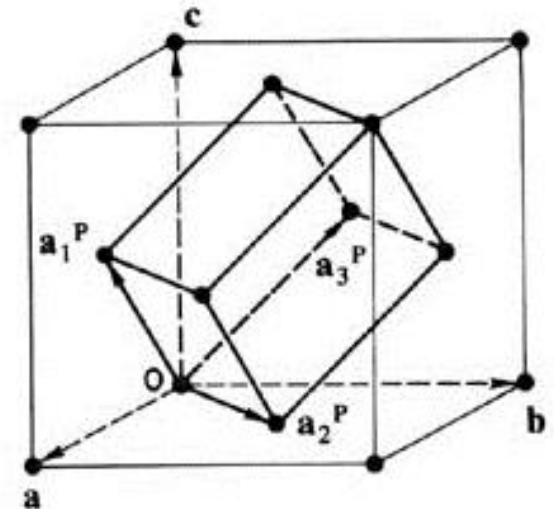
E' possibile individuare celle elementari primitive per tutte le celle I, F o C in ogni sistema cristallino. Queste però, considerate isolatamente dal reticolo, non sono facilmente riconducibili alla simmetria del sistema in questione come lo sono le celle convenzionali non primitive.

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



(a) F - Lattice

$$\mathbf{a}_1^P = (\mathbf{a} + \mathbf{c})/2$$
$$\mathbf{a}_2^P = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$$
$$\mathbf{a}_3^P = (\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$$



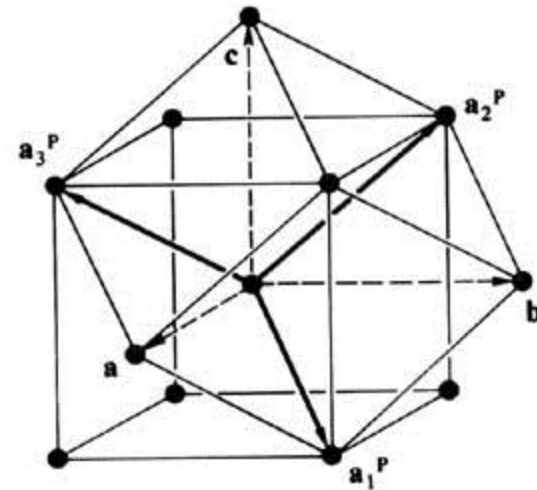
La cella primitiva di un reticolo cubico I (BCC) è romboedrica con $\alpha = 109^\circ 28'$.

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**.

