

Základy materiálů a nanostruktur KFY/7ZMAN

Krystalová struktura materiálů

RNDr. Miroslav Kolos, Ph.D.

Pevné látky

Látky podle skupenství:

1. Plyny
2. Kapaliny
3. Pevné látky
4. (Plazma)

Pevné látky:

5. **Krystalické**
6. Polykrystalické
7. Amorfní



krystal SiO_2 , trigonální krystalová soustava, tvrdost 7.

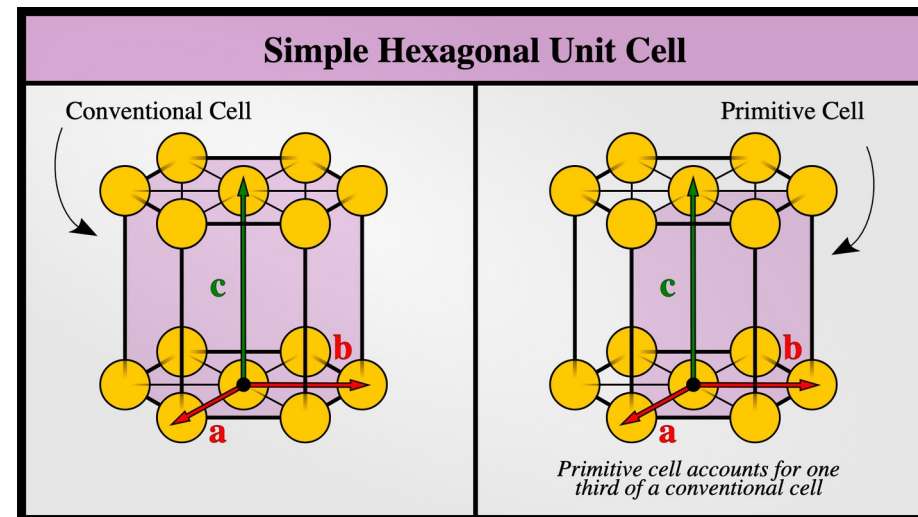
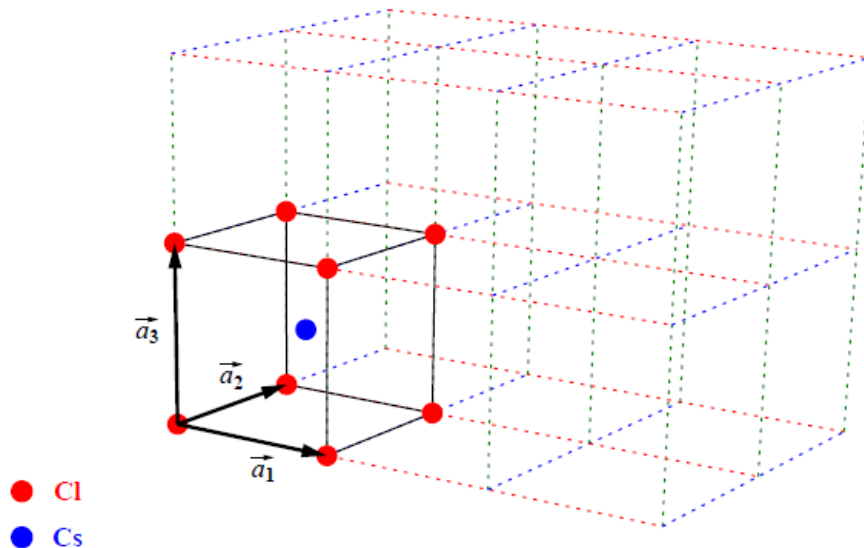
Krystalová mřížka

Ideální **krystal** = periodické opakování skupiny atomů (motivu, **báze**)

Mřížka = množina bodů (abstraktní), ke kterým je báze vázána

Mřížka je definována **elementární buňkou** a **translačními vektory** $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, takže při posunutí z polohy $\mathbf{r}$ do polohy $\mathbf{r}'$ vypadá krystal stejně

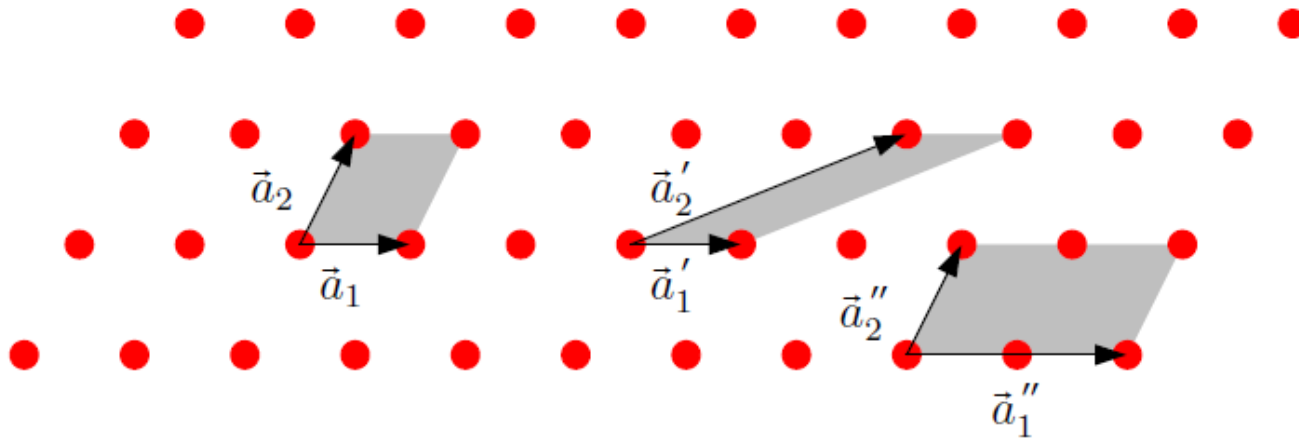
$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (n_i \text{ celá čísla})$$



Krystalová mřížka

Objem elementární buňky v 3D protoru je dán $\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$

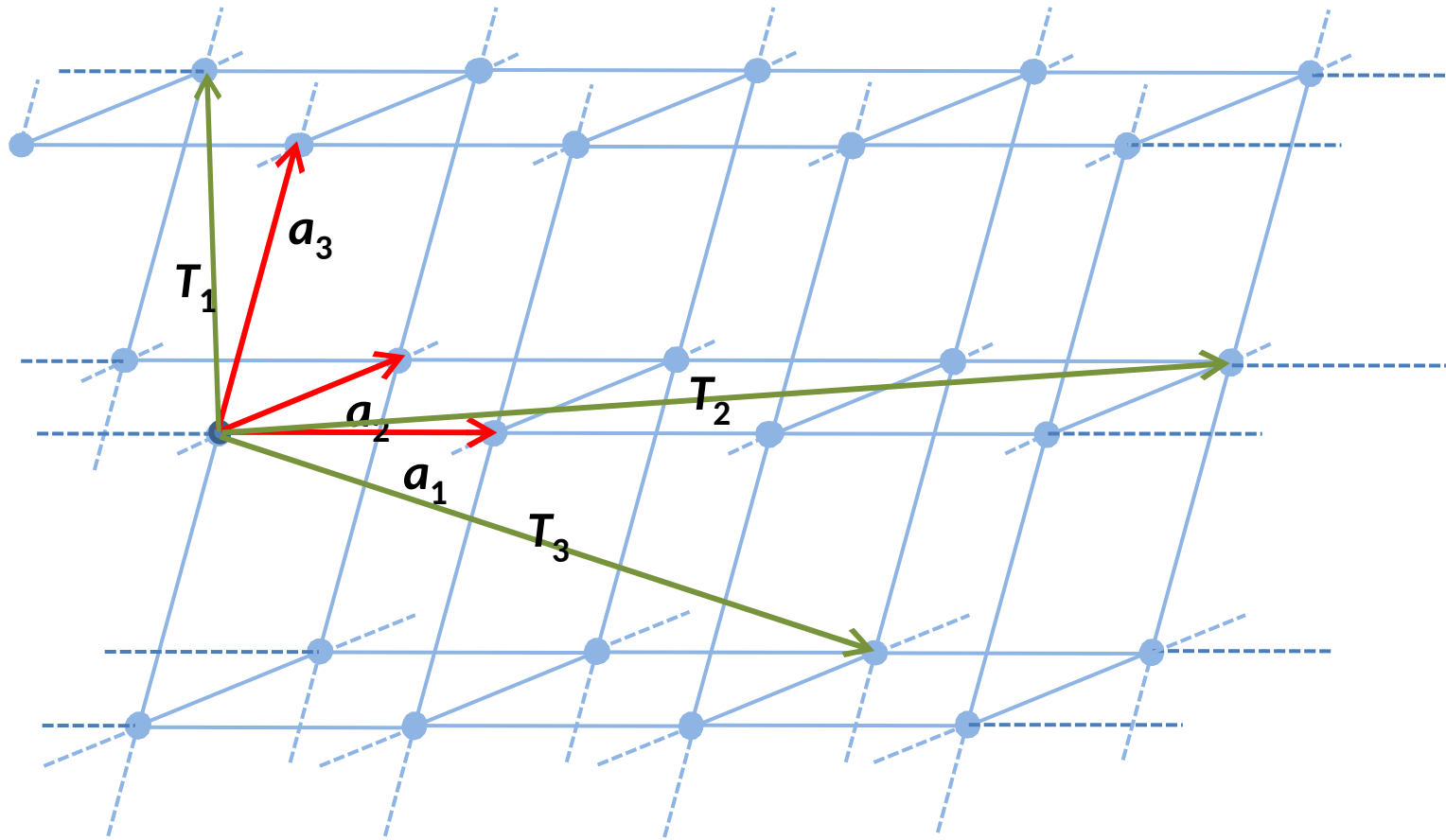
Nejmenší možný objem má **primitivní buňka**



