



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

MATERIALFYSIK VT 2014

3. Materials struktur

3.1 Allmänt om kristallstrukturer



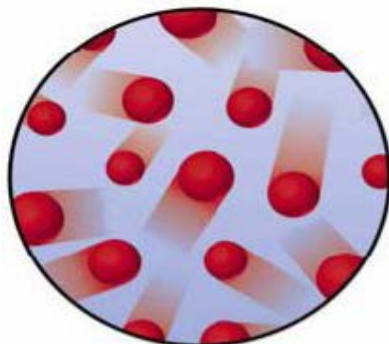


Materiens tre (fyra) faser

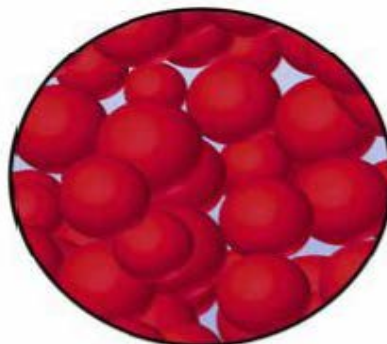
■ Tre grundtillstånd

- 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

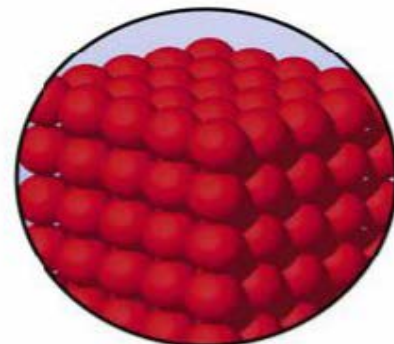
■ Fjärde faser: plasma, elektronerna rör sig fritt



Gas



Liquid

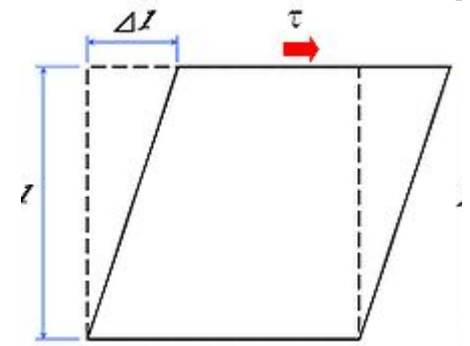


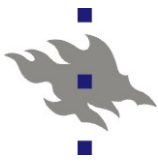
Solid



Definition på vätska, amorft ämne och glas

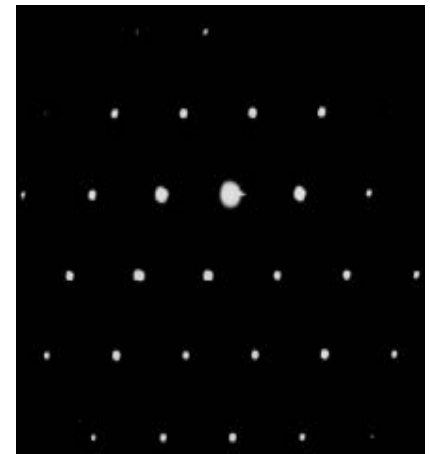
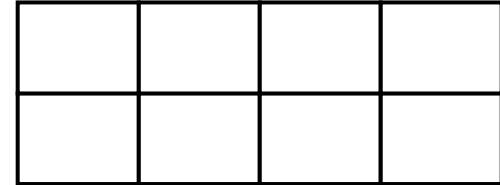
- Gränsdragningen mellan vätska och oordnat fast ämne är inte alltid helt lätt
- Men:
 - En vätska har per definition inte en märkbar skjuvmodul ("shear modulus")
 - Skjuv betyder 'vridningskraft'
 - Gränsvärde: **vätska har skjuvviskositet mindre än $10^{14.6}$ poise.**
- **Amorft** ämne: oordnat fast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





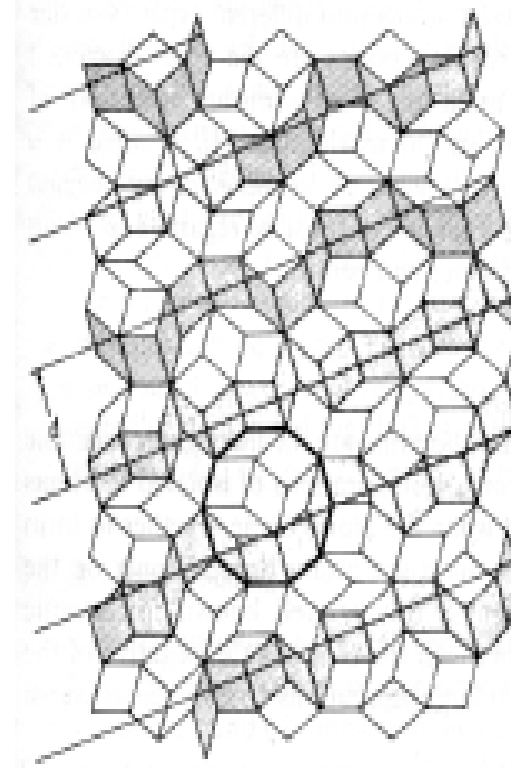
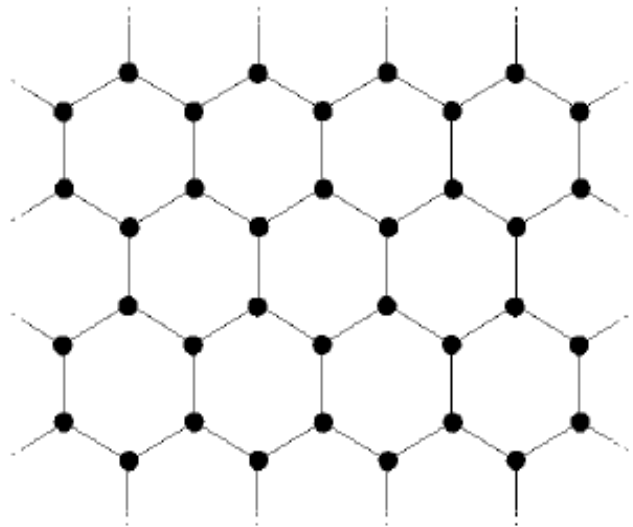
Definition på kristallint ämne

- Ett kristallint ämne är ett där atomerna är ordnade i ett regelbundet upprepande mönster
 - Har **långräckviddsordning**
- 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





