



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# 530117 Material fysik vt 2010

## 3. Materials struktur

### 3.1 Allmänt om kristallstrukturer





# Materiens tre (fyra) faser

## ■ Tre grundtillstånd

- Fast: atomer rör sig inte från sin plats

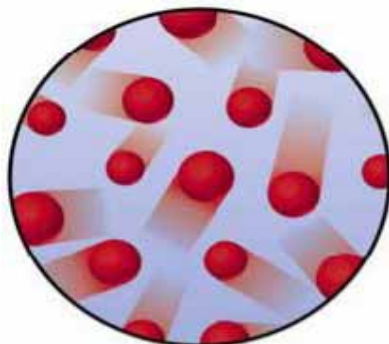
  - Kan vara ordnad (kristallin) eller oordnad (amorf)

  - Kan vara ordnad makroskopiskt eller mikroskopiskt

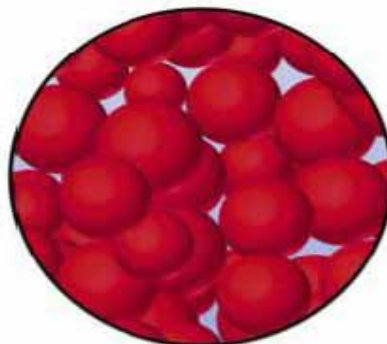
- Vätska: atomer rör sig mellan varandra, men är bundna

- Gas: atomer/molekyler är inte bundna

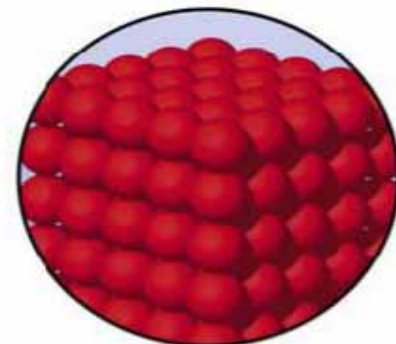
- Fjärde faser: plasma, elektronerna rör sig fritt



Gas



Liquid

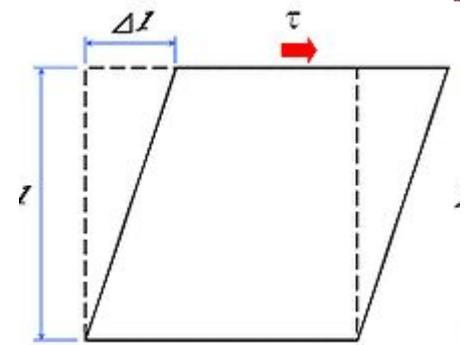


Solid



## Definition på vätska, amorft ämne och glas

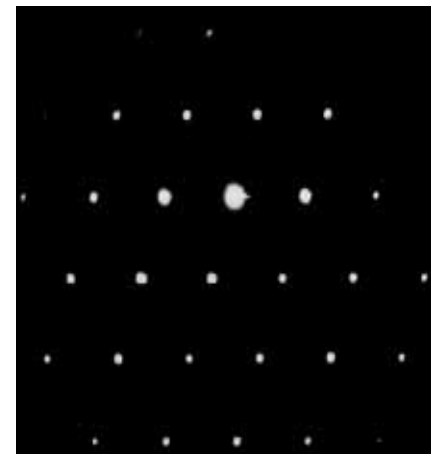
- Gränsdragningen mellan vätska och oordnat fast ämne är inte alltid helt lätt
- Men:
  - En vätska har per definition inte en märkbar skjuvmodul ("shear modulus")
    - Skjuv betyder 'vridningskraft'
    - Gränsvärde: **vätska har skjuvviskositet mindre än  $10^{14.6}$  poise.**
- **Amorft** ämne: oordnat fast ämne
- **Glas**: grundtillståndet för ett amorft ämne
  - **Glastemperaturen**: temperaturen där ett material vid nerkyllning övergår från vätska till glas
  - Att säga att glas är vätskor är fel (gamla kyrkfönster flyter inte!)





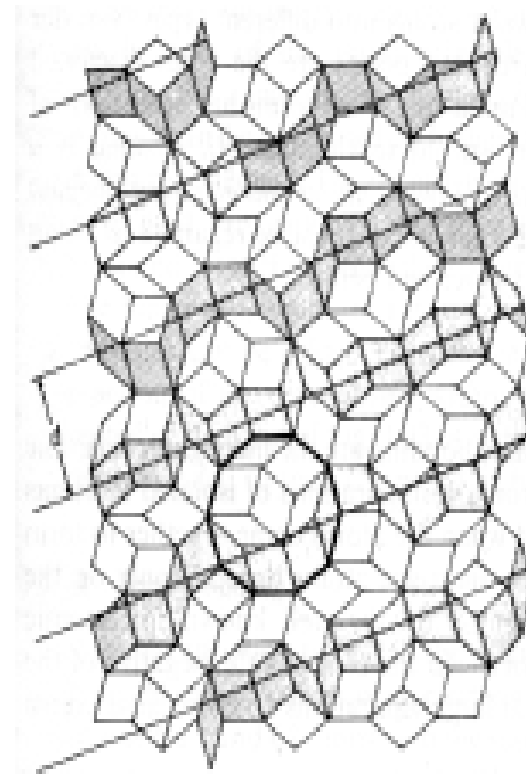
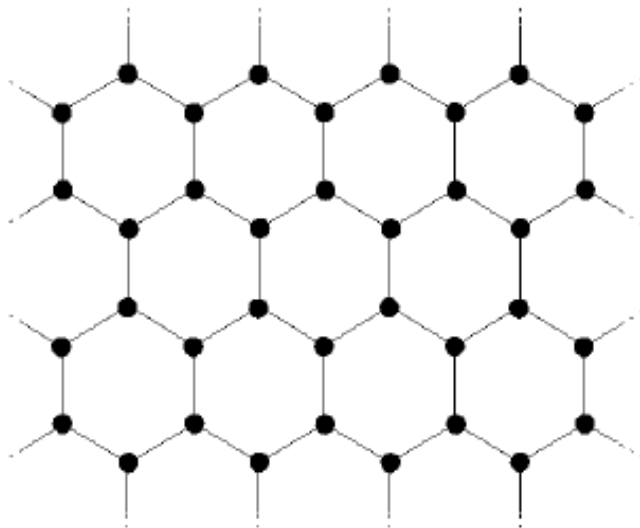
## Definition på kristallint ämne

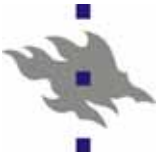
- Ett kristallint ämne är ett där atomerna är ordnade i ett regelbundet upprepande mönster
  - Har lång-räckviddsordning
- En 'upprepande box'
- Ändligt antal bindningsvinklar för närmaste grannar
- Nuvarande officiell definition: ett ämne vars diffraktionsmönster uppvisar diskreta pikar
  - Både vanliga och kvasikrystaller uppvisar ett sådant mönster, men s.k. **kvasikrystaller** har inte en upprepande box (dock ändligt antal bindningsvinklar)
- **Kristallografi** = läran om kristaller





