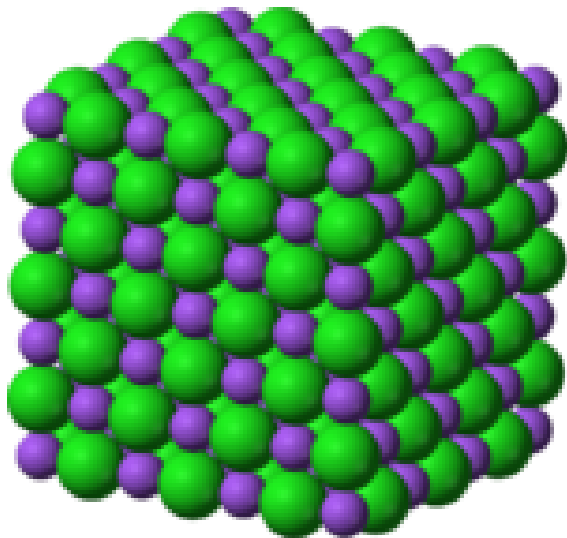


1. Kristallstruktur

Grunden för att förstå en stor mängd av material-egenskaper kommer från att förstå deras struktur på atomnivå.

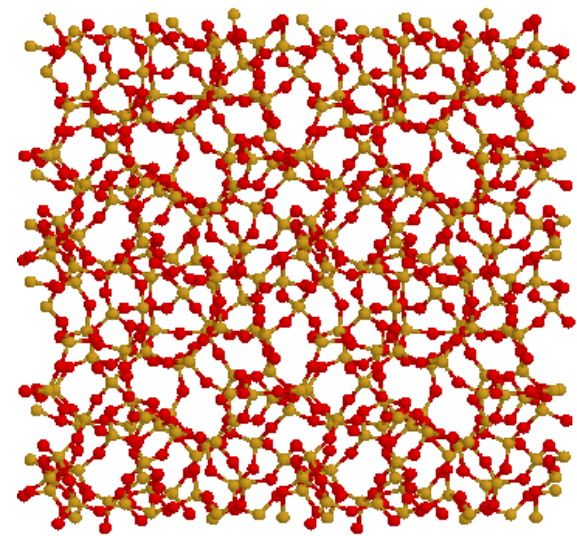
Strukturerna kan grovt uppdelas i två kategorier: amorfa och kristallina ämnen. Med amorfa ämnen menas ämnen där atomerna är inte ordnade på långa längdskalor (de närmaste grannarna för en atom kan fortfarande vara nästan alltid i samma geometriska ordning). Ämnen där atomerna är ordnade i något regelbundet mönster sägs ha en kristallstruktur.



Kristallin NaCl, atomstruktur



Makroskopisk NaCl



Amorft SiO₂

Klassificering av kristall-strukturen startar från att definiera ett gitter (eng. "lattice") i matematisk mening.

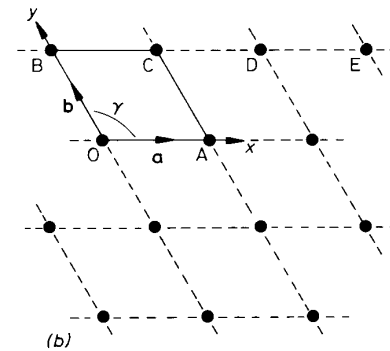
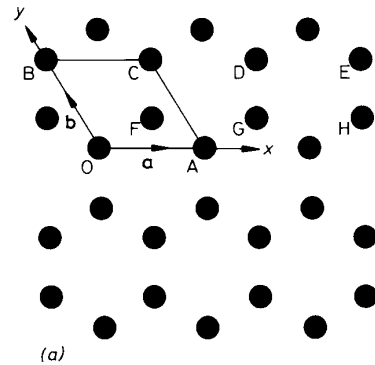
1.1. Matematiska gitter

Med ett gitter i matematisk mening menas en grupp med punkter i en rymd som har egenskapen att varje punkt har en identisk omgivning med varje annan punkt.

Ett annat sätt att säga samma sak är att tänk dig att du sitter på en av dessa punkter, och ser i olika riktningar från den. Det du ser i varje riktning bör se exakt lika ut som om du skulle sitta på vilken som helst av de andra punkterna och se i samma riktning.

Denna definition av ett gitter kallar också ett **Bravais-gitter**.

Av denna definition följer omedelbart att ett gitter alltid är **oändligt stort**: annars skulle omgivningen se helt olika ut om man skulle sitta på 'ytan' av gittret.



Ett mer matematiskt sätt att definiera ett Bravais-gitter i 3 dimensioner är följande:

Ett Bravais-gitter är en diskret mängd vektorer som alla inte ligger i samma plan, och har egenskapen att den är stängd under vektor-addition och subtraktion

Att en mängd i matematisk bemärkelse är stängd betyder att varje summa och skillnad av två vektorer i mängden är också en vektor i mängden, dvs. att om vektorerna \mathbf{R}_1 och \mathbf{R}_2 är vektorer i ett Bravais-gitter, är också

$$\mathbf{R}_3 = \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2$$

$$\mathbf{R}_4 = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$$

vektorer i gittret.

En alternativ, mera konkret definition för ett gitter är att säga att ett gitter (i 3D) är en oändlig mängd punkter vars läge kan beskrivas med en vektor \mathbf{R} , där

$$\mathbf{R} = i\mathbf{a} + j\mathbf{b} + k\mathbf{c}$$

där \mathbf{a} , \mathbf{b} och \mathbf{c} är godtyckliga konstanta vektorer och i , j och k är heltal.

Ur denna definition följer omedelbart att gittret har **translations-invarians**. Detta betyder att oberoende vart origo placeras, ser gittret lika ut, dvs. att operationen

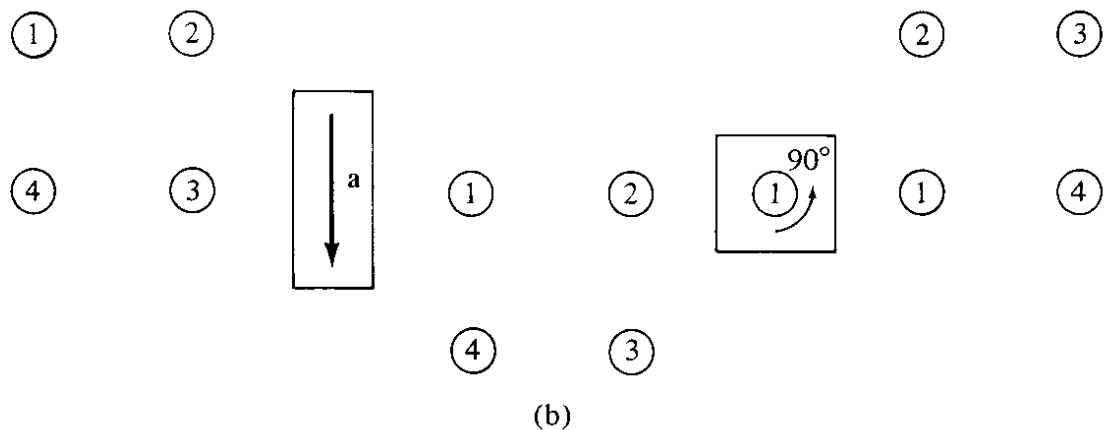
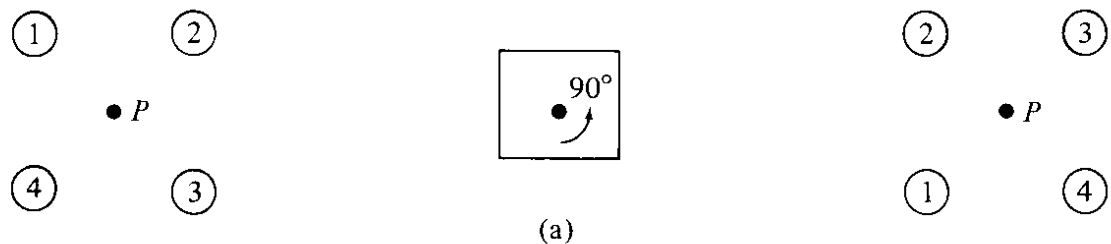
$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{d}, \text{ där } \mathbf{d} = k\mathbf{a} + l\mathbf{b} + m\mathbf{c}$$

(k , l , m heltal) inte ändrar på gittrets struktur.

Utöver translation-invariansen har olika gitter en stor mängd andra **symmetrier**, som t.ex. invarians vid vissa rotationer, reflexioner mm. Inom gruppteorin klassificeras gittrena enligt dessa symmetrier.

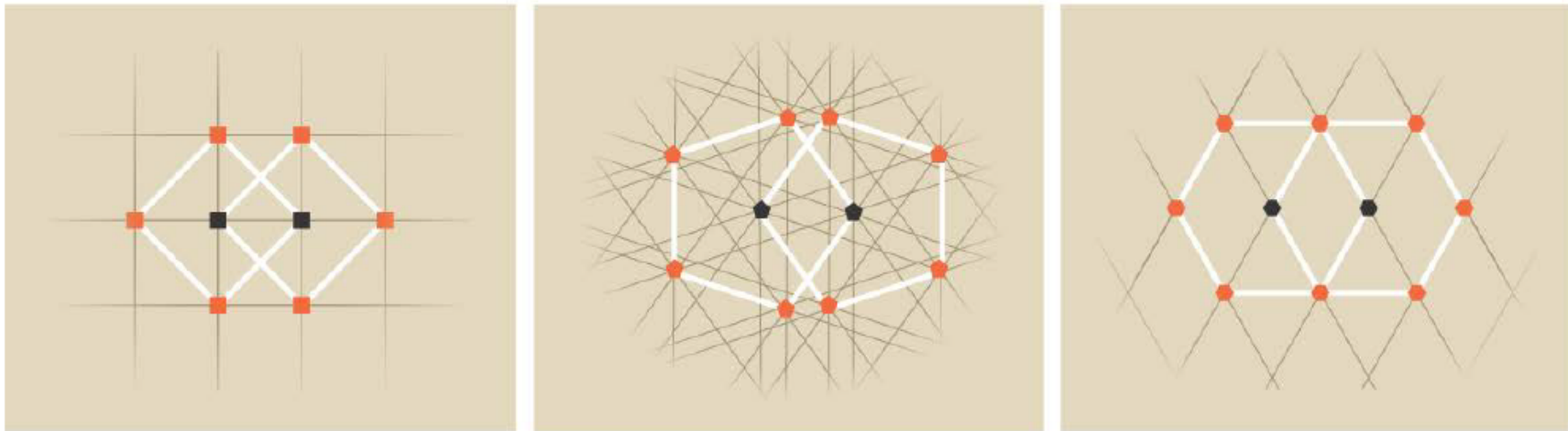
Den kanske viktigaste symmetrin är **rotationssymmetri**. Detta innebär att om atomkoordinaterna roteras med en viss vinkel runt en av koordinaterna (runt en vinkelrät axel), förblir gittret oförändrat efter rotationen. Om rotationsvinkeln är θ , kallas rotationen N -faldig enligt

$$N = \frac{2\pi}{\theta}$$



Alla värden på N är inte möjliga, för för vissa N är det matematiskt omöjligt att utföra vissa rotationsvinklar så att gittret förblir oförändrat efteråt.

Detta bevisar vi inte matematiskt, men det är lätt att förstå på basen av följande bild:

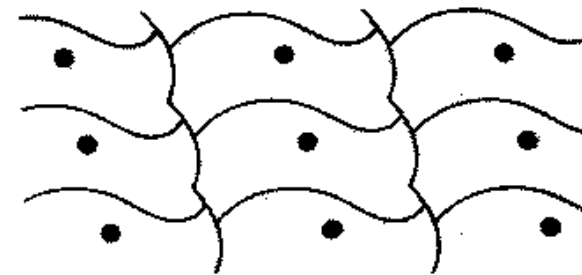
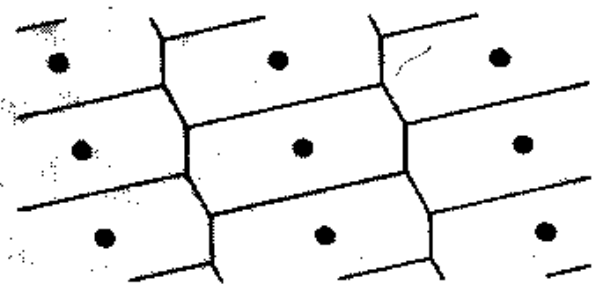
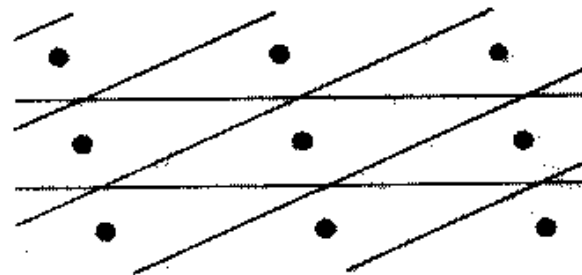
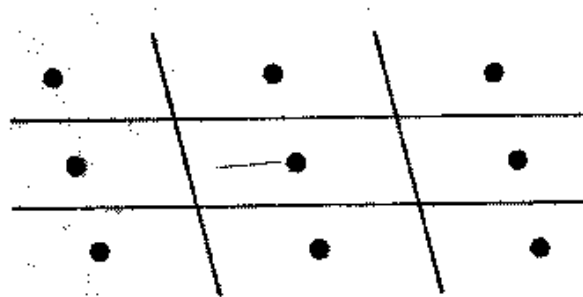


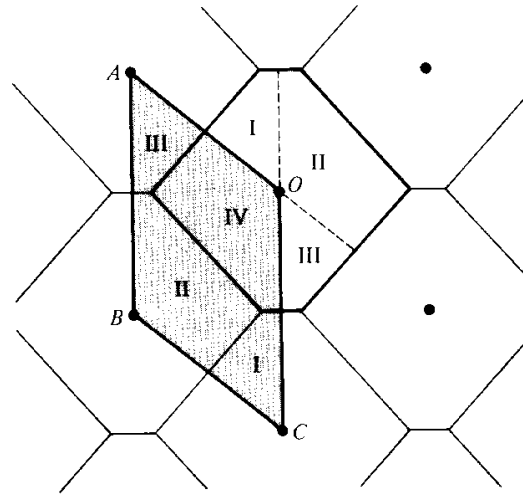
Om en atom har 5-faldig symmetri, och man tillämpar 5-faldig symmetri på en av dess grannar, överlappar inte grannarnas grannar \Rightarrow symmetrin bryts.

I 3 dimensioner är 2-faldig, 3-faldig, 4-faldig och 6-faldig symmetri möjlig, medan t.ex. 5-, 7- och 10-faldig är omöjlig i ett Bravaisgitter.

Gittervektorerna \mathbf{a} , \mathbf{b} och \mathbf{c} i definitionen här kallas de **“primitiva” gittervektorerna**, med vilket menas de enklaste möjliga vektorerna som spänner ut gittret. Vi kommer snart att se att dessa inte är de enda möjliga valet av vektorer för att spänna ut en kristallstruktur.