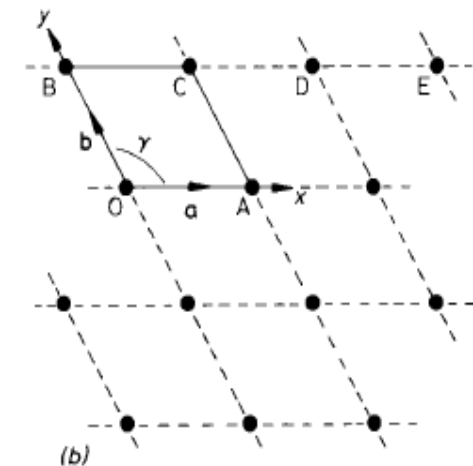
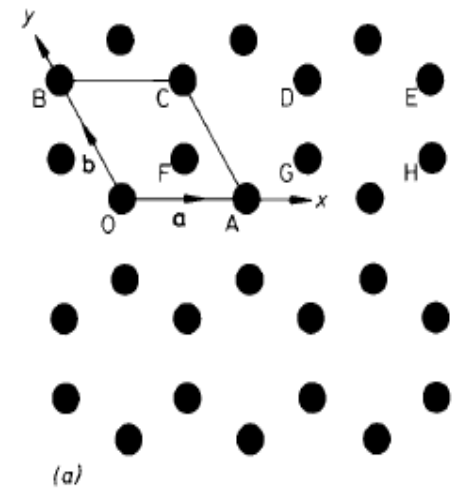
Gitter och Bravais-gitter

- 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

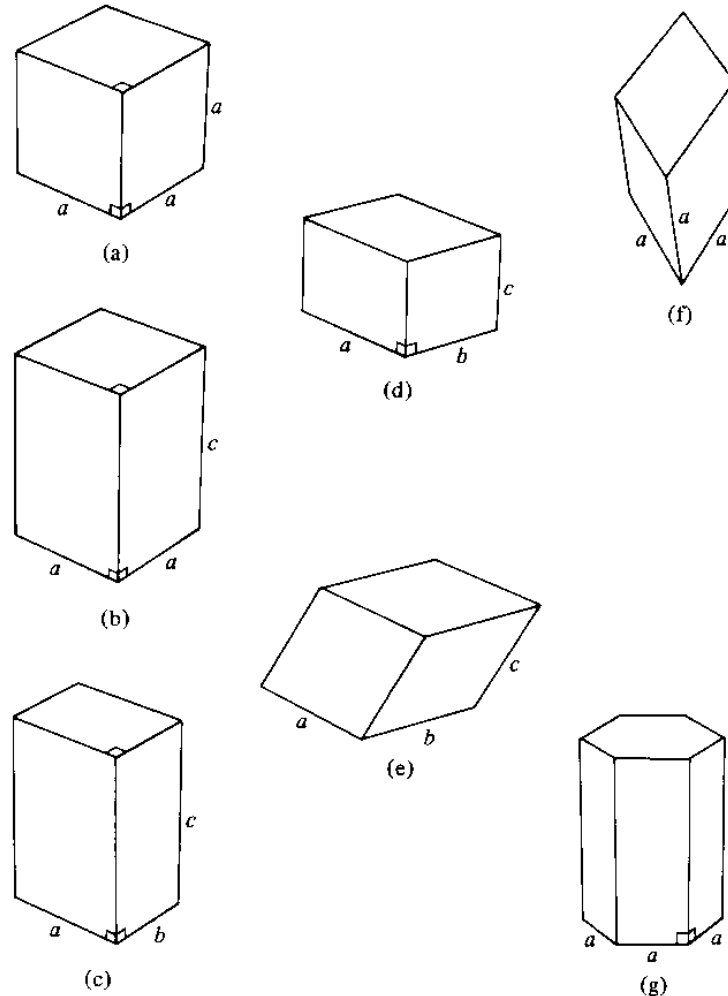
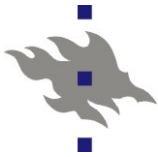


