



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

MATERIALFYSIK VT 2014

3. Materials struktur 3.2 Metallers struktur





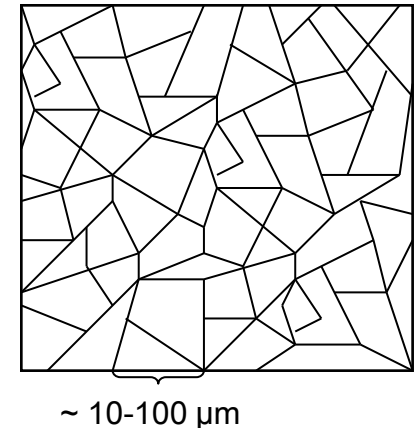
Nota bene

- Transparanger som omges med streckade parenteser innehåller data eller specifika strukturer som behandlas inte på föreläsningen, men lämnas som nyttig referens.
 - Dessa behöver inte kunnas utantill i provet



3.2.1 Grundämnes-metallers struktur

- Rena metall-grundämnen är *alltid* kristallina i fast form
 - Ga är möjligen ett undantag
- Typiskt är de polykristallina med kornstorlek av ordningen $\sim 10 - 100 \mu\text{m}$
- Nanokristallina metaller med kornstorlek $\sim 10 - 100 \text{ nm}$ kan nuförtiden tillverkas, men detta är svårt och dyrt
 - Mest på forskningsnivå
- Enhetskristallina metaller av makroskopiska mått kan tillverkas, men detta är svårt och dyrt
 - Finns till salu för ett fåtal metaller





Korn och korngränser

- Kornen åtskiljs av korngränser med icke-trivial struktur
 - Mer om dessa senare

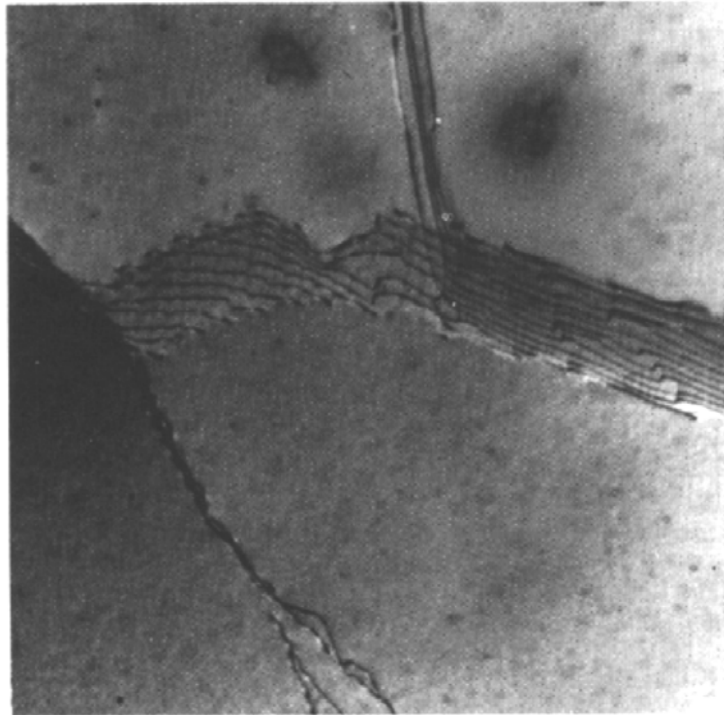


Figure 12 Electron micrograph of dislocation structures in low-angle grain boundaries in an Al-7 percent Mg solid solution. Notice the lines of small dots on the right. Mag. $\times 17,000$. (R. Goodrich and G. Thomas.)



De vanligaste metallstrukturerna

- De allra flesta metaller har en av de tre strukturerna FCC, BCC och HCP
 - Som grundtillstånd

- HCP: 26
 - Sc, Ti-gruppen
- FCC: 16
 - Ni, Cu-gruppen
- BCC: 15
 - V, Cr-gruppen
- SC: 1
 - Po