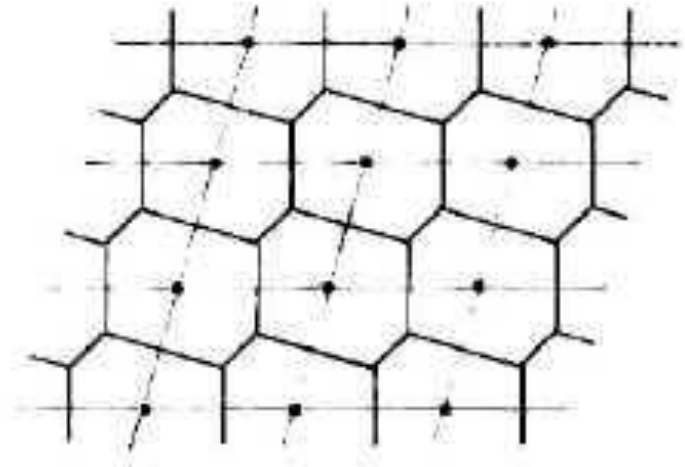
Cella primitiva di Wigner Seitz

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

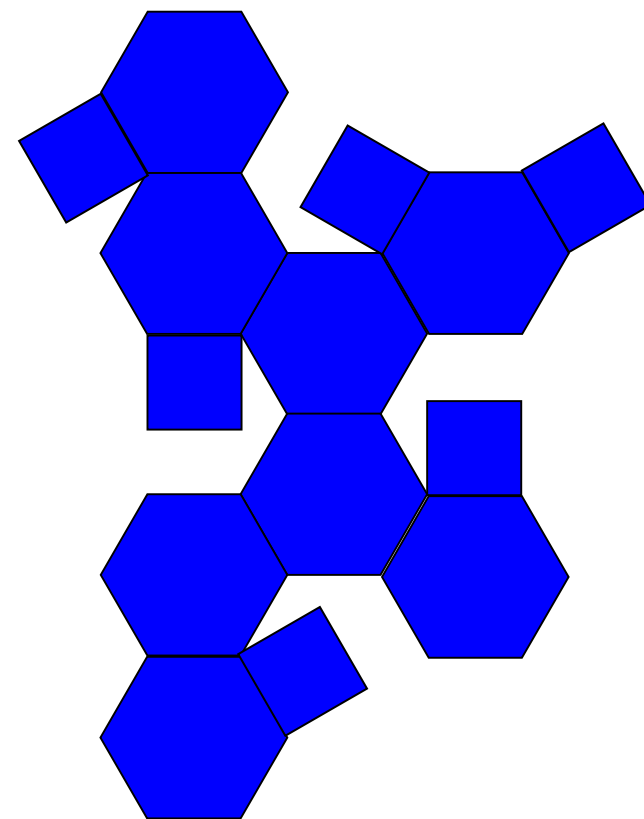
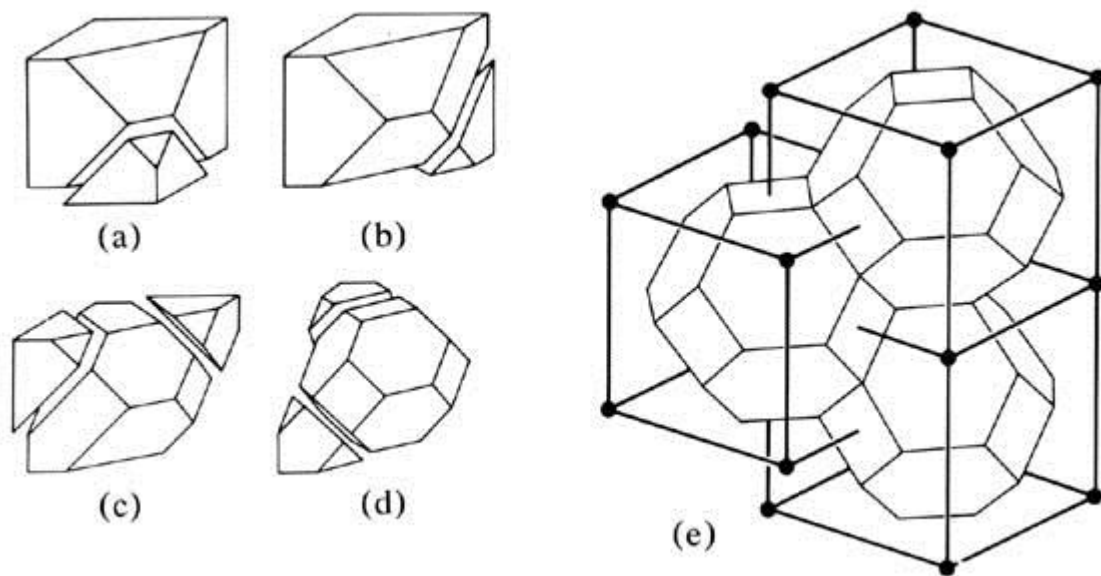
Costruzione di Dirichlet. Ogni nodo reticolare viene congiunto con un segmento ai nodi più vicini. Per i punti medi di tali segmenti tracciamo i piani perpendicolari ad essi.

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.



