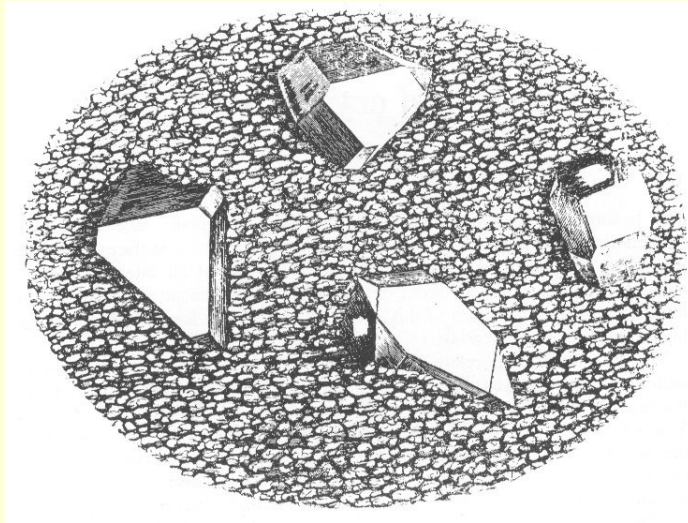
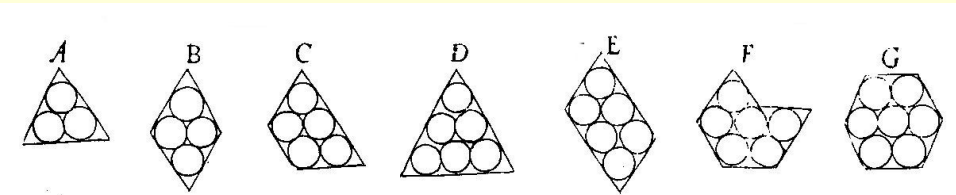


1. KRISTALNA STRUKTURA

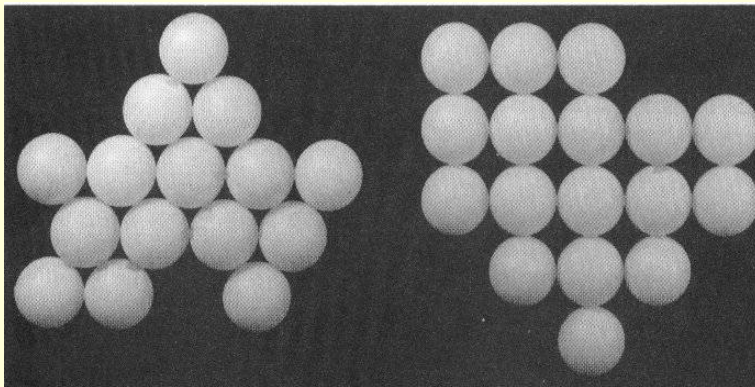
- Robert Hook : "Micrographia" 1665.g, opisuje oblik zdrobljenog kremenja promatrajući optičkim mikroskopom



Po njemu oblici nastaju slaganjem malih sfera "globula" u neke osnovne jedinice pomoću kojih se slaže konačni vanjski izgled materijala

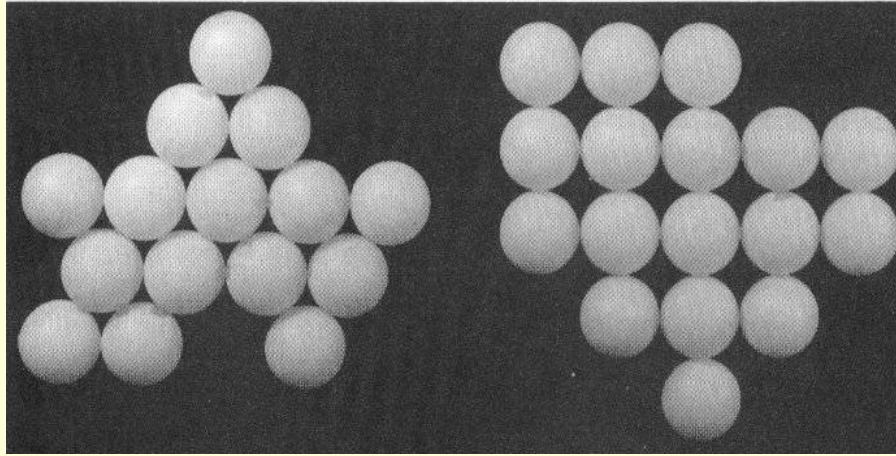


Uočimo: Unutarnje uređenje kristale se ne mora odražavati na vanjskom izgledu



Potvrđeno 1913.g rentgenskom difrakcijom, da vanjski oblik ne mora odražavati unutarnje uređenje (tipičan primjer: metali i slitine, ..., kreda, ...)

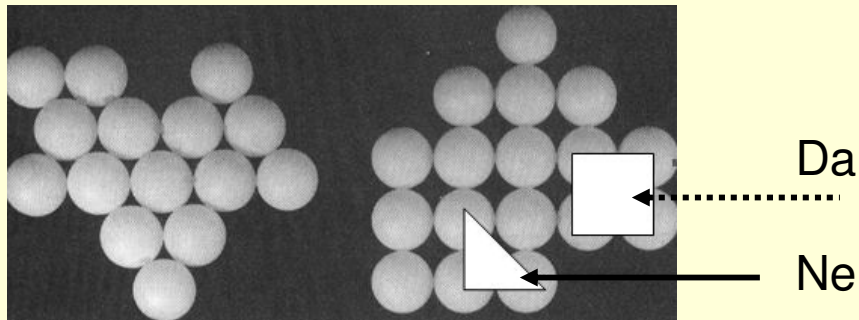
Hookove "globule" \Leftrightarrow atomi \rightarrow
 \rightarrow moderna kristalografija

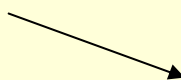


Uočimo slijedeću važnu činjenicu: prikazanim slaganjem kuglica/atoma potpuno se ispunjava prostor.

