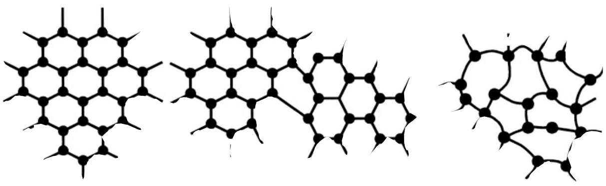
Cenni di cristallografia

Cristalli

Cristallo o solido cristallino:
ordine a lungo raggio (su distanze macroscopiche).

Solidi disordinati su lungo raggio, ma ordinati a corto raggio (distanze interatomiche): amorfi.

Monocristallo: solido composto da un unico cristallo.
Policristallo: solido composto da numerosi *grani* cristallini.

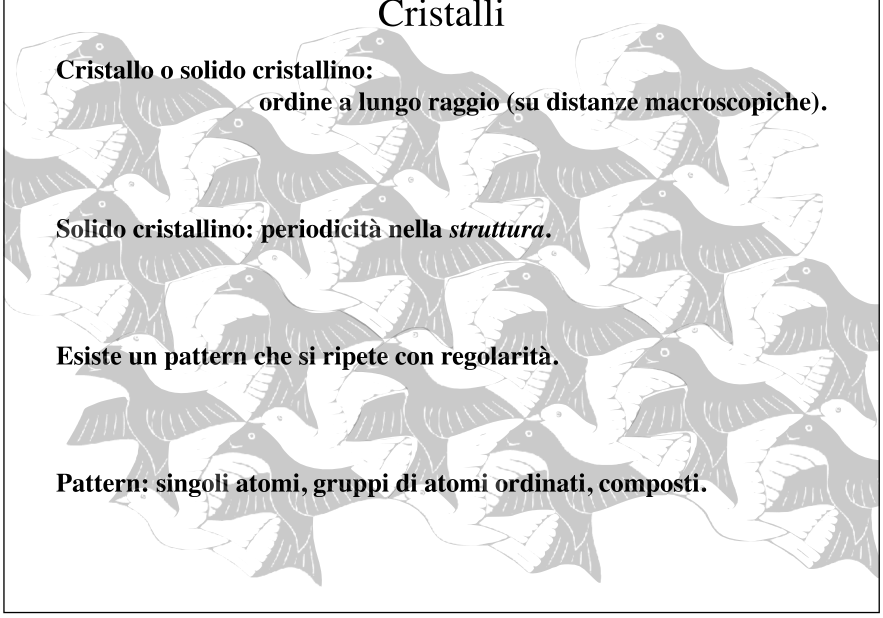


(a) (b) (c)

Fig. 1.4. Arrangement of atoms: (a) a single-crystalline, (b) a polycrystalline, and (c) an amorphous material.

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

Cristalli



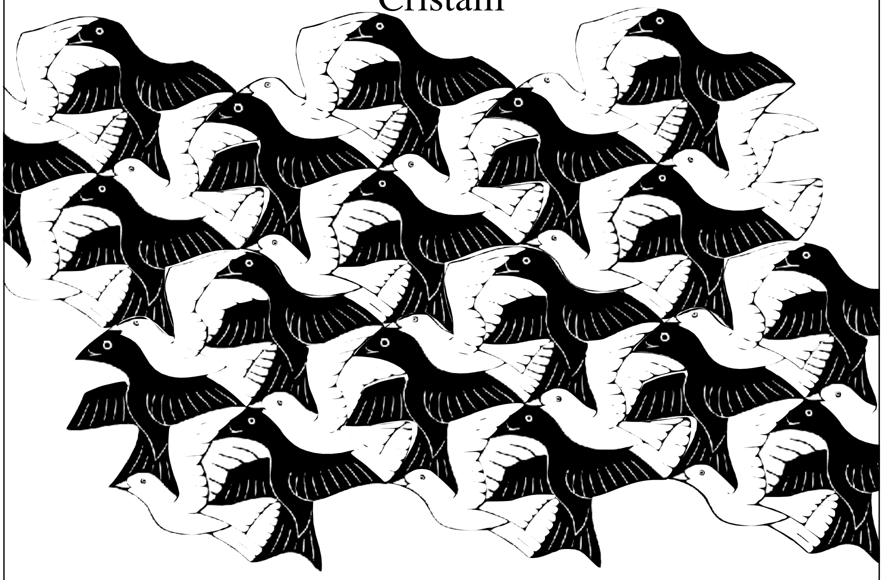
Cristallo o solido cristallino:
ordine a lungo raggio (su distanze macroscopiche).

