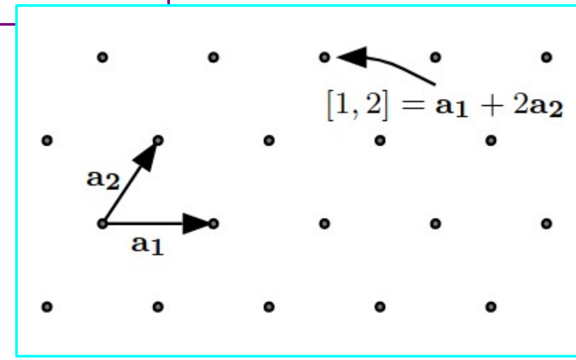
Kiteinen rakenne: Hila ja yksikkökoppi

Hila on pistejoukko, joka saadaan kokonaislukukertoimisilla lineaariyhdistelyillä alkeishilavektoreista

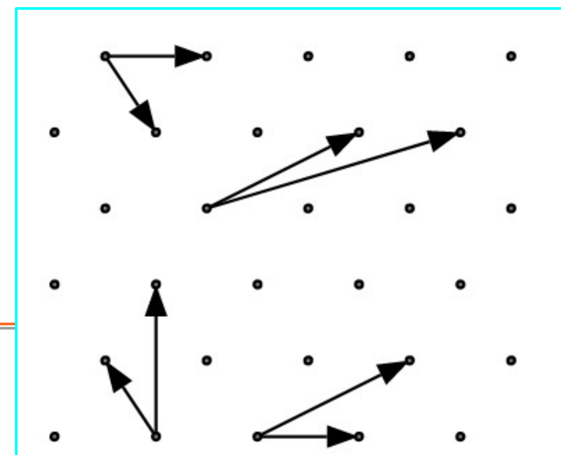
$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a_1} + n_2\mathbf{a_2}$$



Hilassa

- kahden hilan vektorin summa on hilan vektori
- kunkin hilan pisteen ympäristö on identtinen

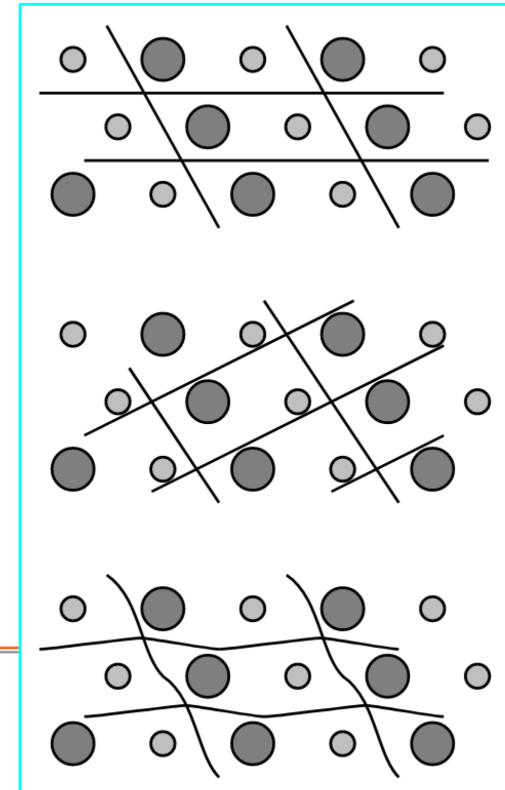
Sama hila voi syntyä usealla eri tavalla erilaisista alkeisvektoreista:



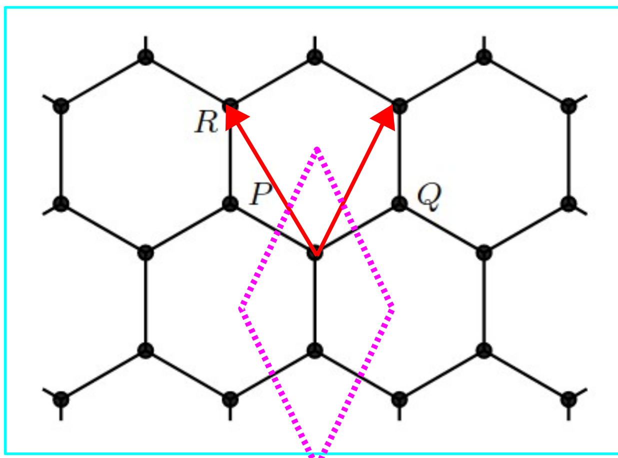
Kiteinen rakenne: Hila ja yksikkökoppi

Yksikkökoppi on alue / tilavuus, jota toistamalla saadaan koko rakenne
Alkeiskoppi on yksikkökoppi, jossa on vain yksi hilan piste

Yksikkökopin voi valita monin eri tavoin



Tapaus hunajakenno:



- ei ole hila, sillä pisteet R ja P eivät ole ekvivaltentit
- alkeiskopissa on kaksi pistettä

Kiteinen rakenne: Hila ja yksikkökoppi

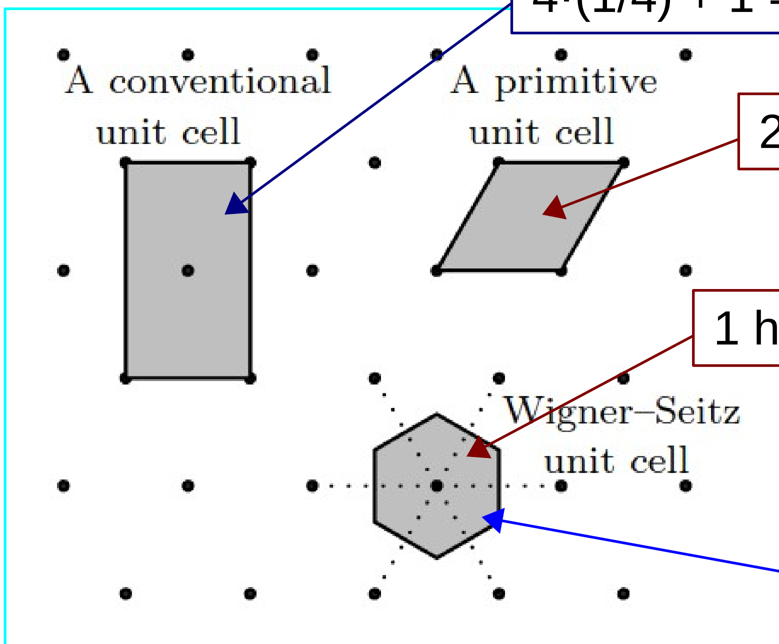
Yksikkökopin valinta määrää sen, miten kidettä katsotaan – vaikka kide on aina sama