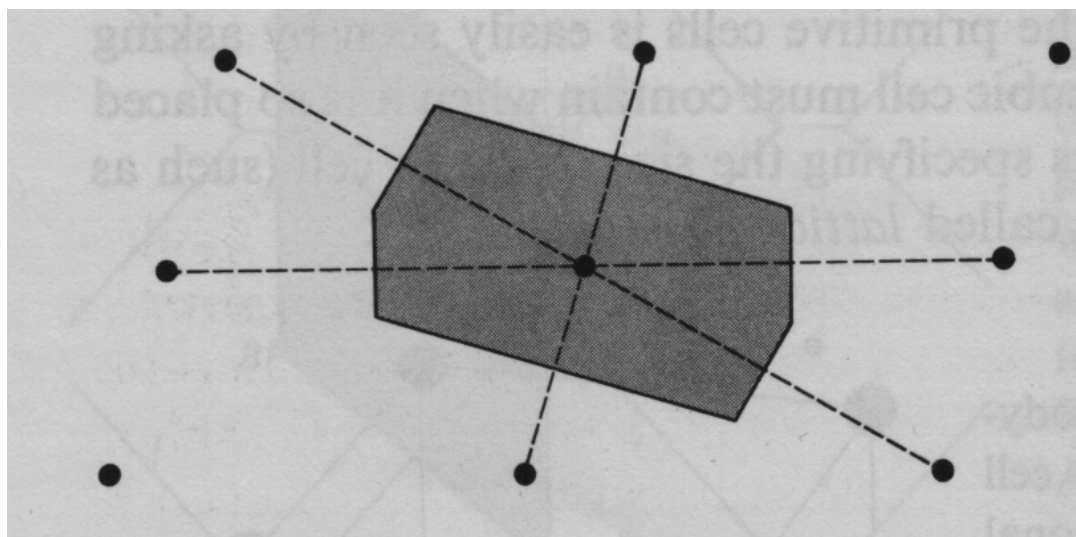
Ofta vill man för praktiskt arbete dela upp ett gitter i ett litet område, som vid upprepning skapar hela gittret. Detta område kallas en **enhetscell** (“unit cell”). Valet av en enhetscell är inte unik.



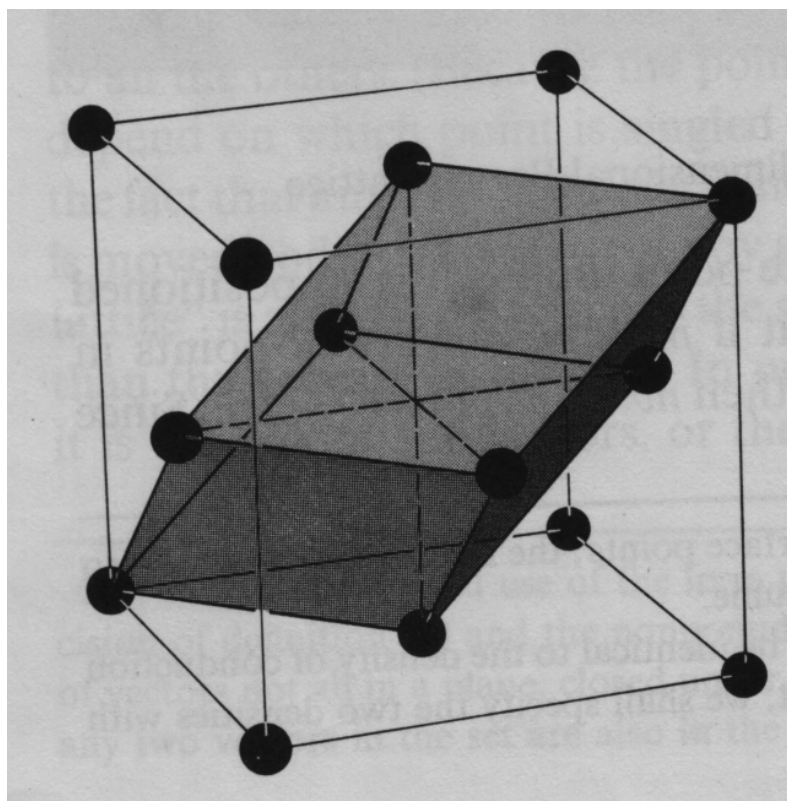


Enhetsceller kan alltså vara i många olika typer. Med en **primitiv enhetscell** menas en enhetscell som har exakt en gitterpunkt per enhetscell. (Märk dock att om enhetscellens kanter 'skär igenom' gitterpunkter, måste de räknas som partiella punkter för att komma till rätt slutresultat).

Ett unikt sätt att välja en primitiv enhetscell är den s.k. **Wigner-Seitz enhetscellen**. Denna cell definieras av det område i rymden kring gitterpunkterna som är närmast en viss gitterpunkt. Detta val har också den trevliga fördelen att Wigner-Seitz-cellen har alla symmetrier som gittret har.

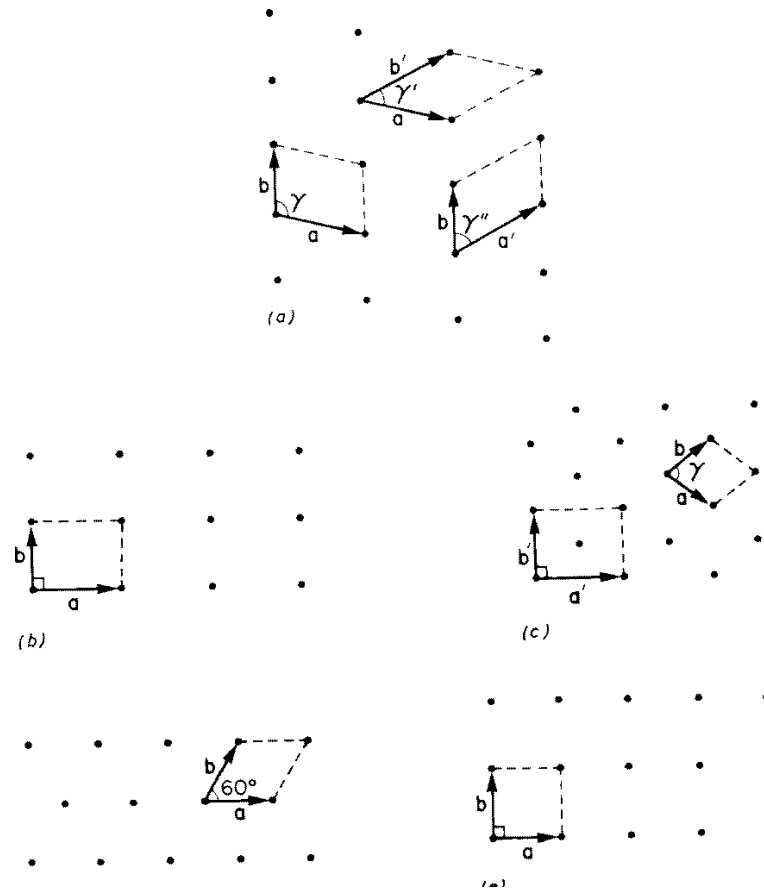


I många fall väljer man dock att arbeta med någon annan enhetscell än någon av de primitiva. Dessa enhetsceller kan ha mer än en gitterpunkt per enhetscell. Ifall det existerar någon allmän konvention för att arbeta med en viss enhetscell, kallar man denna enhetscell helt enkelt för den **konventionella enhetscellen**. Ett typiskt exempel är gitter med kubisk symmetri, i vilka man nästan alltid arbetar med en kubisk enhetscell helt enkelt för att det är mycket lättare att arbeta med kartesiska koordinater.



Notera dock att i många fall är inte ens rena grundämnenas klassifikation standardiserad. T.ex. för Ga ger tre standard-litteraturkällor 3 olika enhetsceller !

1.1.1. De 5 2-dimensionella gittren



a) bara translationssymmetri; b) rektangulärt gitter; c) rhombiskt gitter med $a=b$; kan också anses vara ett cell-centrerat rektangulärt gitter; d) triangulärt gitter med vinkeln 60 grader; kunde också kallar hexagonalt gitter; e) kvadratisk gitter.

1.1.2. De 7 kristallsystemen och 14 Bravais-gittren i 3 dimensioner

Klassifikationen av Bravais-gitter kan göras så att man skiljer på **punktgrupper** (“point group”) och **rymdgrupper** (“space group”). För Bravais-gitter i 3D existerar 7 punktgrupper eller kristallsystem och 14 rymdgrupper, som är underställda punktgrupperna. Inom en punktgrupp har alla underställda rymdgrupper samma konventionella enhetscell, men kan ha olika distributioner av punkter i dessa.

Enkla enhetsceller i de 7 kristallsystemen:

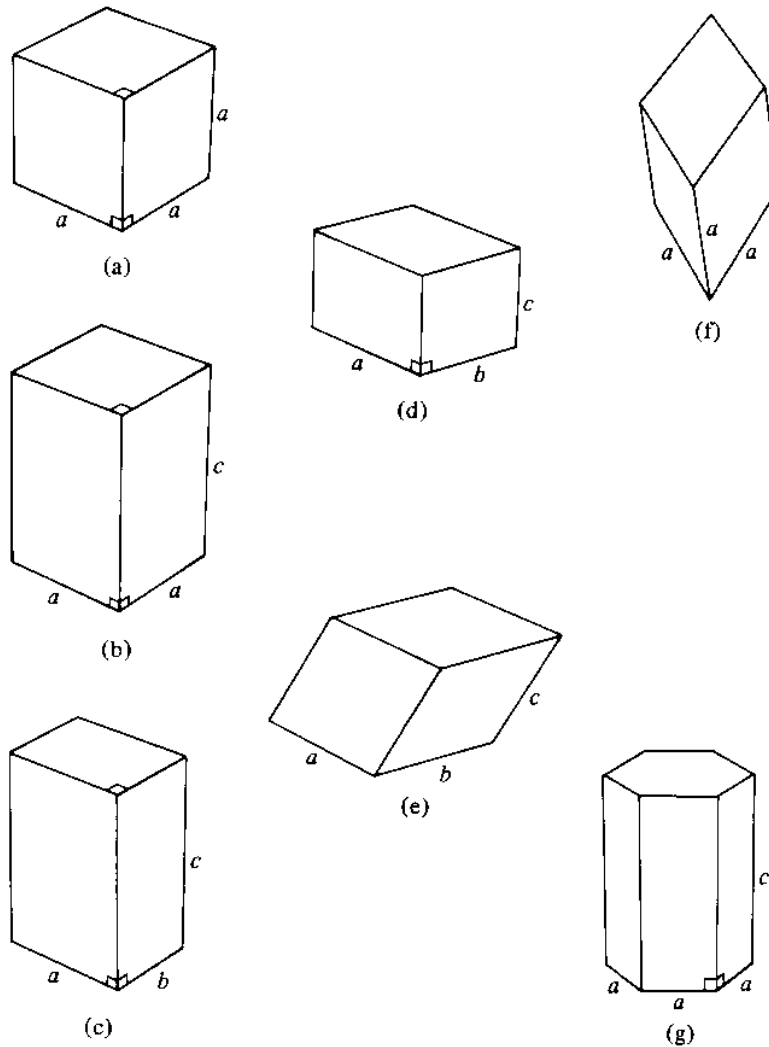


Figure 7.3
 Objects whose symmetries are the point-group symmetries of Bravais lattices belonging to the seven crystal systems: (a) cubic; (b) tetragonal; (c) orthorhombic; (d) monoclinic; (e) triclinic; (f) trigonal; (g) hexagonal.

De 14 Bravais-gittren kan beskrivas på följande sätt enligt kristall-systemen. För enkelhets skull ges primärt de engelska namnena.

- (a) 1. Simple cubic: en punkt i hörnet av varje kub, enkel kubisk
 - (a) 2. Body-centered cubic: en punkt i hörnet, en i mitten av varje kub, rymdcentrerad kubisk
 - (a) 3. Face-centered cubic: en punkt i hörnet, en i mitten av varje sida av kuben, ytcentrerad kubisk
-

- (b) 4. Simple tetragonal: en punkt i varje hörn av tetragonen
- (b) 5. Centered tetragonal: som BCC, men icke-kubiskt.

(Notera att motsvarigheten till FCC kan visas vara samma som motsvarigheten till BCC med en symmetritransformation).

- (c) 6. Simple orthorhombic: en punkt i varje hörn av rätblocket
- (c) 7. Body-centered orthorhombic: som BCC, men för ett rätblock
- (c) 8. Face-centered orthorhombic: som FCC, men för ett rätblock
- (c) 9. Base-centered orthorhombic: en atom i hörnen, en på varje basplan i rätblocket

Här slutar de (behagliga) rätvinkliga kristallsystemen.

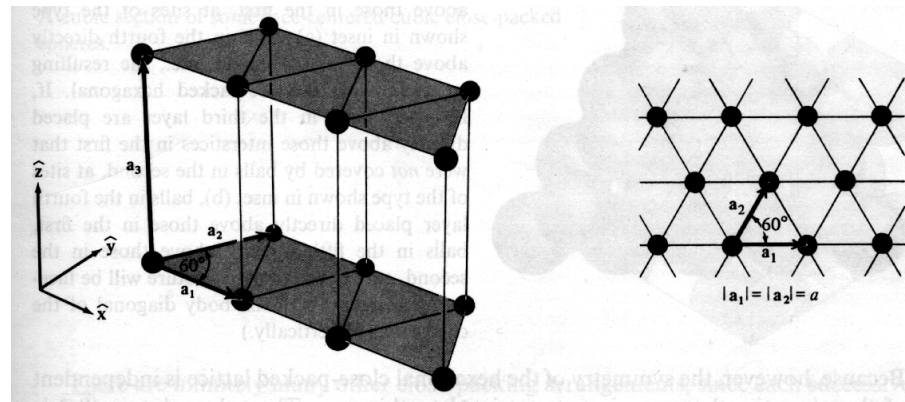
- (d) 10. Simple monoclinic: en punkt i varje hörn av boxen; vinkeln (a,b) ej rätvinklig
- (d) 11. Centered monoclinic: som 10, men också punkt i mitten av boxen
- (e) 12. Triclinic; minimal symmetri: inga vinklar rätvinkliga.

(f) 13. Trigonal; som 12, men alla sidor lika långa.

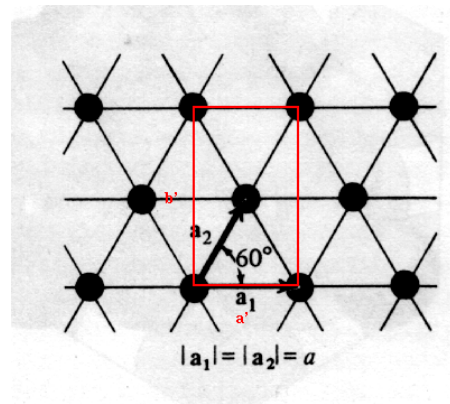
Alla dessa kan produceras genom att töja eller vrida på den en kub. Den sista gruppen är helt självständig av alla dessa system:

(g) 14. Simple hexagonal: en punkt i varje hörn av hexagonen, en i mitten. 6-faldig symmetri.

Detta sista system har primitiva enhetsvektorer som bildar en liksidig triangel i basplanet:



Slutligen är det nyttigt att notera att dessa system är oftast inte de enda möjliga sätten att beskriva ett visst gitter. T.ex. det enkla hexagonala gittret kan också beskrivas med en rätblocksbas (simple tetragonal), där enhetscellen är dubbelt så stor som den hexagonala enhetscellen:

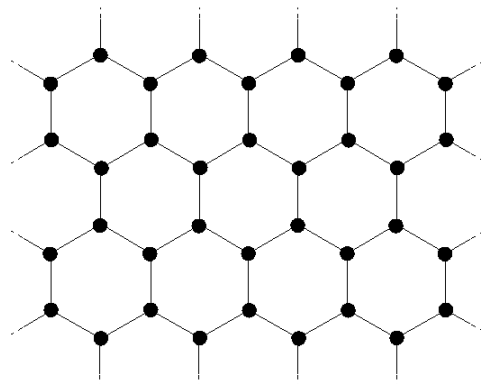


För godtyckliga (icke-grundämnes)-gitter existerar hela 32 punktgrupper, och 230 rymdgrupper, beroende på de möjliga symmetri-operationerna, men vi går inte in på dessa på denna kurs i någon större detalj.