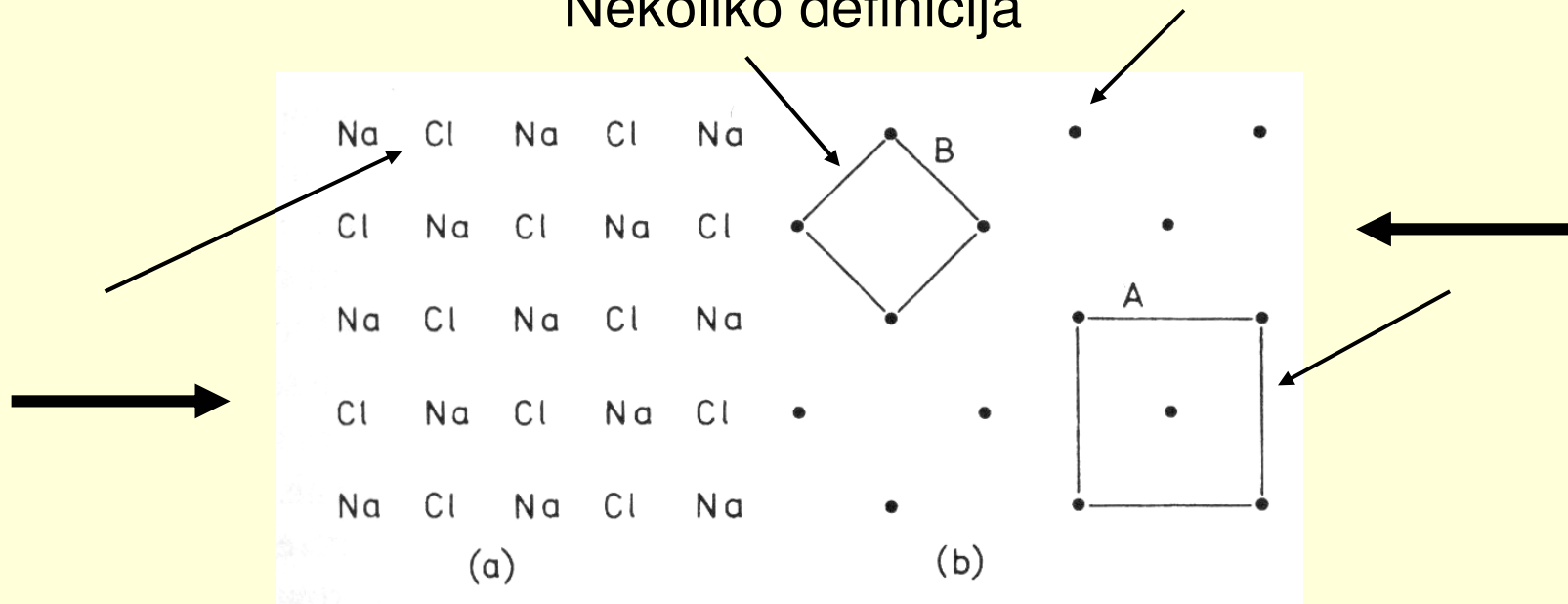
U 3D i beskonačnih dimenzija takvu tvorevinu zovemo **idealna kristalna rešetka**, a kuglice čvorovi rešetke ("lattice points"). Umjesto kuglica možemo staviti i točkice.

Da li možemo naći neku malu gradbenu jedinicu kojom pomoću translacije u svim smjerovima možemo izgraditi idealnu kristalnu rešetku odnosno strukturu?



Neke definicije: 

Nekoliko definicija

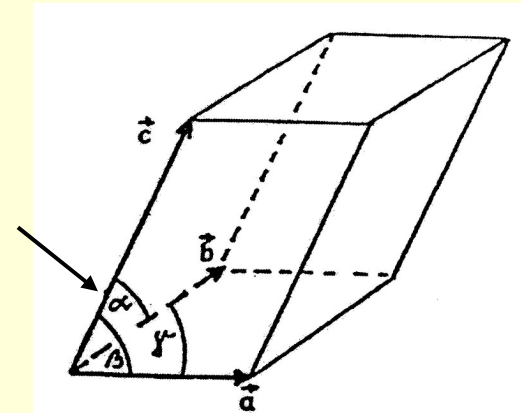
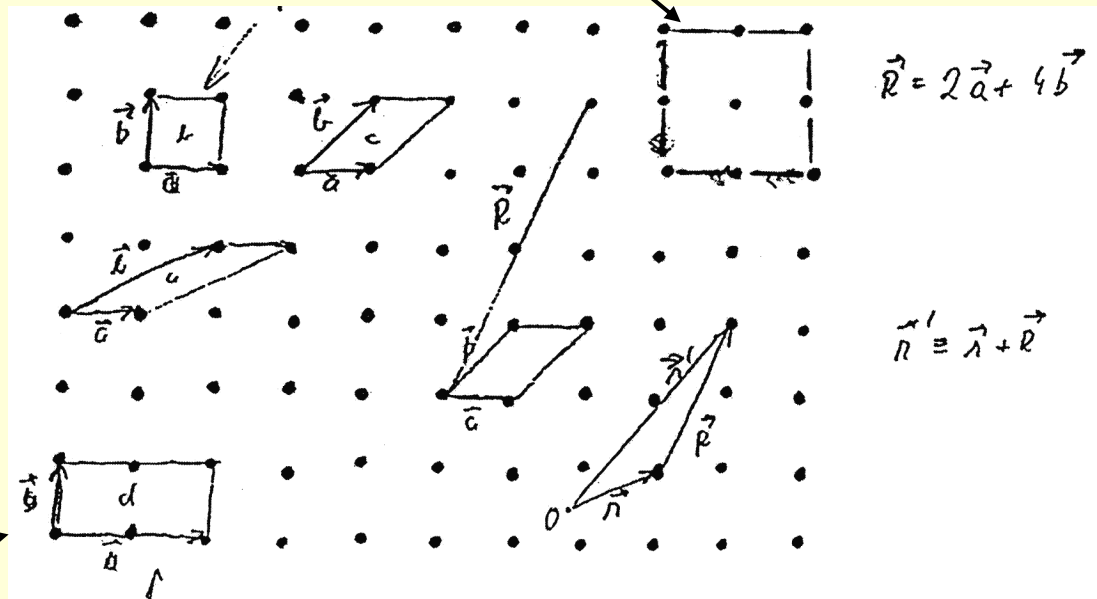


- Par atoma Na-Cl : **strukturni motiv/baza**
- Točka umjesto para Na-Cl: **čvor kristalne rešetke (može sadržavati više atoma!!!!!!!, ali i samo jedan)**
- Sve točke (čvorovi): **kristalna rešetka**
- Svi atomi: **kristalna struktura**
- Osnovna gradbena jedinica (strukturna jedinica/ciglica) kristalne rešetke: **jedinična ćelija** (nije jednoznačno određena)
 Najmanja: **primitivna jedinična ćelija**
 Bilo kakva: **(elementarna) jedinična ćelija**

Svaka primitivna je ujedno i elementarna; obrnuto ne vrijedi!!!