HCP **BCC** **FCC**

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					

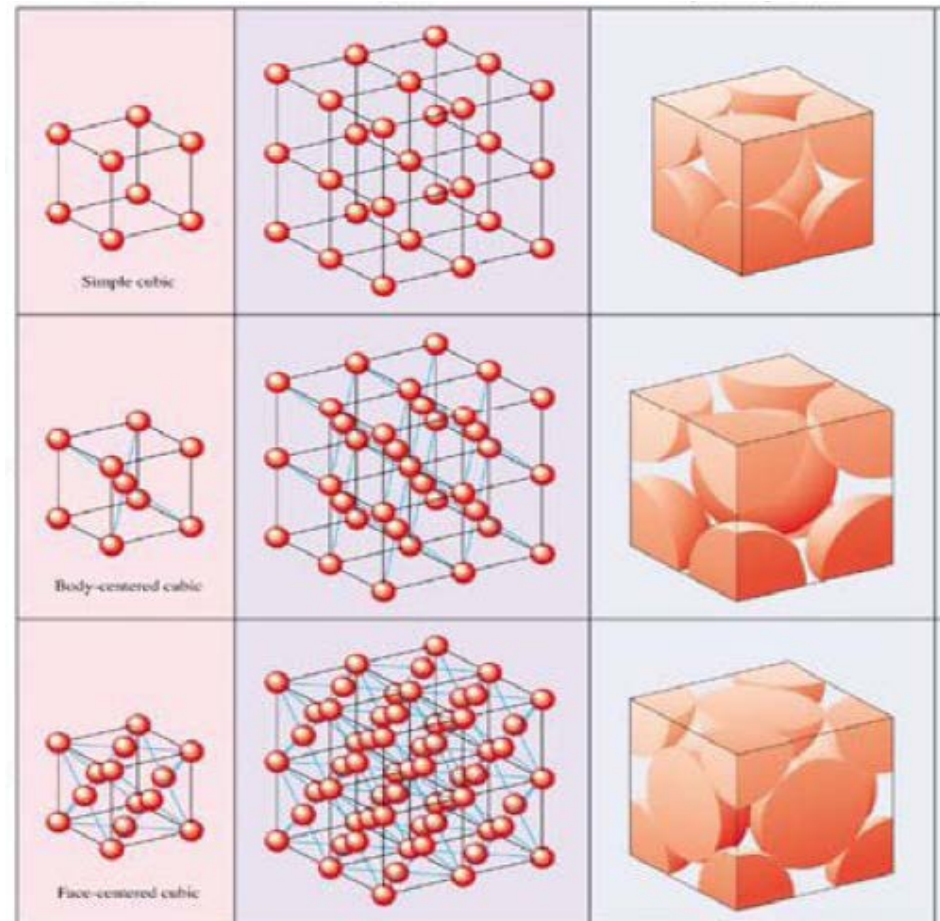


Kubiska strukturerna

- För att de är så viktiga, repeterar vi lite dessa strukturer
- Bravais-gitter
- BCC och FCC fyller rummet väl, SC FCC optimalt

BCC

FCC



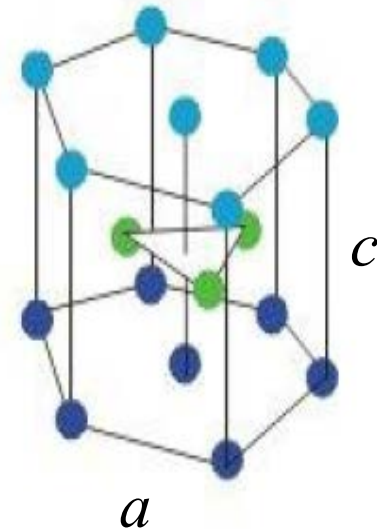


HCP

- *Inte* Bravais-gitter!
- Fyller rymden optimalt
- Men verkliga metaller är inte exakt ideala HCP!
 - Ideala HCP (tätpackade sfärer):

$$\frac{c}{a} = \sqrt{8/3}$$

- Verkliga avviker oftast några procent åt nåndera hållet





Atompositionerna matematiskt

- Positionerna för alla atomer i en kristall kan allmänt skrivas

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

där \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} är enhetscellens vektorer, i , j och k heltal, och \mathbf{d}_l basvektorerna i en enhetscell

- I praktiken lönar det sig att ge basen som funktion av enhetscellens vektorer, så de blir oberoende av enhetscellens storlek:

$$\mathbf{R} = i\mathbf{a} + j\mathbf{b} + k\mathbf{c} + d_{x,l}\mathbf{a} + d_{y,l}\mathbf{b} + d_{z,l}\mathbf{c};$$



Cell- och basvektorerna

- För kubiska gitter är

$$\mathbf{a} = a\mathbf{u}_x, \mathbf{b} = a\mathbf{u}_y, \mathbf{c} = a\mathbf{u}_z$$

där \mathbf{u}_x är enhetsvektorn i x-riktning osv.

- För hexagonalt system är (t.ex.)

$$\mathbf{a} = a\mathbf{u}_x, \mathbf{b} = \frac{1}{2}a\mathbf{u}_x + \frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{u}_y, \mathbf{c} = c\mathbf{u}_z$$

- Basvektorerna är:

- SC: (0, 0, 0)

- BCC: (0,0,0), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)

- FCC: (0, 0, 0), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0), ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)

- HCP: (0, 0, 0), ($\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$)

- Dessa är för BCC och FCC alltså notationen i den konventionella kubiska enhetscellen.

- För den primitiva enhetscellen gäller andra cellvektorer och en bas på 0

Rå data: BCC och FCC

- Notera att a varierar relativt lite!

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)		

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

Rå data: HCP

■ Notera att a varierar relativt lite!

