

Fizyka ciała stałego

Rzeszów University of Technology

26 stycznia 2023

- C. Kittel. Wstęp do fizyki ciała stałego.
- N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. Fizyka ciała stałego.
- M.P. Marder. Condensed Matter Physics.
- C. Kittel. Kwantowa fizyka ciała stałego.

- Kryształ – uporządkowany okresowo w przestrzeni trójwymiarowej zbiór atomów
- W 1912 r. Laue złożył pracę pt. „Efekty interferencyjne promieni rentgenowskich” – omawia podstawy teorii dyfrakcji promieni rentgenowskich na periodycznie uporządkowanych atomach
- Pierwsze określenie struktury kryształu na podstawie analizy obrazu dyfrakcyjnego: W. Bragg (1913)

- Idealny kryształ tworzy się przez nieskończone regularne powtarzanie się w przestrzeni identycznych elementów strukturalnych o kształcie równoległocienów
- W najprostszych kryształach jak miedź, złoto i metali alkaliczne jednostką strukturalną jest pojedynczy atom
- Na ogół jednostka strukturalna zawiera kilka atomów lub cząsteczek
- Strukturę wszystkich kryształów opisujemy na podstawie modelu pojedynczej sieci periodycznej, zawierającej grupy atomów związanej z każdym węzłem sieci lub umieszczoną w każdym podstawowym równoległocienie. Tę grupę atomów nazywamy bazą
- **Baza jest elementem kryształu powtarzającym się w przestrzeni**

- Doskonały kryształ składa się z uporządkowanych atomów w **sieci krystalicznej** opisanej przez trzy podstawowe wektory translacji $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (1)$$

gdzie n_1, n_2, n_3 są dowolnymi liczbami całkowitymi

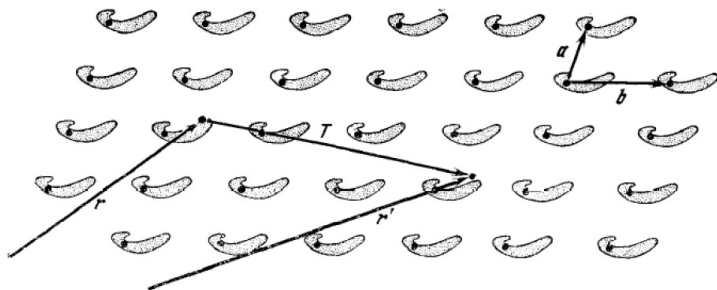
- Zbiór punktów r' określonych taką zależnością dla wszystkich wartości liczb całkowitych n_1, n_2, n_3 definiuje sieć krystaliczną
- **Sieć jest regularnym i periodycznym układem punktów w przestrzeni**
- Sieć i wektory translacji $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ nazywamy prostymi, jeśli dowolne dwa punkty \vec{r}, \vec{r}' , z których układ atomów wygląda zawsze tak samo, spełniają (1) w wypadku odpowiednio dobranych liczb całkowitych n_1, n_2, n_3

- Osie krystaliczne \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} wyznaczają przyległe do siebie krawędzie równoległoscianu
- Jeśli węzły sieci znajdują się tylko w narożach równoległoscianu, to mówimy o prostym równoległoscianie
- **Przekształcenie translacji** sieci lub przekształcenie translacji kryształu definiuje się jako przesunięcie równoległe kryształu względem siebie o wektor translacji kryształu

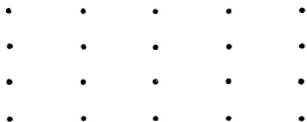
$$\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$$

Wektor \vec{T} łączy dwa dowolne węzły sieci

Przykład struktury krystalicznej



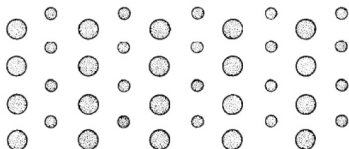
Sieć przestrzenna i struktura krystaliczna



