

# Lo Stato Solido

Stato di aggregazione della materia in cui gli atomi e/o le molecole hanno traslazioni e rotazioni impedita. Gli atomi e/o le molecole vibrano con spostamenti tipicamente inferiori a 0,2 Å.

## SOLIDO CRISTALLINO

Manifesta una disposizione *ordinata* degli atomi, **periodica, omogenea, continua.**

## SOLIDO AMORFO

La disposizione degli atomi è omogenea, continua, ma **non periodica.**

*E.g.: SiO<sub>2</sub> Vetro silicatico.*

Composti solidi di formula identica possono apparire sotto diverse forme cristalline, con proprietà chimiche e fisiche molto differenti:

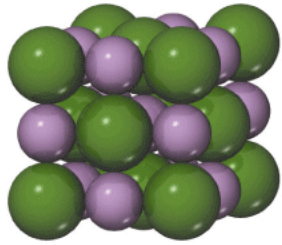
si parla di **polimorfi** (*E.g.: SiO<sub>2</sub> Quarzo, Tridimite, Cristobalite, Coesite*).

Analogia tra sistemi molecolari covalenti e solidi:

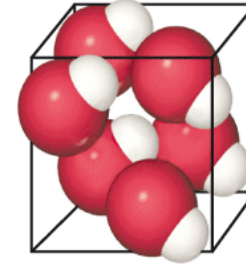
Molecole: **isomeri** (a diversa connettività)

Solidi estesi: **polimorfi** (a diversa connettività)

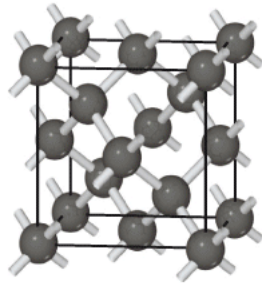
Posso classificare i solidi in ragione della tipologia di legame che li caratterizza:



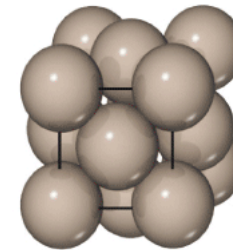
SOLIDI IONICI (NaCl, MgO):  
legame ionico



SOLIDI MOLECOLARI (H<sub>2</sub>O, I<sub>2</sub>):  
Legami covalenti intra-molecolari e  
interazioni di non legame inter-molecolari

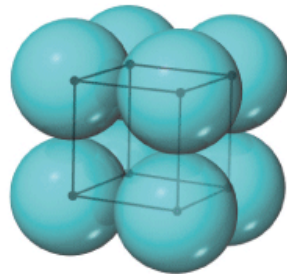
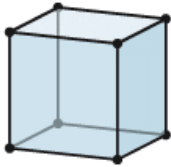


SOLIDI COVALENTI (Si, C):  
Legami covalenti estesi all'intero solido

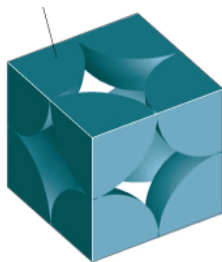


SOLIDI METALLICI (Na, Fe, Au):  
legame metallico

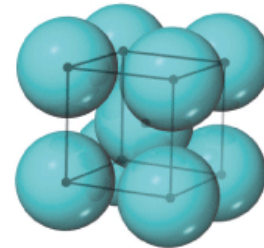
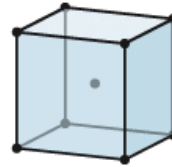
# Tipologie di Impaccamento per Solidi Metallici, I



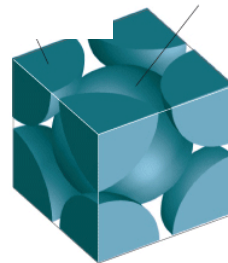
CUBICO  
PRIMITIVO



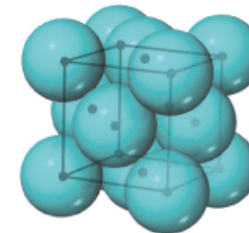
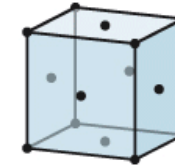
$1/8$  di atomo per vertice:  
1 atomo per cella



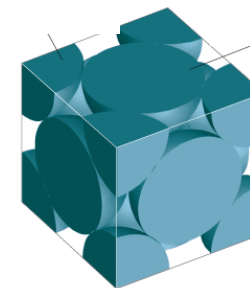
CUBICO A CORPO  
CENTRATO



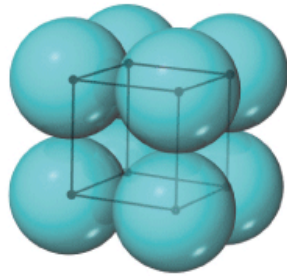
$1/8$  di atomo per vertice  
+ 1 atomo al centro:  
2 atomi per cella



CUBICO A FACCE  
CENTRATE

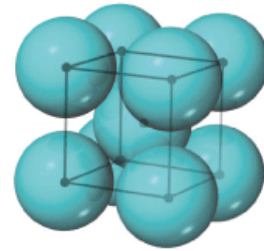


$1/8$  di atomo per vertice  
+  $1/2$  atomo per faccia:  
4 atomi per cella



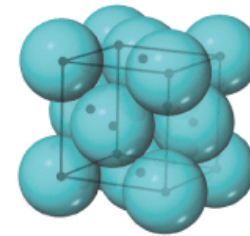
CUBICO  
PRIMITIVO

Impaccamento raro  
(*e.g.* Po, radioattivo)



