

Struttura e geometria cristallina

Descrizione macroscopica e microscopica

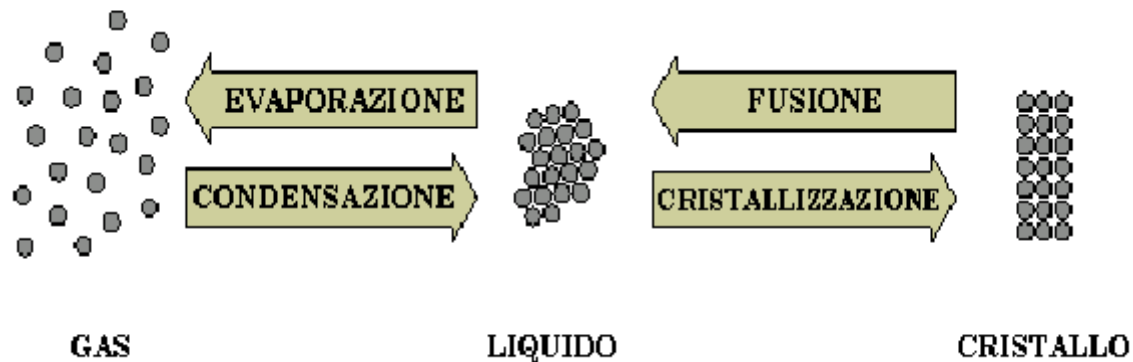
- Nello studio delle proprietà fisiche della materia è utile distinguere tra descrizione microscopica e descrizione macroscopica
- La descrizione macroscopica prescinde dalla struttura su scala atomica e guarda la materia come un continuo
- La descrizione microscopica cerca di interpretare le proprietà macroscopiche partendo dalla natura degli elementi costituenti

Ordine a breve e lungo raggio

- Un materiale ha ordine a breve raggio se la disposizione ordinata degli atomi si estende solo agli atomi più vicini (acqua, vetri, polimeri)
- Un materiale ha ordine a lungo raggio se la disposizione ordinata degli atomi si ripete periodicamente in tutto il materiale (struttura cristallina)

Stati di aggregazione

- Dal punto di vista macroscopico si distinguono tre stati di aggregazione della materia:
 - Solido
 - Liquido
 - Gassoso
- Il passaggio da uno stato di aggregazione all'altro costituisce una transizione di fase



Definizione degli stati di aggregazione

- Una definizione univoca non è molto significativa solo dal punto di vista macroscopico
- I solidi hanno volume e forme propria
- I liquidi hanno volume propria, ma modificano facilmente la loro forma
- I gas non hanno forma, e possono essere facilmente compressi

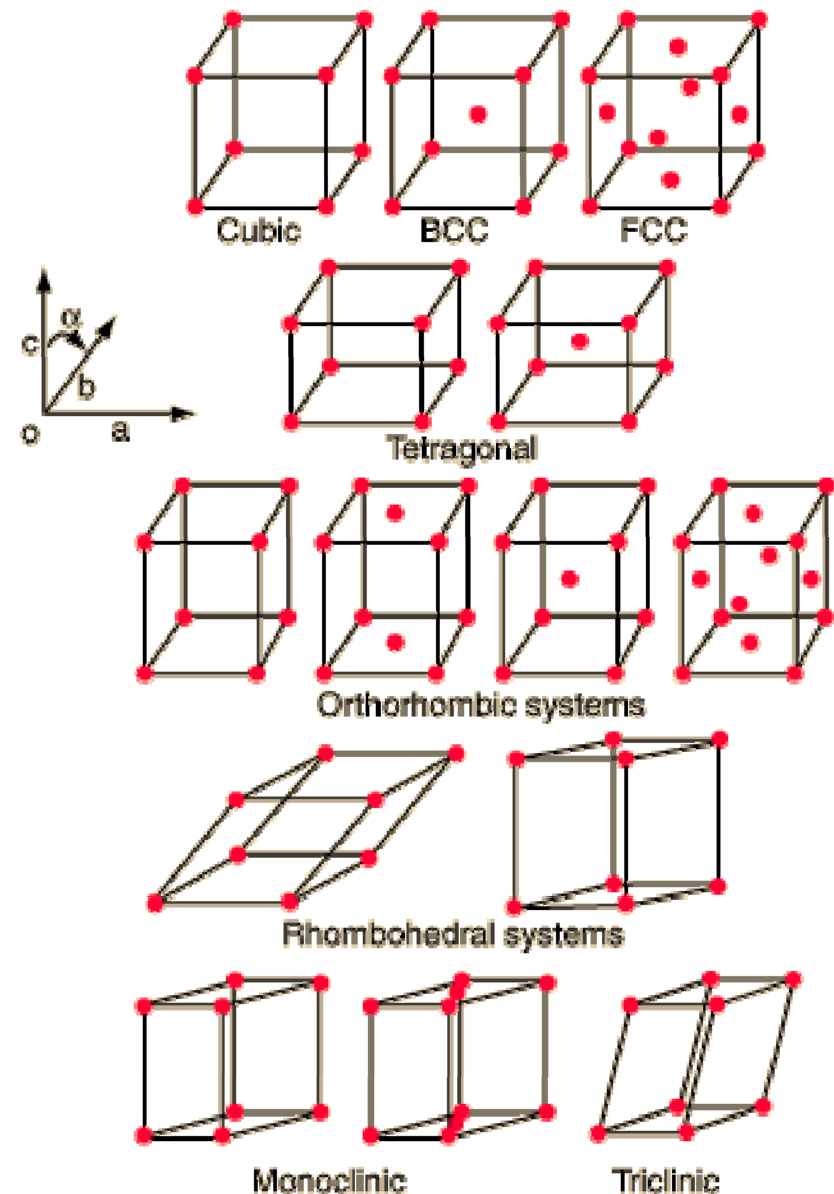
I solidi

- I solidi raramente presentano una struttura omogenea, ossia con proprietà e caratteristiche uguali nell'intero sistema
- Esistono dei domini in cui il materiale è in forma cristallina (grani), e dei domini in cui sono presenti vuoti o zone amorfe
- Anche le zone cristalline, ad ingrandimenti maggiori, mostrano dei difetti (dislocazioni) nella disposizione degli atomi
- Solo di recente sono stati sviluppati dei materiali costituiti da monocristalli, esenti da difetti
- In un materiale solido cristallino, esiste una cella unitaria, definita come la porzione del reticolo cristallino che possiede tutte le caratteristiche dell'intero reticolo
- Traslando la cella unitaria nelle tre dimensioni, si può ricostruire l'intero reticolo

Reticoli di Bravais

- Si definiscono 14 tipi di celle unitarie, o reticoli di Bravais, raggruppati in sette sistemi cristallini
- Le celle più comuni sono la CCC, CFC, EC
- La cella è definita da tre vettori non complanari

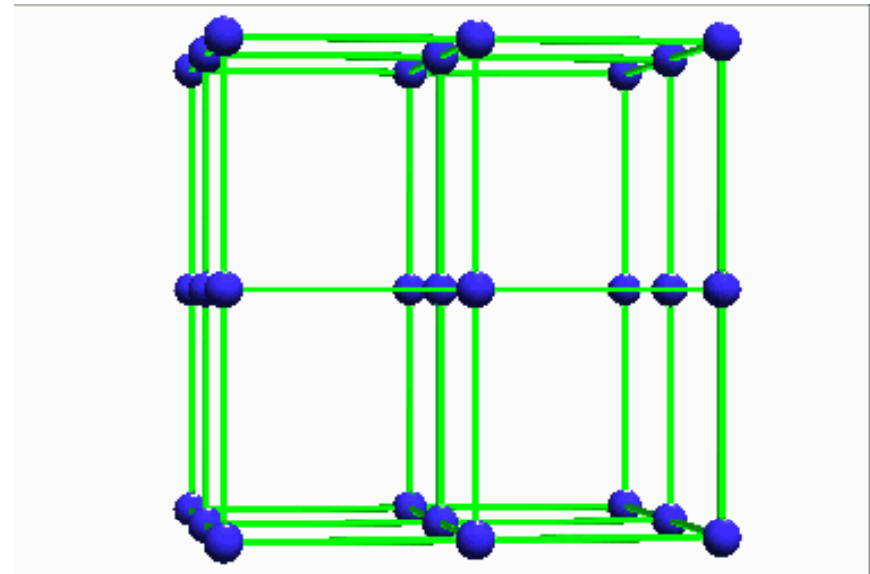
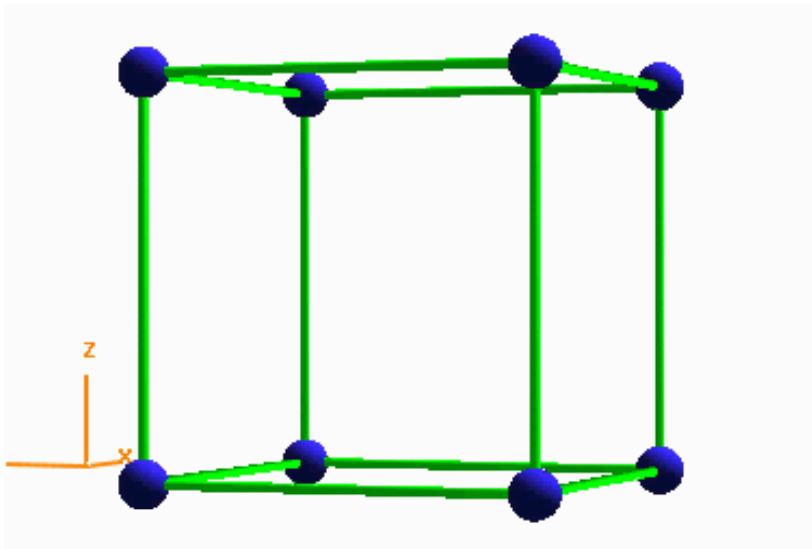
struttura	assi	angoli
Cubico	$a=b=c$	Tutti 90°
Tetragonale	$a=b \neq c$	Tutti 90°
Ortorombica	$a \neq b \neq c$	Tutti 90°
Esagonale	$a=b \neq c$	Due 90° uno 120°
Romboedrica	$a=b=c$	Tutti uguali e diversi da 90°
Monoclina	$a \neq b \neq c$	Due 90° uno diverso da 90°
Triclina	$a \neq b \neq c$	Tutti diversi e diversi da 90°



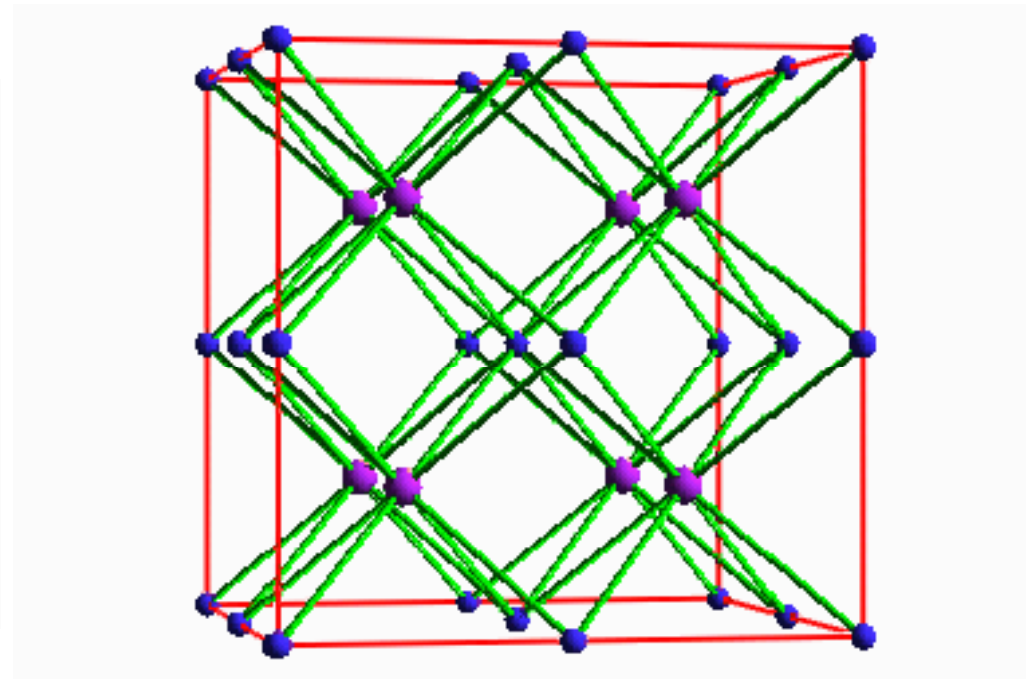
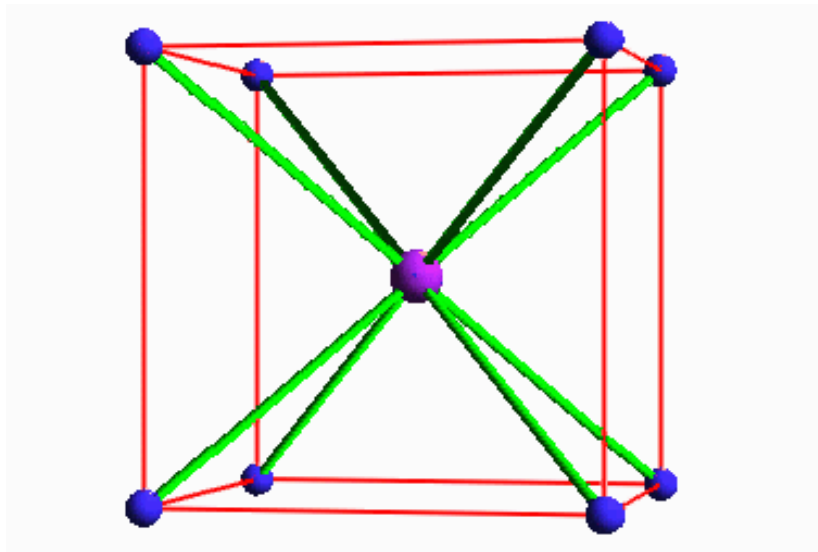
Cubico semplice

