Основы кристаллической структуры

Теплофизика наносистем (лекция 2)

Лю Шисян

lyu@bmstu.ru
Кафедра теплофизики (Э6)
МГТУ им. Н.Э. Баумана

Содержание

Что такое кристалл?

Кристалл — это твёрдое тело, в котором атомы упорядочены в периодически повторяющемся пространственном порядке.

Чтобы описать внутреннюю структуру кристалла, группу атомов (базис) часто условно представляют в виде геометрической точки.

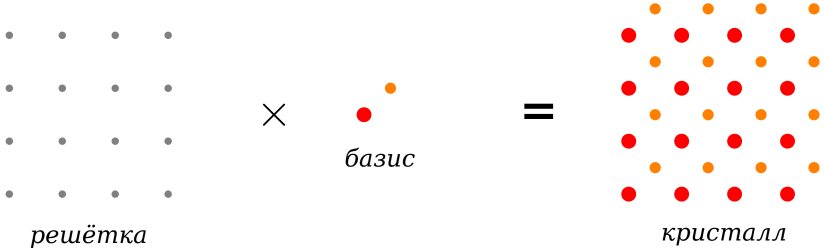
Периодическое повторение этих точек образует решётку (lattice) — математическую модель пространственной симметрии.

Таким образом, кристаллическая структура = решётка × базис.

В отличие от кристаллов, в аморфных телах атомы расположены беспорядочно, без чёткой периодичности.

Что входит в базис? Как он "прикрепляется" к решётке? — далее об этом подробнее.

Кристалл = решётка × базис



★ **Решётка:**
множество узлов, расположенных в пространстве с **трансляционной симметрией**. Каждый узел представляет собой точку без внутренней структуры.

★ **Базис:**
набор одного или нескольких атомов, прикреплённых к каждому узлу решётки. Базис определяет химическую и пространственную структуру кристалла.

Содержание

Содержание

Решётка Браве

Теория решёток была впервые предложена французским физиком Августом Браве в 1848 году.
Поэтому кристаллическая решётка (Crystal Lattice), также называется решётка Браве (Bravais Lattice), сокращённо — **решётка**.

Существует два одинаковых определения решётки:

Определение

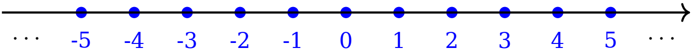
1. **Бесконечная совокупность дискретных точек**, причём с любой точки этой решётки картина выглядит одинаково.
2. **Множество всех точек**, определяемых по формуле:

$$\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad n_i \in \mathbb{N}\ (i = 1, 2, 3) \tag{1}$$

$\mathbf{R}_n$ - **вектор решётки** (lattice vector).
$\mathbf{a}_i$ — **базисные векторы** (primitive basis vectors).

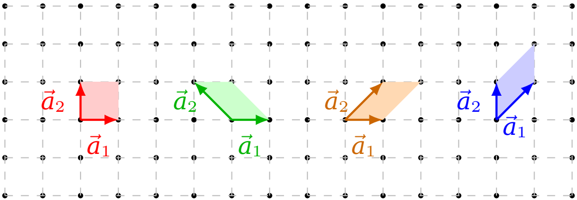
Свойства решётки Браве

1. Решётка — бесконечна.
Согласно определению, решётка Браве бесконечна и не имеет границ, потому что точки на границе не эквивалентны остальным точкам решётки.



бесконечная решётка

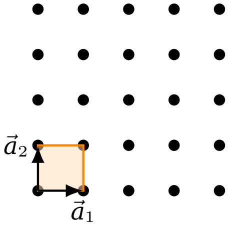
2. Базисные векторы не уникальны.
Существует множество эквивалентных способов выбора базисных векторов и элементарной ячейки.



