



Aalto University
School of Science

PHYS-C0240 Materiaalifysiikka (5op), Kevät 2019

Emppu Salonen
Martti Puska
Kristoffer Simula

Luento 4, torstai 16.5.2019
OSA 2: Hilat ja kidehilat

Aiheet tällä viikolla

- Tiukan sidoksen malli (tight binding) 1D-atomiketjun tapauksessa
- Energiavyöt, metallit, eristeet ja puolijohteet
- Hila, alkeiskopit ja yksikkökopit, Wigner-Seitz-koppi
- Kiderakenteet = Hila + kanta (Myös HCP- ja wurtsiittikiteet)



Aalto University
School of Science

Hilat ja kidehilat

Osaamistavoitteet

- Osaat määritellä ja selittää keskeiset käsitteet: hila, alkeisvektorit, alkeiskoppi, Wigner-Seitz-koppi, yksikkökoppi
- Osaat ”rakentaa” yksinkertaisen kiderakenteen sen hilatyypin ja kannan avulla
- Osaat kuvata tärkeimmät hilatyypit (SC, BCC, FCC, heksagonaalinen)...
- ... sekä näihin pohjautuvat yleiset kiderakenteet: HCP, CsCl, NaCl, timantti, sinkkisulfidi ja wurtsiitti

(2 ja) 3D atomistiset mallit, kidehilat

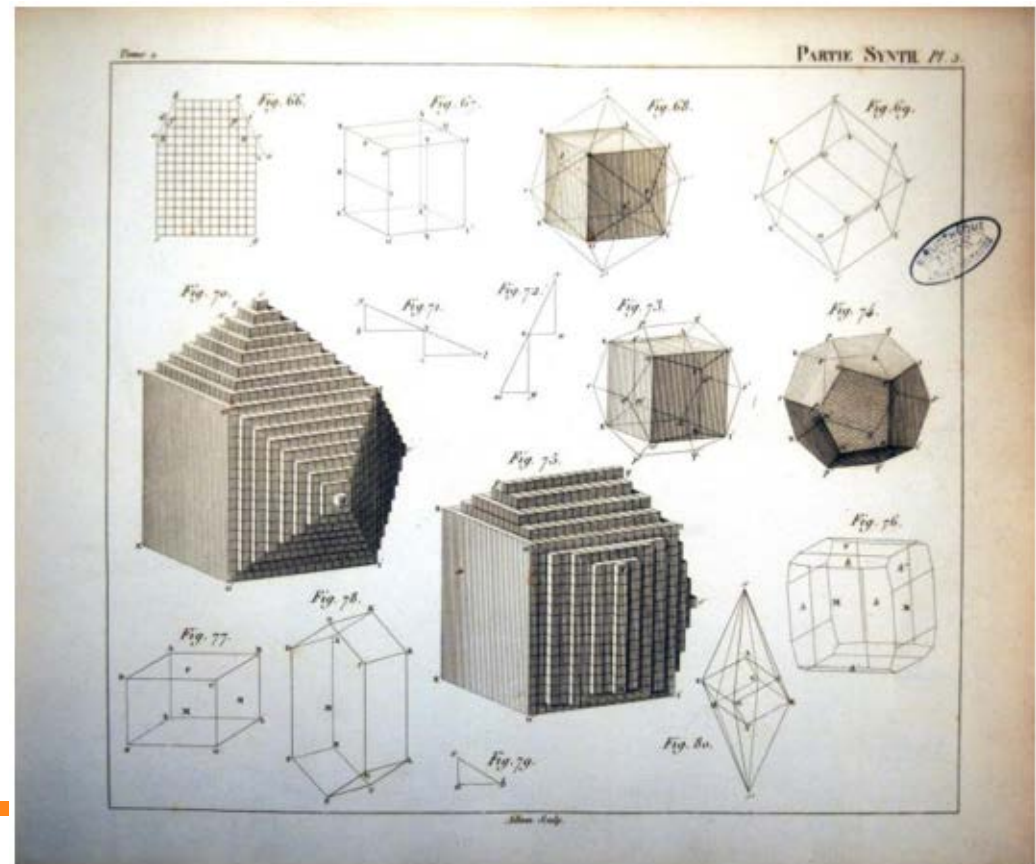
- Siirrytään 1D malleista (2 ja) 3D todellisuuden mallintamiseen
- Paljolti 1D:ssa ymmärretyn fysiikan ja esitettyjen mallien yleistämistä
- Enemmän (käänteishila, sirona, elektronirakenteet) tai vähemmän ((kide)hilat, metallit vs. eristeet) mutkistuu ja lisää käsitteitä pitää opetella
- Aallot, s.o. Röntgen-säteily, fononit ja elektronitilat kiteisissä aineissa erikseen, yhdessä ja kenttien ajamina

Historiaa

Ionikiteiden makroskooppisten muotojen (sivujen välisten kulmien) ymmärtäminen

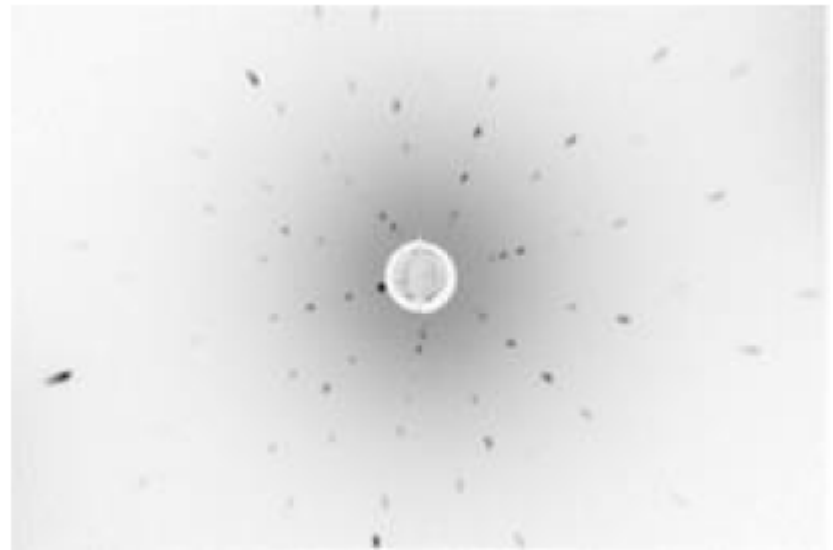
→ Toistuvat mikroskooppiset rakenteet

→ Systemaattinen pintojen luokittelu matemaattisten pistehilojen Millerin indeksien avulla