Tapaus kolmiohila:

4·(1/4) + 1 = 2 hilapistettä kopissa

2·(1/3) + 2·(1/6) = 1 hilapiste kopissa

1 hilapiste kopissa

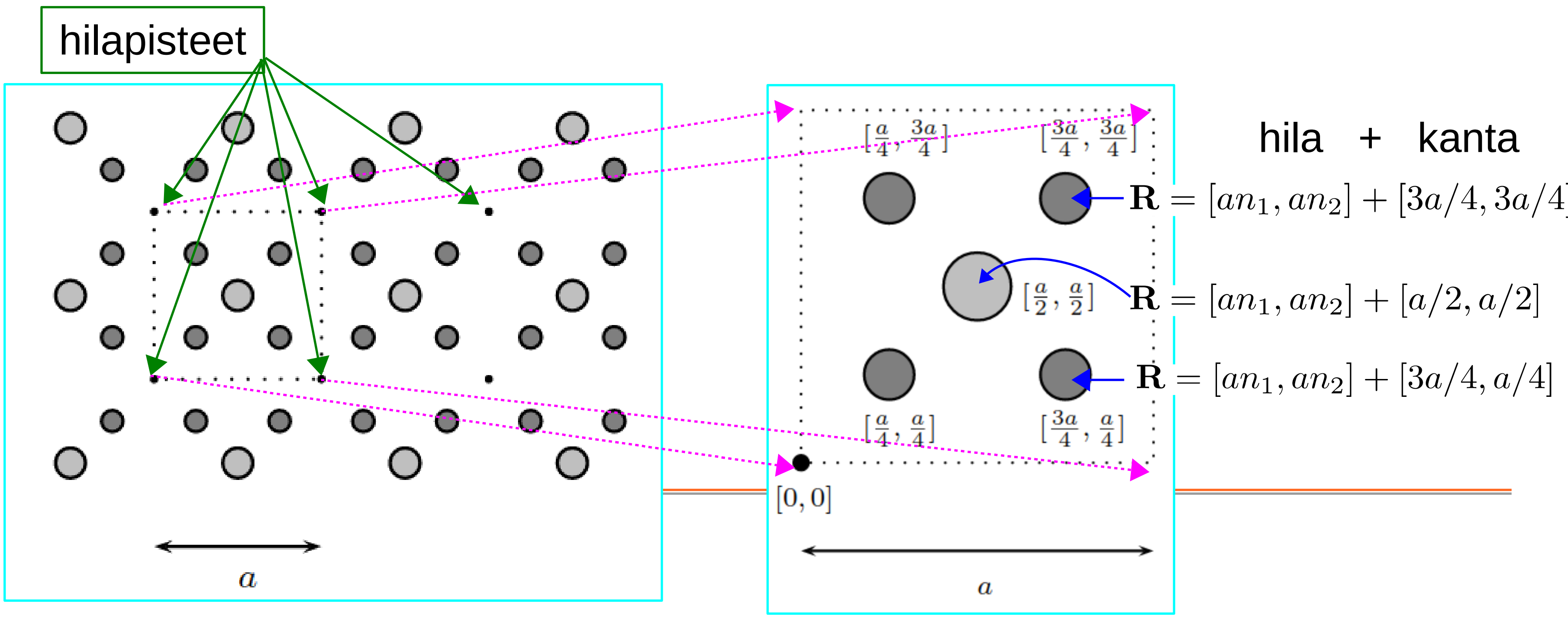


Wigner-Seitz yksikkökoppi muodostuu niistä pisteistä, jotka ovat lähempänä tiettyä hilan pistettä kuin muita pisteitä

Kiteinen rakenne: Hila, yksikkökoppi ja kanta

Kanta on yksikkökopin objektien kuvaus hilapisteen suhteen.
Tällöin kide = hila + kanta

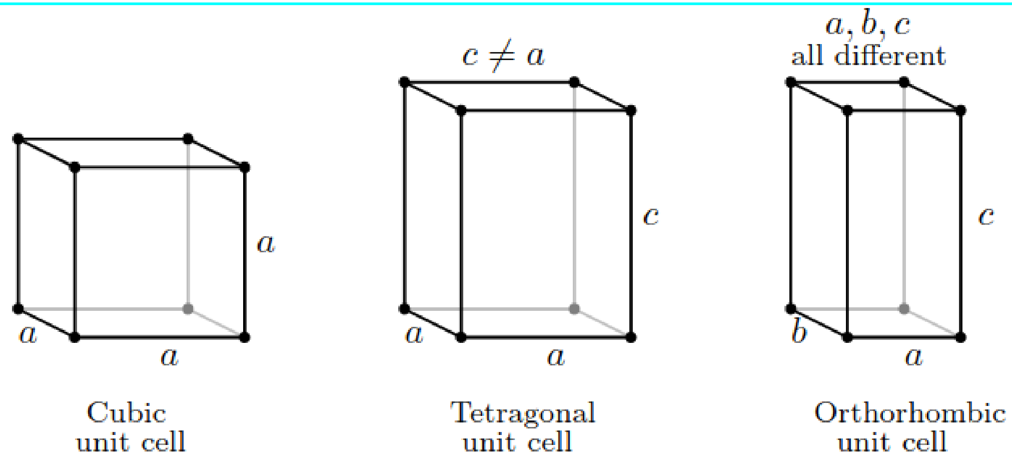
Tämä on erityisen relevanttia, kun kide koostuu erilaisista atomeista



Kiteinen rakenne: Kolmiulotteiset hilat

Oikeasti aine on kolmiulotteista, valitettavasti hilojakin on paljon.

