

„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

ELEMENTY KRYSTALOGRAFII

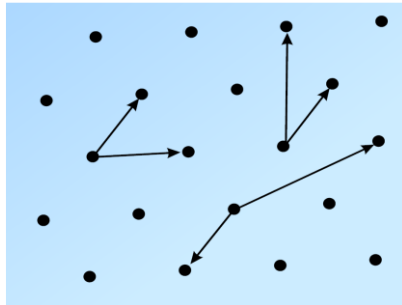
Elementy krystalografii (résumé)

- **Sieć punktowa (Bravais):**

zbiór wszystkich punktów przestrzeni, które są wyznaczone przez wektory:

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

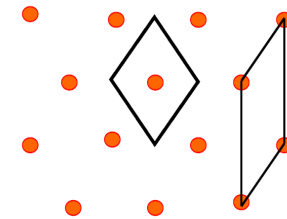
gdzie \vec{a}_i – wektory jednostkowe (prymitywne) rozpinające przestrzeń 3-wymiarową, tzn. $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \neq 0$, zaś $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$



Wybór wektorów jednostkowych dla danej sieci jest niejednoznaczny

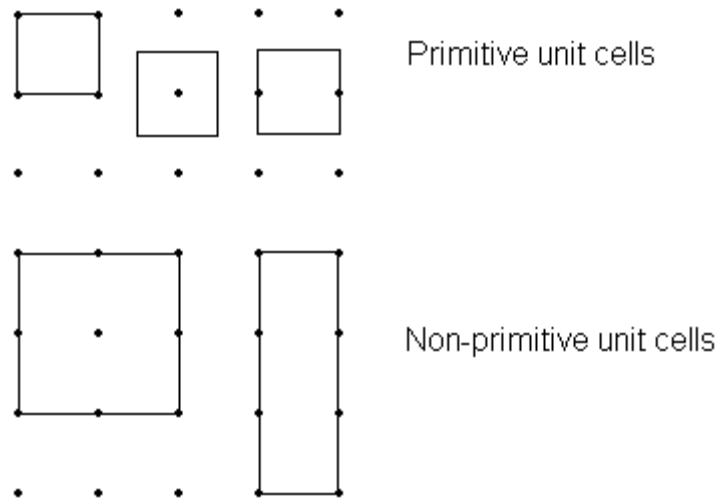
- **Prymitywna komórka elementarna:** wyróżniona objętość, która po translacjach *o wszystkie wektory danej sieci Bravais* wypełni całą przestrzeń – bez dziur i bez „przekryć”.

Każda prymitywna komórka elementarna zawiera jeden punkt sieci Bravais. Wybór takiej komórki nie jest jednoznaczny



Elementy krystalografii (résumé)

- **Komórka elementarna:**
wyróżniona objętość, która po translacjach *o pewien podzbiór wektorów danej sieci Bravais* wypełni całą przestrzeń – bez dziur i bez „przekryć”. Komórka elementarna może zawierać więcej niż jeden węzeł sieci Bravais (nie mylić z pojęciem „sieci z bazą” !)



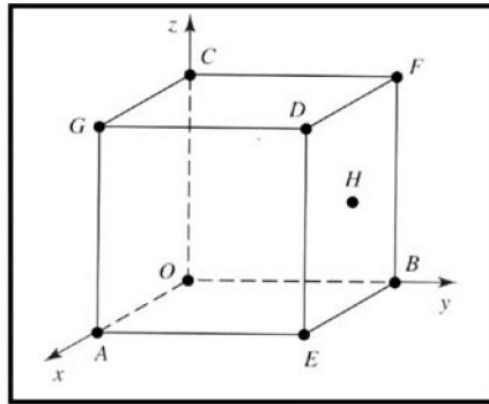
<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2003/cook/periodicstructures.htm>

Elementy krystalografii (résumé)

- ***Proste sieciowe:***
proste, na których leży nieskończenie wiele węzłów sieci
- ***Płaszczyzny sieciowe:***
płaszczyzny, na których leży nieskończenie wiele węzłów sieci

Elementy krystalografii (résumé)

- **Współrzędne punktów** (np. w komórce elementarnej):
wyraża się tak samo, jak w geometrii analitycznej, ale **jednostkami na osiach są parametry komórki**



| Position | Coordinate |
|----------|------------------|
| <i>O</i> | 0, 0, 0 (Origin) |
| <i>A</i> | 1, 0, 0 |
| <i>B</i> | 0, 1, 0 |
| <i>C</i> | 0, 0, 1 |
| <i>D</i> | 1, 1, 1 |
| <i>E</i> | 1, 1, 0 |
| <i>F</i> | 0, 1, 1 |
| <i>G</i> | 1, 0, 1 |
| <i>H</i> | 1/2, 1, 1/2 |