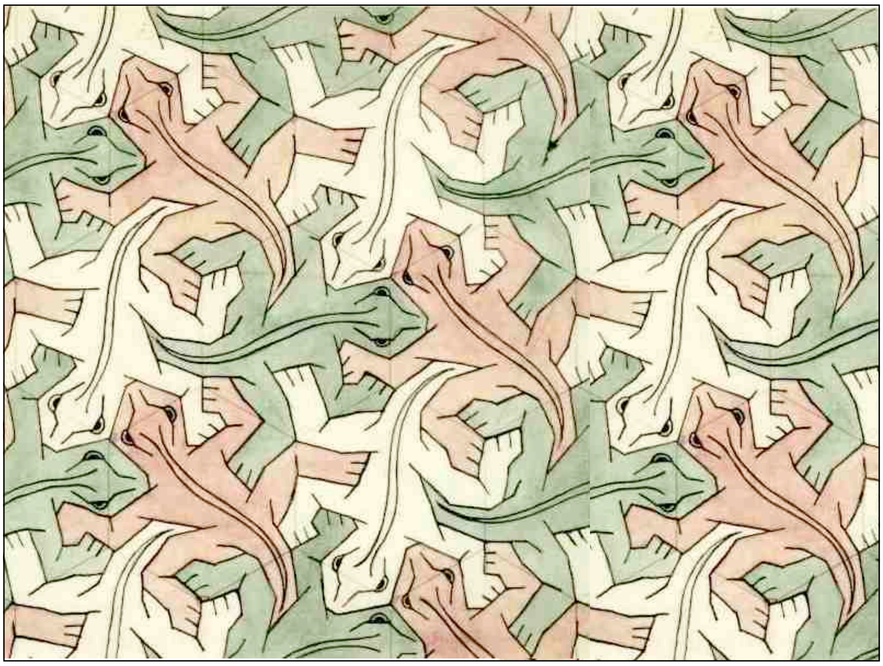
Solido cristallino: periodicità nella *struttura*.

Esiste un pattern che si ripete con regolarità.

Pattern: singoli atomi, gruppi di atomi ordinati, composti.

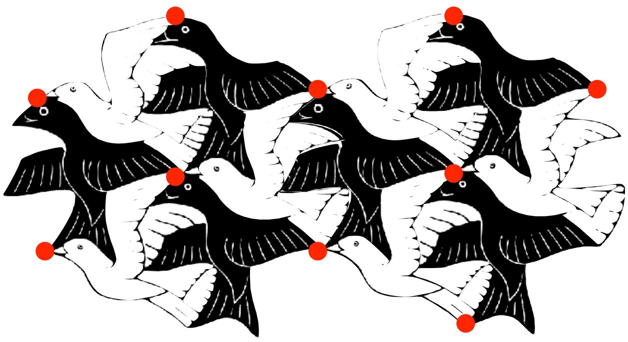
Cristalli





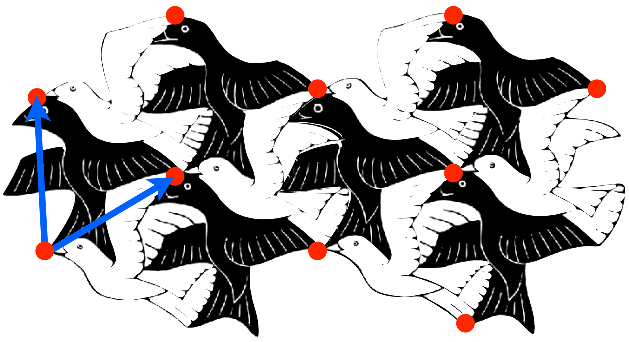
Reticolo cristallino

Reticolo: ente matematico. Sistemazione periodica di punti nello spazio.
Ogni *punto* del *reticolo* ha identico *intorno*.



Reticolo cristallino

Reticolo: invarianza traslazionale discreta.
È rappresentabile mediante **vettori di traslazione**.



Reticolo cristallino

Reticolo: invarianza traslazionale discreta.
È rappresentabile mediante **vettori di traslazione**.
Scegliendo uno dei *punti del reticolo* come origine, ogni altro punto del reticolo è identificabile mediante:

$$\overrightarrow{R} = n_1 \overrightarrow{a} + n_2 \overrightarrow{b} + n_3 \overrightarrow{c}$$

con $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ interi

e i vettori **a**, **b**, **c** sono i vettori di traslazione.

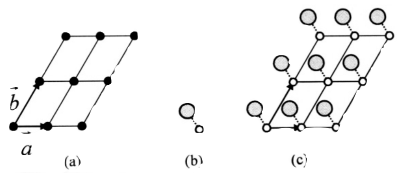


Fig. 1.5. Example of (a) two-dimensional lattice, (b) pattern, and (c) two-dimensional crystal illustrating a pattern associated with each lattice point.