sieć przestrzenna



baza zawierająca
dwa różne jony

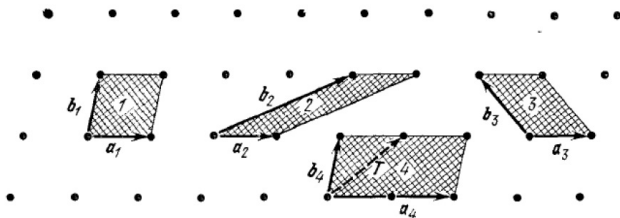


struktura
krystaliczna

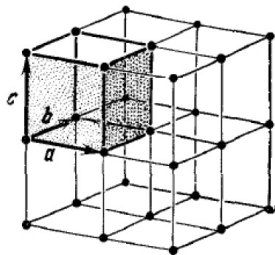
- Jednym z przekształceń symetrii są **przekształcenia translacji** kryształu
- Przekształcenia symetrii związane z obrotem i odbiciem są nazywane **przekształceniami względem punktu**
- Mogą być jeszcze przekształcenia złożone, wynikiem z połączenia przekształcenia względem punktu z translacjami

- Równoległoscian opisany przez wektory \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} nazywamy **komórką prostą**, która jest jednym z typów **komórki elementarnej**
- Komórka elementarna stanowi przestrzeń powstałą z przekształceń translacji kryształu
- Komórka prosta stanowi najmniejszą jednostkę objętości komórki elementarnej
- Jeden węzeł sieci przypada na jedną komórkę prostą
- Liczba atomów w komórce prostej jest określona liczbą atomów w bazie
- Objętość komórki prostej:

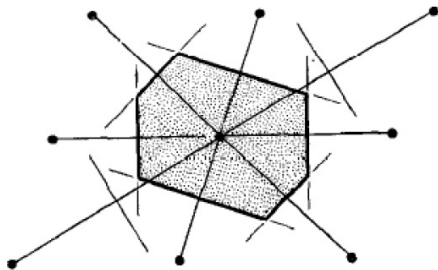
$$V_c = |(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}|$$



4 nie jest komórką prostą

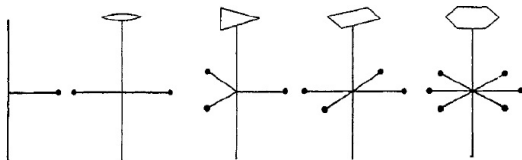


Komórka prosta w trójwymiarowej sieci przestrzennej

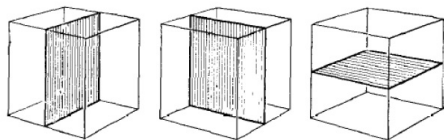


Komórka prosta Wignera-Seitza

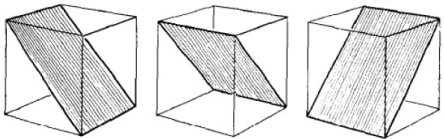
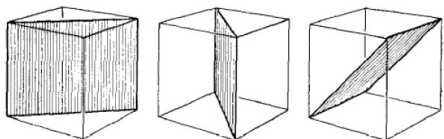
- Przykład przekształcenia symetrii: **obrót wokół osi** - sieć się nie zmienia, jeśli stosujemy obrót wokół jedno-, dwu-, trzy-, cztery- o sześciokrotnych osi symetrii ($2\pi, 2\pi/2, 2\pi/3, 2\pi/4, 2\pi/6$) i jeśli pomnożymy obroty przez liczbę całkowitą
Osie obrotu są oznaczone symbolami 1,2,3,4,6
- Może zachodzić także **odbicie zwierciadlane** względem płaszczyzny przechodzącej przez węzeł sieci
- **Grupa punktowa sieci** jest określona jako zbiór przekształceń symetrii, które nie zmieniają się, gdy zastosujemy obrót wokół punktu



Obrót wokół osi

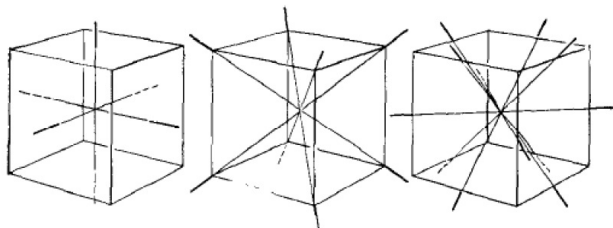


a)



b)