V primitivní buňce je alespoň jeden mřížkový bod

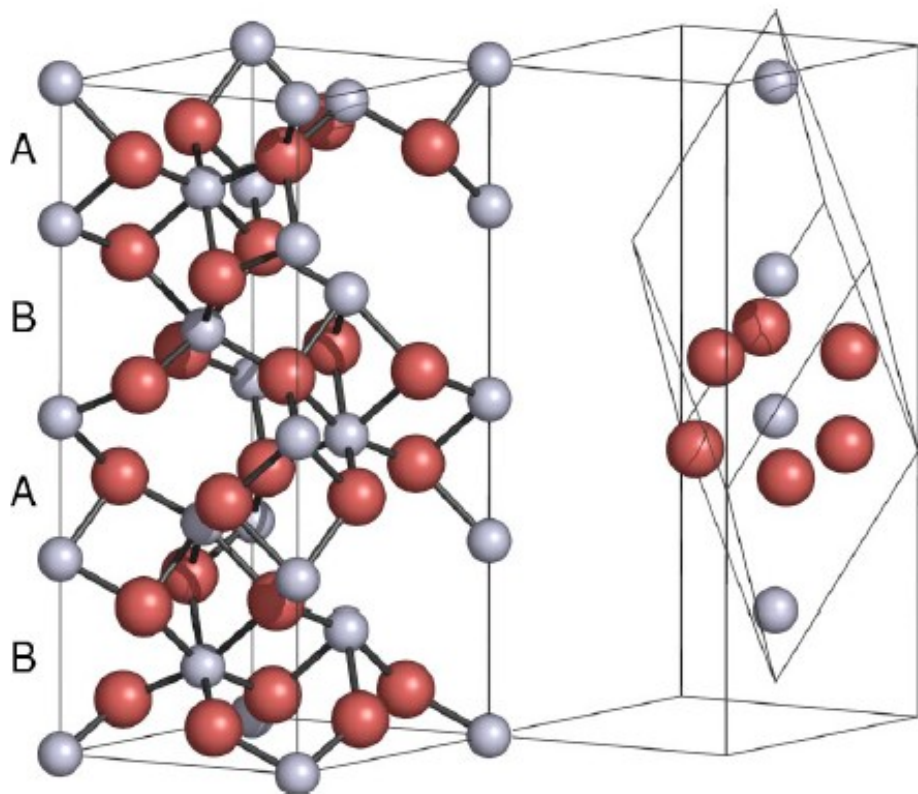
primitivní translační vektory, primitivní báze $\rightarrow$ translační vektory mřížky $\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ($n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; i = 1, 2, 3$)

Konstrukce krystalové mřížky

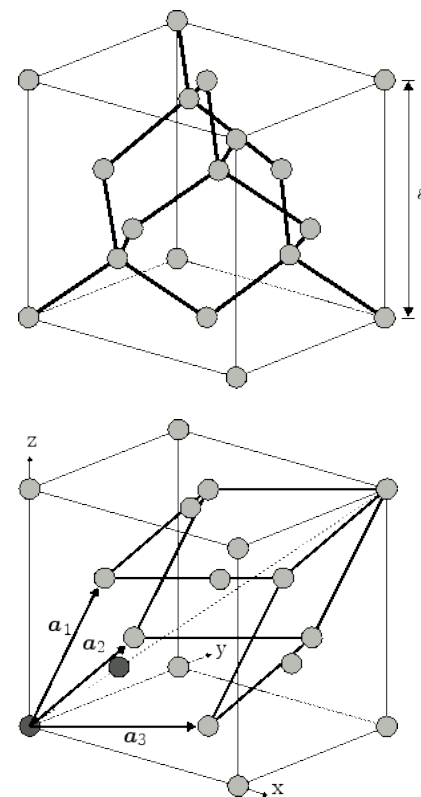


1. Volba primitivních translačních vektorů $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$; velikost vektorů a úhly mezi nimi jsou libovolné.
2. Vyneseme všechny **translační vektory mříže** $\mathbf{T}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$, $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
např. $\mathbf{T}_1 = \mathbf{T}_{-1,1,1} = -\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$, $\mathbf{T}_2 = \mathbf{T}_{3,1,0} = 3\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$, $\mathbf{T}_3 = \mathbf{T}_{2,1,-1} = 2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3$
→ **Geometrická mříž** je tvořena koncovými body všech translačních vektorů $\mathbf{T}_n$

Elementární a primitivní buňka

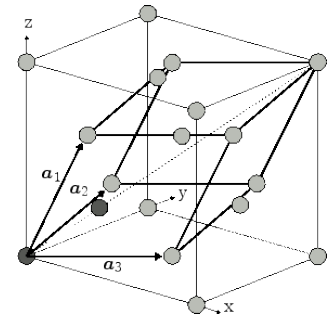


Hexagonální elementární buňka $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (vlevo) a trigonální (romboedrická, kosočtverečná) primitivní buňka (vpravo)

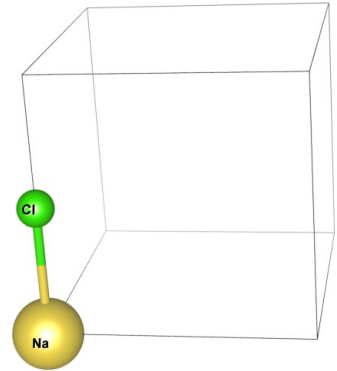
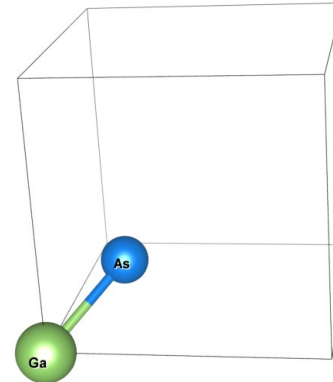
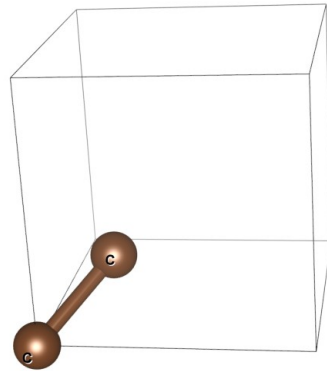
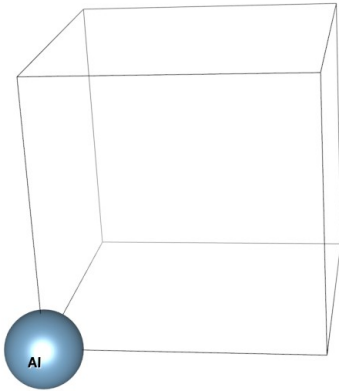


Kubická plošně centrovaná (FCC) elementární buňka diamantu (nahore) a primitivní báze vektory a dva atomy primitivní báze (dole)

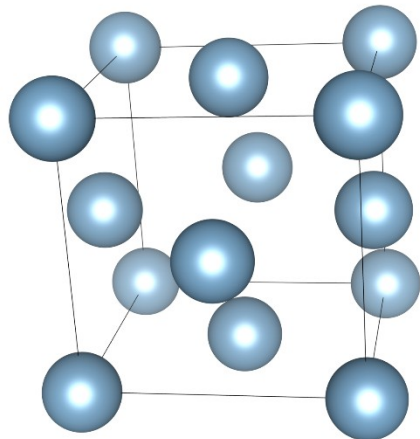
Příklad - kubická prostorově centrovaná mřížka (FCC)