Elementy krystalografii (résumé)

- Wskaźniki kierunków sieciowych:**

wyrażane są przez trzy liczby całkowite, względem siebie pierwsze $[h\ k\ l]$. Jeżeli prosta przechodzi przez początek układu współrzędnych, to współrzędne pierwszego węzła leżącego na prostej, o ile są całkowite, stanowią wskaźniki prostej. Jeśli nie są całkowite, to trzeba je sprowadzić do wspólnego mianownika (najmniejszego), a liczniki będą wtedy poszukiwanymi wskaźnikami kierunku.

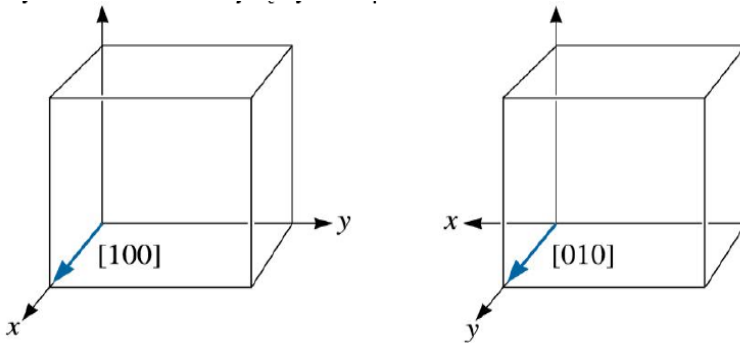


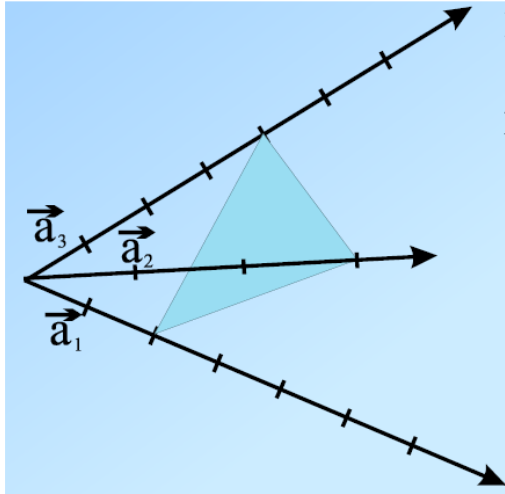
TABLE 3-3 ■ Directions of the form $\langle 110 \rangle$ in cubic systems

$$\langle 110 \rangle = \begin{Bmatrix} [110] & [\bar{1}\bar{1}0] \\ [101] & [\bar{1}0\bar{1}] \\ [011] & [0\bar{1}\bar{1}] \\ [1\bar{1}0] & [\bar{1}10] \\ [10\bar{1}] & [\bar{1}01] \\ [01\bar{1}] & [0\bar{1}1] \end{Bmatrix}$$

rodzina kierunków równoważnych

Elementy krystalografii (résumé)

- *Wskaźniki płaszczyzn sieciowych.*



u nas:

$$n_1 = 2; n_2 = 3; n_3 = 4$$

stąd:

$$p = 12$$

$$(h k l) = (6 \ 4 \ 3)$$

Równanie płaszczyzny sieciowej przechodzącej przez punkty $(n_1 a_1, 0, 0)$, $(0, n_2 a_2, 0)$, $(0, 0, n_3 a_3)$:

$$\frac{x}{n_1 a_1} + \frac{y}{n_2 a_2} + \frac{z}{n_3 a_3} = 1$$

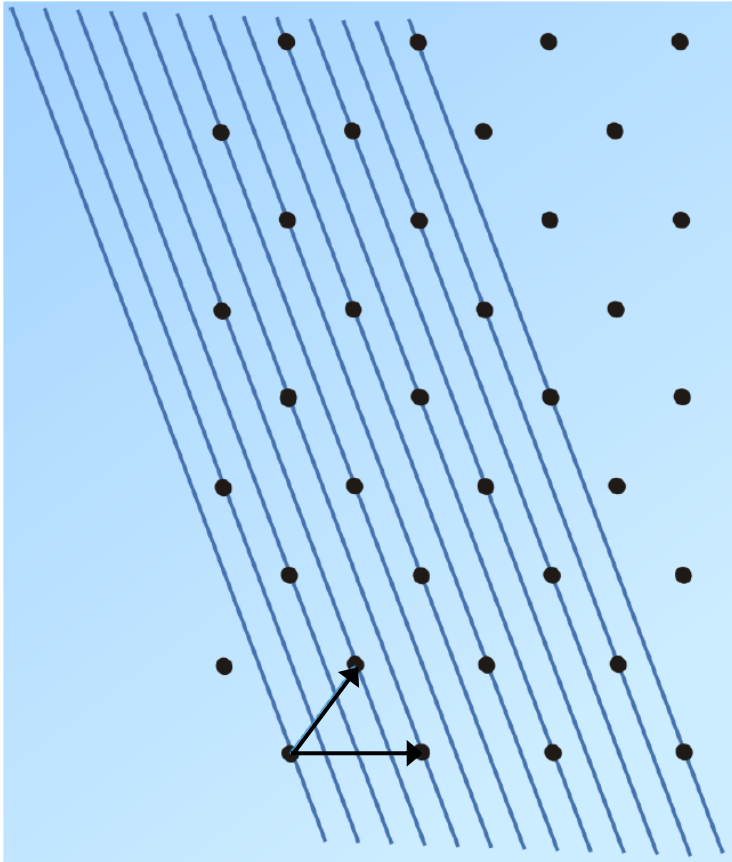
Po pomnożeniu przez p – najmniejszą wspólną wielokrotność n_1 , n_2 i n_3 otrzymujemy równanie z całkowitymi h, k, l :

$$h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{a_2} + l \frac{z}{a_3} = p$$

W ogólności: $p = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

$(h k l)$ – wskaźniki Millera opisujące zbiór równoległych płaszczyzn sieciowych

Elementy krystalografii (résumé)



Rodzina płaszczyzn sieciowych **(4 3)**

W ogólnym przypadku kierunek $[h k l]$ nie jest prostopadły do płaszczyzny $(h k l)$

Elementy krystalografii (résumé)

Rodzina płaszczyzn równoważnych

TABLE 3-4 ■ Planes of the form $\{110\}$ in cubic systems

$$\{110\} \left\{ \begin{array}{l} (110) \\ (101) \\ (011) \\ (1\bar{1}0) \\ (10\bar{1}) \\ (01\bar{1}) \end{array} \right.$$

Note: The negatives of the planes are not unique planes.

Sieć odwrotna

Sieć odwrotna do danej sieci Bravais jest to także sieć Bravais, rozpięta przez wektory \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* , \vec{a}_3^* takie, że: $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

czasami w definicji omija się 2π
(tak było na wykładzie prof.
Stępniewskiego)

a_1^* **jest** prostopadły do a_2
 a_1^* **może nie być** równoległy do a_1

Sieć odwrotna a płaszczyzny sieciowe

Twierdzenie 1

Wektor sieci odwrotnej $\vec{R}_{[h,k,l]}^*$ jest prostopadły do płaszczyzny sieciowej $(h k l)$

Dowód:

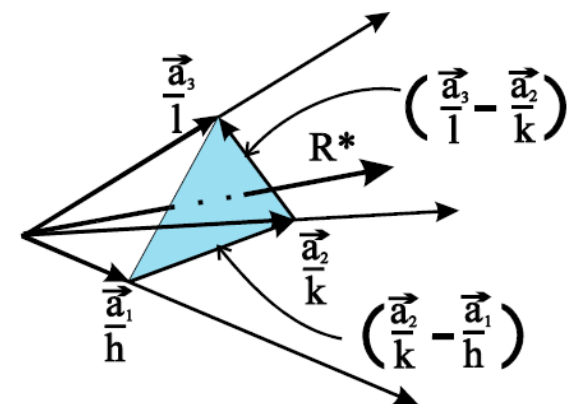
Weźmy 2 dowolne, liniowo niezależne wektory leżące w płaszczyźnie $(h k l)$, np.:

$$\vec{R}_a = \left(\frac{\vec{a}_2}{k} - \frac{\vec{a}_1}{h} \right), \quad \vec{R}_b = \left(\frac{\vec{a}_3}{l} - \frac{\vec{a}_2}{k} \right)$$

wystarczy teraz pokazać, że wektor $\vec{R}_{[h,k,l]}^*$ jest do nich prostopadły:

$$\vec{R}_{[h,k,l]}^* \cdot \left(\frac{\vec{a}_2}{k} - \frac{\vec{a}_1}{h} \right) = -h\vec{a}_1^* \cdot \frac{\vec{a}_1}{h} + k\vec{a}_2^* \cdot \frac{\vec{a}_2}{k} = -2\pi + 2\pi = 0$$

$$\vec{R}_{[h,k,l]}^* \cdot \left(\frac{\vec{a}_3}{l} - \frac{\vec{a}_2}{k} \right) = -k\vec{a}_2^* \cdot \frac{\vec{a}_2}{k} + l\vec{a}_3^* \cdot \frac{\vec{a}_3}{l} = -2\pi + 2\pi = 0$$



