

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

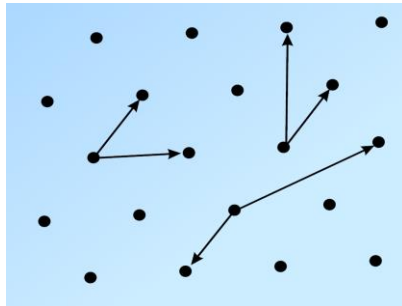
Elementy krystalografii (résumé)

- **Sieć punktowa (Bravais):**

zbiór wszystkich punktów przestrzeni, które są wyznaczone przez wektory:

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

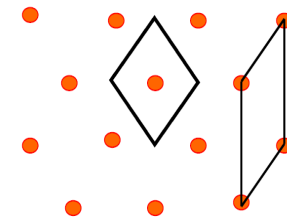
gdzie \vec{a}_i – wektory jednostkowe (prymitywne) rozpinające przestrzeń 3-wymiarową, tzn. $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \neq 0$, zaś $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$



Wybór wektorów jednostkowych dla danej sieci jest niejednoznaczny

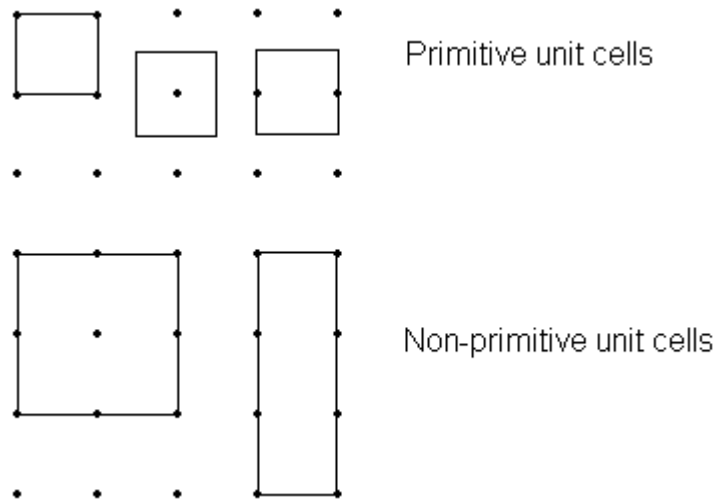
- **Prymitywna komórka elementarna:** wyróżniona objętość, która po translacjach *o wszystkie wektory danej sieci Bravais* wypełni całą przestrzeń – bez dziur i bez „przekryć”.

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” !)



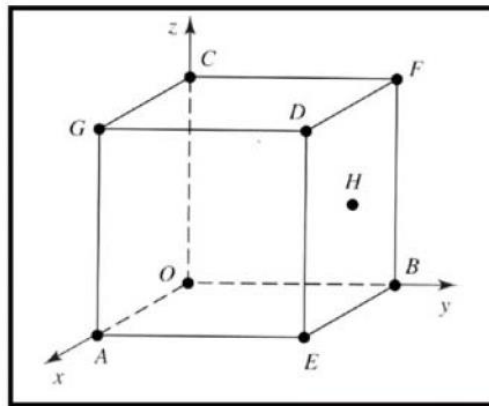
<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2003/cook/periodicstructures.htm>

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.

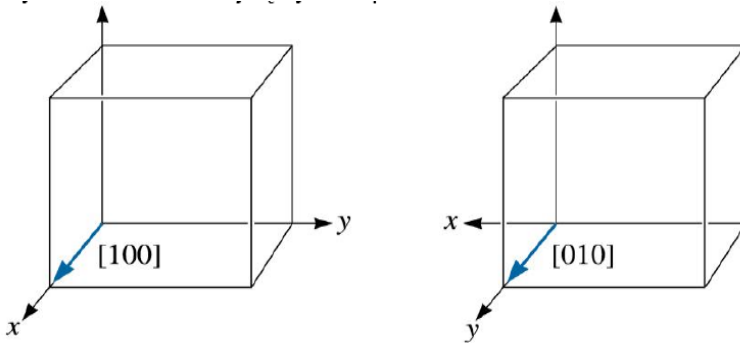


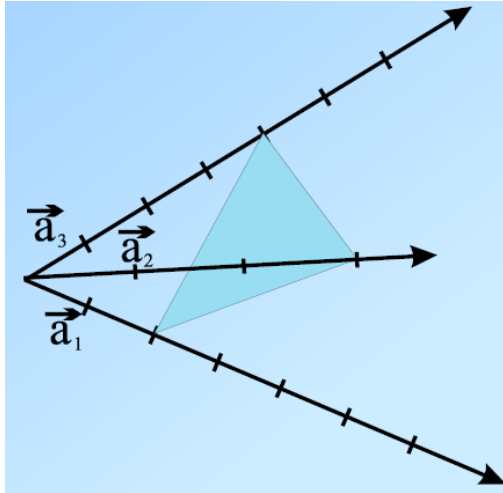
TABLE 3-3 ■ Directions of the form $\langle 110 \rangle$ in cubic systems

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

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 $(n_1 a_1, 0, 0)$, $(0, n_2 a_2, 0)$, $(0, 0, n_3 a_3)$:

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

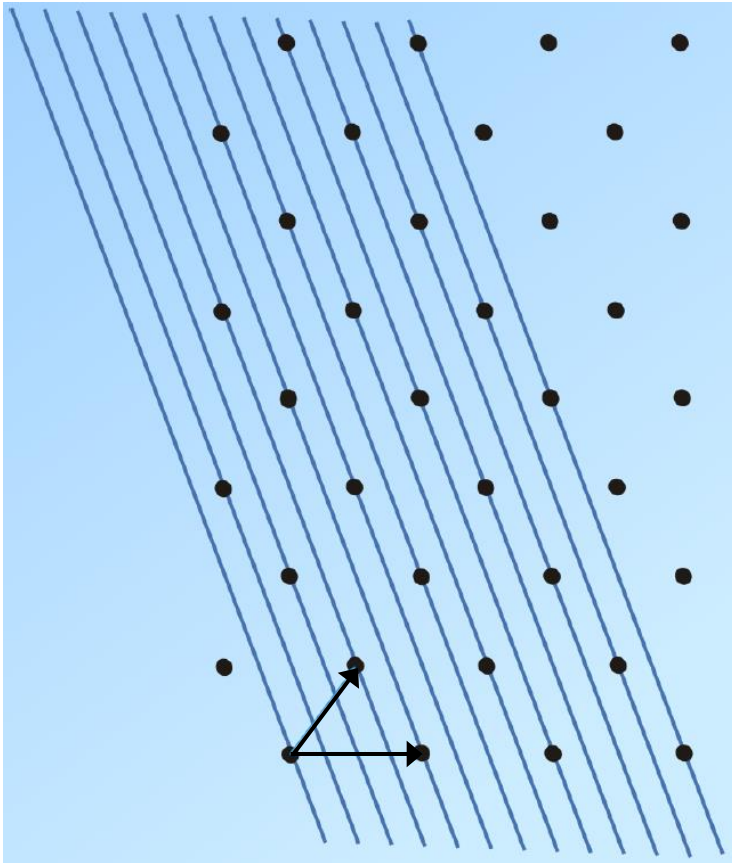
Po pomnożeniu przez p – najmniejszą wspólną wielokrotność n_1 , n_2 i n_3 otrzymujemy równanie z całkowitymi h , k , l :