CUBICO A CORPO  
CENTRATO

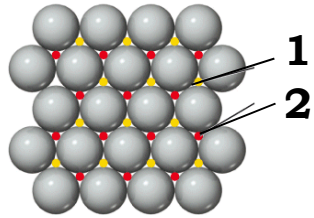
Na, Cr, W, Fe



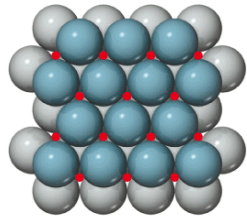
CUBICO A FACCE  
CENTRATE

Al, Pb, Cu, Ag, Au

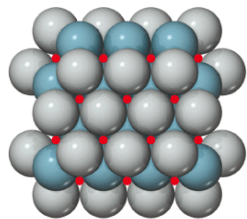
## Tipologie di Impaccamento per Solidi Metallici, II Impaccamento Esagonale Compatto



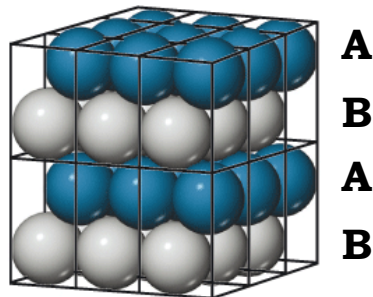
Supponiamo di impaccare uno strato di sfere (atomi): il modo più efficiente (più compatto) è circondare ciascuna con 6 sfere. Si generano 2 tipi di cavità (1 e 2 in figura).



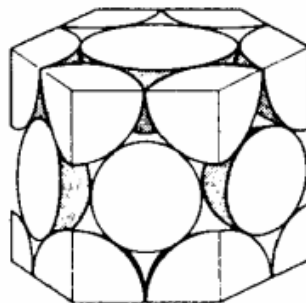
Disponiamo il secondo strato di sfere nelle cavità di tipo 1.



Disponiamo il terzo strato di sfere in modo che sia eclissato rispetto al primo. Si genera un impaccamento di tipo ABABAB detto ESAGONALE COMPATTO.



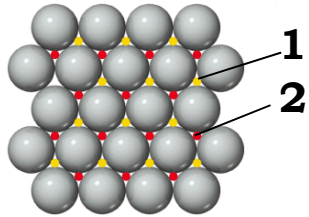
Visione laterale



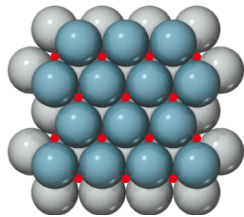
$\frac{1}{6}$  di atomo per vertice  
+  $\frac{1}{2}$  atomo per faccia:  
6 atomi per cella

# Tipologie di Impaccamento per Solidi Metallici, III

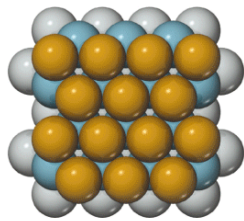
## Impaccamento Cubico Compatto



Supponiamo di impaccare uno strato di sfere (atomi): il modo più efficiente (più compatto) è circondare ciascuna con 6 sfere. Si generano 2 tipi di cavità (1 e 2 in figura).



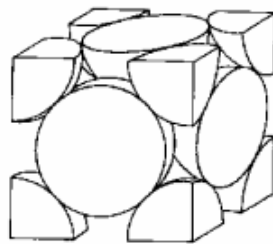
Disponiamo il secondo strato di sfere nelle cavità di tipo 1.



Disponiamo il terzo strato di sfere in modo che sia sfalsato rispetto al primo. Si genera un impaccamento di tipo ABCBABCABC detto CUBICO COMPATTO.



**A**  
**B**  
**C**  
**A**

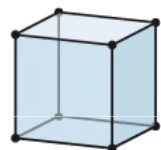


$\frac{1}{8}$  di atomo per vertice  
+  $\frac{1}{2}$  atomo per faccia:  
4 atomi per cella

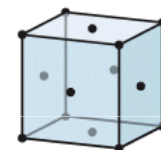
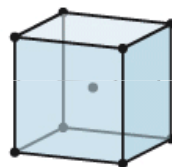
Visione laterale

## Tipologie di Impaccamento per Solidi Ionici

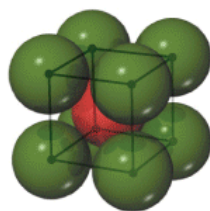
Anche qualora anione e catione avessero raggi ionici simili, gli impaccamenti compatti porterebbero inevitabilmente a contatto ioni aventi la stessa carica. Vengono dunque preferiti impaccamenti in cui le distanze catione-catione e anione-anione sono massimizzate, e le distanze anione-catione sono permesse dai raggi ionici.