Sieć odwrotna a płaszczyzny sieciowe

Twierdzenie 2

Odległość $d_{(hkl)}$ pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami $(h k l)$ jest równa:

$$d_{(hkl)} = \frac{2\pi}{|\vec{R}_{[h,k,l]}^*|}$$

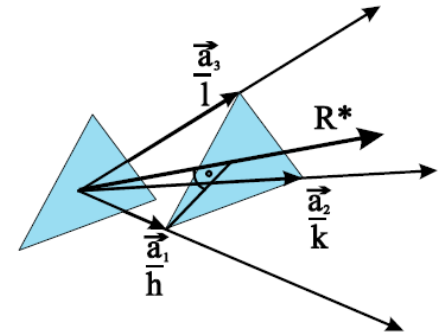
Dowód:

Równania dwóch sąsiednich płaszczyzn $(h k l)$:

$$h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{a_2} + l \frac{z}{a_3} = 0 \quad \text{oraz} \quad h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{a_2} + l \frac{z}{a_3} = 1$$

Niech $h \neq 0$; wtedy odległość $d_{(hkl)}$ można wyznaczyć jako rzut wektora \vec{a}_1 / h na kierunek wektora $\vec{R}_{[h,k,l]}^*$:

$$d_{(hkl)} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \frac{\vec{R}_{[h,k,l]}^*}{|\vec{R}_{[h,k,l]}^*|} = \frac{\vec{a}_1 \cdot (h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*)}{h |\vec{R}_{[h,k,l]}^*|} = \frac{2\pi}{|\vec{R}_{[h,k,l]}^*|}$$



Sieć odwrotna a warunki Laue'go

- Rozpraszanie elastyczne fali (np. promieniowania X);
- Zmiana wektora falowego przy rozpraszaniu:

$$\vec{k} \rightarrow \vec{k}' \quad \Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$$

- Interferencja konstruktywna od wszystkich węzłów rozpraszających zachodzi, gdy:

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi m_1$$

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi m_2$$

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi m_3$$

warunki
Laue'go

czyli:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G}$$

$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^* \quad \text{– wektor sieci odwrotnej}$$

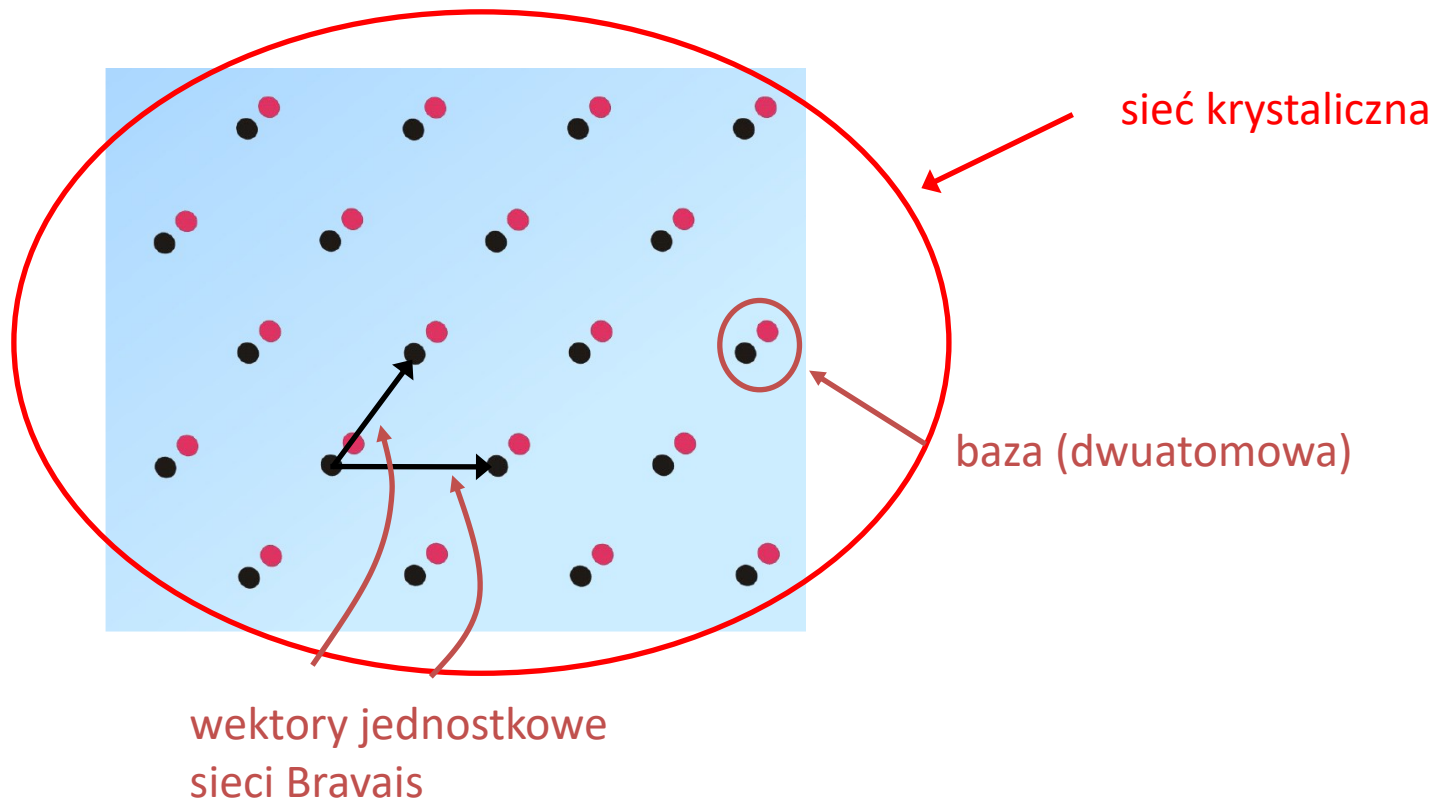
Typy sieci Bravais, układy krystalograficzne