Двумерные решётки Браве: 5 типов

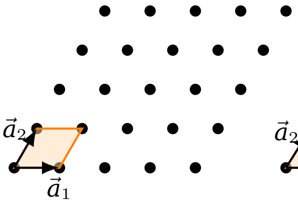
square

$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, $\varphi = 90^\circ$



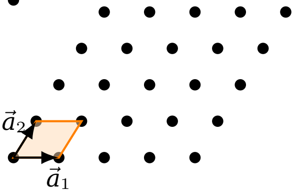
hexagonal

$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, $\varphi = 60^\circ$



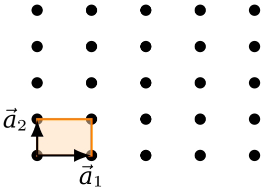
oblique

$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$, $\varphi \neq 90^\circ$



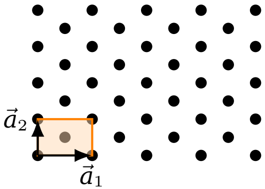
rectangular primitive

$|veca_1| \neq |\vec{a}_2|$, $\varphi = 90^\circ$

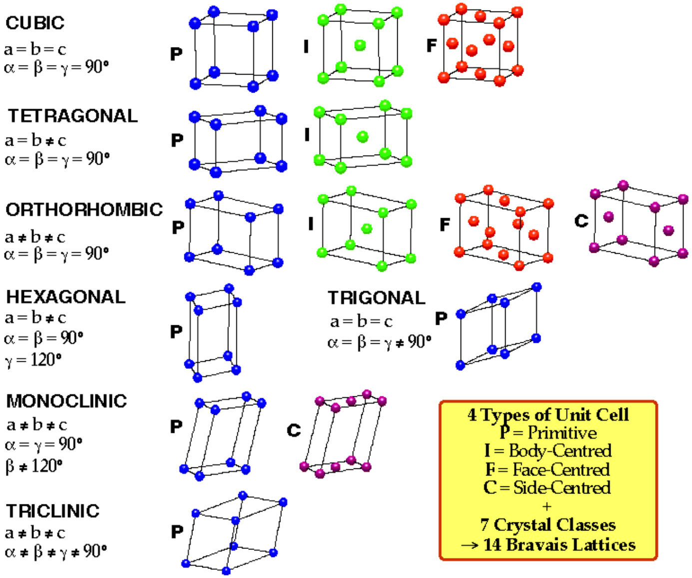


rectangular centered

$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$, $\varphi = 90^\circ$



Трехмерные решётки Браве: 14 типов



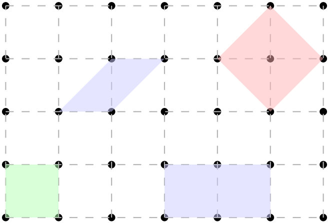
Содержание

Элементарная ячейка (Unit Cell)

Элементарная ячейка — периодически повторяющаяся ячейка в решётке Браве.

- ✓ Заполняет всё пространство **без перекрытий и без пустот** при параллельном переносе по подмножеству векторов решётки.

✎ Элементарная ячейка не является единственной!
Ниже показаны разные допустимые элементарные ячейки:



Хотя определение не требует фиксированной формы, **в практике обычно используют параллелограмм (в 2D) или параллелепипед (в 3D)**.

Примитивная ячейка (Primitive Cell)

Примитивная ячейка — это **наименьшая периодически повторяющаяся ячейка** в решётке Браве. Она должна удовлетворять двум условиям:

- ✓ При переносе по **всем векторам решётки** она заполняет всё пространство **без перекрытий и без пустот**.
- ✓ Каждая примитивная ячейка должна **содержать ровно одну решётчатую точку**.

- ✎ **Параллелограмм (2D) или параллелепипед (3D)**, образованный базисными векторами, очевидно, является примитивной ячейкой.
- ✎ Все примитивные ячейки в одной решётке имеют **одинаковый объём**.

★ Пусть в решётке N точек, а объём одной примитивной ячейки равен v. Тогда, заполняя всё пространство, имеем:

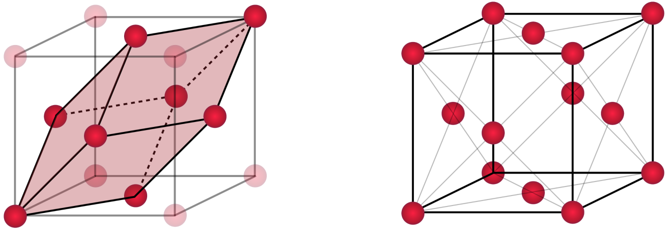
$$Nv = V \quad \Rightarrow \quad v = \frac{V}{N}$$

Обычная ячейка (Conventional Cell)

Обычная ячейка (или центрированная ячейка) — это **особый вид элементарной ячейки**.

- ✓ В кристаллографии она наиболее полно отражает **симметрию кристаллической структуры**;
- ✓ Применяется по соглашению для обозначения типа решётки;
- ✓ Может содержать **несколько узлов (решётчатых точек)**.

Пример: кремний (Silicon)



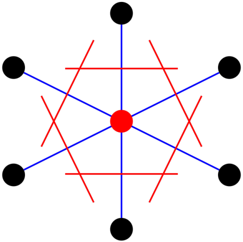
Слева: примитивная ячейка. Справа: центрированная ячейка.