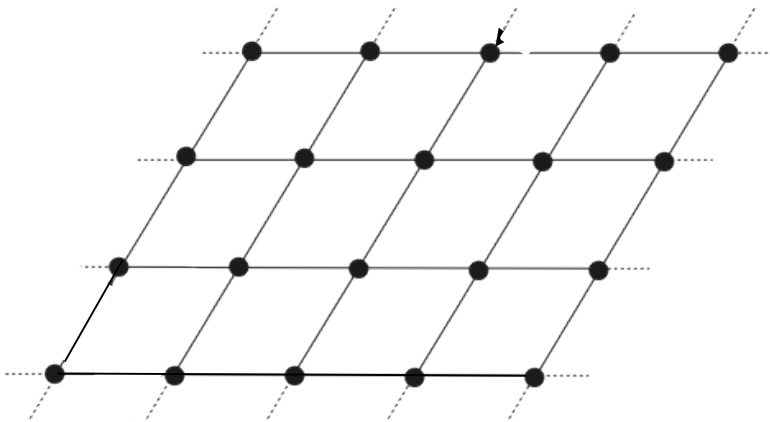
Historiaa

Röntgendiffraktio (W. & W.L. Bragg, von Laue) → Atomit periodisissa kidehiloissa, joiden luokittelu voitiin perustaa aiemmin tutkittuihin matemaattisiin pistehiloihin (Frankenheim, Bravais)

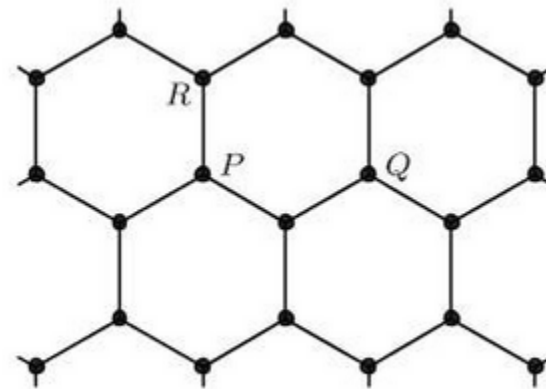


Hila (Bravais -hila)

Määritelmä: Matemaattinen käsite. Ääretön säännöllinen ja diskreetti pistejoukko, joka näyttää jokaisesta pisteestä katsottuna samanlaiselta mukaan lukien pisteiden suuntautumisen ”kiinteän taustan” suuntien suhteen.



2D yleinen hila



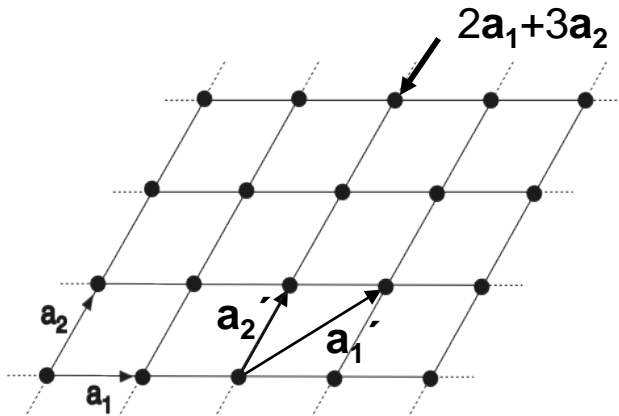
Tämä ei ole hila. Miksi ei?

Hila (Bravais -hila)

Seuraus: Alkeisvektorit (primitive lattice vectors) virittävät hilan kaikki pisteet kokonaislukukertoimien avulla.

2D yleinen hila

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



Alkeisvektorit eivät ole yksikäsitteisiä!

3D yksinkertainen kuutiollinen hila

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

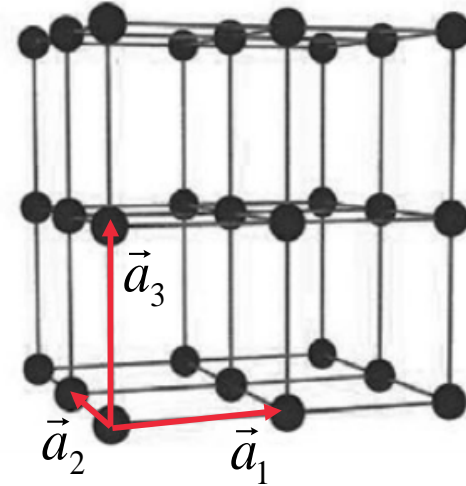


Fig. 12.10 A cubic lattice, otherwise known as cubic "P" or cubic primitive.

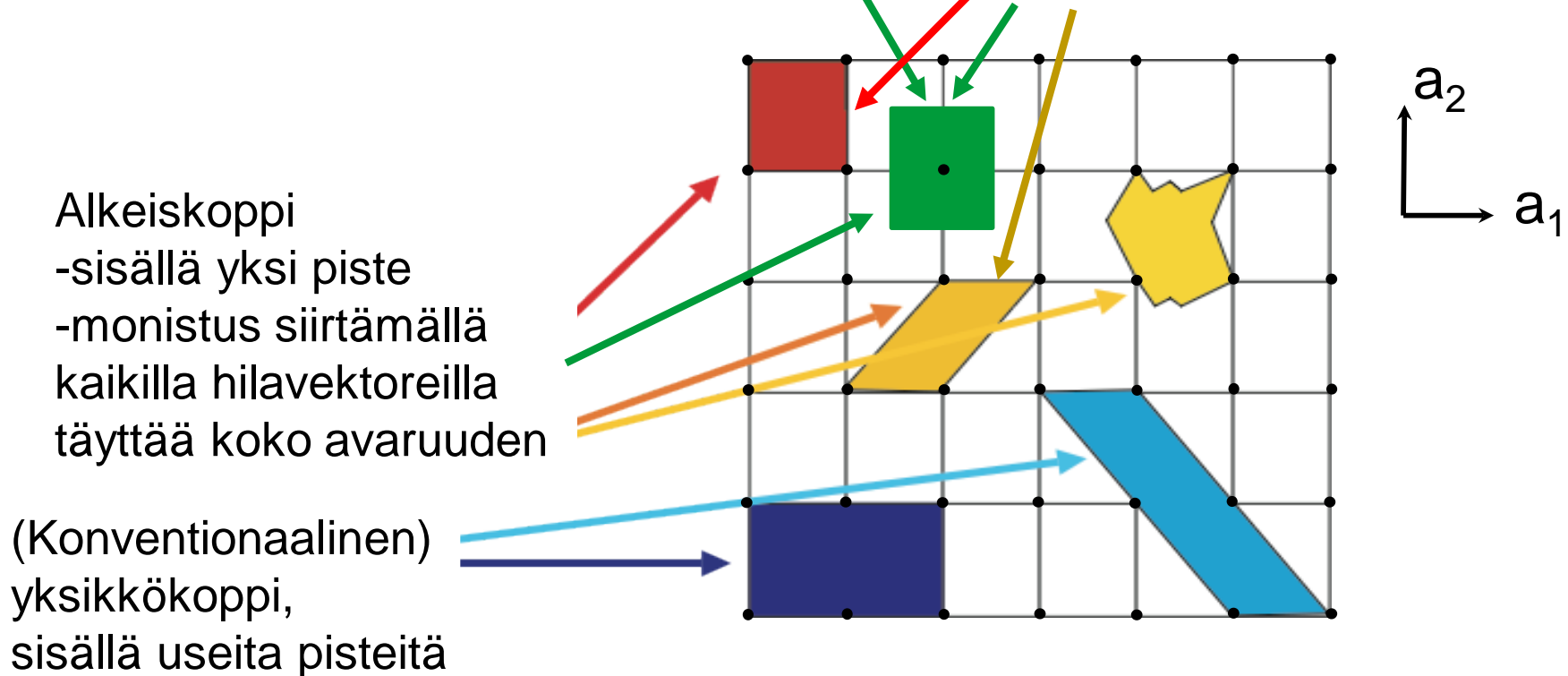
Voidaan ymmärtää myös: Hilan muodostaa ääretön joukko hilavektoreita \mathbf{R} siten, että kahden vektorin summa kuuluu myös joukkoon (suljettu joukko yhteenlaskussa).