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

Sistemi cristallini

Tutti i reticoli esistenti in 3D possono essere raggruppati in sette sistemi in base a: lunghezze degli assi a, b, c, angoli α, β, γ.

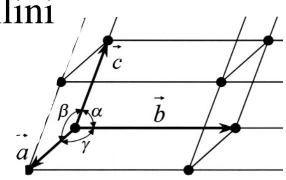
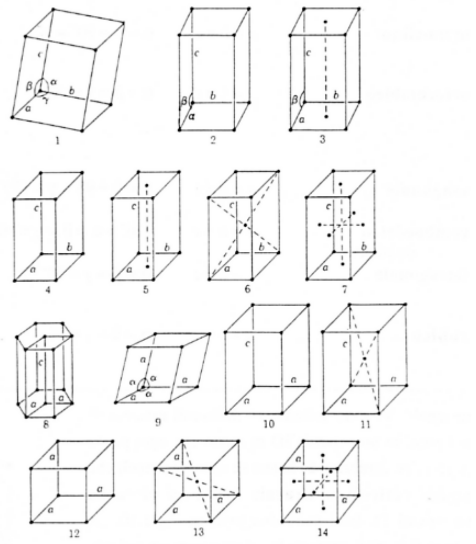


Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

	lunghezze degli assi	*angoli fra gli assi*
Cubico	a = b = c	α = β = γ = 90°
Tetragonale	a = b ≠ c	α = β = γ = 90°
Ortorombico	a ≠ b ≠ c	α = β = γ = 90°
Trigonale o romboedrico	a = b = c	α = β = γ ≠ 90°
Esagonale	a = b ≠ c	α = β = 90, γ = 120°
Monoclino	a ≠ b ≠ c	α = γ = 90° ≠ β
Triclino	a ≠ b ≠ c	α ≠ β ≠ γ ≠ 90°

Reticoli di Bravais

I diversi reticoli esistenti, rappresentati dai sette gruppi menzionati, corrispondono a quattordici reticoli specifici, detti *reticoli di Bravais*: esistono solo 14 differenti maniere di disporre i punti in uno spazio (3D) in modo che ogni punto abbia un intorno identico.

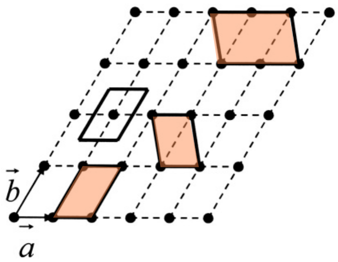


I quattordici reticoli di Bravais (1) triclino semplice; (2) monoclino semplice; (3) monoclino a base centrata; (4) ortorombico semplice; (5) ortorombico a base centrata; (6) ortorombico a corpo centrato; (7) ortorombico a facce centrate; (8) esagonale; (9) romboedrico; (10) tetragonale semplice; (11) tetragonale a corpo centrato; (12) cubico semplice; (13) cubico a corpo centrato; (14) cubico a facce centrate.

Cella unitaria

Reticolo: sistemazione periodica di celle identiche, che riempiono l'intero spazio senza lasciare vuoti. Una cella siffatta è detta *cella unitaria*.
La scelta della cella unitaria *non è univoca*, e diverse scelte dalla cella unitaria possono fornire celle di volume differente.

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002



Possibili scelte per la cella unitaria in un reticolo 2D.

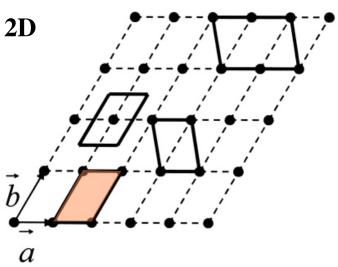
Una cella unitaria può contenere più punti reticolari.
Spesso si considerano celle unitarie cubiche per praticità.

Cella primitiva

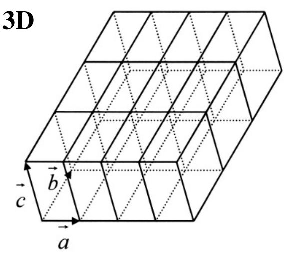
La cella unitaria con volume minimo è detta *cella primitiva*.
Ogni punto del reticolo è rappresentabile da un vettore $\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$
I vettori **a**, **b**, **c** che definiscono la cella sono detti vettori di base del reticolo.

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

2D



3D



La scelta della cella primitiva non è unica, ma ogni scelta conduce a celle primitive di stesso volume (minimo): $V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})|$
Il numero di celle primitive in un cristallo (N) è indipendente dalla scelta della cella primitiva, e pari al numero di atomi di uno specifico tipo.
Il volume V della cella primitiva vale: V = volume del cristallo / N.