■ c/a : jämför med ideal

■ Bara Cd och Zn avviker mycket

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



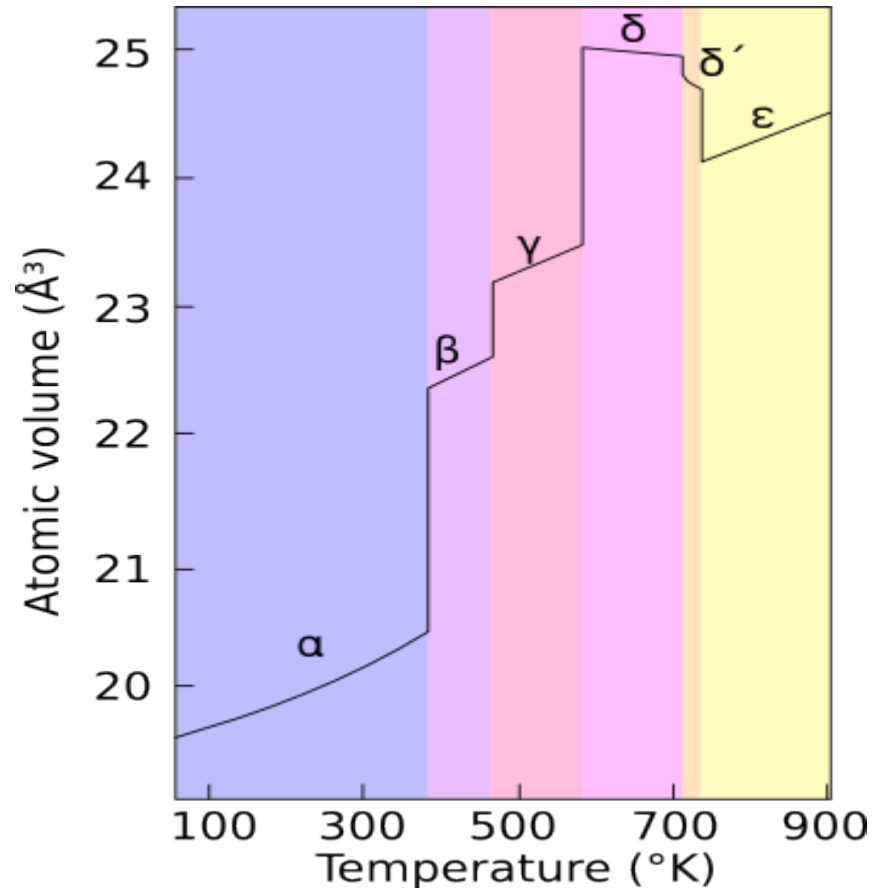
Polymorfism i grundämnen

- Många metall-grundämnen är polymorfa
 - T.ex. Co fanns ovan både i FCC- och HCP-tabellen: α -Co är HCP, β -Co är FCC
- T.ex. i Co sker transitionen från α till β -fas vid ~ 690 K
- I allmänhet avser α grundtillståndet vid 0 K, och övriga grekiska bokstäver faser som uppkommer vid högre temperatur och/eller tryck
 - Men bokstavsordningen kan vara historisk betingad



Polymorfism: Pu

- Ett extrem-exemplet om polymorfism är Pu som har 6 faser i ren form
 - δ är FCC
- Notera de enorma volymförändringarna mellan faserna!

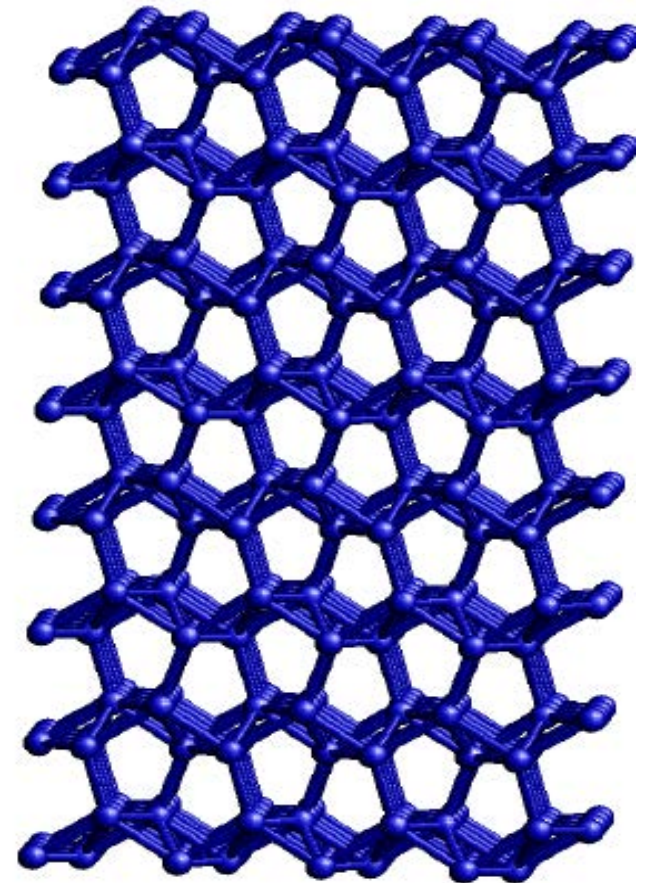


[Wikipedia]