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

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 {1 10} 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:

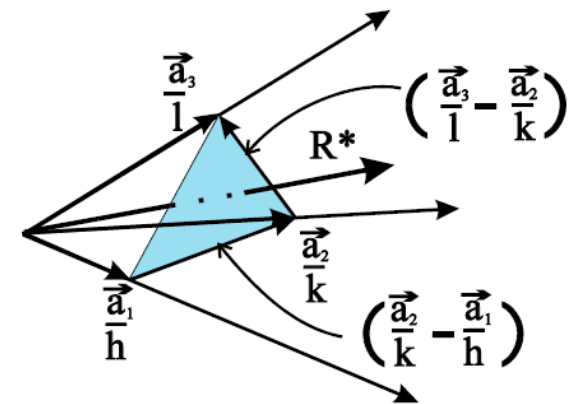
Weźmy 2 dowolne, liniowo niezależne wektory leżące w płaszczyźnie $(h\ k\ l)$, np.:

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

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:

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

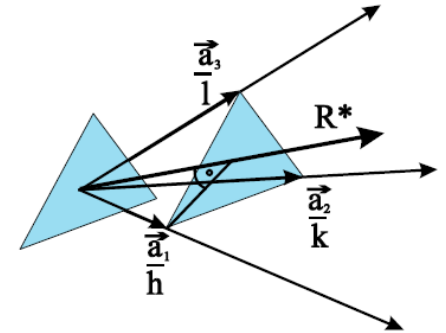
Dowód:

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:

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

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

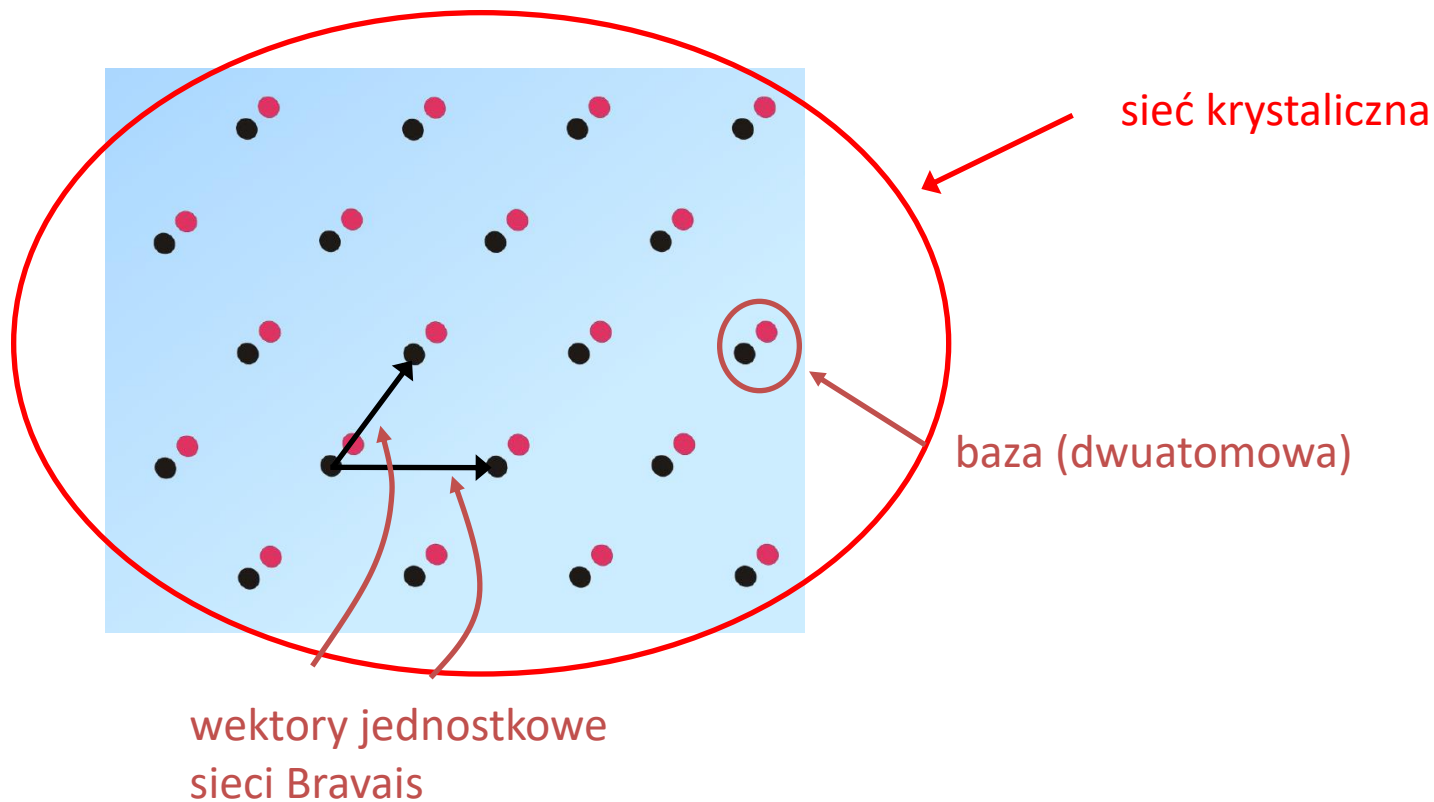
Typy sieci Bravais, układy krystalograficzne