Reticolo cubico primitivo



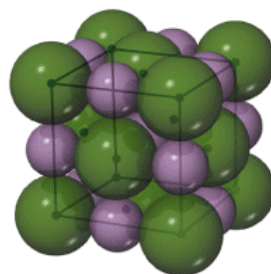
Reticolo cubico a facce centrate



CsCl

cubico

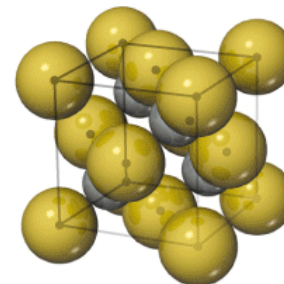
primitivo



NaCl

cubico a

corpo centrato

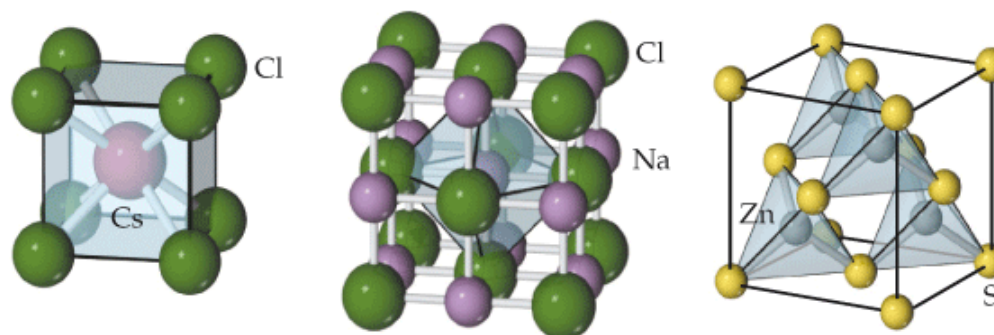


ZnS

cubico a

facce centrate

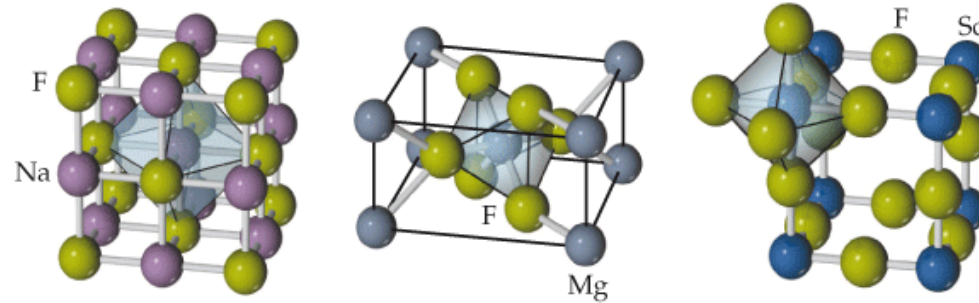
Tipologia di impaccamento e dunque numero di coordinazione e stereochimica sono funzione delle dimensioni reciproche di anione e catione.



	<b>CsCl</b>	<b>NaCl</b>	<b>ZnS</b>
Raggio del catione, $r_+$ (Å)	1,81	1,16	0,88
Raggio dell'anione, $r_-$ (Å)	1,67	1,67	1,70
$r_+/r_-$	1,08	0,69	0,52
Numero di coordinazione del catione	8	6	4
Numero di coordinazione dell'anione	8	6	4

Da sinistra verso destra, il raggio anionico rimane pressoché costante, mentre decresce il raggio cationico. Quanto più simili sono raggio anionico e cationico, tanto più sono favoriti impaccamenti con alto numero di coordinazione.

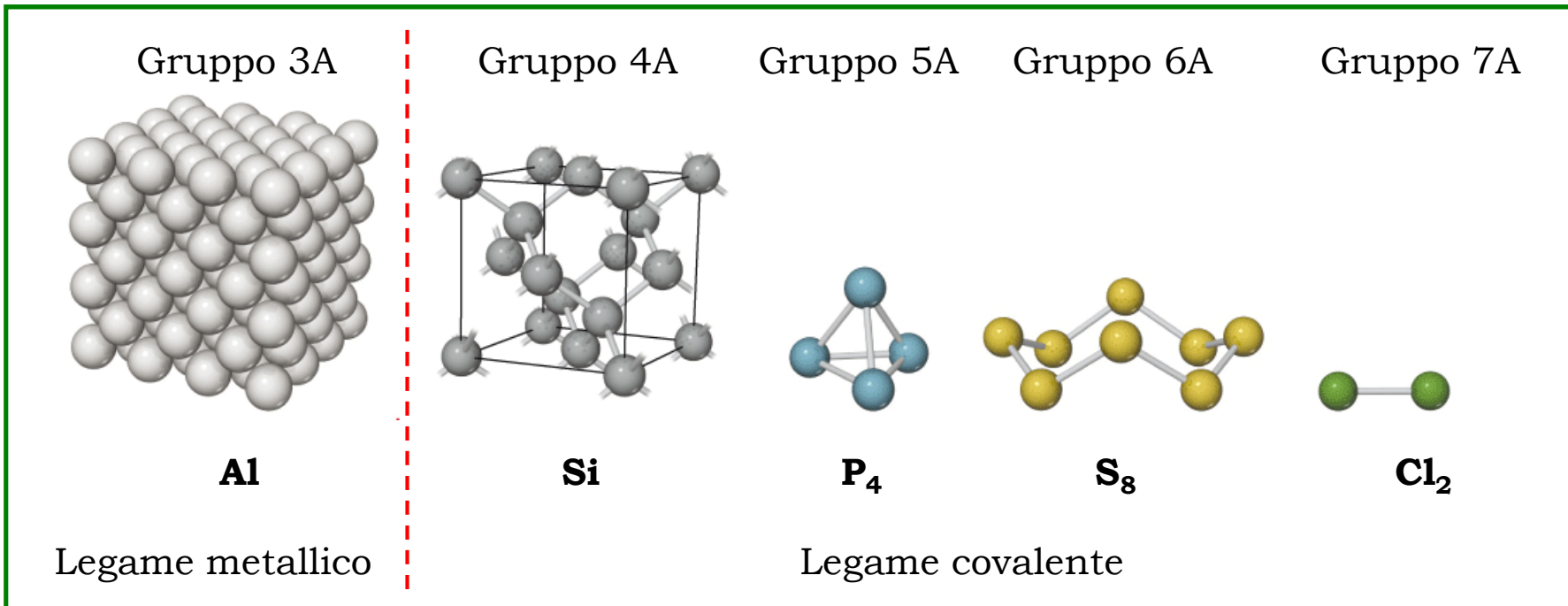
Tipologia di impaccamento e dunque numero di coordinazione e stereochimica sono funzione anche della stechiometria del composto ionico.



	NaF	MgF <sub>2</sub>	ScF <sub>3</sub>
Numero di coordinazione del catione	6	6	6
Geometria di coordinazione del catione	Ottaedrica	Ottaedrica	Ottaedrica
Numero di coordinazione dell'anione	6	3	2
Geometria di coordinazione dell'anione	Ottaedrica	Trigonale planare	Lineare

Per esempio, mentre NaF ha impaccamento cubico a corpo centrato come NaCl, MgF<sub>2</sub> e ScF<sub>3</sub> hanno impaccamenti diversi, ove l'anione ha numero di coordinazione progressivamente minore.

