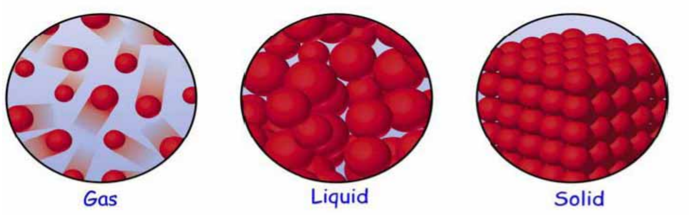
HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 Materialfysik vt 2010

3. Materials struktur
3.1 Allmänt om kristallstrukturer

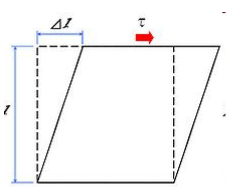
Materiens tre (fyra) faser

- Tre grundtillstånd
  - Fast: atomer rör sig inte från sin plats
    - Kan vara ordnad (kristallin) eller oordnad (amorf)
      - Kan vara ordnad makroskopiskt eller mikroskopiskt
  - Vätska: atomer rör sig mellan varandra, men är bundna
  - Gas: atomer/molekyler är inte bundna
- Fjärde fasen: plasma, elektronerna rör sig fritt



Definition på vätska, amorft ämne och glas

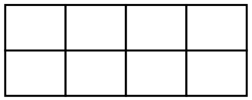
- Gränsdragningen mellan vätska och oordnat fast ämne är inte alltid helt lätt
- Men:
  - En vätska har per definition inte en märkbar skjuvmodul ("shear modulus")
    - Skjuv betyder 'vridningskraft'
    - Gränsvärde: **vätska har skjuvviskositet mindre än $10^{14.6}$ poise.**



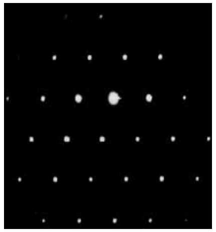
- ***Amorft*** ämne: oordnat fast ämne
- ***Glas***: grundtillståndet för ett amorft ämne
  - ***Glastemperaturen***: temperaturen där ett material vid nerkylning övergår från vätska till glas
  - Att säga att glas är vätskor är fel (gamla kyrkfönster flyter inte!)

Definition på kristallint ämne

- Ett kristallint ämne är ett där atomerna är ordnade i ett regelbundet upprepande mönster
  - Har lång-räckviddsordning

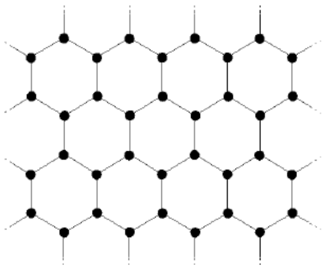


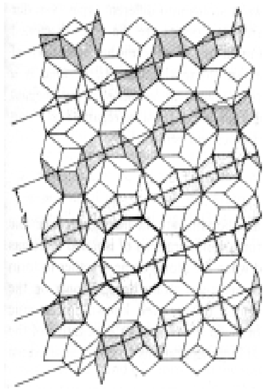
- En 'upprepande box'
- Ändligt antal bindningsvinklar för närmaste grannar
- Nuvarande officiell definition: ett ämne vars diffraktionsmönster uppvisar diskreta pikar
  - Både vanliga och kvasikristaller uppvisar ett sådant mönster, men s.k. ***kvasikristaller*** har inte en upprepande box (dock ändligt antal bindningsvinklar)