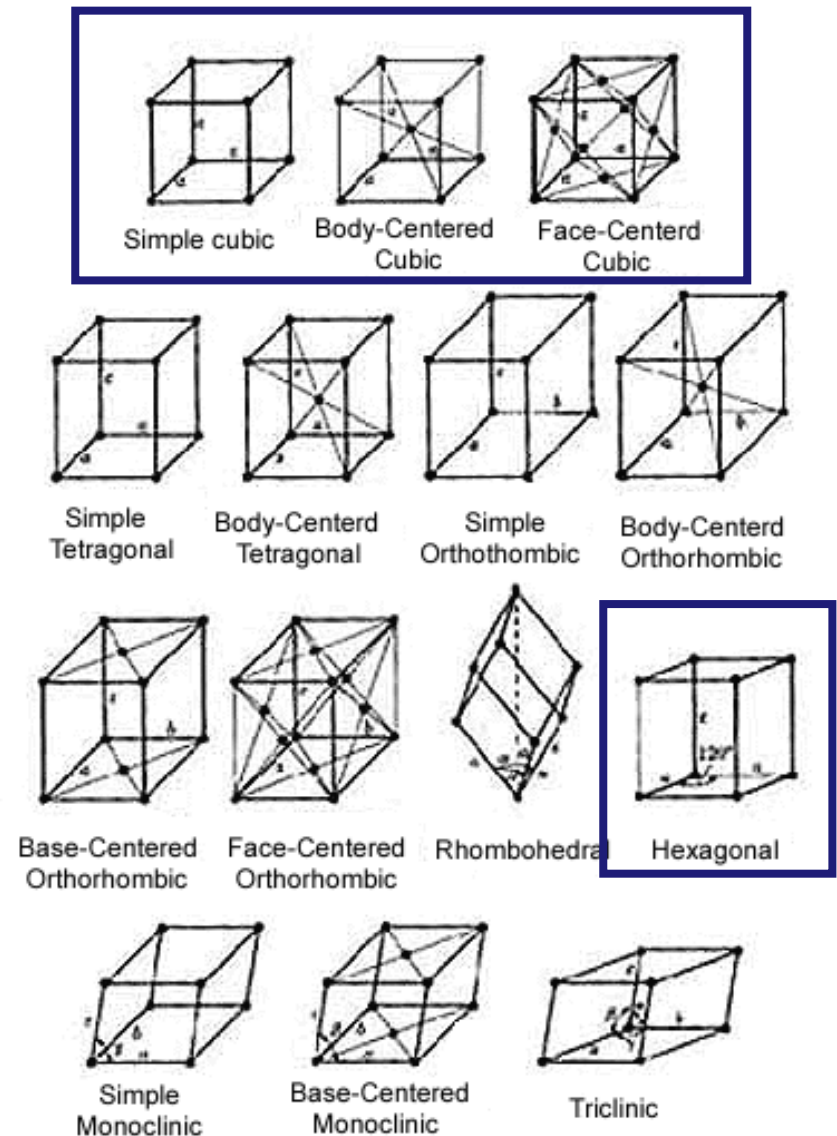
Figure 7.3

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-gittern

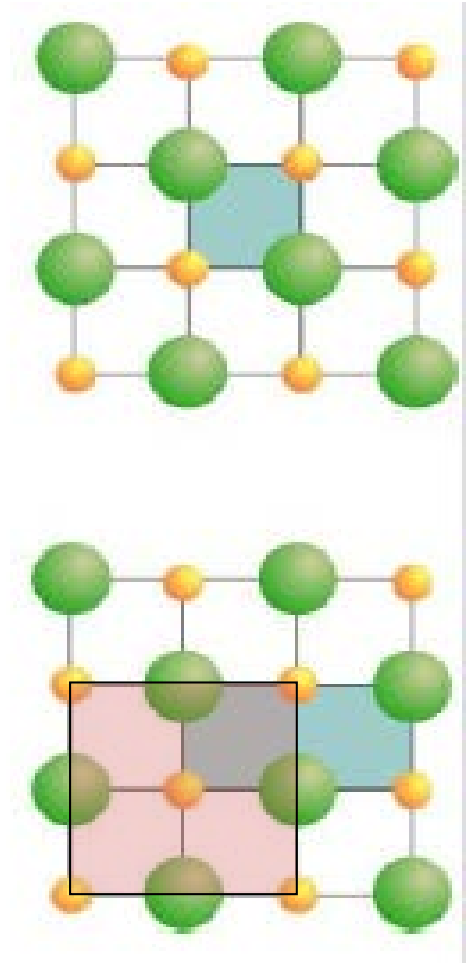
- Och här är alla gitter
- De viktigaste: de tre kubiska samt den hexagonala!
- Rätvinkliga system är:
 - Kubiska
 - Tetragonala
 - Orthorhombiska
- Hexagonala (60°) kan alltid omskrivas till ett rätvinkligt
- De övriga betyder huvudvärk! 😊

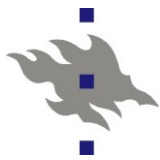




Enhetscell

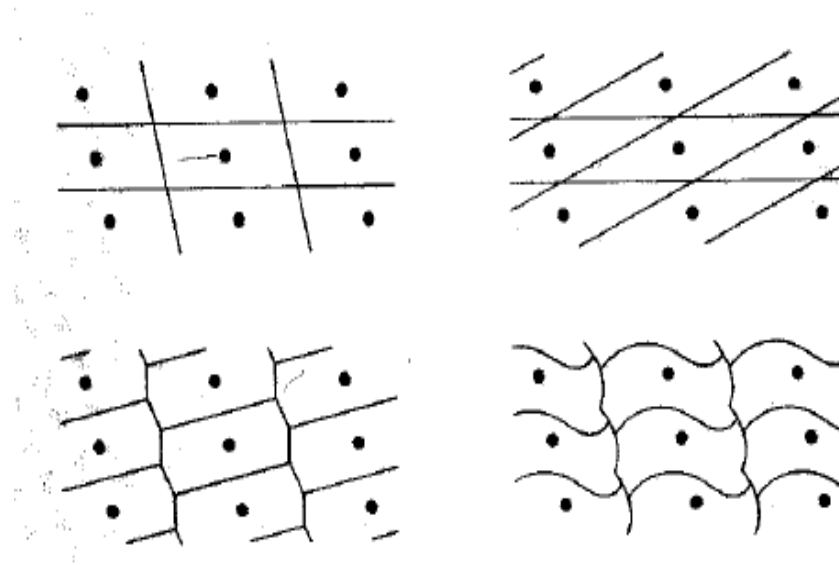
- En **enhetscell** är en del av rymden från vilken hela kristallen kan skapas genom upprepning
 - Till vänster: blåa områdena är inte en hel enhetscell!
 - Men det ljusröda området är!
- Enhetscellen är inte entydig:
 - **Primitiv enhetscell**: minsta möjliga till storleken
 - **Konventionell enhetscell**: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





Enhetscellens icke-entydighet, Wigner-Seitz-cell

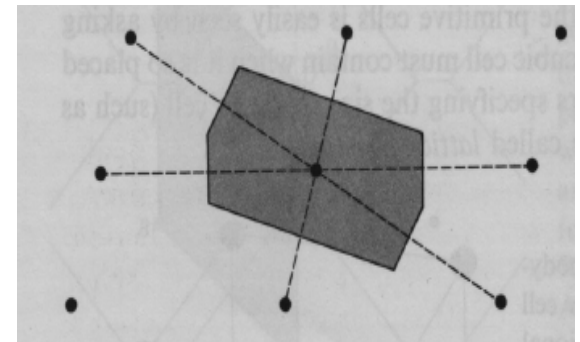
- Samma gitterpositioner, olika enhetsceller:



- Men en entydig definition existerar:

Wigner-Seitz-enhetscellen

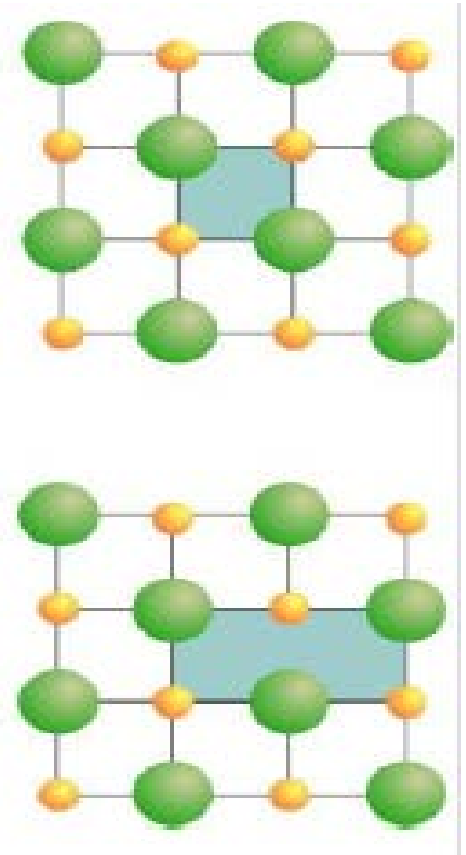
- Den del av rymden som är närmast gitterpunkten





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**

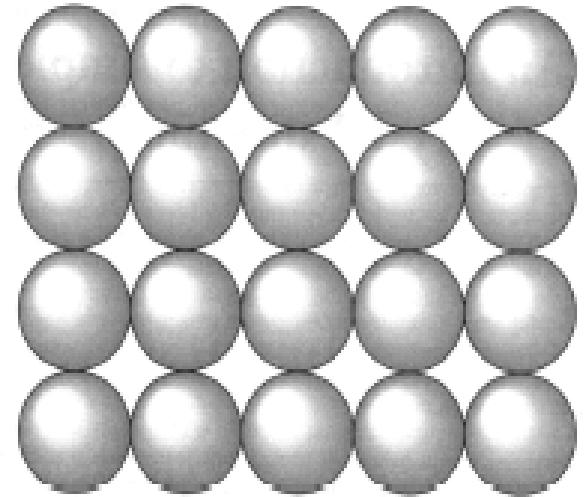




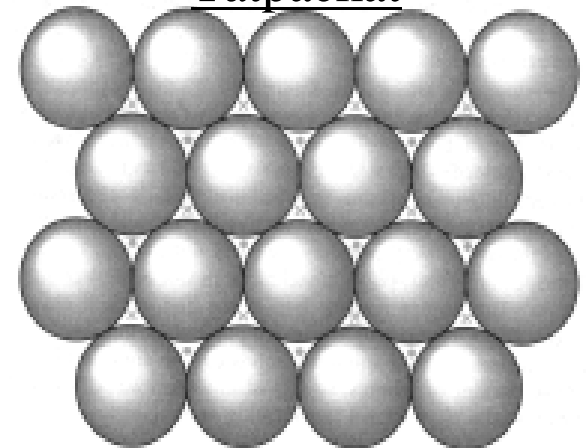
Tätpackning

- Många kristallstrukturer kan förstås på basen av ***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