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

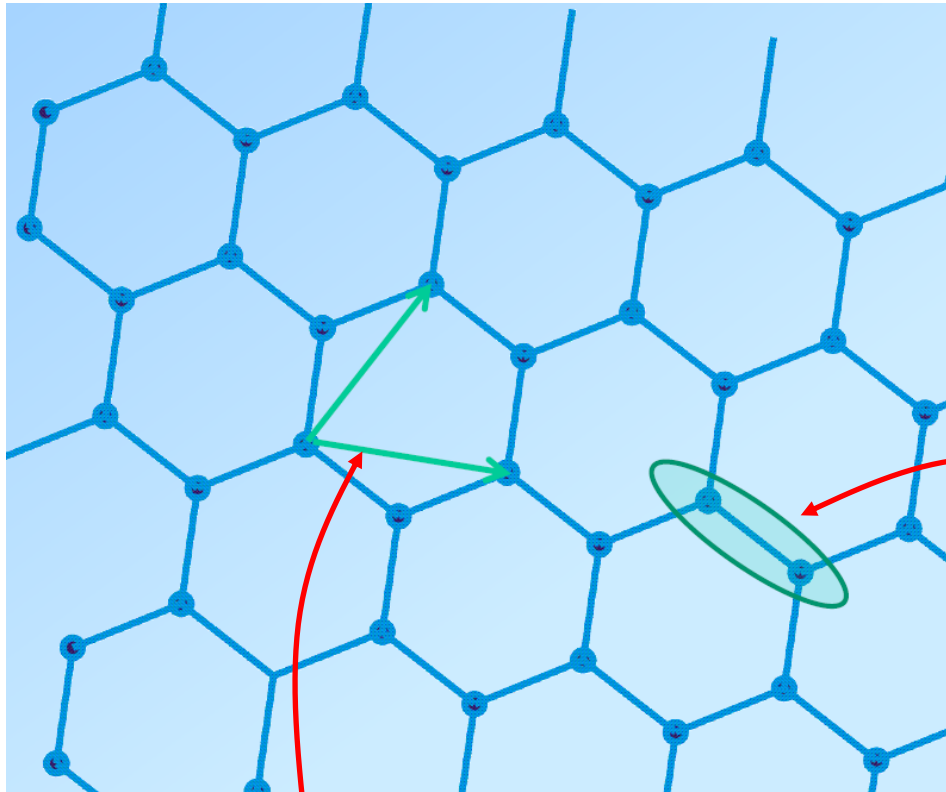
P – sieć prosta (lub prymitywna), **C** – o centrowanych podstawach, **I** – przestrzennie/objętościowo (lub wewnątrznie) centrowana, **F** – ściennie (lub płasko) centrowana

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

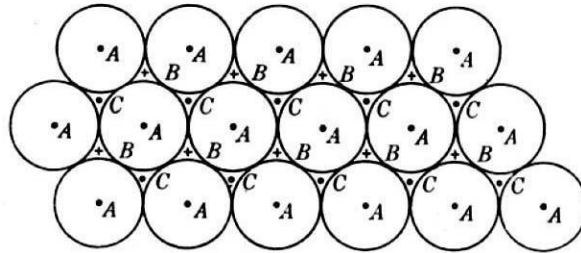
baza

wektory jednostkowe

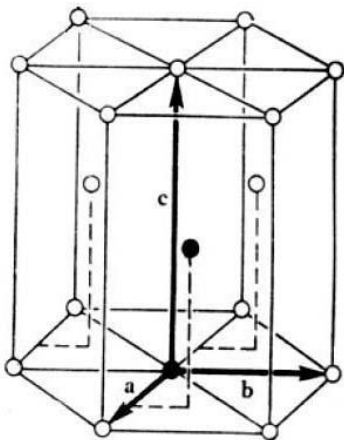
Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktury gęstego upakowania*

(LK=12)



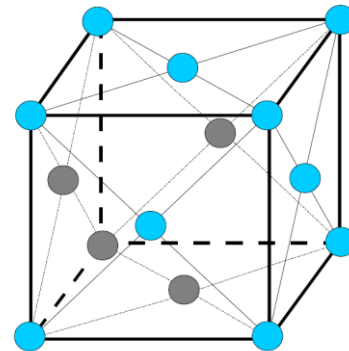
(AB)-(AB)



hcp

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

(ABC)-(ABC)



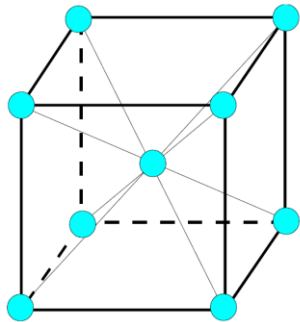
fcc

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

Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura regularna centrowana objętościowo (bcc)*

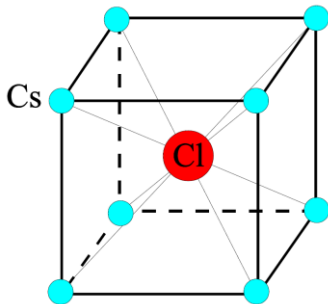
(LK=8)



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

- *Struktura chlorku cezu*

(LK=8)

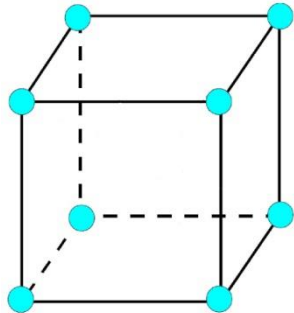


- Sieć Bravais – regularna prosta
- baza dwuatomowa
- np.: CsCl

Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura prosta regularna (sc)*

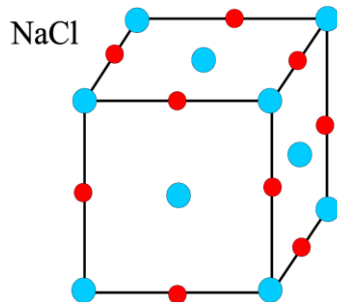
(LK=6)



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

- *Struktura NaCl*

(LK=6)

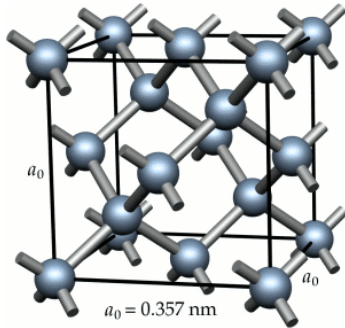


- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza dwuatomowa
- dwie podsieci Na i Cl, każda z nich fcc, przesunięte względem siebie o połowę boku lub połowę głównej przekątnej
- np.: **NaCl i wiele innych kryształów jonowych**

Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura diamentu*

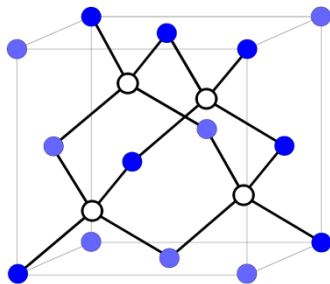
(LK=4)



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

- *Struktura ZnS (blendy cynkowej)*

(LK=4)

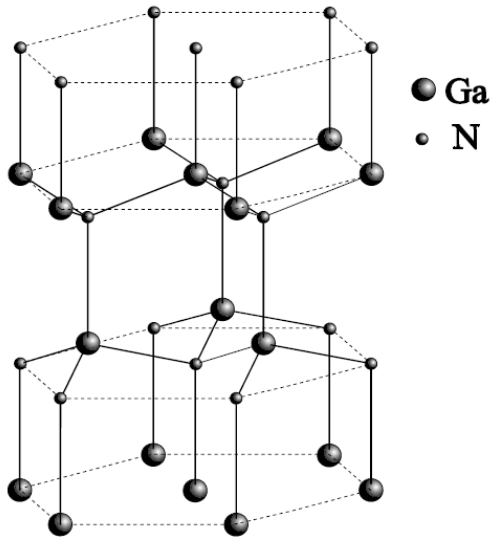


- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza dwuatomowa utworzona z różnych atomów (jeden atom w węzle sieci Bravais, drugi w $\frac{1}{4}$ głównej przekątnej)
- np.: GaAs, CdTe

Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura wurcytu*

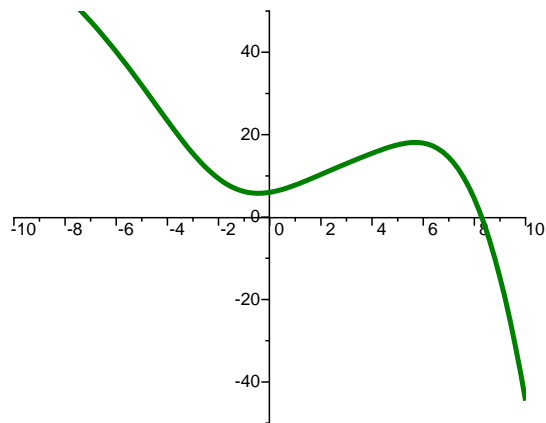
(LK=4)



- 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

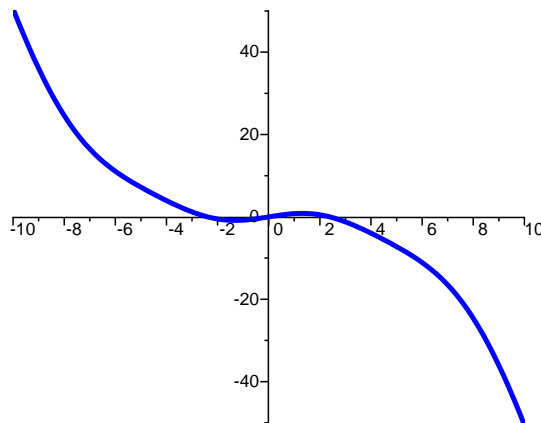
Oś symetrii $x=0$

$f(x)$



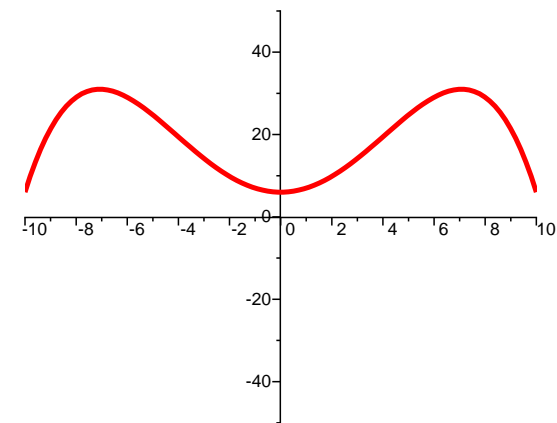
=

Część
antysymetryczna



+

Część
symetryczna



Symetrie punktowe

Operacje symetrii danego obiektu – przekształcenia nie zmieniające wyglądu tego obiektu

Symetrie punktowe – takie, dla których operacje symetrii zachowują przynajmniej jeden punkt przestrzeni

Podstawowe punktowe operacje symetrii:

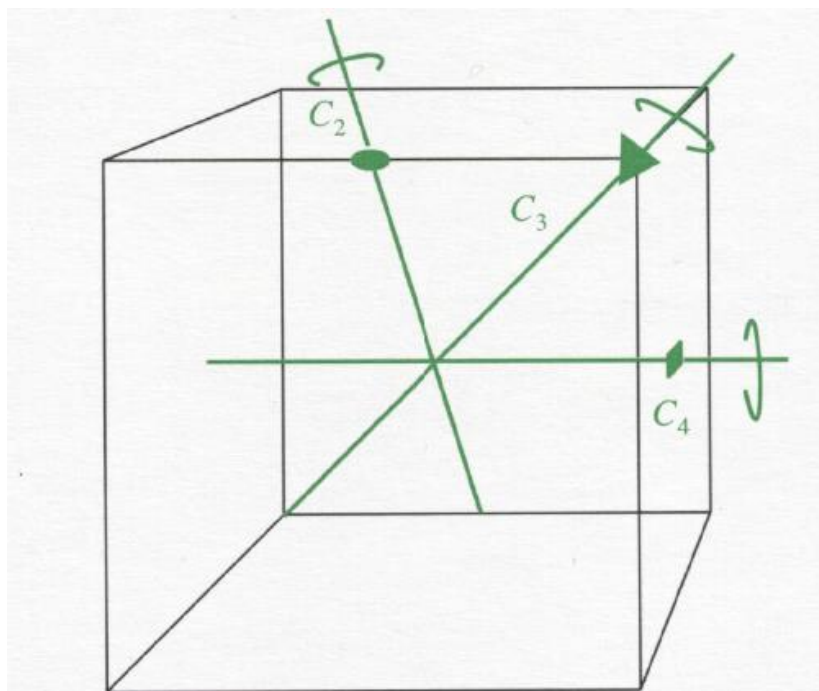
- Obroty właściwe
- Inwersja
- Odbicie zwierciadlane
- Obroty niewłaściwe (obrót i następujące po nim odbicie od płaszczyzny \perp do osi)
- Obroty inwersyjne (obrót i następująca po nim inwersja)

lub:

- \Rightarrow *osie obrotu*
- \Rightarrow *środek inwersji*
- \Rightarrow *płaszczyzna zwierciadlana*
- \Rightarrow *osie obrotów niewłaściwych*
- \Rightarrow *osie inwersyjne*

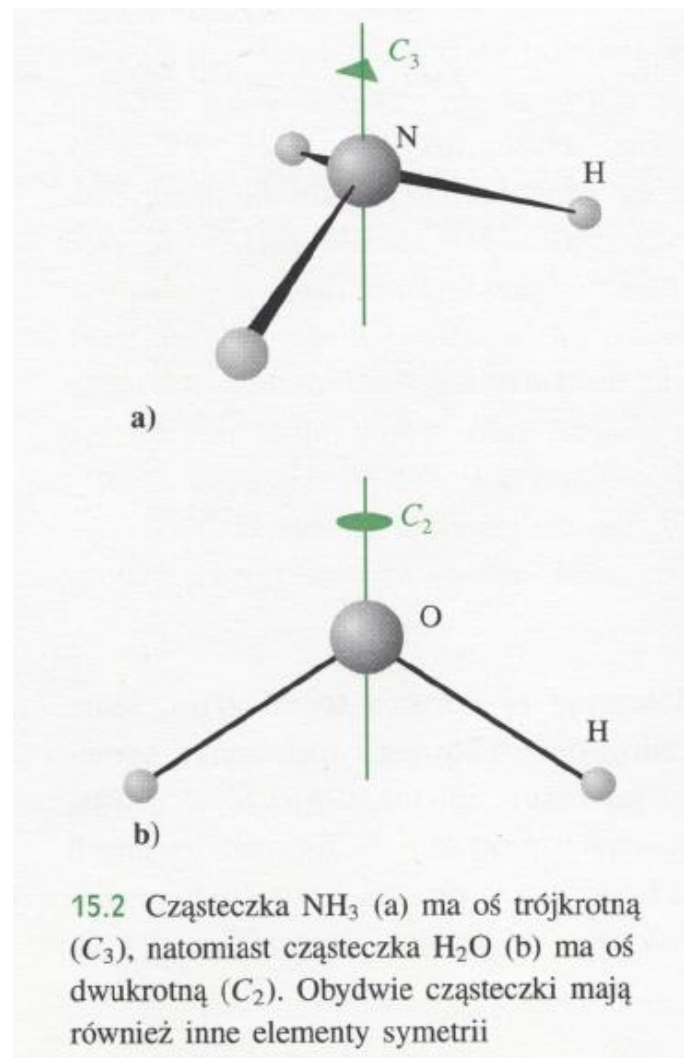
Elementy symetrii, względem których wykonywane są dane operacje symetrii:

Symetrie punktowe - obroty



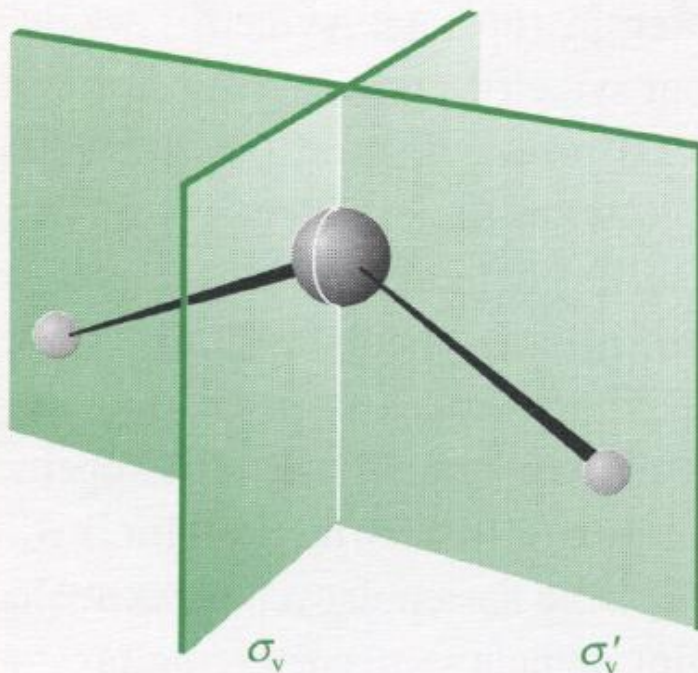
15.1 Niektóre elementy symetrii sześcianu. Oś dwukrotna, trójrotna i czterokrotna zostały oznaczone zgodnie z obowiązującą konwencją

P.W. Atkins, Chemia fizyczna



15.2 Cząsteczka NH_3 (a) ma oś trójrotną (C_3), natomiast cząsteczka H_2O (b) ma oś dwukrotną (C_2). Obydwie cząsteczki mają również inne elementy symetrii