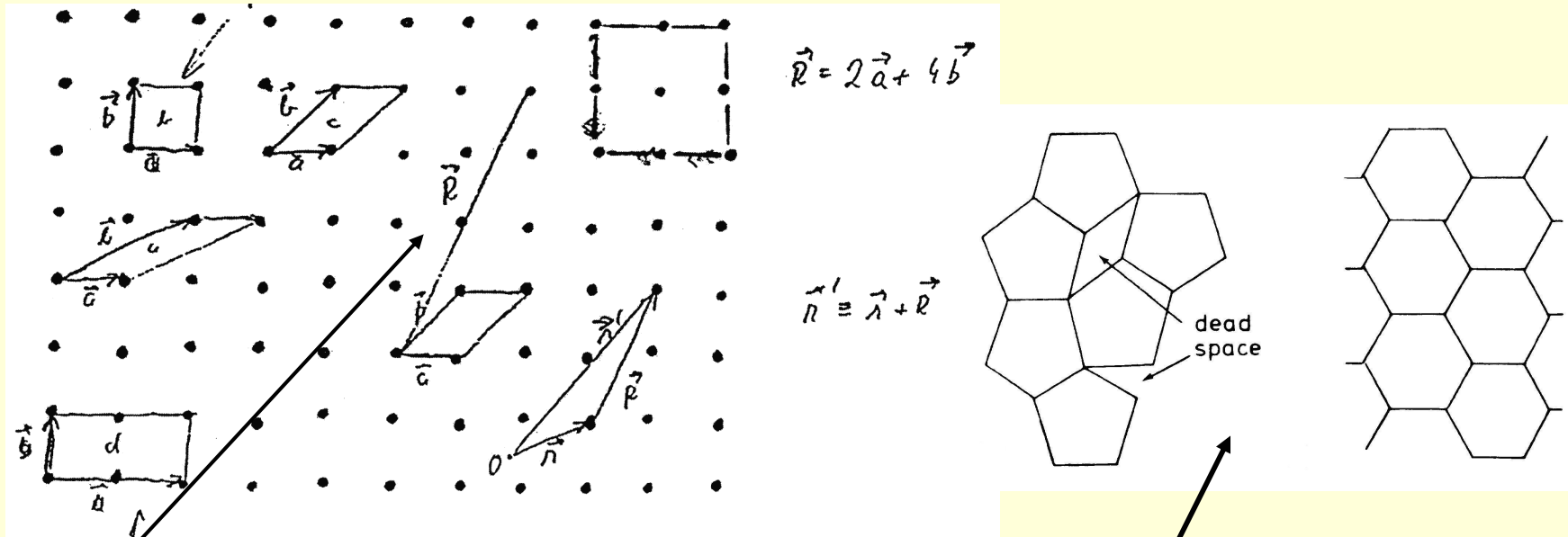
- Idealni kristal zamišljamo kao prostornu tvorevinu dobivenu beskonačnim ponavljanjem jednakih strukturnih jedinica bez da se pojavi prazan prostor između susjednih strukturnih jedinica.
- U prirodi nema idealnih kristala: periodičnost rešetke (kristalne strukture) narušena je raznim defektima/greškama. Sama površina konačnog kristala smatra se vrstom defekta jer prekida beskonačnu periodičnost.

Još definicija



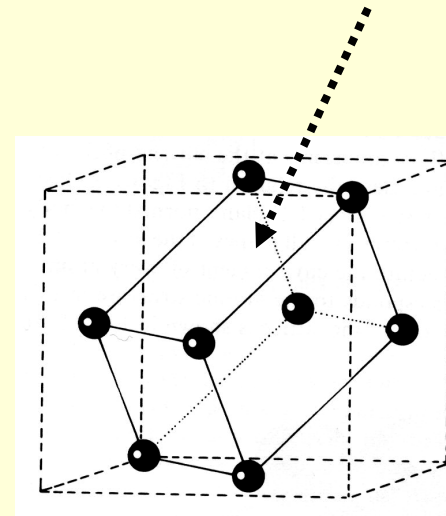
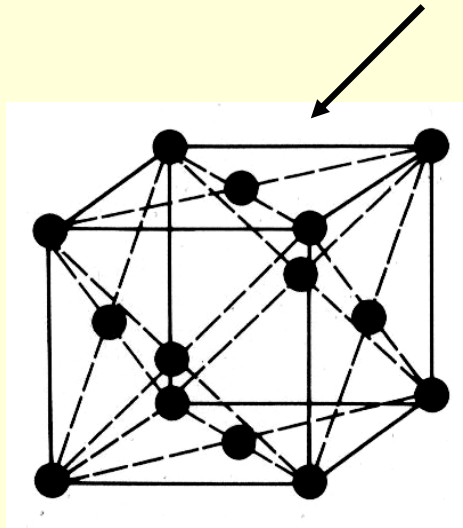
- Primitivnih ćelija može biti više i sve imaju isti volumen (a, b, c, \dots)
- I elementarnih ima više ali ne moraju imati isti volumen
- 3-D jedinična ćelija ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \alpha, \beta, \gamma$) ili ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \alpha, \beta, \gamma$)
- Okolina svakog čvora rešetke je **potpuno** identična. U 3-D definiramo **Bravaisovu rešetku** (prva definicija):
- *Bravaisova rešetka je beskonačni raspored čvorova sa međusobnim rasporedom i orijentacijom takvom da okolina bilo koje točke izgleda potpuno jednako bez obzira iz kojeg čvora se promatra.*

Kako možemo doći od čvora do čvora?



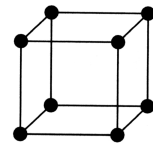
- Definiramo vektor translacije:
- $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$ $n_{1,2,3} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
- Kažemo da je kristalna rešetka **translacijski invarijantna**
- Druga definicija Bravaisove rešetke: *3-D Bravaisova rešetka sastavljena je od točaka (čvorova), čiji položaj u prostoru se može opisati pomoću vektora translacije \mathbf{R}*
- Kakve jedinične ćelije? Broj? Oblik? Ograničenja? Očito ćelija ne može biti bilo kakva!! Primjerice

U praksi se češće koristi jedinična umjesto primitivne ćelije.

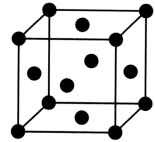


Odabir primitivne ćelije ima taj nedostatak što se njome u principu ne uočava potpuna simetrija kristalne rešetke te je u praksi prikladnije koristiti jediničnu ćeliju koja ima maksimalnu moguću simetriju. Prikazan je primjer kubne **jedinične** ćelije, dok je odgovarajuća **primitivna** jedinična ćelija romboedar i po volumenu je 4 puta manja.

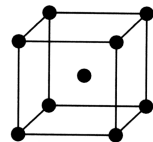
- Da li je broj mogućih jediničnih ćelija/ciglica ograničen ili proizvoljan?
- Problem riješen već 1848.g.



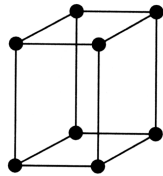
Simple Cubic (SC)



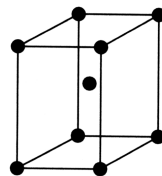
Face-Centered Cubic (FCC)



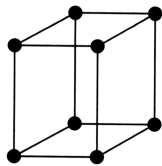
Body-Centered Cubic (BCC)