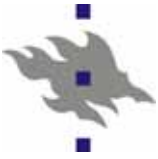
# Kristall vs. kvasikristall





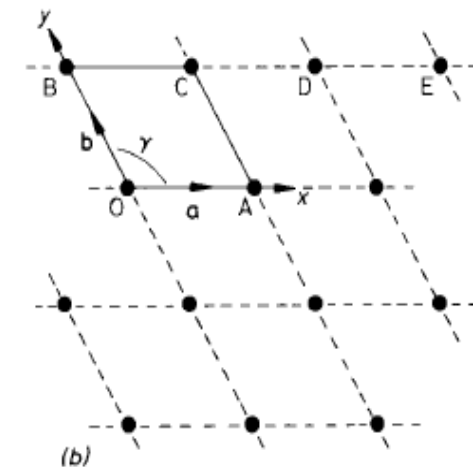
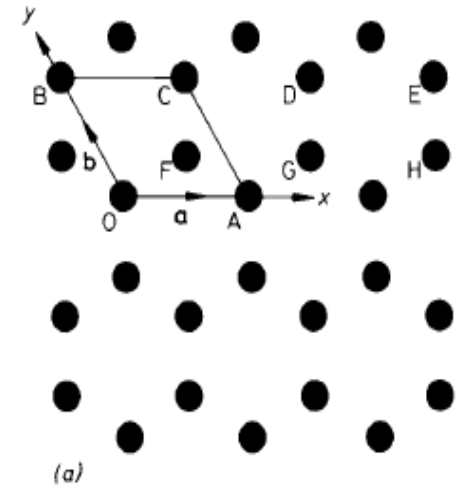
## Gitter och Bravais-gitter

- 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

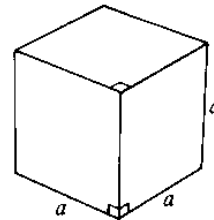
- Alla kristallstrukturer har ett *underliggande* Bravais-gitter
- Men alla atomer i kristallstrukturen behöver *inte* sitta på Bravais-gittrets punkter
- I själva verket finns det ett ändligt antal möjliga Bravais-gitter
  - I 2D: exakt 5 stycken
  - I 3D: exakt 14 stycken
- Men det finns oändligt många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



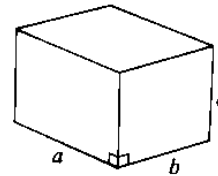


# Bravais-kristallsystemen

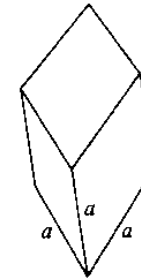
- De 14 Bravais-gittrena kan klassificeras i 7 **kristallsystem** enligt symmetri
  - Dessa är till höger
  - Ett system kan ha flera Bravaisgitter enligt var gitterpunkterna är



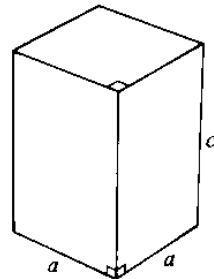
(a)



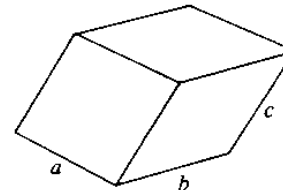
(d)



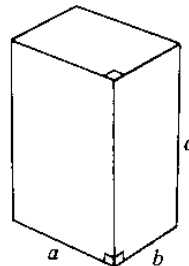
(f)



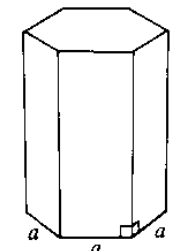
(b)



(e)



(c)

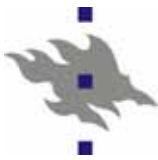


(g)

**Figure 7.3**

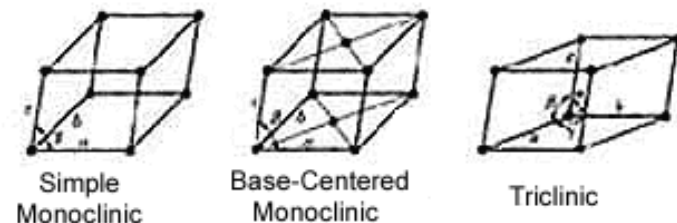
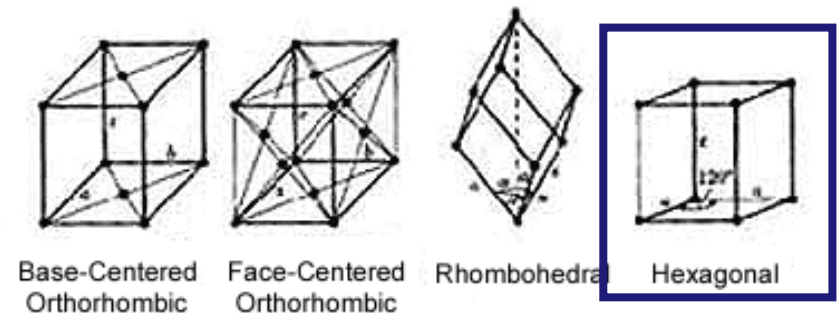
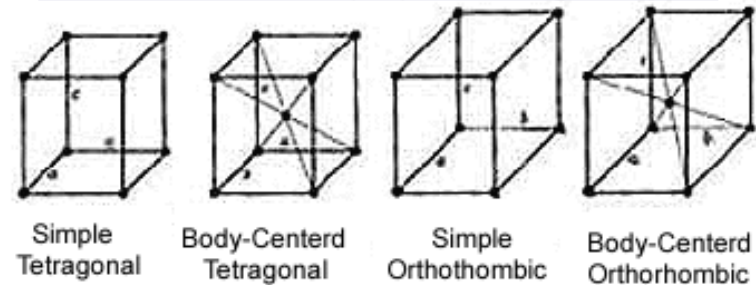
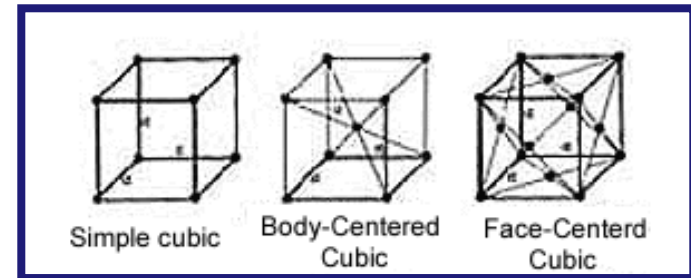
Objects whose symmetries are the point-group symmetries of Bravais lattices belonging to the seven crystal systems: (a) cubic; (b) tetragonal; (c) orthorhombic; (d) monoclinic; (e) triclinic; (f) trigonal; (g) hexagonal.