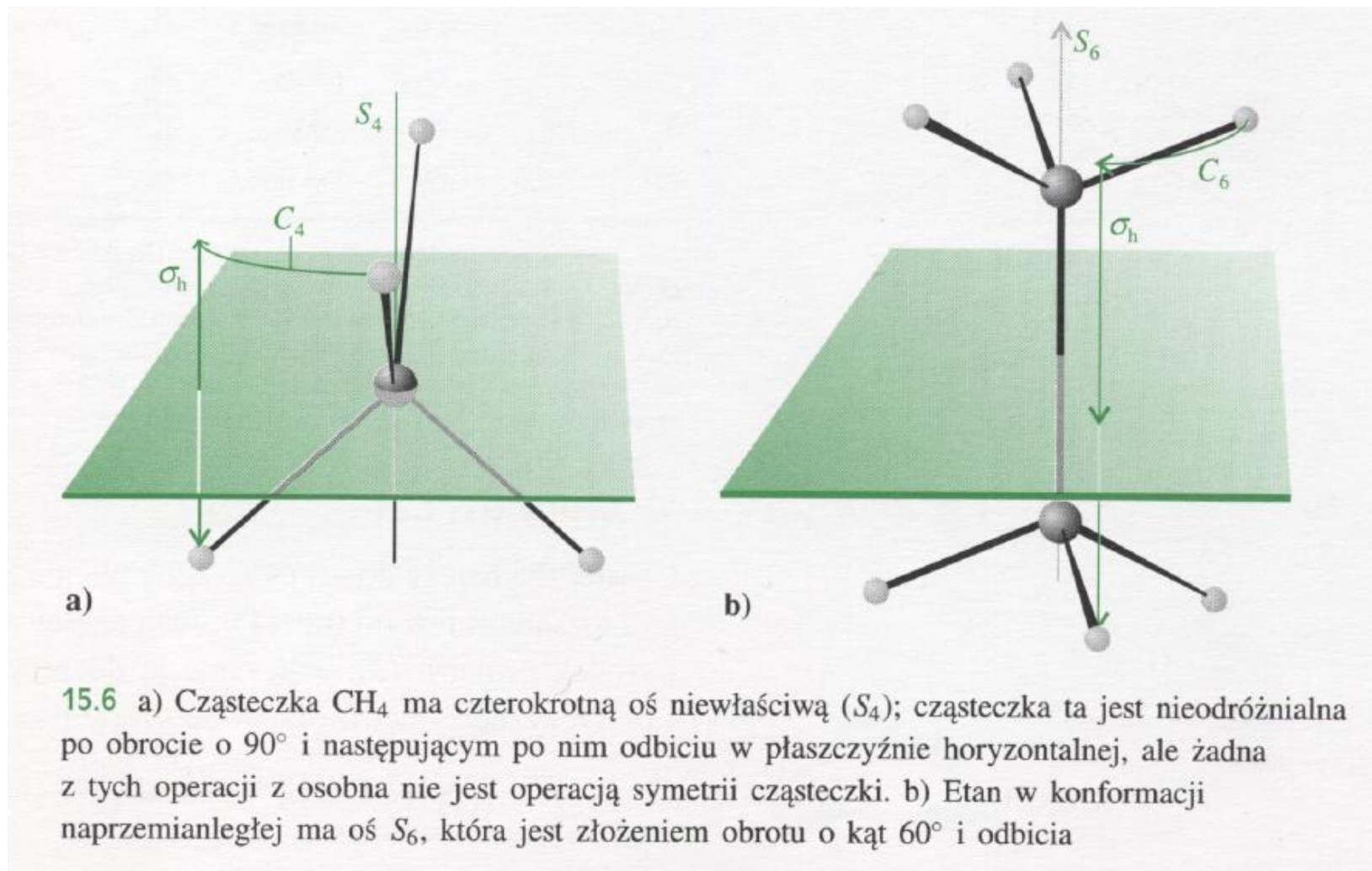
Symetrie punktowe - odbicia



15.3 Cząsteczka H_2O ma dwie płaszczyzny zwierciadlane. Obydwie są płaszczyznami wertykalnymi (tzn. zawierają oś główną), oznacza się je więc jako σ_v i σ'_v