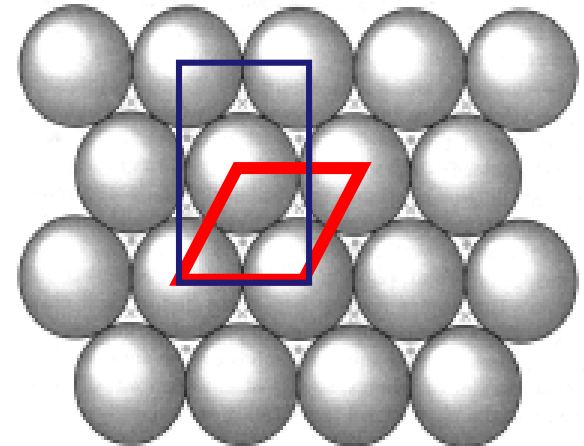
Tätpackat





Tätpackning i 2D

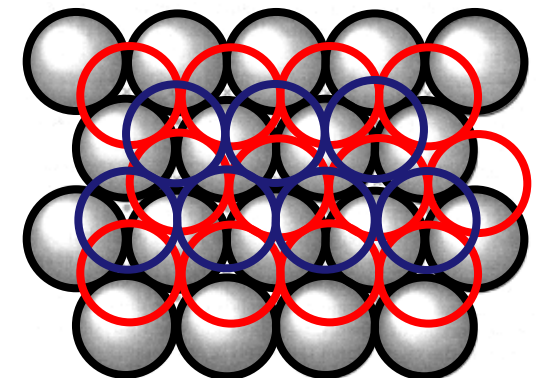
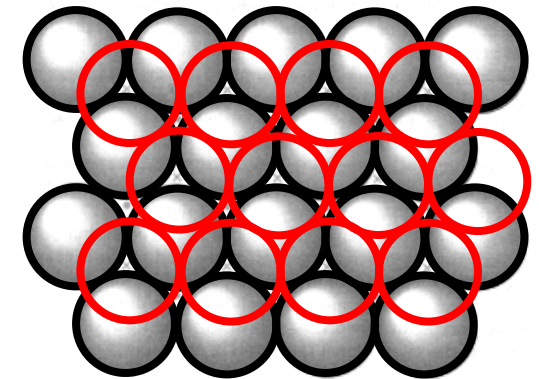
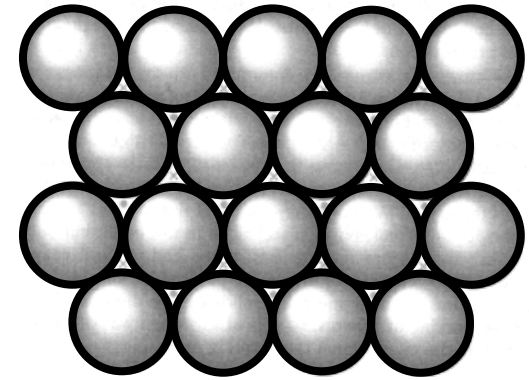
- Det är lätt att övertyga sig om att i 2D är den tätaste möjliga packningen av sfärer en hexagonal struktur:
 - Vinkel mellan 'bindningar' exakt 60°
 - Sex närmaste grannar
 - Kallas ***tätpackad hexagonal struktur*** i 2D
- Enhetscell **ritad i rött**
 - En atom/enhetscell
- Viktig tilläggspoäng: en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





Tätpackning i 3D

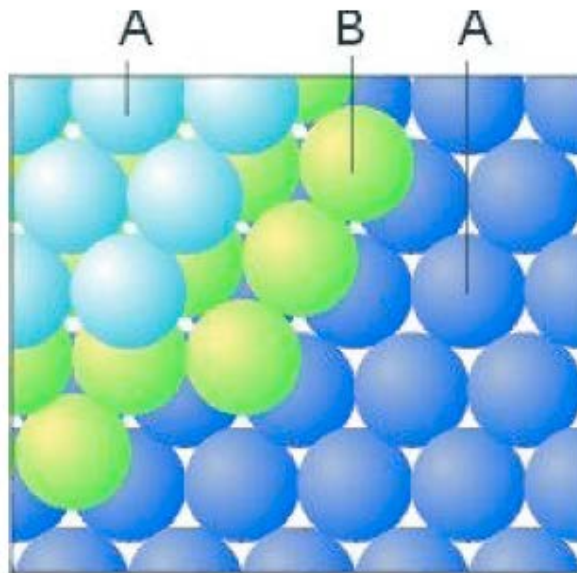
- I 3D kan en tätpackad kristall skapas genom att rada 2D tätpackade plan på varandra
 - Men detta kan göras på flera olika sätt!
- Kalla första lagret A
- Atomerna i nästa lager B kan sättas naturligt i *varannan* grop i lager A: **röda cirklar**. So far so good.
- Men vart skall tredje lagret sättas?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



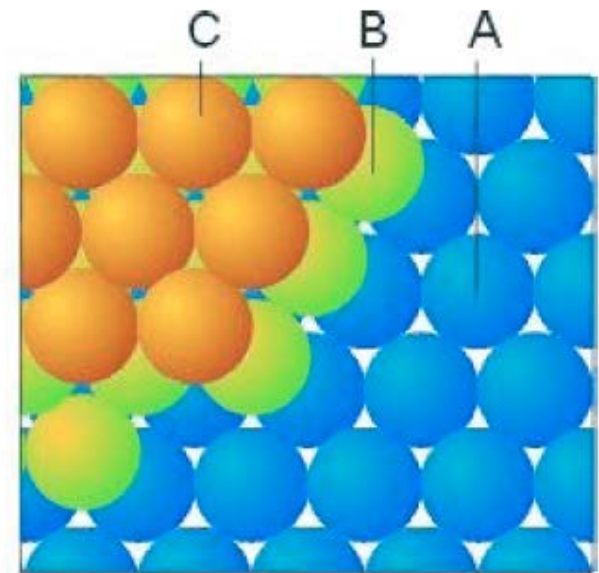


Tätpackning i 3D

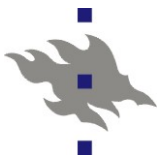
- Det finns alltså 2 möjliga packningsordningar i 3D:
 - ABABABAB...
 - ABCABCABC...
 - I princip ännu flera, enda kravet att samma bokstav inte följer på varandra, men dessa två dominerar



(a)



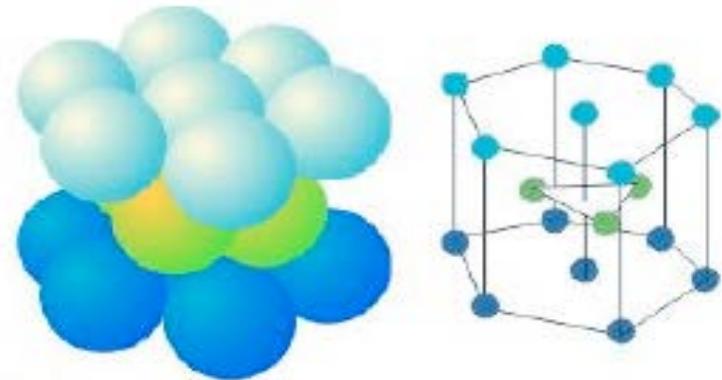
(b)