# Bravais-gittren

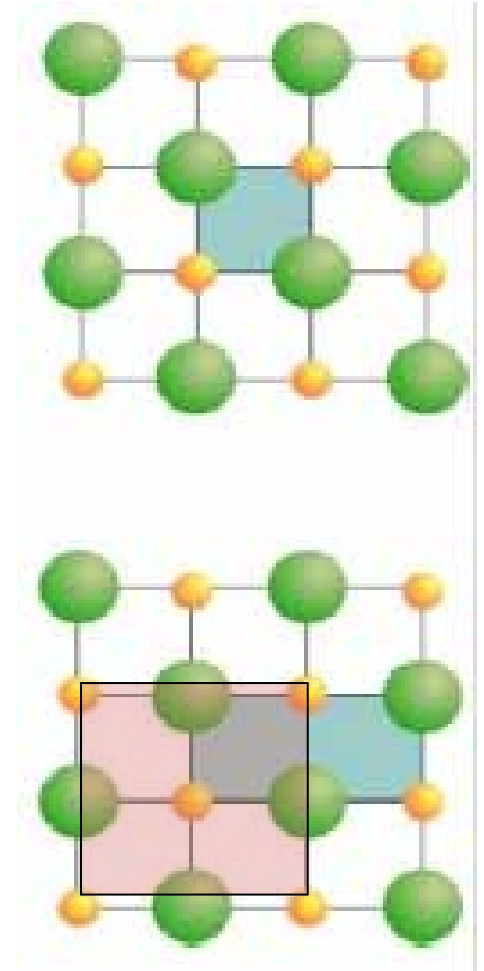
- Och här är alla gitter
- De viktigaste: de tre kubiska samt den hexagonala!
- Rätvinkliga system är:
  - Kubiska
  - Tetragonala
  - Orthorhombiska
- Hexagonala ( $60^\circ$ ) kan alltid omskrivas till ett rätvinkligt
- De övriga betyder huvudvärk! 😊





# Enhetscell

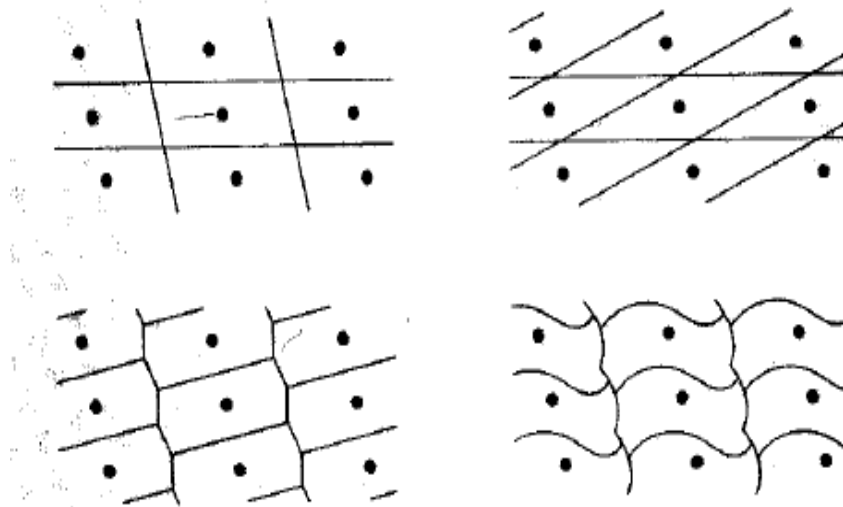
- En **enhetscell** är en del av rymden från vilken hela kristallen kan skapas genom upprepning
  - Till vänster: blåa områdena är inte en hel enhetscell!
  - Men det ljusröda området är!
- Enhetscellen är inte entydig:
  - **Primitiv enhetscell**: minsta möjliga till storleken
  - **Konventionell enhetscell**: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





# Enhetscellens icke-entydighet, Wigner-Seitz-cell

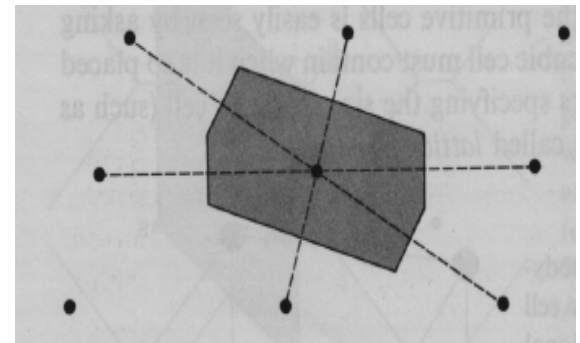
- Samma gitterpositioner, olika enhetsceller:



- Men en entydig definition existerar:

## ***Wigner-Seitz-enhetscellen***

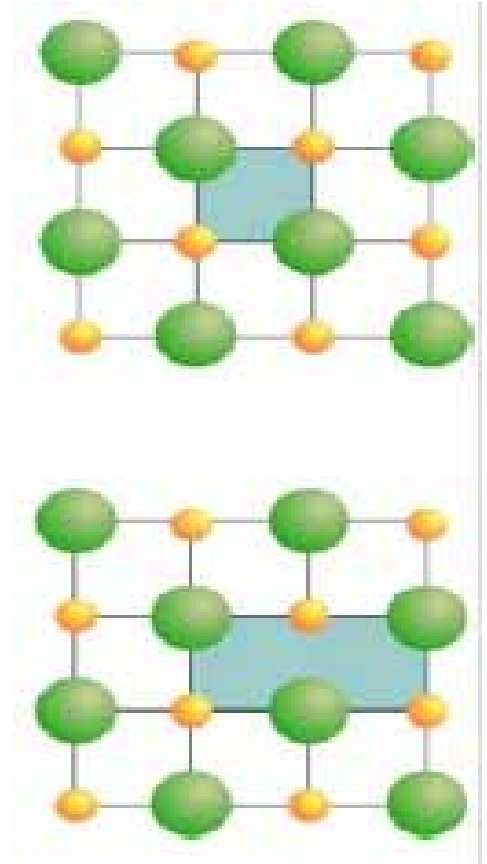
- Den del av rymden som är närmast gitterpunkten





# 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**"
- **Koordinationsstal**: antalet närmaste grannar för varje atom
- **Kristall = gitter + bas**

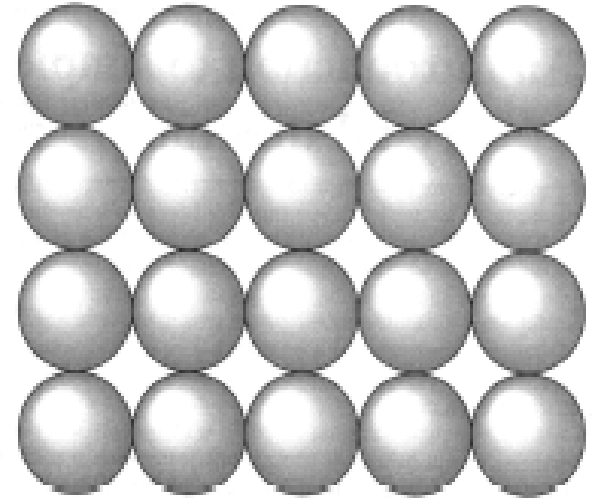




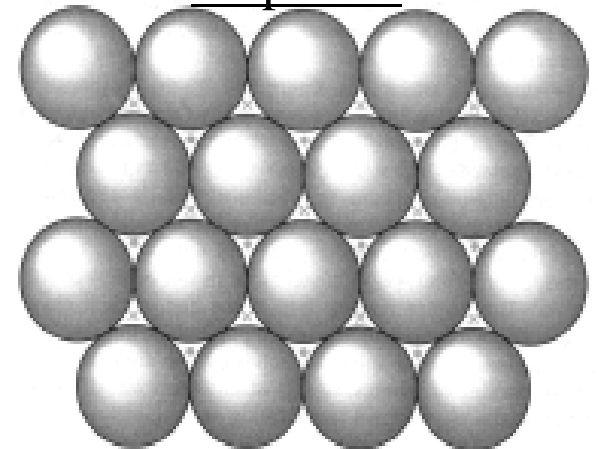
# Tätpackning

- Många kristallstrukturer kan förstås på basen av ***hårdfärs-modellen***
  - Betrakta atomerna som oändligt hårda sfärer
    - Kanonkolor, 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