| Układ | cechy | | Typy sieci Bravais |
|---------------|-------------------|---|--|
| Trójskośny | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ | trójskośna |
| Jednoskośny | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$ | jednoskośna P, jednoskośna C |
| Rombowy | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ | rombowa P rombowa C rombowa I rombowa F |
| Tetragonalna | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ | tetragonalna P tetragonalna I |
| Heksagonalny* | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$ | heksagonalna P romboedryczna |
| Regularny | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ | regularna P regularna I regularna F |

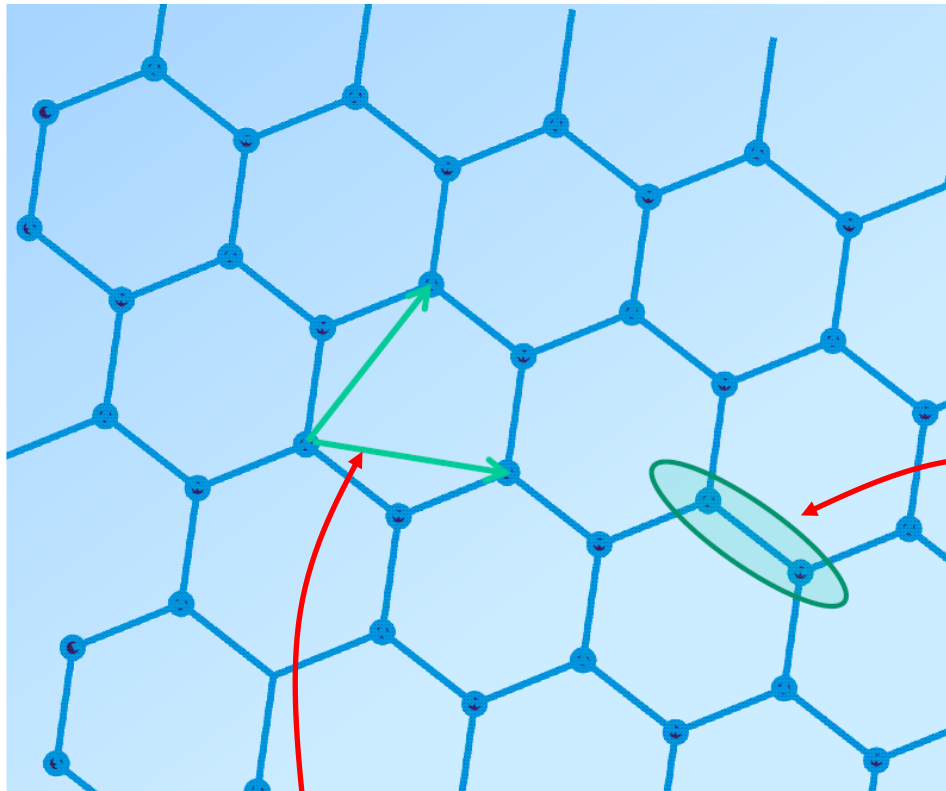
P – sieć prosta (lub prymitywna), **C** – o centrowanych podstawach, **I** – przestrzennie/objętościowo (lub wewnątrznie) centrowana, **F** – ściennie (lub płasko) centrowana