Exempel på komplexa metallstrukturer: Ga

- Bara som ett exempel på att naturen inte alltid är så enkel, är här kristallstrukturen i α -Ga:
 - 7 närmaste grannar på 4 olika avstånd
 - ”1 kovalent bunden närmaste granne, 6 metalliska grannar”



[K. Nordlund]



3.2.2. Metallegeringars struktur

- Metallegeringar har en intressant skala av möjliga strukturer
- Dessa kan indelas t.ex. på följande sätt:
 - Samma som i de underliggande grundämnena, oordnat
 - Samma som i de underliggande grundämnena, ordnat
 - Någon annan kristallstruktur, oordnat
 - Någon annan kristallstruktur, ordnat
 - Kvasikristallin
 - Amorf: metalliska glas

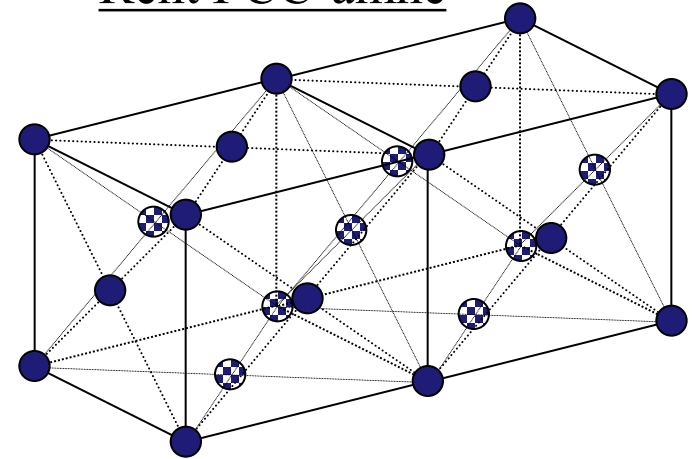
- För att klargöra dessa begrepp, ges här några exempel



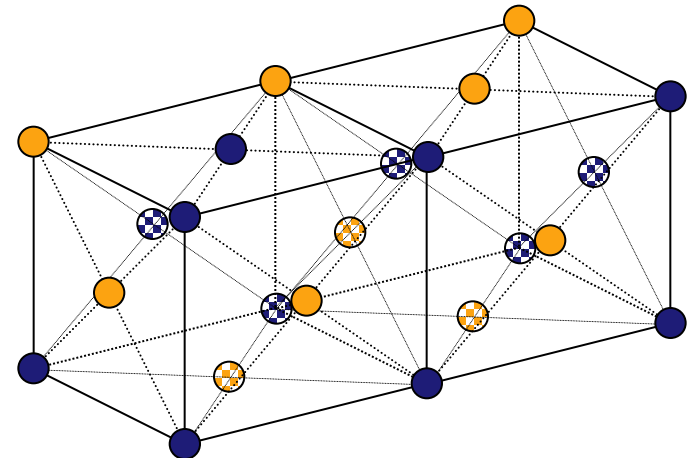
Oordnade blandade strukturer

- Systemet Cu-Ni:
 - Båda rena grundämnena är FCC
 - De är kemiskt liknande
 - Därmed är det inte överraskande att de kan blandas i alla koncentrationer
 - De bildar en **fast lösning** i FCC-struktur där Cu och Ni är slumpmässigt blandade
 - Gäller för alla koncentrationer $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$

Rent FCC-ämne



Oordnad FCC-legering





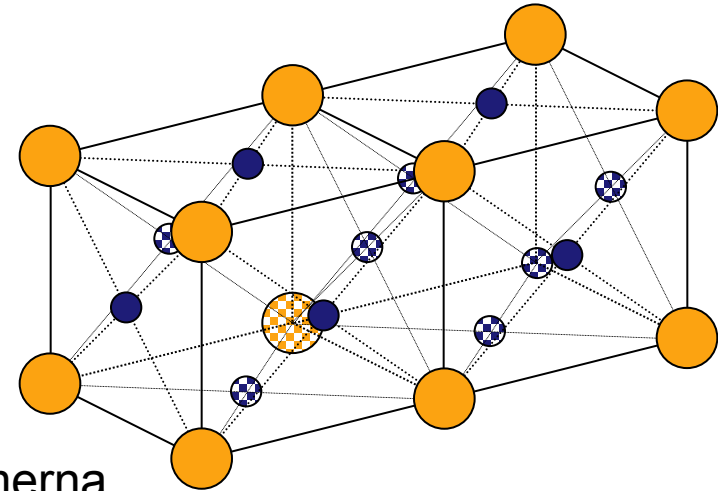
Ordnade blandade strukturer

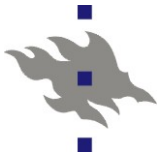
■ Systemet Cu_3Au :

- Båda rena grundämnena är FCC
- Au är mycket större än Cu
- Därmed kan man vid kompositionen Cu_3Au bilda naturligt en ordnad FCC-struktur där Au-atomerna är i hörnen av kuben och Cu-atomerna vid sidorna