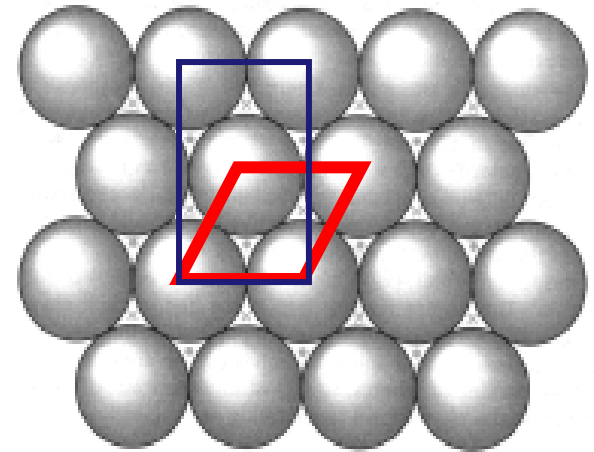
Tätpackat

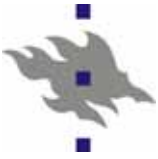




## Tätpackning i 2D

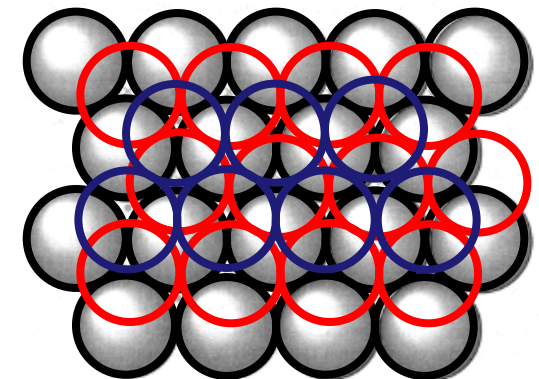
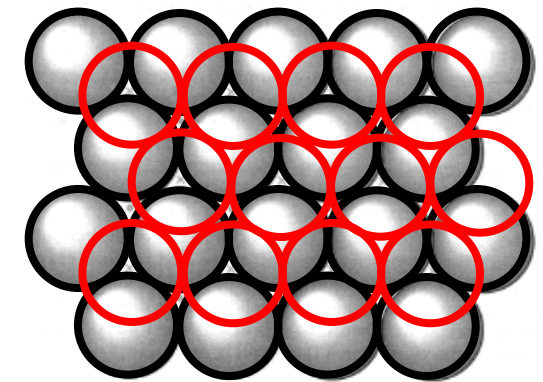
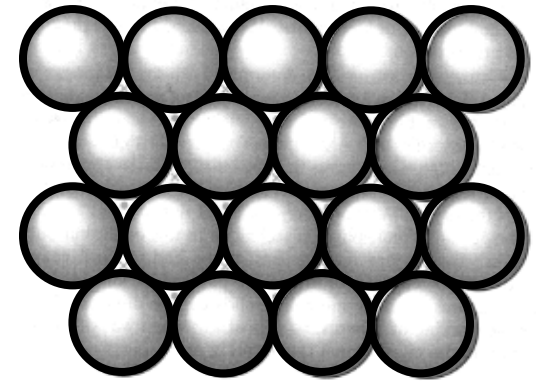
- Det är lätt att övertyga sig om att i 2D är det tätaste möjliga packningen av sfärer en hexagonal struktur:
  - Vinkel mellan 'bindningar' exakt  $60^\circ$
  - Sex närmaste grannar
  - Kallas ***tätpackad hexagonal struktur*** i 2D
- Enhetscell **ritad i rött**
  - En atom/enhetscell
- Viktig tilläggspoäng: 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

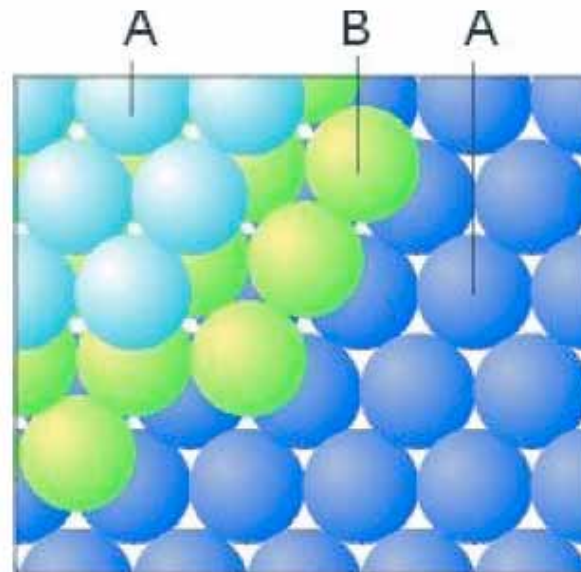
- I 3D kan en tätpackad kristall skapas genom att rada 2D tätpackade plan på varandra
  - Men detta kan göras på flera olika sätt!
- Kalla första lagret A
- Atomerna i nästa lager B kan sättas naturligt i *varannan* grop i lager A: **röda cirklar**. So far so good.
- Men vart skall tredje lagret sättas?
  - 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



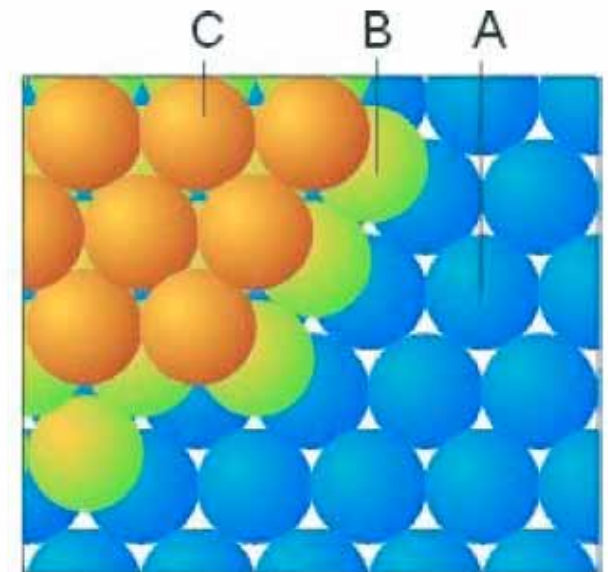


## Tätpackning i 3D

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



(a)



(b)