- ***Kristallografi*** = läran om kristaller

Kristall vs. kvasikristall



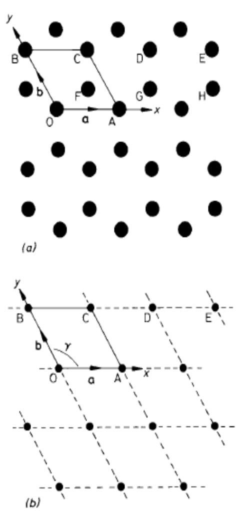


Gitter och Bravais-gitter

- Sedvanliga (inte kvasi-)kristaller har alltid något underliggande ***gitter***
  - En upprepande mängd punkter som beskriver atomernas position
  - Atomernas position behöver inte vara identisk med gittrets!
- ***Bravais-gitter***:
  - Rent *matematiskt begrepp*, exakt väldefinierat:
  - En mängd punkter i en rymd som upprepar sig själv så att varje punkt har identisk omgivning med varje annan punkt (alla grannpunkter är i exakt samma riktning på exakt samma avstånd)
  - Ett Bravais-gitter är därmed oändligt stort

Gitter och Bravais-gitter

- Alla kristallstrukturer har ett *underliggande* Bravais-gitter
- Men alla atomer i kristallstrukturen behöver *inte* sitta på Bravais-gittrets punkter
- I själva verket finns det ett ändligt antal möjliga Bravais-gitter
  - I 2D: exakt 5 stycken
  - I 3D: exakt 14 stycken
- Men det finns oändligt många möjliga kristallstrukturer!



Bravais-kristallsystemen

- De 14 Bravais-gittrena kan klassificeras i 7 ***kristallsystem*** enligt symmetri
  - Dessa är till höger
  - Ett system kan ha flera Bravaisgitter enligt var gitterpunkterna är

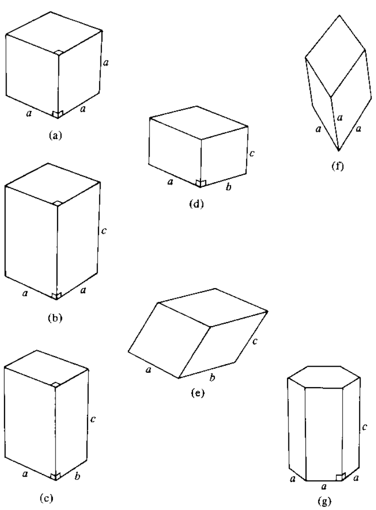
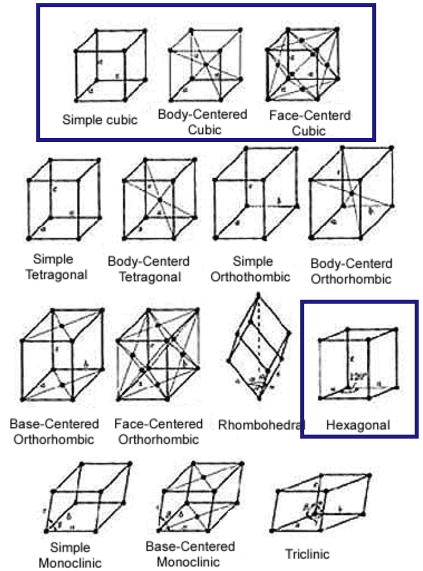


Figure 7.3
Objects whose symmetries are the point-group symmetries of Bravais lattices belonging to the seven crystal systems: (a) cubic; (b) tetragonal; (c) orthorhombic; (d) monoclinic; (e) triclinic; (f) trigonal; (g) hexagonal.

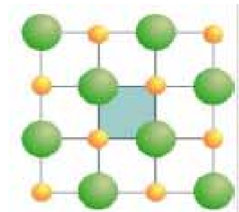
Bravais-gittren

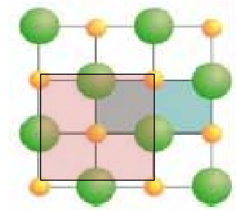
- Och här är alla gitter
- De viktigaste: de tre kubiska samt den hexagonala!
- Rätvinkliga system är:
  - Kubiska
  - Tetragonala
  - Orthorhombiska
- Hexagonala (60°) kan alltid omskrivas till ett rätvinkligt
- De övriga betyder huvudvärk! ☺