- På så sätt är inga Au-atomer närmaste grannar => atomerna ryms på bästa möjliga sätt i kristallen

- Parentes: i verklig Cu_3Au förekommer alltid lite oordning



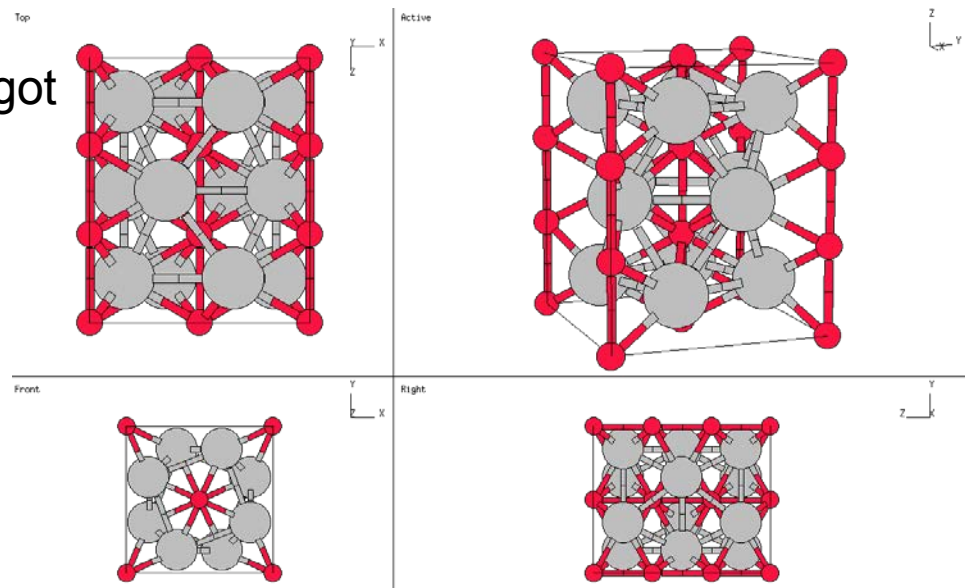


Avvikande kristallstrukturer

- Givetvis behöver inte en legering ha samma struktur som grundämnena som den består av
- Om grundämnesstrukturerna är olika (t.ex. FCC och BCC) är det omöjligt att ha samma struktur för alla blandade kompositioner => avvikande strukturer sannolika
- T.ex. Al_2Cu :

- Grundämnena är FCC
- Men legeringen är något helt annat

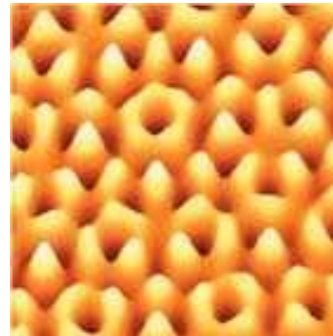
- *Detaljerna oviktiga*



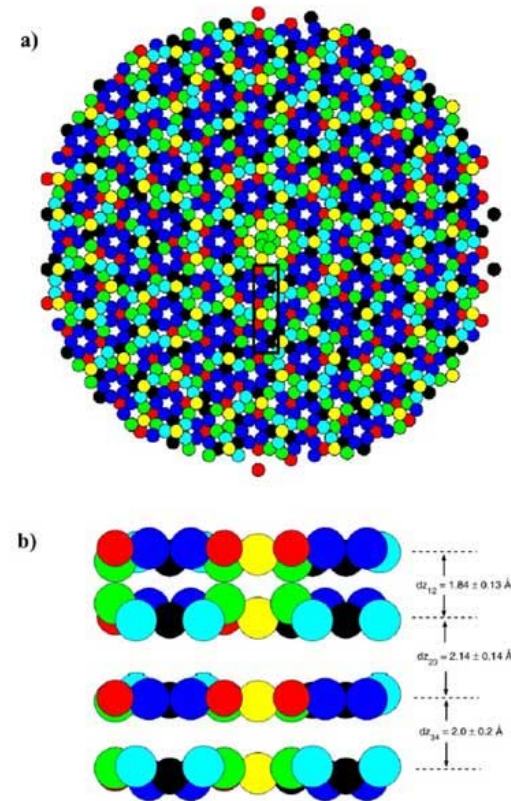


Kvasikrystaller

- Kvasikrystallerna är typiskt metalllegeringar
 - Al-Ni-Co, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Ti-Zr-Ni, Zn-Mg-Ho, Cd-Yb
 - Ex: AlNiCo: experimentell STM-bild av ytan och atomär modell