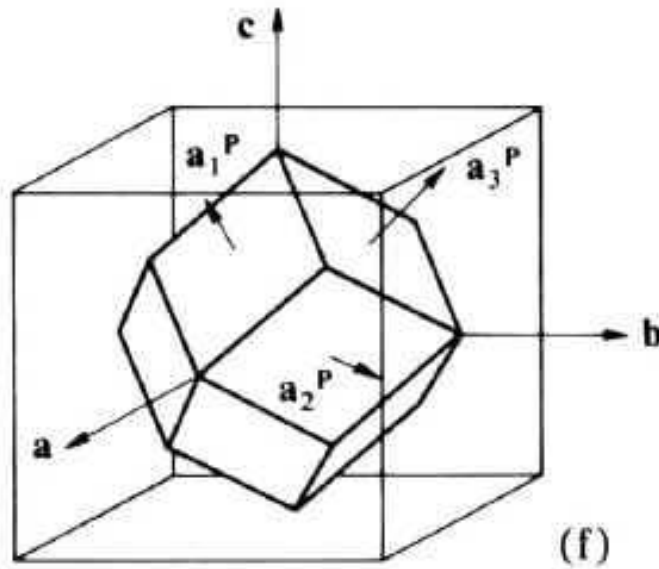
Costruzione di Dirichlet per un reticolo cubico a corpo centrato



La figura che si ottiene è un ottaedro troncato

Template dell'ottaedro troncato

Cella di Wigner Seitz per un reticolo cubico a facce centrate



La figura che si ottiene è un dodecaedro rombico

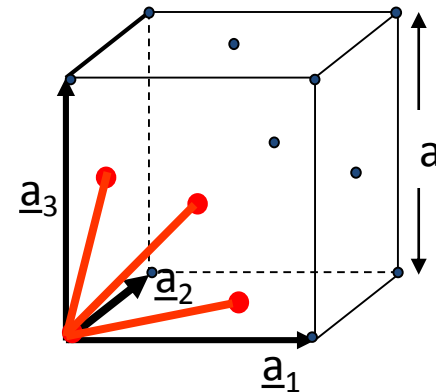
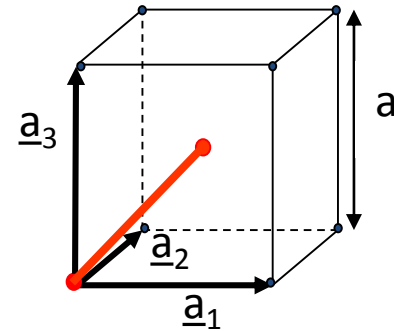
Reticoli con base

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:

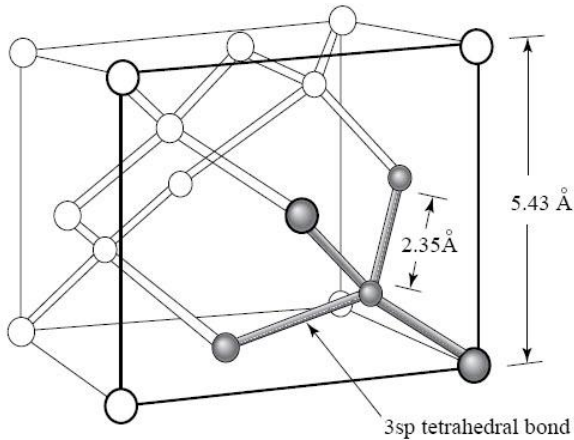
$$(0; a/2 (u_x + u_y); a/2 (u_y + u_z); a/2 (u_x + u_z))$$