1. Yksinkertaisimmat: kuutiollinen (sc), tetragoninen ja (orto)rombinen



Notaatio:

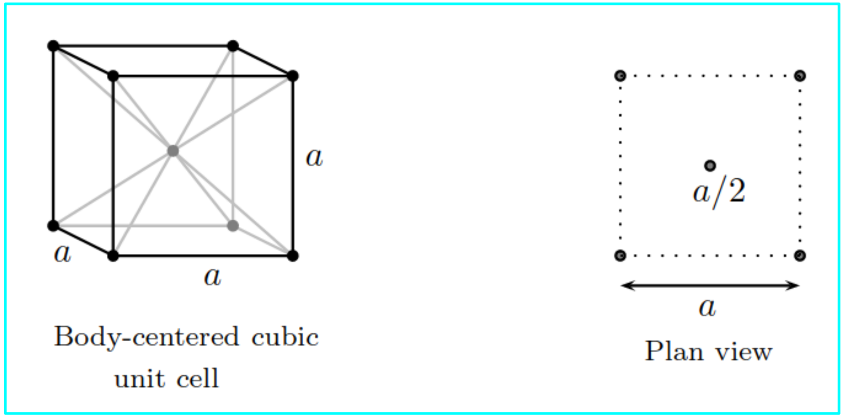
$$[uvw] = u\mathbf{a_1} + v\mathbf{a_2} + w\mathbf{a_3}$$

u, *v* ja *w* kokonaislukuja

Kiteinen rakenne: Kolmiulotteiset hilat

Oikeasti aine on kolmiulotteista, valitettavasti hilojakin on paljon.

2. Kuutiollisen ensimmäinen variantti: tilakeskinen kuutiollinen (bcc)



Tämä ei oli primitiivihila, kopissa on
8·(1/8) + 1 = 2 atomia

$$\mathbf{R}_{kulma} = [n_1, n_2, n_3]$$

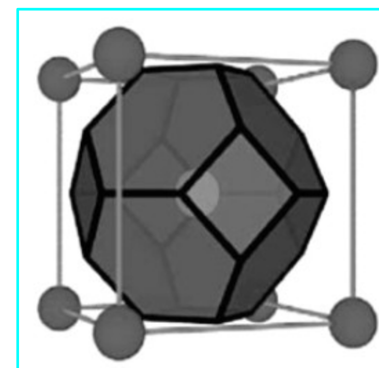
$$\mathbf{R}_{keskus} = [n_1, n_2, n_3] + [1/2, 1/2, 1/2]$$

Yksi primitiivihila syntyisi vektoreiden

$$\begin{cases} \mathbf{a_1} = [-a/2, a/2, a/2] \\ \mathbf{a_2} = [a/2, -a/2, a/2] \\ \mathbf{a_3} = [a/2, a/2, -a/2] \end{cases}$$

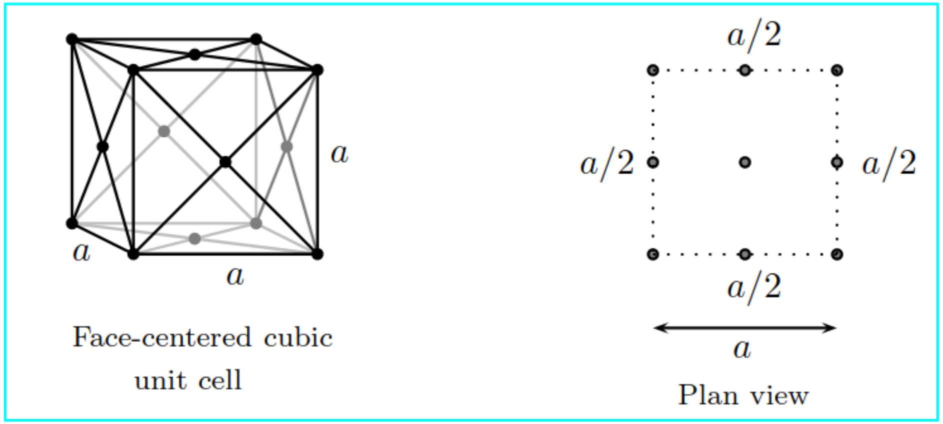
avulla

… tai Wigner-Seitz hilana (8 naapuria)



Kiteinen rakenne: Kolmiulotteiset hilat

3. Kuutiollisen toinen variantti: pintakeskinen kuutiollinen (fcc)



Tämäkään ei oli primitiivihila, kopissa on
8·(1/8) + 6·(1/2) = 4 atomia

$$\mathbf{R}_{kulma} = [n_1, n_2, n_3]$$

$$\mathbf{R}_{pinta-xy} = [n_1, n_2, n_3] + [1/2, 1/2, 0]$$

$$\mathbf{R}_{pinta-xz} = [n_1, n_2, n_3] + [1/2, 0, 1/2]$$

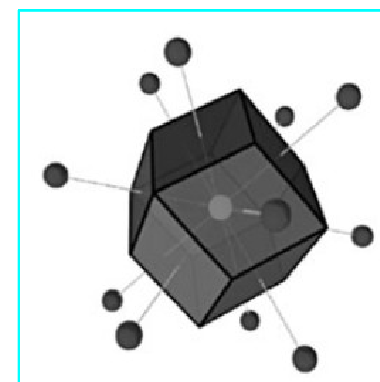
$$\mathbf{R}_{pinta-yz} = [n_1, n_2, n_3] + [0, 1/2, 1/2]$$

Yksi primitiivihila syntyisi vektoreiden

$$\left\{ \begin{aligned} \mathbf{a_1} &= [a/2, a/2, 0] \\ \mathbf{a_2} &= [a/2, 0, a/2] \\ \mathbf{a_3} &= [0, a/2, a/2] \end{aligned} \right.$$