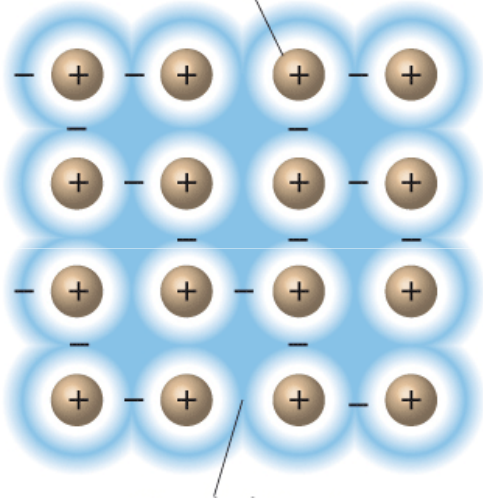
# Il Legame Metallico



Si considerino gli elementi del terzo periodo (Na-Ar): allo stato elementare, Ar è un gas monoatomico; Cl, S, P formano molecole, Si forma un solido esteso: in generale, Cl, S, P e Si formano (8-N) legami covalenti (N = n.o del gruppo) per raggiungere l'ottetto. **Al, Mg e Na posseggono un numero di elettroni di valenza insufficiente per (8-N) legami covalenti. Gli elettroni di valenza vengono condivisi in modo diverso, attraverso il LEGAME METALLICO.**

## Il Legame Metallico: il Modello “a Mare di Elettroni”

Ione metallico  
(nucleo ed elettroni di *core*)



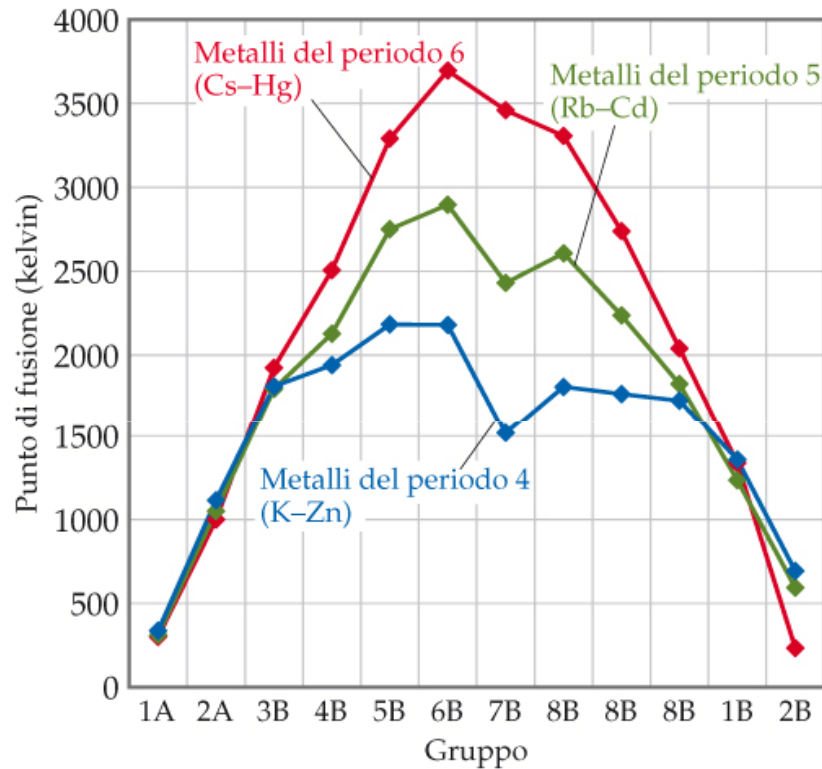
“Mare” di elettroni  
mobili di valenza

È il più semplice modello adottabile: un insieme di cationi metallici è immerso in un mare di elettroni di valenza, mobili, non confinati presso un particolare ione metallico, uniformemente distribuiti attraverso il solido.

Tale modello consente di spiegare le elevate conducibilità elettrica e termica dei metalli in termini di mobilità degli elettroni di valenza.

La malleabilità e la duttilità dei metalli viene spiegata ammettendo che il cambiamento nelle posizioni dei cationi dovuto alla deformazione del metallo sia in parte bilanciato da una ridistribuzione degli elettroni.

## Il Modello “a Mare di Elettroni”: Limiti



Non tutte le proprietà dei metalli sono spiegabili dal modello a “mare di elettroni”. In base a tale modello, la forza del legame (che si riflette, *e.g.*, in punto di fusione, punto di ebollizione, durezza...) dovrebbe aumentare all’aumentare degli elettroni di valenza. Tuttavia, i punti di fusione (i punti di ebollizione, la durezza...) non aumentano indefinitamente all’aumentare del numero di elettroni di valenza.