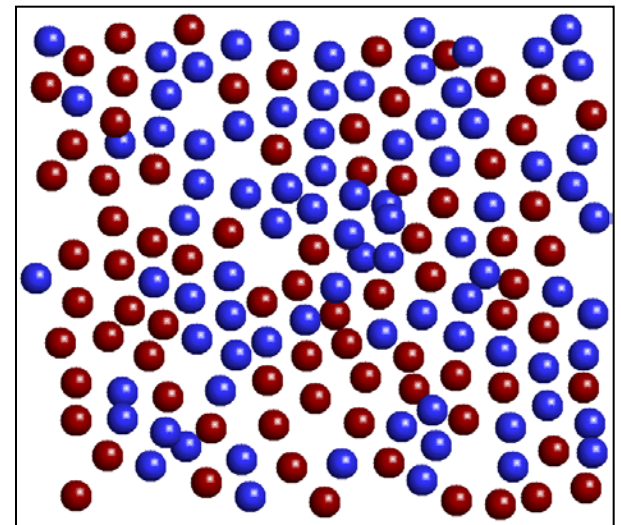
- $\text{Al}_{73}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{17}$
 - Svart: transitionsmetall 1
 - Röd: transitionsmetall
 - Övriga färger: Al





Metalliska glas

- Metalllegeringar kan vara amorfa
 - Amorfa metalllegeringar är relativt nya ämnen, de första hittades år 1957
- Ifall en amorf metall har skapats genom nedkylning från en vätska, kan den kallas **metalliskt glas**
 - Kräver tillräckligt snabb nedkylning att vätskan inte kristalliseras
 - Exempel till höger: a-CuTi
 - Notera korträckviddsordning på vissa ställen



[K. Nordlund 1999: a-CuTi-glas tillverkat med nedkylning från vätska. Systemstorlek 30x30 Å, tjocklek 6 Å, bollarnas radie 1 Å]



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

MATERIALFYSIK VT 2014

3. Materials struktur

3.3 Strukturen hos kovalent bundna keramer



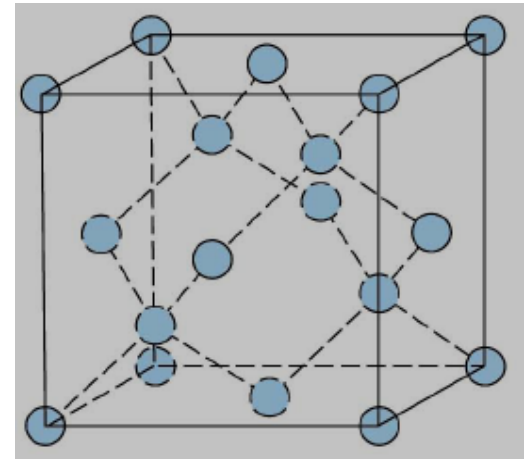


3.3. Strukturen hos kovalent bundna keramer

- Strukturen hos kovalent bundna hårda material utan betydande grad av jonisitet bestäms av de kovalenta bindningarnas vinkelberoende
- Det finns relativt få sådana ämnen, men dessa är desto viktigare
- C i diamantform, Si, Ge och α -Sn har alla samma diamantstruktur (DIA)

Table 4.3
ELEMENTS WITH THE DIAMOND CRYSTAL
STRUCTURE

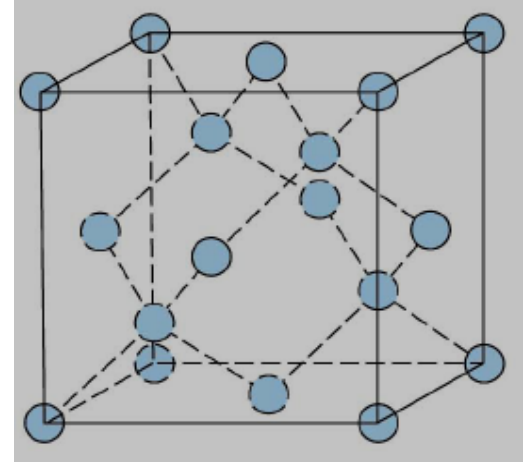
ELEMENT	CUBE SIDE a (Å)
C (diamond)	3.57
Si	5.43
Ge	5.66
α -Sn (grey)	6.49





Diamantstrukturen

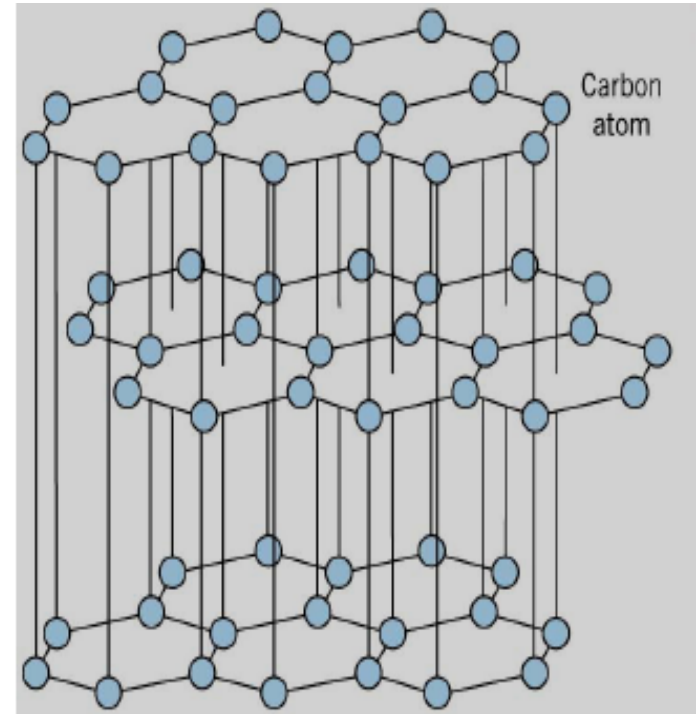
- Kubisk
- Alla atomer har 4 grannar
- Bindningsvinklarna är alla det perfekta tetraedriska 109.47°
 - Tetraeder runt varje atom med hörn vid dess grannar
- Strukturen kan förstås som 2 interpenetrerande FCC-gitter som är förflyttade $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) a$ från varann.
 - Att lista ut enhetscellens basvektorer lämnas som övningsuppgift
- Har relativt mycket tomrum i sig jämfört med BCC, HCP och FCC