Alkeiskoppi (primitive unit cell) Wigner-Seitz-koppi Yksikkökoppi (unit cell)

Wigner-Seitz-(alkeis)koppi

- lähempänä yhtä pistettä kuin muita pisteitä
- kuvaa aina hilan (piste)symmetrioita

Alkeisvektorit → Alkeiskoppi



Erilaiset 2D ja 3D (Bravais-) hilat

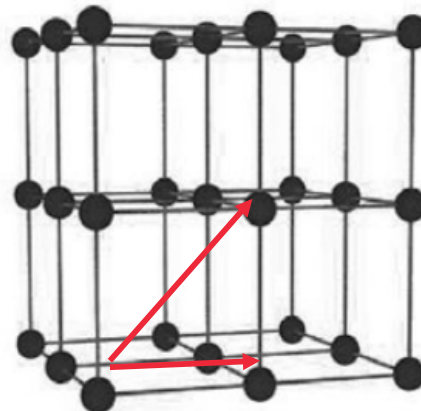
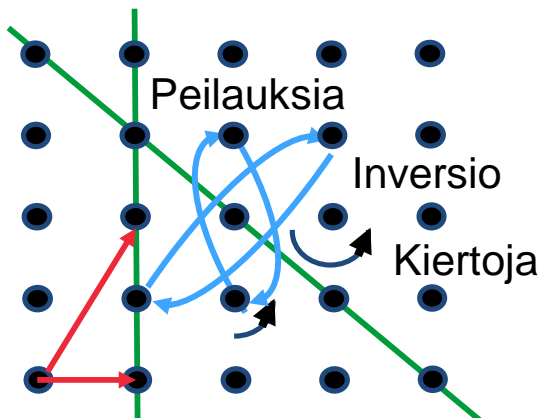
Siirrettäessä (ääretöntä) hilaa mielivaltaisen hilavektorin verran ei havaita muutosta

→ Hilalla on aina translaatiosymmetria

Kierrettessä hilapisteen }
Invertoitaessa hilapisteen } suhteen hilaa ei aina havaita muutosta
Peilattaessa hilatason }

→ Hilalla voi olla myös erilaisia $\left[\begin{array}{l} \text{rotaatio} \\ \text{inversio} \\ \text{peilaus} \end{array} \right]$ symmetrioita

Peräkkäiset translaatio ja rotaatio/inversio/peilaus johtavat mahdollisesti uuteen symmetriaan