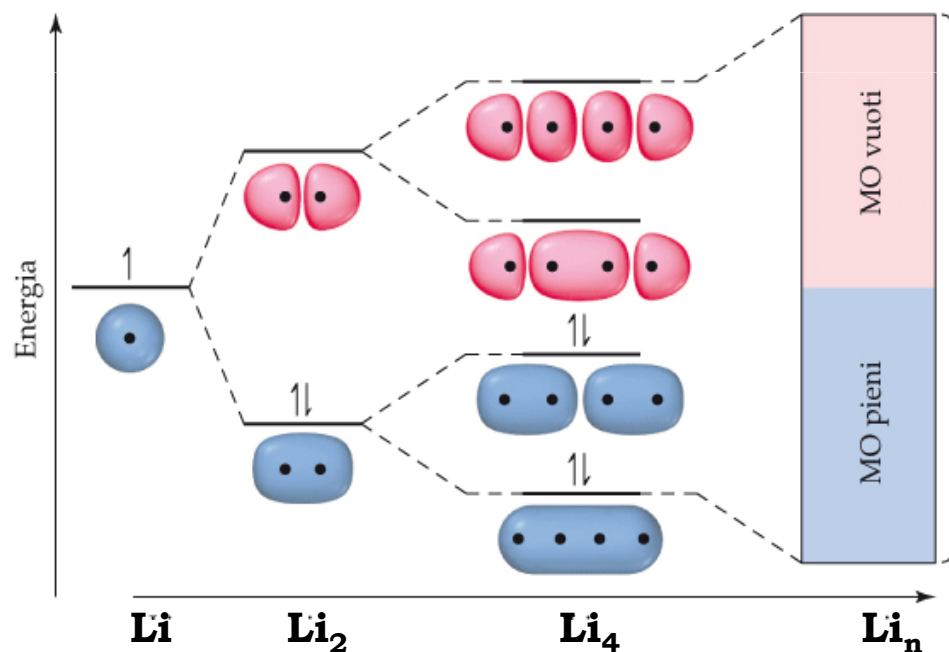
Ci vuole un modello più accurato.

# Il Legame Metallico: il Modello degli Orbitali Molecolari

Ricordiamo:

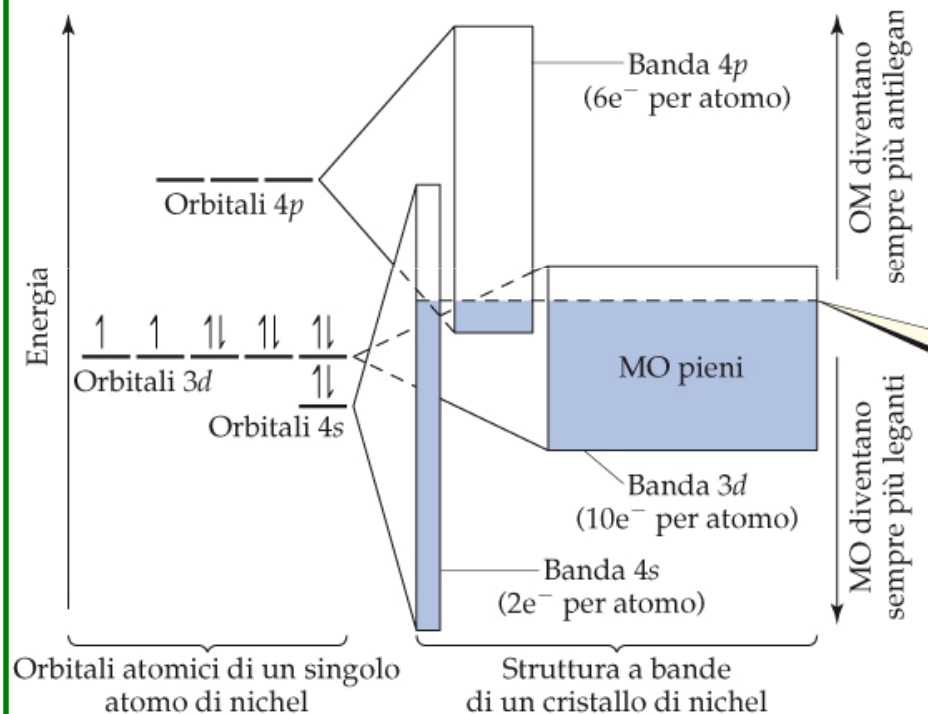
1. Il numero di MO formati eguaglia il numero di AO combinati.
2. Gli MO si estendono sull'intera molecola.
3. Ogni funzione d'onda MO può descrivere al massimo 2 elettroni.

Supponiamo di “costruire” catene sempre più lunghe di atomi di Li:



Il numero di MO è pari al numero di atomi di Li (Li possiede 1 solo AO di valenza) che compongono la catena: metà hanno carattere legante, metà anti-legante. All'aumentare della catena, gli MO sono così numerosi che la loro separazione in energia è molto piccola: **gli stati energetici permessi diventano una BANDA.**

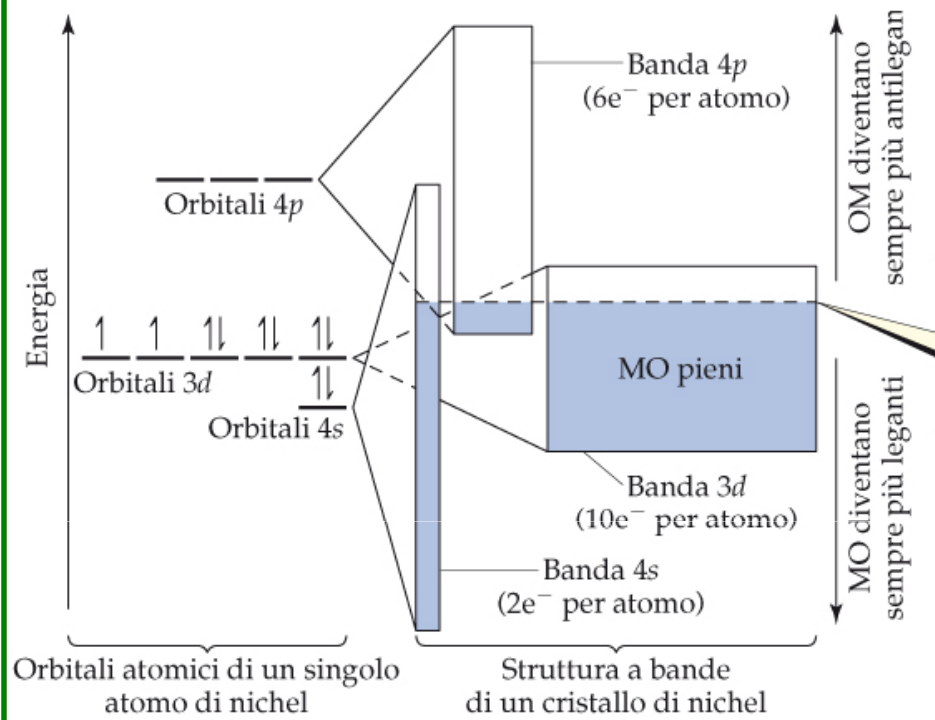
I diagrammi di molti metalli sono più complessi di quello di Li, in quanto possiedono più tipologie di AO di valenza. Per esempio, nel caso di Ni ( $[\text{Ar}]3d^84s^2$ ):