Cella di Wigner-Seitz

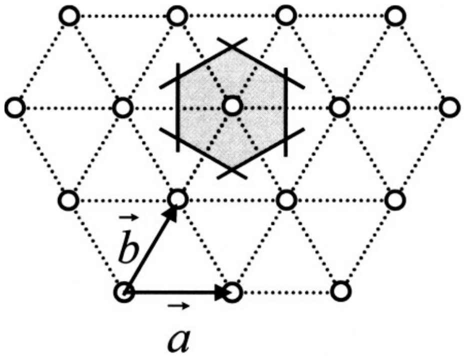
La cella di Wigner Seitz ha la simmetria del reticolo. Essa viene ottenuta:

1– tracciando le linee fra un punto di un reticolo di Bravais e tutti i vicini;

2– tracciando i piani perpendicolari a dette linee passanti per il punto mediano di ciascuna linea;

3– selezionando il poliedro più piccolo ottenuto dall'intersezione di questi piani, contenente il punto dato.

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002



Esempio di cella di Wigner-Seitz in 2D

Enrico Silva - diritti riservati - Non è permessa, fra l'altro, l'inclusione anche parziale in altre opere senza il consenso scritto dell'autore

Indici di Miller

Problema: identificare i piani in un cristallo.
Si usano gli *indici di Miller* (hkl).

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

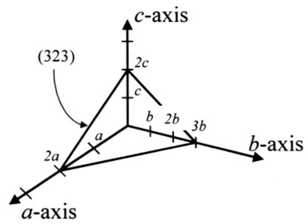


Fig. 1.23. Example of plane which passes through lattice points. Its Miller indices are (hkl)=(323) and are used to identify this plane in the crystal. These indices are obtained as follows: note where the plane intersects the coordinate axes, it is either an integer multiple or an irreducible fraction of the axis unit length; invert the intercept values; using the appropriate multiplier, convert these inverted values into integer numbers; enclose the integer numbers in parenthesis.

Esempio: il piano considerato intercetta gli assi in $2a, 3b, 2c$. Si forma il rapporto degli inversi dei coefficienti di a, b, c, e si esprime come rapporto fra [i più piccoli] interi:

$$\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{2} = 3 : 2 : 3$$

Gli indici di Miller per il piano sono allora: (hkl) = (323).
Se il piano interseca l'origine (0), si considera un piano equivalente ottenuto per traslazione.
Indici negativi sono indicati con una barra soprasegnata: $(h\bar{k}l)$

Enrico Silva - diritti riservati - Non è permessa, fra l'altro, l'inclusione anche parziale in altre opere senza il consenso scritto dell'autore

Indici di Miller (2)

Problema: identificare le direzioni in un cristallo.
Si usano gli *indici di Miller* [uvw].

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

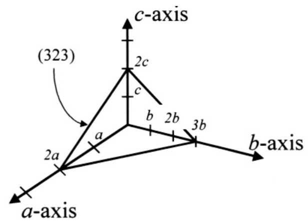


Fig. 1.23. Example of plane which passes through lattice points. Its Miller indices are (hkl)=(323) and are used to identify this plane in the crystal. These indices are obtained as follows: note where the plane intersects the coordinate axes, it is either an integer multiple or an irreducible fraction of the axis unit length; invert the intercept values; using the appropriate multiplier, convert these inverted values into integer numbers; enclose the integer numbers in parenthesis.

Una linea retta che passi per l'origine è data dalla notazione [*uvw*], dove *u*, *v*, *w* sono i più piccoli interi per cui *u*:*v*:*w* è pari al rapporto delle lunghezze delle componenti (in unità di a, b, c) della linea retta.

Indici negativi sono indicati con una barra soprasegnata:

$$[\bar{u}vw]$$

Esempio: l'asse **a** ha indici [100],
la retta –**a** ha indici $[\bar{1}00]$

Fattore di riempimento

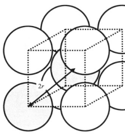
È la massima frazione del volume disponibile [in una cella unitaria] che può essere riempito con sfere rigide impenetrabili.