Grafitstrukturen

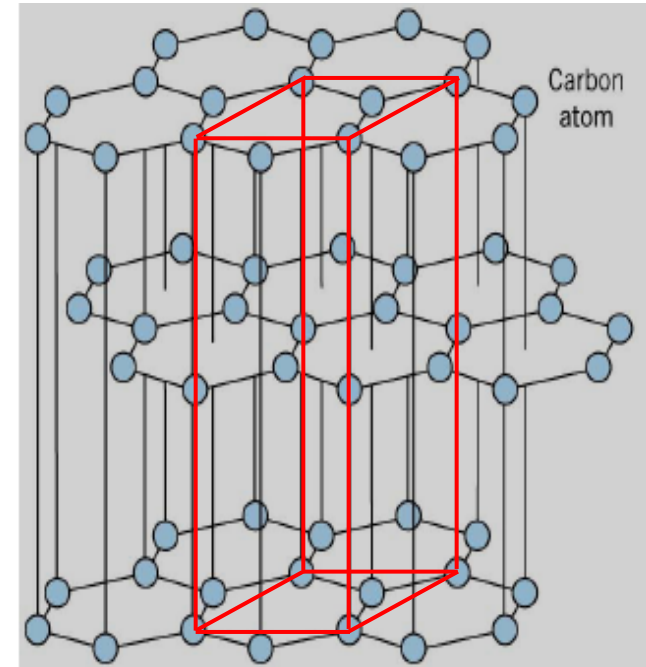
- Grafitstrukturen är unik för C
- I den är alla atomer i ett plan sp^2 -hybridiserade och har alltså 3 grannar i samma plan
 - Vinklar 120°
- Varannan atom har en atom ovanför och nedanför sig i nästa plan => ABABAB stacking
- Det finns också en variant med ABCABC-stacking (romboedrisk grafit)
- Men det unika är det stora avståndet mellan planena:
 - C-C-kovalent binding i planet: 1.4 \AA , $\sim 5 \text{ eV/bindning}$
 - C-C-'Van der Waals-binding mellan plan: 3.4 \AA , $\sim 100x$ svagare!!





Grafitstrukturen

- Strukturen är hexagonal, men inte det hexagonala Bravais-gittret!
 - 4 atomer/enhetscell
 - $a = 2.456 \text{ \AA}$, $c = 6.694 \text{ \AA}$
- I själva verket är det mycket svårt att göra perfekt enhetskristallint grafit
 - Energiskillnaden mellan normal och rhomboedrisk grafit liten => ofta finns båda
- Den bästa i stora mängder allmänt tillgängliga grafiten kallas "highly oriented pyrolytic graphite" (HOPG), som har mycket jämn yta
 - Strängt taget är det polykristallint, men mycket nära enhetskristall