$$a_1 = a_2 = a_3$$

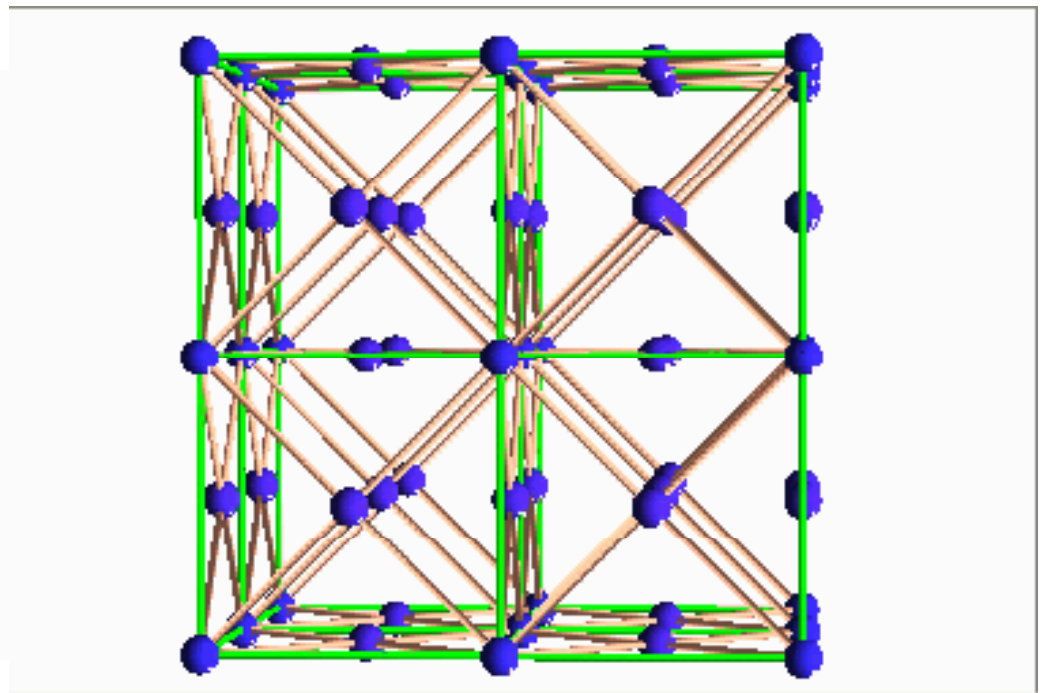
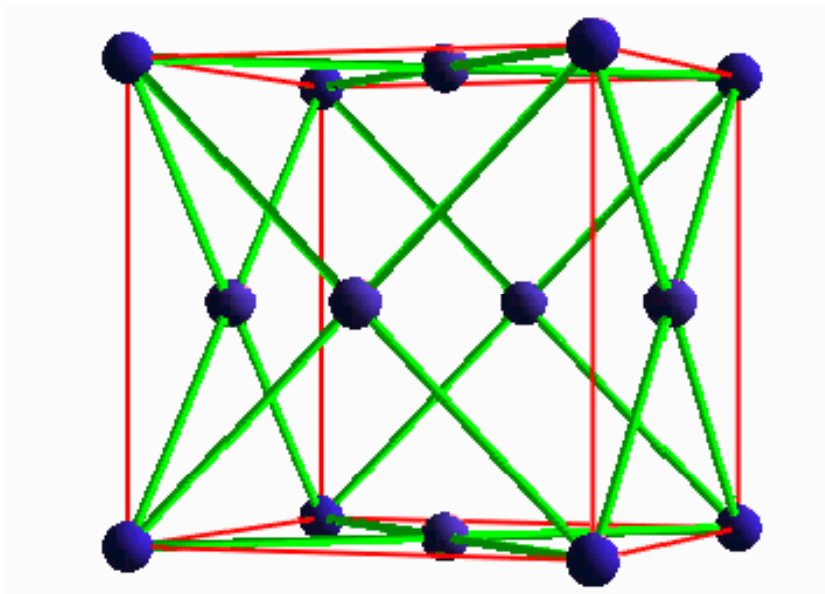
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Cubico corpo centrato



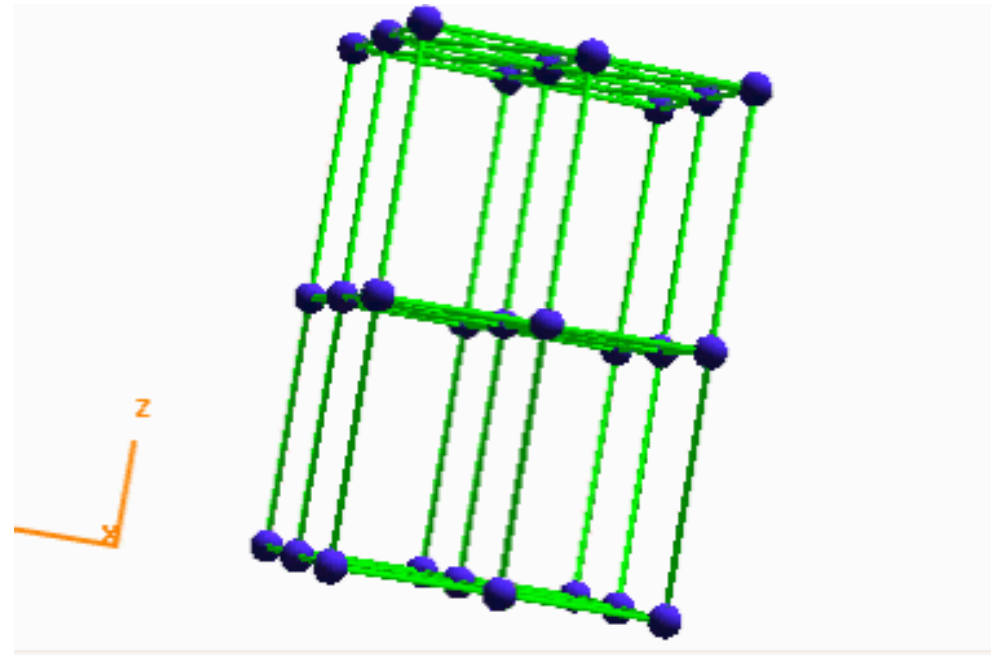
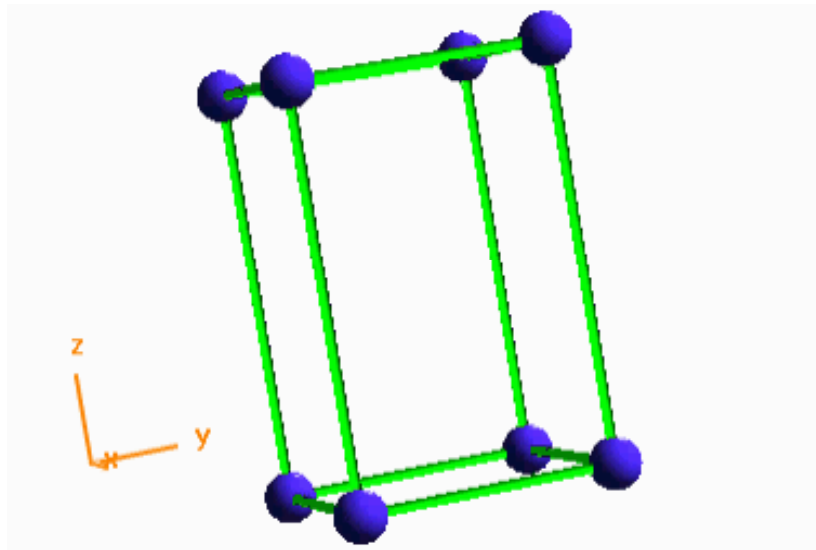
Cubico facce centrate



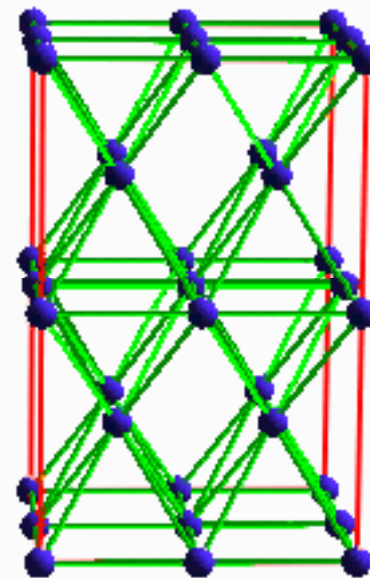
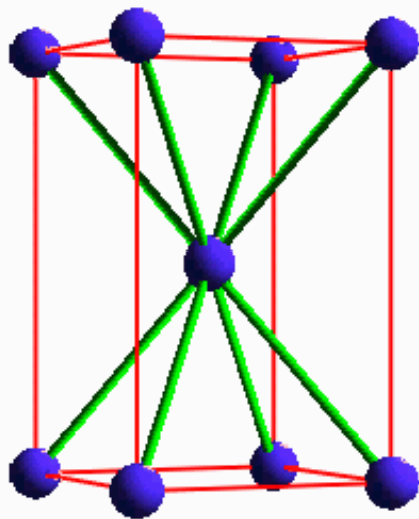
Tetragonale semplice

$$a_1 = a_2 \neq a_3$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



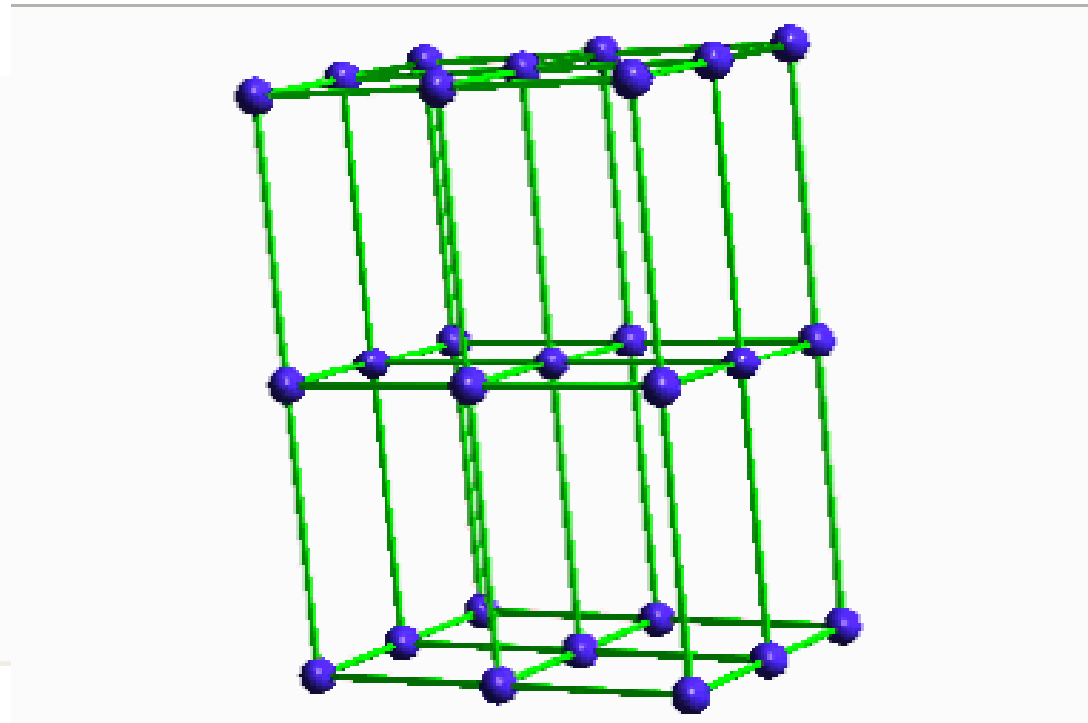
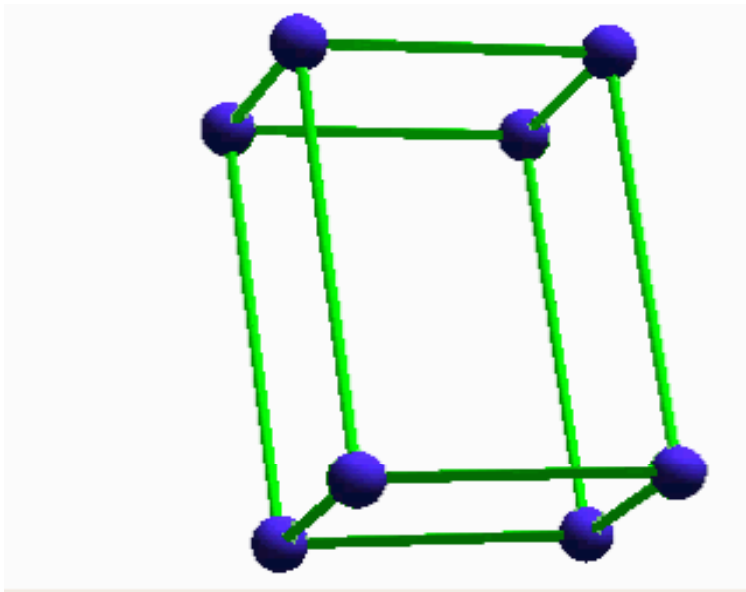
Tetragonale corpo centrato



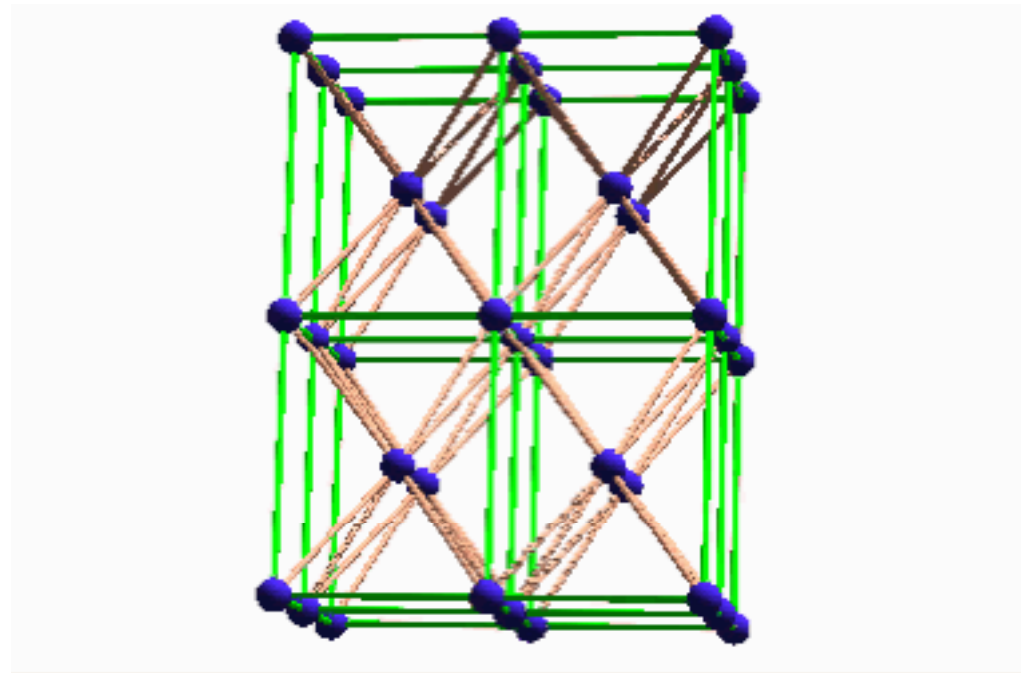
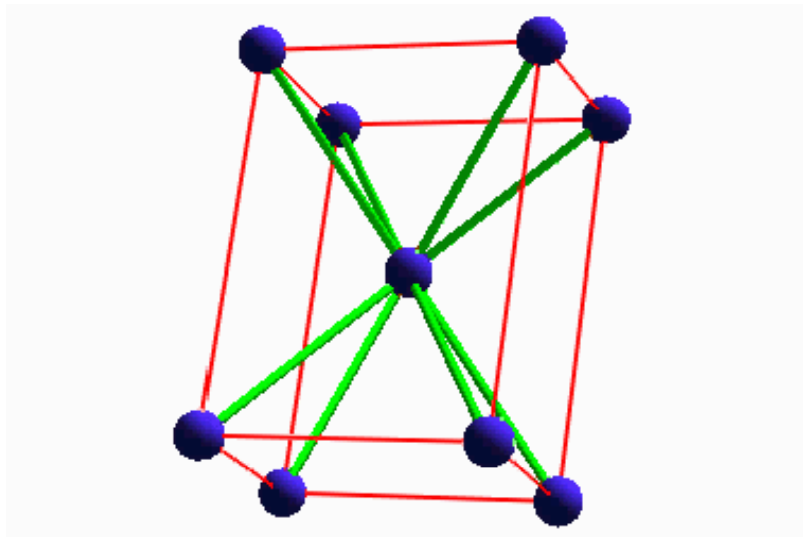
Ortorombico semplice