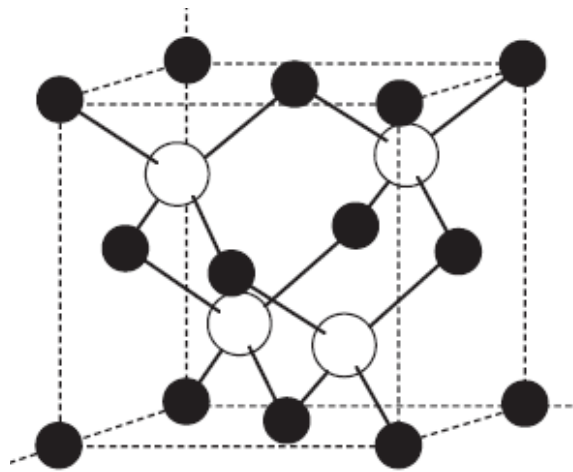
DIAMANTE

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



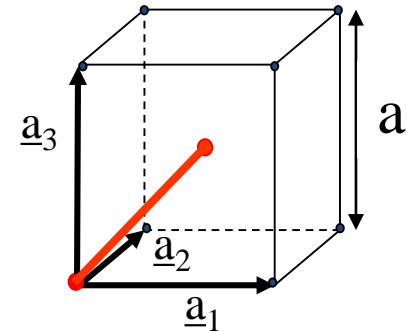
GaAs

	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

Reticoli con base

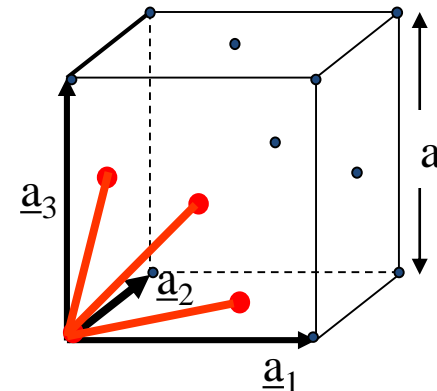
Il BCC può essere visto come reticolo cubico semplice con base di due punti:

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



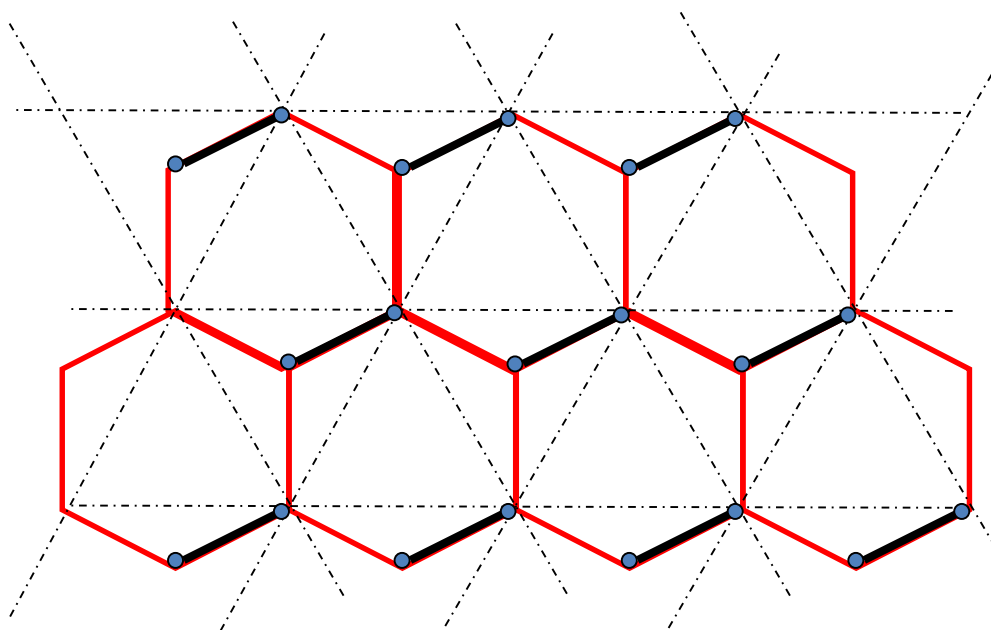
L'FCC può essere visto come reticolo cubico semplice con base di quattro atomi:

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



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

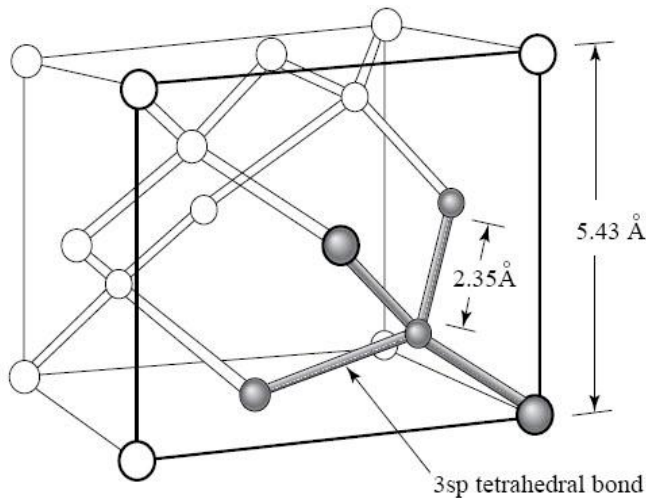
Base



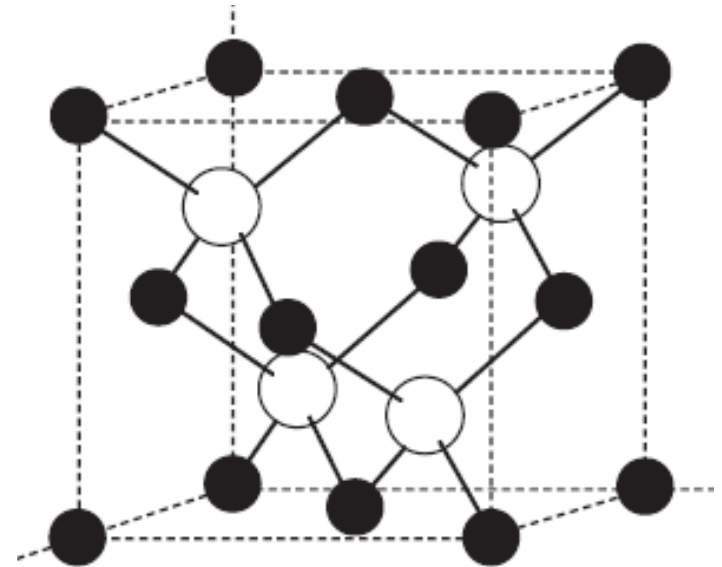
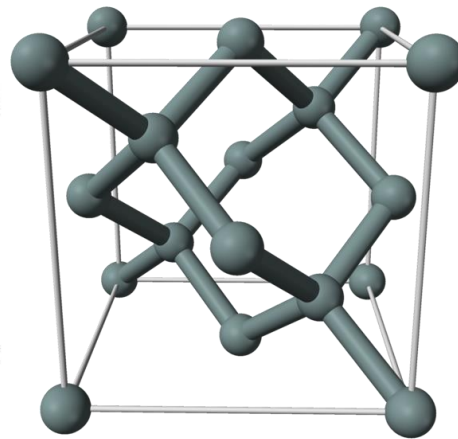
DIAMANTE

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



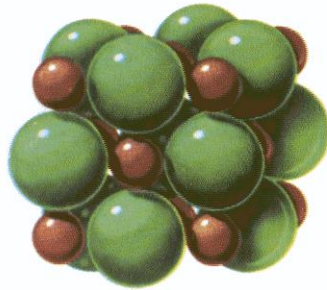
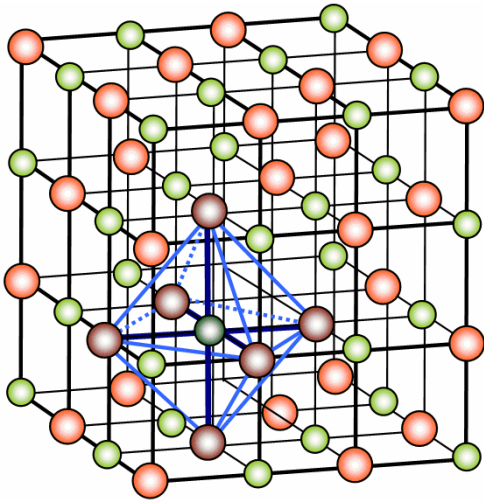
GaAs