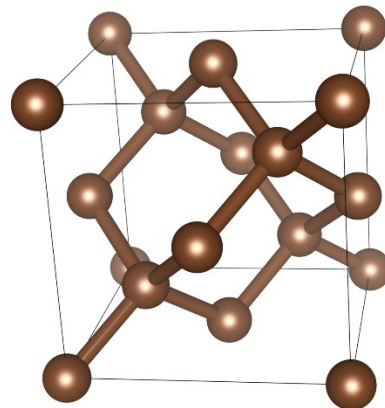
Báze



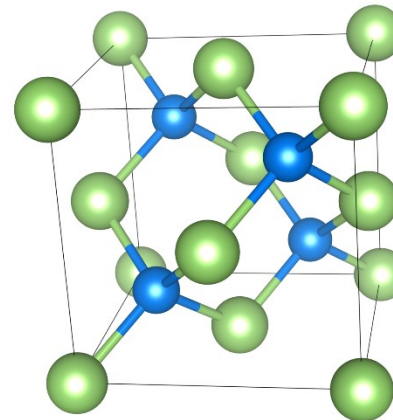
Krystalové mříže



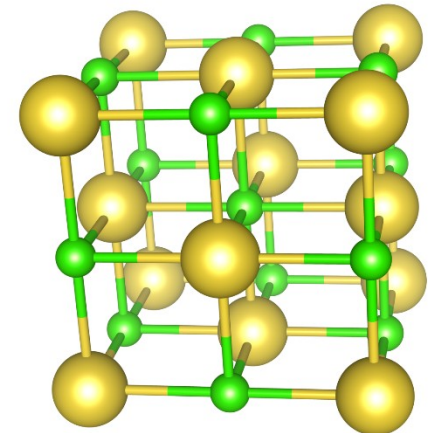
Al nebo Cu, Pb



C nebo Si, Ge, Sn



GaAs nebo GaP, InSb, ZnS



NaCl nebo KCl

Krystalografické soustavy

3D prostor – 7 soustav, 14 Bravaisových mřížek – česká terminologie

Soustava	Alternativní český název	Počet mřížek	jednotlivé typy	strany a, b, c	úhly α, β, γ
kubická	krychlová	3	P, I, F	a	90°
tetragonální	čtverečná	2	P, I	a, a, c	90°
ortorombická	klencová	4	P, C, I, F	a, b, c	90°
trigonální	kosočtverečná	1	P	a	α
hexagonální	šesterečná	1	P	a, a, c	$90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$
monoklinická	jednoklonná	2	P, C	a, b, c	$90^\circ, \beta, 90^\circ$
triklinická	trojklonná	1	P	a, b, c	α, β, γ

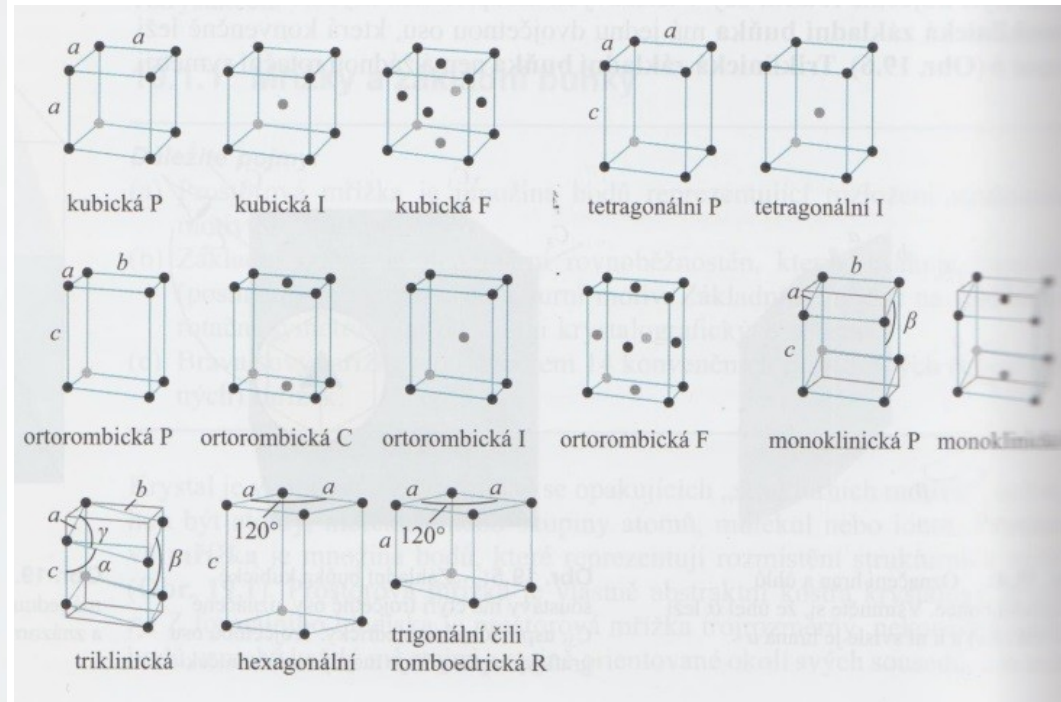
Kubická mřížka: prostá mřížka (P = SC), prostorově centrovaná (I = BCC) a plošně centrovaná (F = FCC). Ortorombická mřížka: navíc bazálně centrovaná varianta (C).

Krystalografické soustavy

Tabulka 19.1: Sedm krystalografických soustav

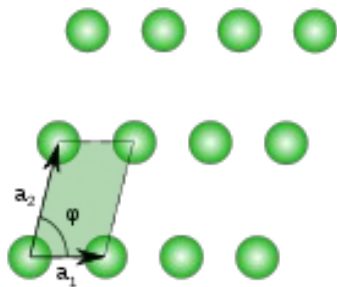
Soustava	Minimální symetrie
triklinická	žádná, resp. identita
monoklinická	jedna osa C_2 nebo jedna rovina symetrie
ortorombická	tři navzájem kolmé osy C_2
romboedrická (trigonální)	jedna osa C_3
tetragonální	jedna osa C_4
hexagonální	jedna osa C_6
kubická	čtyři osy C_3 v tetraedrickém uspořádání

Symetrie u krystalografických soustav



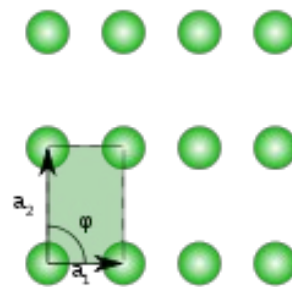
Krystalografické soustavy

2D prostor – 5 mřížek, 17 prostorových grup



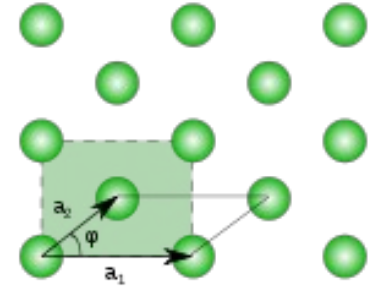
$$|a_1| \neq |a_2|, \varphi \neq 90^\circ$$

1



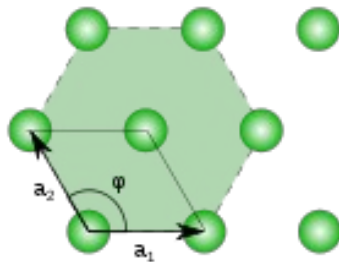
$$|a_1| \neq |a_2|, \varphi = 90^\circ$$

2



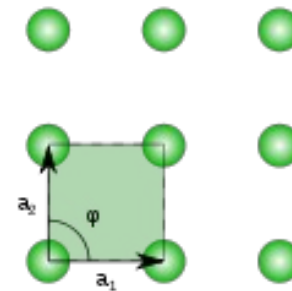
$$|a_1| = |a_2|, \varphi \neq 90^\circ$$