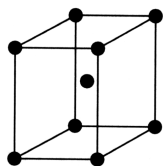
Simple Tetragonal



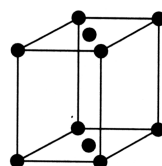
Body-Centered Tetragonal



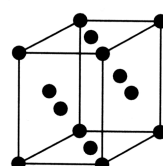
Simple Orthorhombic



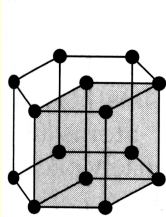
Body-Centered Orthorhombic



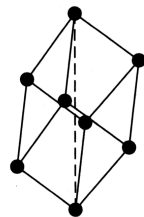
Base-Centered Orthorhombic



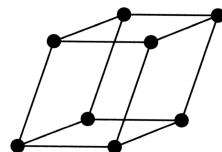
Face-Centered Orthorhombic



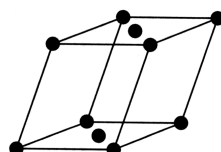
Hexagonal



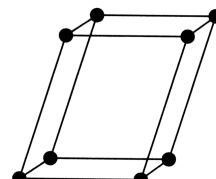
Rhombohedral



Simple Monoclinic



Base-Centered Monoclinic



Triclinic



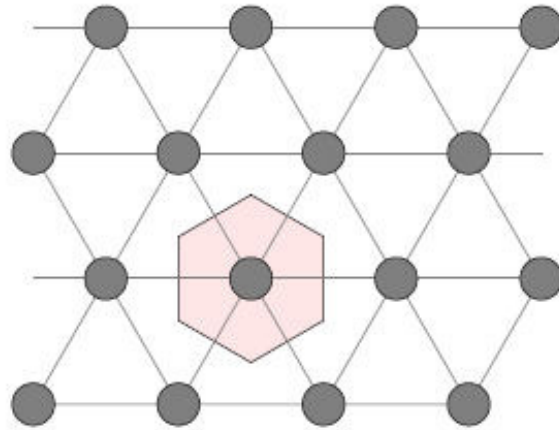
Auguste Bravais (1811–1863)

je 1848.g. matematički opisao sve moguće trodimenzionalne prostorne rešetke i prvi došao do zaključka da postoji 14 mogućih kombinacija → Bravaisove rešetke, svrstane u 7 kristalografskih sustava

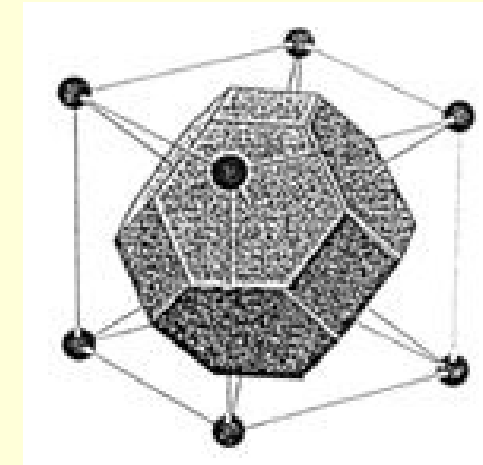
Kristalografski sustavi (kristalni razredi) (ukupno 7)	Stranice i kutevi	Bravaisove rešetke
Kubni – Cubic (kocka)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, I, F
Tetragonski - Tetragonal	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, I
Rompski - Orthorombic	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, C, I, F
Trigonski/Romboedarski– Trigonal/Rhombohedral	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ (deformirana kocka)	P ili R
Heksagonski - Hexagonal	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	P
Monoklinski - Monoclinic	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	P, C
Triklinski - Triclinic	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	P
	ukupno	14

Oznake: P-primitivna ili jednostavna; I – prostorno/volumno centrirana; F – plošno centrirana; C – bazno centrirana; R - trigonska; često se koriste skraćene oznake, kao primjerice FCC za plošno centriranu kubičnu rešetku, ili BCT za volumno centriranu tetragonsku itd.

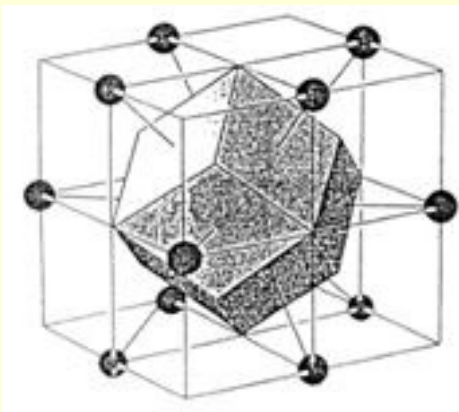
- ▷ Elementarna ćelija se može definirati tako da se u njenom središtu nalazi čvorište.



Spojnice centralnog čvorišta sa susjednim čvorištima se poplavljavaju s okomitim ravninama, a dobiveni poliedar čini elementarnu ćeliju koju zovemo **Wiegner-Seitzova ćelija**



BCC Bravaisova rešetka ↔ W-S okrnjeni oktaedar

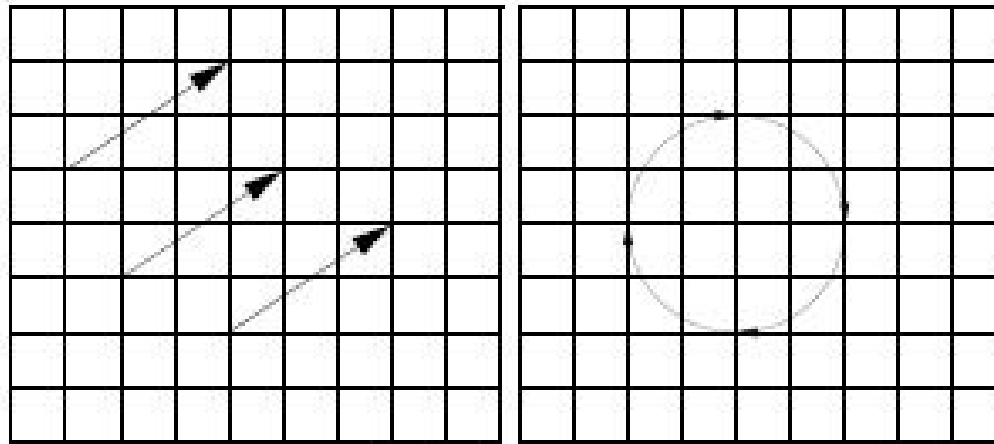


FCC Bravaisova rešetka ↔ W-S rompski dodekaedar

OPERACIJE SIMETRIJE

Prirodi je simetričnost svojstvena. Simetriju možemo definirati kao nevidljivo gibanje nekog objekta. Kod Bravaisovih rešetki se pitamo koje transformacije vraćaju kristal u početni položaj.

Simetrija: Operacije koja preslikava kristalnu rešetku u samu sebe.