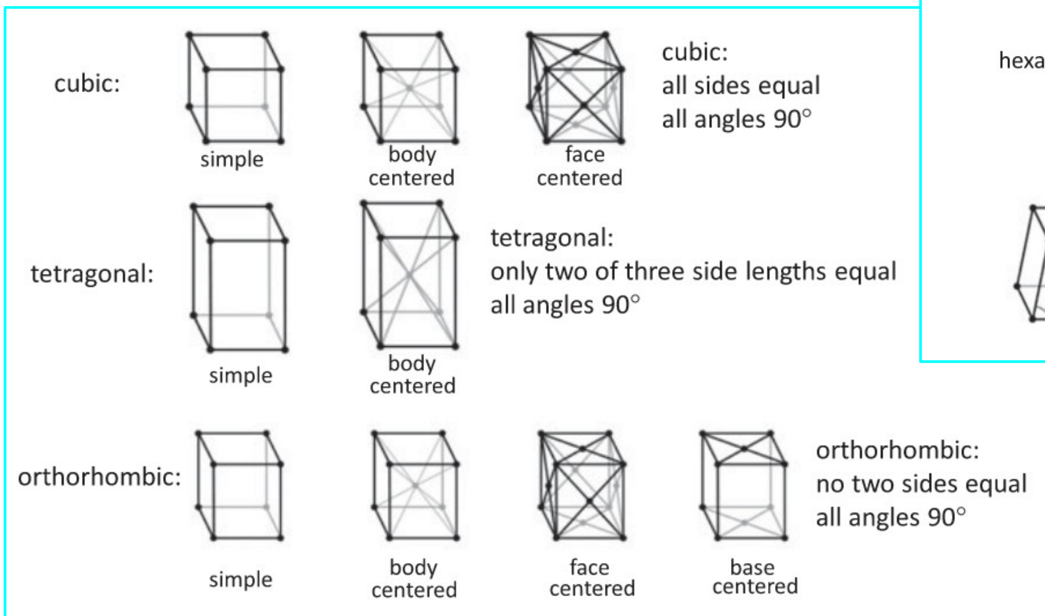
avulla

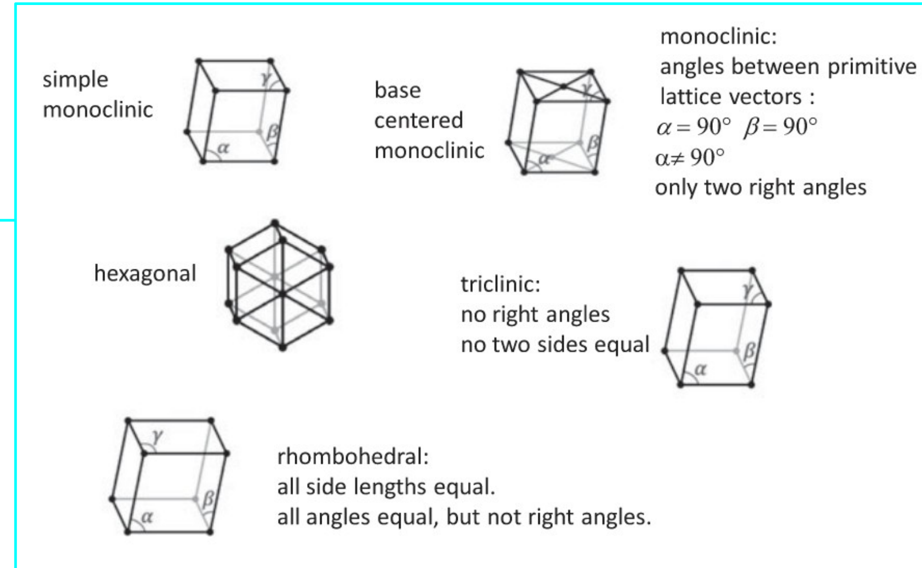
… tai Wigner-Seitz hilana (12 naapuria)