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

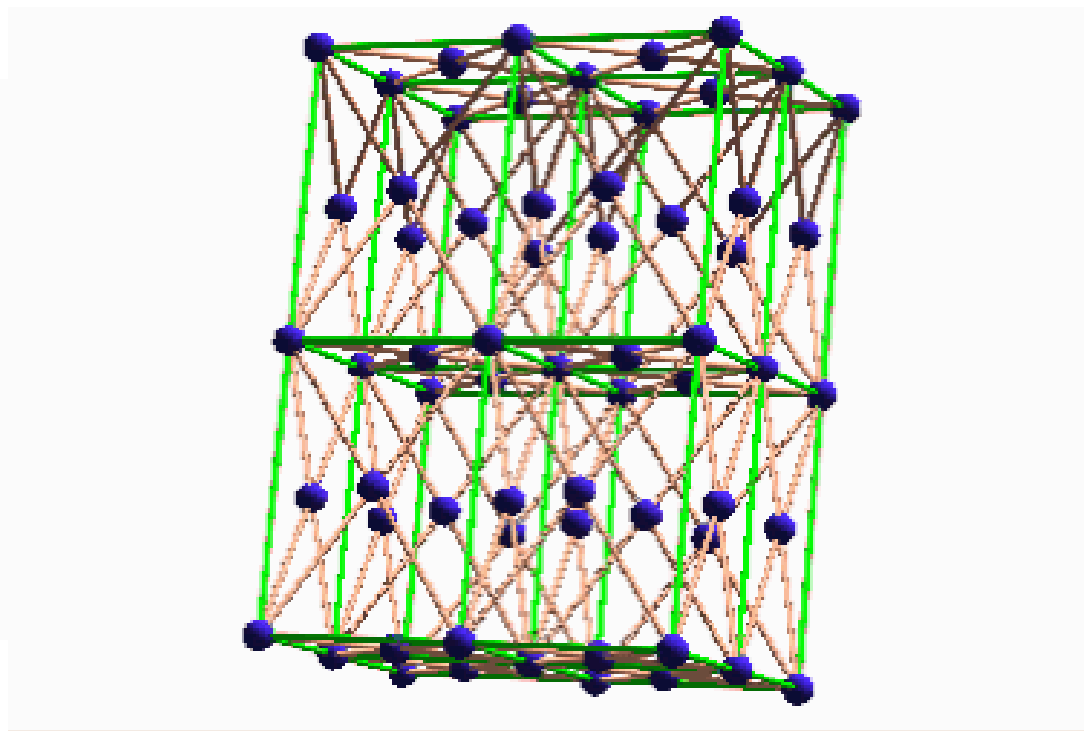
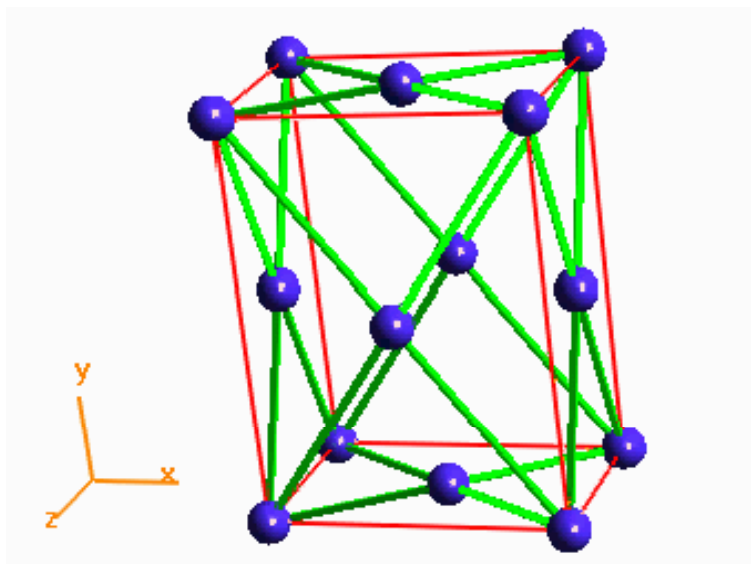
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



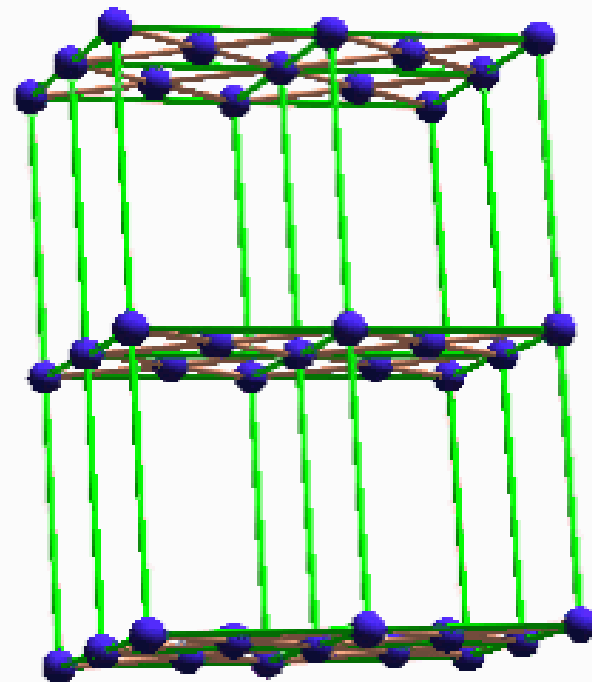
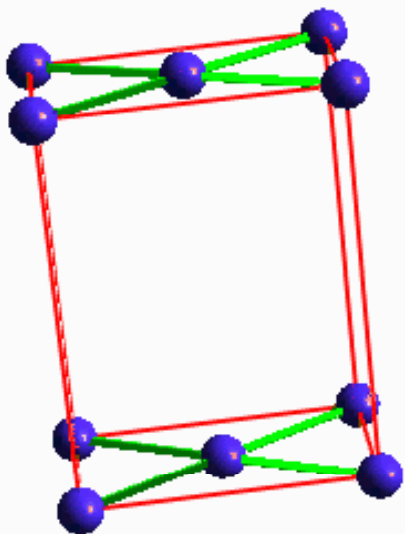
Ortorombico corpo centrato



Ortorombico facce centrate



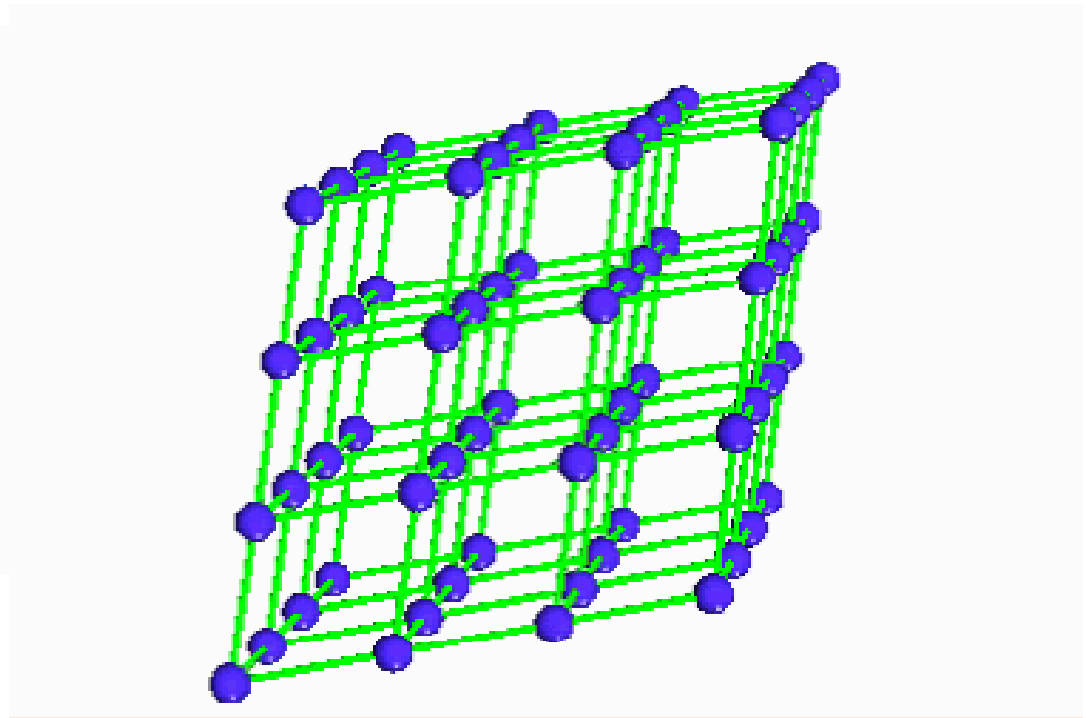
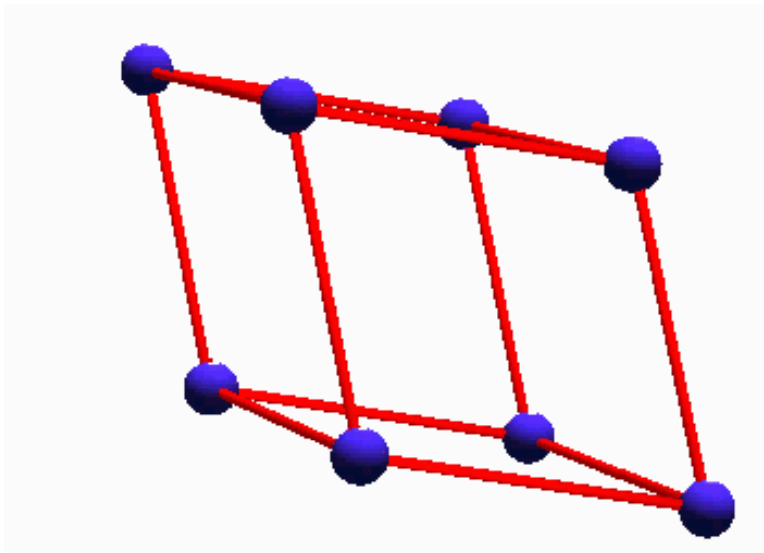
Ortorombico basi centrate



Romboedrico semplice

$$a_1 = a_2 = a_3$$

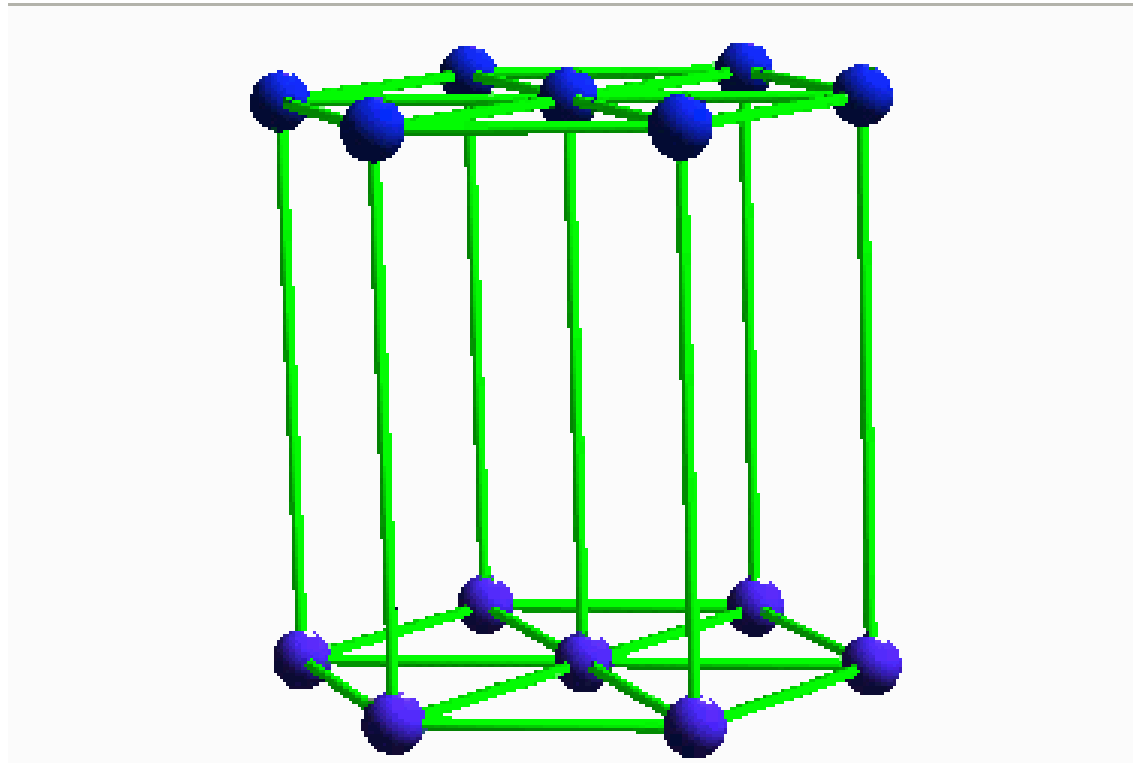
$$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$$



Esagonale

$$a_1 = a_2 \neq a_3$$

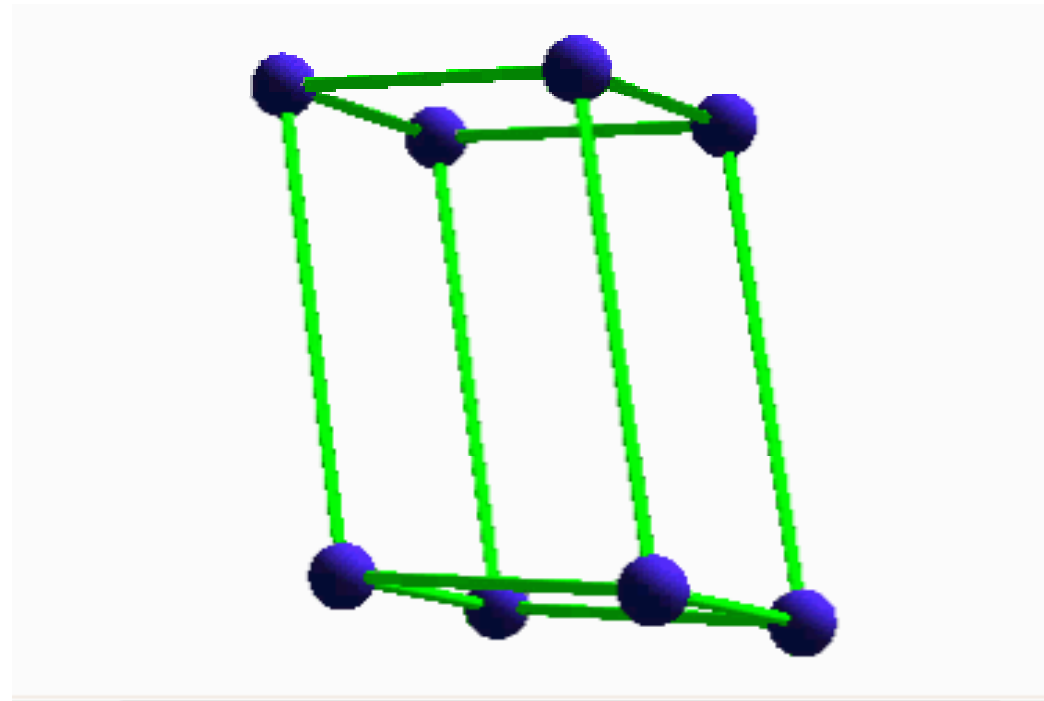
$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