3



$$|a_1| = |a_2|, \varphi = 120^\circ$$

4

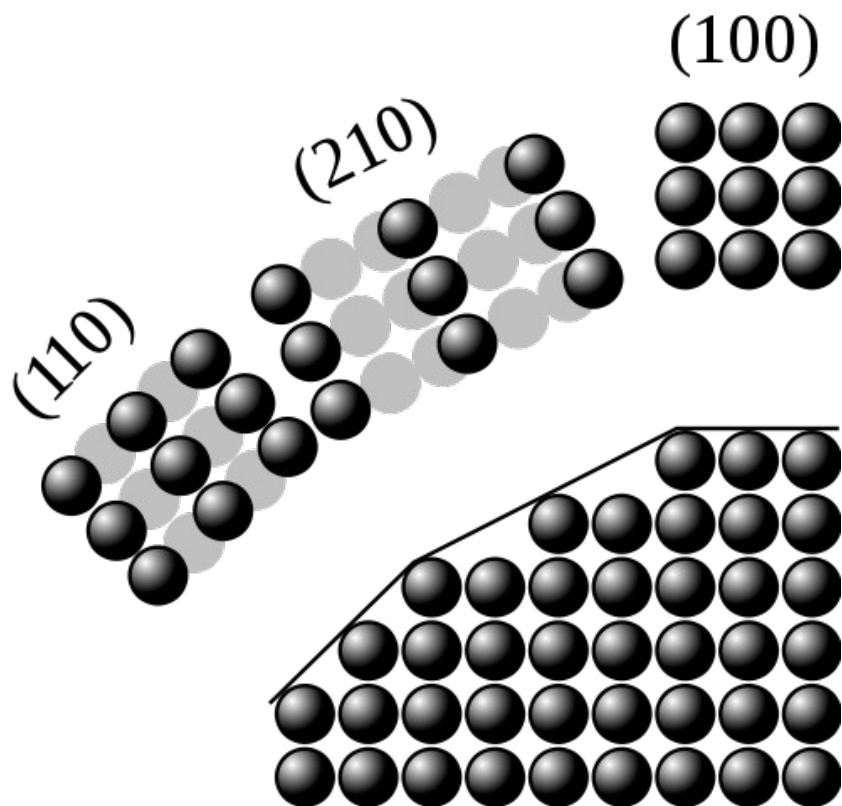


$$|a_1| = |a_2|, \varphi = 90^\circ$$

5

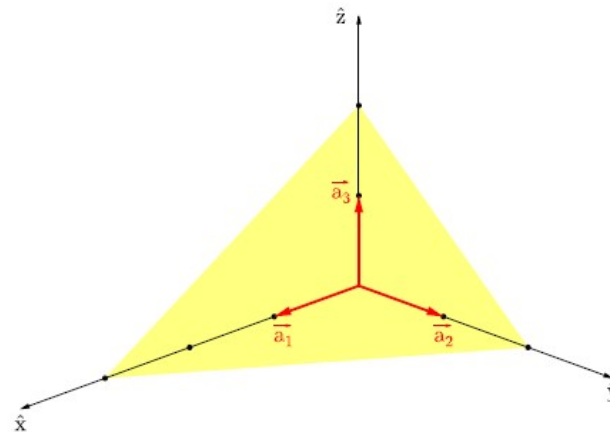
Indexy krystalových rovin

Millerovy indexy $\Rightarrow$ konvence pro označení směrů a rovin v krystalografii



Notace	Význam
(hkl)	rovina
$\{hkl\}$	ekvivalentní rovina
$[hkl]$	směr
$\langle hkl \rangle$	ekvivalentní směr

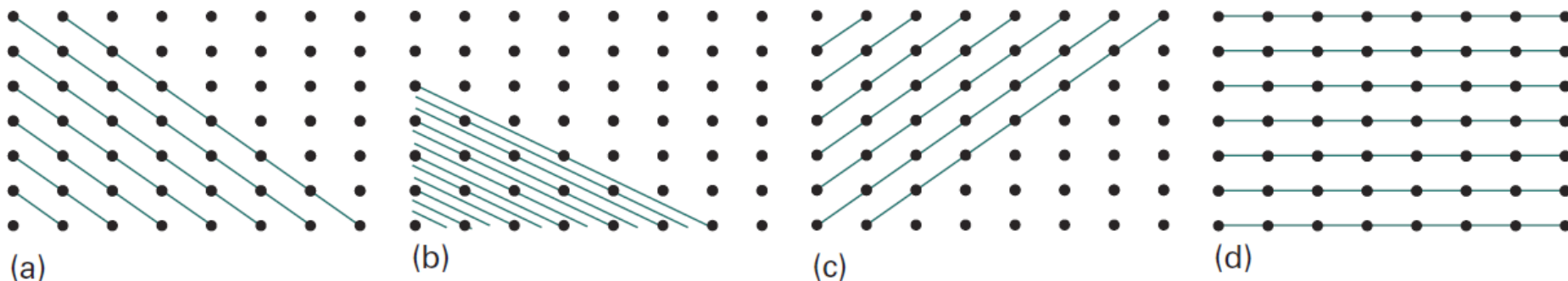
Příklad „konstrukce“ indexů: průsečíky s osami $(3,2,2) \rightarrow (\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \rightarrow$ index (233)



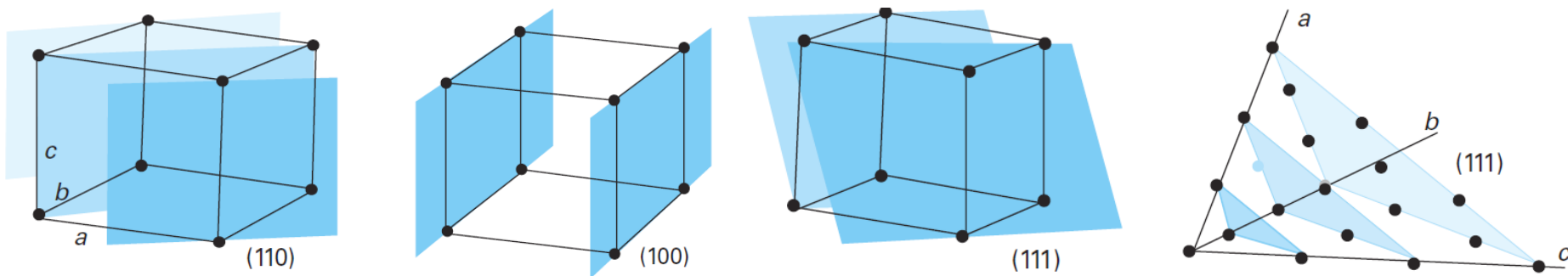
Obr. 1.5: Rovina ekvivalentní s rovinou (233) .

Millerovy indexy

Konvence pro označení směrů a rovin v krystalografii



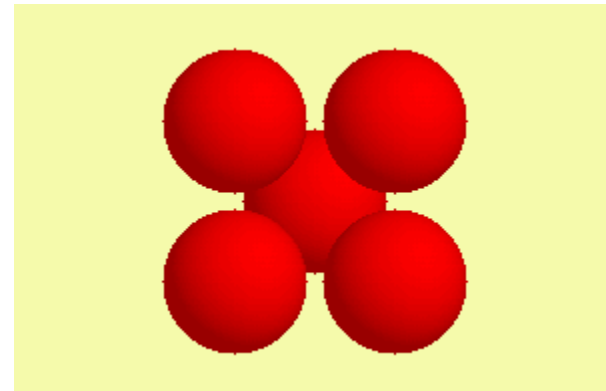
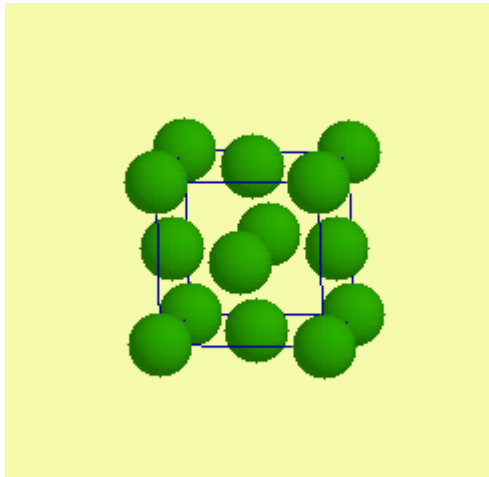
Některé roviny, které procházejí body pravoúhlé mřížky, a jejich označení Millerovými indexy (hkl):
(a) (110), (b) (230), (c) (1), (d) (010)



Několik typických rovin zakreslených do trojrozměrného prostoru a jejich Millerovy indexy. 0 značí rovinu, která je rovnoběžná s korespondující osou. Indexování může být použito i pro nepravoúhlé osy.

Krystalová struktura prvků

- Konkrétní příklady, např.
- http://www.xray.cz/kurs/strukтуры_prvky.htm
- Měď (Cu): kubická plošně centrovaná soustava (FCC), primitivní buňka Cu (elementární Cu₄)



- Cesium (Cs): kubická prostorově centrovaná soustava (BCC), primitivní buňka Cs (elem. Cs₂)