Enhetscell

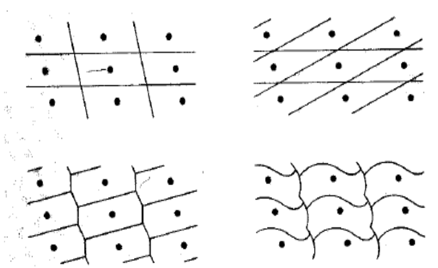
- En ***enhetscell*** är en del av rymden från vilken hela kristallen kan skapas genom upprepning
  - Till vänster: blåa områdena är inte en hel enhetscell!
  - Men det ljusröda området är!
- Enhetscellen är inte entydig:
  - ***Primitiv enhetscell***: minsta möjliga till storleken
  - ***Konventionell enhetscell***: något som är bekvämt att jobba med och därmed populärt
    - Typiskt rätvinkliga



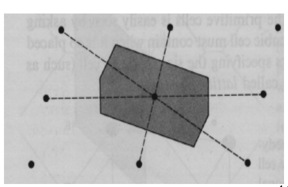


Enhetscellens icke-entydighet, Wigner-Seitz-cell

- Samma gitterpositioner, olika enhetsceller:

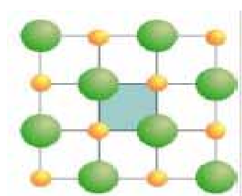


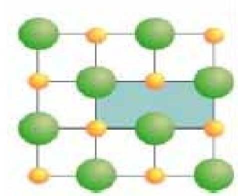
- Men en entydig definition existerar: ***Wigner-Seitz-enhetscellen***
  - Den del av rymden som är närmast gitterpunkten



Enhetscell och kemisk sammansättning

- Samma enhetscell kan innehålla godtyckligt många atomer av godtycklig typ
  - Atomernas positioner i enhetscellen kallas '***bas***' och kan ges som en lista så kallade '***basvektorer***'
- Enhetscellen är alltid samma som i något Bravais-gitter: "***underliggande Bravais-gittret***"
- ***Koordinationstal***: antalet närmaste grannar för varje atom
- **Kristall = gitter + bas**

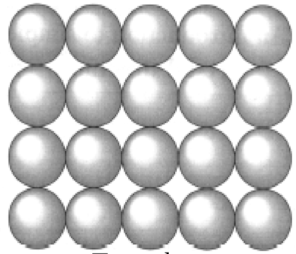




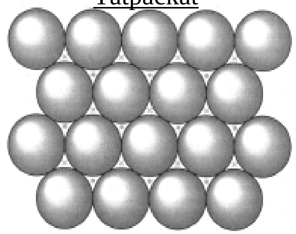
Tätpackning

- Många kristallstrukturer kan förstås på basen av ***hårdsfärs-modellen***
  - Betrakta atomerna som oändligt hårda sfärer
    - Kanonkulor, pingisbollar, apelsiner, biljardbollar enligt smak...
- Hur tätt är rymden fylld av dessa sfärer i en viss kristallstruktur?
  - ***Packningsförhållandet*** = sfärernas volym/totalvolym
- ***Tätpackning:*** maximalt packningsförhållande