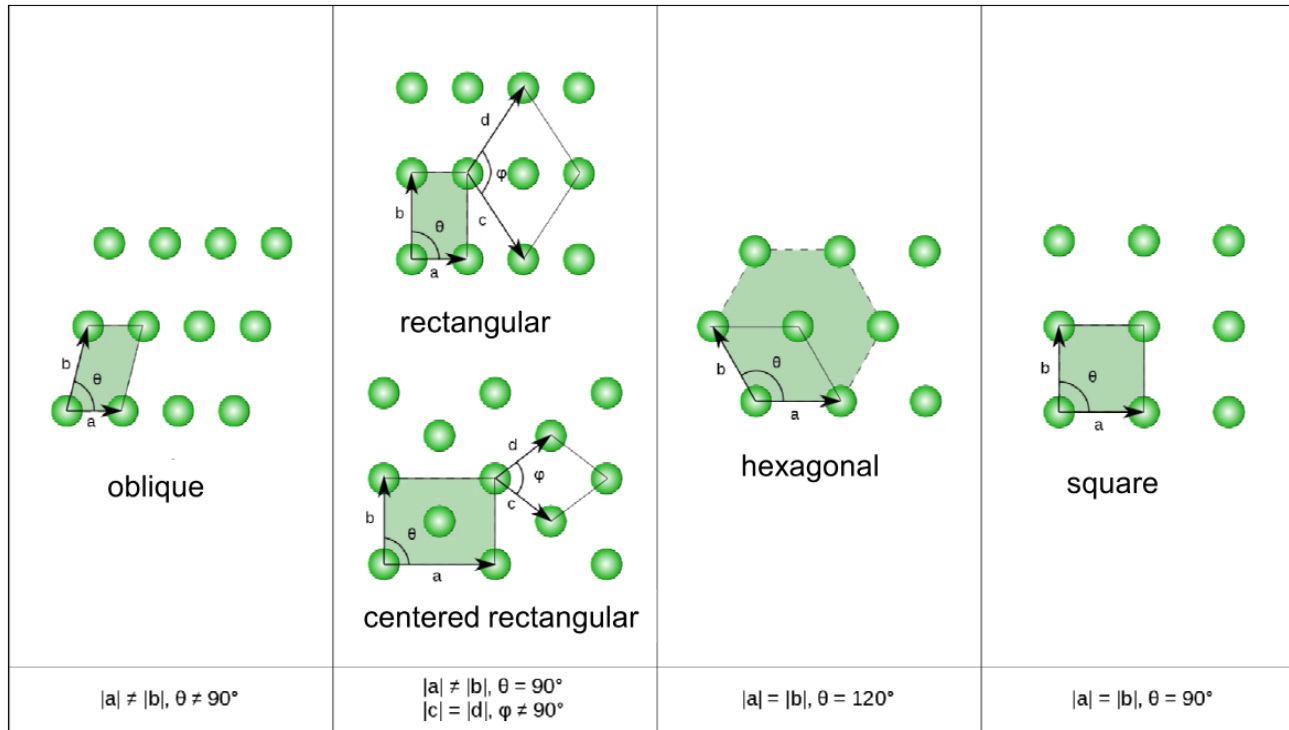


→ Erilaisia hiloja
2D: 5 kpl
3D: 14 kpl

5 Erilaista 2D hilaa

Vain translaatio-
symmetria

Symmetrisyys kasvaa

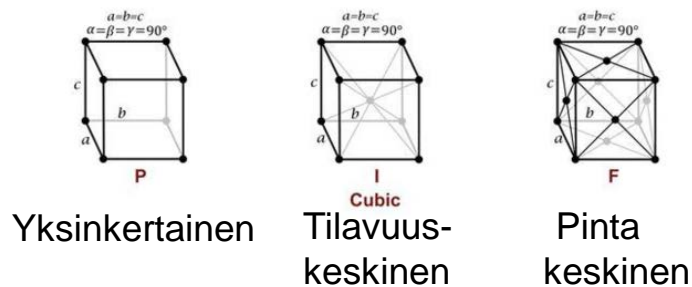
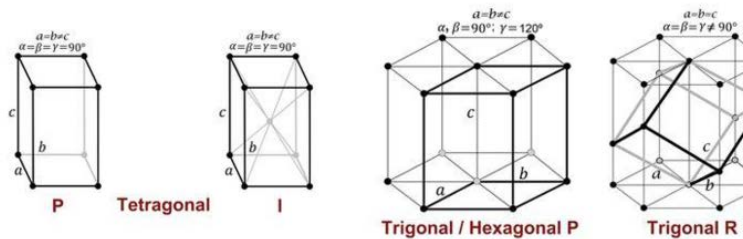
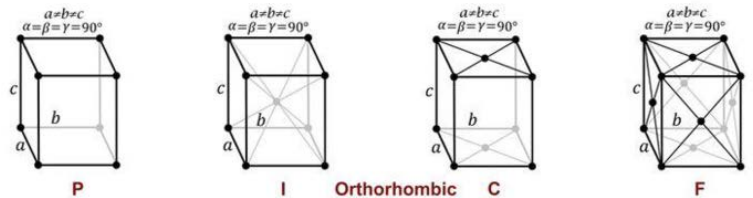
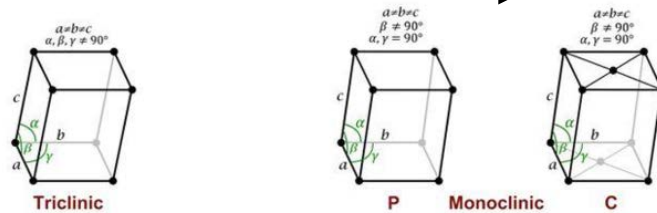


14 erilaista 3D hilaa

Vain translaatio-
symmetria

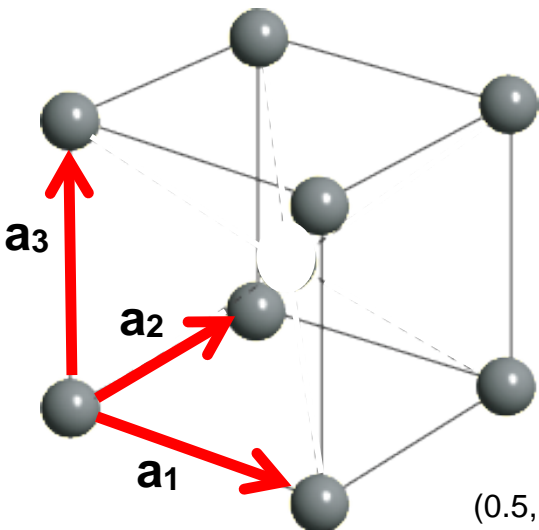
Symmetrisyys kasvaa

Symmetrisyys kasvaa



Kuutiolliset hilat

Yksinkertainen



Simple Cubic
SC

Lähinaapureita=koordinaatioluku $z=6$

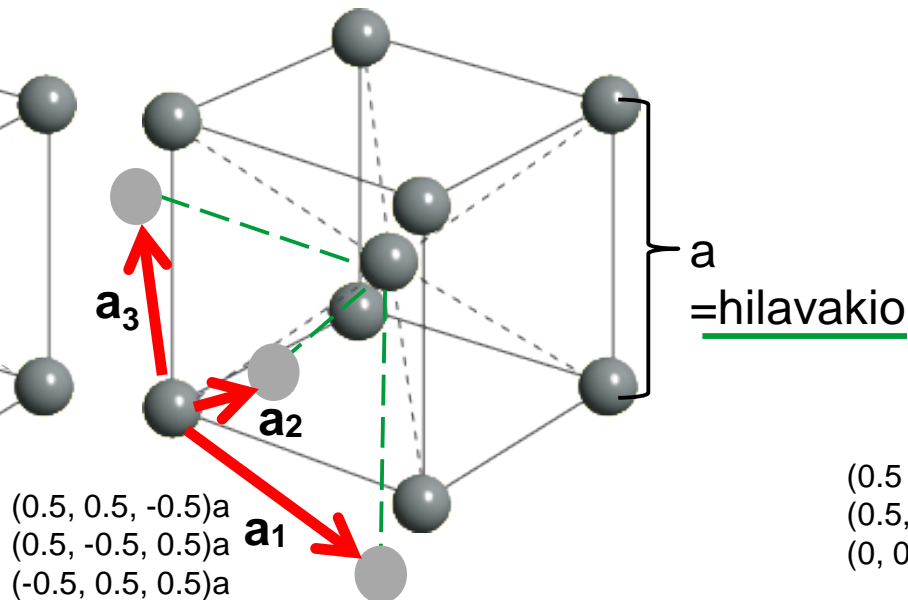
Täyttöaste kovilla palloilla = 52%

Montako atomia on kuutiollisissa konventionaalisissa yksikkökopeissa?

BCC ja FCC alkeisvektorit eivät särmien suuntaan ← yksi atomi/alkeiskoppi

Metallisille alkuaineille: **FCC 24** (Al, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au...), **BCC 10** (Fe, Cr, W), **SC 1** (?) kpl

