ELEC-C3210 Materiaalien ominaisuudet **1. harjoitus, malliratkaisut**

1. *Laske täyttösuhde a) yksinkertaiselle kuutiolliselle (SC), b) tilakeskiselle kuutiolliselle (BCC) ja c) pintakeskiselle kuutiolliselle (FCC) hilalle olettamalla, että atomit ovat kovia R-säteisiä palloja (kaikki samankokoisia). Laske kuinka suuren suhteellisen osan tilavuudesta pallot varaavat itselleen, jos kiteessä lähimmät pallot ovat annetun symmetrian puitteissa kiinni toisissaan.*

a) SC-hila: atomit sijaitsevat kuution kahdeksassa kulmassa. Jokaisesta atomista (käsitellään kovina palloina) 1/8-osa on kuution sisällä. Kuution sivujen puoliväleissä pallot koskettavat toisiaan, joten $2R = d$. Täyttösuhde on siis

$$F_{SC} = \frac{8 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{(2R)^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0,52 .$$

c) BCC-hila: atomit sijaitsevat kuution kahdeksassa kulmassa sekä yksi kuution keskellä. Nurkka-atomeista 1/8-osa ja keskiatomi kokonaan ovat kuution sisällä. Keskiatomi koskettaa kaikkia nurkissa olevia atomeja keskilävistäjillä, joten lävistäjä $= R + 2R + R = 4R$ ja toisaalta sivun pituuden avulla = $\sqrt{3}d$ eli $d = \frac{4}{\sqrt{3}}R$. Täyttösuhde on siis

$$F_{BCC} = \frac{\left(8 \cdot \frac{1}{8} + 1\right) \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}R\right)^3} = \frac{\sqrt{3}}{8}\pi \approx 0,68 .$$

c) FCC-hila: atomit sijaitsevat kuution kahdeksassa kulmassa sekä kuuden sivutahkon keskellä. Nurkka-atomeista 1/8-osa ja sivutahkojen atomeista puolet on kuution sisällä. Kuution sivujen halkaisijoilla pallot koskettavat toisiaan, joten $R + 2R + R = 4R = \sqrt{2}d$ eli $d = 2\sqrt{2}R$. Täyttösuhde on siis

$$F_{FCC} = \frac{\left(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{\left(2\sqrt{2}R\right)^3} = \frac{1}{3\sqrt{2}}\pi = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi \approx 0,74 .$$

2. *Laske a) BCC-hilan ja b) FCC-hilan alkeiskopin tilavuus lähtien hilan alkeisvektoreista. c) Vertaa tuloksia SC-hilan vastaavaan lukuun.*

a) BCC-hilan alkeisvektorit: $a = \frac{d}{2}\left(\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}\right)$. $b = \frac{d}{2}\left(-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}\right)$ $c = \frac{d}{2}\left(\hat{i} - \hat{j} + \hat{k}\right)$.

$$b \times c = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \left[(1+1)\hat{i} + (1+1)\hat{j} + (1-1)\hat{k}\right] = \frac{d^2}{2}\left(\hat{i} + \hat{j}\right).$$

$$V_0 = \left|a \cdot (b \times c)\right| = \left|\frac{d}{2}\left(\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}\right) \cdot \frac{d^2}{2}\left(\hat{i} + \hat{j}\right)\right| = \frac{d^3}{4}(1+1) = \frac{d^3}{2} .$$

b) FCC-hilan alkeisvektorit: $a = \frac{d}{2}\left(\hat{i}+\hat{j}\right)$. $b = \frac{d}{2}\left(\hat{j}+\hat{k}\right)$ $c = \frac{d}{2}\left(\hat{k}+\hat{i}\right)$.

$$b \times c = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \left[(1)\hat{i} + (1)\hat{j} + (-1)\hat{k}\right] = \frac{d^2}{4}\left(\hat{i}+\hat{j}-\hat{k}\right).$$

$$V_0 = \left|a \cdot \left(b \times c\right)\right| = \left|\frac{d}{2}\left(\hat{i}+\hat{j}\right) \cdot \frac{d^2}{4}\left(\hat{i}+\hat{j}-\hat{k}\right)\right| = \frac{d^3}{8}(1+1) = \frac{d^3}{4}.$$

c) Laskuissa esiintyvä d on konventionaalisen kopin särmän pituus. Alkeiskoppiin mahtuu kaikissa tapauksissa vain yksi atomi.
SC-hilan alkeiskoppi on sama kuin konventionaalinen yksikkökoppi ja sen tilavuus on d^3.