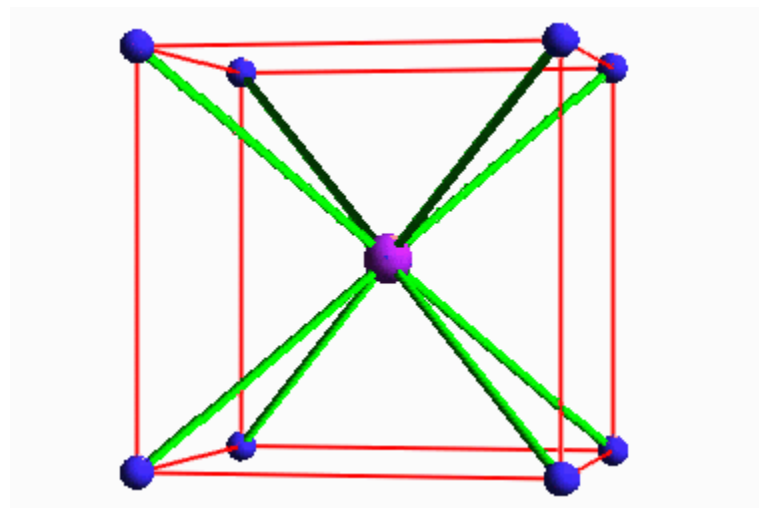
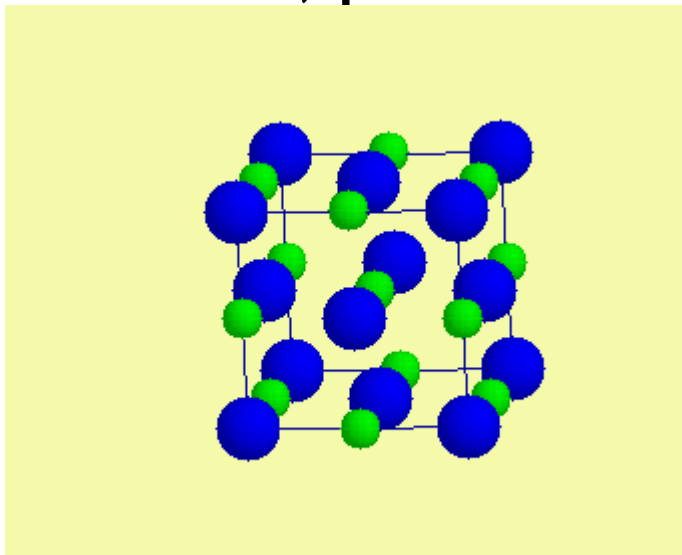
Krystalová struktura prvků

I A	II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	
H HCP 3.75 6.12																		He HCP 3.57 5.83
Li BCC 3.491	Be HCP 2.27 3.59											B rhomb.	C diam. 3.567	N cubic 5.66 (N ₂)	O cmplx.	F	Ne FCC 4.46	
Na BCC 4.225	Mg HCP 3.21 5.21	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B				I B	II B	Al FCC 4.05	Si diam. 5.430	P cmplx.	S cmplx.	Cl cmplx. (Cl ₂)	Ar FCC 5.31
K BCC 5.225	Ca FCC 5.58	Sc HCP 3.31 5.27	Ti HCP 2.95 4.68	V BCC 3.03	Cr BCC 2.88	Mn cubic cmplx.	Fe BCC 2.87	Co HCP 2.51 4.07	Ni FCC 3.52	Cu FCC 3.61	Zn HCP 2.66 4.95	Ga cmplx.	Ge diam. 5.658	As rhomb.	Se hex. chains	Br cmplx. (Br ₂)	Kr FCC 5.64	
Rb BCC 5.585	Sr FCC 6.08	Y HCP 3.65 5.73	Zr HCP 3.23 5.15	Nb BCC 3.30	Mo BCC 3.15	Tc HCP 2.74 4.40	Ru HCP 2.71 4.28	Rh FCC 3.80	Pd FCC 3.89	Ag FCC 4.09	Cd HCP 2.98 5.62	In tetr. 3.25 4.95	Sn (α) diam. 6.49	Sb rhomb.	Te hex. chains	I cmplx. (I ₂)	Xe FCC 6.13	
Cs BCC 6.045	Ba BCC 5.02	La hex. 3.77 ABAC	Hf HCP 3.19 5.05	Ta BCC 3.30	W BCC 3.16	Re HCP 2.76 4.46	Os HCP 2.74 4.32	Ir FCC 3.84	Pt FCC 3.92	Au FCC 4.08	Hg rhomb.	Tl HCP 3.46 5.52	Pb FCC 4.95	Bi rhomb.	Po SC 3.34	At	Rn	
Fr	Ra	Ac FCC 5.31	Rf	Db														
SC	BCC	FCC	HCP	diam.	tetr.	hex.	rhomb.	cmplx.										

Mřížkové parametry a , případně c jsou uvedeny v Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)

Polární krystalové struktury

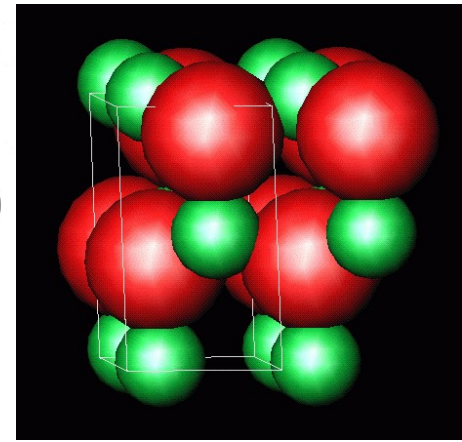
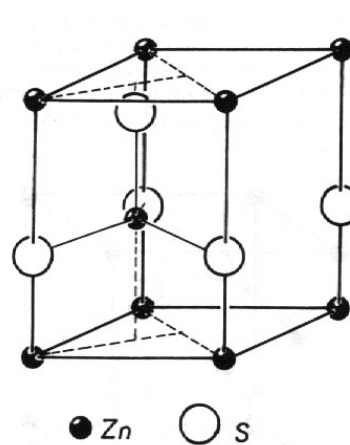
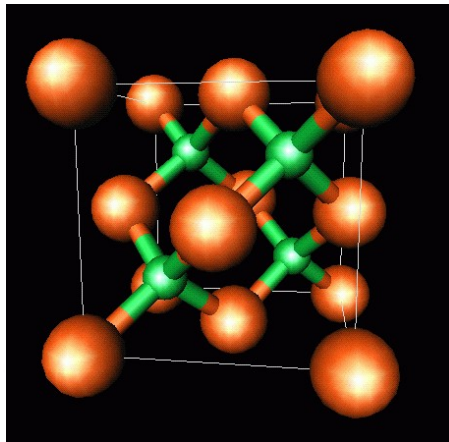
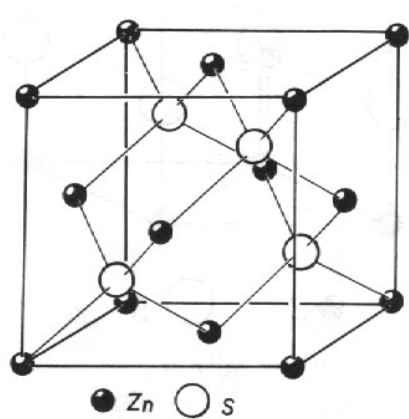
- Chlorid sodný (NaCl): kubická plošně centrovaná soustava, primitivní buňka NaCl (elementární Na_4Cl_4)



- Chlorid cesný (CsCl): kubická prostorově centrovaná soustava (BCC), primitivní buňka CsCl

Polární krystalové struktury

- Sfalerit - kubická modifikace sulfidu zinečnatého (ZnS), typická struktura binárních polovodičů, např. GaAs, InP, CdTe, ..., primitivní buňka ZnS

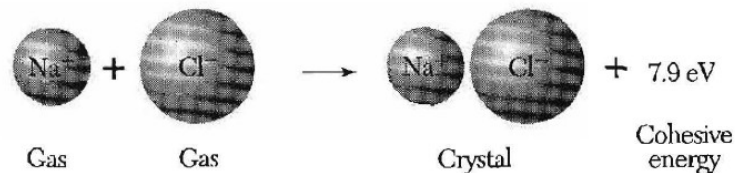
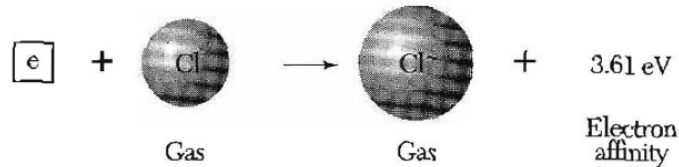
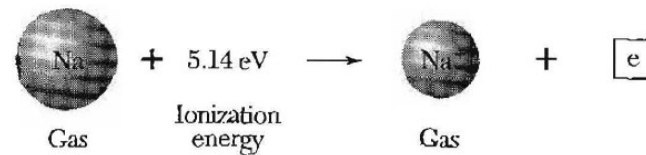
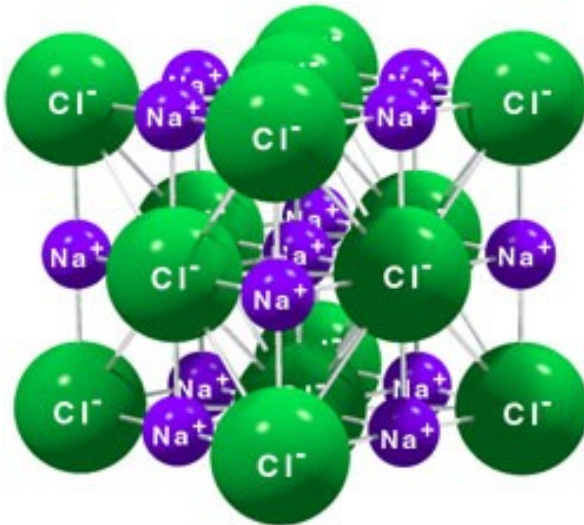