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

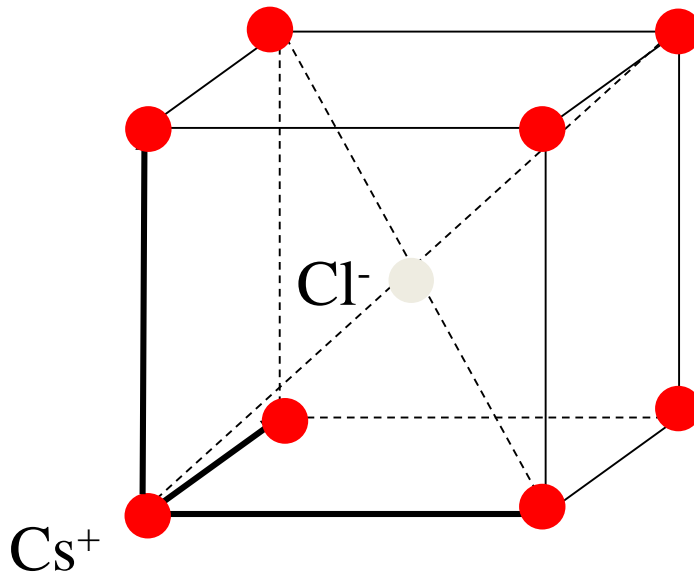


— 5 Å
Disposizione degli ioni nel salgemma
Cloro (verde) Sodio (marrone)

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

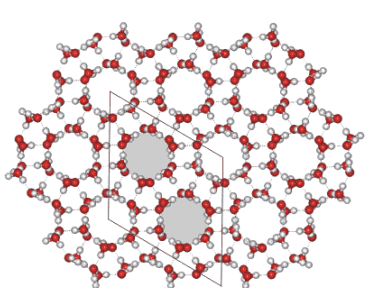
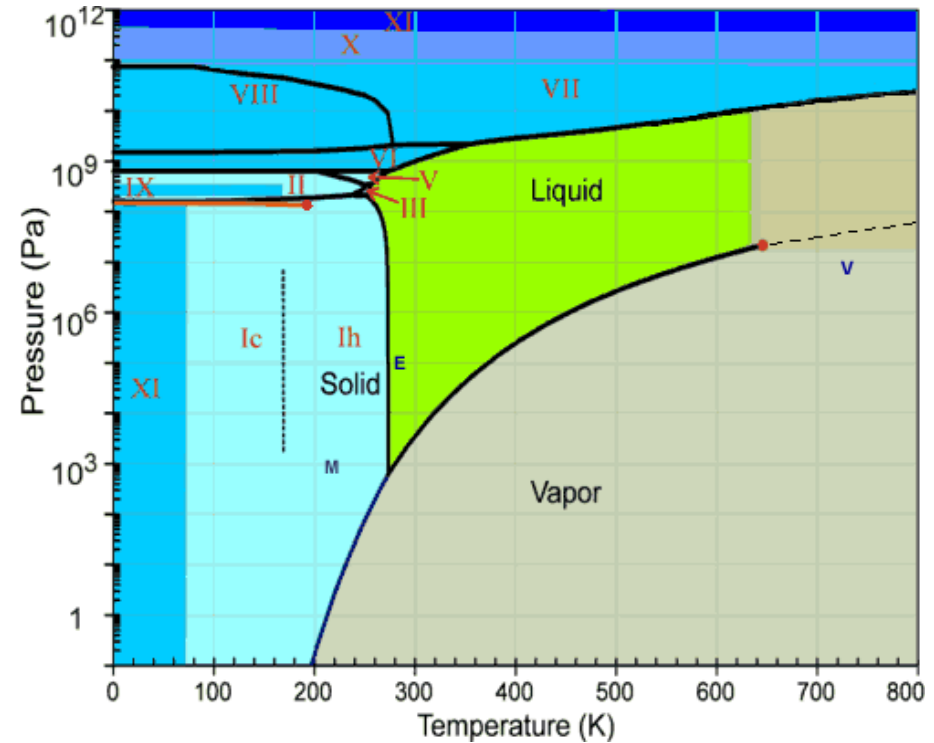
Nel diagramma delle fasi possono essere evidenziati i diversi tipi di cristallinità, stabili e metastabili, allo stato solido