Löst packat, ”primitiv” packning

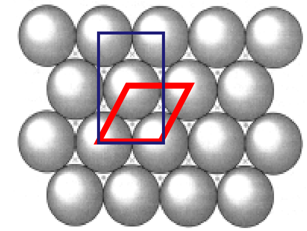


Tätpackat



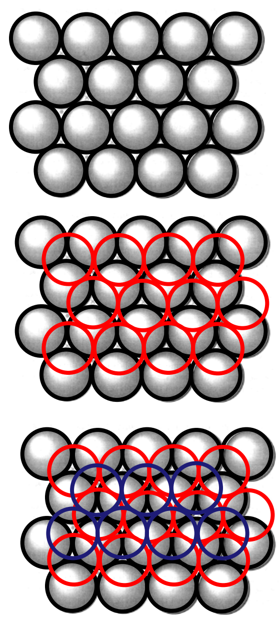
Tätpackning i 2D

- Det är lätt att övertyga sig om att i 2D är det tätaste möjliga packningen av sfärer en hexagonal struktur:
  - Vinkel mellan ’bindningar’ exakt 60^{o}
  - Sex närmaste grannar
  - Kallas ***tätpackad hexagonal struktur*** i 2D
- Enhetscell ritad i rött
  - En atom/enhetscell
- Viktig tilläggspoäng: en hexagonal enhetscell i 2D kan alltid räknas om till en dubbelt större rätvinklig enhetscell, **ritad i blått i bilden**
  - Två atomer/rätvinklig enhetscell



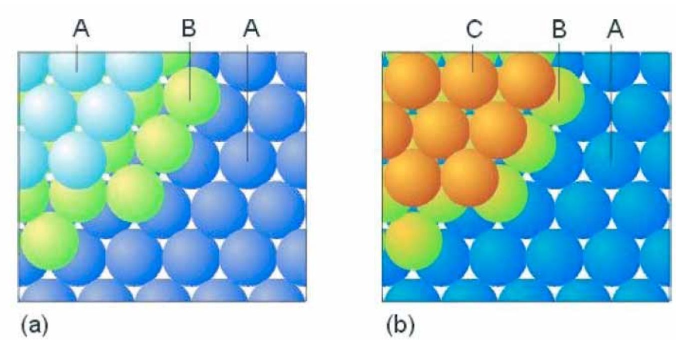
Tätpackning i 3D

- I 3D kan en tätpackad kristall skapas genom att rada 2D tätpackade plan på varandra
  - Men detta kan göras på flera olika sätt!
- Kalla första lagret A
- Atomerna i nästa lager B kan sättas naturligt i *varannan* grop i lager A: röda cirklar. So far so good.
- Men vart skall tredje lagret sättas?
  - Två vettiga alternativ: ovanom det ursprungliga A, eller som de blåa, ovanom gropar i lager B:lager C
- Sennästa lager måste vara igen A eller B



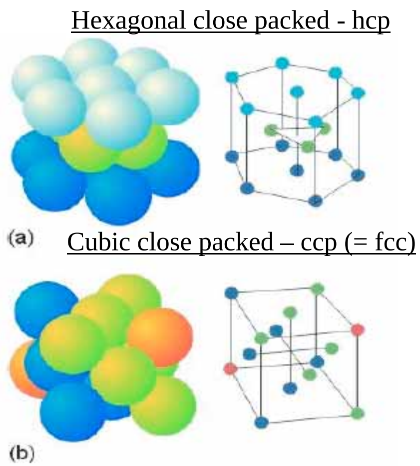
Tätpackning i 3D

- Det finns alltså 2 möjliga packningsordingar i 3D:
  - ABABABAB...
  - ABCABCABC...
  - I princip ännu flera, enda kravet att samma bokstav inte följer på varandra, men dessa två dominerar



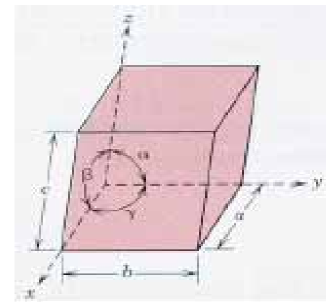
De tätpackade kristallstrukturerna i 3D

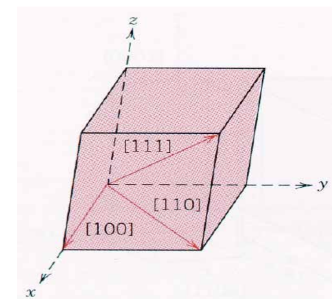
- Dessa två är kända som den hexagonala tätpackade strukturen (hcp) och den kubiska tätpackade strukturen (ccp)
  - hcp = ABABAB...
  - ccp = ABCABC
- Men ccp **är ekvivalent med** en kubisk ytcentrerad struktur (face centered cubic, fcc)!