Tilakeskinen

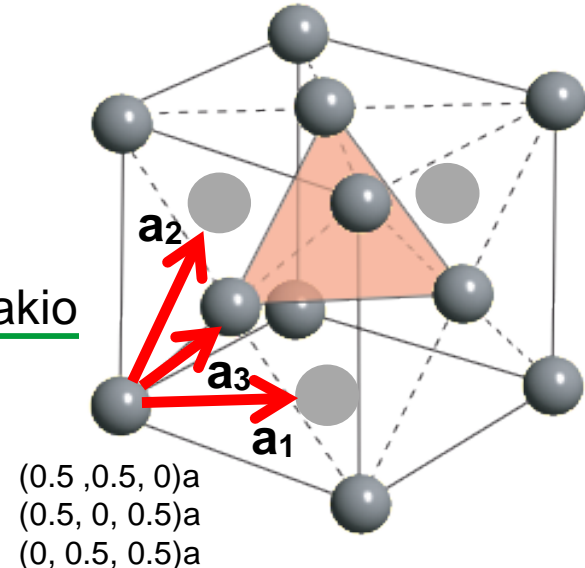


Body-Centered Cubic
BCC

$z=8$

68%

Pintakeskinen



Face-Centered Cubic
FCC

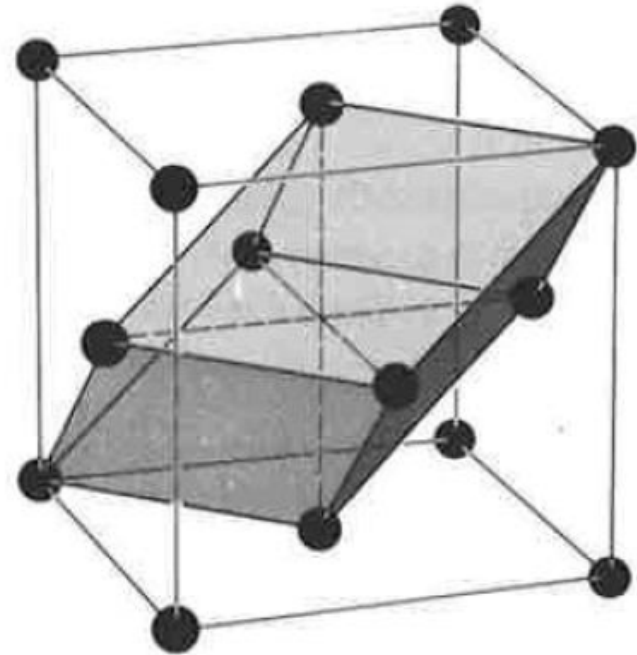
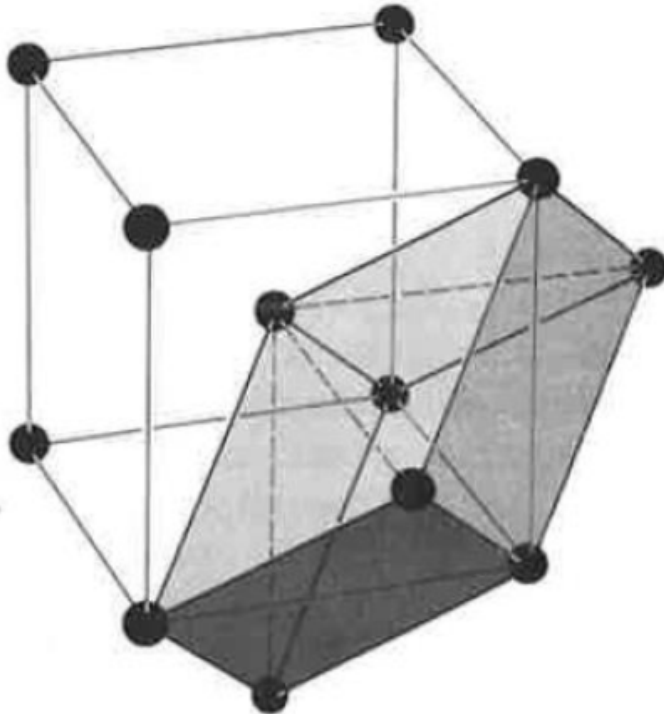
$z=12$

74%

BCC:n ja FCC:n alkeiskopit

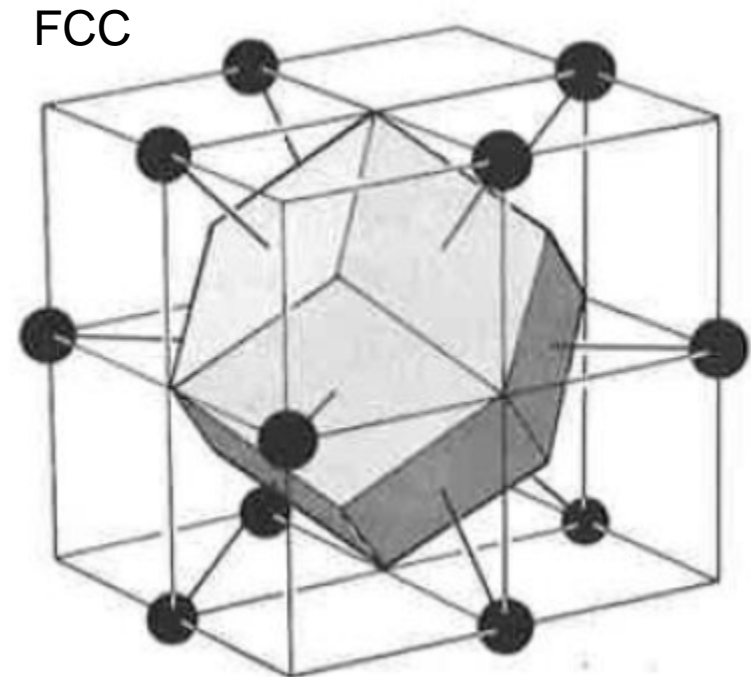
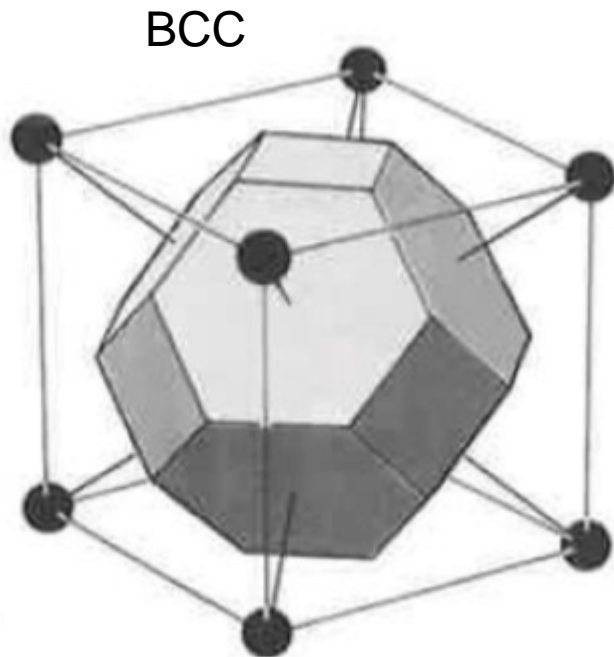
Alkeisvektorit

BCC	FCC
$(0.5, 0.5, -0.5)a$	$(0.5, 0.5, 0)a$
$(0.5, -0.5, 0.5)a$	$(0.5, 0, 0.5)a$
$(-0.5, 0.5, 0.5)a$	$(0, 0.5, 0.5)a$



Varsinkin visuaalisesti epäkäytännöllisiä

BCC:n ja FCC:n Wigner-Seitz alkeiskopit



WS-kopin muoto ei riipu alkeisvektoreiden valinnasta.

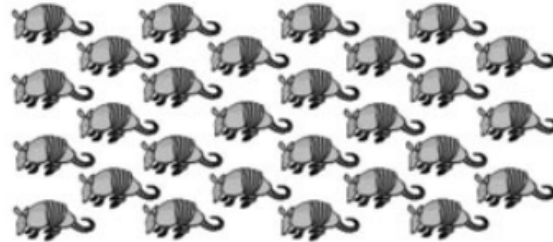
WS-kopin pistesymmetria (kierto, peilaus, inversio) sama kuin itse hilan pistesymmetria.

Käänteishilan WS-koppeja tarvitaan fononien dispersiorelaatioiden ja elektronien vyörakenteiden esittämiseen.