BBC-hilan alkeiskopin tilavuus on puolet SC-hilan alkeiskopista, koska konventionaaliseen koppiin mahtuu BCC-hilassa 2 atomia.

FCC-hilan alkeiskopin tilavuus on neljäsosa SC-hilan alkeiskopista, koska konventionaaliseen koppiin mahtuu FCC-hilassa 4 atomia.

3. *Kuparilla on pintakeskinen kuutiollinen rakenne. Laske a) konventionaalisen kuutiollisen yksikkökopin särmän pituus (hilavakio), b) lähinaapurietäisyys, c) lähinaapurien lukumäärä, d) atomitiheys (atomien lukumäärä kuutiosentissä) ja e) atomien pintatiheys 100-pinnalla. Kuparin tiheys on 8930 kg/m^3 ja atomimassa 63,54 u.*

Kuparilla on FCC-hila, jonka kantaklusteriin kuuluu ainoastaan yksi kupariatomi.
a) FCC-hilan konventionaalisessa yksikkökopissa on 4 atomia, sillä kuution kärjissä olevista atomeista kuuluu kuutioon 1/8-osa kustakin ja sivutahkoilla olevista atomeista kustakin puolet. Atomien lukumäärä tilavuusyksikössä on siten $n = 4/d^3$. Toisaalta $n = \rho/M$.

Saadaan siis $\frac{\rho}{M} = \frac{4}{d^3} \Rightarrow d = \left(\frac{4M}{\rho}\right)^{-3} \approx 0,362 \text{ nm}$.

b) FCC-kopin nurkkapisteessä sijaitsevan atomin lähin naapuri on pintakeskuksessa sijaitseva atomi. Tahkon lävistäjän pituus on $\sqrt{2}d$ ja lähinaapurietäisyys on puolet siitä eli

$R_0 = \frac{\sqrt{2}d}{2} = \frac{d}{\sqrt{2}} \approx 0,256 \text{ nm}$.

c) Nurkkapisteessä sijaitsevalla atomilla on omassa kopissa 3 lähinaapuria (sivutahojen keskipisteissä). Nurkkapisteessä koskettavat toisiaan 8 yksikkökoppia. Jokaisessa niistä on kolme lähintä sivutahon keskipistettä, mutta jokainen niistä on yhteinen kahden kopin kanssa. Siis kaikkiaan tarkasteltavalla nurkkapisteen atomilla on lähinaapureita $3 \cdot \frac{8}{2} = 12$ kpl.

d) Atomitiheys on $n = 4/d^3 = 8,43 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} = 8,43 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

e) Konventionaalisen yksikkökopin tahkolla (100) on neljä atomia nurkissa ja yksi keskellä pinta-alalla d^2. Keskiatomi kuuluu kokonaan tähän pinta-alaan, nurkka-atomeista vain neljäsosa tähän tahkoon. Atomien pintatiheys on $n_s = 2/d^2 = 1,53 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} = 1,53 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

4. *a) Laske täyttösuhde timanttihilalle 1. tehtävän tapaan. b) Laske tetraedrisidosten välinen kulma α timanttihilassa.*

a) Pallot ovat kosketuksissa kuution lävistäjällä. Lähinaapurietäisyys, joka on toisaalta avaruuslävistäjän neljäsosa, on kaksi kertaa pallon säde eli

$$\frac{\sqrt{3}d}{4} = 2R\,.$$

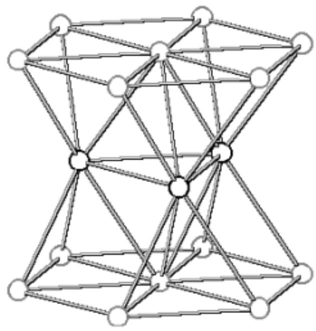
Täyttösuhde on siis

$$F_{ZB} = \frac{\left(8\cdot\frac{1}{8}+6\cdot\frac{1}{2}+4\right)\cdot\frac{4}{3}\pi R^3}{\left(\frac{8R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{8\cdot\frac{4}{3}\cdot 3\sqrt{3}}{8^3}\pi = \frac{\sqrt{3}}{16}\pi \approx 0{,}34\,.$$