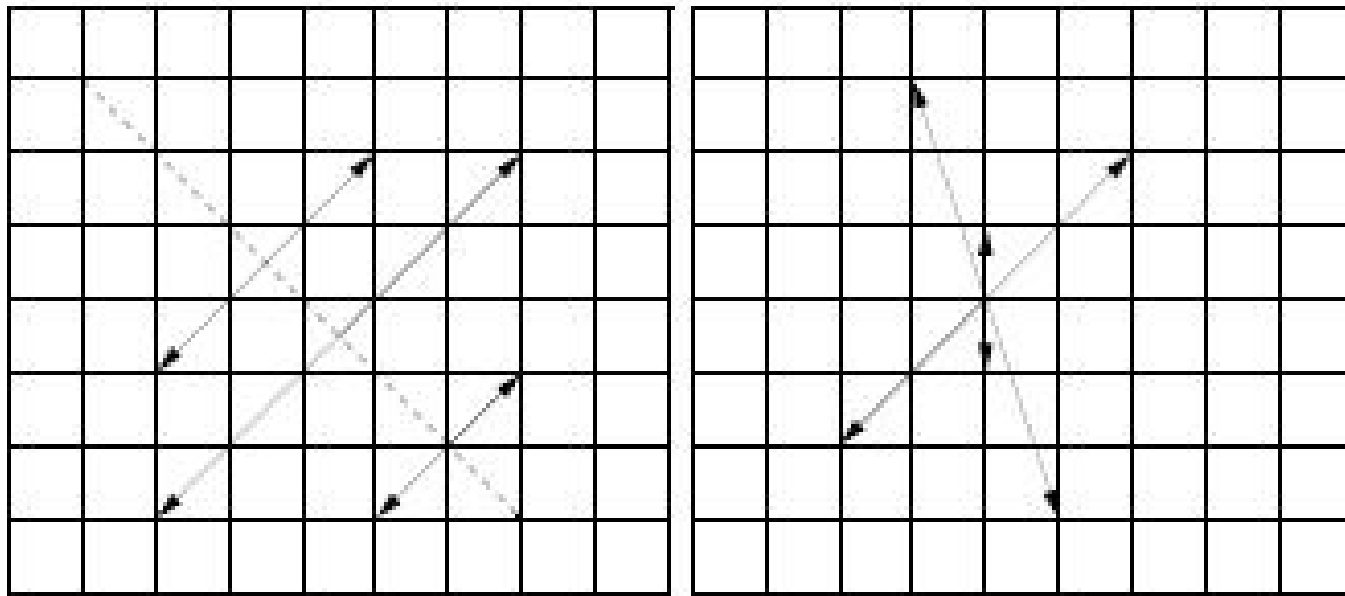


- ▷ Translacijska simetrija - vektor translacije \vec{R} .
- ▷ Rotacijska simetrija - kutevi rotacije 60° , 90° , 120° , 180° , 360° .

Općenito kut rotacije $\varphi = \frac{360^\circ}{p}$, gdje je $p = 1, 2, 3, 4, 6$.

(os p -tog reda)

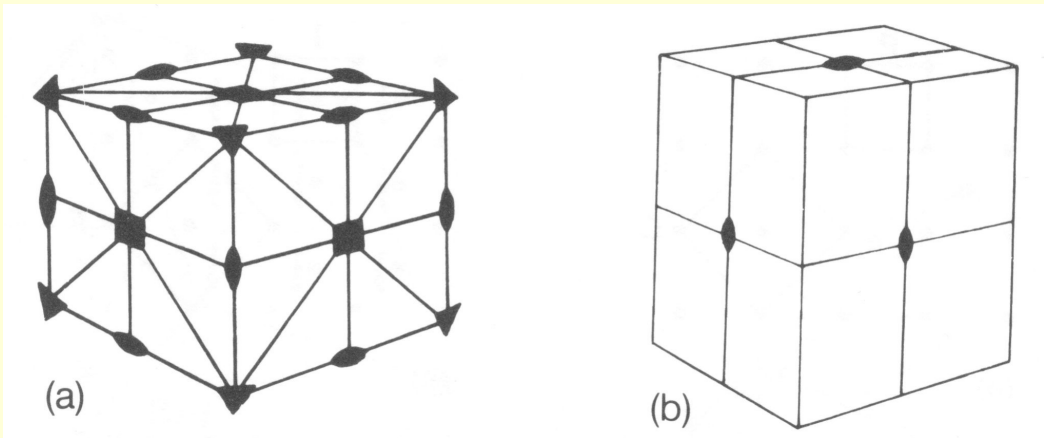
- ili n -tog reda



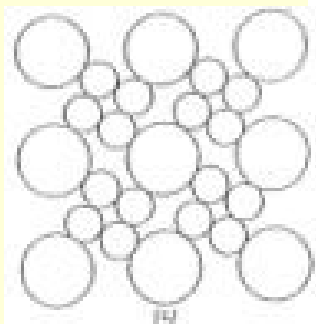
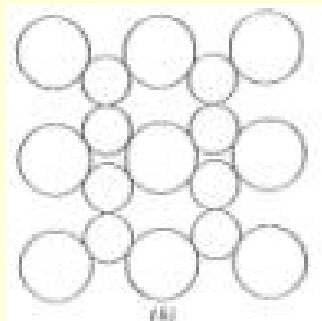
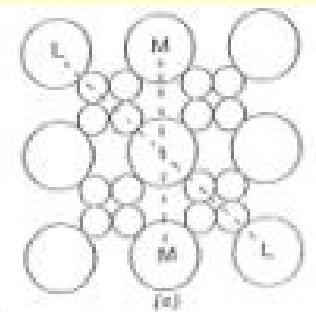
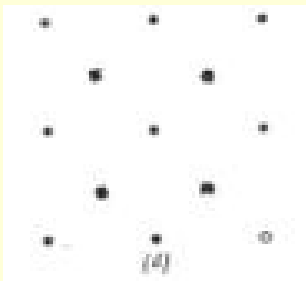
- ▷ Inverzija na pravcu (pravac inverzije)
- ▷ Inverzija na točki (točka prostorne inverzije)
- ▷ Refleksija na ravnini (ravnina refleksije)

- **Primijenimo na Bravaisove rešetke**

Kocka (jedinična ćelija)
maksimalna simetrija:
3 osi 4. reda; 4 osi 3. reda
6 osi 2. reda; 9 zrcalnih ravnina



Kvadar:
3 osi 3. reda
3 zrcalne ravnine

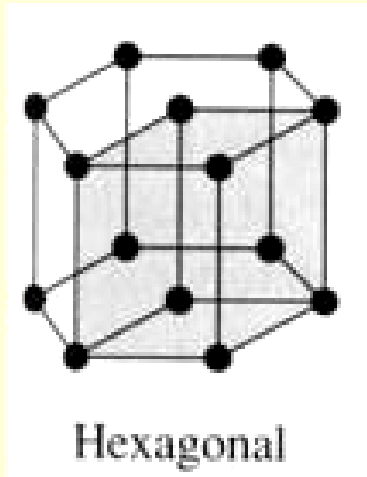


Međutim kocka može imati
i manji broj mogućih
operacija simetrije !!

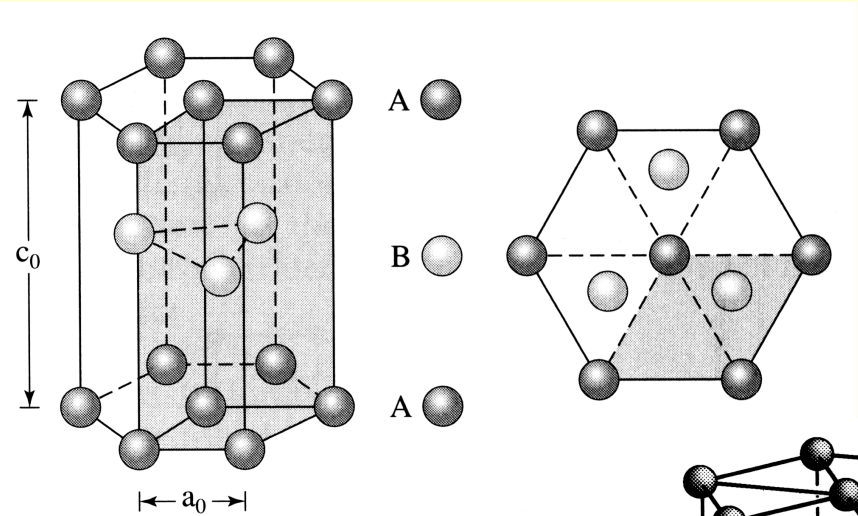
**Sve moguće kombinacije
daju broj točkastih grupa** (jer svi
elementi simetrije, ravnine i osi,
prolaze kroz centar objekata) = **32**