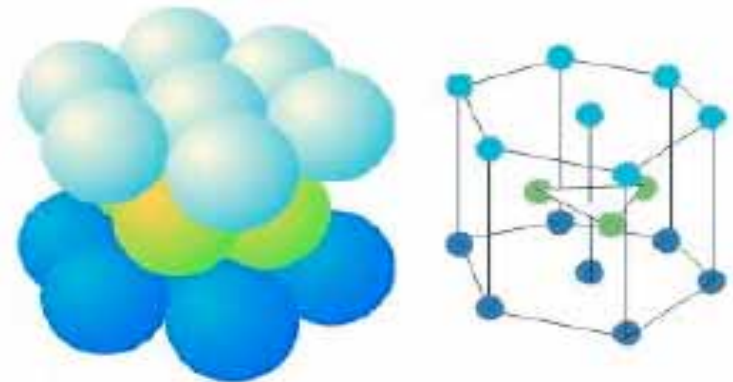




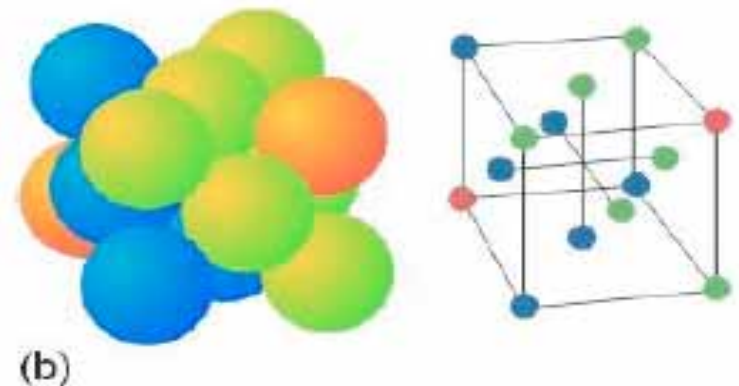
## De tätpackade kristallstrukturerna i 3D

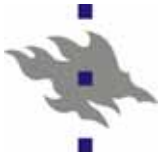
- Dessa två är kända som den hexagonala tätpackade strukturen (hcp) och den kubiska tätpackade strukturen (ccp)
  - hcp = ABABAB...
  - ccp = ABCABC
- Men ccp är **ekvivalent med** en kubisk ytcentrerad struktur (face centered cubic, fcc)!

Hexagonal close packed - hcp



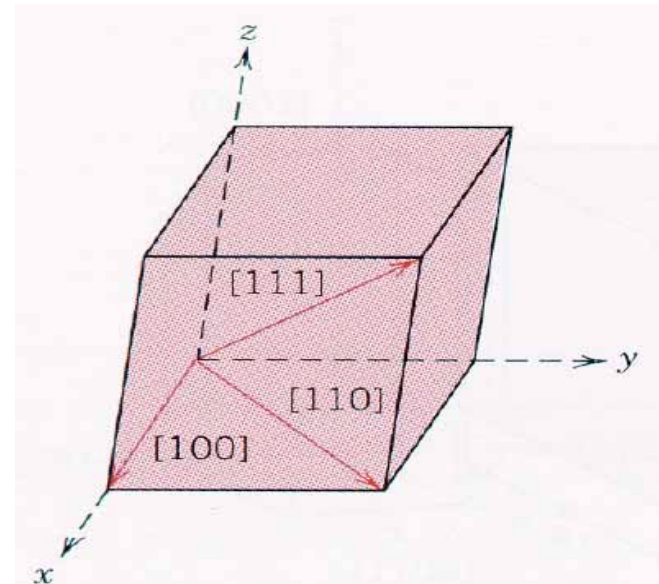
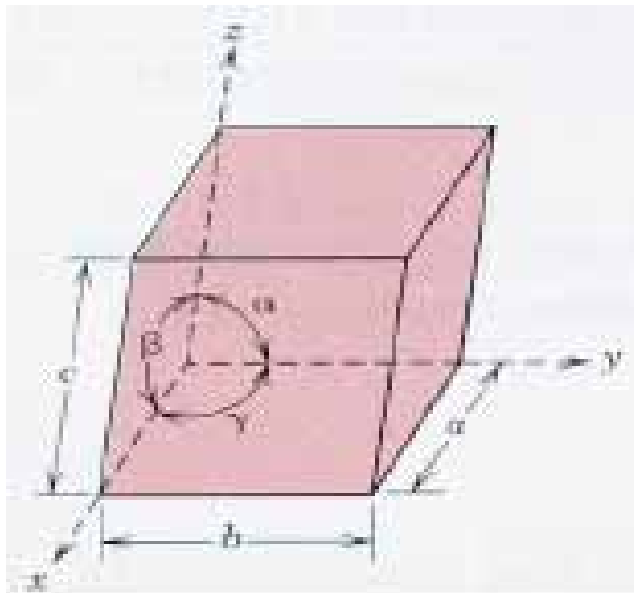
(a) Cubic close packed – ccp (= fcc)

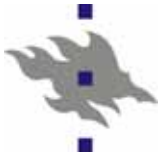




## Gitterriktningar: Millerindex

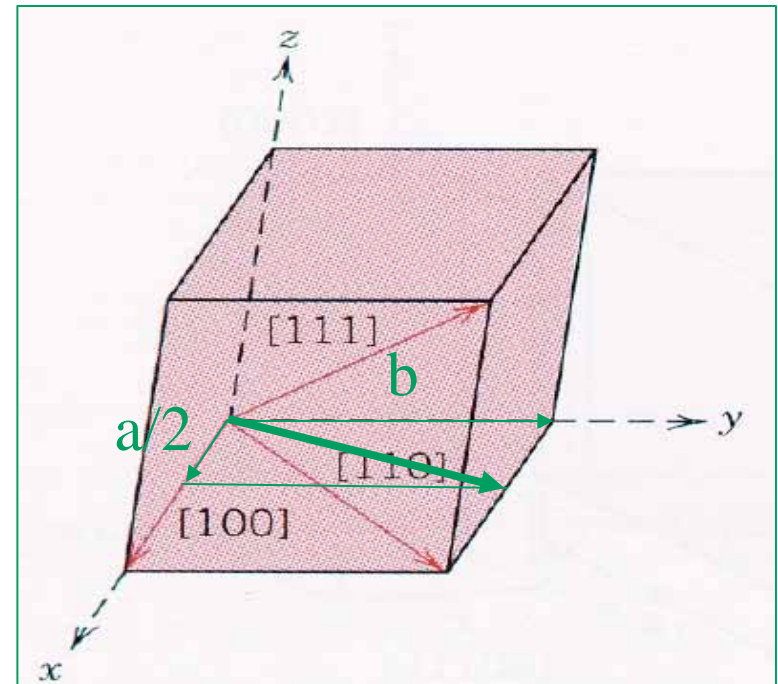
- Det finns en väletablerad konvention för att beteckna riktningar i ett gitter: Millerindex
- Enhetscellens sidor betecknas i allmänhet  $a$ ,  $b$ ,  $c$
- För en viss gitterriktning ritas en vektor som börjar från origo och går i den önskade riktningen en godtycklig längd





## Gitterriktningar: Millerindex forts.

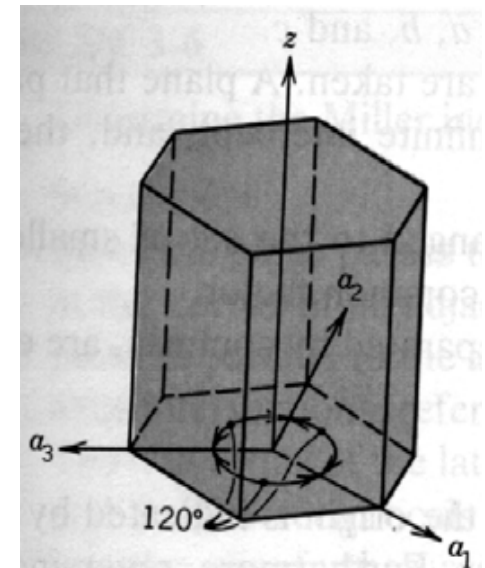
- Därefter görs en projektion av denna vektor till enhetscellens tre axlar
  - Projektionernas längd bestäms i enheter av sidvektorernas längd
  - I exemplet i bilden:  $(1/2 \ 1 \ 0)$
- Därefter multipliceras talena upp så att de blir minsta möjliga heltal
  - I exemplet alltså 120
- Riktning betecknas med skvår-parenteser:  $[120]$ 
  - Negativa värden med ett översträck:  $[\bar{1}20]$
- Ekvivalenta riktningar betecknas med vinkelparenteser:  $\langle 120 \rangle$