Sieć krystaliczna

- **Sieć krystaliczna** – każdemu węzłowi sieci Bravais przyporządkowany jest **atom lub grupa atomów** (takich samych bądź innych). Atomy te stanowią **bazę tej sieci**.



Sieć krystaliczna



Grafen

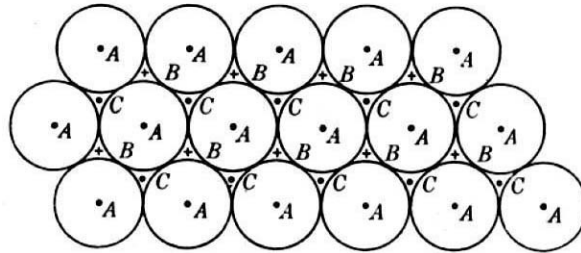
baza

wektory jednostkowe

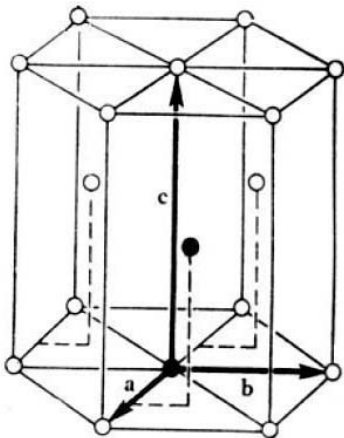
Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktury gęstego upakowania*

(LK=12)



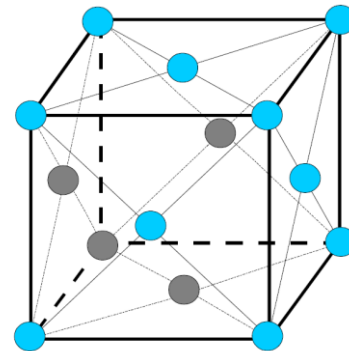
(AB)-(AB)



hcp

- Sieć Bravais – heksagonalna
- baza dwuatomowa
- np.: **Ti, Co**, He

(ABC)-(ABC)

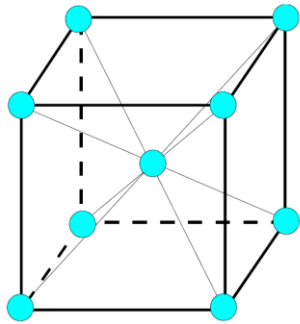


fcc

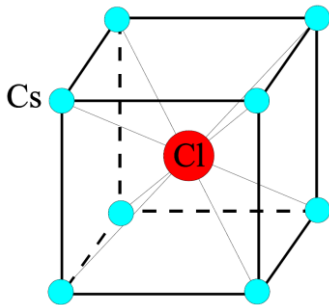
- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza jednoatomowa
- np.: **Au, Ag, Cu**, Ne, Ar

Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura regularna centrowana objętościowo (bcc)*



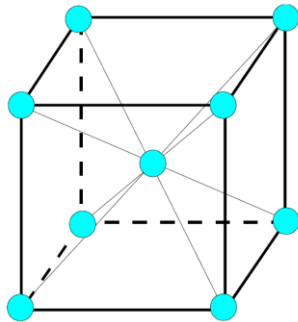
- *Struktura chlorku cezu*



Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura regularna centrowana objętościowo (bcc)*

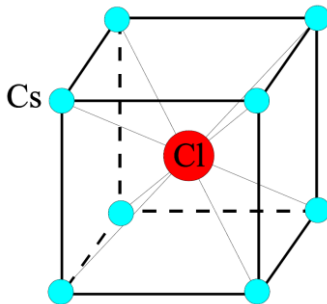
(LK=8)



- Sieć Bravais – regularna centrowana objętościowo
- baza jednoatomowa
- np.: Cs, Li, K, Na, Fe, W

- *Struktura chlorku cezu*

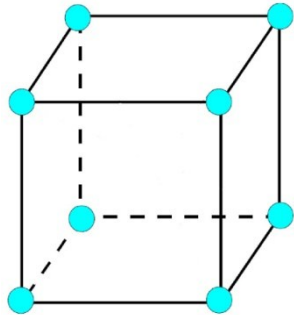
(LK=8)