Kristalografski sustavi (kristalni razredi) (ukupno 7)	Stranice i kutevi	Bravaisove rešetke	Broj točkastih grupa
Kubični – Cubic (kocka)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, I, F	5
Tetragonski - Tetragonal	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, I	7
Ortorompski - Orthorombic	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, C, I, F	7
Trigonski/romboedarski– Trigonal/Rhombohedral	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ (deformirana kocka)	P ili R	5
Heksagonski - Hexagonal	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	P	3
Monoklinski - Monoclinic	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	P, C	3
Triklinski - Triclinic	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	P	2
ukupno		14	32

Oznake: P-primitivna ili jednostavna; I – prostorno/volumno centrirana; F – plošno centrirana; C – bazno centrirana; R - trigonska; često se koriste skraćene oznake, kao primjerice FCC za plošno centriranu kubičnu rešetku, ili BCT za volumno centriranu tetragonalnu itd.



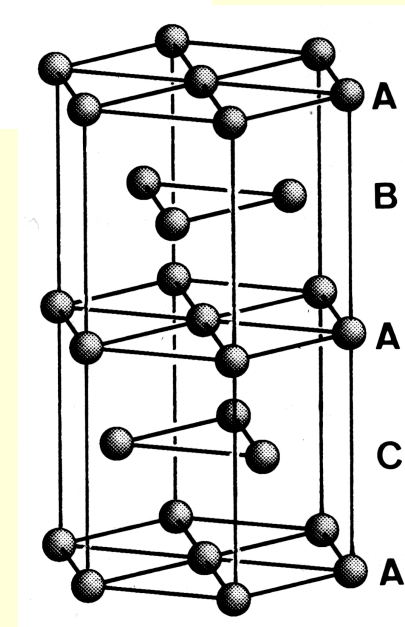
$$\mathbf{d} = \frac{2}{3} \mathbf{a} + \frac{1}{3} \mathbf{b} + \frac{1}{2} \mathbf{c}; \quad d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$$



$d = a \rightarrow c/a = 1,633..$ gusto pakovana
 heksagonalna rešetka (HCP ili CPH)
 (nije 15. Bravaisova rešetka)

Postoji i dvostruka HCP (DHCP) \rightarrow

Pojava se zove (politipizam-"polytypism")



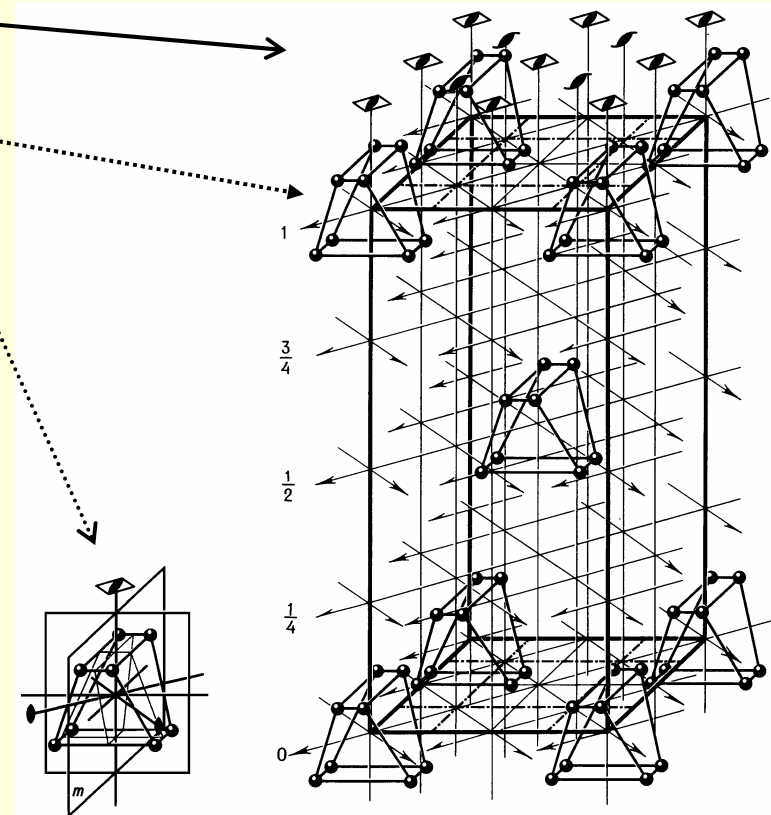
Pojedini čvor kristalne rešetke možemo poistovjetiti s atomom, ili grupom atoma – dobivamo **prostornu grupu**

- Na slici Bravaisova rešetka je tetragonska BCT I
- a **prostorna grupa** se nalazi u čvoru Bravaisove rešetke i mora zadovoljavati operacije simetrije

Ukupno 230 prostornih grupa

Sve su tabelirane u:

International Tables for Crystallography

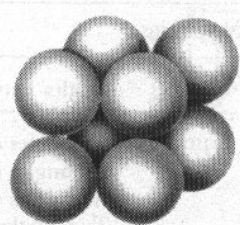
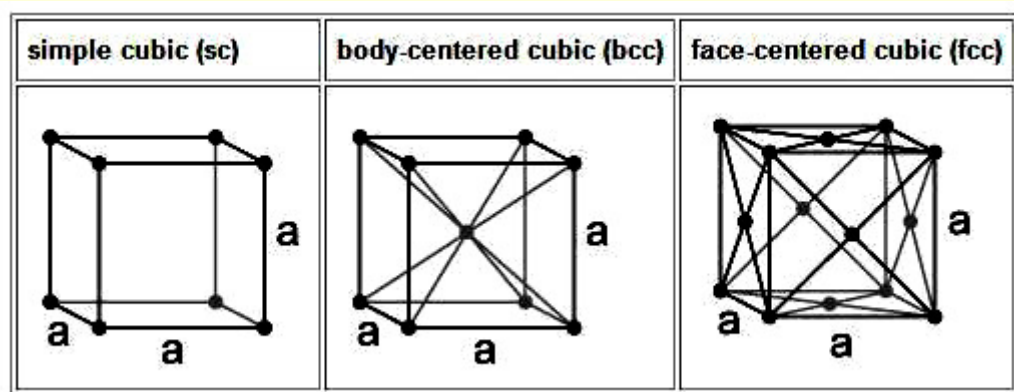


Zaključak

Svaki kristal, bilo u prirodi, bilo napravljen umjetno, može, odnosno još bolje, mora spadati u jednu od tih 230 prostornih grupa, u jednu od 32 točkaste grupe, u jednu od 14 Bravaisovih rešetki, odnosno u jedan od 7 kristalnih sistema.