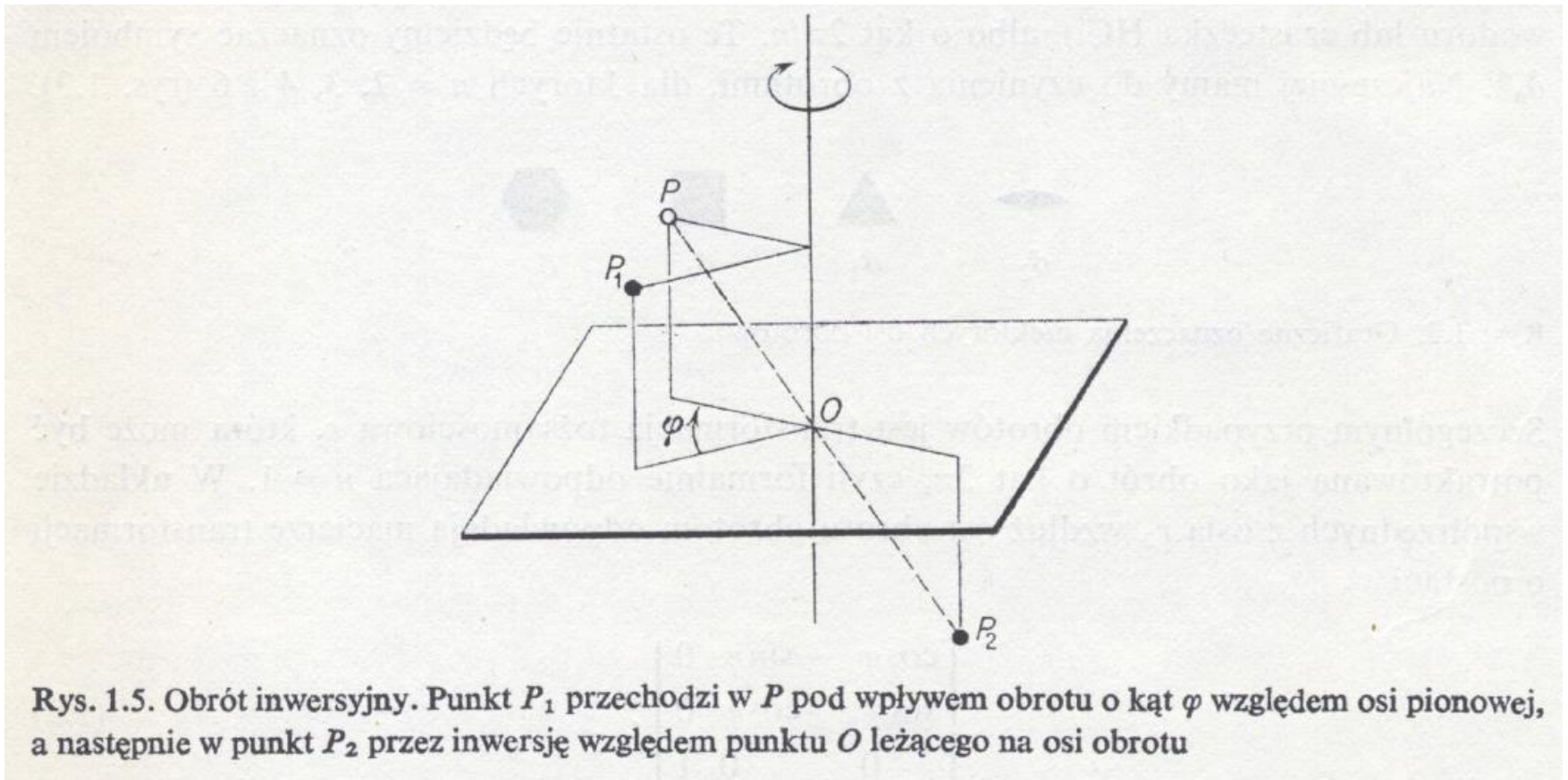
P.W. Atkins, Chemia fizyczna

Symetrie punktowe – obroty niewłaściwe



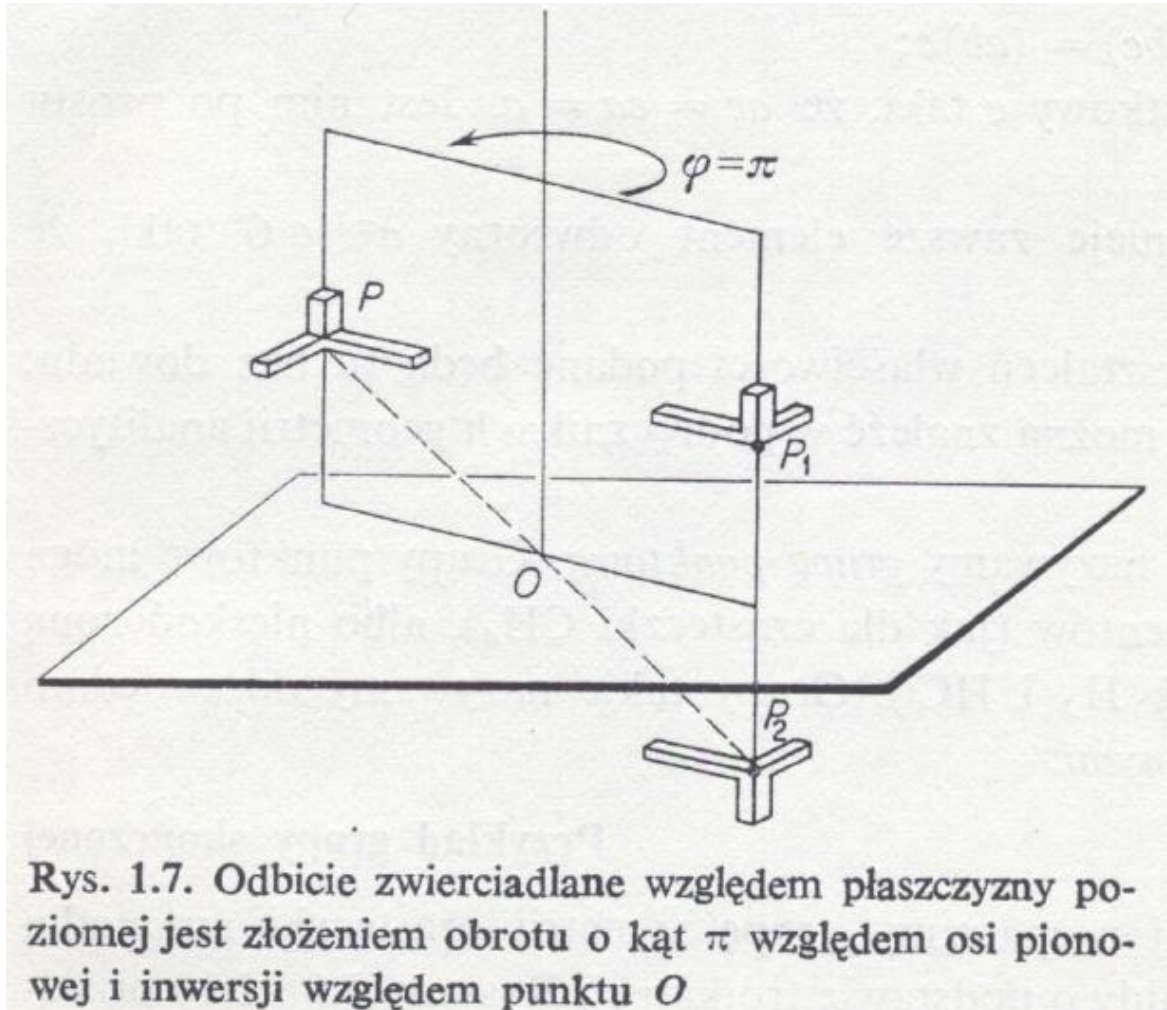
P.W. Atkins, Chemia fizyczna

Symetrie punktowe – obroty inwersyjne



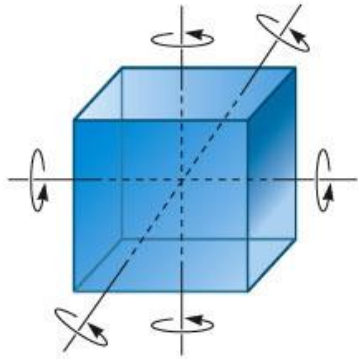
J. Ginter, Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego

Symetrie punktowe – obroty inwersyjne

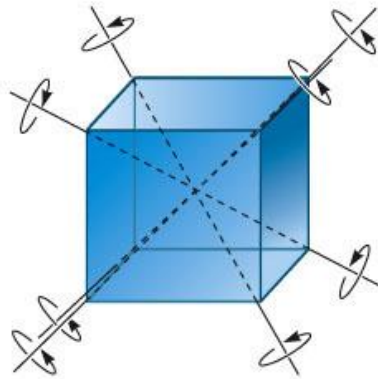


J. Ginter, Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego

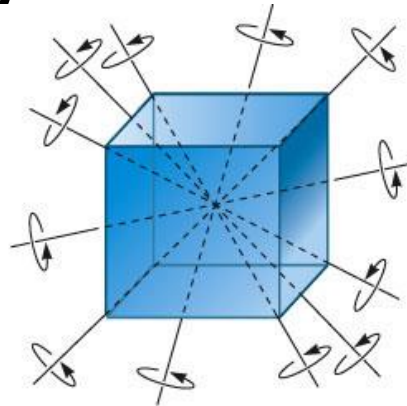
Podstawowe symetrie sześciangu



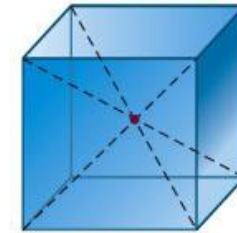
Three 4-fold axes



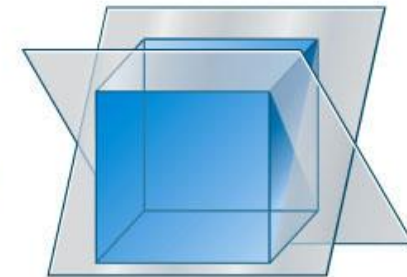
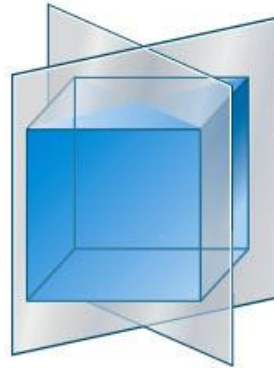
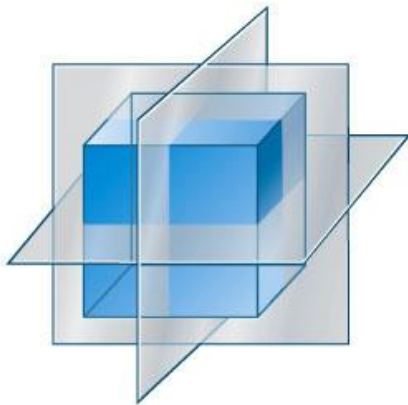
Four 3-fold axes



Six 2-fold axes



Center of inversion



Nine mirror planes

© 2007 Thomson Higher Education

http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/honors.chem/lectures/lecture_20/node1.html

Stosowane oznaczenia

Element symetrii	Schönflies (cząsteczki)	Hermann- Mauguin (kryształy)	Streitwolf (kryształy)	Operacja
Tożsamość	E	1	ε	1-krotny obrót
Oś obrotu	C_n	n	δ_n	n-krotny obrót ($360^\circ/n$)
Płaszczyzna symetrii	σ	m	ρ	odbicie
Środek symetrii	i	$\bar{1}$	i	inwersja
Oś obrotu niewłaściwego	S_n	—	—	n-krotny obrót + odbicie
Oś obrotu inwersyjnego	—	\bar{n}	σ_n	n-krotny obrót + inwersja

W kryształach możliwe są osie obrotu 1-, 2-, 3-, 4- i 6-krotne

Grupy punktowe

Zbiór wszystkich punktowych operacji symetrii danego obiektu, wraz z działaniem polegającym na składaniu tych operacji ***tworzą grupę***

Grupy punktowe

(według: P. Kowalczyk, „Fizyka cząsteczek”)

Zbiór elementów G oraz działanie (mnożenie grupowe) tworzą grupę, jeśli:

- w zbiorze G istnieje element jednostkowy e , taki że $e \bullet a = a \bullet e = a$
- każdy element zbioru a ma w tym zbiorze element odwrotny a^{-1} , taki że $a^{-1} \bullet a = a \bullet a^{-1} = e$
- mnożenie grupowe jest łączne: $a \bullet (b \bullet c) = (a \bullet b) \bullet c$

Mnożenie grupowe nie musi być przemienne. Jeśli jest – grupa nazywa się **przemienną lub abelową**

Liczba elementów grupy nazywa się **rzędem grupy**

Grupy punktowe

	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
<i>e</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>e</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>c</i>
<i>b</i>	<i>b</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>f</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
<i>c</i>	<i>c</i>	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>b</i>	<i>a</i>
<i>d</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>f</i>	<i>a</i>	<i>e</i>	<i>b</i>
<i>f</i>	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>e</i>

- rząd tej grupy wynosi 6
- grupa jest nieprzemienne
- np.: $c \bullet a = d$
 $a \bullet c = f$

P. Kowalczyk, Fizyka cząsteczek

Klasy elementów sprzężonych

Jeśli x i z są dowolnymi elementami grupy, to **przekształcenie podobieństwa** $y = z^{-1} \bullet x \bullet z$ prowadzi do **elementu y sprzężonego do x za pomocą elementu z**

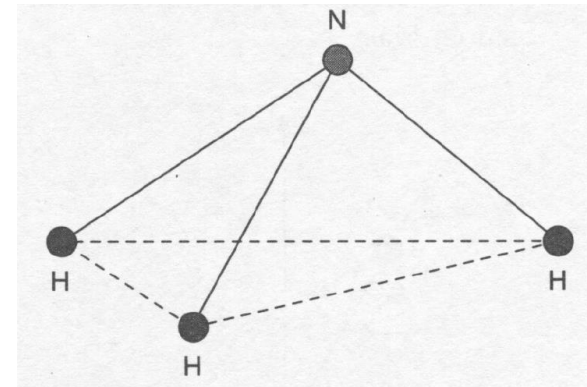
Pełny zbiór elementów grupy, które są ze sobą wzajemnie sprzężone (za pomocą dowolnych elementów grupy) **nazywa się klasą.**

Grupa symetrii cząsteczki amoniaku, C_{3v}

Tabela grupowa grupy C_{3v}
(notacja Schönfliesa)

	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_2	σ_3	σ_1
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_3	σ_1	σ_2
σ_1	σ_1	σ_3	σ_2	E	C_3^2	C_3
σ_2	σ_2	σ_1	σ_3	C_3	E	C_3^2
σ_3	σ_3	σ_2	σ_1	C_3^2	C_3	E

Cząsteczka NH_3



- rząd tej grupy wynosi 6
- grupa jest nieprzemienne
- grupa zawiera 3 klasy:
 - $\{E\}$ – klasa elementu neutralnego
 - $\{C_3, C_3^2\}$ – obroty
 - $\{s_1, s_2, s_3\}$ – odbicia

P. Kowalczyk, Fizyka cząsteczek

Macierze operacji symetrii

Punktowe operacje symetrii są izometriami, a więc każdej z nich można przypisać jakąś macierz ortogonalną M (tzn. taką, że $M^{-1} = M^T$ oraz $\det M = \pm 1$)

W oczywisty sposób macierze te będą spełniały reguły mnożenia grupowego:

$$\begin{array}{ll} \text{jeśli:} & \mathbf{a} \bullet \mathbf{b} = \mathbf{c} \\ \text{to:} & M(\mathbf{a}) \cdot M(\mathbf{b}) = M(\mathbf{c}) \end{array}$$

Zbiór takich macierzy, z działaniem mnożenia macierzy także będzie stanowił grupę – jedną z możliwych *reprezentacji grupy operacji symetrii G*

Macierze operacji symetrii

Na przykład:

$$M(C_{z,\alpha}) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{– macierz obrotu wokół osi } z \text{ o kąt } \alpha$$

$$M(i) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{– macierz inwersji}$$

$$M(\sigma_{xz}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{– macierz odbicia w płaszczyźnie } y = 0$$