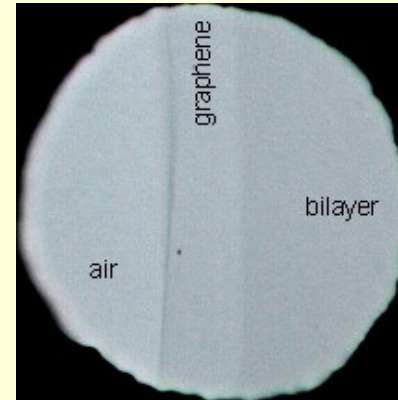
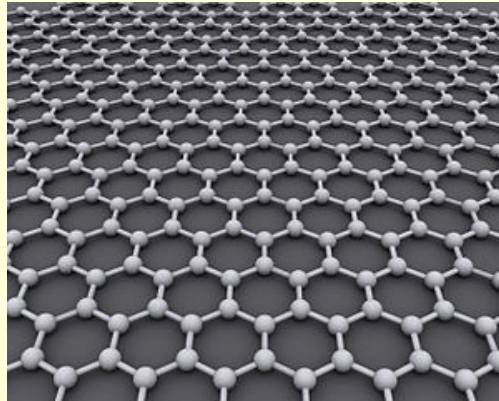
1.2. Kristallstruktur = gitter + bas

Ovan har vi alltså beskrivit gitter i matematisk mening. De är mycket viktiga därför att alla verkliga kristallstrukturer kan beskrivas på basen av dessa, och i själva verket **är** många grundämnen atomstruktur exakt ett Bravais-gitter.

Men i en allmän form är det inte alls sagt att atomerna ligger på punkterna i ett Bravaisgitter. T.ex. ett grafitplan ("hönsnätsform" eller "bikupeform") i 2 dimensioner är inte ett Bravais-gitter:



Denna struktur då den består av kol är också känt som **grafen**. *Syntesen av rent grafen i enskilda lager år 2004 fick Nobelpriset i fysik 2010.*



Tack vara unika elektroniska egenskaper, absorberar ett enda grafenlager ungt. 4% av synligt ljus och kan därmed synas med blotta ögat!!

För att klassificera en kristall-struktur som inte är ett Bravais-gitter gör man i princip följande:

1. Sök en enhetscell vars upprepning skapar hela den oändliga kristallen. Denna enhetscell måste alltid vara något Bravais-gitter.

2. Sök vektorer som ger positionen av atomerna inom en enhetscell.

Helt som ovan, kan punkterna i Bravaisgittret (punkt 1.) beskrivas med

$$\mathbf{R} = i\mathbf{a} + j\mathbf{b} + k\mathbf{c}$$

där \mathbf{a} , \mathbf{b} och \mathbf{c} är vektorerna i den enhetscellen och i , j och k är heltal.

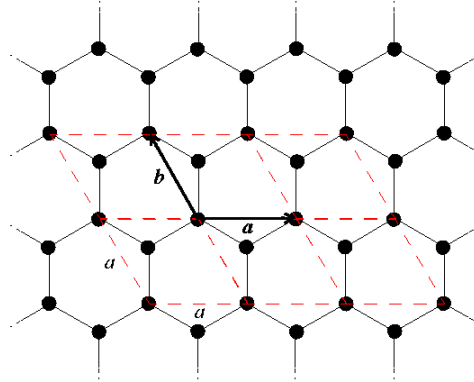
Positionerna för N_e atomer inom en enhetscell (punkt 2.) kan skrivas som vektorer \mathbf{d}_l , där $l = 1 \dots N_e$. Nu kan positionerna för alla atomer i en verklig kristallstruktur beskrivas med

$$\mathbf{R} = i\mathbf{a} + j\mathbf{b} + k\mathbf{c} + \mathbf{d}_l; \quad i, j, k \in \mathbb{Z}, l = 1 \dots N_e \quad (1)$$

I praktiken är det ofta ännu behändigt att skriva koordinaterna för atomerna i en enhetscell \mathbf{d}_l i enheter av enhetscellens gittervektorer, så att de sträcker sig från 0 till 1,

$$\mathbf{R} = i\mathbf{a} + j\mathbf{b} + k\mathbf{c} + d_{x,l}\mathbf{a} + d_{y,l}\mathbf{b} + d_{z,l}\mathbf{c}; \quad i, j, k \in \mathbb{Z}, l = 1 \dots N_e \quad (2)$$

För att ta det 2-dimensionella grafenlagret som konkret exempel, kan vi skapa en enhetscell som innehåller 2 punkter på följande sätt:



Varje ruta som utgörs av de streckade linjerna är en enhetscell. Nu kan man beskriva alla punkter i kristallen i följande form:

$$\mathbf{R} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + \mathbf{d}_l \quad (3)$$

där \mathbf{d}_l är en vektor med två möjliga värden:

$$\mathbf{d}_1 = \mathbf{0} \quad (4)$$

samt

$$\mathbf{d}_2 = \frac{1}{3}\mathbf{a} + \frac{2}{3}\mathbf{b} \quad (5)$$

Genom att låta n och m anta alla heltalsvärden, och l alltid värden 1 eller 2 för varje par (n, m) , kan man då matematiskt beskriva alla punkter i kristallen.

På en dator kan motsvarande operation göras på följande sätt (Fortran90), om man jobbar med en rätvinklig tredimensionell enhetscell:

```

nbasis=2;
bx(1)=0;          by(1)=0;          bz(1)=0;
bx(2)=1/2;        by(2)=1/2;        bz(2)=1/2;
do i=1,nx
  do j=1,ny
    do k=1,nz
      do l=1,nbasis
        x=(i+bx(l))*a; y=(j+by(l))*b; z=(k+bz(l))*c;
        print *,x,y,z;
      enddo
    enddo
  enddo
enddo

```

vilket skulle skapa ett tredimensionellt BCC-gitter av storlek $nx \times ny \times nz$ enhetsceller.

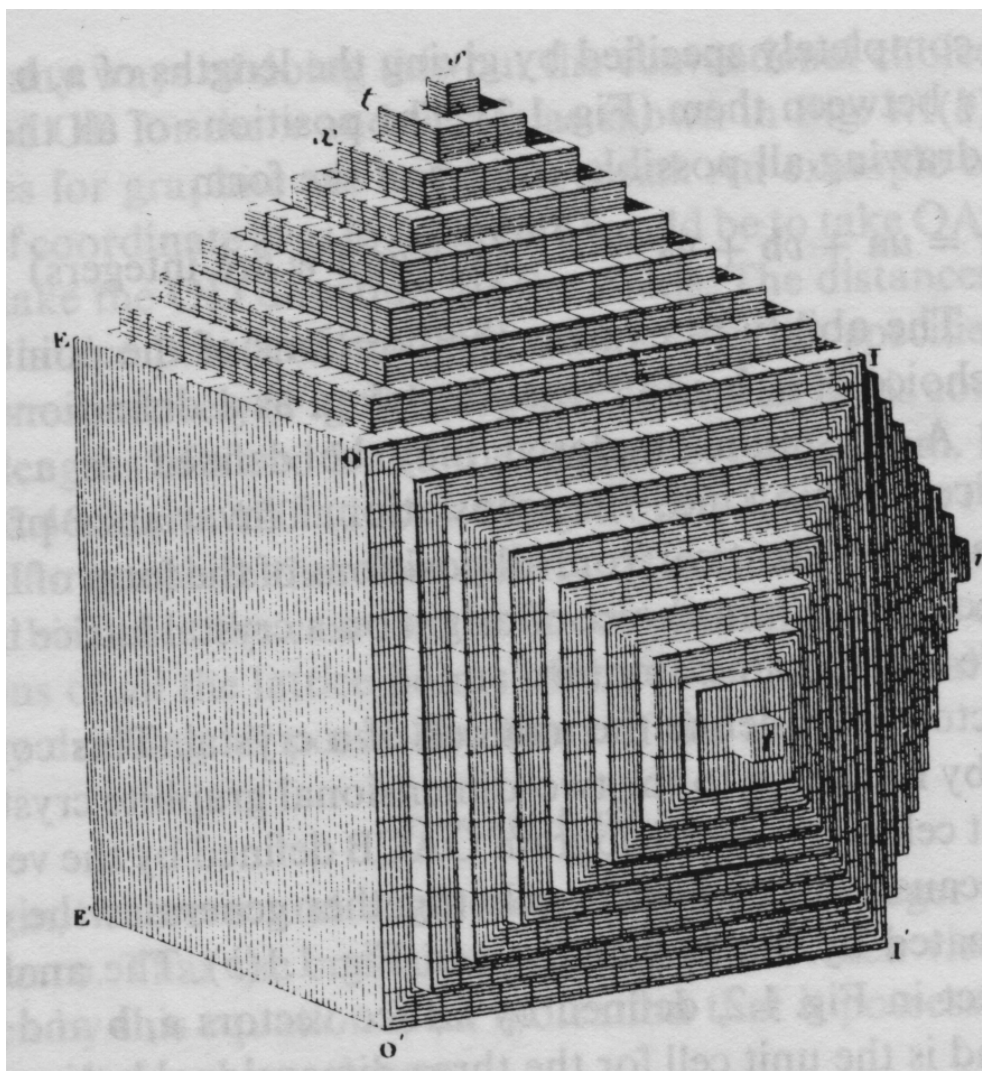
1.3. Enhetskristallina och mångkristallina ämnen, kristallkorn

Vilka ämnen är då kristallina ?

Naturligtvis är de ämnen som i vardagstal kallas “kristaller” oftast kristallina. Ifall en kristall är felfri (typ en äkta diamant) består den faktiskt av ett enda område med samma kristallstruktur överallt, ända fram till de makroskopiska gränserna (lite defekter finns dock alltid, men mer om dem senare).

Dessa kristaller kallas enhetskristaller (eng. “single crystals”).

Orsaken till att kristallers tvärsnitt brukar vara skarpa och plana beror direkt på den underliggande atomstrukturen: det är enklast att skära kristallgittret längs med vissa riktningar.



Studien av dessa skärningslinjer, klassisk **kristallografi**, är i själva verket en mycket gammal vetenskapsgren, äldre än kännedomen av atomers existens!

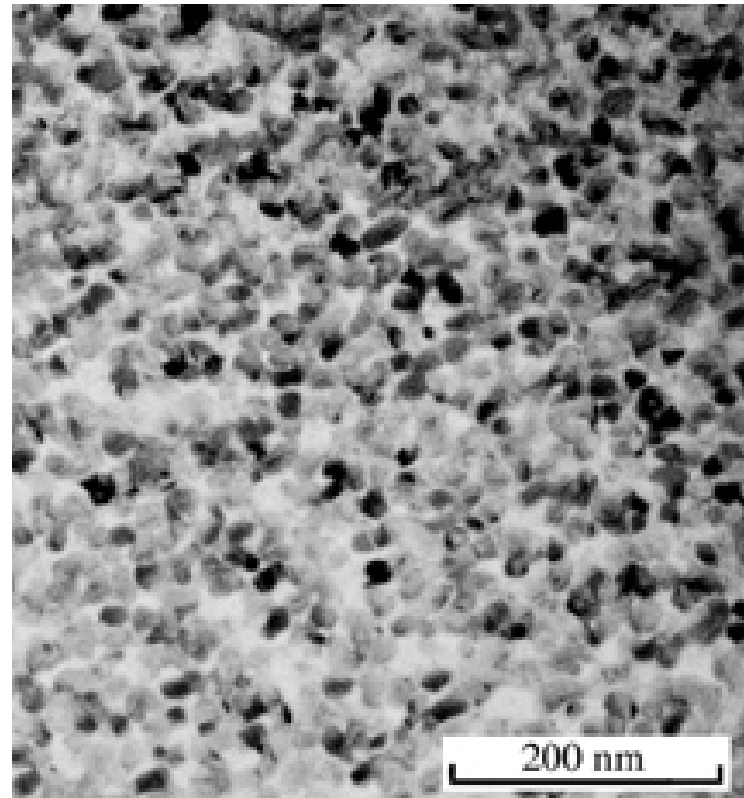
Viktiga exempel på kristaller: diamant, kvarts (kristallin SiO_2), Al_2O_3 -baserade kristaller som rubin. Men dessutom också socker, salt, mm. Tom. många virus kan kristalliseras.

Man kan också växa perfekta kristaller av makroskopiska mått artificiellt. Det kanske mest spektakulära exemplet är kisel-kristallerna som tillverkas för halvledarindustrin. De nuvarande 300 mm kiselskivor ("wafers") som används i industrin skärs ut från kiselstavar som är 300 mm i diameter, och kanske 1/2 meter långa, allt i en enda enhetskristall med en renhet av storleksordningen 1 ppm (parts per million).

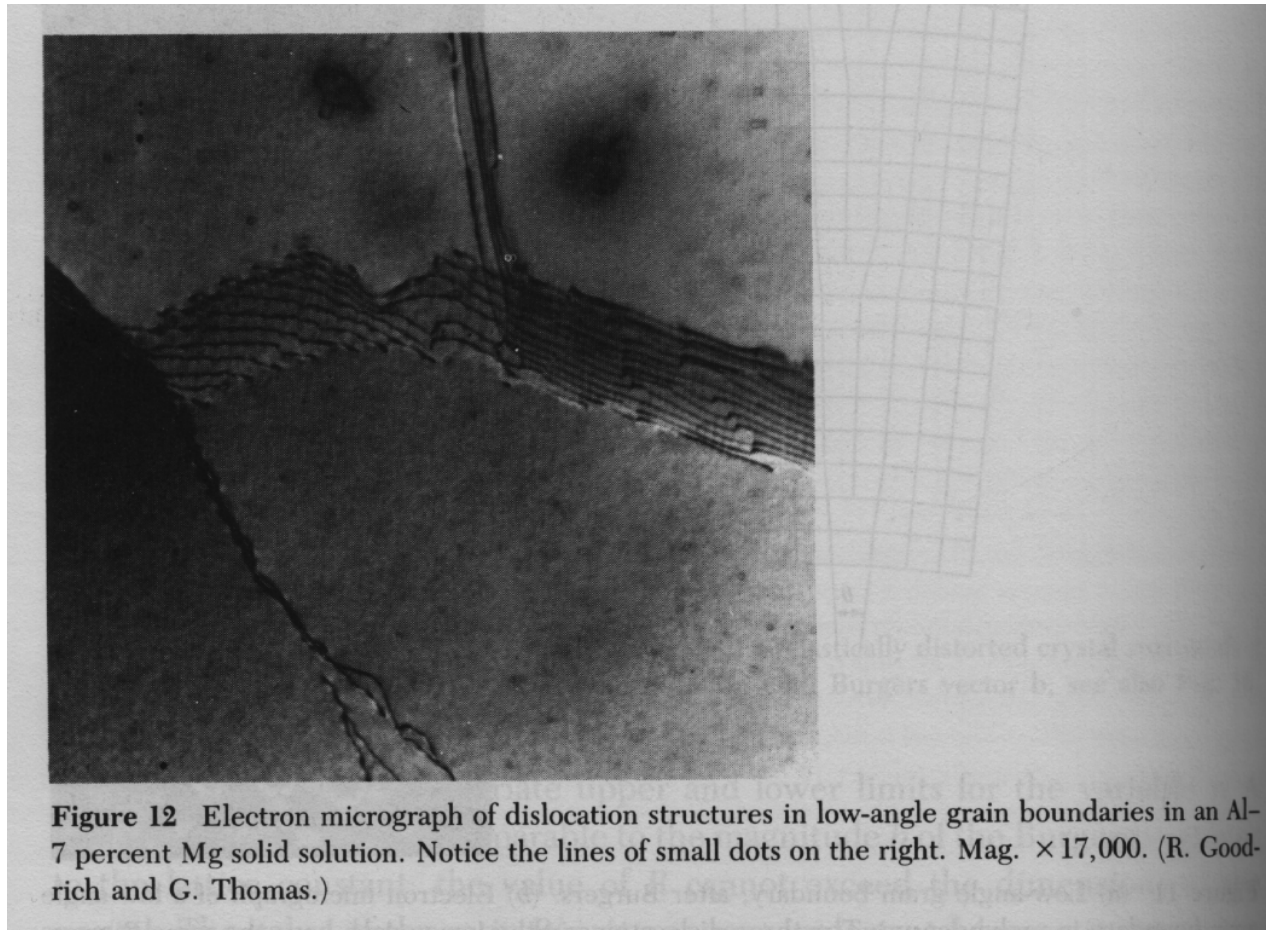


<http://pcplus.techradar.com/2009/05/21/how-silicon-chips-are-made/>

Men en kanske ännu viktigare kategori av kristallina ämnen är **mångkristallina ämnen** (Eng. "polycrystalline material"). Dessa är ämnen som består av ett stort antal små perfekta kristaller.