HILA, KANTA JA KIDE

Hila x kanta (basis) = fysikaalinen periodinen rakenne = kide

Otuskide



=

Hila



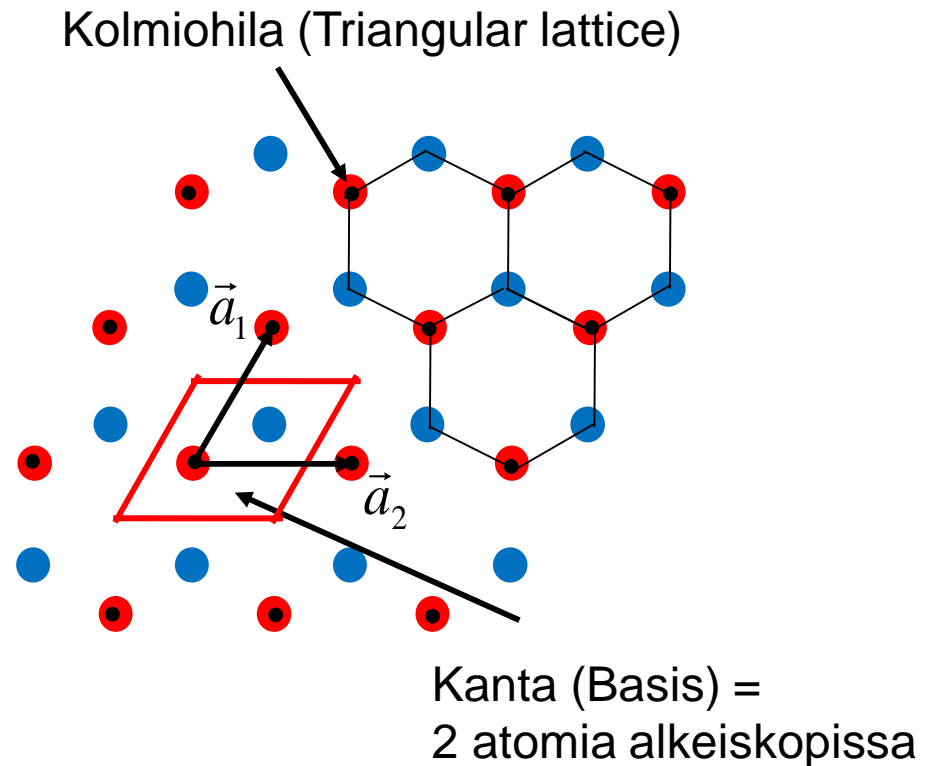
× Toistuva otus



HILA, KANTA JA KIDE

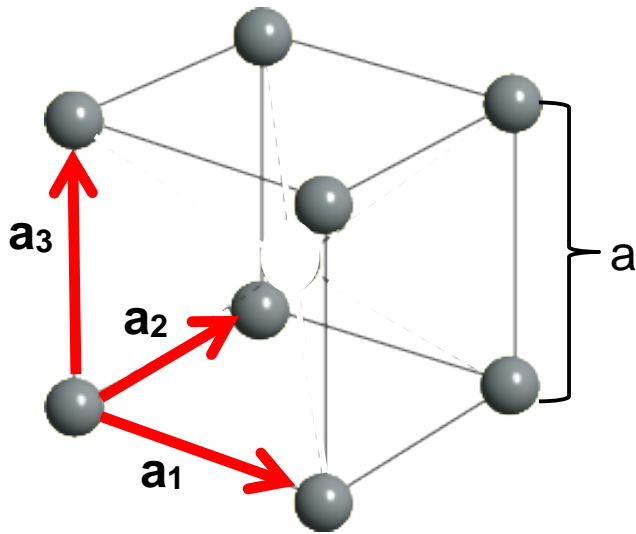
Hila x kanta (basis) = fysikaalinen periodinen rakenne = kide

Grafeeni (hunajakennorakenne)



BCC ja FCC esitettävissä myös: konventionaalinen yksikkökoppi SC + kanta

SC



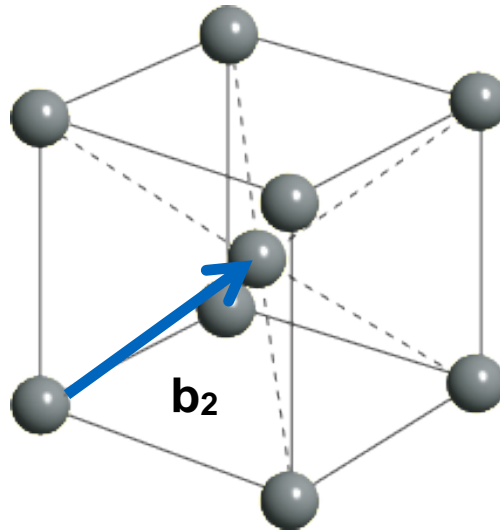
Alkeisvektorit

$$\begin{pmatrix} 1, 0, 0 \end{pmatrix}a$$

$$\begin{pmatrix} 0, 1, 0 \end{pmatrix}a$$

$$\begin{pmatrix} 0, 0, 1 \end{pmatrix}a$$

BCC

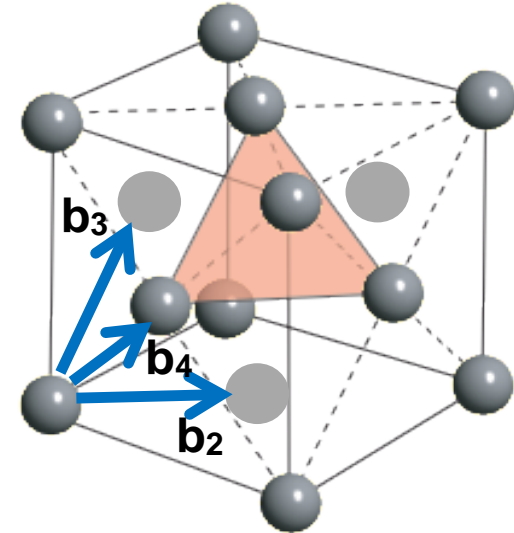


Kantavektorit

$$\begin{pmatrix} 0, 0, 0 \end{pmatrix}a$$

$$\begin{pmatrix} 0.5, 0.5, 0.5 \end{pmatrix}a$$

FCC



Kantavektorit

$$\begin{pmatrix} 0, 0, 0 \end{pmatrix}a$$

$$\begin{pmatrix} 0.5, 0.5, 0 \end{pmatrix}a$$

$$\begin{pmatrix} 0.5, 0, 0.5 \end{pmatrix}a$$

$$\begin{pmatrix} 0, 0.5, 0.5 \end{pmatrix}a$$

Kidehilan pisteet $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 + \mathbf{b}_j, j = 1 \dots m$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{SC-hila}} \quad \nearrow \text{Kantavektorit}$

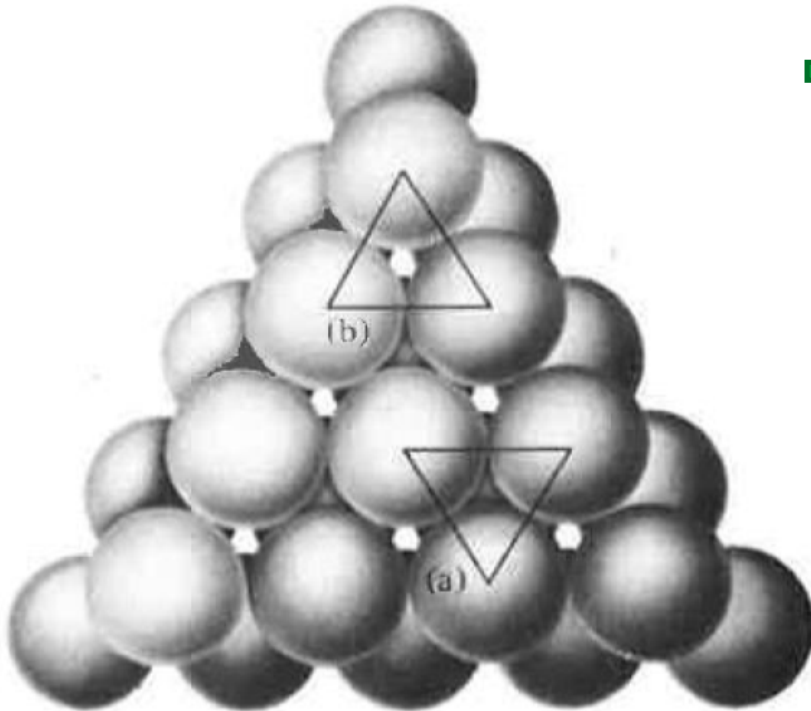


Sirontateorian soveltaminen

Tiivispakkaukset: FCC ja HCP

Tehokkain tapa pinota kovia palloja:

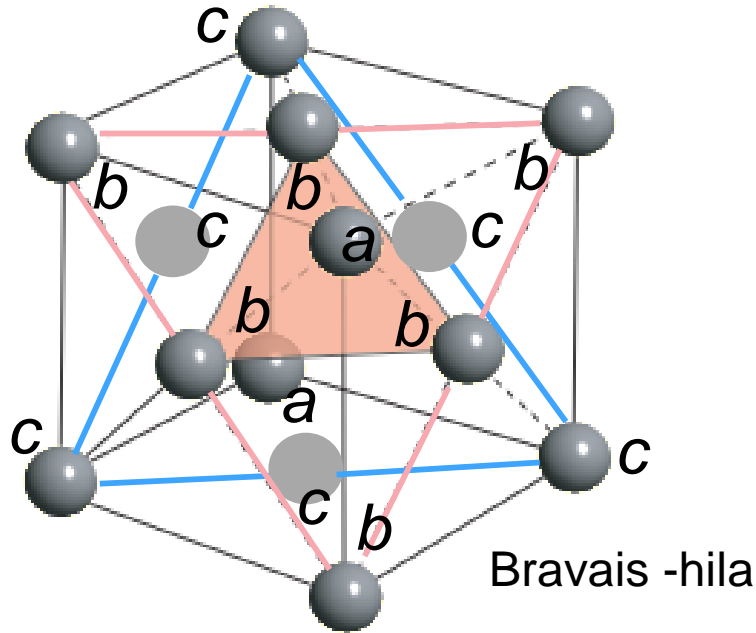
- 1) (Mono)kerros, jossa joka pallolla kuusi lähinaapuria
- 2) Toisessa kerroksessa pallot joka toisen kolmiokolon päällä
- 3a) Kolmannessa kerroksessa pallot myös alimman kerroksen kolmiokolon päällä
→ Heksagonaalinen tiivispakkaus HCP (nähdään kasan lävitse)
- 3b) Kolmannessa kerroksessa pallot alimman kerroksen pallojen päällä
→ FCC (läpinäkymätön kasa)



HCP ja FCC: täyttöaste 74 %, $z = 12$

Tiivispakkaukset: FCC ja HCP

FCC

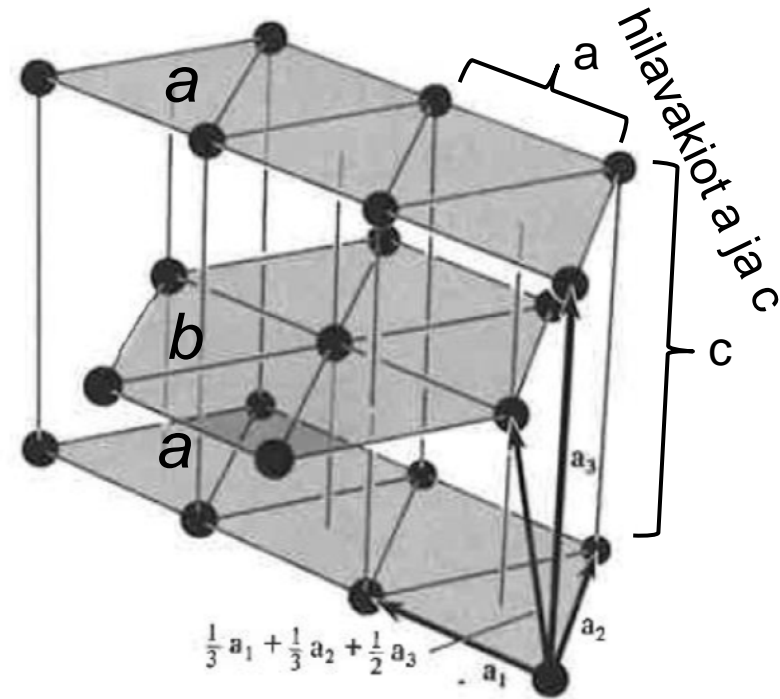


Kolmio- (heksagonaali)tasojen pakkaus:

HCP: abab...

FCC: diagonaalin suunnassa: abcabc...

HCP



Ei (Bravais-)hila! Kuinka monta atomia /alkeiskoppi?
36 metallista alkuainetta

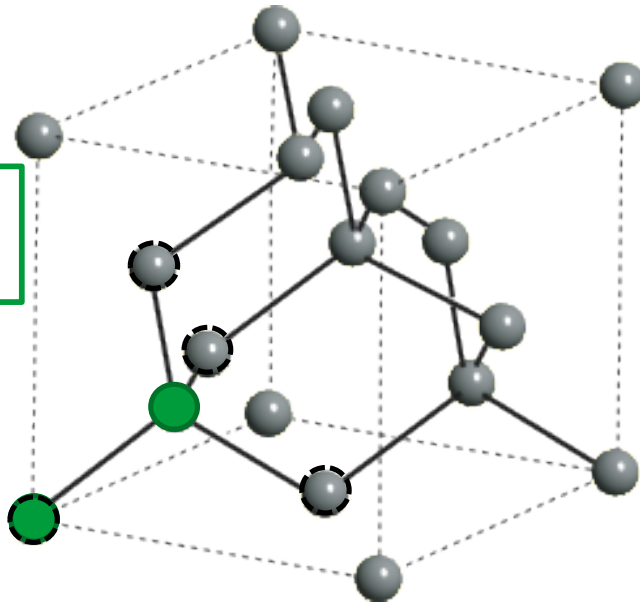
Ideaalinen HCP: $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.63$

HCP ja FCC: heksag. tasot liukuvat helposti toistensa suhteen → hauraita metalleita.
Mikä määrää onko metallilla FCC- vai HCP-rakenne?

Timantti ja grafiitti, kovalenttisia aineita

Kovalenttiset sidokset suuntautuneita → tiivis pakkaaminen ei kovin tärkeää

Timantti



sp^3 -hybridisaatio

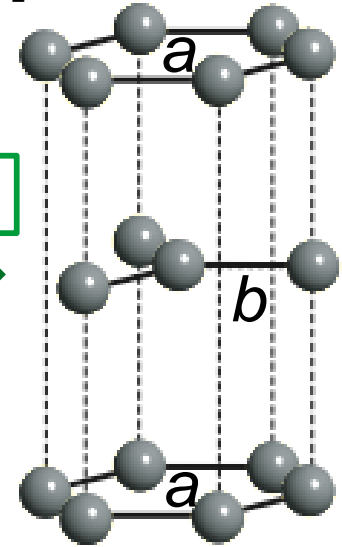


Voimakkaat kovalenttiset sidokset

FCC + 2-atominen kanta/alkeiskoppi, $z = 4$
Kovien pallojen pakkaustiheys 34%

Kuinka monta atomia kuution yksikkökopissa?