## 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 beteckningsätt för hexagonala system: Miller-Bravais-index
  - Man väljer 3 riktningar i det hexagonala basplanet
  - $z$  är den 4:de koordinaten
  - Alltså är  $a_1 a_2 a_3$ :  $[1000]$   $[0100]$   $[0010]$



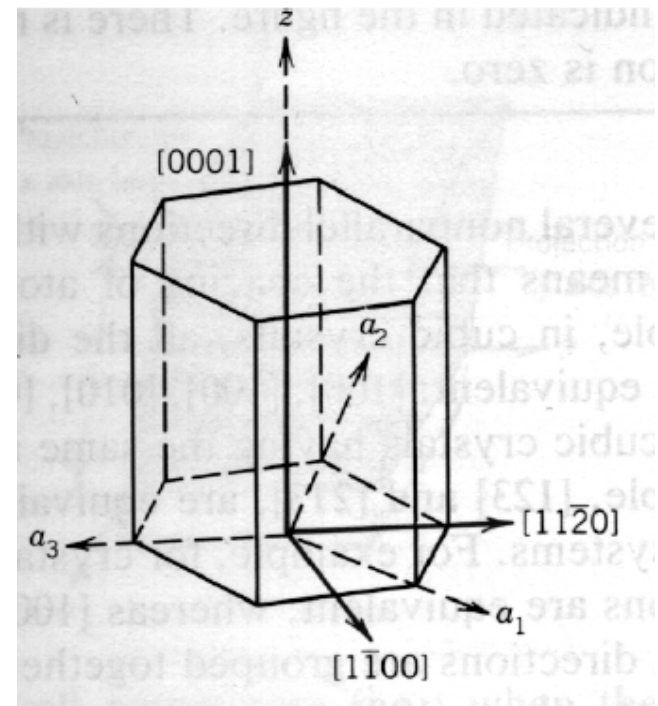


## Gitterriktningar: hexagonala system

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

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

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

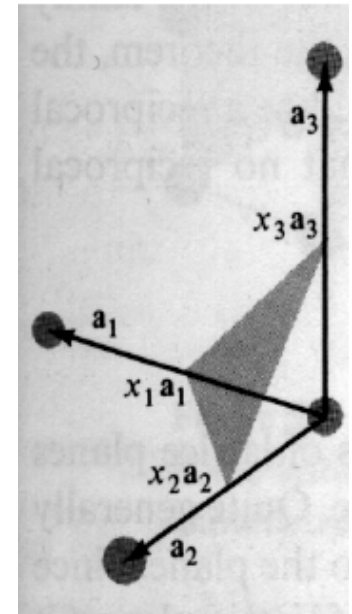




# Gitterplan

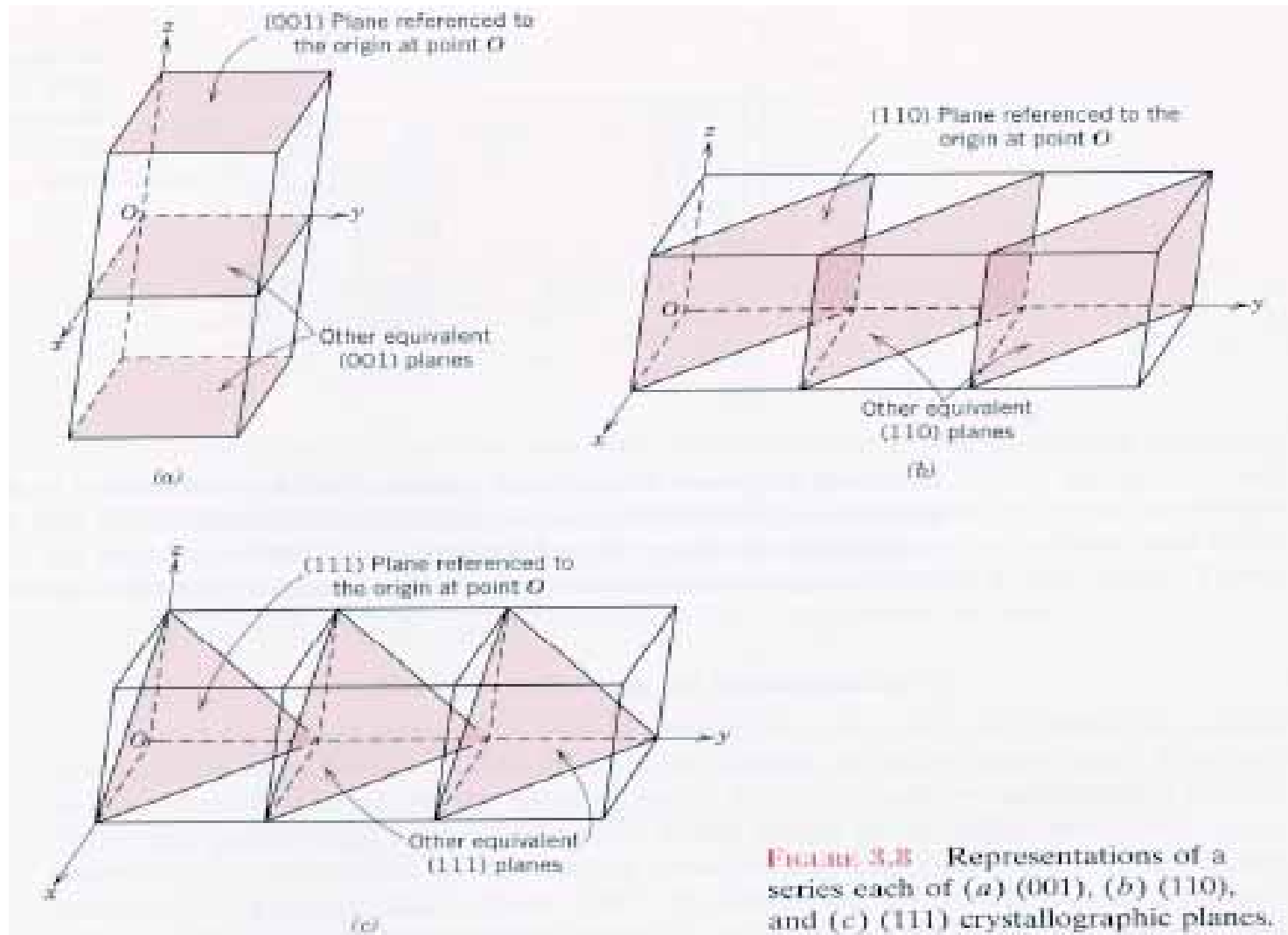
- Gitterplan kan också definieras med Millerindex
  - I kubiska system är det enkelt: Ett plans Millerindex är de samma som de för normalvektorn till planet
  - Men detta ***gäller inte*** för ickekubiska gitter!
- För att definiera ett gitterplan i allmänna fallet krävs flera steg:
  - 1. Planet flyttas så att det inte går igenom origo
  - 2. Man bestämmer längden för avstånden där planet skär enhetscellens vektorer  $x_1$   $x_2$   $x_3$ 
    - 1-2 av dessa kan vara =  $\infty$ !
  - 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