Varje enskild perfekt kristall kallas ett **kristallkorn** ("grain") åtskiljda av gränser som kallas **korngränser** ("grain boundary").



Nästan alla metaller är i sitt grundtillstånd mångkristallina, med en kornstorlek av storleksordningen μm . Det är pga. detta som de inte verkar vara kristallina sett ur en makroskopisk skala, men på mikroskala är de alltså det. Men för nästan alla deras egenskaper är det mycket viktigt att deras underliggande struktur är kristallin, som vi kommer att se senare under denna kurs.

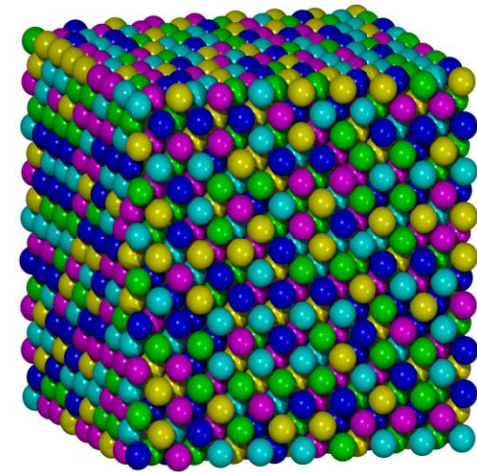
I själva verket är det nästan omöjligt att skapa makroskopiska *icke-kristallina* metall-grundämnen: det enda grundämne för vilka detta lyckats är gallium, och även detta är föremål för viss tvivel. För metalllegeringar är det däremot nog helt möjligt att skapa amorfa faser (s.k. **amorfa metaller**).

Notera att helt kristallina legeringar (alltså ämnen som består avsiktligt av mer än 1 grundämne) vidare kan klassificeras enligt hur atomerna är ordnade i kristallen. Möjliga grundvarianter av ordning är:

1. Helt slumpmässigt (t.ex. i en legering $A_{30}B_{70}$ har av kristallplatserna 30% atom A och 70% atom B i sig helt slumpmässigt)
2. Ordnat ("ordered alloy"): atomerna bildar ett helt ordnat mönster.

I kategorin 1 kan noteras att helt nyligen har ett hett forskningsämne blivit så kallade **hög-entropi-legeringar**, "high-entropy alloys (HEA)", metallegeringar där minst 5 grundämnen i ungefär lika koncentrationer blandas helt slumpmässigt [Ye, Materials Today 19 (2016) 349].

Trots att metallegeringar studerats i århundraden, kom iden att bland ett stort antal metaller, alla i höga koncentrationer, faktiskt först på 2000-talet. Dessa metaller är nu föremål för stort forskningsintresse iom. att vissa av dem verkar ha mycket lovande korrosions- och hårdhetsegenskaper. I vår grupp visade vi att de också tål strålning mycket bra [Granberg et al, Phys. Rev. Lett. 116, 135504 (2016)]



Atomär modell av CoCrFeMnNi
[Shaoqing Wang (13 December 2013)
via wikimedia]

Ett specialfall av mångkristallina ämnen är de s.k. **nanokristallina** ämnen, som helt enkelt är mångkristallina ämnen där kornstorleken är av storleksordningen 1 - 100 nm i stället för mikrometer. Dessa är av stort forskningsintresse just nu därför att man endast under de senaste 15 åren kunnat tillverka såna, och de kan ha intressanta egenskaper som avviker mycket från vanliga mångkristallina pga. att en stor del av deras atomer i själva verket kan ligga på korngränser.

1.4. Specifika kristallstrukturer

Distributionen bland grundämnen (Ashcroft-Mermin's tabell):

HCP: 26

FCC: 21

BCC: 15

DIA: 3

SC: 1

Totala antal grundämnen med känd struktur: 90. Alltså bara 23 grundämnen har inte någon av ovannämnda strukturer.

xpt

Quit Info

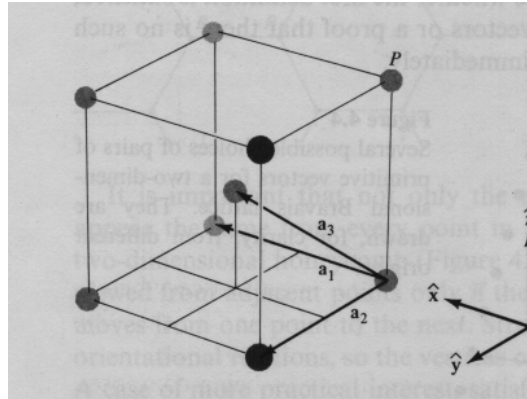
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112			114			116
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Brunt: BCC, Violet: HCP, blått: FCC, cyan: diamant

Vi ser alltså att FCC, HCP, BCC är de klart dominerande strukturerna; de utgör över 2/3 av alla kända grundämnenas kristallstrukturer. Diamantstrukturen är också mycket viktig för att C, Si, Ge, som är mycket viktiga för halvledarindustrin, har denna struktur.

Dessa strukturer kan beskrivas på följande sätt:

BCC = Body centered cubic (Rymdcentrerad kubisk)



Varje kubisk konventionell cell har en atom i varje hörn och en i mitten.

Ett möjligt val av primitiva vektorer är visad i bilden. Varje gitterpunkt kan skrivas som en summa av heltal gånger dessa vektorer. T.ex. punkten P är

$$P = -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 + 2\mathbf{a}_3$$

Ett mera behändigt sätt att beskriva gittret är dock att använda kubiska enhetsvektorer, och en bas av två atomer:

$$\mathbf{d}_1 = (0, 0, 0)$$

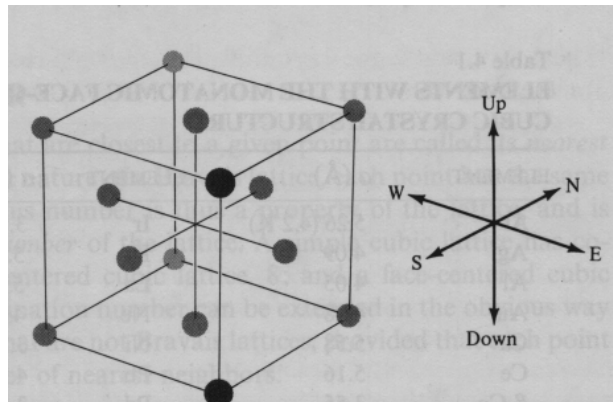
$$\mathbf{d}_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

Notera att i bilden är totalt 9 atomer utritade. Men atomerna i kubernas hörn hör ju till 8 olika enhetsceller, så antalet atomer per kubisk enhetscell = $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$ helt konsistent med en bas av två atomer!

Table 4.2
**ELEMENTS WITH THE MONATOMIC BODY-CENTERED
 CUBIC CRYSTAL STRUCTURE**

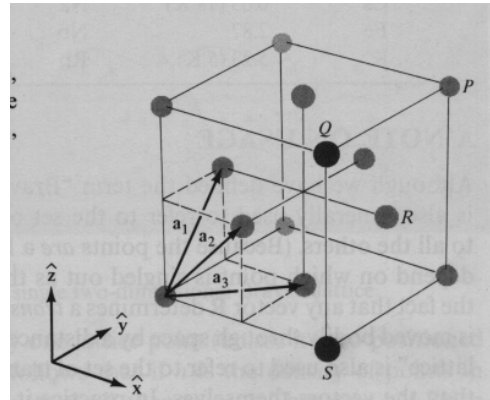
ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)
Ba	5.02	Li	3.49 (78 K)	Ta	3.31
Cr	2.88	Mo	3.15	Tl	3.88
Cs	6.05 (78 K)	Na	4.23 (5 K)	V	3.02
Fe	2.87	Nb	3.30	W	3.16
K	5.23 (5 K)	Rb	5.59 (5 K)		

FCC = Face centered cubic (Ytcentrerad kubisk)



Varje kubisk konventionell cell har en atom i varje hörn och en i centrum av varje sida. Men notera att ingen atom finns i mitten !

Ett symmetriskt val av primitiva vektorer för FCC-gittret är visad i bilden nedan.



Nu är punkterna P, Q, R och S:

$$P = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$$

$$Q = 2\mathbf{a}_2$$

$$R = \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$$

$$S = -\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$$

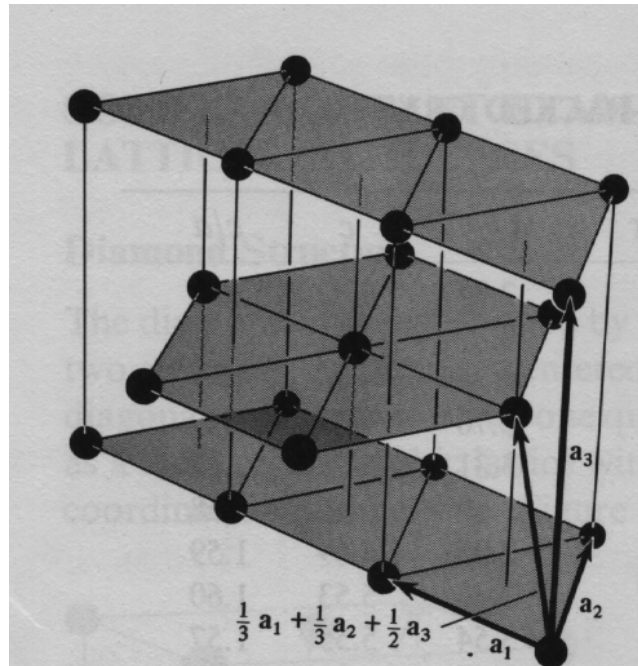
Table 4.1
**ELEMENTS WITH THE MONATOMIC FACE-CENTERED
 CUBIC CRYSTAL STRUCTURE**

ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)
Ar	5.26 (4.2 K)	Ir	3.84	Pt	3.92
Ag	4.09	Kr	5.72 (58 K)	δ -Pu	4.64
Al	4.05	La	5.30	Rh	3.80
Au	4.08	Ne	4.43 (4.2 K)	Sc	4.54
Ca	5.58	Ni	3.52	Sr	6.08
Ce	5.16	Pb	4.95	Th	5.08
β -Co	3.55	Pd	3.89	Xe (58 K)	6.20
Cu	3.61	Pr	5.16	Yb	5.49

Data in Tables 4.1 to 4.7 are from R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Interscience, New York, 1963. In most cases, the data are taken at about room temperature and normal atmospheric pressure. For elements that exist in many forms the stable room temperature form (or forms) is given. For more detailed information, more precise lattice constants, and references, the Wyckoff work should be consulted.

Denna struktur är även känd som CCP: Cubic Close Packed (kubisk tätpackad). Nedan beskrivs vad tätpackad innebär.

HCP = Hexagonal close packed (Hexagonalt tätpackad)



Atomerna i varje lager är i ett hexagonalt, tätpackat mönster, och lagrena är på varandra så att inga atomer nånsin är rakt ovanför varann.

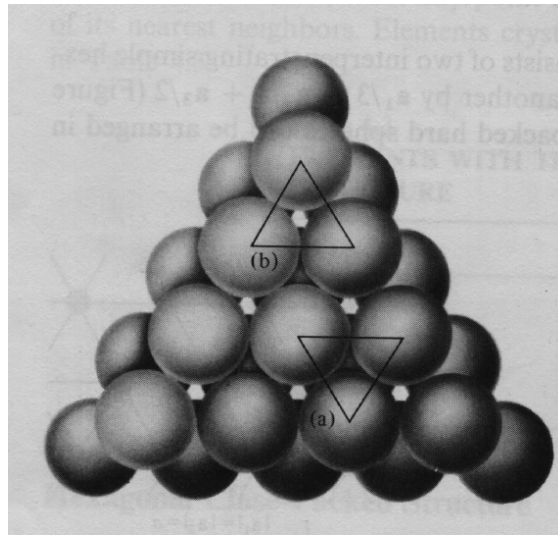
Table 4.4
**ELEMENTS WITH THE HEXAGONAL CLOSE-PACKED CRYSTAL
 STRUCTURE**

ELEMENT	a (Å)	c	c/a	ELEMENT	a (Å)	c	c/a
Be	2.29	3.58	1.56	Os	2.74	4.32	1.58
Cd	2.98	5.62	1.89	Pr	3.67	5.92	1.61
Ce	3.65	5.96	1.63	Re	2.76	4.46	1.62
α -Co	2.51	4.07	1.62	Ru	2.70	4.28	1.59
Dy	3.59	5.65	1.57	Sc	3.31	5.27	1.59
Er	3.56	5.59	1.57	Tb	3.60	5.69	1.58
Gd	3.64	5.78	1.59	Ti	2.95	4.69	1.59
He (2 K)	3.57	5.83	1.63	Tl	3.46	5.53	1.60
Hf	3.20	5.06	1.58	Tm	3.54	5.55	1.57
Ho	3.58	5.62	1.57	Y	3.65	5.73	1.57
La	3.75	6.07	1.62	Zn	2.66	4.95	1.86
Lu	3.50	5.55	1.59	Zr	3.23	5.15	1.59
Mg	3.21	5.21	1.62		—	—	
Nd	3.66	5.90	1.61	“Ideal”			1.63

Tätpackade strukturer

Av dessa strukturer är FCC och (idealt) HCP s.k. tätpackade strukturer. Detta namn kommer från att de helt enkelt motsvarar möjligast tät packning av hårda klot.

Skillnaden kommer ur packningsordningen:



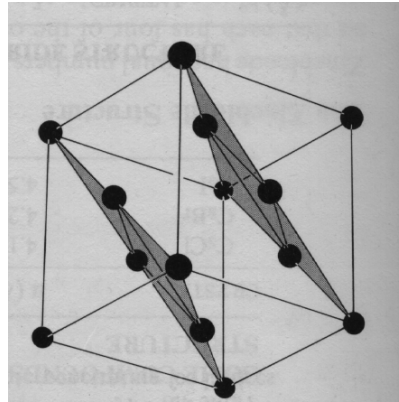
en nivå A

två nivåer AB

tre nivåer: ABC eller ABA

hela kristallen: ABABABAB (HCP) eller ABCABCABC (FCC)

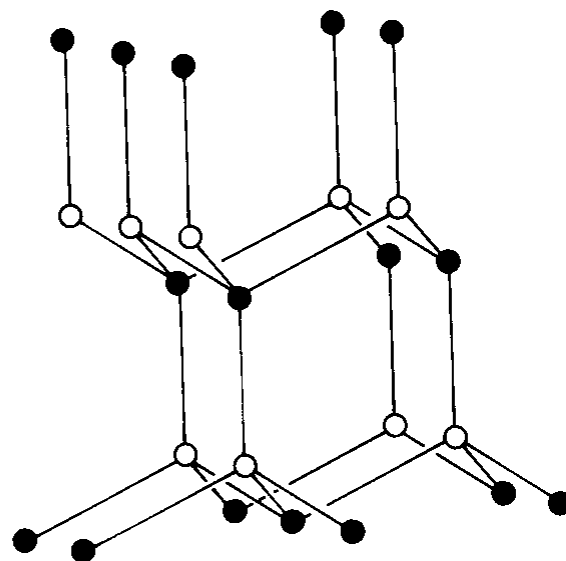
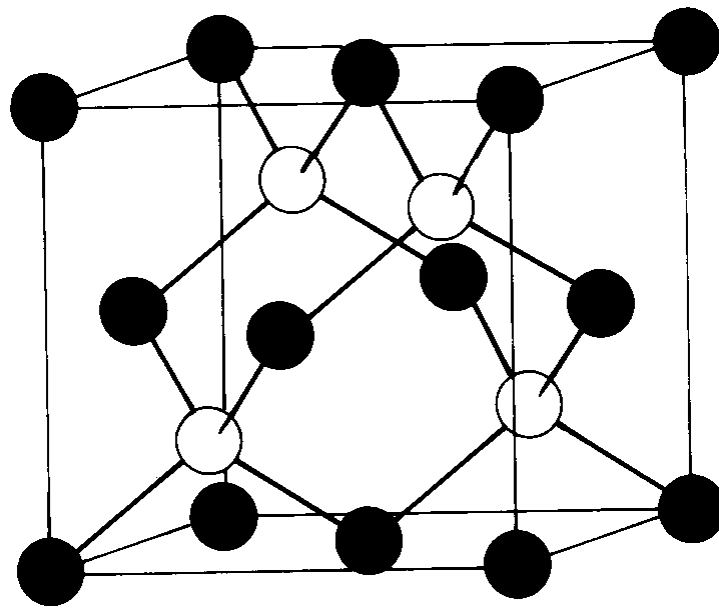
Det är ganska uppenbart att (idealt) HCP faktiskt är i detta mönster. Att FCC är det ser man inte genast, men om man skär igenom enhetscellen på följande sätt är det ganska klart att mönstret faktiskt är tätpackat:



Notera dock att i själva verket är de flesta HCP-metaller inte i det perfekta mönstret, utan förhållandet c/a avviker lite från det perfekta värdet $\sqrt{8/3}$ (se tabellen).