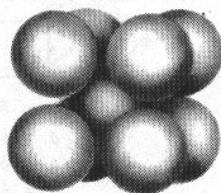
Napomena: Čvorovi rešetke u 14 pojedinačni Bravaisovih rešetki mogu u principu biti zaposjednuti sa više atoma, a mogu biti i pojedinačni atomi. Ako na ta mjesta stavimo kuglice tako da se dodiruju (model tvrdih kuglica-"hard spheres model") možemo dobiti predodžbu prave strukture

Ako si na mjestu čvorova Bravaisovih rešetki zamislimo atome dobivamo realne strukture nekih elemenata



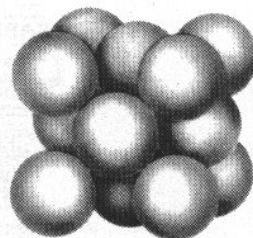
Simple cubic

α -Po



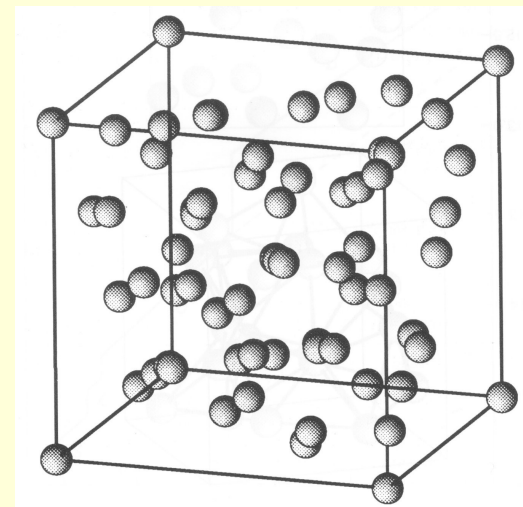
Body-centered cubic

α -Fe

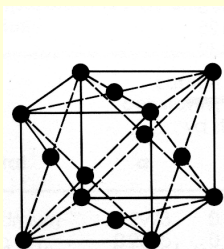


Face-centered cubic

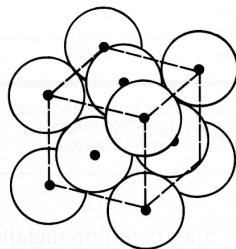
Al



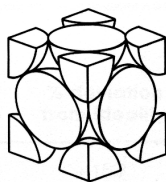
Mn; cI58-Mn



(a)



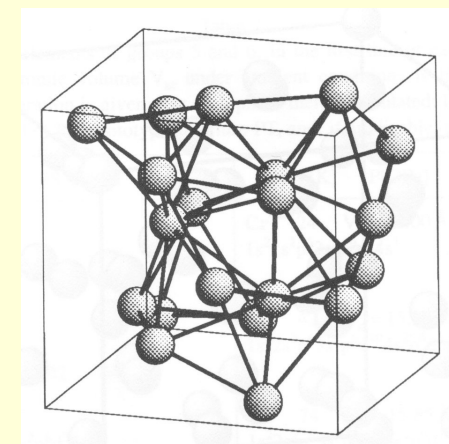
(b)



(c)

Jedinične ćelije

a) FCC Bravaisova rešetka; b) model krutih kuglica za FCC strukturu aluminija; c) izolirana jedinična ćelija aluminija

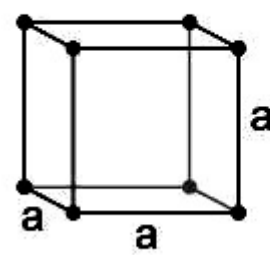
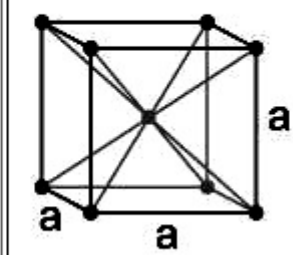
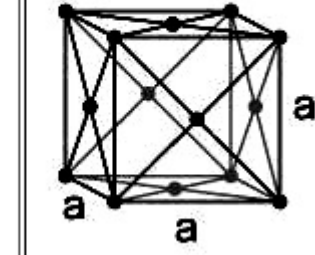


β -Mn; cP20-Mn

Pogledom na periodički sustav elemenata i njihovih pripadnih struktura, odmah se uočava da njih oko 90% kristalizira u FCC, BCC ili HCP kristalnoj rešetki, a kod lantanida i aktinida ima i desetak dvostrukih HCP rešetki (DHCP)

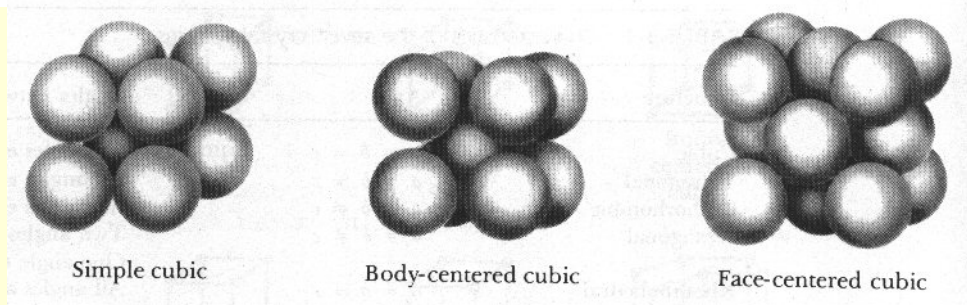
1 14K H ₂ HCP 0.378 0.616																	2 4K He HCP 0.356 0.580						
3 Li BCC 0.351	4 Be HCP 0.229 0.358																	5 B trig. 1.017 65.1°	6 C graphite 0.246 0.671	7 36K N ₂ cubic 0.566	8 55K O ₂ cubic 0.683	9 54K F ₂ cubic 0.667	10 30K Ne FCC 0.446
11 Na BCC 0.429	12 Mg HCP 0.321 0.521																	13 Al FCC 0.405	14 Si diamond 0.543	15 P ortho. 1.048 0.438	16 S ortho. 1.287 2.449	17 113K Cl ₂ ortho. 0.624 0.448 0.826	18 34K Ar FCC 0.532
19 K BCC 0.532	20 Ca FCC 0.559	21 Sc HCP 0.331 0.527	22 Ti HCP 0.295 0.468	23 V BCC 0.302	24 Cr BCC 0.288	25 Mn cubic 0.891	26 Fe BCC 0.287	27 Co HCP 0.251 0.407	28 Ni FCC 0.352	29 Cu FCC 0.361	30 Zn HCP 0.267 0.495	31 Ga ortho. 0.452 0.766 0.453	32 Ge diamond 0.566	33 As trig. 0.413 54.1°	34 Se hex. 0.437 0.495	35 123K Br ₂ ortho. 0.668 0.449 0.874	36 116K Kr FCC 0.581						
37 Rb BCC 0.571	38 Sr FCC 0.608	39 Y HCP 0.365 0.573	40 Zr HCP 0.323 0.515	41 Nb BCC 0.330	42 Mo BCC 0.315	43 Tc HCP 0.274 0.439	44 Ru HCP 0.271 0.428	45 Rh FCC 0.380	46 Pd FCC 0.389	47 Ag FCC 0.409	48 Cd HCP 0.298 0.562	49 In tetr. 0.325 0.595	50 Sn tetr. 0.583 0.318	51 Sb trig. 0.451 57.1°	52 Te hex. 0.446 0.593	53 I ₂ ortho. 0.727 0.479 0.979	54 162K Xe FCC 0.635						
55 Cs BCC 0.614	56 Ba BCC 0.502	57 La DHCP 0.377 1.217	72 Hf HCP 0.319 0.505	73 Ta BCC 0.330	74 W BCC 0.317	75 Re HCP 0.276 0.446	76 Os HCP 0.273 0.439	77 Ir FCC 0.384	78 Pt FCC 0.392	79 Au FCC 0.408	80 227K Hg trig. 0.301 70.5°	81 Tl HCP 0.346 0.552	82 Pb FCC 0.495	83 Bi trig. 0.475 57.2°	84 Po SC 0.337	85 At —	86 Rd —						
87 Fr —	88 Ra BCC 0.571	89 Ac FCC 0.531																					
58 Ce DHCP 0.368 1.186	59 Pr DHCP 0.367 1.183	60 Nd DHCP 0.366 1.180	61 Pm DHCP 0.365 1.165	62 Sm trig. 0.900 23.2°	63 Eu BCC 0.458	64 Gd HCP 0.363 0.578	65 Tb HCP 0.361 0.570	66 Dy HCP 0.359 0.565	67 Ho HCP 0.358 0.562	68 Er HCP 0.356 0.559	69 Tm HCP 0.354 0.555	70 Yb FCC 0.548	71 Lu HCP 0.351 0.555										
90 Th FCC 0.508	91 Pa tetr. 0.392 0.324	92 U ortho. 0.285 0.587 0.495	93 Np ortho. 0.666 0.472 0.487	94 Pu mono. 0.618 0.482 1.096	95 Am DHCP 0.347 1.124	96 Cm DHCP 0.350 1.133	97 Bk DHCP 0.342 1.107	98 Cf DHCP 0.339 1.102	99 Es DHCP ?	100 Fm —	101 Md —	102 No —	103 Lr —										