Esempio 1: reticolo cubico semplice.
Distanza fra due atomi *primi vicini*: a.
Massimo raggio delle sfere (=atomi): $a/2$.

$$\frac{volume\ della\ sfera}{volume\ della\ cella} = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \simeq 0.52$$

Esempio 2: reticolo cubico a corpo centrato.
Distanza fra due atomi *primi vicini* (uno sull'angolo e uno al centro del cubo): $\sqrt{3}a/2$.
Massima distanza fra i centri delle sfere (=atomi): $2r=\sqrt{3}a/2$.
Due atomi per cella.

$$\frac{volume\ della\ sfera}{volume\ della\ cella} = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \simeq 0.68$$



Esempio 3: reticolo cubico a facce centrate.
Distanza fra due atomi uno sull'angolo e uno nel centro della faccia: $\sqrt{2}a/2$.
Massima distanza fra i centri delle sfere (=atomi): $2r=\sqrt{2}a/2$.
Quattro atomi per cella.

$$\frac{volume\ della\ sfera}{volume\ della\ cella} = 4 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.7405$$

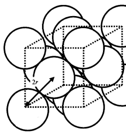
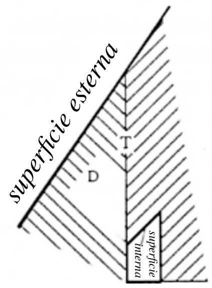


Figure da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

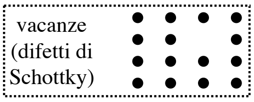
Difetti (cenni)

Difetti estesi:

dislocazioni (D)
geminazioni (T)



Difetti puntiformi:

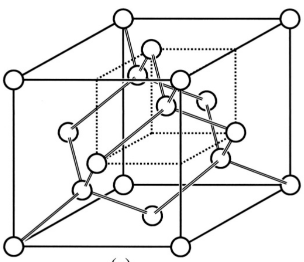


- Difetti stechiometrici.
- Impurezze (atomi estranei, sostituzionali o interstiziali)
- indotti termicamente (vibrazioni reticolari)

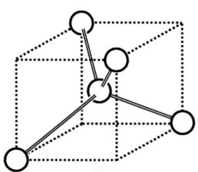
...

Diamante

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002



(a)



(b)

Fig. 1.28. (a) Diamond lattice. The Bravais lattice is face-centered cubic with a basis consisting of two identical atoms displaced from each other by a quarter of the cubic body diagonal. The atoms are connected by covalent bonds. The cube outlined by the dashed lines shows one tetrahedral unit. (b) Tetrahedral unit of the diamond lattice.

Diamante

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

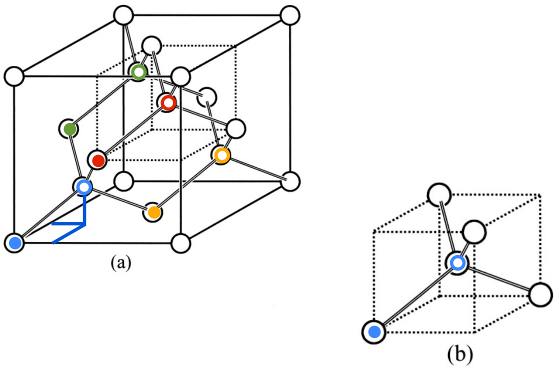


Fig. 1.28. (a) Diamond lattice. The Bravais lattice is face-centered cubic with a basis consisting of two identical atoms displaced from each other by a quarter of the cubic body diagonal. The atoms are connected by covalent bonds. The cube outlined by the dashed lines shows one tetrahedral unit. (b) Tetrahedral unit of the diamond lattice.

Zincoblenda

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

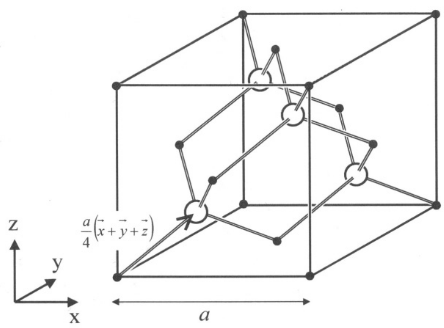


Fig. 1.29. Cubic unit cell for the zinc blende structure. The Bravais lattice is face-centered cubic with a basis of two different atoms represented by the open and solid spheres, and separated by a quarter of the cubic body diagonal. The crystal does not appear the same when viewed along a body diagonal from one direction or the other.

NaCl

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

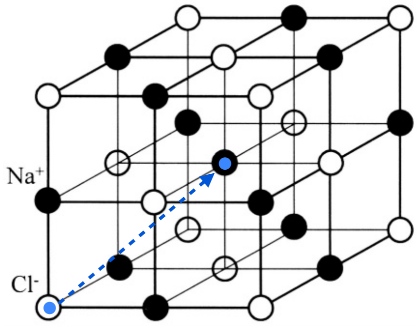


Fig. 1.30. Sodium chloride crystal. The Bravais lattice is face-centered cubic with a basis of two ions: one Cl^- ion at (0,0,0) and one Na^+ ion at (½,½,½), separated by one half of the cubic body diagonal. The figure shows one cubic unit cell.