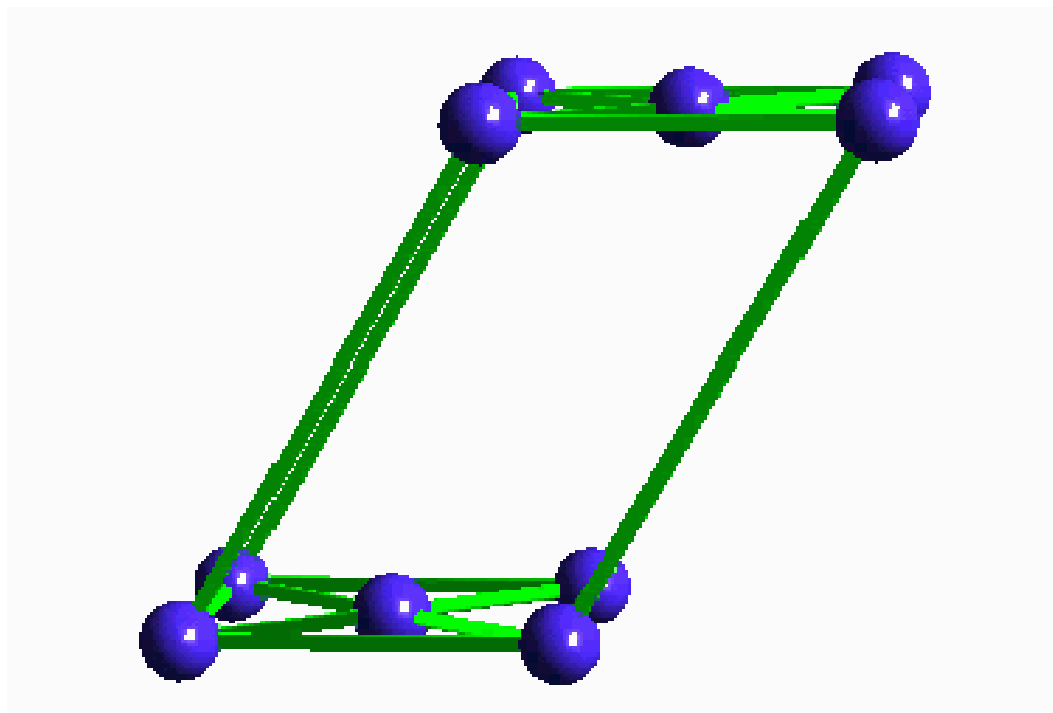
Monoclino semplice

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



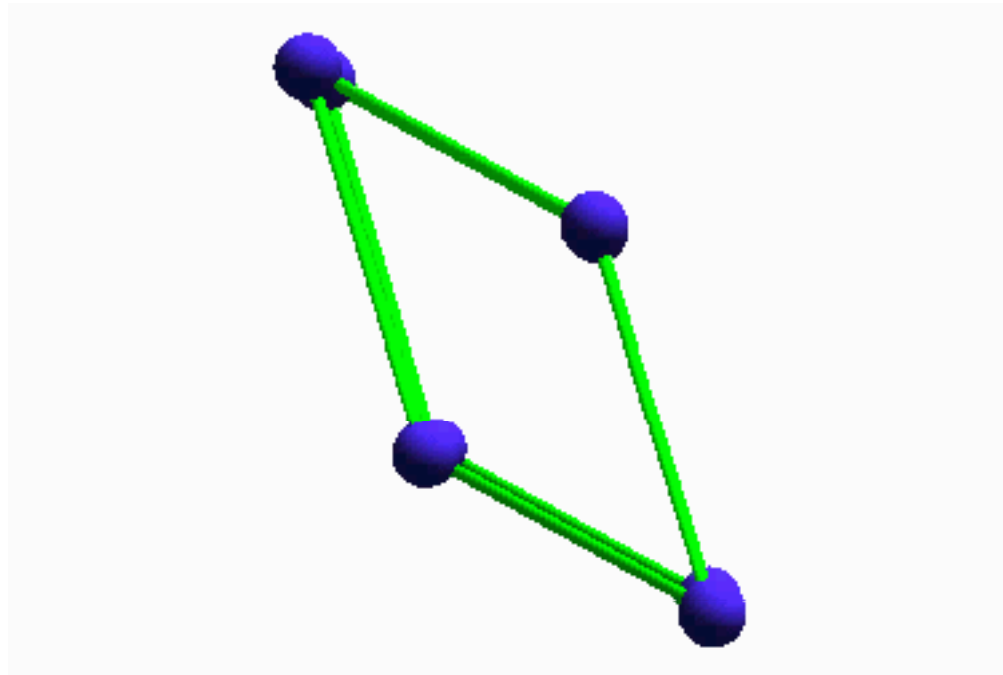
Monoclino basi centrate



Triclino

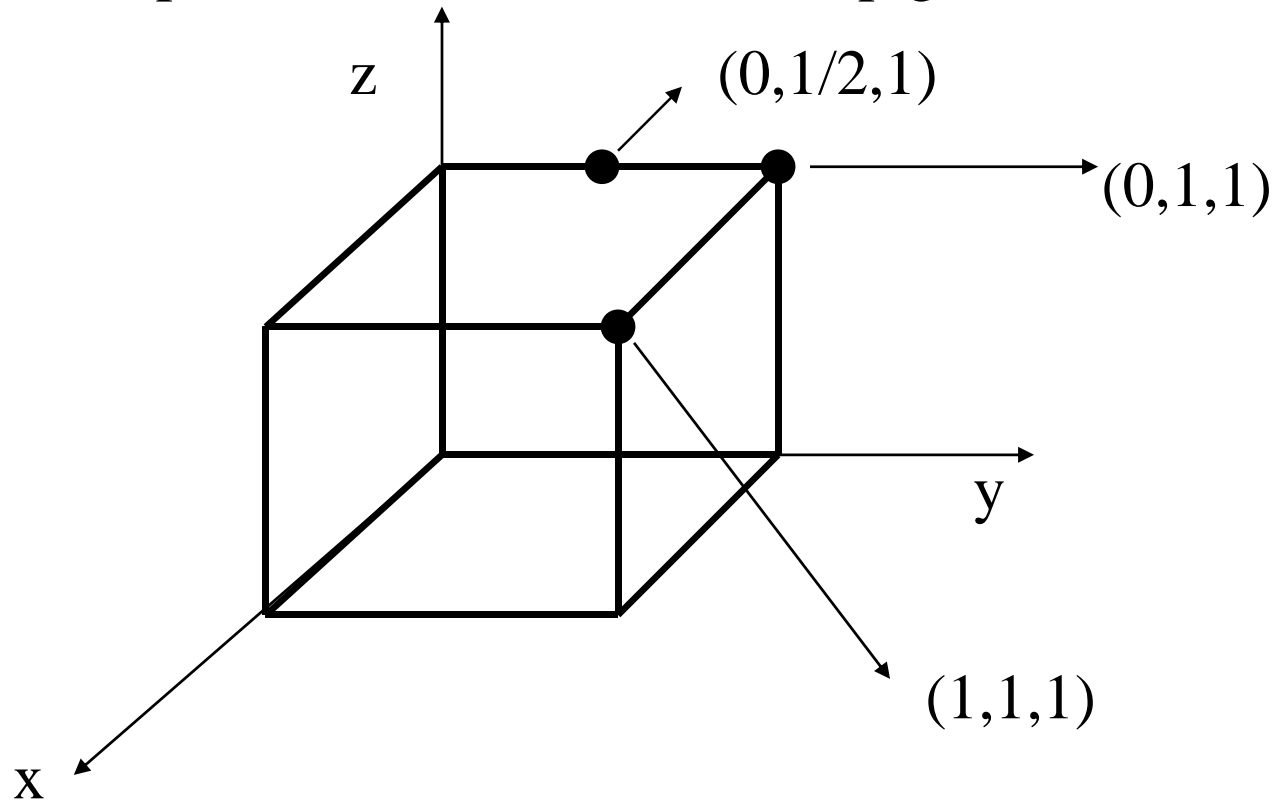
$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$



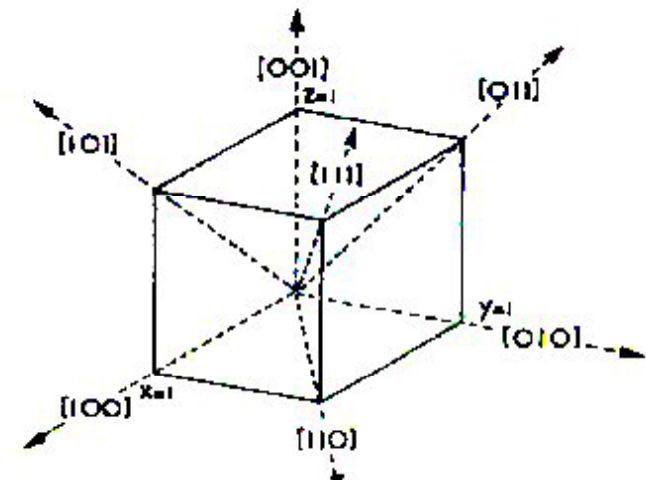
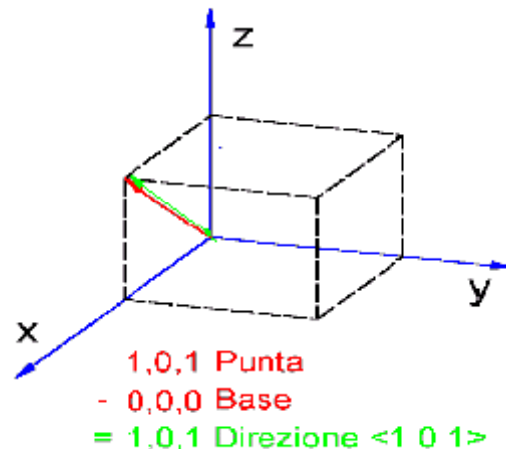
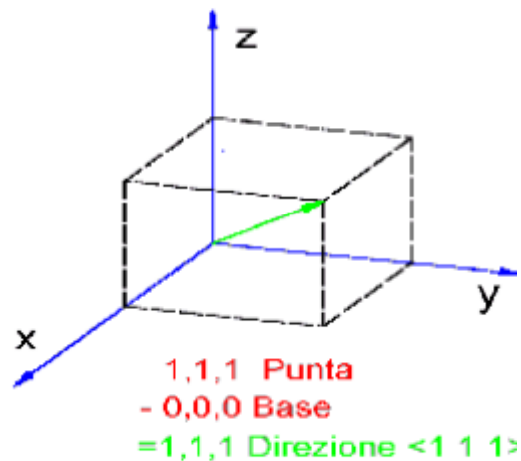
Posizioni degli atomi

- Per utilizzare le posizioni degli atomi in strutture cubiche, si utilizza un sistema a tre assi ortogonali
- Le posizioni reticolari vengono indicate come frazioni o come multipli della dimensione dello spigolo della cella elementare



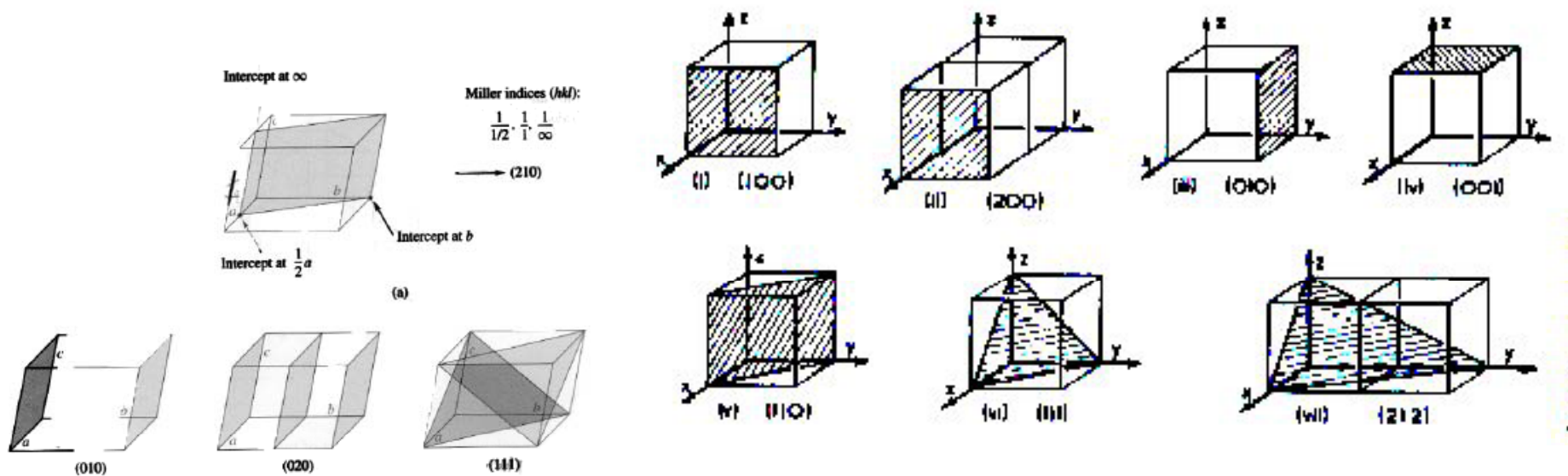
Direzioni reticolari

- Le direzioni reticolari $[xyz]$ sono rappresentate da vettori che partono dall'origine del sistema di coordinate.
- Gli indici di una direzione sono le componenti del vettore di direzione lungo i tre assi di riferimento, ridotte agli interi più piccoli
- Le direzioni cristalograficamente equivalenti (la distanza fra gli atomi è la stessa) si indicano $\langle xyz \rangle$



Piani reticolari

- I piani reticolari sono rappresentati dagli indici di Miller (hkl).
- Gli indici di Miller sono i reciproci (normalizzati a numeri interi) delle intersezioni del piano con gli assi di riferimento
- I piani equivalenti si indicano come {hkl}



Piani e direzioni compatte

- Per ogni sistema cristallografico, esistono dei piani compatti,
- La densità planare è pari al rapporto tra il numero di atomi i cui centri sono tagliati dall'area in esame e l'area selezionata.
- I piani compatti hanno la massima densità planare
- Analogamente, esistono delle direzioni compatte lungo le quali la densità lineare è massima
- La densità lineare è uguale al rapporto tra il numero di diametri atomici intersecati dalla linea considerata e la lunghezza della linea stessa.