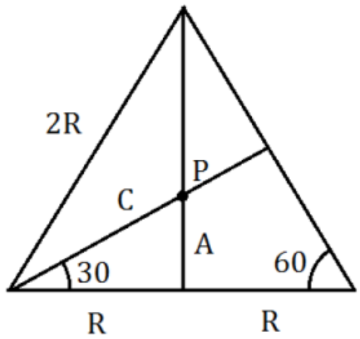
b) Kuution kulmassa olevalla atomilla on neljä lähinaapuria, jotka sijaitsevat eri naapurikoppien keskihalkaisijoilla. Jos lasketaan keskihalkaisijoiden välinen kulma, esim. suuntiin $\hat{i}+\hat{j}-\hat{k}$ ja $-\hat{i}+\hat{j}+\hat{k}$ olevat halkaisijat, niin saadaan

$$\cos\theta = \frac{\left(\hat{i}+\hat{j}-\hat{k}\right)\cdot\left(-\hat{i}+\hat{j}+\hat{k}\right)}{\sqrt{3}\cdot\sqrt{3}} = -\frac{1}{3} \quad\Rightarrow\quad \theta = 109{,}48°\,.$$

5. *a) Laske täyttösuhde heksagonaaliselle tiivispakkaushilalle (HCP-hilalle). Kuvan esittämä rakenne muodostuu tetraedreistä joiden kaikki tahkot ovat tasasivuisia kolmioita. b) Koboltilla on HCP-rakenne. Laske lähinaapurietäisyys kobolttikiteessä. Koboltin atomimassa on 58,93 u ja tiheys 8900 kg/m³.*



5. Koko "tiimalasin" korkeus on $2h$, missä h on yhden tetraedrin korkeus. Tarkastellaan yhtä pohjakerroksen tetraedriä. Pohjan jokaisessa nurkassa on atomi (pallo), joka säde on R. Seuraavan kerroksen atomi asettuu näiden väliin niin, että atomin keskikohta on pisteen P yläpuolella korkeudella h. Ratkaistaan ensin pituus C (ja pituus A)



$$\cos 30° = \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{R}{C} \quad\Rightarrow\quad C = \frac{2R}{\sqrt{3}}\,, \qquad \sin 30° = \frac{1}{2} = \frac{A}{C} \quad\Rightarrow\quad A = \frac{R}{\sqrt{3}}$$

ja sitten korkeus h

$$h^2 + C^2 = (2R)^2 \quad\Rightarrow\quad h = \sqrt{4R^2 - \frac{4R^2}{3}} = \sqrt{4R^2 - \frac{4R^2}{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}}\cdot 2R\,.$$

Ratkaistaan ”tiimalasin” pohjan rajoittama tilavuus eli pohjan pinta-ala kertaa ”tiimalasin” korkeus. Pohjan (koostuu kuudesta tasasivuisesta kolmiosta) ala on

$$A = \frac{6 \cdot \left(2R\right) \cdot (C + A)}{2} = 6R \cdot \frac{3R}{\sqrt{3}} = 6\sqrt{3}R^2 .$$

Tilavuus on

$$V = A \cdot 2h = 6\sqrt{3}R^2 \cdot \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} 4R = 24\sqrt{2}R^3 .$$

Lasketaan rakenteen sisälle jäävien atomien lukumäärä. Pohjan reunojen atomit jaetaan aina kuuden rakenteen kesken ja pohjan keskiatomit kahden rakenteen kesken. Välikerroksen atomit ovat kokonaan rakenteen sisällä, joten atomien lukumäärä on

$$12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 3 = 6 .$$

Täyttösuhde on siis

$$F_{HCP} = \frac{6 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{24\sqrt{2}R^3} = \frac{1}{3\sqrt{2}}\pi = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi \approx 0,74$$

eli sama kuin FCC:llä.

b) materiaalin tiheys on massa jaettuna tilavuudella eli ”tiimalasin” tapauksessa

$$\rho_{Co} = \frac{6 \cdot m_{Co}}{24\sqrt{2}R^3} \quad \Rightarrow \quad R = \left(\frac{m_{Co}}{4\sqrt{2}\rho_{Co}} \right)^{1/3} = \left(\frac{58,93 \cdot 1,66 \cdot 10^{27} \text{ kg}}{4\sqrt{2} \cdot 8900 \text{ kg/m}^3} \right)^{1/3} = 1,248 \cdot 10^{-10} \text{ m} .$$

Lähinaapurietäisyys on = $2R \approx 0,25$ nm .