- Wurtzit – hexagonální modifikace (ZnS), primitivní buňka Zn_2S_2
- Stejné chemické složení-jiné fáze (konformery)

Iontové krystaly solí

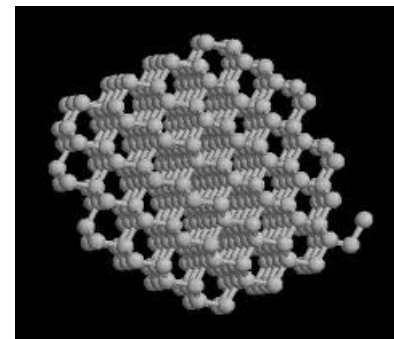
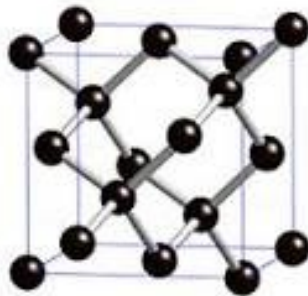
- Typickým příkladem jsou soli jako NaCl, LiF, CsCl
- Krystal vzniká pravidelným střídáním kladných kationtů a záporných aniontů, které se elektrostaticky přitahují
- Př. NaCl

$$E_{\text{koh}} = (7.9 + 3.6 - 5.1) \text{ eV} = 6.4 \text{ eV}$$



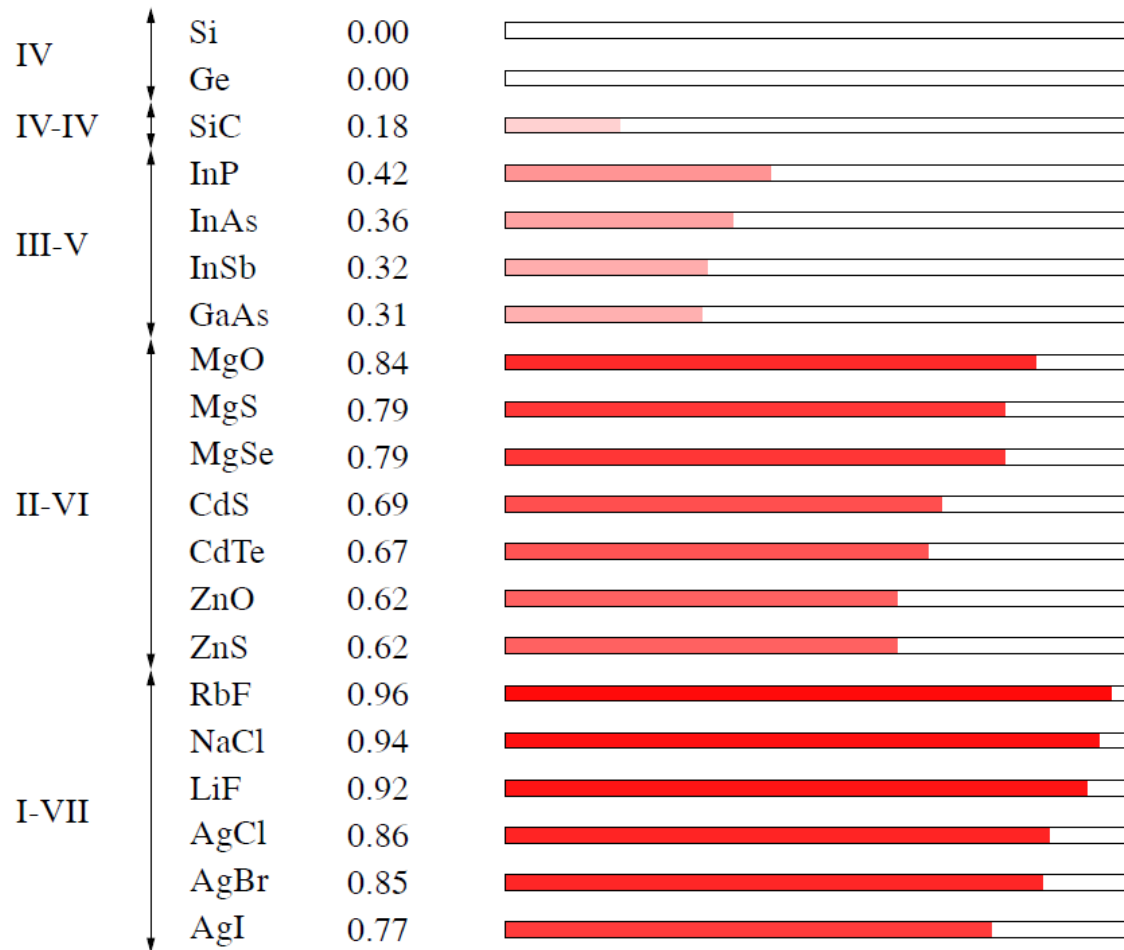
Kovalentní krystaly

- Typickým příkladem jsou krystaly prvků ze IV. skupiny prvků periodické tabulky jako C (v krystalu diamantu), Si, Ge.
- Prvky mají čtyři valenční elektrony, které vytvářejí kovalentní vazby maximálně se čtyřmi sousedními atomy. Důvod: výměnná interakce
- Vazby jsou uspořádány geometricky do tetraedru



Kovalentní krystaly

- Podíl iontové a kovalentní vazby u typických krystalů



Kovové krystaly

- Většina prvků periodické tabulky vytváří kovové krystaly – alkalické kovy (Na), kovy alkalických zemin (Ca), přechodové kovy (Fe, Pt, Cu, Au) a kovy pod diagonálou (Al, Pb)

I A	II A											III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII A				
H																		He			
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne			
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B	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														

alkalické kovy

kovy alkalických zemin

přechodové kovy

kovy pod diagonálou

polokovy

nekovy

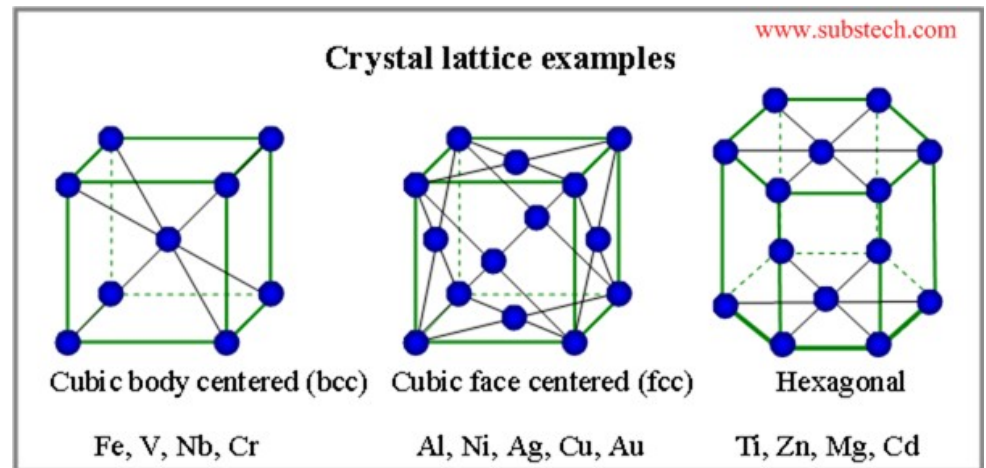
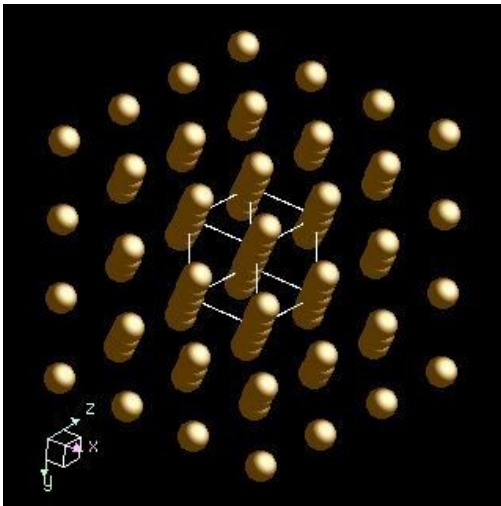
halogenidy

vzácné plyny

- Krystal je tvořen modifikací elektronové struktury, kdy se z atomárních hladin tvoří vodivostní pásy

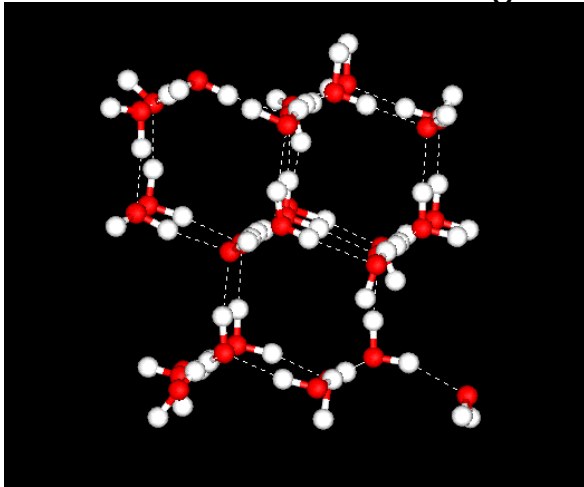
Kovové krystaly

- Nejjednodušší popis elektronové struktury pomocí tzv. modelu volných elektronů (elektronový plyn)
- Typická mřížka: FCC, HCP, BCC
- BCC železo