Kiteinen rakenne: Kolmiulotteiset hilat

4.– Muut Bravais-hilat

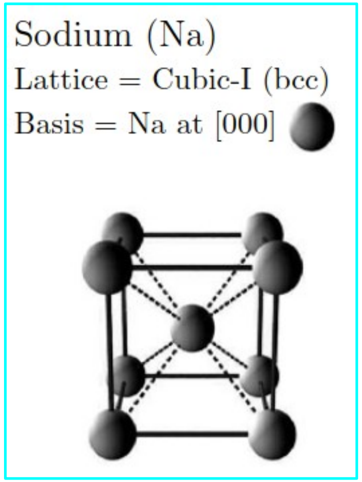


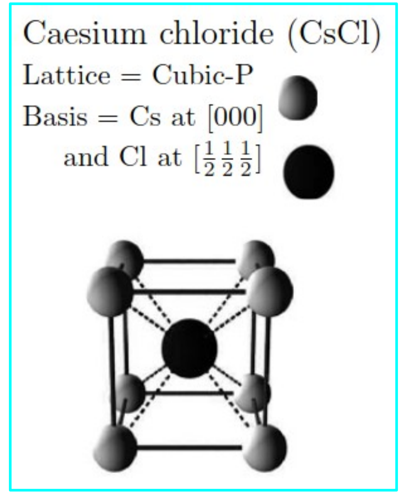


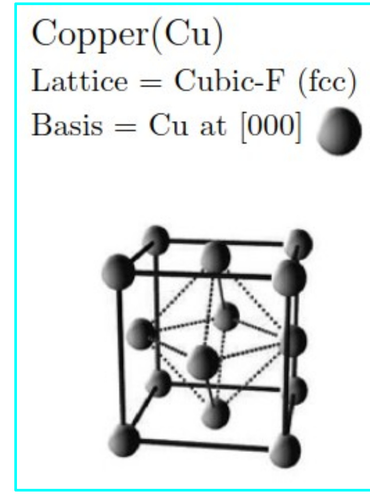
Yhteensä 14 kappaletta

Kiteinen rakenne: Kolmiulotteiset hilat

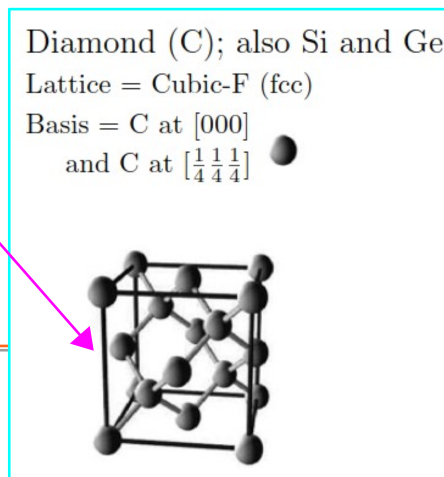
Esimerkkejä



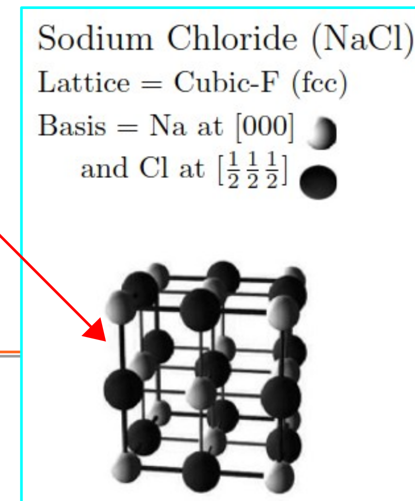




Hiili muodostaa neljä kovalenttia sidosta



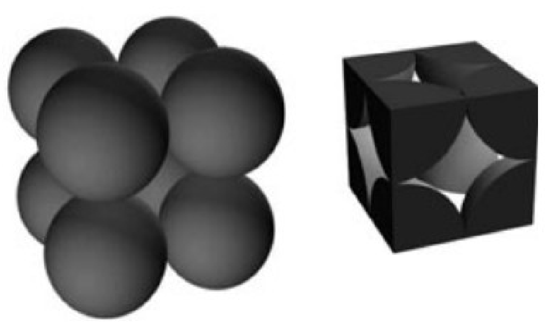
NaCl on näistä varmaan vaikein. Hila ei ole yksikertainen kuutiohila.



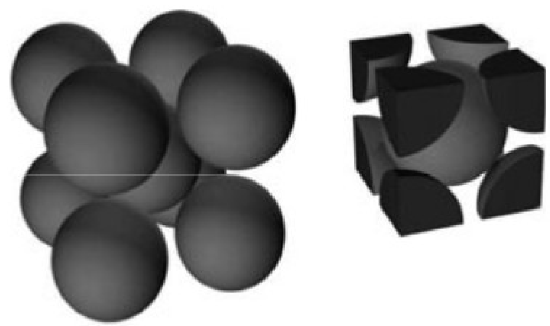
Kiteinen rakenne: Kolmiulotteiset hilat

Miksi yksinkertainen kuutiohila ei ole kaikkien suosikki?

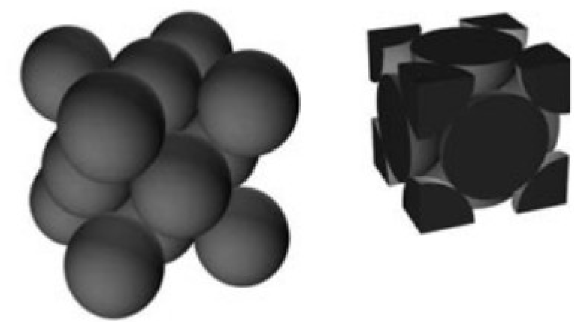
Kiteessä atomit vetävät toisiaan puoleensa
→ pyrkivät pakkautumaan mahdollsimman tiheään



sc – liian harva (0,52)



bcc – tiheämpi (0,68)



fcc – kaikista tihein (0,74)

Kiteinen rakenne: Kolmiulotteinen käänteishila

Kuten yhdessä ulottuvuudessa myös kolmessa on joka hilalla käänteishila

G on käänteishilan piste, jos jokaisella hilan **R** pisteellä pätee $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$

Käänteishilan voi rakentaa seuraavasti:

1. Otetaan alkeishilan hilavektorit $\mathbf{a}_i$
2. Vaaditaan, että $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$
3. Nyt käänteishilan vektorit ovat $\mathbf{G} = m_1\mathbf{b_1} + m_2\mathbf{b_2} + m_3\mathbf{b_3}$
   sillä $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = e^{i(m_1\mathbf{b_1}+m_2\mathbf{b_2}+m_3\mathbf{b_3})\cdot(n_1\mathbf{a_1}+n_2\mathbf{a_2}+n_3\mathbf{a_3})} = e^{2\pi i(m_1n_1+m_2n_2+m_3n_3)} = 1$

Jos iskee pakottava tarve laskea käänteishilan kantavektorit, ne saa seuraavasti:

$$\mathbf{b_1} = \frac{2\pi\,\mathbf{a_2}\times\mathbf{a_3}}{\mathbf{a_1}\cdot(\mathbf{a_2}\times\mathbf{a_3})} \qquad \mathbf{b_2} = \frac{2\pi\,\mathbf{a_3}\times\mathbf{a_1}}{\mathbf{a_1}\cdot(\mathbf{a_2}\times\mathbf{a_3})} \qquad \mathbf{b_3} = \frac{2\pi\,\mathbf{a_1}\times\mathbf{a_2}}{\mathbf{a_1}\cdot(\mathbf{a_2}\times\mathbf{a_3})}$$

Kiteinen rakenne: Kolmiulotteinen käänteishila

Käänteishilalla on yhteys hilaperiodisen funktion Fourier-sarjaan

Olkoon $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}+\mathbf{R})$

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \int_{yksikkökoppi} d\mathbf{x}\, e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}+\mathbf{R})}\rho(\mathbf{x}+\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int_{yksikkökoppi} d\mathbf{x}\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\rho(\mathbf{x})$$

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \overbrace{(2\pi)^3 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k}-\mathbf{G})}\overbrace{S(\mathbf{k})}$$

$$S(\mathbf{k}) = \int_{yksikkökoppi} d\mathbf{x}\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\rho(\mathbf{x})$$

on *rakennetekijä*, tapaamme myöhemmin

Kiteinen rakenne: Käänteishila ja hilatasot

Koska käänteishila on duaalinen hilalle, voi sen avulla määrittää hilan osia

Hilataso (kidetaso) on taso, jolla on vähintään kolme lineaarisesti riippumatonta hilan pistettä

Hilatasojen perhe on ääretön joukko yhtä kaukana toisistaan sijaitsevia hilatasoja, jotka yhdessä muodostavat koko hilan.