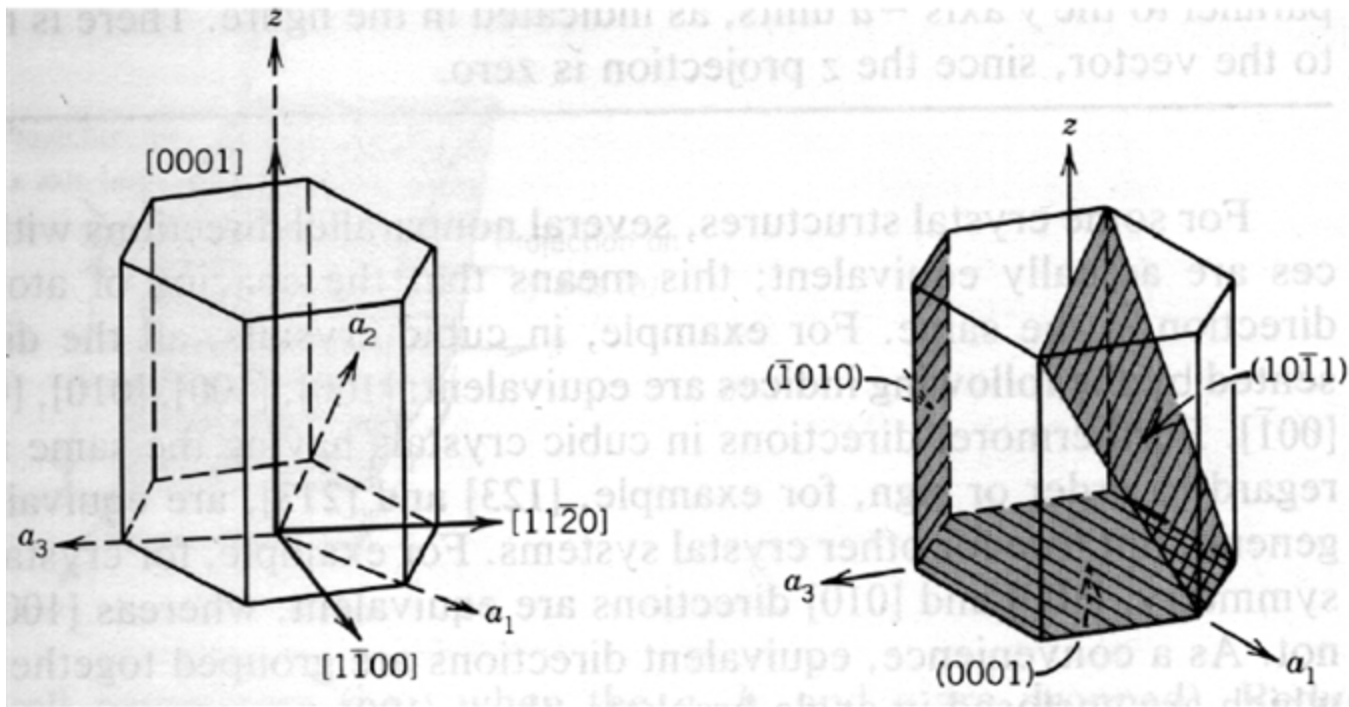


**FIGURE 3.8** Representations of a series each of (a) (001), (b) (110), and (c) (111) crystallographic planes.



## Gitterplan i hexagonala system

- Samma princip fungerar i hexagonala system







## Gitterplan: notation

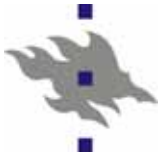
- Ett gitterplan betecknas med parenteser:  $(120)$ ,  $(113)$
- Ekvivalenta plan betecknas med klamrar  $\{120\}$
- Alltså t.ex. I en kubisk kristall är  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(00\bar{1})$ , ... =  $\{100\}$



## Enhetskristaller, polykristaller

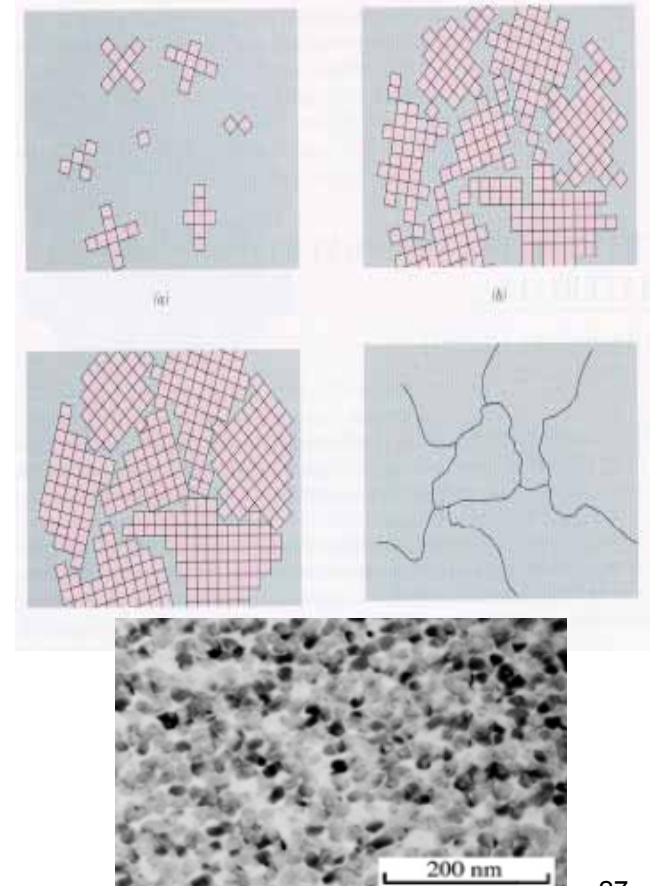
- Det som behandlades ovan gällde allt oändliga kristaller med perfekt ordning
- Ingen verklig kristall kan vara oändlig
- Men ett makroskopiskt objekt kan ha samma kristallstruktur med samma orientering i hela sitt omfång
  - Detta kallas **enhetskristall**
  - T.ex. perfekta ädelstenar: ytmönstret 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 tillväxtriiktning 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**

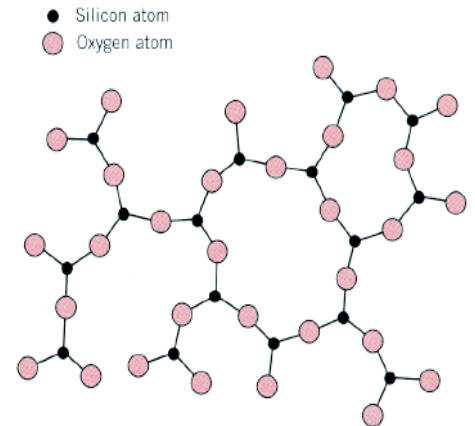
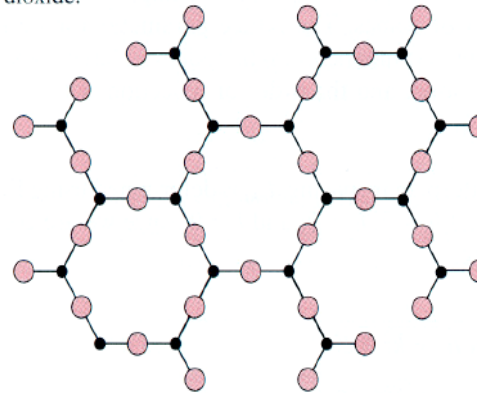