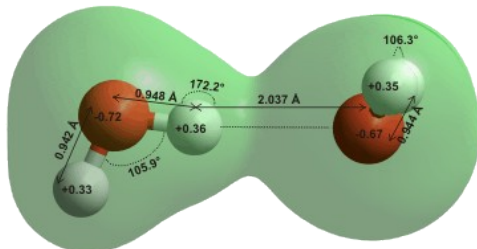


Krystaly s vodíkovou vazbou

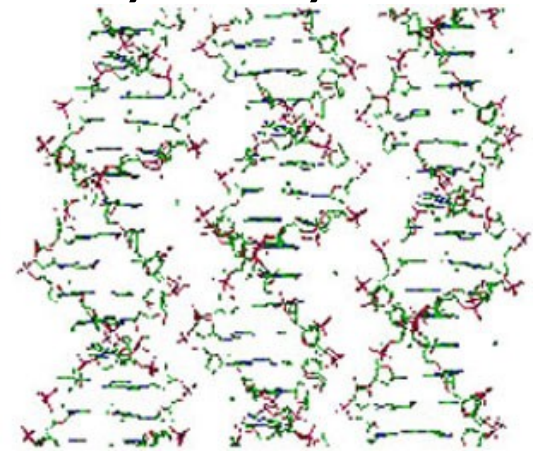
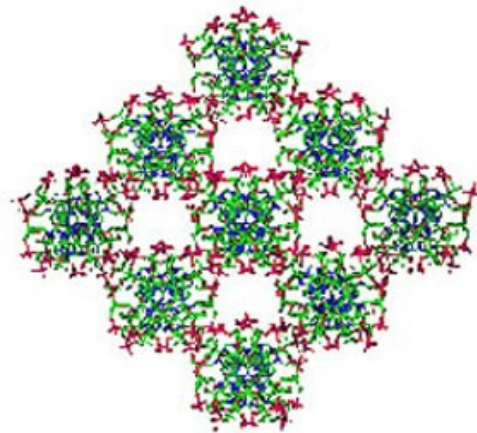
- Vodíkové můstky mezi dvěma atomy s vazebnou energií ≈ 0.1 eV
- Voda $\rightarrow$ led, NH_3 , HCOOH , HCN , biologické systémy - DNA



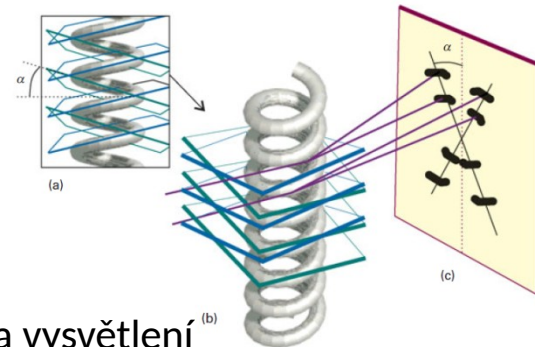
Led: $d(\text{O-O}) = 2.76 \text{ \AA}$



vodíková vazba u dimeru vody



Rentgenová difrakce na B-DNA a vysvětlení

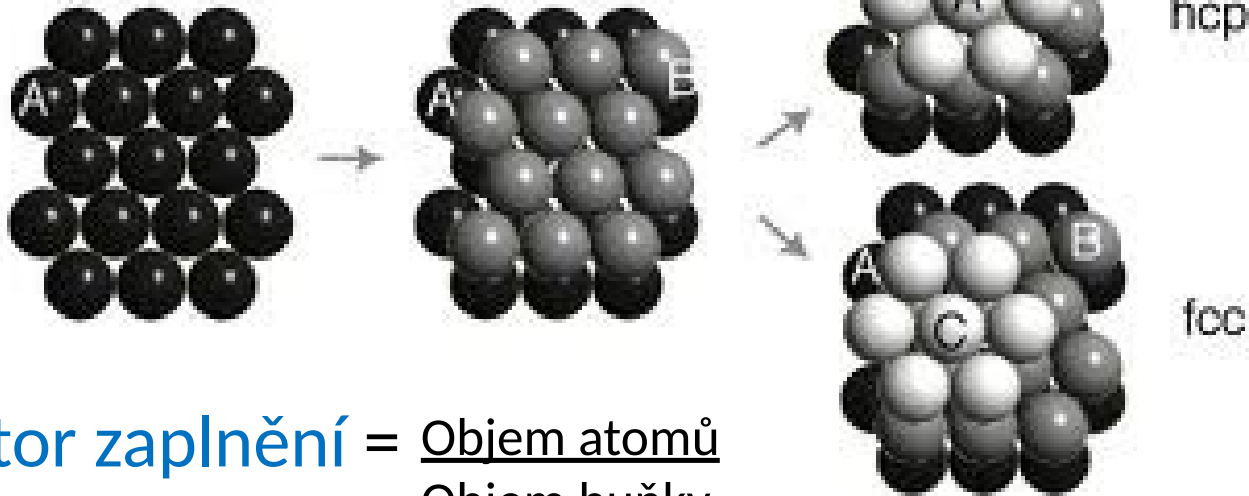


Vazba inertních plynů

- Typické příklady Ne, Ar, Kr
- Uzavřené elektronové slupky
- Rozložení náboje elektronů volného atomu je zcela kulově symetrické
- Síly okolo atomu kulově symetrické
- Vytváří krystaly vázané van der Waalsovou interakcí (indukovaný dipól- indukovaný dipól)
- Struktura tzv. nejtěsnější uspořádání koulí (fcc,hcp)
- Př.: krystal argonu, $T_{\text{tání}} = 84 \text{ K}$, $E_{\text{koh}} = 0,08 \text{ eV}$, $E_{\text{ion}} = 15,76 \text{ eV}$

Vazba inertních plynů

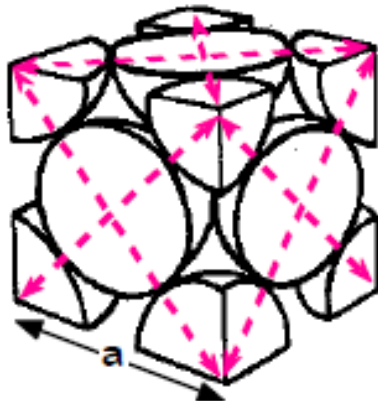
- Těsné uspořádání



- Faktor zaplnění = $\frac{\text{Objem atomů}}{\text{Objem buňky}}$

Atomic Packing Factor (APF)

Koordinační číslo 12



close-packed
directions:
length = $4R$
 $= \sqrt{2}a$

Coordination
Number = 12

$$\text{APF} = \frac{\text{atoms/unit cell} \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4} \right)^3}{a^3}$$

atoms/unit cell → 4

volume/atom → $\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4} \right)^3$

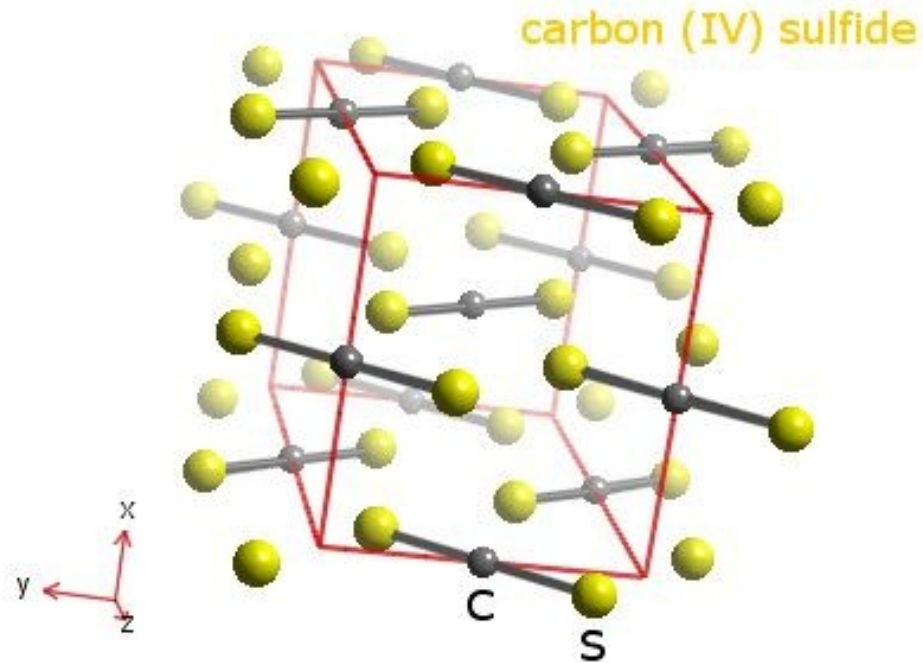
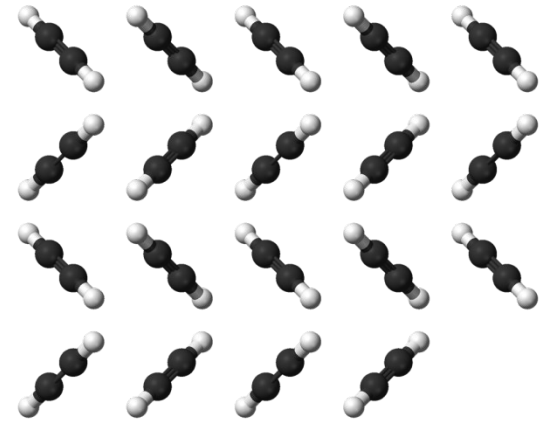
volume/unit cell → a^3

contains $6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4 \text{ atoms/unit cell}$