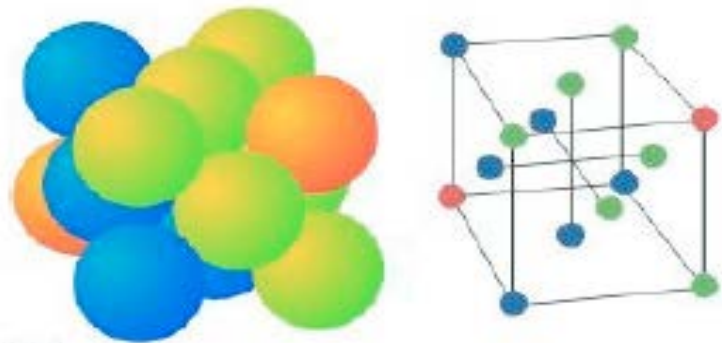
De tätpackade kristallstrukturerna i 3D

- 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)

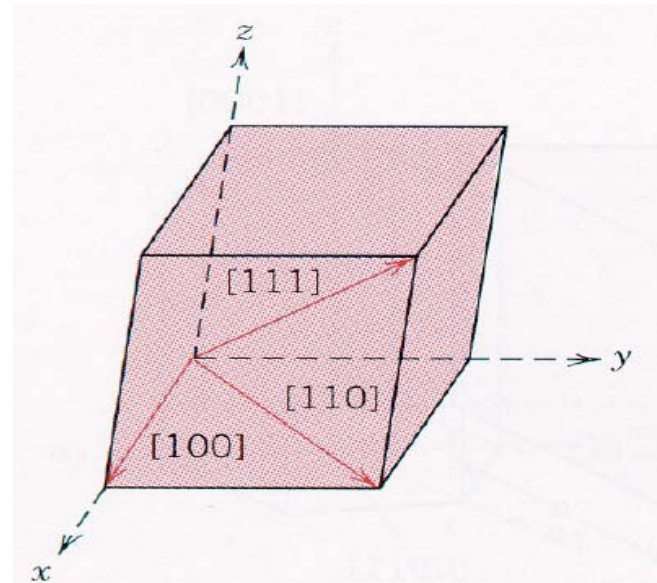
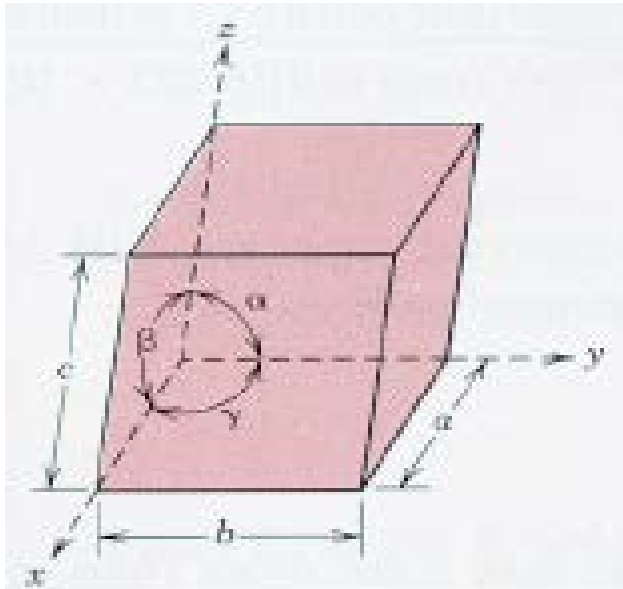


(b)



Gitterriktningar: Millerindex

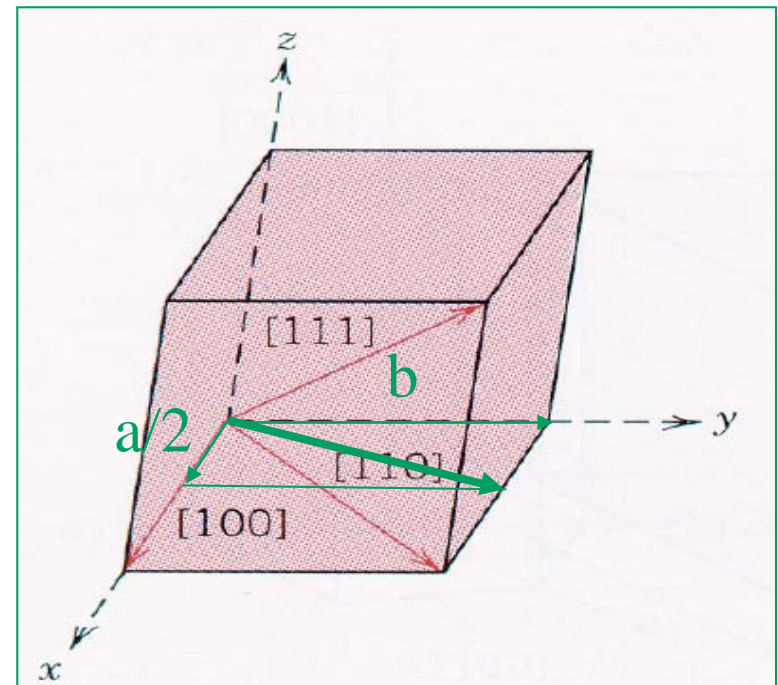
- Det finns en väletablerad konvention för att beteckna riktningar i ett gitter: Millerindex
- Enhetscellens sidor betecknas i allmänhet a , b , c
- För en viss gitterriktning ritas en vektor som börjar från origo och går i den önskade riktningen en godtycklig längd





Gitterriktningar: Millerindex forts.

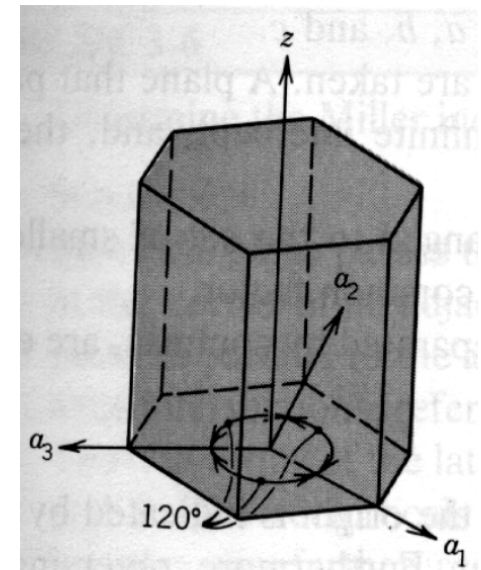
- Därefter görs en projektion av denna vektor till enhetscellens tre axlar
 - Projektionernas längd bestäms i enheter av sidvektorernas längd
 - I exemplet i bilden: $(1/2 \ 1 \ 0)$
- Därefter multipliceras talena upp så att de blir minsta möjliga heltal
 - I exemplet alltså 120
- Riktning betecknas 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 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