Gitterriktingar: Millerindex

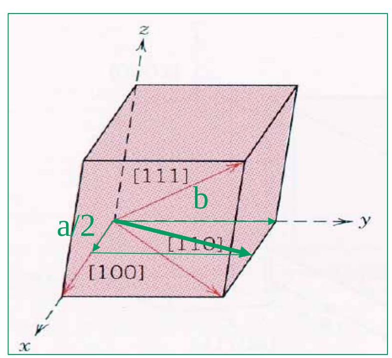
- Det finns en väletablerad konvention för att beteckna riktningar i ett gitter: Millerindex
- Enhetscellens sidor betecknas i allmänhet a, b, c
- För en viss gitterriktning ritas en vektor som börjar från origo och går i den önskade riktningen en godtycklig längd





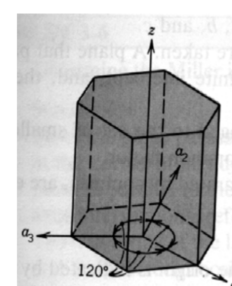
Gitterriktningar: Millerindex forts.

- Därefter görs en projektion av denna vektor till enhetscellens tre axlar
  - Projektionernas längd bestäms i enheter av sidvektorernas längd
  - I exemplet i bilden: (1/2 1 0)
- Därefter multipliceras talena upp så att de blir minsta möjliga heltal
  - I exemplet alltså 120
- Riktning betecknas med skvär-parenteser: [120]
  - Negativa värden med ett översträck: $[1\bar{2}0]$
- Ekvivalenta riktningar betecknas med vinkel-parenteser: <120>



Gitterriktningar: hexagonala system

- Hexagonala system kan givetvis behandlas på detta sätt
- Men det har nackdelen att kristallografiskt ekvivalenta riktningar kan ha olika Millerindex.
- Därmed finns ett alternativt beteckningssätt för hexagonala system: Miller-Bravais-index
  - Man väljer 3 riktningar i det hexagonala basplanet
  - *z* är den 4:de koordinaten
  - Alltså är a_1 a_2 a_3: [1000] [0100] [0010]

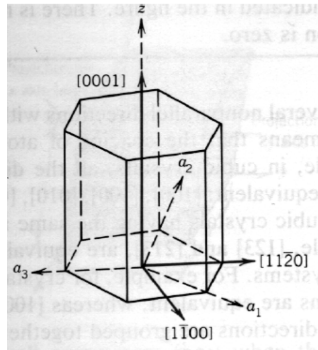


Gitterriktningar: hexagonala system

- Hexagonala systemet: exempel
- Konversioner mellan de två systemen hkl – uvtw kan göras med

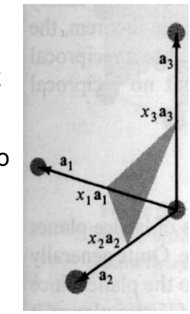
$$
\begin{aligned}
u &= \tfrac{n}{3}(2h-k)\\
v &= \tfrac{n}{3}(2k-h)\\
t &= -(h+k)\\
w &= nl
\end{aligned}
$$

- n är något tal som krävs för att omvandla de nya indexena till heltal



Gitterplan

- Gitterplan kan också definieras med Millerindex
  - I kubiska system är det enkelt: Ett plans Millerindex är de samma som de för normalvektorn till planet
  - Men detta ***gäller inte*** för ickekubiska gitter!
- För att definiera ett gitterplan i allmänna fallet krävs flera steg:
  - 1. Planet flyttas så att det inte går igenom origo
  - 2. Man bestämmer längden för avståndena där planet skär enhetscellens vektorer $x_1\ x_2\ x_3$
    - 1-2 av dessa kan vara = ∞!
  - 3. Planets Millerindex är de minsta möjliga heltalen hkl som uppfyller $h:k:l = \frac{1}{x_1}:\frac{1}{x_2}:\frac{1}{x_3}$