Diamant-strukturen

Diamant-strukturen är som sagt en annan mycket viktig struktur. Den kan förstås som två FCC-gitter som är förflyttade från varandra med $(1/4, 1/4, 1/4)$ enhetsceller. Varje atom i gittret har 4 närmaste grannar.



De mörka atomerna bildar ett FCC-gitter, och de ljusa ett annat.

Table 4.3

ELEMENTS WITH THE DIAMOND CRYSTAL STRUCTURE

ELEMENT	CUBE SIDE a (Å)
C (diamond)	3.57
Si	5.43
Ge	5.66
α -Sn (grey)	6.49

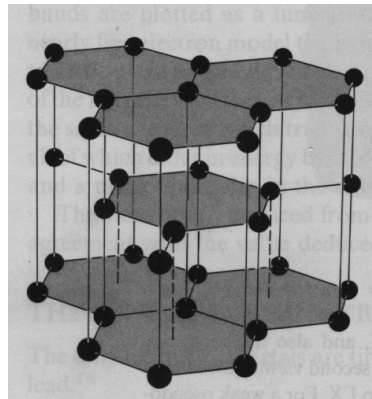
1.4.1. Grafitstrukturen

Kol (C) har också grafit-strukturen (3 grannar) som är energetiskt marginellt mer fördelaktigt än diamant.

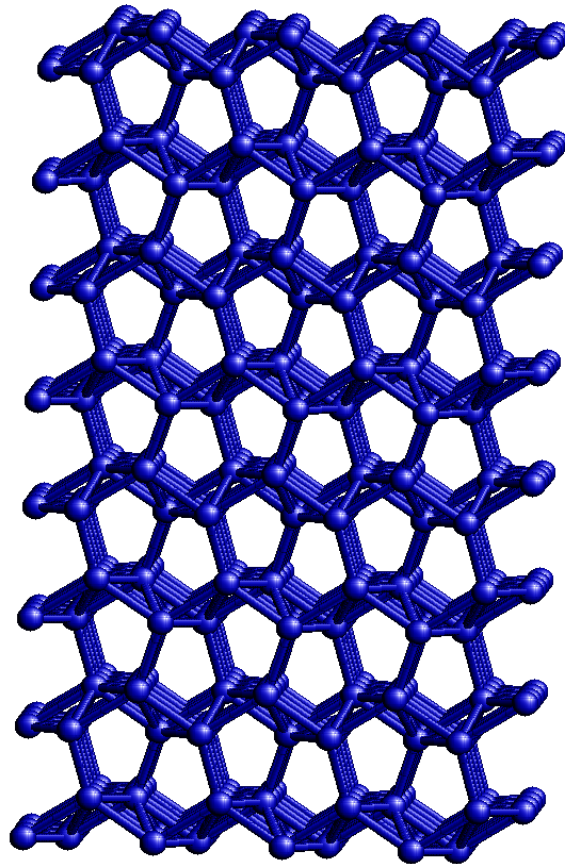
Strukturen för ett 2-dimensionellt grafitplan=grafenen presenterades just ovan.

Den 3-dimensionella grafitstrukturen består av två plan av atomer i hexagonala plan så att varannan atom är ovanför en atom i nästa plan, varannan ovanför den tomma mittpunkten i planet ovan och nedanför. Det som är mycket speciellt med denna struktur är att avståndet mellan de hexagonala planan är enormt, 3.35 Å eller 2.4 gånger avståndet mellan närmaste grannarna (1.42 Å).

Orsak: inga kovalenta bindningar, utan svaga (1/100) "van der Waals"-bindningar istället.



Och bara för att visa att naturen inte alltid är så enkel som för de kubiska gittrena, är här en bild av kristallstrukturen för Ga (nej, man behöver inte kunna beskriva den i provet):



Kompoundstrukturer

Ett flertal joniska ämnen har de s.k. NaCl eller CsCl-strukturerna.

NaCl kan förstås som en SC-struktur med varann atom av en typ och varannan av en annan. Men på detta sätt kan man inte bilda ett Bravais-gitter, utan den är större, såsom i bilden.

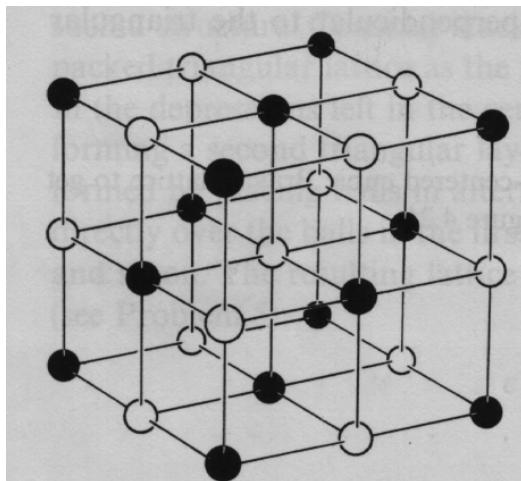


Table 4.5
SOME COMPOUNDS WITH THE SODIUM CHLORIDE STRUCTURE

CRYSTAL	a (Å)	CRYSTAL	a (Å)	CRYSTAL	a (Å)
LiF	4.02	RbF	5.64	CaS	5.69
LiCl	5.13	RbCl	6.58	CaSe	5.91
LiBr	5.50	RbBr	6.85	CaTe	6.34
LiI	6.00	RbI	7.34	SrO	5.16
NaF	4.62	CsF	6.01	SrS	6.02
NaCl	5.64	AgF	4.92	SrSe	6.23
NaBr	5.97	AgCl	5.55	SrTe	6.47
NaI	6.47	AgBr	5.77	BaO	5.52
KF	5.35	MgO	4.21	BaS	6.39
KCl	6.29	MgS	5.20	BaSe	6.60
KBr	6.60	MgSe	5.45	BaTe	6.99
KI	7.07	CaO	4.81		

CsCl kan anses vara BCC med varannan atom av typ A, varannan av typ B.

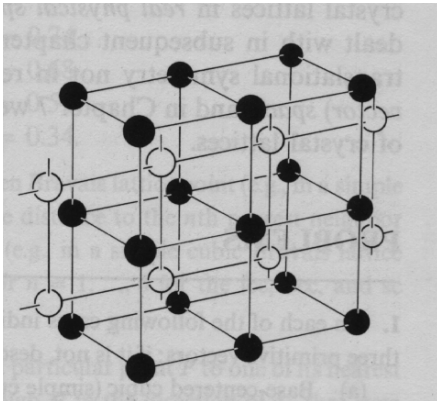
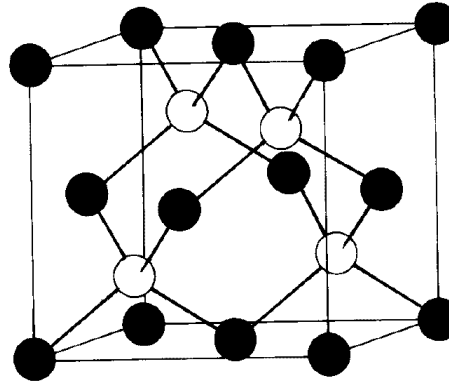


Table 4.6
**SOME COMPOUNDS WITH THE CESIUM CHLORIDE
STRUCTURE**

CRYSTAL	a (Å)	CRYSTAL	a (Å)
CsCl	4.12	TlCl	3.83
CsBr	4.29	TlBr	3.97
CsI	4.57	TlI	4.20

En teknologiskt mycket viktig struktur är den s.k. zinkblende-strukturen (ZnS). Detta är diamantstrukturen, men i en sådan form att atomerna i det ena FCC-undergittret är av typ A, de i den andra av typ B. Dvs. varje atoms alla 4 grannar är av motsatt typ.



Orsaken att den är teknologiskt viktig är att de flesta vanliga compound-halvledarna som är grunden för t.ex. laserdiodernas funktion har denna struktur. Exempel: GaAs, AlAs.

En mycket bra webbsida för att se på kristallstrukturer:

webmineral.com

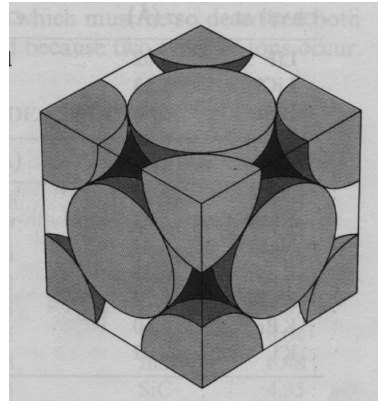
Pröva speciellt att rotera på dem med java-appletten.

1.4.2. Tätpackning

Ett viktigt begrepp i samband med analys och förståelse av strukturerna är hur tät atomerna är packade i strukturen. Detta påverkar många av materialets egenskaper, t.ex. hur volymen ändras då den smälter.

Ett mått på tätpackningen är den s.k. **packningskvoten** ("packing fraction"). Den definieras på följande sätt: ta varje atoms plats i gittret, och placera sfärer på dessa platser så att sfärerna just och just vidrör varandra vid ytan, men överlappar inte. Packningskvoten är volymen av alla sfärer i en enhetscell, dividerat med enhetscellens hela volym. Detta är alltså ett mått på hur stor del av utrymmet sfäriska atomer maximalt kan fylla i gittret.

För FCC ser resultatet ut på följande sätt:



Packningskvoter för de vanligaste gittern är:

FCC: 0.74

HCP: 0.74

BCC: 0.68

SC : 0.52

DIA: 0.34

I de tätpackade gittern FCC och HCP fyller atomerna alltså en stor del av gittret, och också BCC är ganska tätpackat. Men diamantgittret har mycket 'tomt' utrymme.

Här slutar vi med vår genomgång över kända normala kristallstrukturer. Det existerar givetvis ett

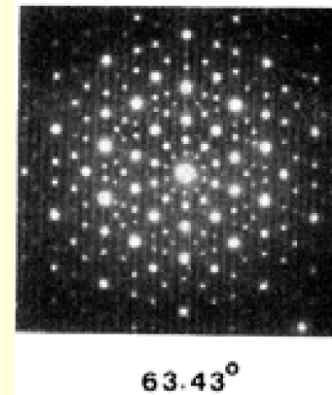
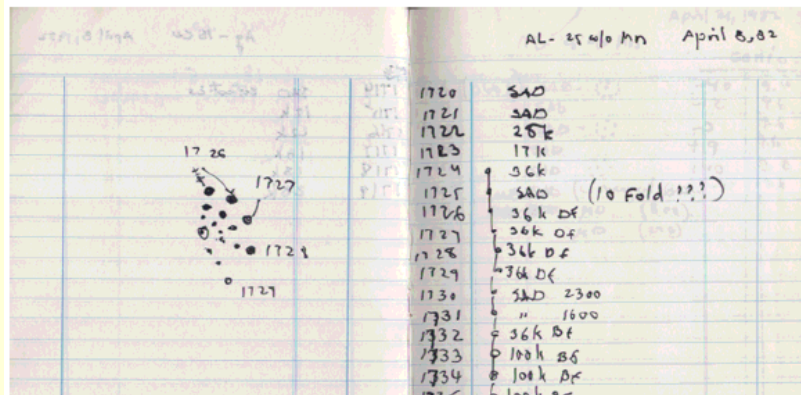
extremt stort antal övriga strukturer som också är kända. Grovt sagt kan man säga att man känner strukturen på nästan alla vanliga icke-organiska ämnen. Men fortfarande pågår intensiv forskning för att lära känna stora organiska molekylers strukturer, speciellt stora proteiners strukturer för biologiska och läkemedels-tillämpningar. Dessa proteiner kan ha omkring en miljon atomer i en molekyl, så bestämningen är en extremt invecklad procedur.

1.5. Kvasikristaller

Ett intressant specialfall av kristaller är s.k. kvasikristaller.

Dessa upptäcktes år 1984 i en Al/Mn-metall-legering med ett röntgenexperiment som visade 10-faldig symmetri. Men teorin för gitter som vi ovan beskrev visade ju att sådana kristaller är omöjliga!

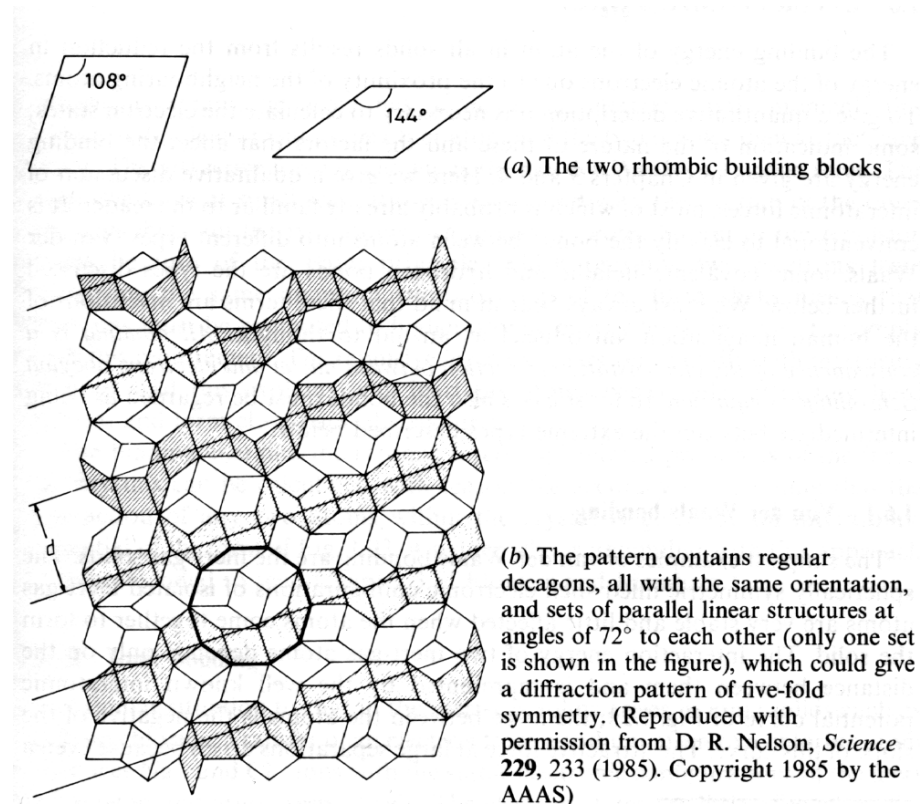
Den ursprungliga anteckningen och röntgenbilden från 8.4.1982



Till en början ville inte Shechtmans kolleger ta upptäckten på allvar, och ansåg att han inte kan grundläggande materialfysik. Men Shechtman visade sig ha rätt, och fick ensam Nobelpriset i kemi för sin upptäckt år 2011

Så hur är det möjligt att skapa att sen en 10-faldig symmetri, trots att inget Bravais-gitter kan ha sådan rotationssymmetri??