Płaszczyzny symetrii sześcianu



trzy czterokrotne
osi sześcianu

cztery trzykrotne
osi sześcianu

sześć dwukrotnych
osi sześcianu

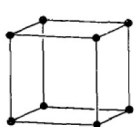
W przypadku trzech wymiarów symetria grup punktowych wymaga 14 rodzajów sieci

14 rodzajów sieci zostało podzielono na **7 układów**, odpowiednio do siedmiu rodzajów umownych komórek elementarnych:

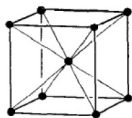
trójskośny, jednoskośny, rombowy, tetragonalny, regularny, romboedryczny i heksagonalny

Czternaście sieci Bravais'go (sieci przestrzennych)

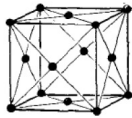
7



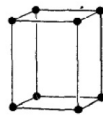
regularna P



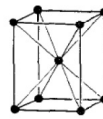
regularna I



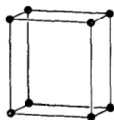
regularna F



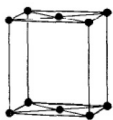
tetragonalna P



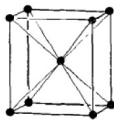
tetragonalna I



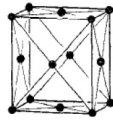
rombowa P



rombowa C



rombowa I



rombowa F



jednoskośna P



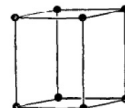
jednoskośna C



trójskośna P



romboedryczna



heksagonalna P

FCC - face centered cubic (regularna powierzchniowo centrowana)

BCC - body centered cubic (regularna przestrzennie centrowana)

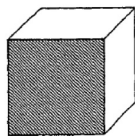
Czternaście rodzajów sieci trójwymiarowych

Układ	Liczba sieci w układzie	Symbole sieci	Parametry sieciowe komórki elementarnej
Trójskośny	1	P	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Jednoskośny	2	P, C	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Rombowy	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonalny	2	P, I	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Regularny	3	P, I, F	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboedryczny	1	R	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Heksagonalny	1	P	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

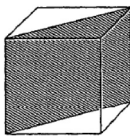
Orientację płaszczyzny w kryształach można określić przy pomocy **wskaźników Millera**

W celu określenia wskaźników Millera należy:

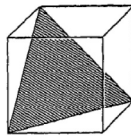
- znaleźć punkty przecięcia trzech osi \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} wyrażone w stałych sieci
- odwrotność powyższych liczb sprowadzić do najmniejszych trzech liczb całkowitych mających wspólny mianownik
- wynik należy podać w nawiasach (hkl)



(100)



(110)



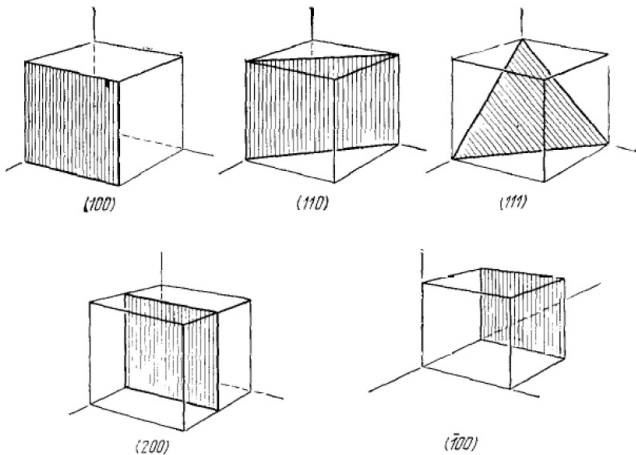
(111)

Wskaźniki dotyczące kierunku w kryształach są wyrażane przy pomocy zbioru najmniejszych liczb całkowitych, mających te same stosunki jako składowe wektora w danym kierunku odniesione do wektorów osiowych

Liczby całkowite pisane są w nawiasach kwadratowych [hkl]

Oś x w kryształach regularnych odpowiada kierunkowi [100], oś y – kierunkowi [010]

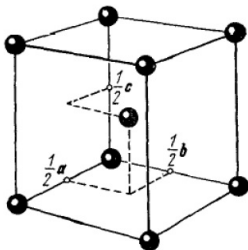
Wskaźniki Millera ważniejszych płaszczyzn kryształu układu regularnego