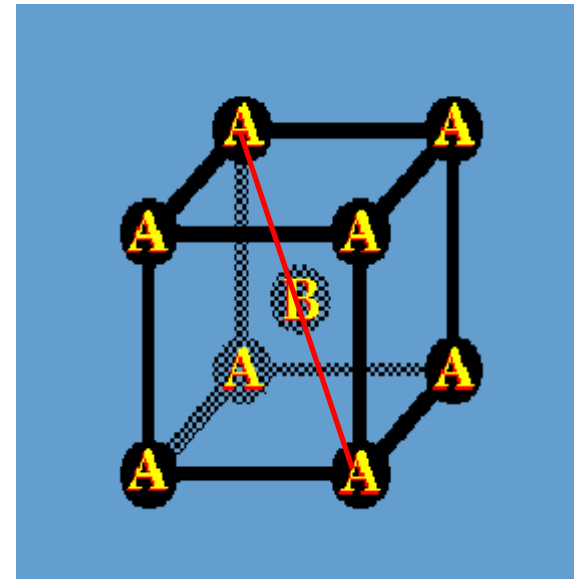
Cubico a corpo centrato

- Si ottiene dal cubico semplice aggiungendo un atomo al centro della cella
- Il numero di atomi per cella unitaria è dato da: $8 * 1/8 + 1 = 2$
- Raggio atomico e parametro reticolare sono legati tra di loro, considerando che lungo la direzione compatta gli atomi sono in contatto:

$$a_0 \sqrt{3} = 4r$$

- Il fattore di impacchettamento è:

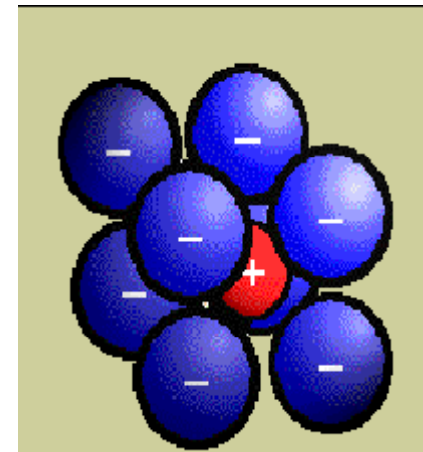
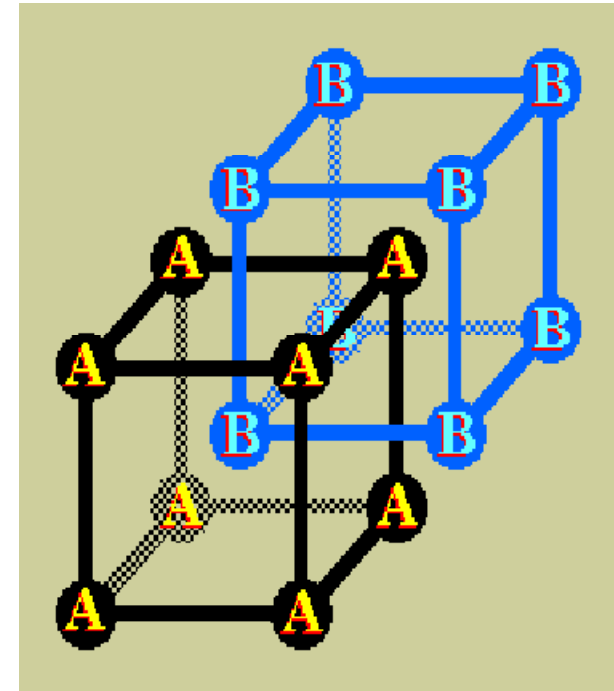
$$\frac{2 * \frac{4}{3} \pi r^3}{a_0^3} = \frac{8 * 3^{3/2} * \pi r^3}{3 * 64 * r^3} \approx 0.68$$



metallo	Costante reticolare a(nm)	Raggio atomico
Cromo	0.289	0.125
Ferro	0.287	0.124
Molibdeno	0.315	0.136
Potassio	0.533	0.227
Sodio	0.429	0.186
Tantalio	0.330	0.143
Tungsteno	0.316	0.137
Vanadio	0.304	0.131

Sistema cubico a corpo centrato

- Gli atomi A e B sono equivalenti
- Se B è a centro del reticolo di A, è vero anche il viceversa
- Numero di coordinazione=8
- Ogni anione è circondato da otto cationi, e viceversa (CsCl, CsBr, TlCl, TlBr)
- Piani a più elevata densità: $\{110\}$
- Direzione ad alto impacchettamento: $\langle 111 \rangle$



Sistema cubico a facce centrate

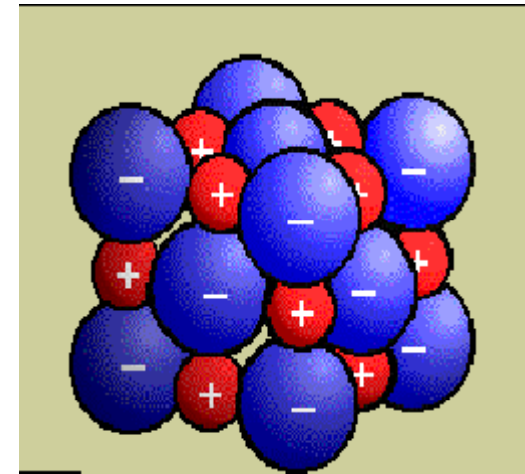
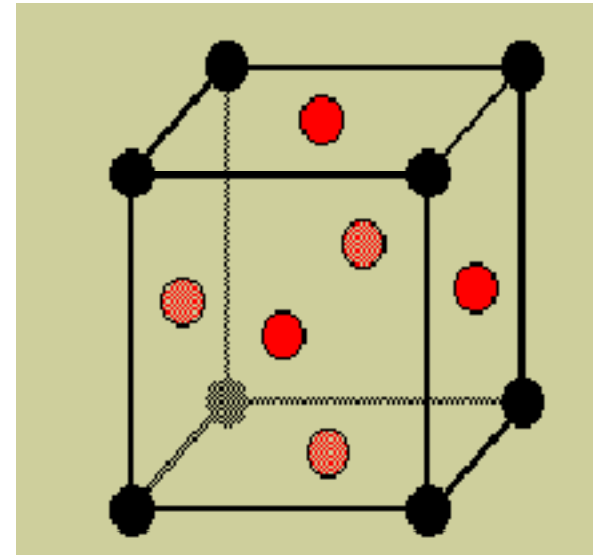
- Ogni anione è circondato da dodici cationi, e viceversa (KCl, CaS, CaO, MgO)
- Numero di atomi per cella unitaria:
- $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$
- Numero di coordinazione = 12
- Lungo la direzione compatta (faccia del cubo):

$$a_0 \sqrt{2} = 4r$$

- E quindi il fattore di impacchettamento

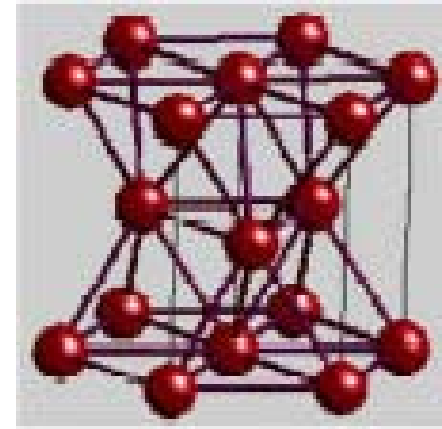
$$\frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a_0^3} = \frac{16 \cdot 2^{3/2} \cdot \pi r^3}{3 \cdot 64 \cdot r^3} \approx 0.74$$

- Il sistema CFC è più compatto del sistema CCC
- Piani ad elevato impacchettamento: {111}



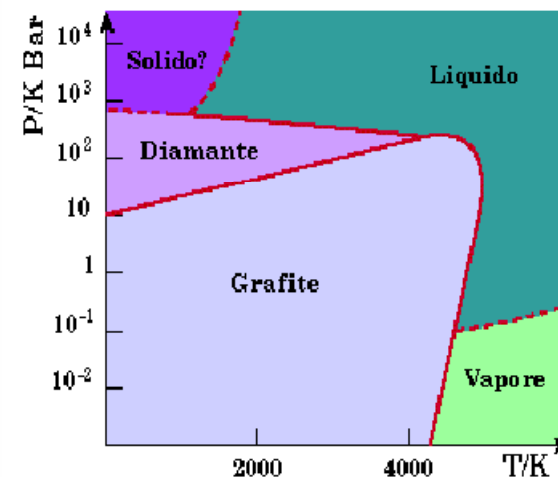
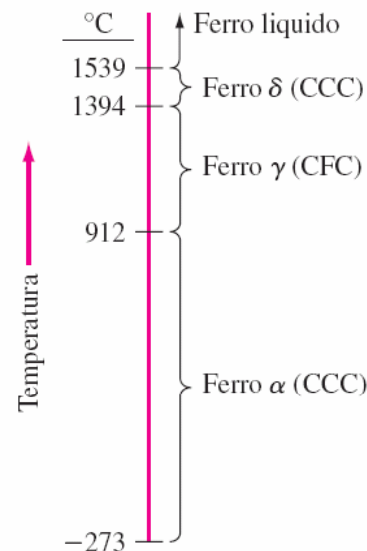
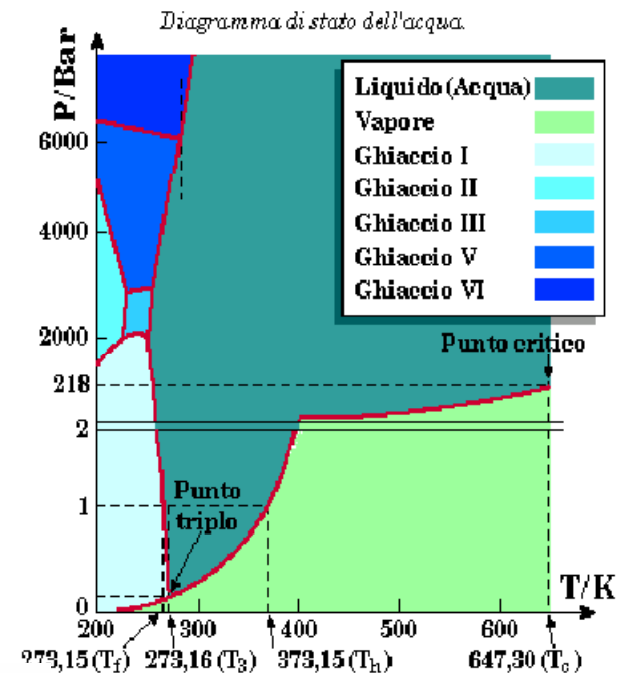
Sistema esagonale compatto

- Numero di atomi per cella unitaria:
 $12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 3 = 6$
- Numero di coordinazione=12
- Fattore di impacchettamento=0.74
- $c/a_{\min} = 1.633$



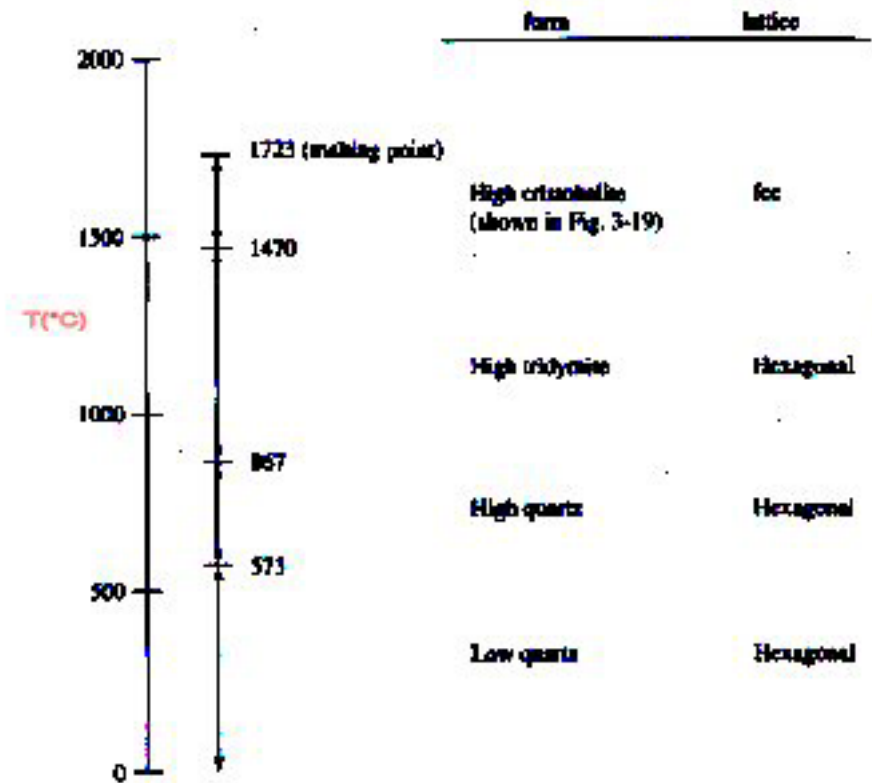
Polimorfismo

- I materiali possono presentare più di una struttura, e cambiare la struttura in seguito a variazioni di temperatura o pressione
- Questi materiali sono detti polimorfi o allotropici
- Ghiaccio, silice, ferro sono materiali polimorfi
- Anche il carbonio è polimorfo (diamante e grafite)



Polimorfismo della silice

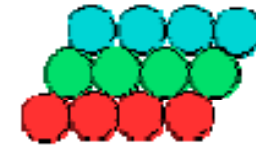
- Quarzo α/β : 573 °C
- richiede solo una leggera rotazione dei tetraedri
- trasformazione rapida e reversibile
- Quarzo β /tridimite: 867 °C
- Tridimite/ cristobalite 1470 °C
- trasformazioni che richiedono rottura di legami
- forti variazioni volumetriche
- trasformazioni lente, avvengono a temperature non ben definite