En möjlighet är med ett s.k. Penrose-mönster, som skapas av två olika byggstenar:



Detta mönster saknar translations-invarians, men bildar dekadoner, och kunde alltså (i sin 3-dimensionella version) skapa ett kvasikristall-mönster.

Denna struktur är alltså inte ett matematiskt gitter, men ändå ordnad på det sättet att varje punkt i gittret kan nås från alla andra via ett ändligt antal steg, där alla vändningar man gör sker bara i några bestämda vinklar.

Detta är alltså den väsentliga skillnaden till amorfa ämnen, där “vändningsvinklarna” är godtyckliga.

Men: det är i själva verket inte alls klart om Penrose-mönstret är den bästa förklaringen till kristallerna. Nyare forskningsinformation [Steinhardt *et al.*, Nature **396** (1998) 55] säger i själva verket att man kan förklara resultaten bättre med ett dekaگون-typiskt mönster som man på flit låter överlappa. Men det är inte heller alls sagt att detta är det sista ordet i frågan.

En annan tolkning, som numera tenderar att dominera, är att kvasikristaller kan förstås som projiseringen av en 6-dimensionellt kristallsystem med ikosaedrisk (20-faldig) symmetri ner till 3 dimensioner.

Så t.o.m. inom den mycket gamla branschen kristallografi finns det ännu fundamentala olösta frågor!

I varje fall kan man konstruera både atomära modeller och se atomsstrukturen på kvasikristallers ytor:

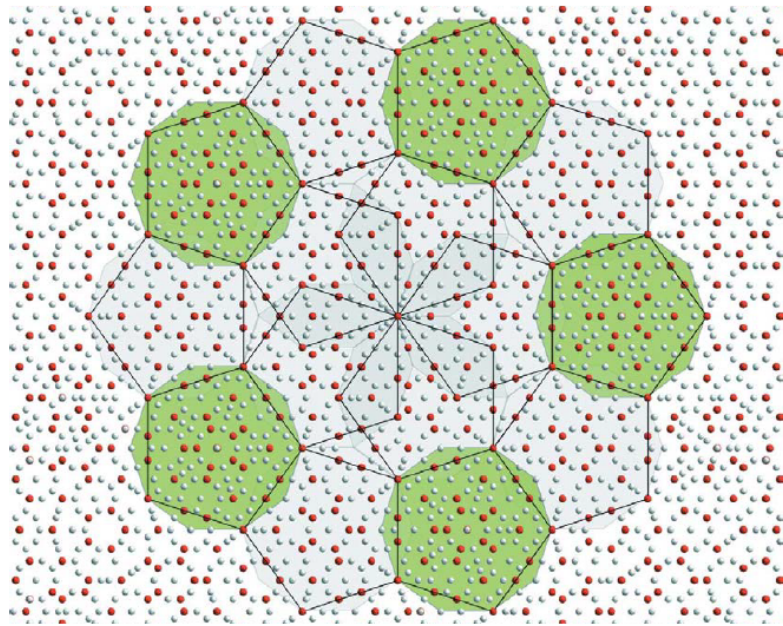
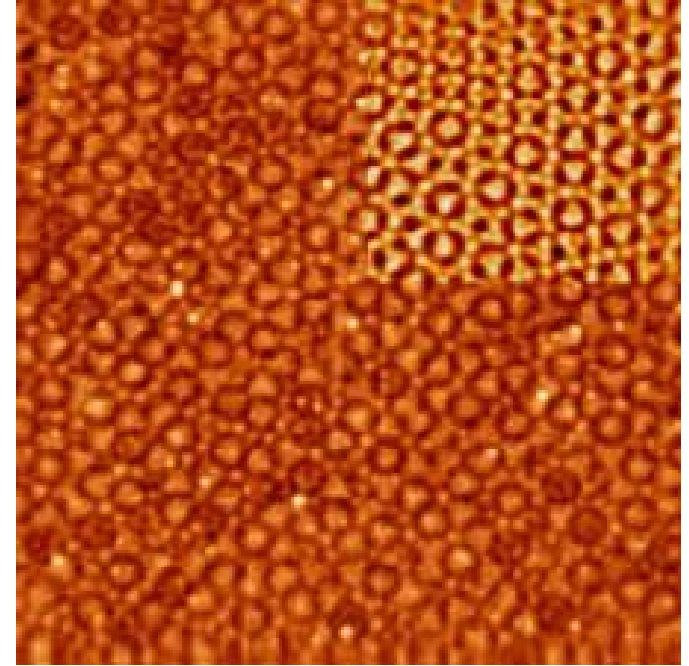


Figure 8. Section perpendicular to the decagonal axis of Al-Co-Ni³⁶.

Atomär modell av Al-Co-Ni



http://www.liv.ac.uk/physics/cmp/surface_physics/quasicrystal_surfa

Den fundamentalt viktigaste följden av kvasikristaller är helt klart att hela begreppet kristall måste definieras om

Tidigare definierades kristaller enligt regulariteten (translationsinvariensen) som:

“A crystal is a substance in which the constituent atoms, molecules, or ions are packed in a regularly ordered, repeating three-dimensional pattern.”

År 1992 definierade den internationella kristallografiunionen om dem att innefatta kvasikristaller

”By ”Crystal” is meant any solid having an essentially discrete diffraction diagram.”

= ett ämne vars diffraktionsmönster uppvisar diskreta pikar

1.6. De vanligaste nanomaterialens struktur

Nanomaterial är material som är i storleksordningen 1 – 100 nm åtminstone i en dimension. Objekten är väl kontrollerade i detta storleksområde vad gäller tillverkning, modifikation eller analys.

Dessutom brukar man oftast införa ett nyhetskriterium för att skilja nanomaterial från t.ex. vanliga molekyler. Till exempel kan detta sägas på följande sätt: “Forskningen/materialen har en grundläggande nyhetsaspekt vad gäller materialet självt, dess analysmetoder eller den vetenskapliga frågeställning”.

Man talar om 2D, 1D och 0D-nanostrukturer beroende på hur många dimensioner är i nanometerskalan

- 2D-nanostruktur: tunn film eller kvantbrunn
- 1D-nanostruktur: nanotråd eller kvantråd
- 0D-nanostruktur: nanopartikel, nanokluster eller kvantpunkt

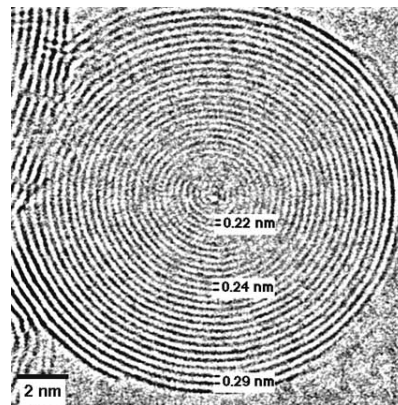
Kvantbenämningarna kommer av att elektronerna kan ofta anses infångade i nano-dimensionerna, varmed kvantmekaniska egenskaper som avviker från det normala bli synliga.

Mera centrala begrepp:

- nanopartikel: vilket som helst objekt med 3 dimensioner $\lesssim 100$ nm. Kan vara vätska eller tom. ett virus!
- nanokluster: en nanopartikel som består av upprepande identiska beståndsdelar (atomer eller molekyler).
- nanokristall: en nanokluster som är kristallin
- nanokristallint material: polykristallint material med kornstorlek i nm-området

Det finns ett otal andra, en massa begrepp om geometrisk form har observerats på nm-skala och introducerats som nya begrepp: nanopelare, nanobälte, nanohorn, ..., tom. nanolök!

De flesta är självförklarande. Nanolök är flera koncentriska kolbollar (fullerener, se nedan)



Nanomaterial har ofta egenskaper som skarpt avviker från dem i normala “bulk”-material, och därför är de nu ett hett forskningsområde.

Stukturen från nanomaterial kan avvika delvis eller totalt från strukturen hos samma ämne i bulkform. Som ett enkelt exempel är grundämnet Co HCP i bulktilstånd, men Co-nanoklustrar tenderar ha FCC-struktur.

En av orsakerna till att nanomaterial beter sig olika från bulkmaterial är att en enorm andel av atomerna är på ytan

För en sfär kan man lätt uppskatta andelen atomer som är i det översta ytlagret. Då vi vet att ett atomlayers tjocklek är ungefär 0.2 nm, kan man visa att andelen ytatomer i en sfär med en radie 1 m är mindre än 1 per en miljard, är det i en nanoboll med radien 1 nm, mer än hälften (att visa detta lämnas som rö-uppgift).

Detta kan radikalt ändra på materialets egenskaper.

1.6.1. Vanliga strukturer för nanokristaller

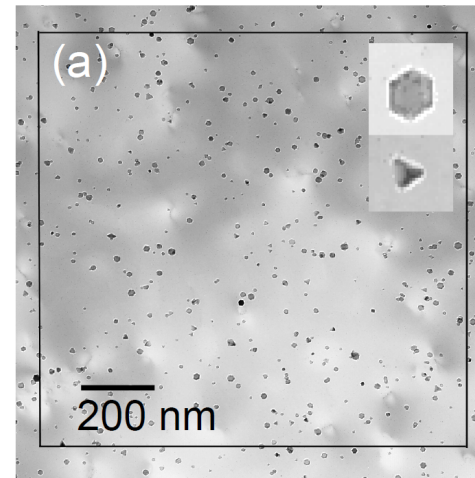
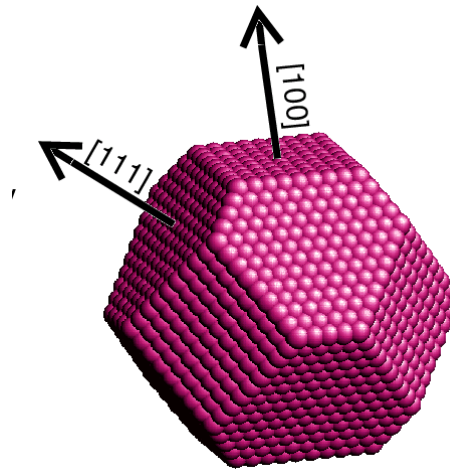
Speciellt strukturen hos nanoklustrar som består av grundämnen med FCC som struktur i bulkfas har studerats extensivt.

Strukturerna är sällan sfäriska för att visa sätt att skära ut en yta ger en mer stabil (lågenergetisk) yta än andra. I FCC-kristaller är de två kristallriktningar som ger lägst energi 111- och 100-ytorna, i denna ordning (notationen är Miller-index som beskrivs i nästa kapitel).

En av de vanligaste vanliga strukturerna är den s.k. Wulff-polyedern, som fås om man skär en FCC-kristall längs med 111- och 100-ytor. Den är mer stabil än en sfär upp till betydande kristallstorlekar på tiotals nm (hundratusentals atomer).

Bilden till vänster visar ovan en datorbild över en Wulff-polyeder, nedan en experimentell transmissions-elektronmikroskop bild om den samma struktur för Co-klustrar.

Den experimentella bilden visar också att en del av klustrarna har en tetraedrisk pyramidform. Detta är (enligt nuvarande förståelse) inte en jämviktsform, utan en metastabil struktur som har antagligen bildats för att klustrarna inte hade tillräckligt med tid att hitta fram till jämviktsstrukturen. Detta är mycket vanligt för nanomaterial, och en av orsakerna till att de är intressanta.

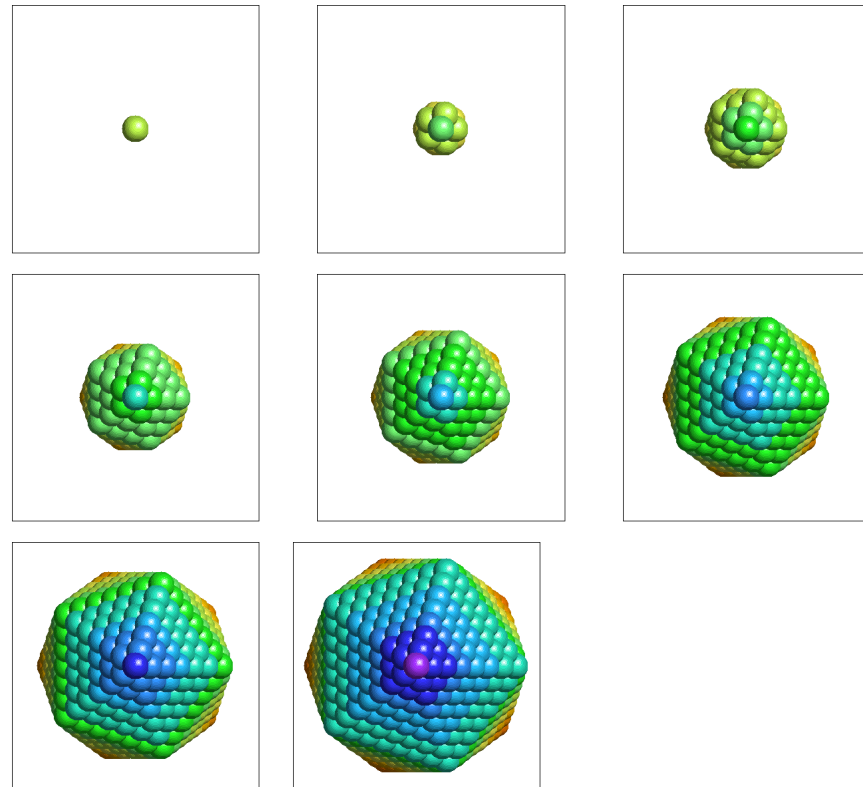


[Zimmerman et al, Phys. Rev. Lett. 83, 1163 (1999)]

En annan struktur som ofta observeras är den en ikosaedrisk struktur (20-sidig polyeder), som också kallas Mackay-ikosaeder eller mångtvillinggräns-ikosaeder (multiply twinned ikosaeder).

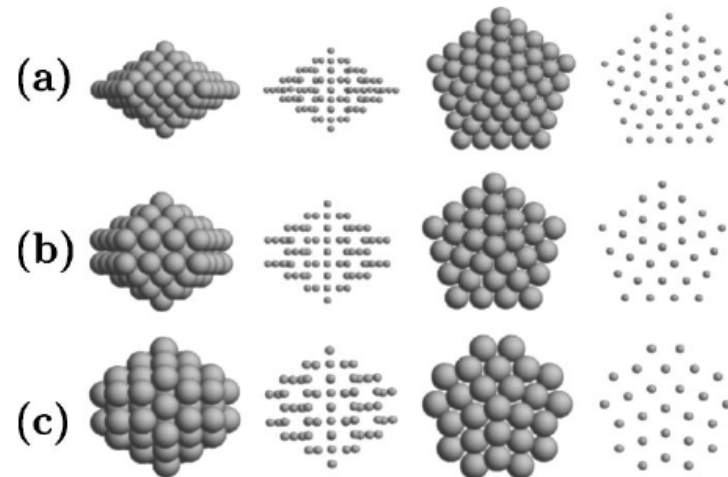
Den kan inte fås genom att skära en FCC-kristall, utan kan förstås att formas genom att ta 20 stycken perfekta tetraedrar, som sedan fogas ihop längs med 3 sidor så att bara en sida blir utåt. Detta ger nästan exakt en ikosaeder (det blir lite tomrum emellan tetraedrarna).