Содержание

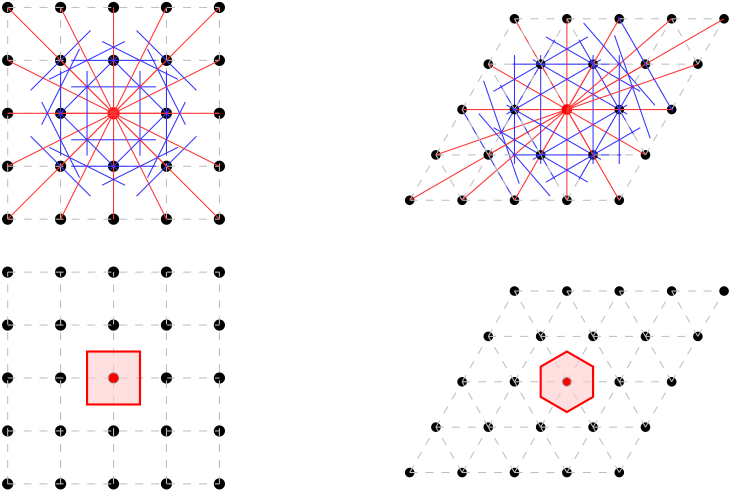
Ячейка Вигнера–Зейтца (Wigner–Seitz Cell)

- Ячейка Вигнера–Зейтца — это **примитивная ячейка**, обладающая **полной симметрией** решётки Браве.
- В обратном пространстве Wigner–Seitz ячейка называется **первой зоной Бриллюэна** (first Brillouin Zone).

Для построения выберите один узел (обозначим его Γ), соедините его с ближайшими соседями и постройте перпендикуляры. Образованный многоугольник и есть Wigner–Seitz ячейка.

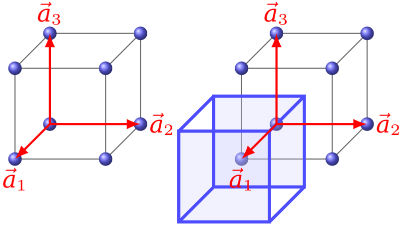


Ячейка Вигнера–Зейтца двумерной решётки



Содержание

Простая кубическая решётка (Simple Cubic, SC)



$$A_p = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$

$$= a \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

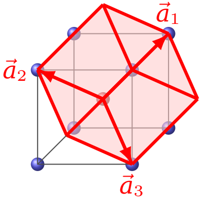
- ★ Обычная (конвенциональная) ячейка здесь совпадает с *примитивной*.
- ★ Ячейка Вигнера–Зейтца для SC-решётки — тот же куб.

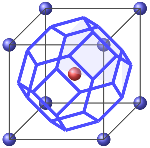
✎ Объём примитивной ячейки:

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \det A_p = a^3.$$

Типичные кристаллы: Po, CsCl и др.

Объемно-центрированная кубическая решётка (ОЦК) (Body-centered Cubic, BCC)





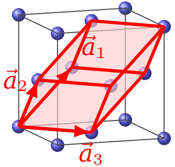
$$A_p = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} = \frac{a}{2} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

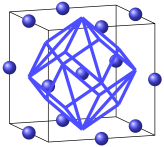
- ★ **Ячейка Вигнера–Зейтца** представляет собой 14-гранник: 8 граней — правильные шестиугольники, 6 граней — квадраты; длина каждой рёбра равна $\sqrt{2}\,a/4$.
- ✎ Объём примитивной ячейки:

$$\Omega = \det A_p = \frac{a^3}{2}$$

Типичные кристаллы с BCC-структурой: цезий (Cs), натрий (Na), калий (K), вольфрам (W) и др.

Гранецентрированная кубическая решётка (ГЦК) (Face-centered Cubic, FCC)





$$A_p = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} = \frac{a}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

- ★ **Ячейка Вигнера–Зейтца** — правильный ромбододекаэдр. Каждая грань — ромб с рёбрами длиной $a/\sqrt{6}$ и углами 60°.
- ✎ Объём примитивной ячейки:

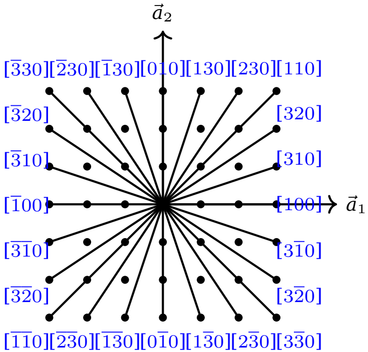
$$\Omega = \det A_p = \frac{a^3}{4}$$

Типичные кристаллы: алюминий, медь, золото, серебро, никель, NaCl, алмаз, кремний, ZnO, и др.