Położenie atomów w komórce elementarnej

Położenie punktów w komórce elementarnej jest określone przy pomocy współrzędnych u, v, w , określających położenie atomów, przy czym każda współrzędna stanowi część długości osi $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ w kierunku danej współrzędnej, przyjmując początek układu w narożach komórki elementarnej

Współrzędne punktu środkowego komórki są więc $1/2, 1/2, 1/2$, natomiast położenie punktów w środkach ścian: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$, $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$



Struktura krystaliczna chlorku sodu

Sieć Bravais'go - sieć regularna centrowano powierzchniowo

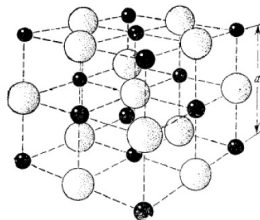
Baza zawiera jeden atom Na i jeden atom Cl

W elementarnym sześcianie znajdują się 4 czasteczki NaCl, których atomy zajmują pozycję

Na: $000, 1/2 1/2 0, 1/2 0 1/2, 0 1/2 1/2$

Cl: $1/2 1/1 1/2, 0 0 1/2, 0 1/2 0, 1/2 0 0$

Każdy atom jednego rodzaju ma w swoim najbliższym otoczeniu 6 atomów innego rodzaju



NaCl

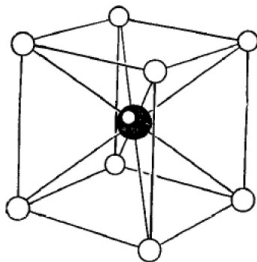
Struktura krystaliczna chlorku cezu

Sieć przestrzenna jest prostą siecią regularną

W komórce elementarnej znajduje się jedna cząsteczka z atomem w położeniach centrowanych przestrzennie:

Cs: 0 0 0

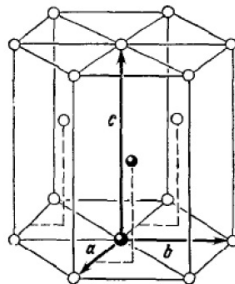
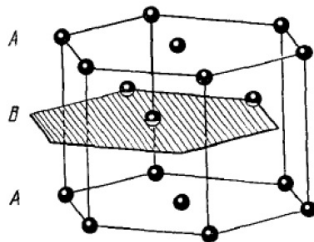
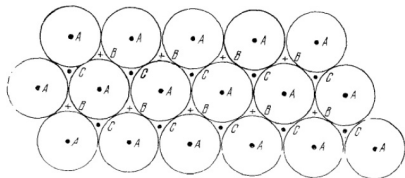
Cl: $1/2$ $1/2$ $1/2$



CsCl

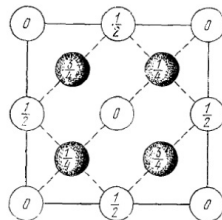
Struktura heksagonalna o najgęstszym upakowaniu A_3

Sieć przestrzenna jest prostą siecią heksagonalną, mającej dwa takie same atomy w każdym węzle sieci

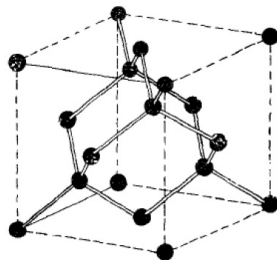


Sieć przestrzenna diamentu jest ciecią regularną powierzchniowo centrowaną

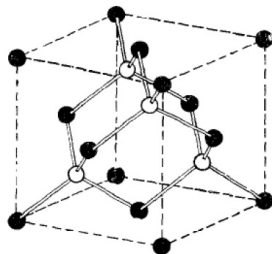
Prosta baza zawiera dwa takie same atomy w położeniach $0\ 0\ 0$, $1/4\ 1/4\ 1/4$



Struktura krystaliczna diamentu, przedstawiająca wiązania w konfiguracji tetraedrycznej



Regularna struktura siarczku cynku pokrywa się ze strukturą diamentu wówczas, gdy atomy Zn umieszczone są na jednej sieci A_1 , a atomy S na drugiej sieci A_1



ZnS