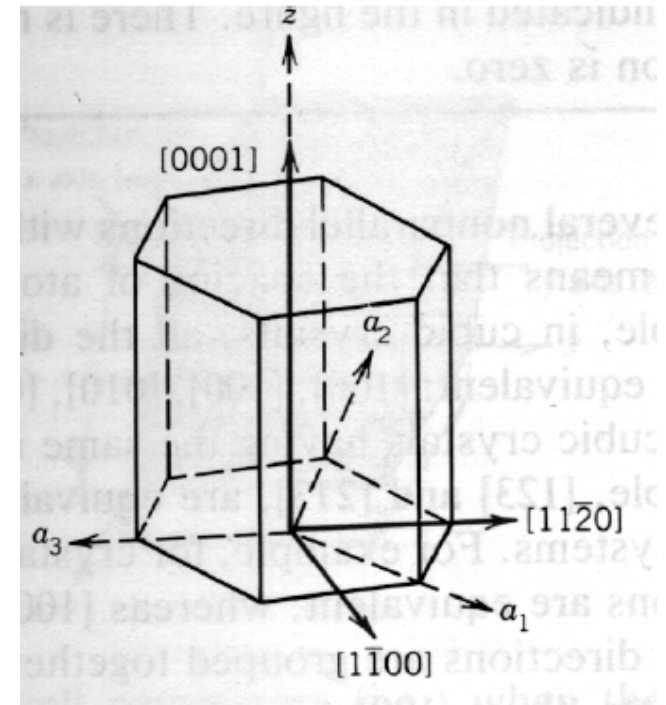
$$u = \frac{n}{3}(2h - k)$$

$$v = \frac{n}{3}(2k - h)$$

$$t = -(h + k)$$

$$w = nl$$

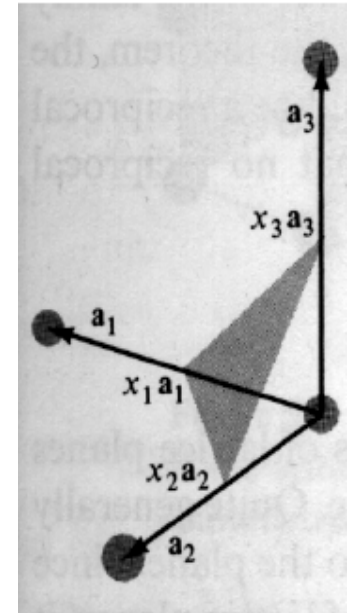
- n är något tal som krävs för att
omvandla de nya indexena till
heltal





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

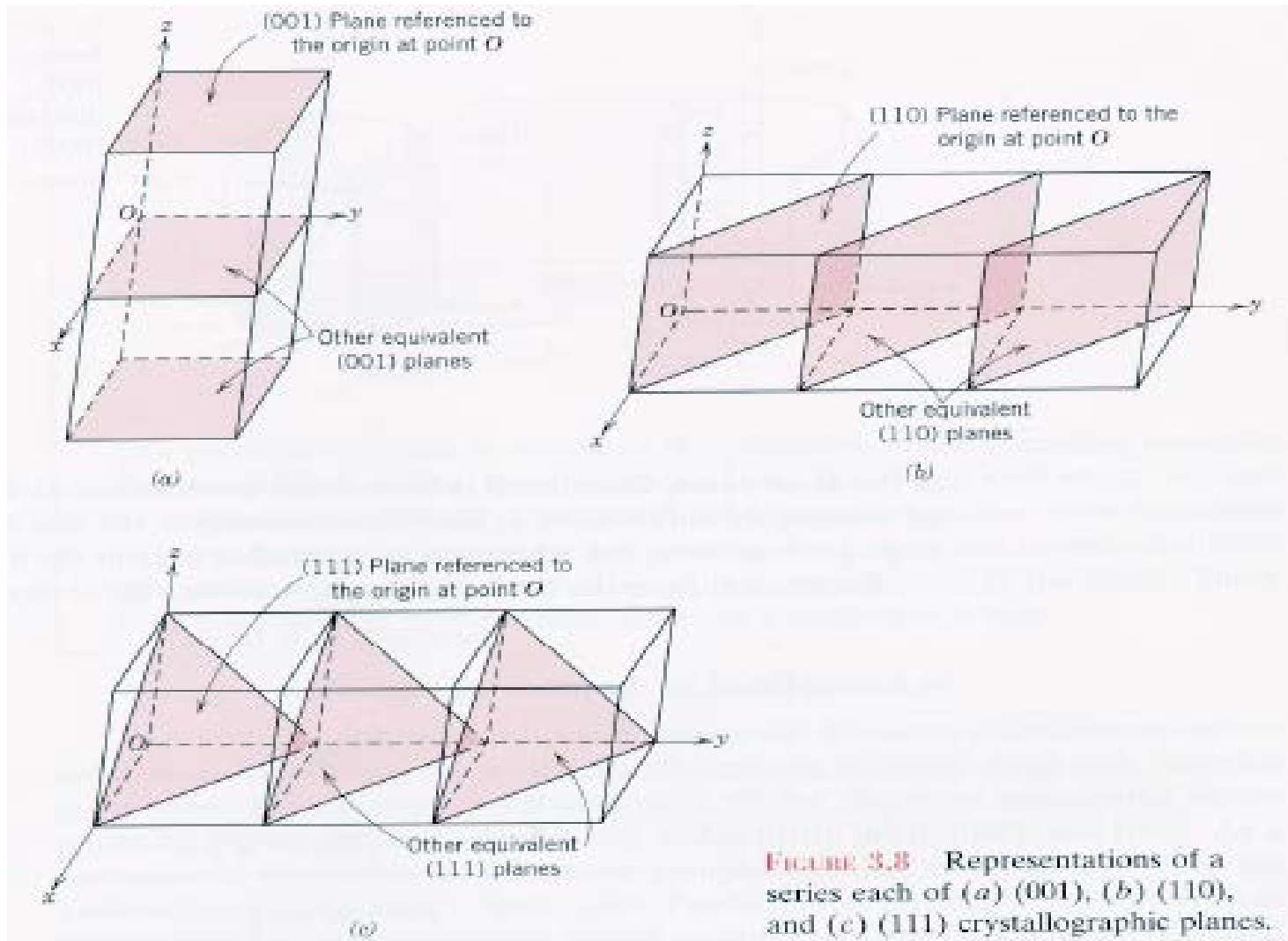
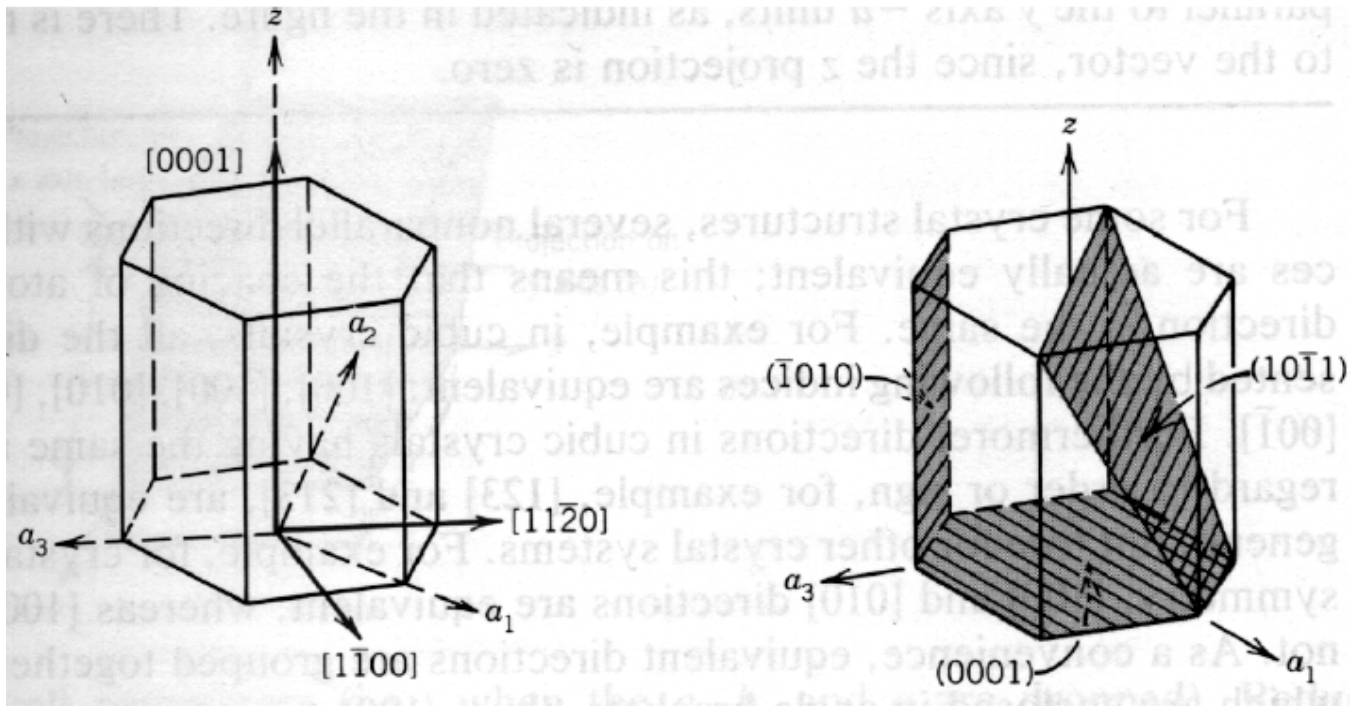