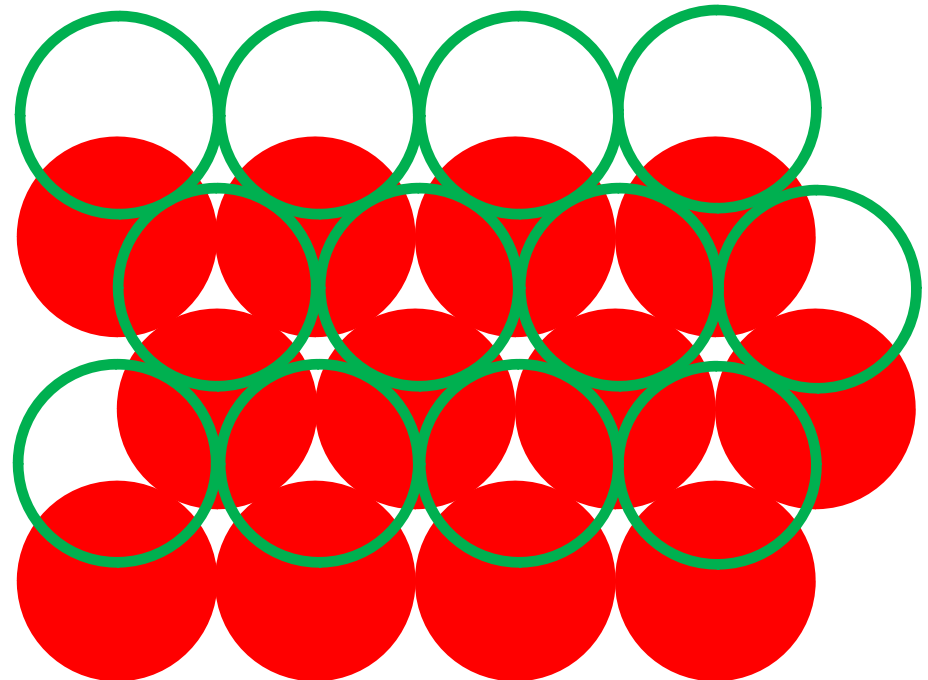
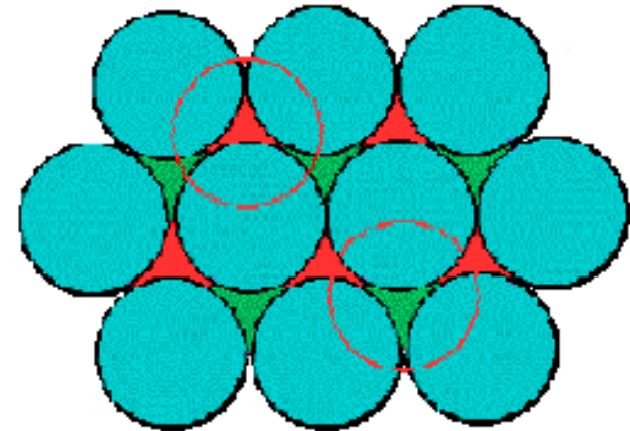
Confronto tra strutture

- La struttura EC e la CFC sono strutture compatte
- Gli atomi sono addensati il più possibile
- I piani (111) della struttura cristallina CFC hanno lo stesso arrangiamento dei piani (0001) di EC
- Però le strutture non sono uguali, in quanto c'è una differenza nell'impilamento dei piani
- Una sequenza di piani del tipo ABABAB da luogo ad una struttura EC
- Una sequenza di piani di tipo ABCABC da luogo ad una struttura CFC

Impilaggio dei piani

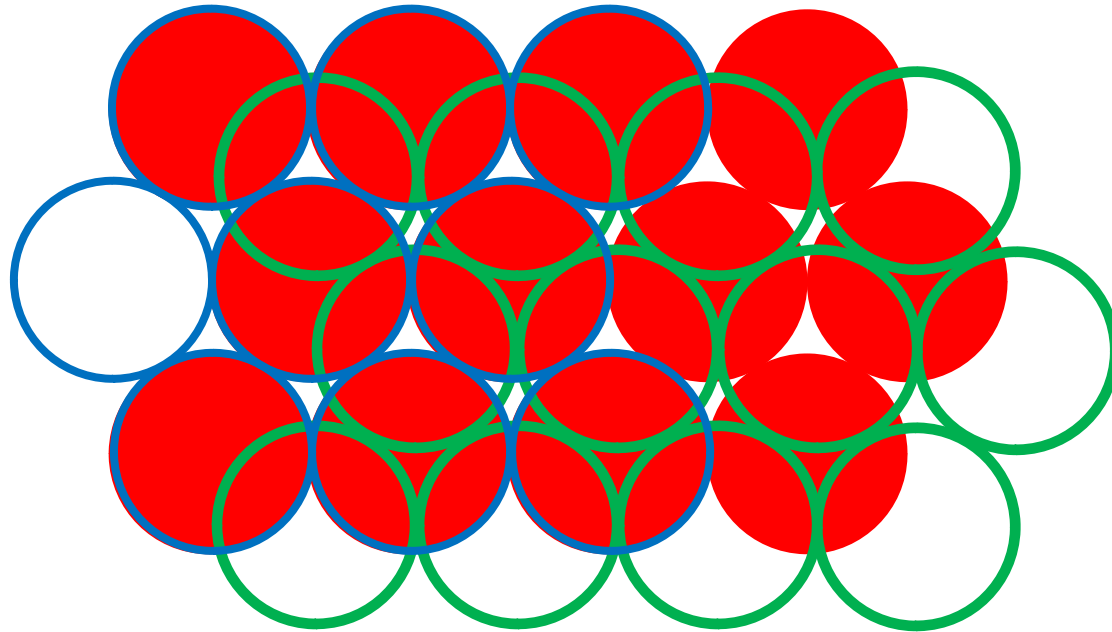


- Posizione del secondo piano:
 - ogni sfera a contatto con tre sfere del piano base (punti B). Solo il 50% delle cavità del primo strato sono occupate dagli atomi del secondo strato.
- Terzo strato due diverse collocazioni:
 - sovrapponendo le sfere sopra i vuoti del primo strato non occupati dal secondo (punti C)
 - direttamente in corrispondenza delle sfere del primo piano (punti A).
- Due differenti distribuzioni spaziali:
 - sequenza ABCABCABC... (reticolo CFC)
 - sequenza ABABAB....(reticolo EC)



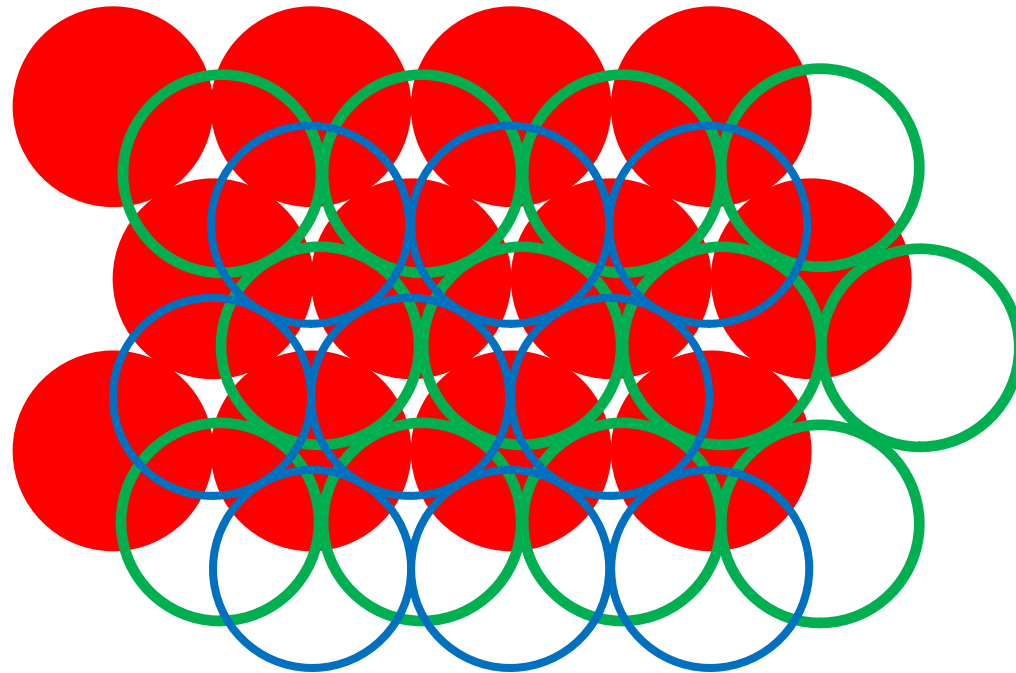
Reticolo CFC

- Sequenza ABC ABC



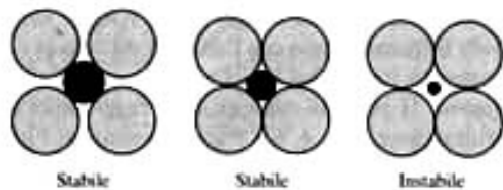
Reticolo EC

- Sequenza ABABABA



Posizioni interstiziali

- Nei reticoli cristallini compatti CFC ed EC esistono delle posizioni interstiziali (spazi liberi in cui si possono sistemare atomi diversi da quelli del reticolo principale) di tipo ottaedriche e tetraedriche
- Nelle posizioni ottaedriche ci sono sei ioni equidistanti dal centro del vuoto
- Nelle posizioni tetraedriche ci sono quattro ioni equidistanti dal centro del vuoto



(a)



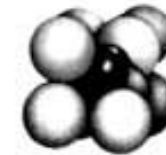
(b)

Disposizione degli
ioni rispetto
allo ione centrale

Valore del rapporto
tra raggio del catione
e raggio dell'anione

Spigoli del
cubo

≈ 0.732



Spigoli
dell'ottaedro

≈ 0.414



Spigoli
del tetraedro

≈ 0.225



Spigoli
del triangolo

≈ 0.155

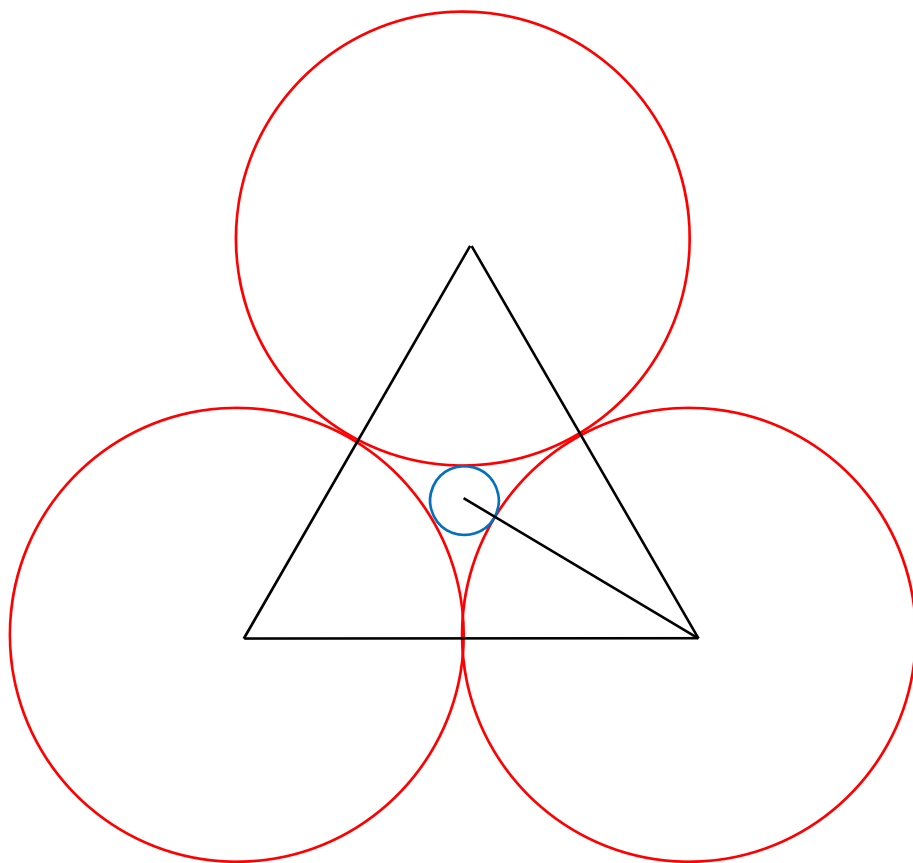


Atomi interstiziali

- In ogni struttura cristallina esistono dei vuoti tra gli atomi dove possono essere alloggiati atomi più piccoli
- Questi vuoti sono detti spazi interstiziali
- Un atomo posto in un sito interstiziale è a contatto con un certo numero di atomi della cella originaria
- Ogni atomo del sito interstiziale tenderà a stare a contatto con il maggiore numero possibile di atomi (data la sua dimensione) e quindi ad occupare un particolare tipo di sito interstiziale
- Nelle strutture cristallografiche più comuni sono presenti diversi tipi di siti interstiziali:

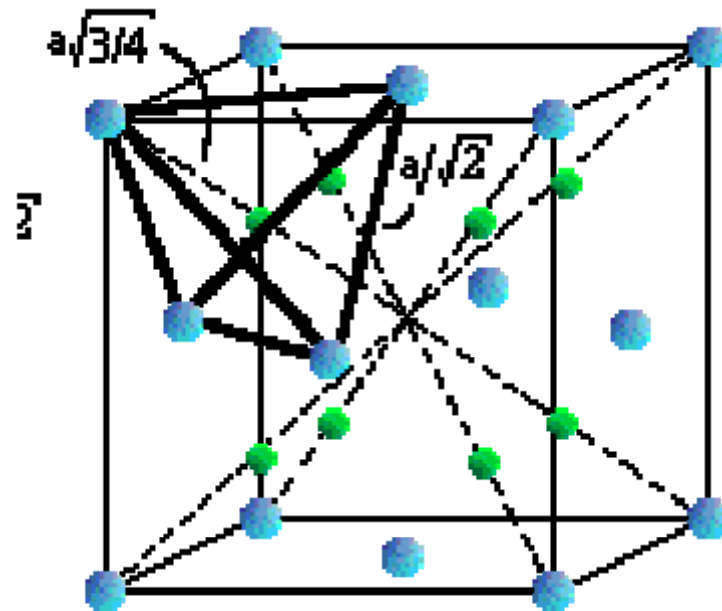
Numero di coordinazione	di interstiziale	Rapporto dei raggi
2	Lineare	0-0.155
3	Triangolare	0.155-0.225
4	Tetraedrico	0.225-0.414
6	Ottaedrico	0.414-0.732
8	Cubico	0.732-1.000

Calcolo



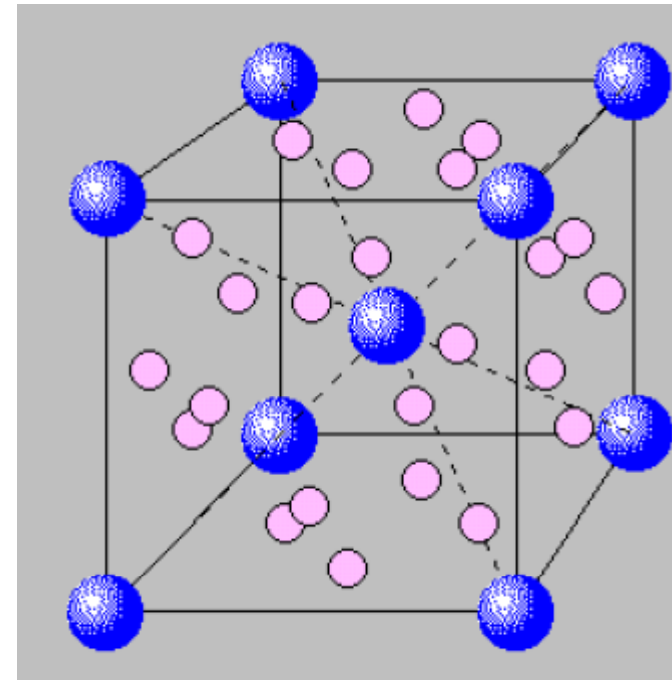
Lacune tetraedriche

- CFC: 8 lacune tetraedriche (tutte appartenenti ad una sola cella)
- CCC: 24 lacune tetraedriche (4 per ogni faccia del cubo, ognuna condivisa tra due celle)