Gitterplan: exempel

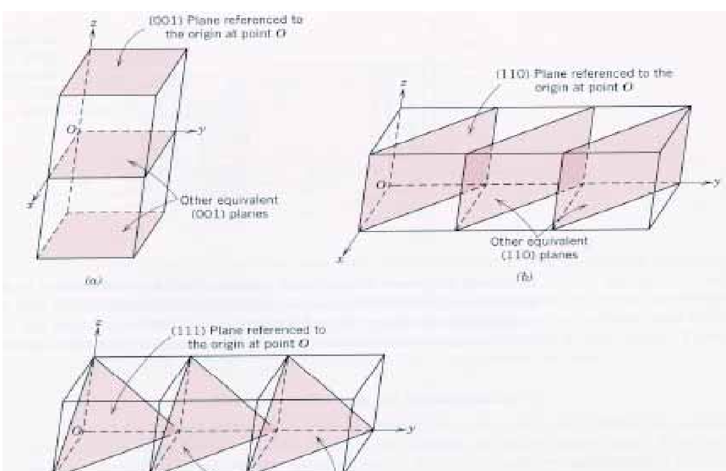
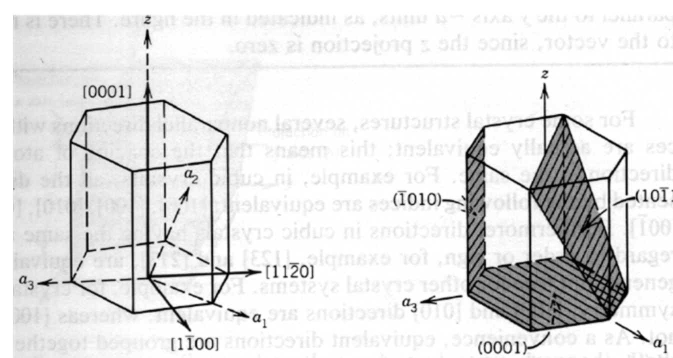


FIGURE 3.3 Representations of a series each of (a) (001), (b) (110), and (c) (111) crystallographic planes.

Gitterplan i hexagonala system

- Samma princip fungerar i hexagonala system



Gitterplan: notation

- Ett gitterplan betecknas med parenteser: (120), (113)
- Ekvivalenta plan betecknas med klamrar {120}

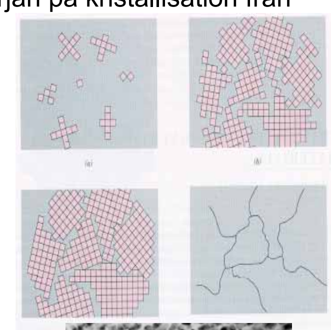
- Alltså t.ex. I en kubisk kristall är (100), (010), $(00\bar{1})$, ... = {100}

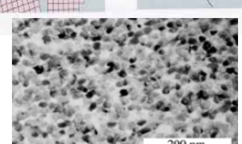
Enhetskristaller, polykristaller

- Det som behandlades ovan gällde allt oändliga kristaller med perfekt ordning
- Ingen verklig kristall kan vara oändlig
- Men ett makroskopiskt objekt kan ha samma kristallstruktur med samma orientering i hela sitt omfång
  - Detta kallas ***enhetskristall***
  - T.ex. perfekta ädelstenar: ytmönstret avspeglar direkt den atomära strukturen
- Men mer vanligt är att kristallina ämnen består av ***kristallkorn*** som är slumpmässigt ordnade med avseende på varandra:
  - ***Polykristallint/mångkristallint ämne***