Hilatasojen perheiden normaalivektorit ovat käänteishilan vektoreita ja perheen tasojen välinen etäisyys on d = 2π / |$\mathbf{G}_{\mathrm{min}}$|

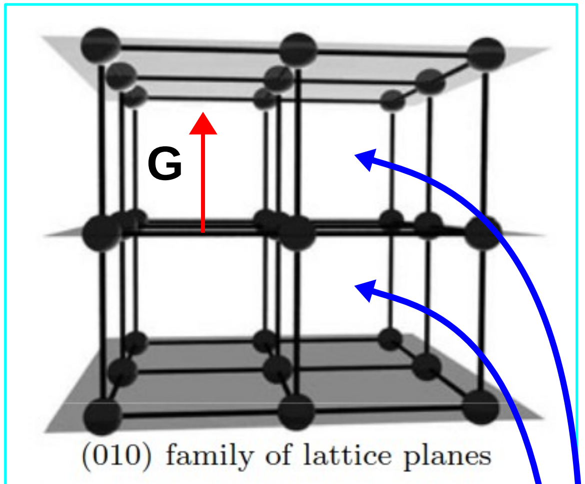
Otetaan avaruuden pisteet **r**, joille $\mathbf{G}\cdot\mathbf{r} = 2\pi m$ ➡ joukko on taso ja $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = 1$

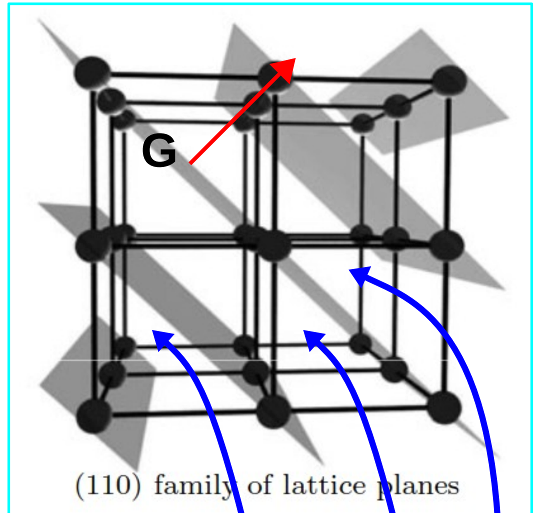
➡ hilan pisteet kuuluvat näihin tasoihin ja tasojen välinen etäisyys on $d = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|}$

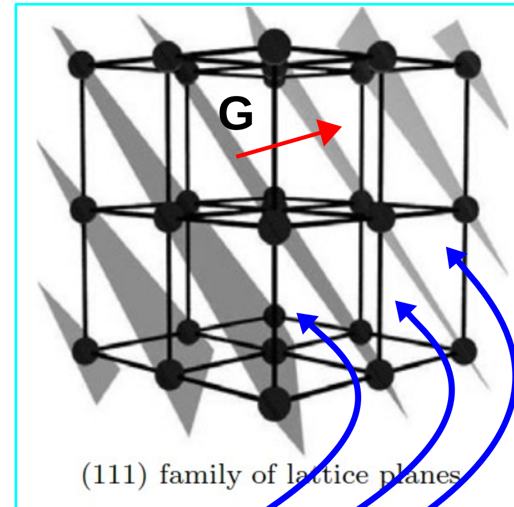
lyhin mahdollinen **G** antaa suurimman mahdollisen *d*:n ja juuri näissä tasoissa hilan pisteet ovat

Kiteinen rakenne: Käänteishila ja hilatasot

Ensimmäinen tapaus: yksikertainen kuutiohila







Jos **G** olisi pidempi, esimerkiksi 2**G**, ehto 2**G·r** = 2πm generoisi tasoja näiden tasojen väliin (etäisyys puolittuisi)

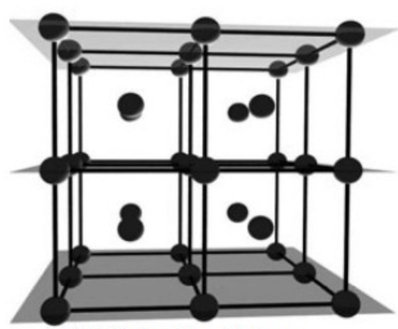
Kiteinen rakenne: Millerin indeksit

Hilatasoja merkitään usein *Millerin indeksien* avulla

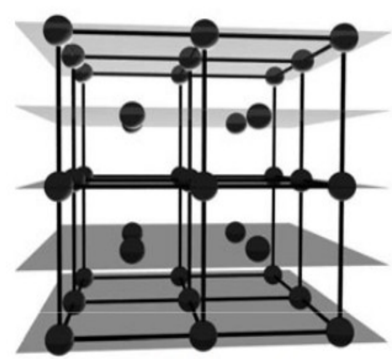
1. Otetaan yksikkökopin vektorit $\mathbf{a}_i$ (alkeis tai ei)
2. Saadaan käänteishilan kantavektorit $\mathbf{b}_j$
3. Käänteihilan vektorit ovat $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ merkitään (hkl)

Jos $\mathbf{a}_i$:t ovat alkeisvektorit hilalle → $\mathbf{b}_j$:t ovat alkeisvektorit käänteishilalle
→ kaikki kokonaisluvut h, k, l antavat käänteishilan vektorin ja hilatasojen perhe saadaan, kun luvuilla h, k, l ei ole yhteisiä tekijöitä