## Amorfa ämnen

- 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

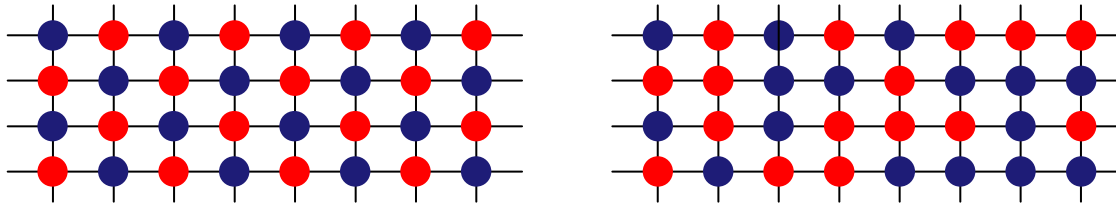
(a) crystalline silicon dioxide and (b) noncrystalline silicon dioxide.





# Kemisk ordning och oordning

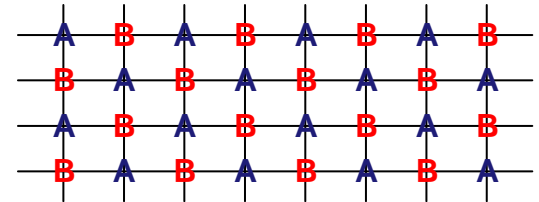
- En kristall av en förening XY kan vara kemiskt ordnad eller oordnad



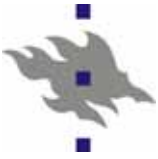
- Ett mått på detta kan ges med s.k. Long-range order (LRO) parameters. En enkel sådan är för binära föreningar [Kittel s. 620]:

- Definiera först ideala ordnade platser A för X och B för Y

- LRO-parametern är 
$$P = \frac{N_{\text{atomer X på A-platser}}}{N_{\text{atomer X}}} - 1$$



- 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:

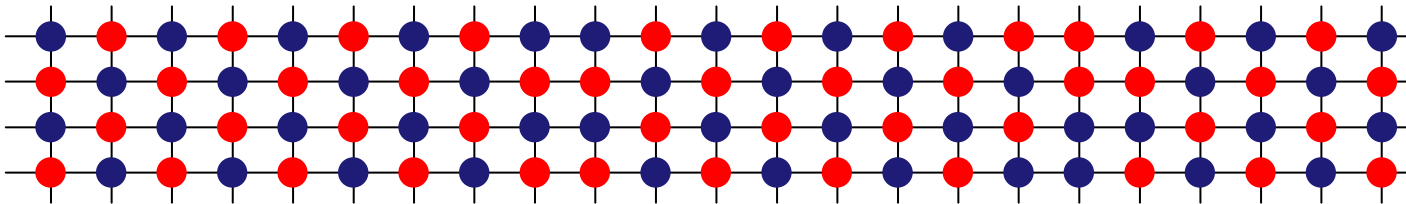
$$r = \frac{1}{N_{nn}} (2q - N_{nn})$$

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



## 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

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

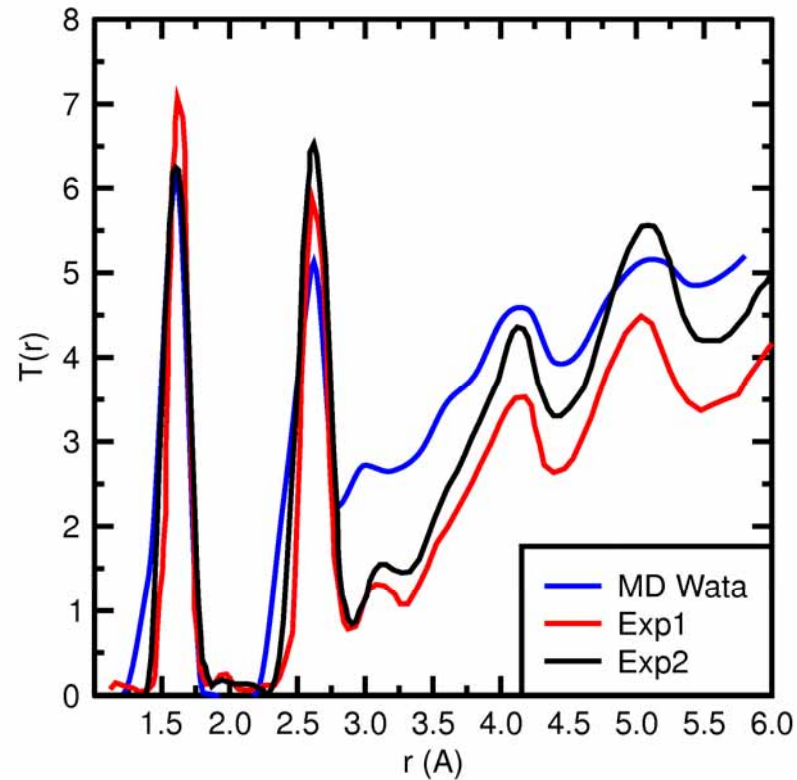
där  $n_0$  är atomdensiteten hos materialet

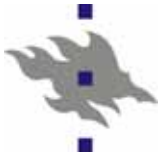
- Exempel:  $T(r)$  i amorft  $\text{SiO}_2$ , simulering [Juha Samela 2007, Watanabe-potentialen] vs. experiment



## Parkorrelationsfunktionen

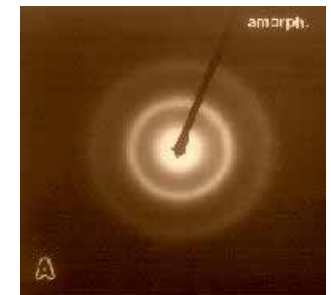
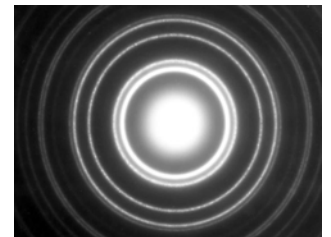
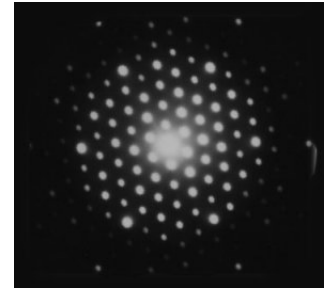
- Exempel:  $T(r)$  i amorft  $\text{SiO}_2$ , simulering (MD) vs. två olika experiment [Juha Samela 2007, Watanabe-potentialen]





# Diffraktionsmönster

- Det mesta vi vet om kristallstrukturer 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 grundämnena 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 grundämnena:
  - 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)