Från detta kan man förstå att bara vissa antal atomer kan ge upphov till geometriskt perfekta ikosaedrar. Till höger visas de 8 minsta perfekt ikosaedrarna (börjandes från en atom, som ju visserligen inte är en polyeder).



Till slut nämner vi dekaeder strukturen, som kan förstås att bildas om man tar 5 stycken tetraedrar och fogar ihop den. Då får man strukturen högst upp i bilden till höger (a).

Denna är dock ganska långt från sfäriskt, vilket gör formen energetiskt ofördelaktig. Därför är de experimentellt observerade strukturerna ofta något lik strukturerna (b) eller (c), som kan förstås som den perfekta tetraedern från vilken kant- och hörn-atomer tagits bort.



[Från bra review-artikel: Baletto and Ferrando, Rev. Mod. Phys. 77 (2005) 371]

Experimentell bild av en Marks-dekaeder:

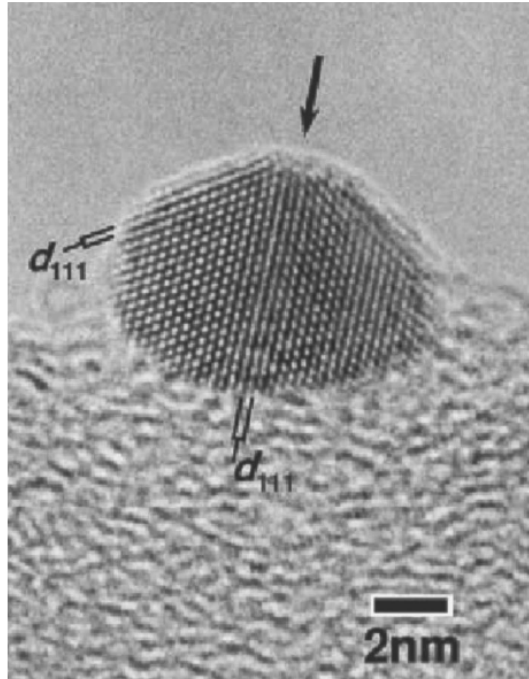


FIG. 2. High-resolution electron microscopy image of a $8.6 \times 6.3\text{-nm}^2$ truncated decahedral gold particle deposited on amorphous carbon. The particle was produced in an inert-gas aggregation experiment and then deposited and observed. Adapted from Koga and Sugawara, 2003.

För de allra minsta nanoklustrarna tar de kemiska bindningarnas hybridisering över, och allt det tidigare nämnda blir irrelevant.

Exempel: former av Au-nanoklustrar: de minsta är plana, Au₃₂ tros vara en fulleren:

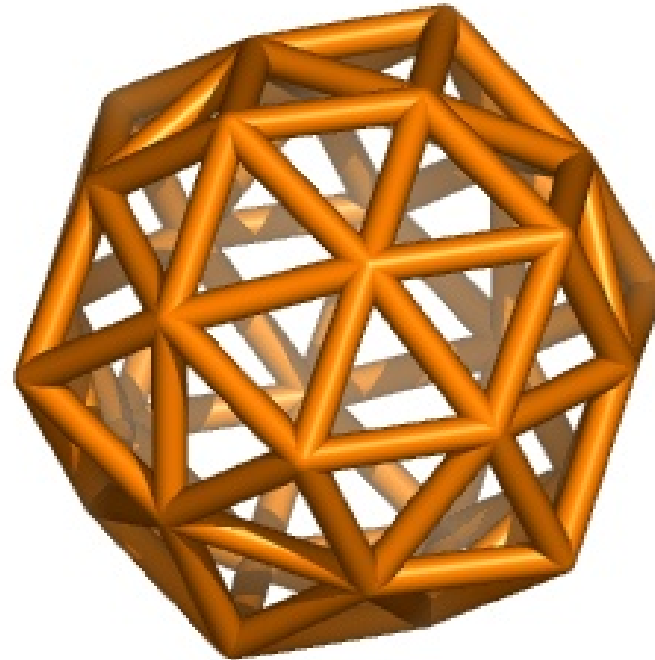
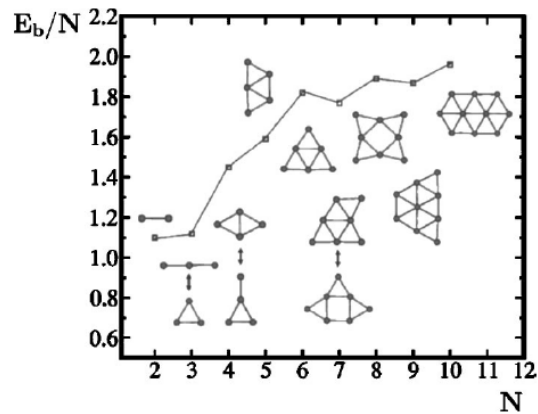


FIG. 12. Lowest-energy isomers of Au clusters according to Bonacić-Koutecký *et al.* (2002). All clusters are planar up to $N=10$ at least. The binding energy per atom E_b/N (in eV) is also shown. For isomers with energy difference smaller than 0.1 eV, both competing structures are shown (see sizes 3, 4, and 7). From Bonacić-Koutecký *et al.*, 2002.

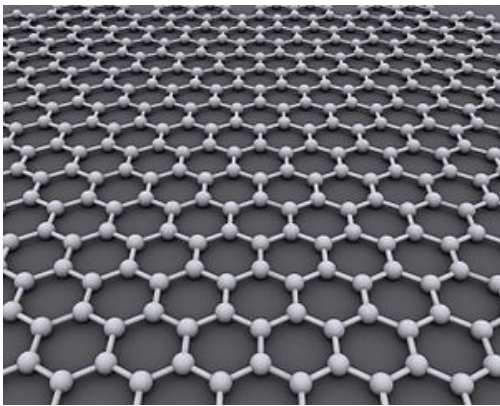
[Johansson and Pyykkö]

1.6.2. Kolnanomaterial

Kol har, förutom bulk-strukturerna diamant och grafen, tre viktiga klasser av nanomaterial (och ett otal varianter av dessa).

I alla dessa nanovarianter har alla kolatomer exakt 3 kovalenta bindningar till sina grannar.

1. Det redan nämnda **grafen**, ett enskilt hexagonalt lager av grafit:



I detta är alla atomer i ringar med 6 atomer.

2. Fullerener, kolbollar som består av ringar med alternerande 5 och 6 atomer. Denna variation leder till att bollen böjs.

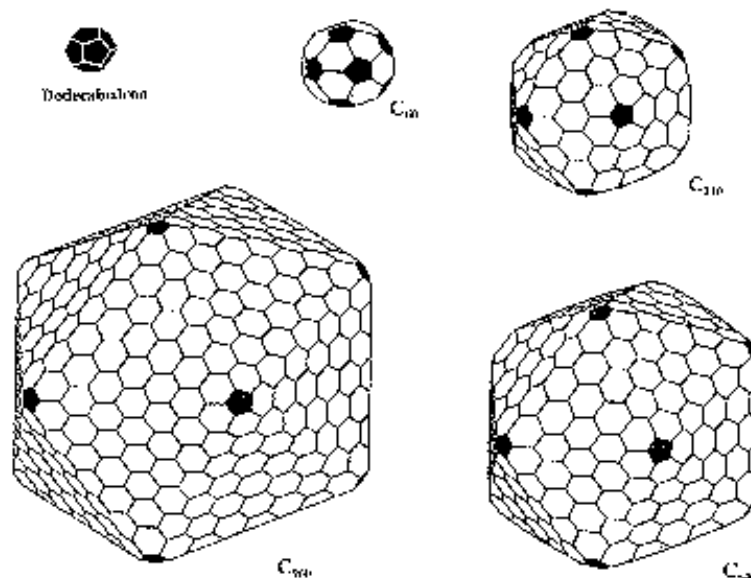
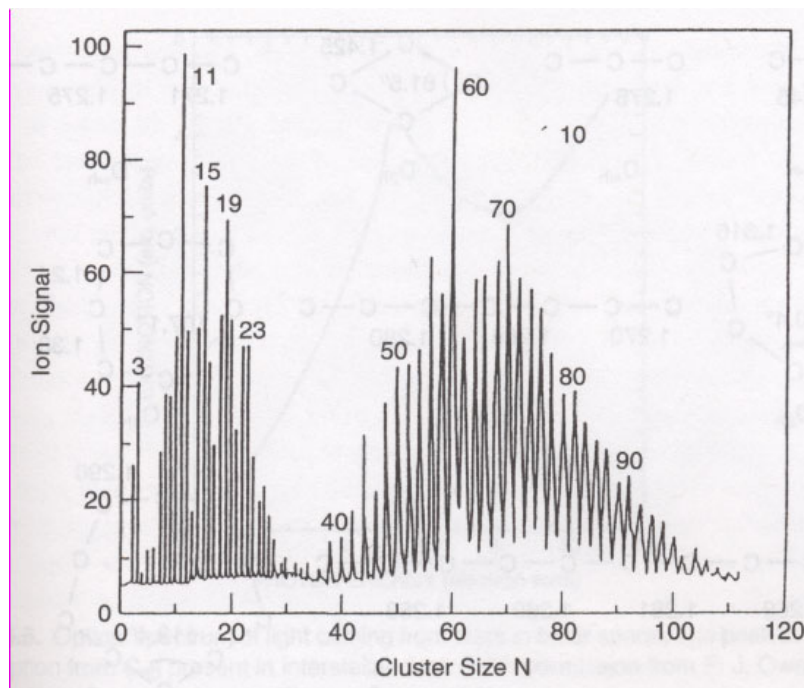
För den vanligaste fullerenen C_{60} är strukturen av ringar är den samma som i en traditionell fotboll, varför den emellanåt också kallas fotbollsmolekylen.

Även om C_{60} är den vanligaste, finns det många olika möjliga typer av fullerener.

Åtminstone $C_{30} - C_{720}$

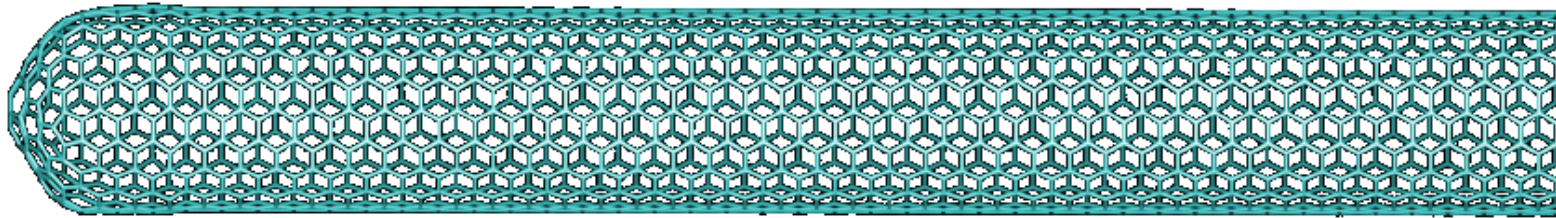
De mindre ($N < 30$) är antagligen inte stängda och alltså inte fullerener

De största inte sfäriska, det är energetiskt fördelaktigt att ha 6-faldiga ringar i plana områden.

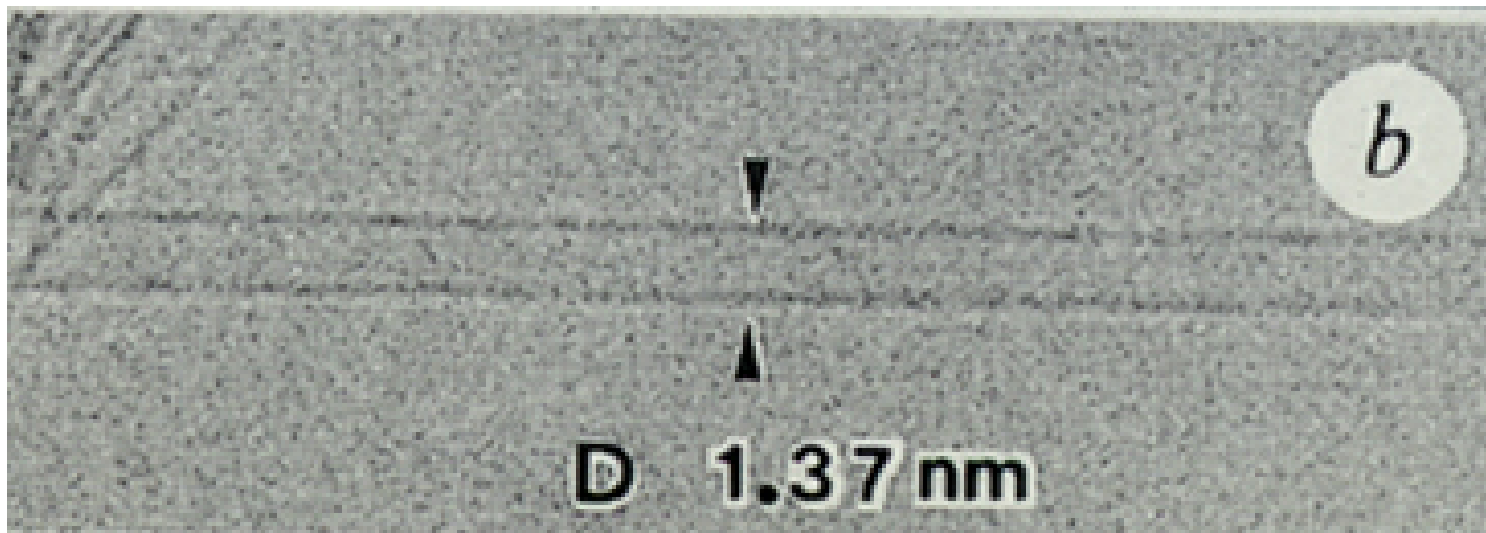


3. Den tredje varianten är kolnanorör, som kan konceptuellt förstås så att ett grafenlager rullats upp så att det bildar ett rör. Alla atomer (utom de vid ändorna) är i 6-atomers ringar.