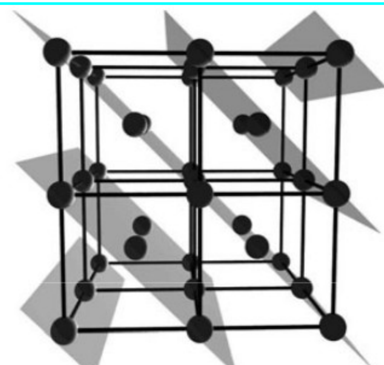
Ongelmia tulee siitä, että kaikkia hiloja ei tavallisesti kuvata alkeisvektorien avulla, esim. bcc:n esitys kuutiollisena hilana:



(010) family of planes
(not all lattice points included)



(020) family of lattice planes

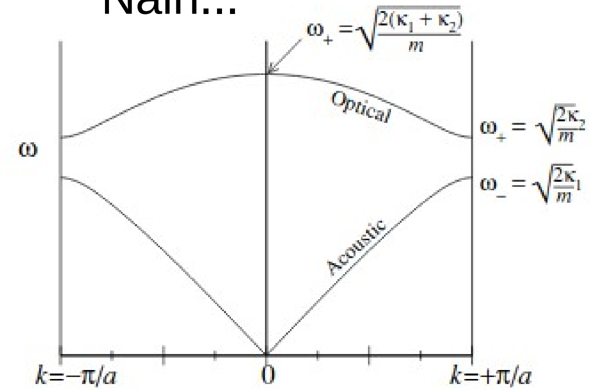


(110) family of lattice planes

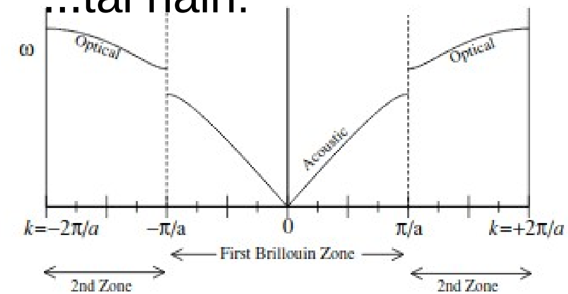
Kiteinen rakenne: moniulotteiset Brillouinin vyöhykket

Yhdessä ulottuvuudessa oli helppoa:

Näin...



...tai näin:



Yleisemmin:
Brillouinin vyöhyke on käänteishilan alkeiskoppi

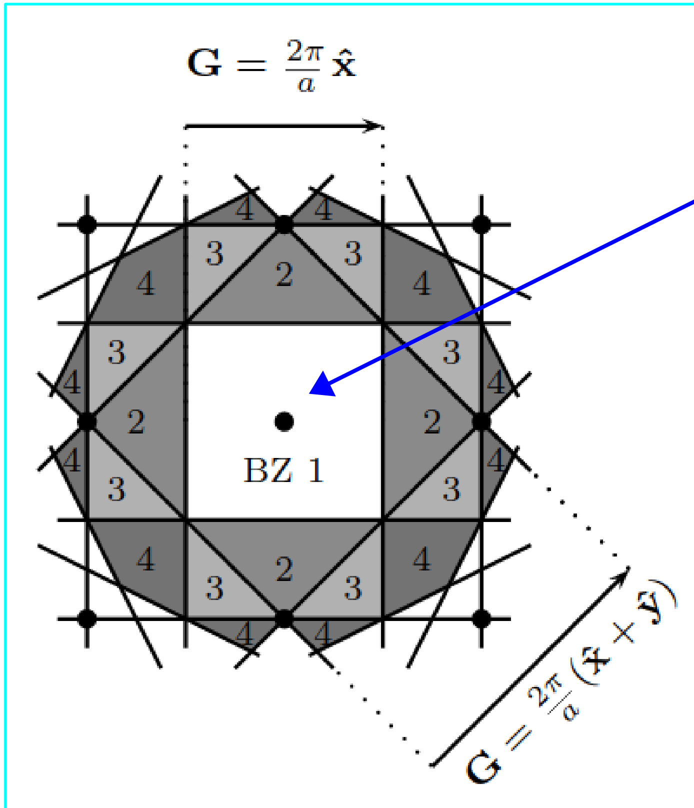
Tällöin:
Kideliikemäärä on fysikaalinen suure ja hilavektorin muutos **k** → **k** + **G** ei muuta fysikaalisia suureita, Brillouinin vyöhyke sisältää kaikki fysikaalisesti eri **k**:t

Ensimmäinen Brillouinin vyöhyke on pisteen **G** = **0** Wigner-Seitz koppi eli kaikki ne **k**:t, jotka ovat lähempänä origoa kuin muita käänteishilan pisteitä

Toinen Brillouinin vyöhyke ovat ne k:t, jotka ovat toisiksi lähinnä origoa käänteishilassa, jne.

Kiteinen rakenne: moniulotteiset Brillouinin vyöhykket

Jo kahdessa ulottuvuudessa kuutiohilan tapaus näyttää vaikeammalta:



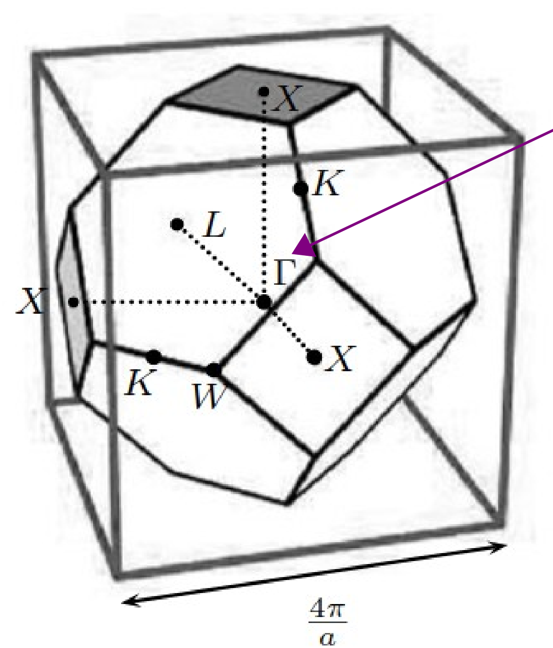
Ensimmäinen vyöhyke on aina yhteinäinen (koska se on Wigner-Seitz koppi)