Assumendo in prima approssimazione che NON via sia interazione tra  $3d$ ,  $4s$  e  $4p$ , si formano 3 bande, diverse per

1. numero di elettroni che possono ospitare (le bande  $4s$ ,  $4p$ ,  $3d$  ricevono, rispettivamente, un massimo di 2, 6, 10 elettroni per atomo).

2. intervallo energetico che abbracciano (la banda  $3d$  è meno estesa in energia delle  $4s$  e  $4p$ , poiché gli AO  $3d$  sono meno espansi e interagiscono meno).



□ Le conducibilità termica ed elettrica dei metalli si spiegano con la modesta richiesta energetica con cui elettroni prossimi a livelli non occupati possono essere promossi in tali livelli da stimoli esterni come d.d.p. o calore.

□ L'andamento dei punti di fusione (massimo a metà della transizione  $d$ ) si spiega ammettendo che da  $d^1$  a  $d^5$  si riempiono livelli a carattere legante, da  $d^6$  a  $d^{10}$  si riempiono livelli a carattere antilegante crescente.

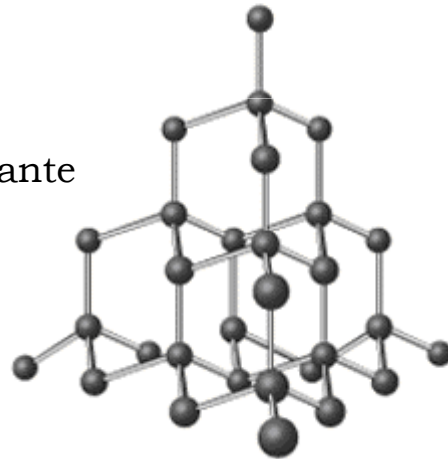
N.B.: se le bande  $s$ ,  $p$  e  $d$  non si sovrapponevano, i metalli alcalino-terrosi, riempiendo completamente la banda  $s$ , non sarebbero conduttori, contrariamente alle evidenze.

# I Solidi Covalenti o Reticolari

Si definisce RETICOLARE un solido ove gli atomi, legati tra loro attraverso legami covalenti, danno luogo a strutture polimeriche (*i.e.* 'infinite') mono-, bi- o tri-dimensionali, non già a molecole finite.

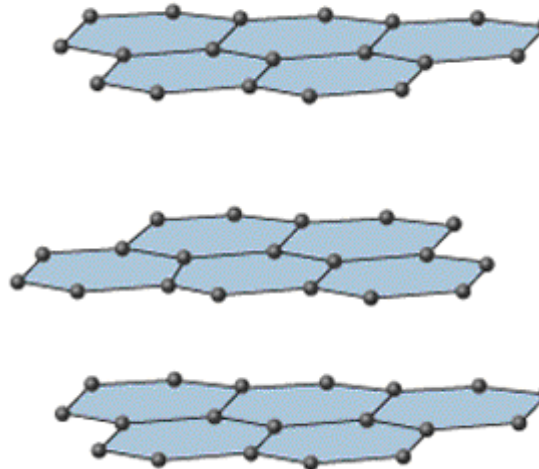
**E.g. 1:** Due forme allotropiche del carbonio

Diamante



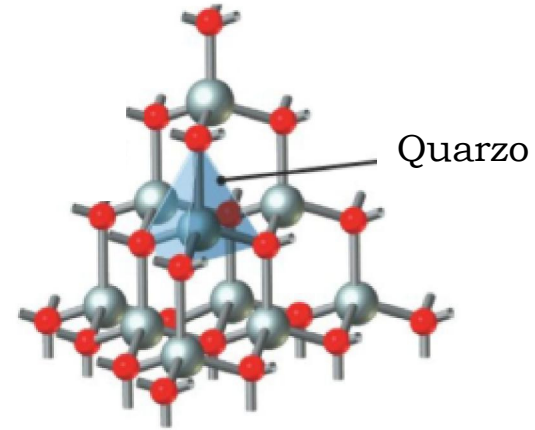
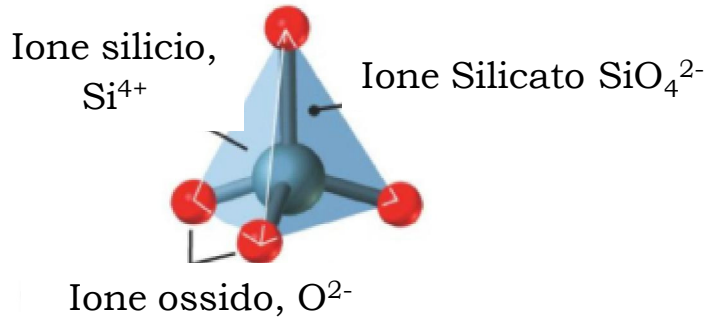
1. Materiale più duro
2. Buon conduttore termico
3. p.f. = 3550 °C