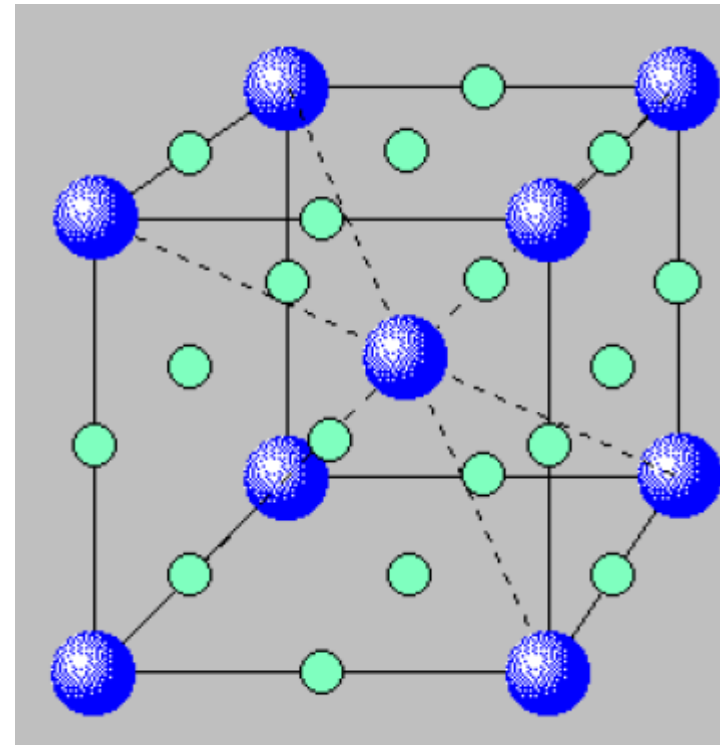
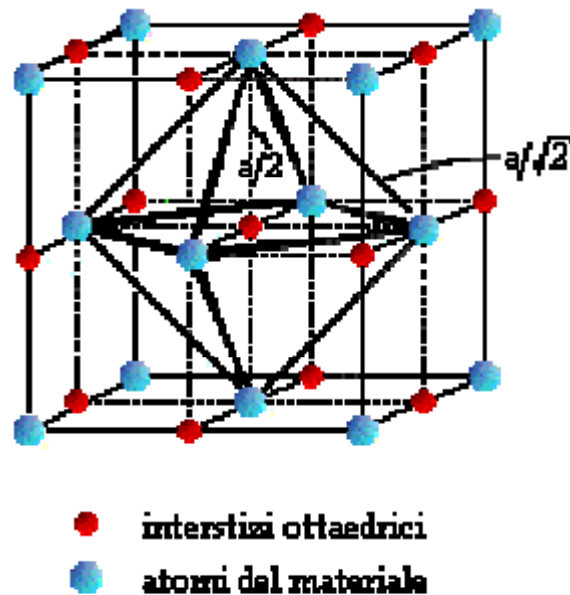
● interstizi tetraedrici

● atomi del materiale



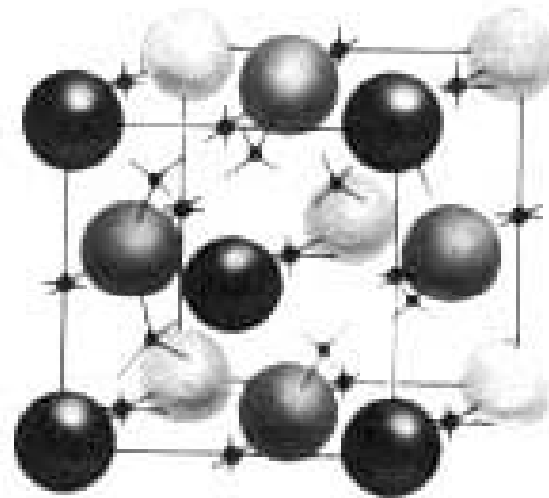
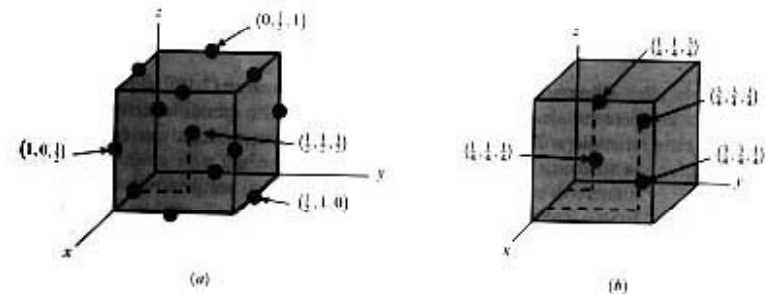
Lacune ottaedriche

- CFC: 13 siti ottaedrici (non tutti appartenenti ad una singola cella), solo il vuoto ottaedrico al centro appartiene ad una singola cella
- CCC: 1 sito ottaedrico su ogni faccia del cubo, ed 1 per ogni spigolo (nessuno totalmente appartenente ad una sola cella)



Interstiziali in CFC ed EC

- Nel reticolo CFC i vuoti ottaedrici stanno al centro della cella elementare (1) e degli spigoli del cubo (12)
- Gli atomi sugli spigoli sono condivisi da 4 celle, e contribuiscono per $\frac{1}{4}$ ciascuno
- L'atomo al centro contribuisce per 1
- In totale, ci sono quattro posizioni interstiziali ottaedriche
- Inoltre, in ogni cella CFC c'è un numero di 4 atomi per cella
- Quindi c'è una posizione interstiziale ottaedrica per ogni atomo nella cella CFC
- Ci sono otto posizioni tetraedriche, e quindi due interstiziali tetraedrici per atomo
- Lo stesso vale per le celle di tipo EC



Imperfezioni

- In ogni struttura cristallina, esistono delle zone del reticolo in cui la disposizione atomica non è ordinata
- Le imperfezioni fanno parte del reticolo all'equilibrio, ma talvolta vengono aggiunte intenzionalmente per modificare alcune proprietà del materiale
- Le imperfezioni possono essere di diverso tipo:

puntiformi	coinvolgono un numero piccolo di atomi, al limite uno soltanto
lineari	lungo una linea che attraversa una porzione del solido gli atomi non occupano le normali posizioni reticolari
planari	un'area di dimensioni macroscopiche separa lo spazio in due zone di diversa periodicità; la superficie stessa che delimita un oggetto è una imperfezione di questo tipo

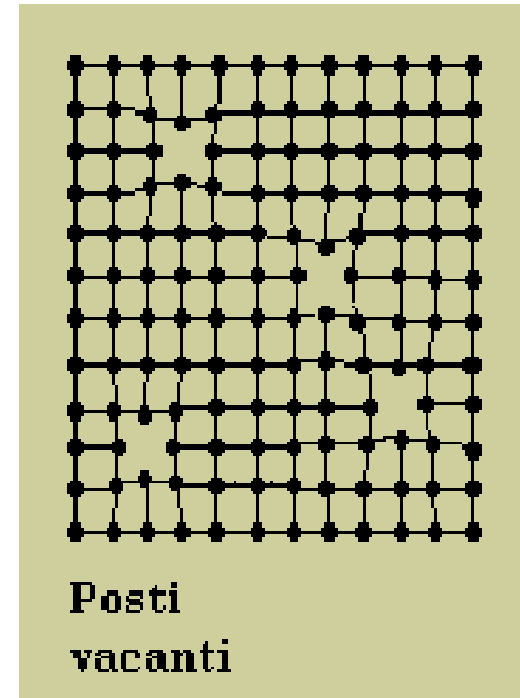
Difetti puntuali

- I difetti puntuali introducono una distorsione nel reticolo cristallino.
 - Vacanze
 - Interstiziali
 - Sotituzionali
 - Imperfezioni doppie
- La presenza dei difetti nei cristalli modifica le proprietà meccaniche e di conducibilità

Vacanze

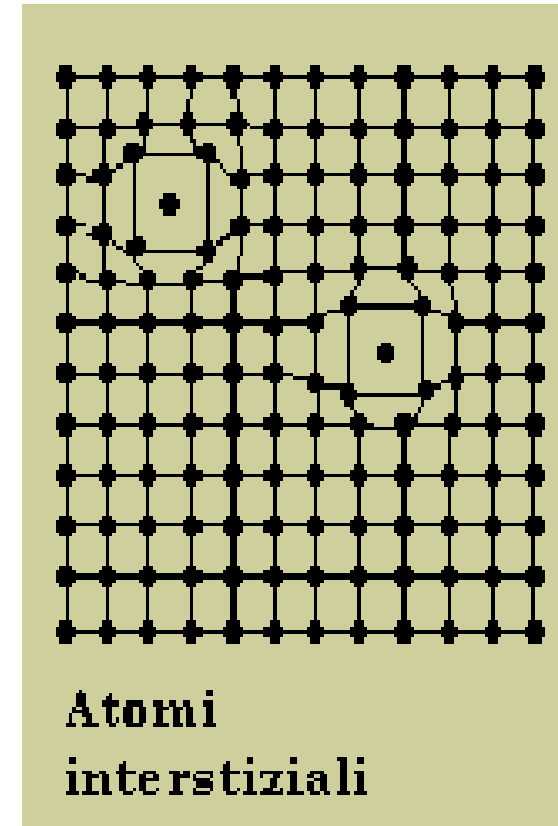
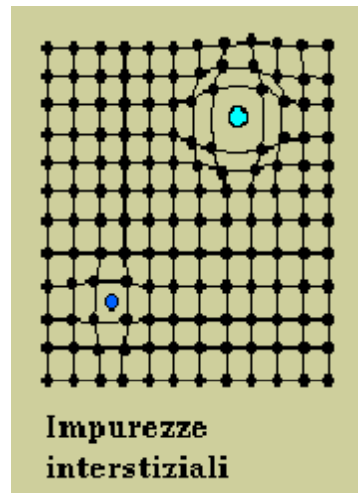
- Un nodo del reticolo non è occupato da alcun atomo e rimane vuoto.
- Le vacanze permettono il movimento degli atomi da un nodo reticolare ad un altro (diffusione)
- Origine:
 - impurezze chimiche (ioni con carica diversa)
 - composti non stechiometrici (contengono un elemento con diverso numero di ox)
 - processi di solidificazione
 - vibrazioni atomiche.
- La concentrazione delle vacanze varia in funzione della temperatura secondo la legge del tipo Arrhenius:

$$\frac{N_v}{N} = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$



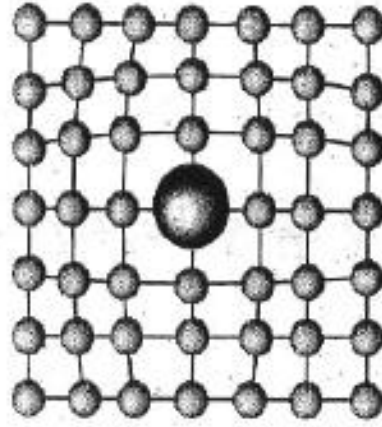
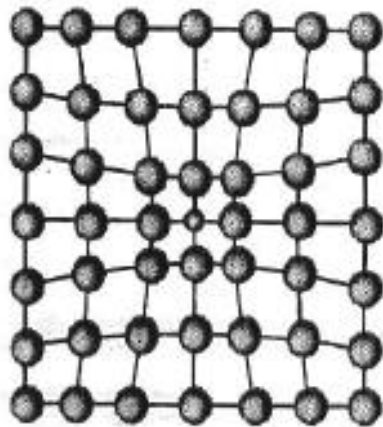
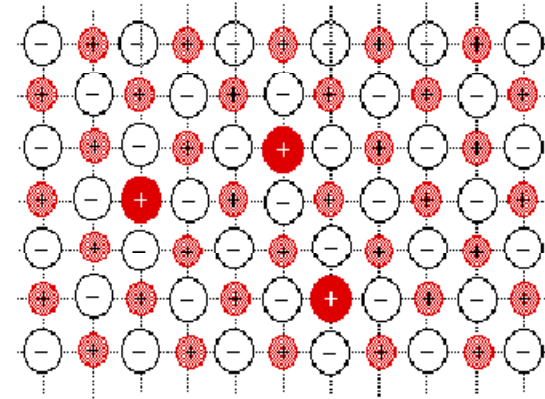
Atomi interstiziali

- Un atomo che occupa uno spazio interstiziale (lacuna) del reticolo
- Atomo costitutivo del cristallo \Rightarrow autointerstiziale
- Elementi estraneo \Rightarrow etero – interstiziale
- Il reticolo risulta deformato ed in uno stato tensionale.



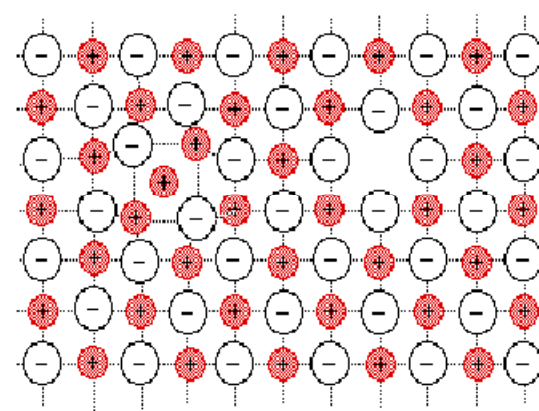
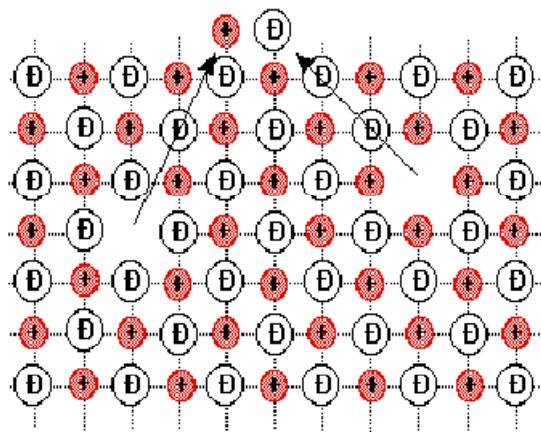
Atomi sostituzionali

- Atomo sostituzionale più piccolo o più grande del solvente
- L'introduzione di alcune frazioni % di atomi sostituzionali genera le soluzioni solide sostituzionali.