CsCl

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

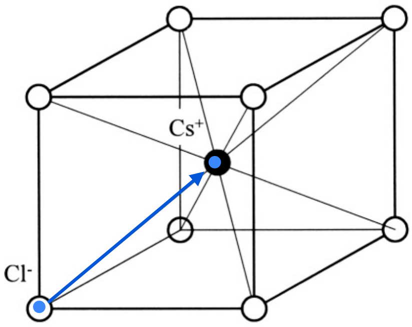


Fig. 1.31. The cesium chloride crystal structure. The Bravais lattice is simple cubic with a basis of two ions: one Cl^- ion at (0,0,0) and one Cs^+ ion at (½,½,½), separated by one half the cubic body diagonal.

Esagonale compatto

Figura da M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer, 2002

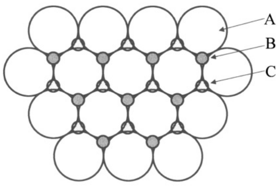


Fig. 1.32. The closed-packed array of spheres. Note the three different possible positions, A, B, and C for the successive layers. The most space efficient way to arrange identical spheres or atoms in a plane is to first place each sphere in contact with six others in that plane (positions A). The most stable way to stack a second layer of such spheres is by placing each one of them in contact with three spheres of the bottom layer (positions B). The third stable layer can then either be such that the spheres occupy positions above A or C.

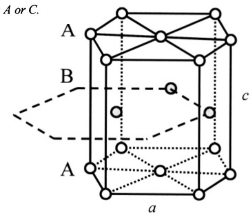


Fig. 1.33. The hexagonal close-packed (hcp) structure. This Bravais lattice of this structure is hexagonal, with a basis of two identical atoms. It is constructed by stacking layers in the ABABAB... sequence. The lattice parameters a and c are indicated.

Reticolo reciproco.

Reticolo reciproco

Sistema reticolare: periodico
—> ogni grandezza fisica misurabile sarà periodica con stesso periodo.

Ogni grandezza periodica può essere espressa in serie di Fourier:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} P(\vec{K}) \exp(i\vec{K}\vec{r})$$

Dove $\vec{K}$ è un vettore di somma tridimensionale, e ha dimensioni $[l]^{-1}$.
La medesima grandezza fisica deve essere invariante per una traslazione di un vettore di reticolo $\vec{R}$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} P(\vec{K}) \exp(i\vec{K}.\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} P(\vec{K}) \exp\left[i\vec{K}.(\vec{r}+\vec{R})\right] = \rho(\vec{r}+\vec{R})$$

$$\longrightarrow \quad e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \longrightarrow \quad \vec{K}\cdot\vec{R} = 2\pi m \qquad \text{con } m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Reticolo reciproco

$$\vec{K}\cdot\vec{R} = 2\pi m \qquad \text{con } m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

$$\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

$$\vec{K}\cdot\vec{R} = n_1\vec{K}\cdot\vec{a} + n_2\vec{K}\cdot\vec{b} + n_3\vec{K}\cdot\vec{c} = 2\pi m$$

e questo richiede (se m è qualunque) che ciascuno dei tre termini nella somma sia un intero:

$$\begin{cases} \vec{K}.\vec{a} = 2\pi h_1 \\ \vec{K}.\vec{b} = 2\pi h_2 \text{ with } h_{1,2,3} = 0;\pm1;\pm2,\ldots \\ \vec{K}.\vec{c} = 2\pi h_3 \end{cases}$$

Si definisca un reticolo, detto reticolo reciproco, attraverso una base composta da vettori **A**, **B**, **C** t.c.

$$\vec{K} = h_1\vec{A} + h_2\vec{B} + h_3\vec{C}$$

Allora:

$$\begin{cases} \vec{K}.\vec{a} = 2\pi h_1 \\ \vec{K}.\vec{b} = 2\pi h_2 \\ \vec{K}.\vec{c} = 2\pi h_3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (\vec{A}.\vec{a})h_1 + (\vec{B}.\vec{a})h_2 + (\vec{C}.\vec{a})h_3 = 2\pi h_1 \\ (\vec{A}.\vec{b})h_1 + (\vec{B}.\vec{b})h_2 + (\vec{C}.\vec{b})h_3 = 2\pi h_2 \\ (\vec{A}.\vec{c})h_1 + (\vec{B}.\vec{c})h_2 + (\vec{C}.\vec{c})h_3 = 2\pi h_3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \vec{A}.\vec{a} = \vec{B}.\vec{b} = \vec{C}.\vec{c} = 2\pi \\ \textit{and} \\ \vec{A}.\vec{b} = \vec{A}.\vec{c} = 0 \\ \vec{B}.\vec{a} = \vec{B}.\vec{c} = 0 \\ \vec{C}.\vec{b} = \vec{C}.\vec{a} = 0 \end{cases}$$