APF=0.74 for FCC and HCP

Další slabě vázané krystaly

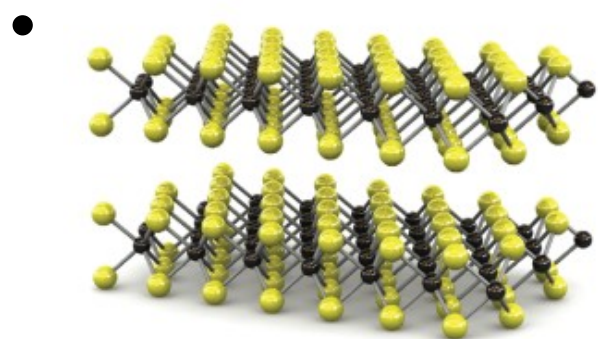
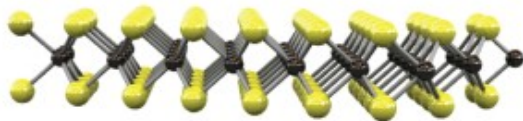
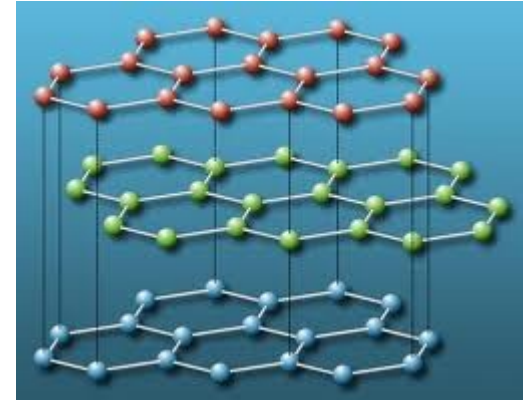
- Disperzní interakce
- CO_2 , CS_2 , C_2H_2 , ...



Krystaly s více typy vazeb

- Grafit – kovalentní vazba + vdW vazba

$$d(\text{C-C}) = 1,4 \text{ \AA}, d(\text{roviny}) = 3,4 \text{ \AA}$$

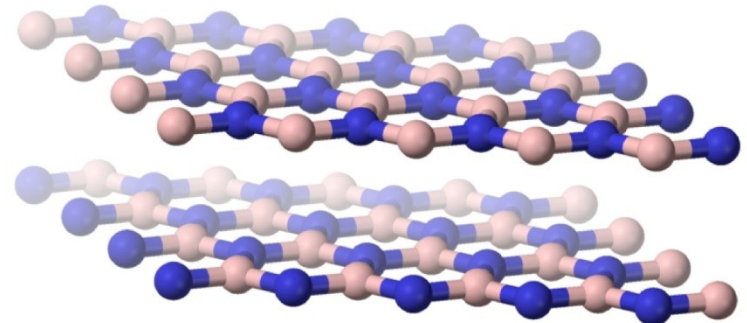


Dichalkogenidy kovů MX_2

např. $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ni}$

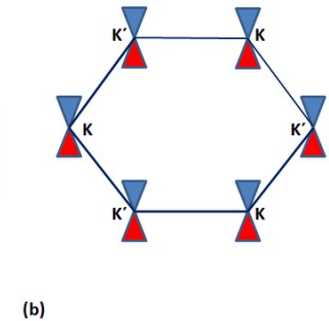
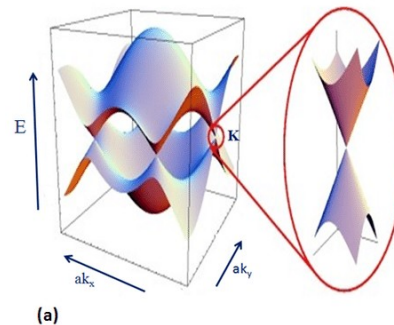
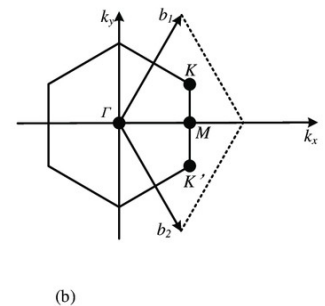
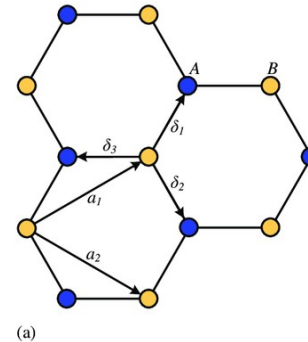
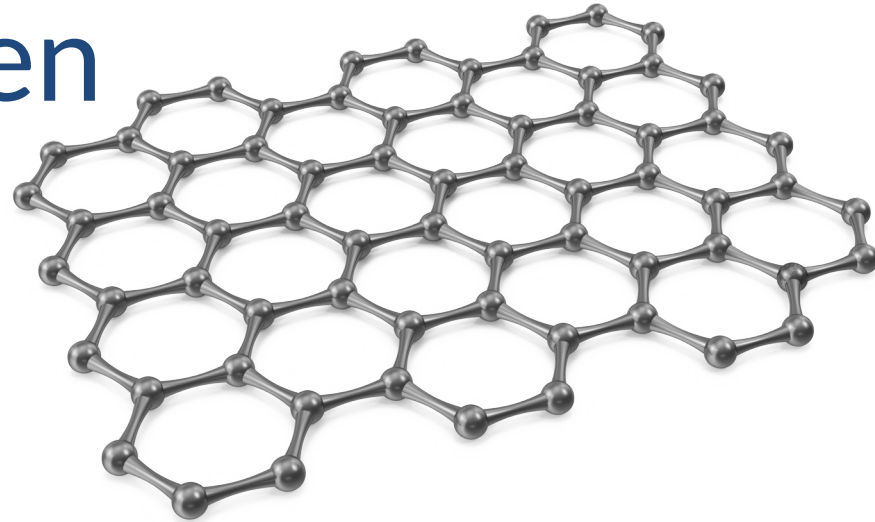
$\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$

- hexagonální nitrid boritý BN



Grafen

- Grafen = jedna vrstva grafitu, tvořená atomy uhlíku v hexagonální mřížce.
- Každý atom uhlíku má 3 kovalentní vazby sp^2 v rovině (σ -vazby).
- Zbývající p_z orbital je kolmý k rovině a vytváří delokalizovaný π -systém, který je zodpovědný za elektrickou vodivost.
- Strukturu lze popsat jako dvě podmřížky (A a B) – každý atom typu A má sousedy typu B. V primitivní buňce tedy musí být minimálně 2 atomy.
- Díky této symetrii vznikají v elektronové struktuře tzv. Diracovy kužely v K a K' bodech Brillouinovy zóny. 2 typy kuželů = symetrie C_3 !
- Zajímavost: Díky své dvoupodmřížkové symetrii a lineární disperzi elektronů se grafen chová, jako by se elektrony pohybovaly bez hmotnosti – „relativisticky“ (Diracovy fermiony).



Shrnutí: typy vazeb v krystalech

- Van der Waalsova vazba
 - Tvoří ji atomy bez volných valenčních elektronů (vzácné plyny), je velmi slabá
- Kovová vazba
 - Tvořena volnými elektrony sdílenými od všech atomů (kovy)
- Kovalentní vazba
 - Elektrony v dobře definovaných směrových orbitalech mají silný překryv s orbitaly sousedních atomů (polovodiče, izolanty)
- Iontová vazba
 - Dva typy atomů, jeden rád odevzdá valenční elektrony (kladný iont) a druhý je rád přijímá (záporný iont) (kombinace prvků I–VII, II–VI, and III–V)
- Vodíková vazba
 - Když je přítomen vodík, chybějící core elektrony, nízká hmotnost (biologické systémy, voda-led)