FIGURE 3.8 Representations of a series each of (a) (001), (b) (110), and (c) (111) crystallographic planes.



Gitterplan i hexagonala system

- Samma princip fungerar i hexagonala system





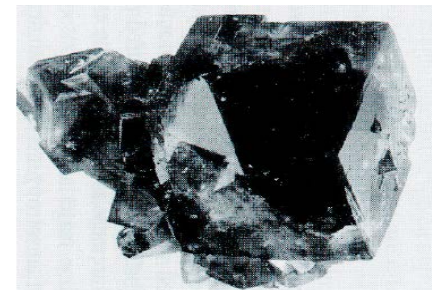
Gitterplan: notation

- 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

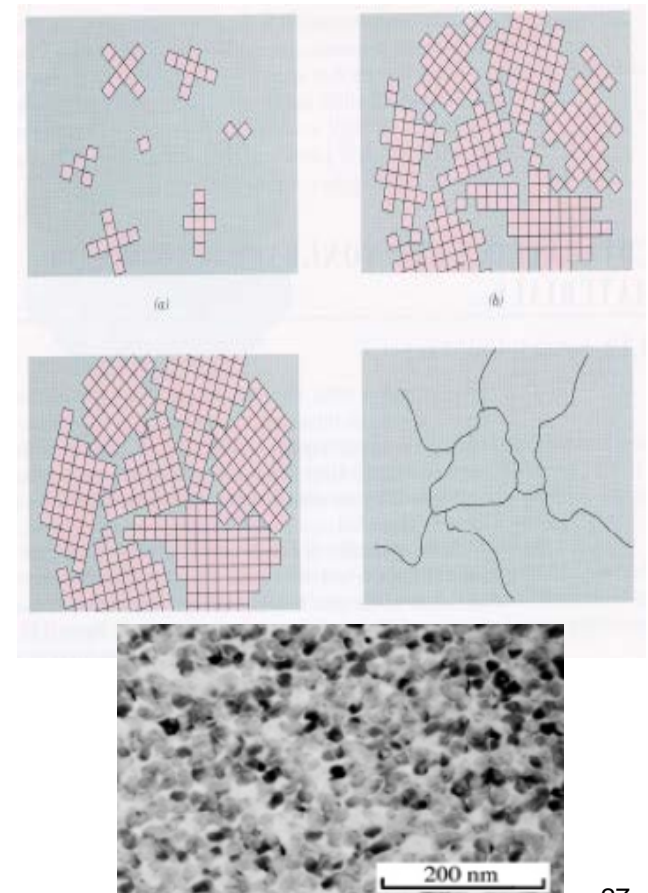
- Det som behandlades ovan gällde allt oändliga kristaller med perfekt ordning
- Ingen verklig kristall kan vara oändlig
- Men ett makroskopiskt objekt kan ha samma kristallstruktur med samma orientering i hela sitt omfång
 - Detta kallas **enhetskristall**
 - T.ex. perfekta ädelstenar: ytmönstret avspeglar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

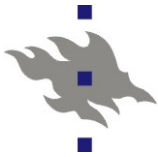
- Det är mycket enkelt att förstå varför det är mer sannolikt att det bildas polykristaller: tänk dig början på kristallisation från en vätska
 - Slumpmässig tillväxtriiktning från flera olika utgångspunkter
=> olika korn
- Kornstorleken kan vara vad som helst mellan några atomers till makroskopiska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





Kristallin anisotropi

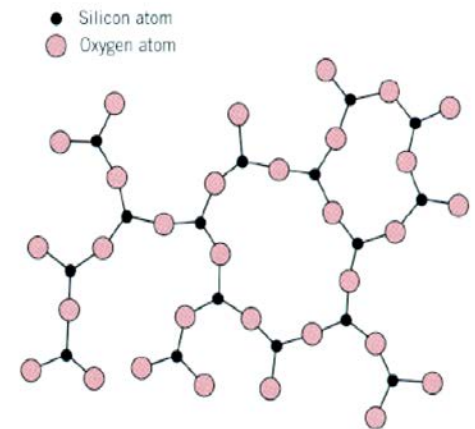
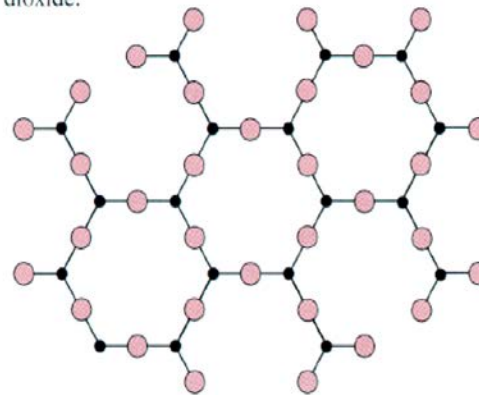
- Enhetskristallina materials egenskaper kan vara olika beroende på i vilken gitterriktning de mäts
 - Denna effekt kallas kristallin ***anisotropi***
 - Kan gälla många olika egenskaper: hårdhet, ljudets hastighet, elektricitet, magnetism
- Ett ämne där ingen anisotropi observeras kallas ***isotropiskt***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