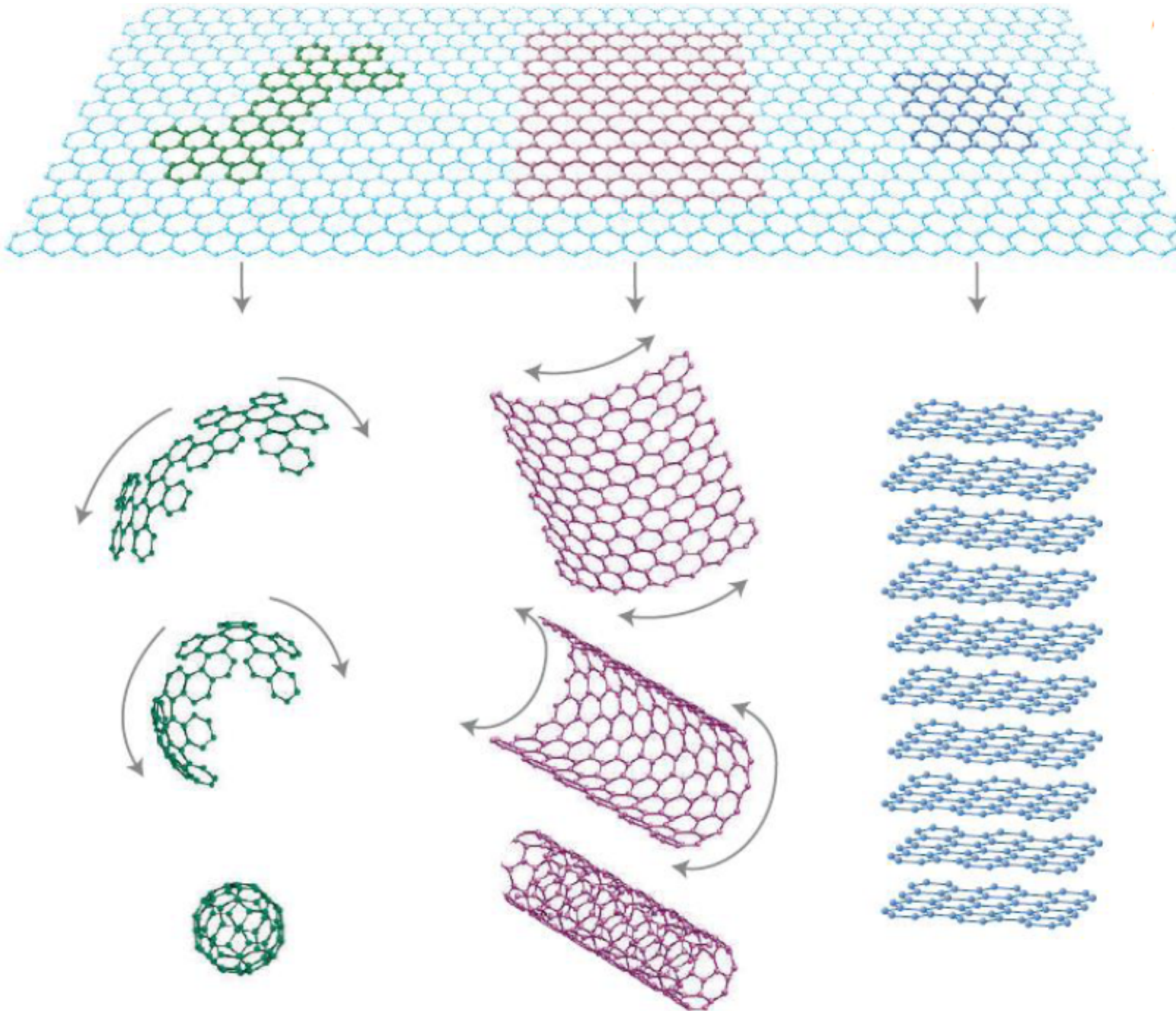
Rörets ändor är öppna eller fullerenaktiga:



Experimentell bild av ett enskilt kolnanorör:



Alla dessa är relaterade. Ett nanorör, och fullerener, kan konceptuellt formas från ett grafenplan, och grafit är bara flera grafenlager på varandra:



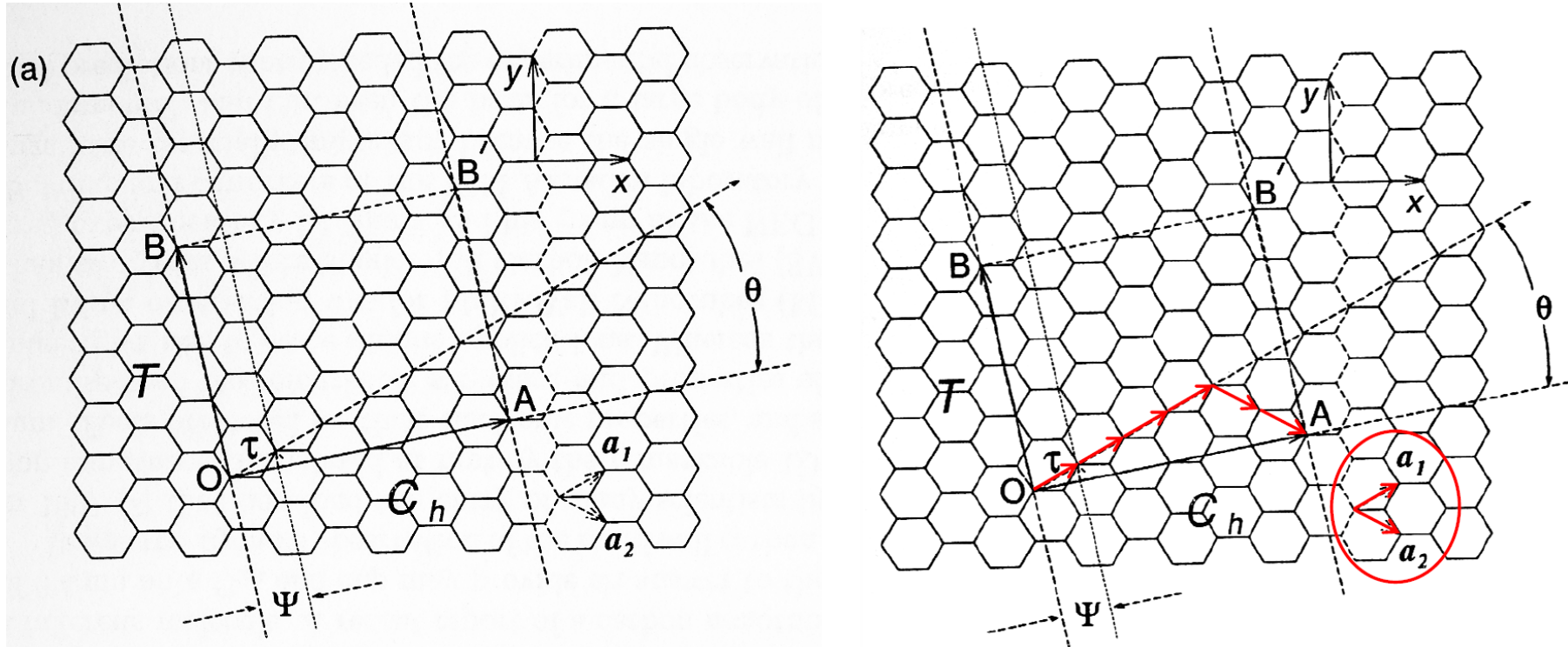
Man kan rulla ihop planet i vilken riktning som helst.

Men grafitplanet har bindningsriktningar, så alla “rullningsriktningar” är inte ekvivalenta, och rullningen måste göras så att efter att man fogat ihop röret, är alla atomer fortfarande i 6-atomers ringar.

Upprullningsriktningen kan bestämmas med en enda vektor OA , som löper från en atom till en annan atom som är i en ekvivalent plats (notera att varannan atom har en bindning till höger, varannan till vänster, så alla atomplatser är inte ekvivalenta).

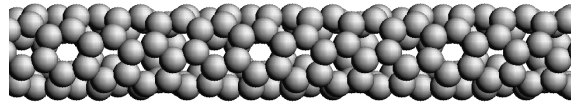
Vektorn OA kan alltid bestämmas med grafens enhetscells-vektorer a_1 , a_2 .

Av dessa kan man forma vektorn OA (se bilden nedan) på det sättet som illustrerar med röda pilar i bilden till höger:



Alltså bildas OA i detta exempel av 4 och 2 vektorer: $(4,2)$.

Om man nu skär nanoröret längs med linjerna OB och AB' , som är vinkelräta mot OA , får man exakt följande kolnanorör:



Detta innebär alltså att för att definiera den möjliga strukturen av kolnanorör i jämvikt, räcker det med att specificera vektorn \mathbf{OA} . Då denna vektor måste vara en heltalssumma av \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 :

$$\mathbf{OA} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (6)$$

Därmed kan man alltså ange alla möjliga strukturer av enskilda kolnanorör med två heltal (n,m) . Detta har gett upphov till en egen notation av kolnanorörsstrukturer med dessa tal.

Exempel: $(5,5)$, $(10,0)$, $(7,3)$, $(20,18)$, ...

P.g.a. symmetri är det möjligt att välja att första indexet är alltid det större:

$$n \geq m \quad (7)$$

(t.ex. ett rör $(5,10)$ skulle vara ekvivalent med $(10,5)$).

Den **kirala vinkeln** θ definieras som vinkeln mellan riktningen \mathbf{a}_1 och vektorn \mathbf{C}_h .

Beroende på valet av (n, m) kan man klassificera rören vidare som:

a) “**armchair**” (länsstol)-rör: $n = m$, $\theta = 30^\circ$

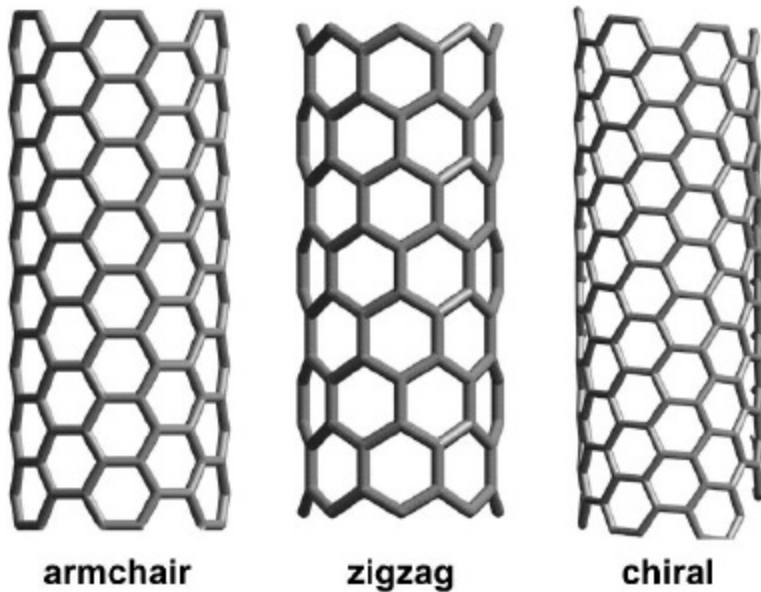
b) “**zigzag**” (zikzak)-rör: $m = 0$, $\theta = 0^\circ$

c) kirala rör: alla andra, $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

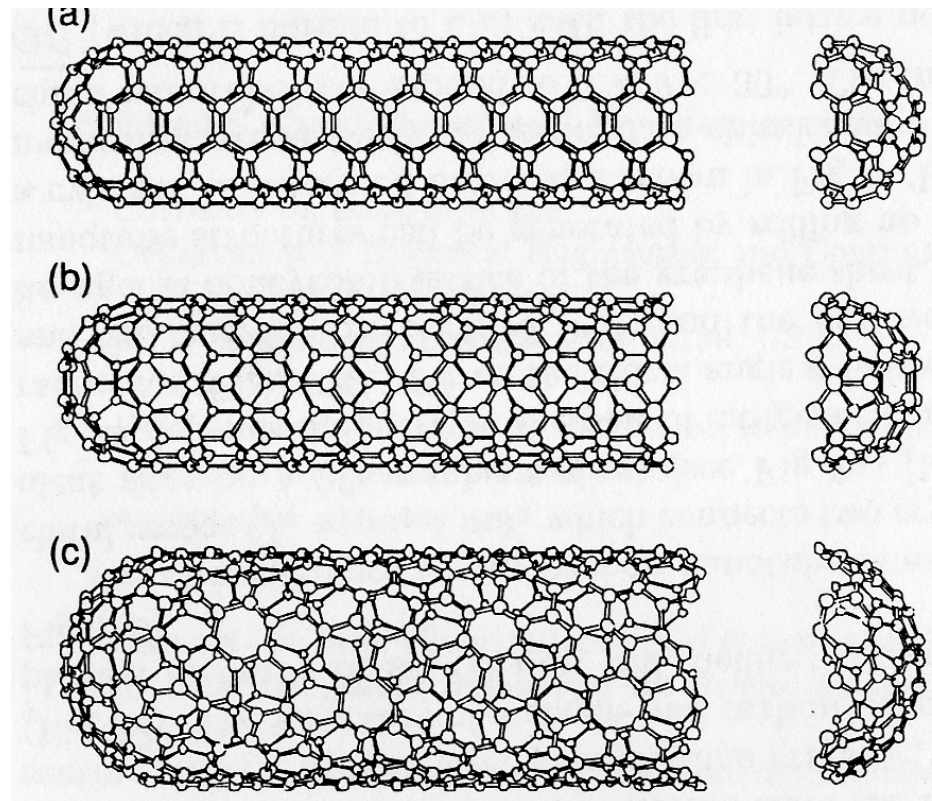
Typerna a) och b) anses vara **akirala**.

Ordet kiral kan här förstås som huruvida rören verkar vara helikala, alltså tvinnade, om man följer en rad med bindningar.

Här är några exempel för små rör:



och här för större: a) armchair (5,5), b) zigzag (9,0), c) chiral (10,5):



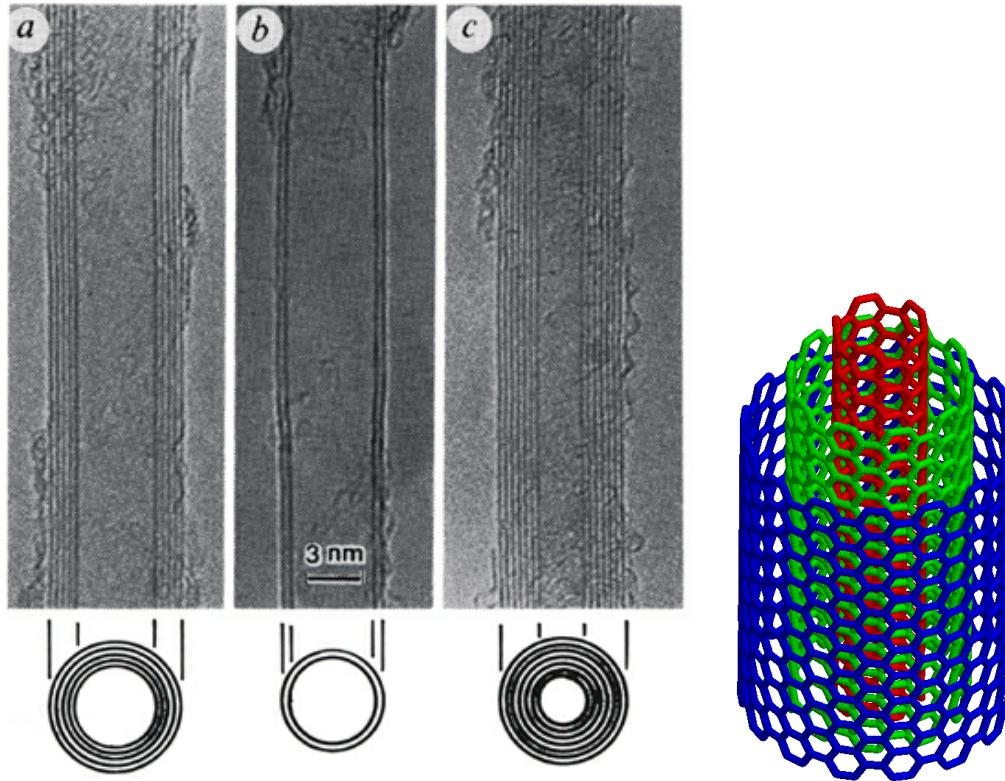
Namnet "länsstol" verkar utan vidare kufiskt. Tydligt hade någon tidig nanorörsforskare mycket fantasi och såg en länsstol i mönstret:



De minsta rören som tillverkats har index av typen: $(3, m)$; mindre rör än detta är inte stabila.

Typiskt är kolnanöror i storleksordningen $(5, m)$ till $(20, m)$.

Det finns en massa varianter av kolnanöror. Den säkert viktigaste är mångväggsrör ("multiwalled") där man helt enkelt har flera rör innanför varandra:



Avståndet mellan lagrena är ungefär 3.4 \AA , samma som mellan lagrena i grafit: samma van der Waals-växelverkan är aktiv i båda fallen.

Vad har du åtminstone lärt dig i detta kapitel?

- Du förstår det matematiska begreppet gitter
- Du förstår det fysikaliska begreppet kristall och hur detta skiljer sig från gitter
- Du vet skillnaden i struktur mellan enhetskristall, mångkristall, kvasikristall och amorph ämne
- Du kan utantill kristallstrukturerna FCC, BCC, HCP, SC, diamant, grafen, NaCl och CsCl och vet ungefär hurdana ämnen har dessa strukturer.
- Du känner till begreppen kristallkorn, bas, korngräns
- Du känner till klassifikationen av nanomaterial
- Du känner till kolnanorörs struktur och deras notation.