Reticolo reciproco

$$\vec{K} = h_1\vec{A} + h_2\vec{B} + h_3\vec{C} \qquad \text{con } h_i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \quad \text{e} \quad \begin{cases} \vec{A}.\vec{a} = \vec{B}.\vec{b} = \vec{C}.\vec{c} = 2\pi \\ \textit{and} \\ \vec{A}.\vec{b} = \vec{A}.\vec{c} = 0 \\ \vec{B}.\vec{a} = \vec{B}.\vec{c} = 0 \\ \vec{C}.\vec{b} = \vec{C}.\vec{a} = 0 \end{cases}$$

Si può allora costruire il reticolo reciproco (**A B C**) a partire dal reticolo diretto (**a b c**):

$$\begin{cases} \vec{A} = 2\pi \dfrac{\vec{b}\times\vec{c}}{\vec{a}.(\vec{b}\times\vec{c})} \\ \vec{B} = 2\pi \dfrac{\vec{c}\times\vec{a}}{\vec{a}.(\vec{b}\times\vec{c})} \\ \vec{C} = 2\pi \dfrac{\vec{a}\times\vec{b}}{\vec{a}.(\vec{b}\times\vec{c})} \end{cases}$$

Si dimostra che il volume della cella nello spazio reciproco vale:

$$\vec{A}.(\vec{B}\times\vec{C}) = \frac{8\pi^3}{\vec{a}.(\vec{b}\times\vec{c})}$$

Reticolo reciproco

$\vec{K} = h_1\vec{A} + h_2\vec{B} + h_3\vec{C}$ con $h_i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ e

$$\begin{cases} \vec{A} = 2\pi \dfrac{\vec{b}\times\vec{c}}{\vec{a}.(\vec{b}\times\vec{c})} \\ \vec{B} = 2\pi \dfrac{\vec{c}\times\vec{a}}{\vec{a}.(\vec{b}\times\vec{c})} \\ \vec{C} = 2\pi \dfrac{\vec{a}\times\vec{b}}{\vec{a}.(\vec{b}\times\vec{c})} \end{cases}$$

Si vede immediatamente che, limitatamente ai reticoli (diretti) con celle parallepipede (ortorombico, tetragonale, cubico), il vettori di reticolo reciproco sono paralleli ai rispettivi vettori di reticolo diretto: **a** // **A**, etc.

Si ha direttamente la proprietà:
$$\vec{a}\cdot\vec{A} = 2\pi \qquad \vec{b}\cdot\vec{B} = 2\pi \qquad \vec{c}\cdot\vec{C} = 2\pi$$

Si dimostra che, se d è la distanza interpiano del set di piani paralleli corrispondenti agli indici di $\vec{K}$, e $\hat{n}$ è il versore ortogonale a detti piani, si ha: $\vec{K} = \frac{2\pi}{d}\hat{n}$

ovvero più esplicitamente: $$\vec{K}_{h_1,h_2,h_3} = \frac{2\pi}{d_{h_1,h_2,h_3}}\hat{n}$$

Zone di Brillouin

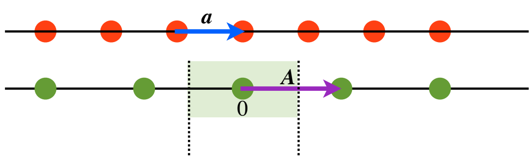
Definizione. Zona di Brillouin: cella primitiva di Wigner-Seitz nel reticolo reciproco

Definizione. Prima zona di Brillouin: volume più piccolo racchiuso dai piani bisettori perpendicolari dei vettori di reticolo reciproco tracciati dall'origine.

Esempio 1D:

reticolo cristallino

reticolo reciproco



$K = -\frac{\pi}{a}$ $\quad K = \frac{\pi}{a}$

Prima zona di Brillouin.

Zone di Brillouin: reticolo quadrato 2D

Figure 9.7
Illustration of the definition of the Brillouin zones for a two-dimensional square Bravais lattice. The reciprocal lattice is also a square lattice of side b. The figure shows all Bragg planes (lines, in two dimensions) that lie within the square of side $2b$ centered on the origin. These Bragg planes divide that square into regions belonging to zones 1 to 6. (Only zones 1, 2, and 3 are entirely contained within the square, however.)