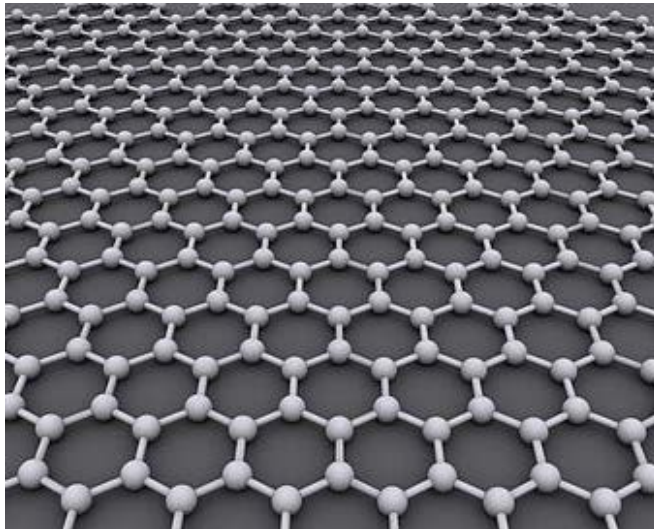




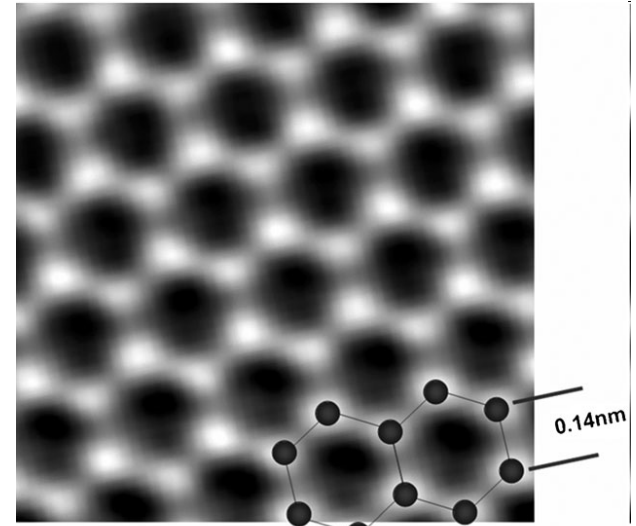
Grafen

- Ett specialfall av grafit-strukturen är ett enda isolerat grafenlager (engelska “graphene”, på svenska grafen)
 - Dessa kunde isoleras först år 2004, och är nu ett mycket hett forskningsämne (fick nobelpriset 2011)

Datorgenererad bild



Experimentell bild



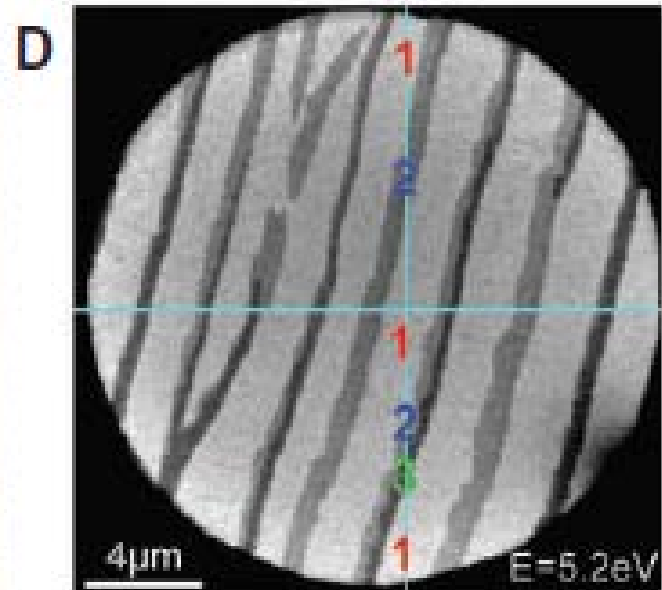
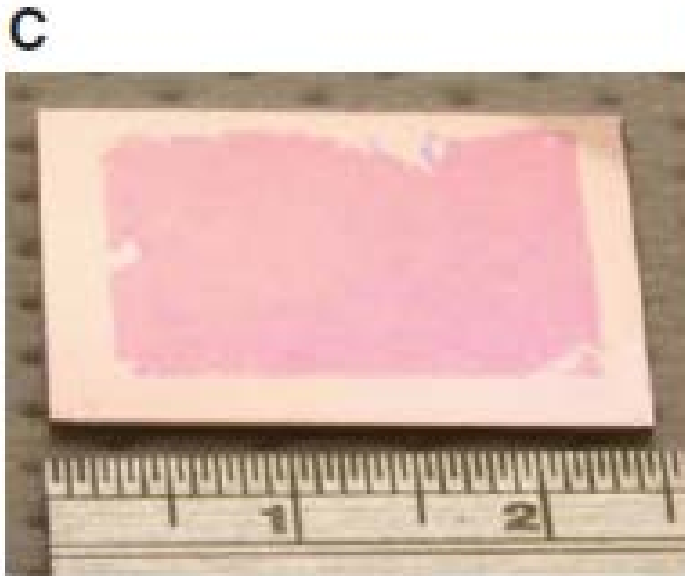
[Dato et al., Chem. Commun., 2009, 6095 – 6097]

[Bilder ur wikipedia: graphene]



Grafen med blotta ögat

- Man kan se ett lager grafen med bara ögon utan någo som helst hjälpmedel om man ser på det från lämplig vinkel i lämplig ljus!!
 - Orsak: ett enda atomlager absorberar ung. 2% av synligt ljus – vid reflektion från grafen på en yta 4%.



[A. K. Geim *Science* **324**, 1530-1534 (2009)]



Strukturen hos kovalenta föreningar

- Det finns relativt få hårda, rent kovalent bundna föreningar
 - Skillnaderna i elektronnegativitet orsakar jonisitet
- Men Si, Ge, Sn har nästan identisk elektronnegativitet
 - => bildar oordnade kristaller i diamantstruktur
- SiC är redan delvis joniskt, III-V komponenter som GaAs likaså
 - Mera om dem i nästa kapitel

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0
13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0
31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8
49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5