Grafiitti (abab - pakkaus)



sp^2 -hybridisaatio



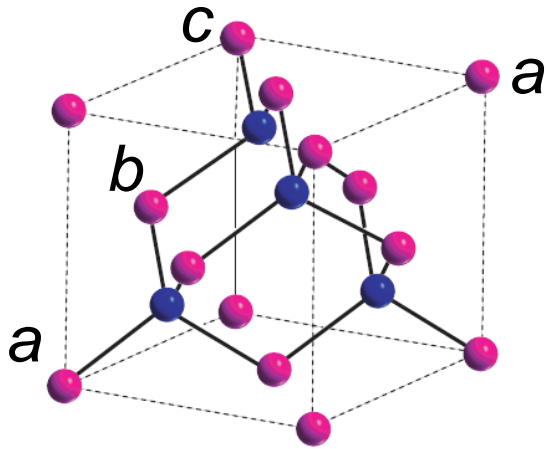
Voimakkaat kovalenttiset sidokset
heksag. tasoissa, heikot van der Waals -sidokset tasojen välillä
(→ Grafeenin lastuaminen)

Kuinka monta atomia
a) kannassa/alkeiskopissa,
b) kuvan yksikkökopissa?

Yhdistepuolijohteita

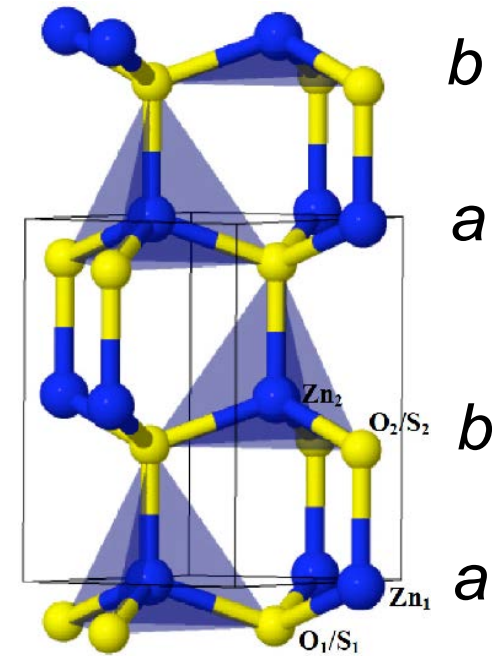
IV-IV: SiC, III-V: GaAs, AlAs, GaN, GaSb ..., II-VI: CdS, CdTe, ZnO, ZnS
kovalenttinen → → → ionisidos

Timantti → Sinkkivälkehila (zincblende)



FCC + 2 eri atomia kannassa, $z=4$

Wurtsiitti



HCP + 2 eri atomia HCP-paikoilla, $z=4$

Heksagonaalisten kaksoistasojen pakkaus:

Sinkkivälke: diagonaalinen suunnassa: abcabc...- Wurtsiitti: abab...- pakkaus

III-V ja II-VI puolijohteilla yleensä suora energia-aukko → optoelektroniikkaa esim.

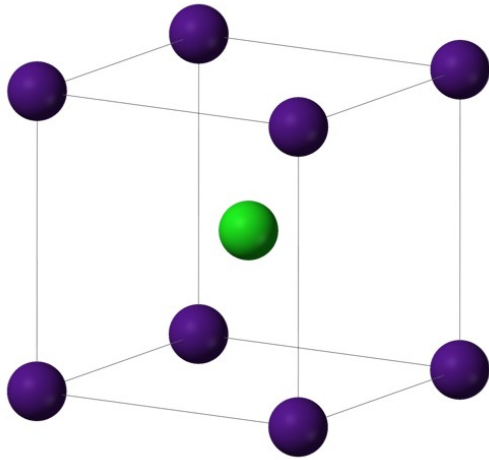
GaAs (zb): laser, aurinkokenno, GaN (w): LED-lamput, CdTe (zb): aurinkokenno

Wurtsiitti: sidosten dipolimomentit eivät kumoudu (kumoutuvat kuutiollisessa hilassa)

→ materiassa spontaani polarisaatio

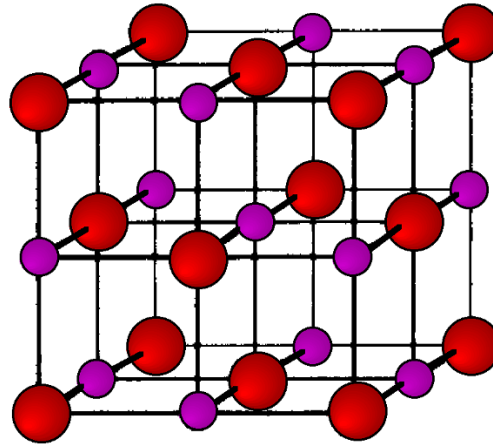
Ionikiteitä

CsCl -rakenne



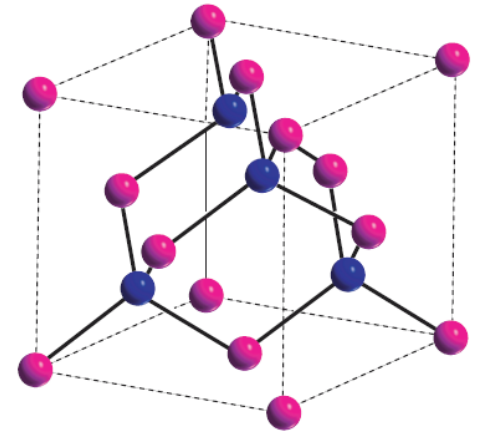
SC + 2 atomia/kanta, $z = 8$

NaCl (rock salt) -rakenne



FCC+ 2 atomia/kanta, $z = 6$
SC + 8 atomia/kanta

ZnS (zinc blende) -rakenne



FCC+ 2 atomia/kanta, $z = 4$
SC + 8 atomia/kanta

Suuri
koordinaatio z



Sähköstaattinen
energia alenee



Erilaiset
kiderakenteet



Ionien kokoero
kasvaa



Ionikuorien peitto ja
repulsioenergia kasvavat



Pienempi koordinaatio
tulee edullisemmaksi

Mitä opimme (kide)hiloista?

- Symmetrian suhteen erilaisia ja translaatiosymmetrian suhteen mahdollisia (Bravais)hiloja on äärellinen määrä (2D: 5 kpl, 3D: 14 kpl)
- Alkeiskoppi, Wigner-Seitz –alkeiskoppi, konventionaalinen yksikkökoppi
- Kidehila = Matemaattinen (Bravais)hila + fysikaalinen kanta
- Erilaiset pakkausjärjestykset johtavat erilaisiin kidehiloihin: FCC vs. HCP, sinkkivälke vs. wurtsiitti