Содержание

Кристаллографическое направление

★ Свойства кристаллов могут изменяться в зависимости от направления. Это явление называется *анизотропией*. Например, твёрдость или теплопроводность могут быть разными вдоль различных направлений.



Кристаллографическое направление — это направление прямой, проходящей минимум через два узла решётки.

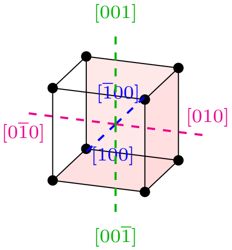
Пусть два соседних узла соединены вектором:

$$\Delta\mathbf{R} = l_1\,\mathbf{a}_1 + l_2\,\mathbf{a}_2 + l_3\,\mathbf{a}_3 \qquad (*)$$

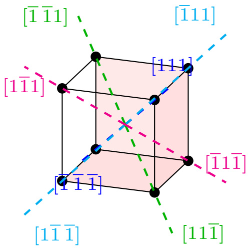
Тогда соответствующее кристаллографическое направление обозначается как $[\,l_1\ l_2\ l_3\,]$.

Кристаллографическое направление

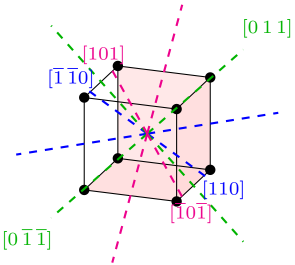
- ★ Обозначение направлений зависит от выбора базиса. Обычно используется базис обычной элементарной ячейки.
- ★ Если $l_i < 0$, пишем с надчёркиванием: например, $[-1\,1\,0] \to [\bar{1}10]$.
- ★ Эквивалентные направления обозначаются как $\langle l_1\, l_2\, l_3 \rangle$.
- ★ Например: $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$, $[0\bar{1}0]$, $[001]$, $[00\bar{1}] \to \langle 100 \rangle$.



$\langle 100 \rangle$



$\langle 110 \rangle$



$\langle 111 \rangle$

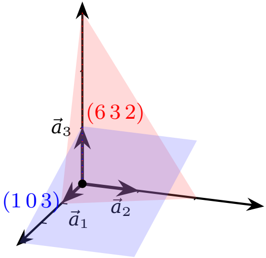
Плоскости в кристалле и индексы Миллера

Все узлы кристаллической решётки можно упорядочить в бесконечную серию **взаимно параллельных и равноотстоящих плоскостей**; такие плоскости называют *кристаллографическими плоскостями* (crystal planes).

Определение индексов Миллера (Miller indices) плоскости (hkl):

1. В наборе параллельных плоскостей выбираем одну и измеряем её отрезки на осях $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Пусть получены x_1, x_2, x_3; на рисунке красная плоскость даёт $(x_1, x_2, x_3) = (1, 2, 3)$, синяя — $(3, \infty, 1)$.
2. Записываем обратные величины:

$$\frac{1}{(1,2,3)} = (1, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{3}), \qquad \frac{1}{(3,\infty,1)} = (\tfrac{1}{3}, 0, 1).$$



3. Умножаем дроби на наименьший общий знаменатель и получаем целые h, k, l; заключаем их в скобки — это и есть индексы плоскости:

$$(hkl) = (6\,3\,2), \qquad (hkl) = (1\,0\,3).$$

Содержание

Содержание

Обратная решетка

Обратная решётка — это математическая конструкция, соответствующая прямой кристаллической решётке, используемая для описания периодичности в волновом (k) пространстве.

Векторы обратной решётки удовлетворяют условию:

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n, \quad n \in \mathbb{Z},$$

где $\vec{R}$ — произвольный вектор прямой решётки.

Следовательно, обратный вектор решётки можно записать как:

$$\vec{G}_L = L_1\vec{b}_1 + L_2\vec{b}_2 + L_3\vec{b}_3 \qquad (**)$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

➠ Согласно уравнению (**), обратная решётка — это решётка Браве в обратном пространстве, построенная на базисе $\vec{b}_i$.

Базисные векторы обратной решётки

Пусть $\vec{a}_i$ и $\vec{b}_i$ — базисные векторы прямой и обратной решётки, тогда:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \qquad (***)$$

В трёхмерном случае:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{\Omega} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} = \frac{2\pi}{\Omega} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} = \frac{2\pi}{\Omega} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$$

где Ω — объём элементарной ячейки прямой решётки:

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)$$

Базисные векторы обратной решётки

Запишем базисные векторы прямой и обратной решётки в виде матриц:

$$A = \begin{bmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \\ \vec{b}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix}$$

Согласно определению (***), получаем:

$$A \cdot B^T = 2\pi \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \Rightarrow B = 2\pi \left(A^{-1}\right)^T, \quad A = 2\pi \left(B^{-1}\right)^T$$

То есть, матрицы базисных векторов прямой и обратной решёток являются **взаимно обратными транспонированными** с множителем 2π.