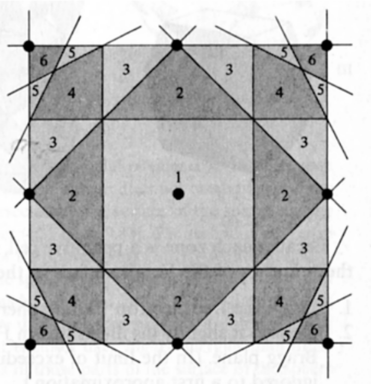


Figura da N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *"Solid State Physics"*, HRW International Editions.

Zone di Brillouin del reticolo reciproco (3D)

Cubico semplice

Il reciproco del cubico semplice è di nuovo un cubico semplice.

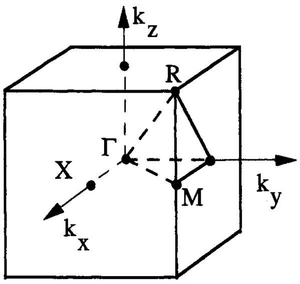


Figura da G. Grosso, G. Pastori Parravicini, *"Solid State Physics"*, Elsevier, 2000.

Fig. 17 Brillouin zone for the simple cubic lattice. Some high symmetry points are indicated: $\Gamma = 0$; $X = (2\pi/a)(1/2, 0, 0)$; $M = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 0)$; $R = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2)$.

Cubico a facce centrate

Il reciproco del cubico a facce centrate è un cubico a corpo centrato. Cerchiamone la Zona di Brillouin

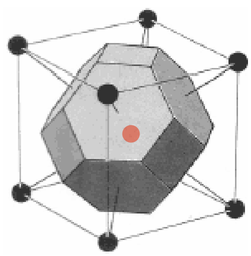


Figura da G. Grosso, G. Pastori Parravicini, *"Solid State Physics"*, Elsevier, 2000.

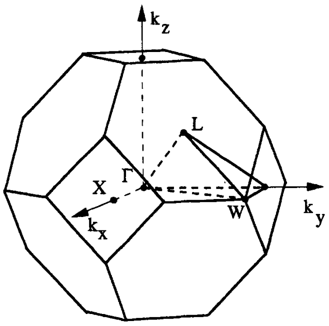
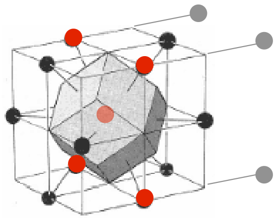


Fig. 18 Brillouin zone for the face-centered cubic lattice (truncated octahedron). Some high symmetry points are: $\Gamma = 0$; $X=(2\pi/a)(1,0,0)$; $L=(2\pi/a)(1/2,1/2,1/2)$; $W=(2\pi/a)(1/2,1,0)$.

Cubico a corpo centrato

Il reciproco del cubico a corpo centrato è un cubico a facce centrate.
Cerchiamone la Zona di Brillouin



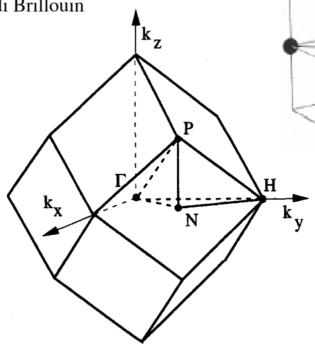


Figura da G. Grosso, G. Pastori Parravicini, *"Solid State Physics"*, Elsevier, 2000.

Fig. 19 Brillouin zone for the body-centered cubic lattice (rhombic dodecahedron). Some high symmetry points are also indicated: $\Gamma = 0$; $N = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 0)$; $P = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2)$; $H{=}(2\pi/a)(0, 1, 0)$.

Enrico Silva - diritti riservati - Non è permessa, fra l'altro, l'inclusione anche parziale in altre opere senza il consenso scritto dell'autore

Esagonale

Il reciproco del reticolo esagonale è di nuovo un reticolo esagonale.

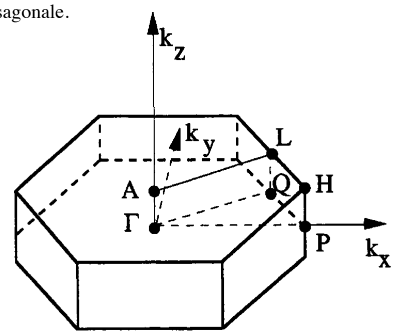


Figura da G. Grosso, G. Pastori Parravicini, *"Solid State Physics"*, Elsevier, 2000.

Fig. 20 Brillouin zone for the hexagonal Bravais lattice. Some high symmetry points are also indicated: $\Gamma = 0$; $P = (2\pi/a)(2/3, 0, 0)$; $Q = (\pi/a)(1, 1/\sqrt{3}, 0)$; $A = (\pi/c)(0, 0, 1)$.