Grafite

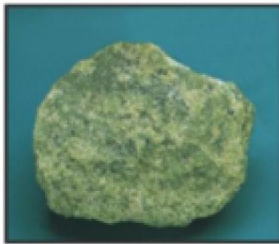


1. Si sfalda facilmente in lamine
2. Conduttore elettrico anisotropo

**E.g. 2:** Silicati



Tetraedri  
Isolati



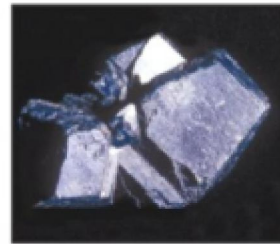
Olivina

Catene  
Singole



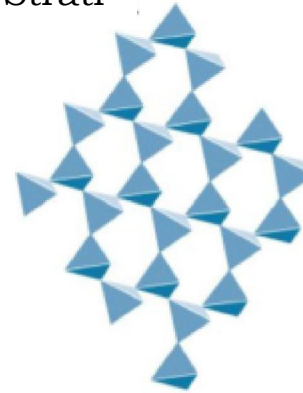
Pirossene

Catene  
Doppie



Anfibolo

Strati



Muscovite

Strati

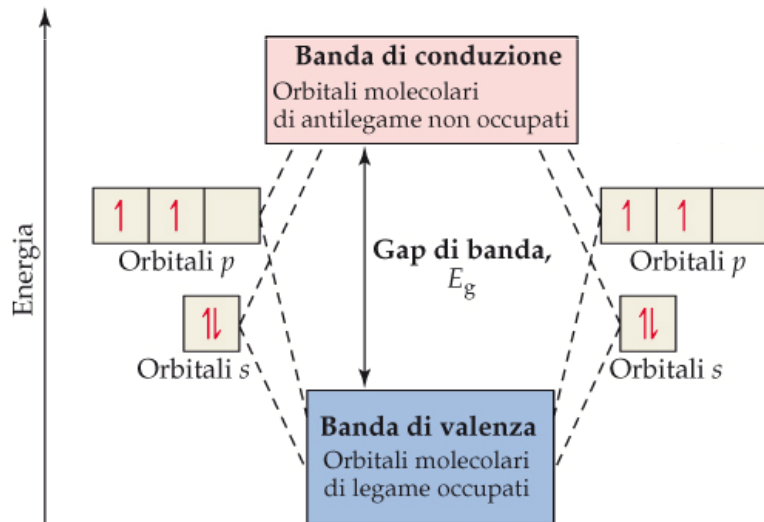


Feldspato

# I Solidi Covalenti Semiconduttori

Si, Ge e Sn ( $4e^-$  di valenza, configurazione  $ns^2np^2$ ) sono solidi covalenti a struttura polimerica tridimensionale. Così come per i metalli, posso descrivere la loro densità elettronica di valenza con un modello a bande, risultanti dalla combinazione degli AO di valenza degli atomi del solido:

**BANDA DI VALENZA:** MO a carattere legante occupati.



**BANDA DI CONDUZIONE:** MO a carattere antilegante non occupati.

Tra la banda a carattere legante e quella a carattere antilegante esiste una differenza di energia sensibile, detta GAP di BANDA ( $E_g$ ).

**Conduzione elettrica = passaggio di  $e^-$  da banda di valenza a conduzione**

Materiale	Tipo di struttura	Energia del gap di banda, eV <sup>†</sup>
→ Si	Diamante	1,11
AlP	Blenda di zinco	2,43
→ Ge	Diamante	0,67
GaAs	Blenda di zinco	1,43
ZnSe	Blenda di zinco	2,58
CuBr	Blenda di zinco	3,05
→ Sn <sup>‡</sup>	Diamante	0,08
InSb	Blenda di zinco	0,18
CdTe	Blenda di zinco	1,50

	13 Al	14 Si	15 P	
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te

Semiconduttori ELEMENTARI (1 solo elemento), *e.g.* Si, Sn, Ge, gruppo 4A: **scendendo nel gruppo, diminuisce la sovrapposizione tra AO, con conseguente decremento di  $E_g$  e aumento della conducibilità.** L'elemento successivo del gruppo, Pb, è a tutti gli effetti un metallo.

Materiale	Tipo di struttura	Energia del gap di banda, eV <sup>†</sup>
Si	Diamante	1,11
AlP	Blenda di zinco	2,43
Ge	Diamante	0,67
GaAs	Blenda di zinco	1,43
ZnSe	Blenda di zinco	2,58
CuBr	Blenda di zinco	3,05
Sn <sup>†</sup>	Diamante	0,08
InSb	Blenda di zinco	0,18
CdTe	Blenda di zinco	1,50

	13 Al	14 Si	15 P	
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te

Semiconduttori COMPOSITI (2 o più elementi): *Mediamente*, ogni atomo ha  $4e^-$  di valenza (*e.g.* GaAs, Ga contribuisce con  $3e^-$ , As con 5; ZnSe, Zn contribuisce con  $2e^-$ , Se con 6).  **$E_g$  aumenta all'aumentare della differenza del numero del gruppo di appartenenza:**

Ge (4A): 0.67 eV

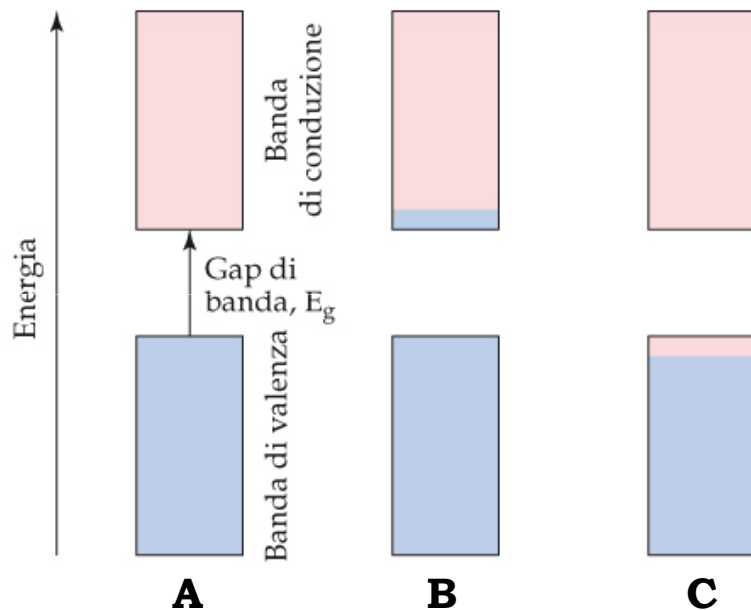
GaAs (3A e 5A): 1.43 eV

ZnSe (2B e 6A): 2.58 eV

Evidenza della progressiva transizione da legame covalente puro (semiconduttori elementari) a covalente polare (semiconduttori composti).