Polykristaller, nanokristaller

- Det är mycket enkelt att förstå varför det är mer sannolikt att det bildas polykristaller: tänk dig början på kristallisation från en vätska
  - Slumpmässig tillväxtriktning från flera olika utgångspunkter => olika korn
- Kornstorleken kan vara vad som helst mellan några atomers till makroskopiska mått
  - Oftast dock i mikrometerområdet
- Om det är i området 1 – 100 nm:
  - ***Nanokristallint ämne***





Kristallin anisotropi

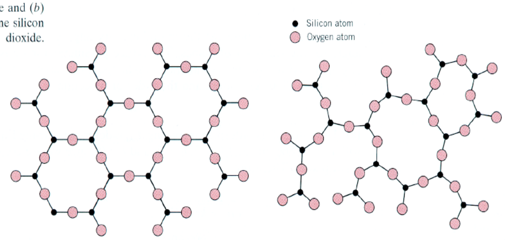
- Enhetskristallina materials egenskaper kan vara olika beroende på i vilken gitterriktning de mäts
  - Denna effekt kallas kristallin ***anisotropi***
  - Kan gälla många olika egenskaper: hårdhet, ljudets hastighet, elektricitet, magnetism

- Ett ämne där ingen anisotropi observeras kallas ***isotropiskt***
  - Ett mångkristallint ämne med kornstorlek mycket mindre än dess totala storlek är isotropiskt, trots att dess underliggande kristaller inte behöver vara det: **anisotropin försvinner i medeltal**

Amorfa ämnen

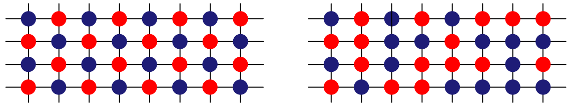
- Amorfa ämnen är per definition sådana som saknar ***långräckvidds-ordning***
- ***Långräckviddsordning:*** (”long-range order, LRO”) materialet är ordnat på långt avstånd (kristallint eller kvasikristallint)
- ***Korträckviddsordning***: (”short-range order, SRO”) materialet är ordnat på korta avstånd: t.ex. samma avstånd till närmaste grannar
- Alla material har åtminstone lite SRO p.g.a. kemiska bindningars egenskaper

(*a*) crystalline silicon dioxide and (*b*) noncrystalline silicon dioxide.

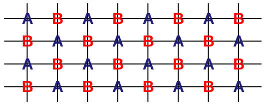


Kemisk ordning och oordning

- En kristall av en förening XY kan vara kemiskt ordnad eller oordnad



- Ett mått på detta kan ges med s.k. Long-range order (LRO) parameters. En enkel sådan är för binära föreningar [Kittel s. 620]:
  - Definiera först ideala ordnade platser A för X och B för Y
  - LRO-parametern är $P = \dfrac{N_{\text{atomer X på A-platser}}}{N_{\text{atomer X}}} - 1$



  - LRO=0: perfekt oordning; LRO= ±1: perfekt ordning

Korträckviddsordning

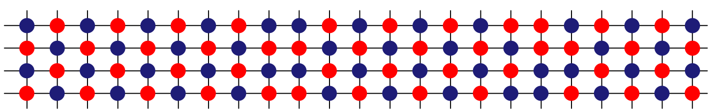
- Kort-räck-viddsordning kan på liknande sätt karakteriseras med olika SRO-parametrar
- En enkel SRO-parameter fås på följande sätt [Kittel s. 621] för binära föreningar XY där närmaste grannar är av motsatt typ:
  - Antalet närmaste grannar är N_{nn}
  - Räkna antalet bindningar från en atom X till motsatt typ Y: q
  - Då är SRO-parametern r per atom:

$$r = \frac{1}{N_{nn}}(2q - N_{nn})$$

  - Perfekt ordning: $q = N_{nn}$ => $r=1$. Perfekt oordning: $q \approx N_{nn}/2$ => $r=0$
  - Från detta kan man räkna medeltal över alla atomer $<r>$
- För perfekt korträckviddsordning blir $<r>$ = 1, och för total avsaknad av ordning $<r>$ = 0

LRO vs. SRO

- LRO och SRO är givetvis inte samma sak
- Enklast kan man förstå detta på följande sätt:



  - Denna struktur (om den upprepas i 3D med liknande avvikelser i ordningen) har LRO=0 men SRO nästan lika med 1!