Jokaisen vyöhykkeen kokonaispinta-ala on sama (koska niissä on fysikaalisesti samat käänteishilan vektorit)

Kiteinen rakenne: moniulotteiset Brillouinin vyöhykket

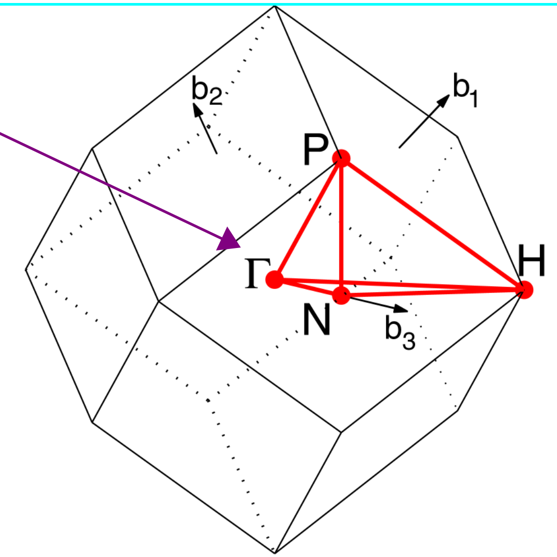
Kolmessa ulottuvuudessa tilanne näyttää yhä vaikeammalta:

Tapaus fcc: ensimmäinen Brillouinin vyöhyke ↔ bcc:n Wigner-Seitz koppi



Pistettä **G = 0** merkitään Γ:lla, muita erikoispisteitä isoilla kirjaimilla

Tapaus bcc: ensimmäinen Brillouinin vyöhyke ↔ fcc:n Wigner-Seitz koppi



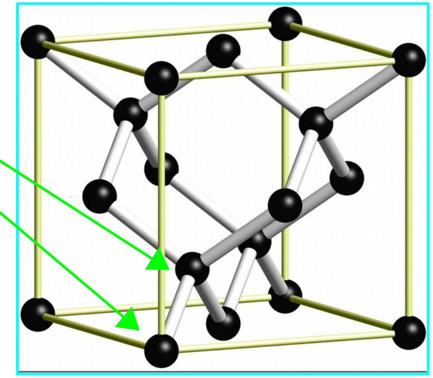
BCC path: Γ-H-N-Γ-P-H|P-N

[Setyawan & Curtarolo, DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010]

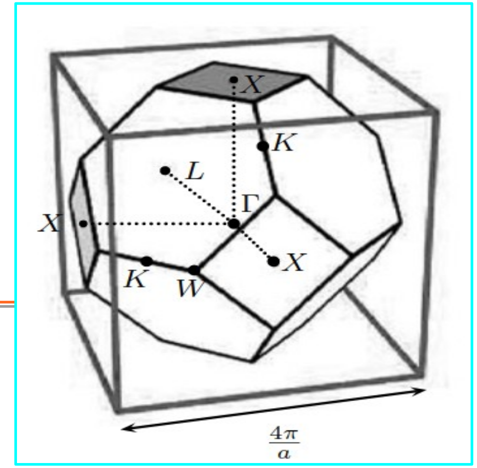
Kiteinen rakenne: elektronien ja fononien vyöt

Esimerkiksi timantti: fcc-hila, kannassa 2 atomia:

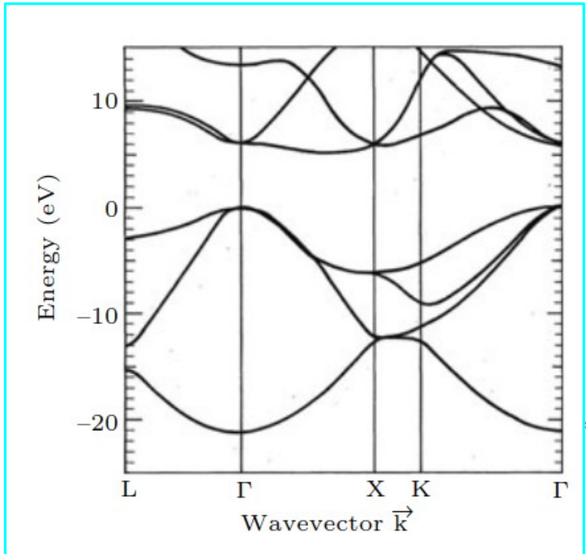
https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2003/MP1.crystals/MP1.crystals.html

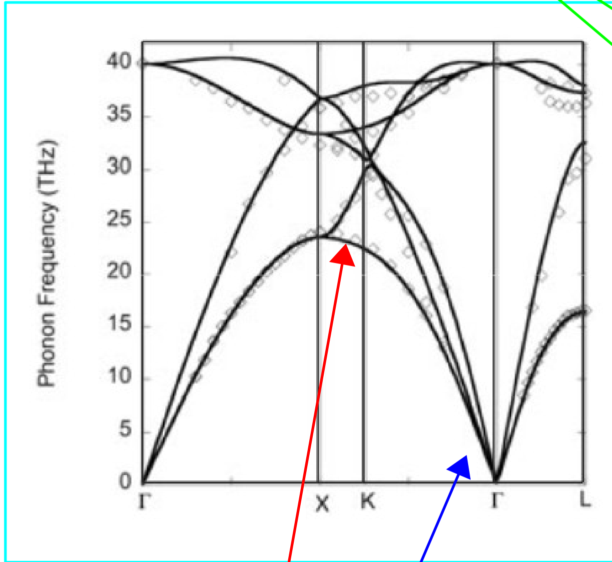


käänteishila:



Elektronirakenne, missä E = 0 eV on Fermi-energia





Fononit:
Kuusi moodia (2 atomia yksikkökopissa)
Kolme akustista, loput optisia