# Drogaggio dei Semiconduttori, I

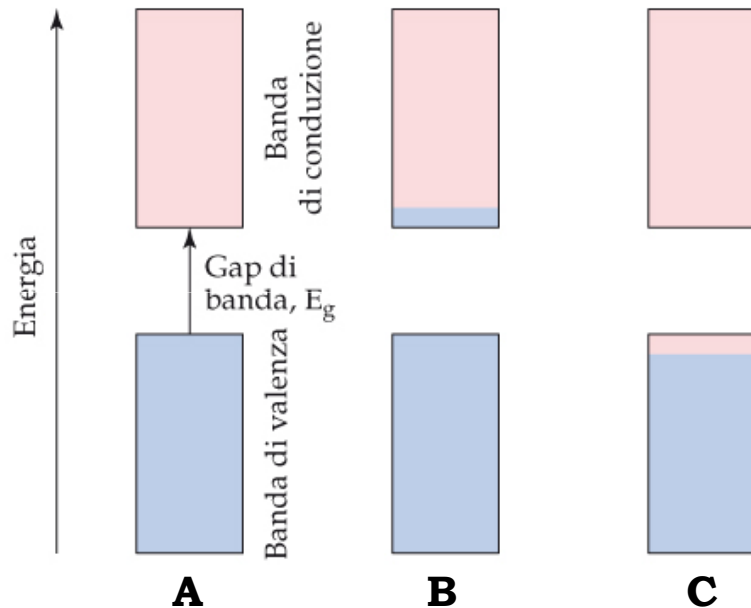
DROGAGGIO: Aggiunta di quantità controllate di impurezza a livello atomico



A. Semiconduttore elementare non drogato (*e.g.* Si).

B. **SEMICONDUTTORE DI TIPO n**, *e.g.* silicio drogato con fosforo: alcuni atomi di P ( $5e^-$  di valenza) sostituiscono atomi di Si ( $4e^-$  di valenza). Gli  $e^-$  in eccesso entrano nella banda di conduzione, ove si “muovono” facilmente. Parti per milione (ppm) di drogante aumentano la conducibilità intrinseca del silicio di 6 ordini di grandezza.

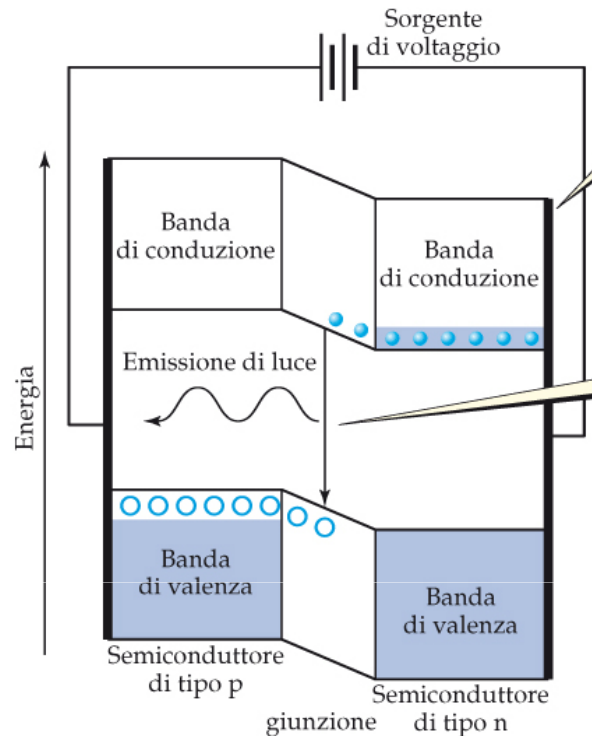
## Drogaggio dei Semiconduttori, II



A. Semiconduttore elementare non drogato (*e.g.* Si).

C. **SEMICONDUTTORE DI TIPO p**, *e.g.* silicio drogato con alluminio: alcuni atomi di Al ( $3e^-$  di valenza) sostituiscono atomi di Si ( $4e^-$  di valenza). Si creano vacanze (buche) di  $e^-$  nella banda di valenza. Se un  $e^-$  "salta" nella buca, ne genera un'altra. Si crea un meccanismo tale per cui la conducibilità è dovuta allo spostamento delle buche. Anche in questo caso, ppm di drogante aumentano la conducibilità intrinseca del silicio di un milione di volte.

## Un Impiego dei Semiconduttori: i LED



LED rossi derivano da miscele di GaAs e GaP (arseniuro e fosforo di gallio) a dare soluzioni solide di tipo  $\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$ . LED blu derivano da miscele di GaN e InN (nitruri di gallio e indio).

Il funzionamento dei LED (light emitting diodes) è basato sull'accoppiamento tra un semiconduttore di tipo  $n$  ed uno di tipo  $p$ . Applicando un'opportuna d.d.p. al sistema, si promuovono nella giunzione sia  $e^-$  della banda di conduzione del semiconduttore di tipo  $n$ , sia buche della banda di valenza del semiconduttore di tipo  $p$ . Si provoca una ricombinazione buca- $e^-$  che risulta nell'emissione di radiazione elettromagnetica nella regione del visibile.