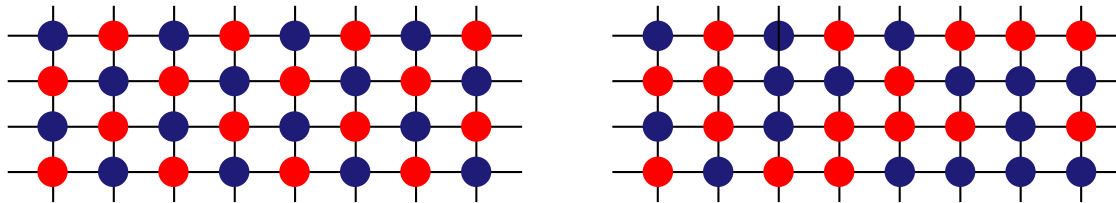
(a) crystalline silicon dioxide and (b) noncrystalline silicon dioxide.





Kemisk ordning och oordning

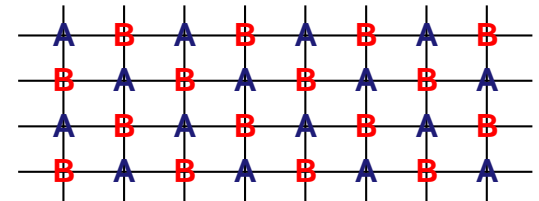
- En kristall av en förening XY kan vara kemiskt ordnad eller oordnad



- 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 ordning; LRO= ±1/2: perfekt oordning



Korträckviddsordning

- Korträckviddsordning 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:

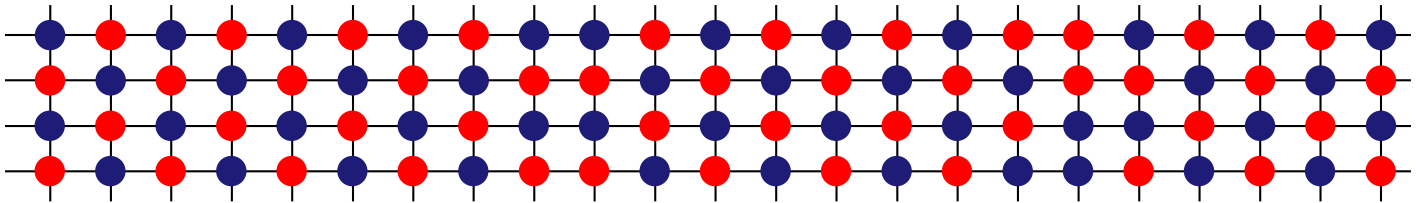
$$r = \frac{1}{N_{nn}} (2q - N_{nn})$$

- 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 har $LRO=0$ men SRO nästan lika med 1!



Parkorrelationsfunktionen

- Ett mycket viktigt mått på korträkviddsordning 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

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

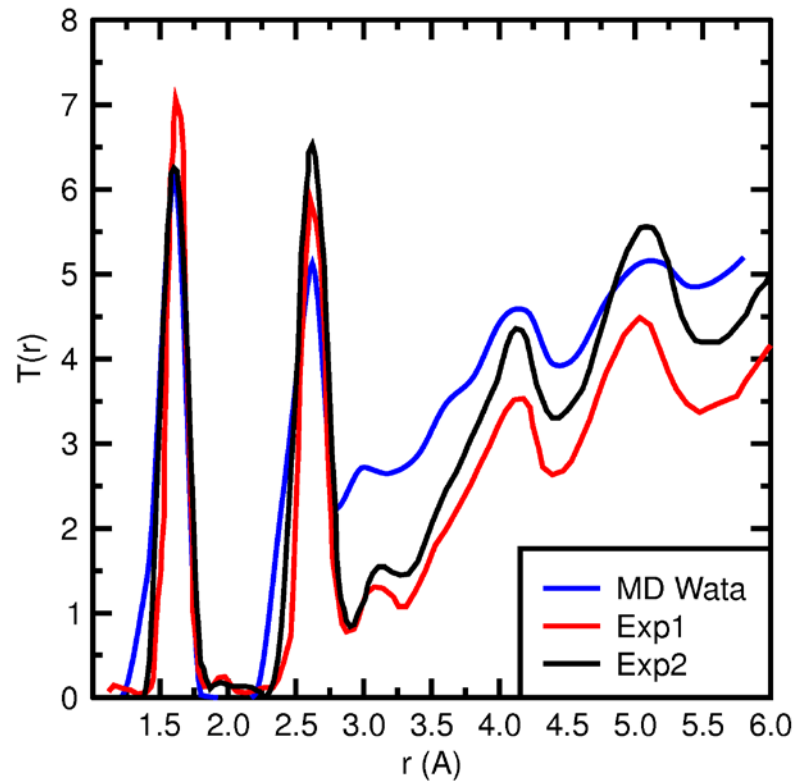
där n_0 är atomdensiteten hos materialet

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



Parkorrelationsfunktioner

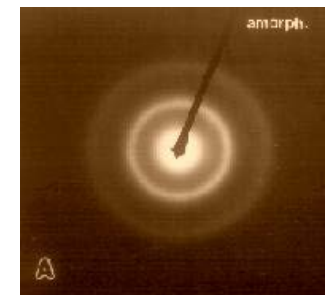
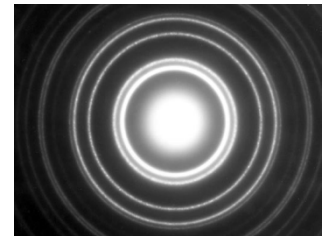
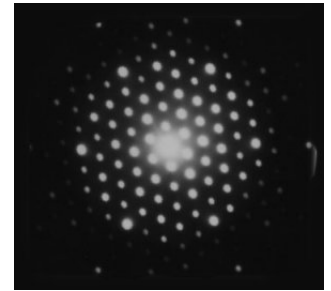
- Exempel: $T(r)$ i amorft SiO_2 , simulering (MD) vs. två olika experiment [Juha Samela 2007, Watanabe-potentialen]





Diffraktionsmönster

- Det mesta vi vet om kristallstrukturer har bestämts med diffraktion:
 - Röntgen, elektron, neutron
 - Mäter den s.k. **reciproka rummet**:
 - 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
- [S. S. Hecker. The complex world of plutonium science. MRS Bulletin, 26(9):672, 2001.]

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)