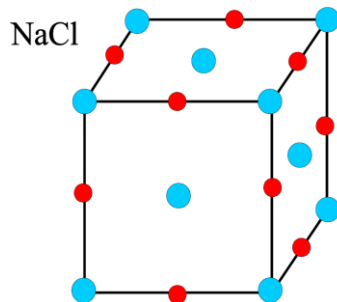
- Sieć Bravais – regularna prosta
- baza dwuatomowa
- np.: CsCl

Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura prosta regularna (sc)*



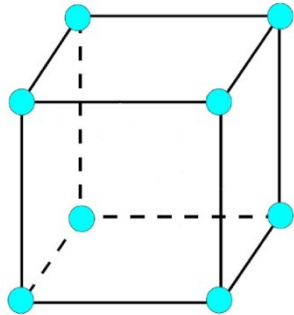
- *Struktura NaCl*



Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura prosta regularna (sc)*

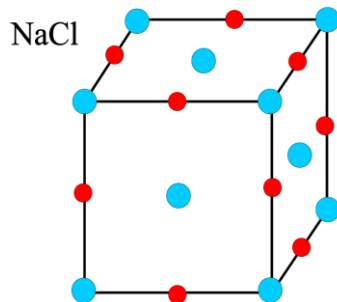
(LK=6)



- Sieć Bravais – prosta regularna
- baza jednoatomowa
- np.: Po

- *Struktura NaCl*

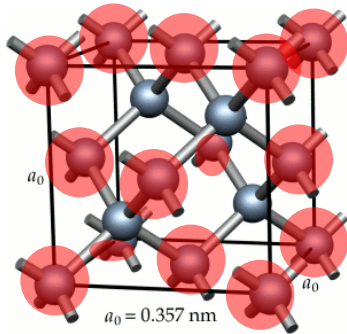
(LK=6)



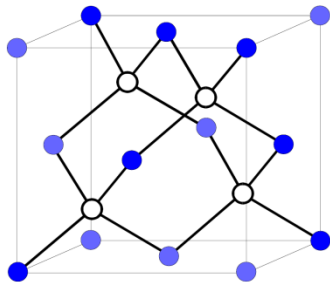
- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza dwuatomowa
- dwie podsieci Na i Cl, każda z nich fcc, przesunięte względem siebie o połowę boku lub połowę głównej przekątnej
- np.: NaCl i wiele innych kryształów jonowych

Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura diamentu*



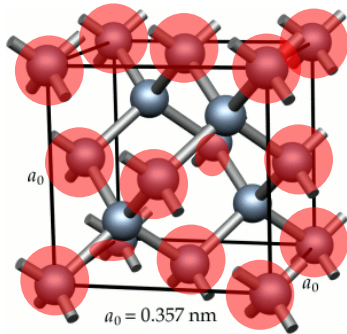
- *Struktura ZnS (blendy cynkowej)*



Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura diamentu*

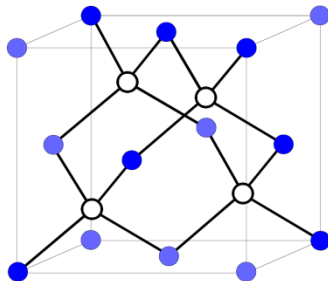
(LK=4)



- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza dwuatomowa utworzona z jednakowych atomów (jeden atom w węźle sieci Bravais, drugi w $\frac{1}{4}$ głównej przekątnej)
- np.: C, Si, Ge

- *Struktura ZnS (blendy cynkowej)*

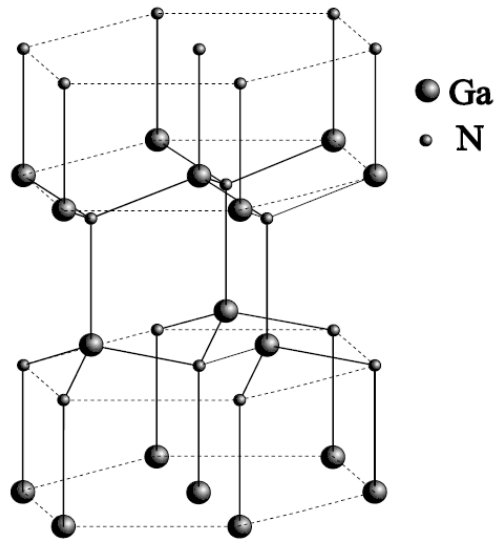
(LK=4)



- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza dwuatomowa utworzona z różnych atomów (jeden atom w węźle sieci Bravais, drugi w $\frac{1}{4}$ głównej przekątnej)
- np.: GaAs, CdTe

Przykłady struktur krystalicznych

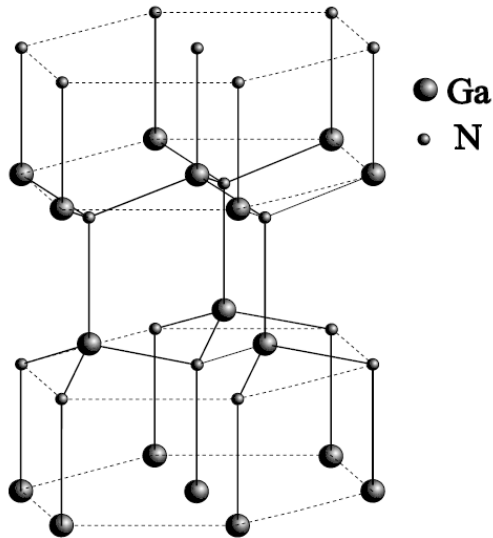
- *Struktura wurcytu*



Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura wurcytu*

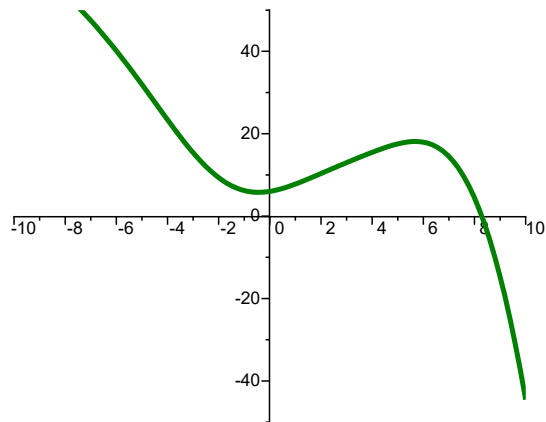
(LK=4)



- Sieć Bravais – heksagonalna hcp
- baza czteroatomowa utworzona z różnych atomów
- struktura o wiązaniach tetraedrycznych
- dwie sieci hcp przesunięte względem siebie wzdłuż osi c – podsieć anionowa i kationowa
- np.: CdS, ZnO, GaN

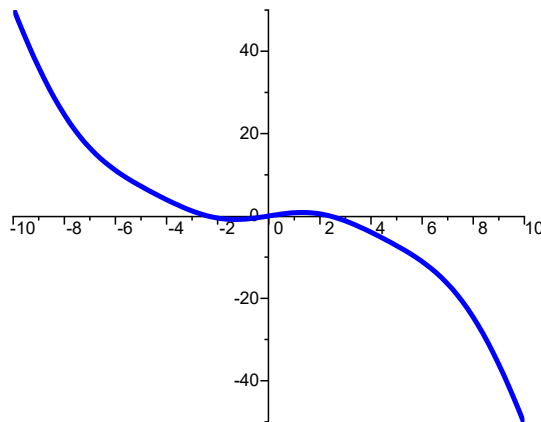
Oś symetrii $x=0$

$f(x)$



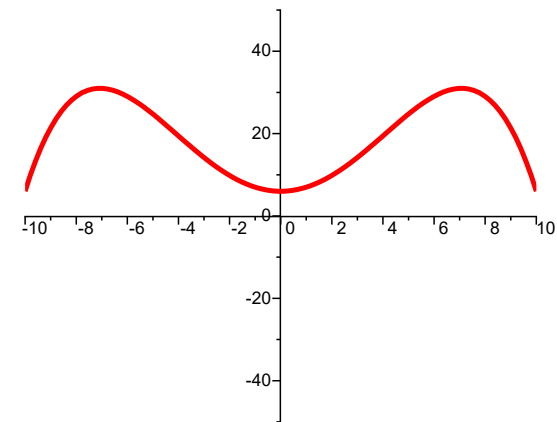
=

Część
antysymetryczna



+

Część
symetryczna



Co „transformuje się wg reprezentacji”?

- Pole skalarne (np. $V(\vec{r})$)
- Pole wektorowe (np. $\vec{E}(\vec{r})$)
- Dowolna ich kombinacja (iloczyn, gradient, itp.)
- Operator (np. Hamiltonian – pełny Hamiltonian odpowiada reprezentacji pełnosymetrycznej, ale np. Hamiltonian zaburzenia niekoniecznie)
- Deformacja cząsteczki
- Generatory obrotów R_x, R_y, R_z