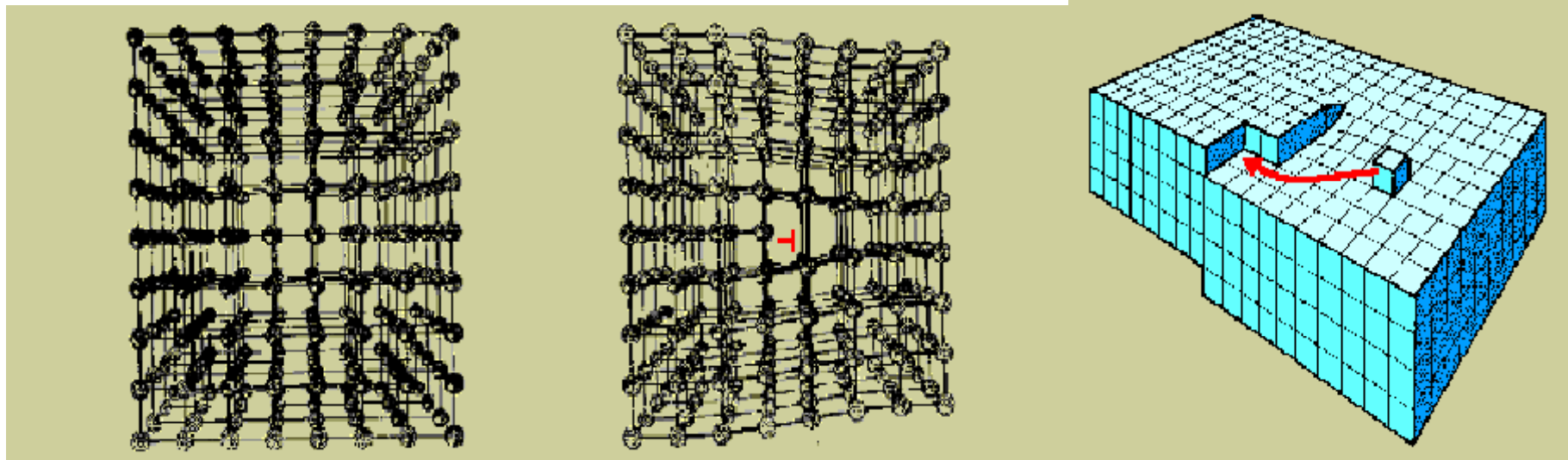
Difetti doppi

- Nel difetto di Schottky, uno ione lascia una vacanza, per mantenere la neutralità uno ione di carica opposta lascia una seconda vacanza
- Nel difetto di Frenkel, un atomo lascia una vacanza e crea un interstiziale



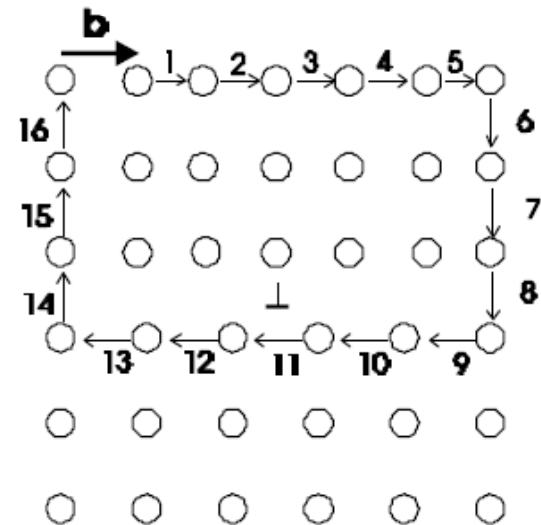
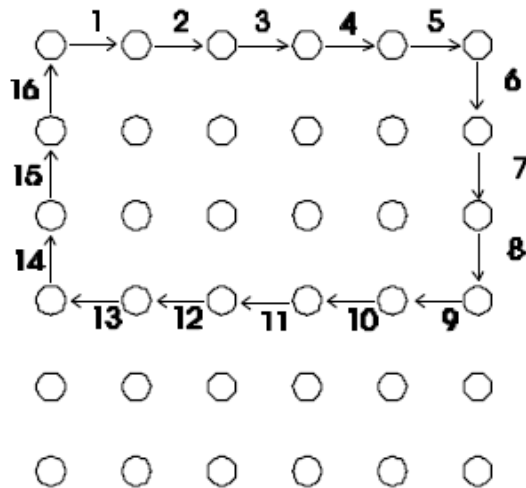
Difetti lineari: le dislocazioni

- La dislocazione più semplice (a spigolo) si ottiene pensando di inserire un piano di atomi fra i piani del reticolo cristallino
- Le dislocazioni riducono le proprietà meccaniche dei materiali, inducendo deformazione plastica
- Il secondo modello di dislocazione è quello a vite
- Le dislocazioni non sono difetti di equilibrio, ma sono sempre presenti, in conseguenza dei trattamenti del materiale



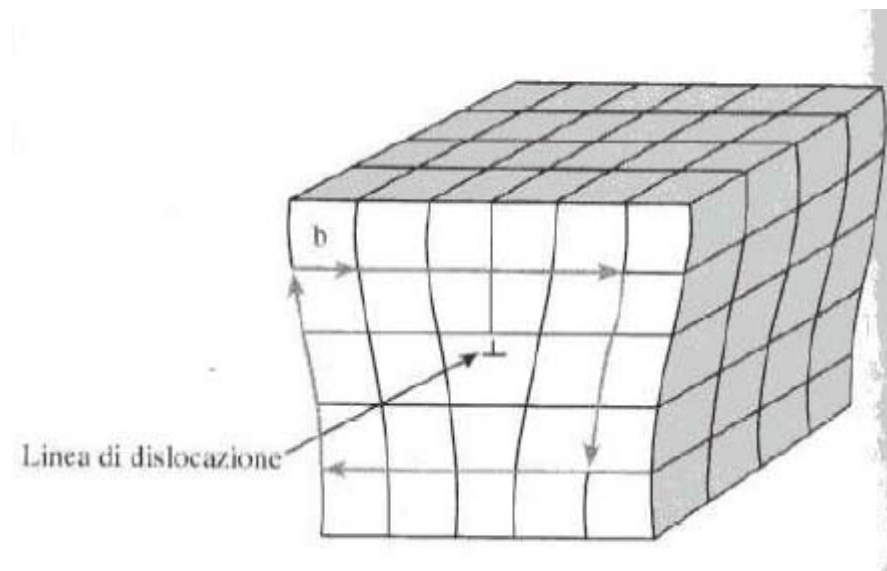
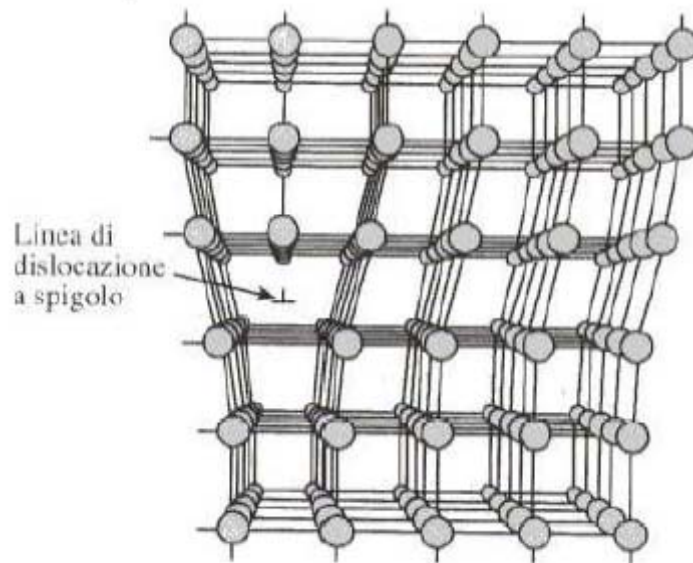
Vettore di Burgers

- Si individua mediante la "circuitazione di Burgers" :
 1. Si sceglie il punto del cristallo nel quale si vuole misurare il vettore
 2. Si sceglie una prima direzione arbitraria ed in quella direzione si percorrono un certo numero di distanze reticolari
 3. Si sceglie una seconda direzione ortogonale alla precedente e ci si sposta dello stesso numero di distanze reticolari
 4. Si sceglie una terza direzione ortogonale alla seconda e parallela alla prima, ma di verso opposto e ci si sposta dello stesso numero di distanze reticolari
 5. Si sceglie una quarta direzione ortogonale alla terza e parallela alla seconda ma di verso opposto e ci si sposta dello stesso numero di distanze
 6. Il vettore di Burgers è il vettore che unisce il punto iniziale a quello finale.
 7. Se il punto finale coincide con quello iniziale e quindi il vettore di Burgers è nullo, allora il cristallo è privo di difetti lineari.



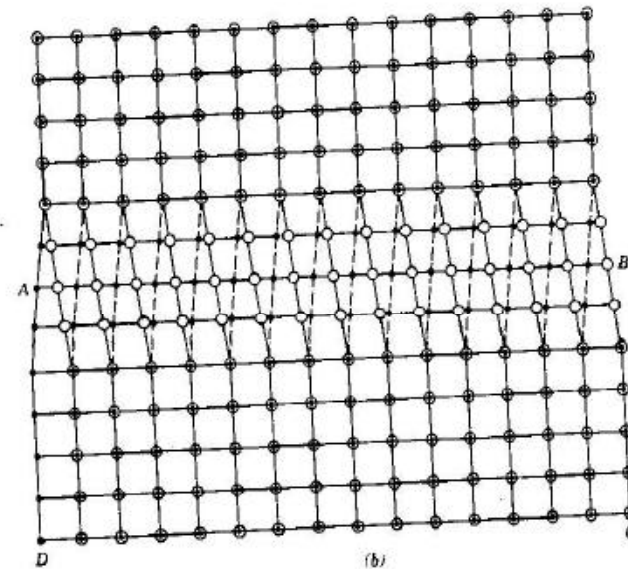
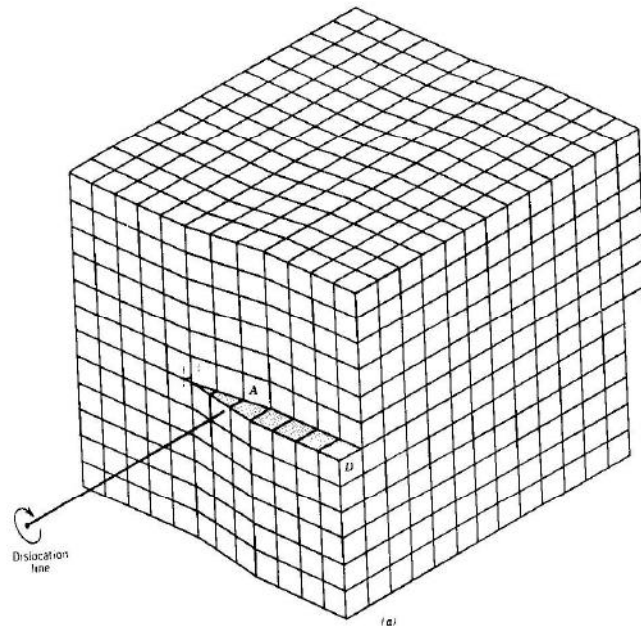
Dislocazioni a spigolo

- La linea di dislocazione è lo spigolo inferiore del piano aggiuntivo di atomi
- Il vettore richiesto per completare il circuito intorno alla linea di dislocazione e tornare al punto di partenza è il vettore di Burgers
- Linea di dislocazione e vettore di Burgers sono ortogonali



Dislocazioni a vite

- Nelle dislocazioni a vite il vettore richiesto per completare il circuito di distanze atomiche uguali intorno alla dislocazione è il vettore di Burgers b
- L'asse attorno al quale si percorre la traiettoria è la linea di dislocazione
- Linea di dislocazione e vettore di Burgers sono paralleli

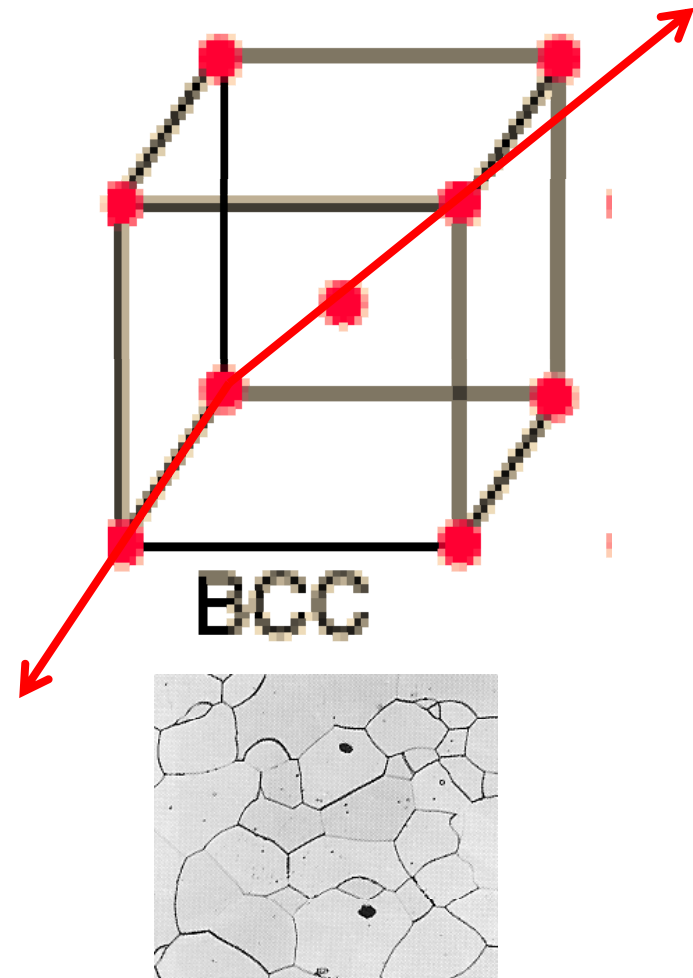


Energia delle dislocazioni

- Si può dimostrare che l'energia libera per unità di lunghezza di una linea di dislocazione (a vite a spigolo o mista) è data da:
- $E = \beta G b^2$
- Dove G è il modulo di taglio e β una costante
- Essendo l'energia positiva, ad ogni dislocazione è associato un aumento di energia

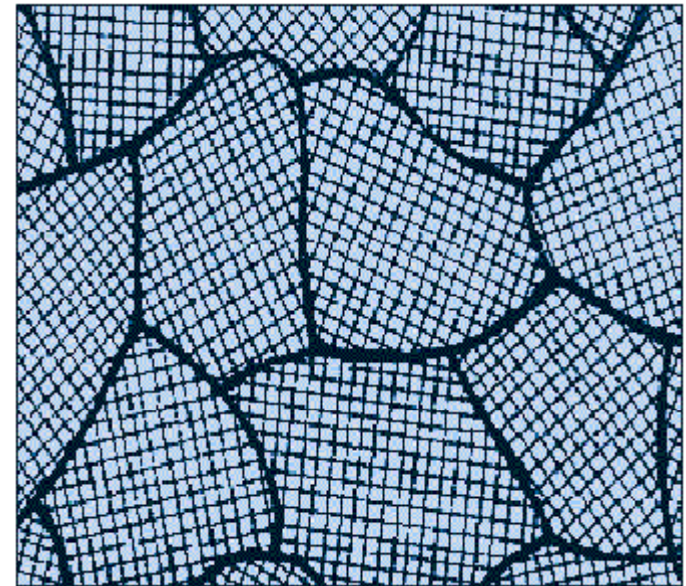
Policristalli e monocristalli

- La maggior parte dei materiali sono policristallini
- Monocristalli: le proprietà variano con la direzione (anisotropi)
- Policristalli: le proprietà possono variare con la direzione (isotropi)
- Se i grani sono orientati a caso il materiale è isotropo
- Se i grani sono orientati preferenzialmente lungo alcune direzioni, il materiale è anisotropo.



Difetti superficiali

- Sono tipicamente i bordi di grano, nei solidi policristallini
- Nei diversi grani, i piani reticolari sono orientati in maniera diversa (materiale isotropo)
- Durante la solidificazione, i grani crescono simultaneamente e si incontrano tra loro, formando il bordo di grano all'interfaccia
- Per acciai di impiego industriale, la dimensione media dei grani è di 0.2mm (ogni grano ha ca. 10^{18} atomi)



Energia dei difetti superficiali

- L'energia associata al bordo del grano è maggiore nel caso di bordi di grano a grande angolo.