esempio: diagramma delle fasi dell'acqua

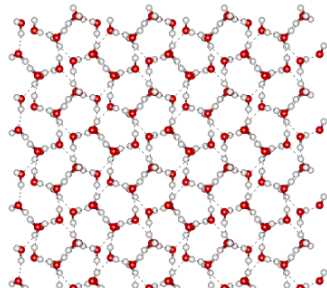
<http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>

Ghiaccio: al variare di pressione e temperatura esistono diversi tipi di ghiaccio, che differiscono per struttura cristallina e densità.

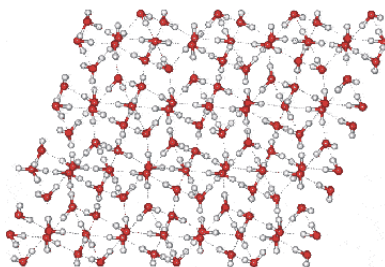
Ghiaccio I_h il più comune, cristallo a simmetria esagonale con angoli di legame quasi tetraedrici.



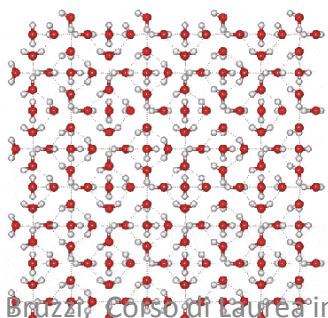
Ice II (rhombohedral)



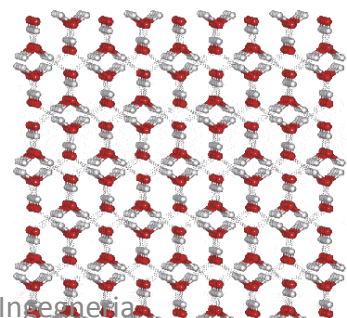
Ice III (tetragonal)



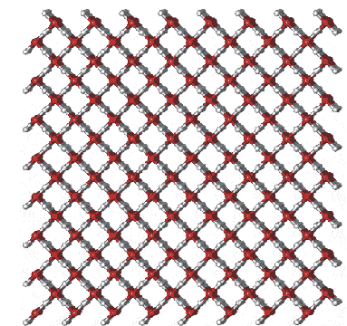
Ice V (monoclinic)



Ice VI (tetragonal)



Ice VIII (tetragonal)