Parkorrelationsfunktionen

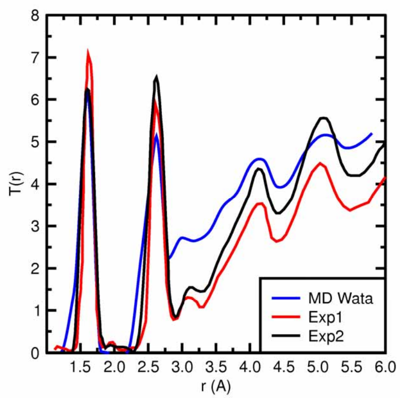
- Ett mycket viktigt mått på korträckviddsordning i amorfa ämnen är ***parkorrelationsfunktionen*** $g(r)$
- Den anger hur många grannar en atom har på ett visst avstånd
- Den anges i allmänhet normaliserat så att i en total slumpmässigt atomsstruktur skulle $g(r) \equiv 1$ för alla r
- Alternativt kan man ange radiella distributionsfunktionen

$$T(r) = 4\pi r^2 n_0 g(r)$$

där n_0 är atomdensiteten hos materialet
- Exempel: $T(r)$ i amorft SiO_2, simulering [Juha Samela 2007, Watanabe-potentialen] vs. experiment

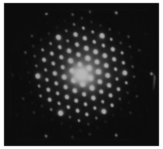
Parkorrelationsfunktionen

- Exempel: $T(r)$ i amorft SiO_2, simulering (MD) vs. två olika experiment [Juha Samela 2007, Watanabe-potentialen]

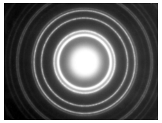


Diffraktionsmönster

- Det mesta vi vet om kristalllstrukturer har bestämts med diffraktion:
  - Röntgen, elektron, neutron
  - Mäter den s.k. ***reciproka rymden:***
    - Fouriertransformation av gitterpositionerna
- En enhetskristall uppvisar diskreta pikar



- En polykristall uppvisar väl avgränsade ringar ('rotation av enhetskristallmönstret')



- Ett amorft ämne uppvisar diffusa utspridda ringar
  - Från röntgenmätningar kan man bestämma $T(r)$

Polymorfism och allotropi

- Samma ämne kan emellanåt i fast form ha olika struktur
  - T.ex. i olika temperaturområden eller i jämvikt och ojämvikt
- Detta kallas ***polymorfism*** eller för grundämnen också ***allotropi***
  - T.ex. Fe har under 912 °C BCC-struktur och ovan den FCC: den har två olika allotroper
  - C i diamant- och grafitfas
- Några exempel ges till höger
- Extrem-exempel bland grundämnen:
  - Pu med 6 allotroper i normaltryck

Table 1.12 Some Metal Allotropes

Metal	R.T. Crystal Structure	Structure at Other Temperatures
Ca	FCC	BCC (>447°C)
Co	HCP	FCC (>427°C)
Hf	HCP	BCC (>1742°C)
Fe	BCC	FCC (>912°C)
		BCC (>1394°C)
Li	BCC	BCC (< −193°C)
Na	BCC	BCC (< −233°C)
Sn	BCT	Cubic (<13°C)
Tl	HCP	BCC (>234°C)
Ti	HCP	BCC (>883°C)
Y	HCP	BCC (>1481°C)
Zr	HCP	BCC (>872°C)