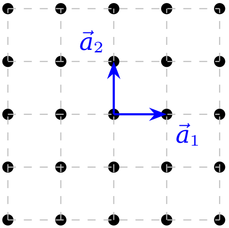
✓ Объёмы элементарных ячеек прямой и обратной решёток:

$$\Omega = \det A, \quad \Omega^* = \det B \quad \Rightarrow \quad \Omega \cdot \Omega^* = (2\pi)^3$$

Чем больше объём прямой ячейки, тем меньше объём обратной ячейки!

Двумерная квадратная решётка

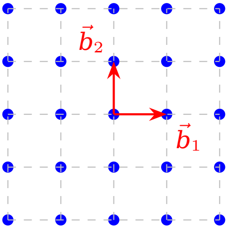
Прямая решётка



$$A = a \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\Longleftrightarrow$$

Обратная решётка

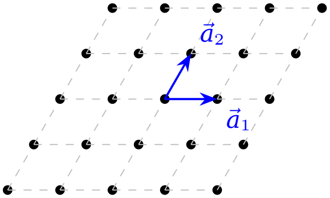


$$B = \frac{2\pi}{a} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

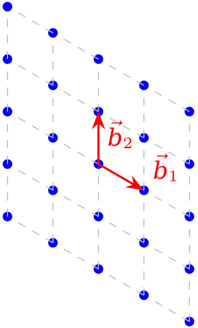
Двумерная гексагональная решётка

Прямая решётка

Обратная решётка



$\Longleftrightarrow$

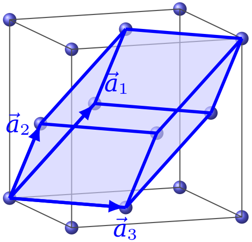


$$A = a\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}$$

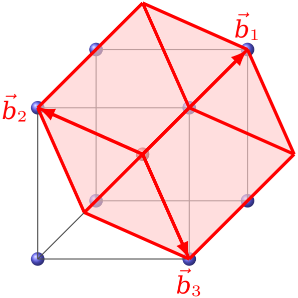
$$B = \frac{2\pi}{a}\begin{bmatrix} 1 & -\frac{\sqrt{3}}{3} \\ 0 & \frac{2\sqrt{3}}{3} \end{bmatrix}$$

Гранецентрированная кубическая решётка

Прямая решётка



Обратная решётка



$$A = a\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \iff B = \frac{2\pi}{a}\begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

➠ Обратная решётка для ГЦК структуры представляет собой ОЦК решётку — и наоборот.

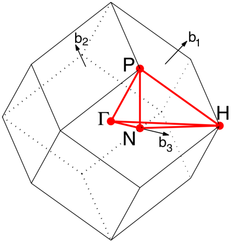
Содержание

Зона Бриллюэна (Brillouin Zone, BZ)

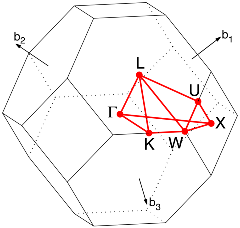
☆ Wigner–Seitz ячейка обратной решётки называется **первой зоной Бриллюэна** (First Brillouin Zone, FBZ).

Обратная решётка для BCC-структуры — это решётка FCC. Следовательно, **FBZ для прямой решётки BCC совпадает с Wigner–Seitz ячейкой FCC.**
И наоборот: **FBZ для FCC совпадает с Wigner–Seitz ячейкой BCC.**

FBZ для BCC

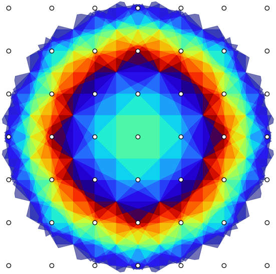


FBZ для FCC

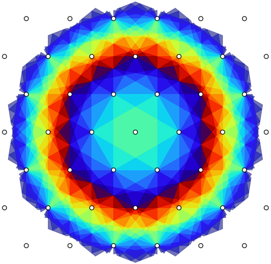


Зоны Бриллюэна высокого порядка

Зона Бриллюэна n-го порядка — это область, состоящая из всех точек, до которых от начала координат можно добраться, пересекая ровно $n - 1$ плоскостей Брэгга (перпендикулярных серединам между началом и узлами решётки).



Квадратная решётка



Гексагональная решётка

➢ Все зоны Бриллюэна имеют одинаковый объём.