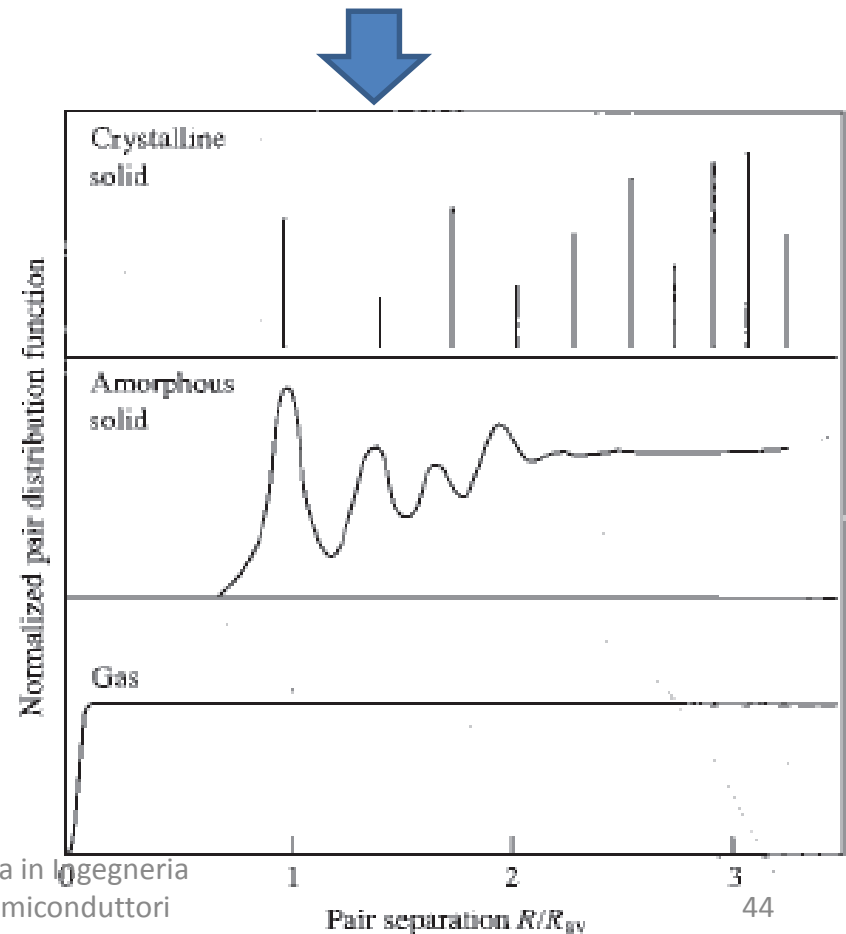


Ice X (cubic)

Materiali Amorfi

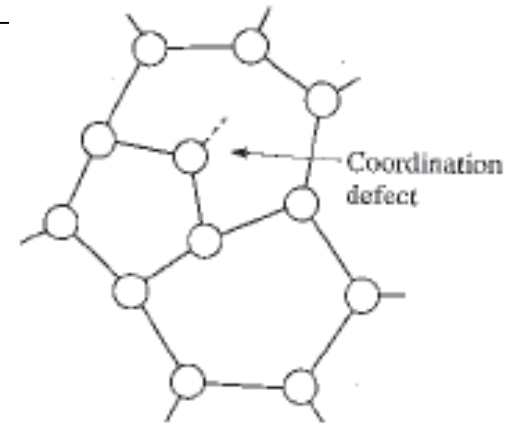
La **proprietà principale** dei materiali amorfi è il **disordine della struttura microscopica**, un fattore che influenza fortemente le proprietà elettroniche del materiale. Il **disordine produce deviazioni nelle lunghezze e negli angoli di legame**. Il disordine viene spesso rappresentato utilizzando il concetto di **funzione di distribuzione della distanza media tra una qualsiasi coppia di atomi nel materiale**.

Le posizioni relative degli atomi in un gas rarefatto sono casuali quindi la funzione è costante (eccetto a distanze molto piccole in cui la funzione va a zero); in un cristallo perfetto la distribuzione è diversa da zero solo per alcuni valori di R . **Nel materiale amorfo sopravvive un ordine a corto range mentre non vi è ordine a lungo range**. La funzione di distribuzione presenta dapprima dei picchi allargati corrispondenti alle linee del reticolo cristallino; a grandi valori di R tende ad assumere un valore costante, corrispondente alla disposizione casuale.



Principali tipi di difetti in un solido

Disordine	Impurezze
Difetti puntuali <ul style="list-style-type: none">o Vacanzeo interstiziali	Difetti puntuali <ul style="list-style-type: none">o atomi estranei sostituzionali (Droganti)o atomi estranei interstiziali
Difetti lineari <ul style="list-style-type: none">o dislocazioni	
Difetti estesi <ul style="list-style-type: none">o bordi granoo Interfacciao Superficie esterna	Difetti di volume <ul style="list-style-type: none">o precipitati



difetto di coordinazione (materiali amorfi): un atomo che possiede troppi o troppo pochi legami rispetto al numero che dovrebbe avere (per esempio per il Si numero “giusto” di coordinazione è 4 per ibridizzazione sp^3 , qualsiasi atomo che presenti un valore diverso è un difetto di coordinazione)