Broj atoma/čvora po jediničnoj ćeliji, koordinacijski broj ili broj najbližih susjeda, faktor slaganja

simple cubic (sc)	body-centered cubic (bcc)	face-centered cubic (fcc)
		

koordinacijski broj – broj najbližih susjeda/čvorišta/atoma (na istoj udaljenosti) oko nekog čvorišta
faktor slaganja (APF) (atomic packing faktor)

$$APF = \frac{A_{uc} * V_A}{V_{uc}}$$



Simple cubic

Body-centered cubic

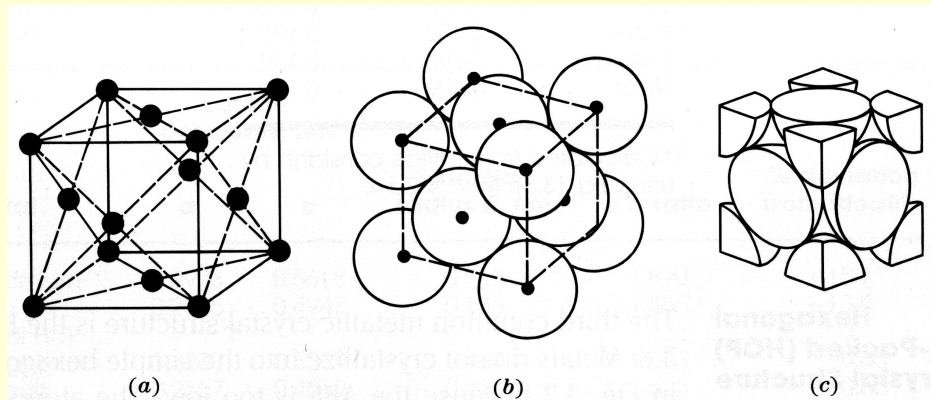
Face-centered cubic

α -Po

α -Fe

Al

A_{uc} je broj atoma po ćeliji
 V_A je volumen atoma u modelu tvrdih kuglica
 V_{uc} je volumen jedinične ćelije



(a)

(b)

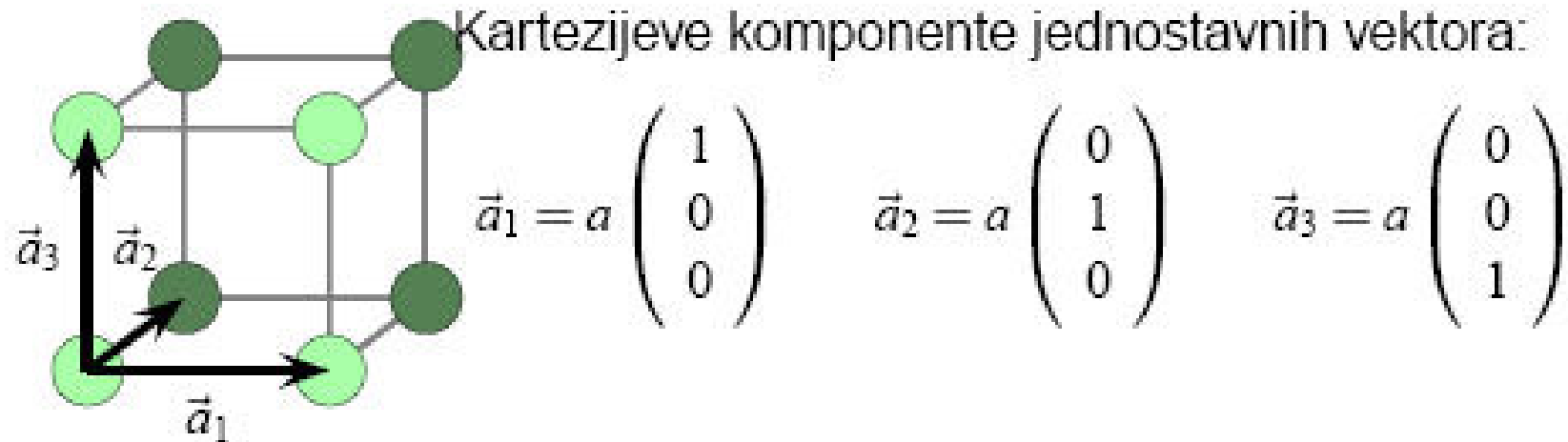
(c)

Structura	Broj atoma po ćeliji i koordinacijski broj	Faktor slaganja APF	Tipični metali
Primitivna kubična Simple cubic (SC)	1 6	0.52	α -Po
Prostorno centrirana kubična Body-centred cubic (BCC)	2 8	0.68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, Li, Rb, K, Na, V, Cr
Plošno centrirana kubična Face-centred cubic (FCC)	4 12	0.74	Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
Keksagonska gusto pakovana Hexagonal close-packed (HCP)	2 12*	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd, Nd, Hf

U heksagonskoj gusto slaganoj rešetku (HCP) kristaliziraju mnogi elementi. Obično se smatra da je struktura HCP, ako se omjer c/a ne razlikuje od teorijske vrijednosti 1.633.. za više od 10%. Ako su odstupanja veća, smatra se da KB nije 12, već 6 (slajd 10).

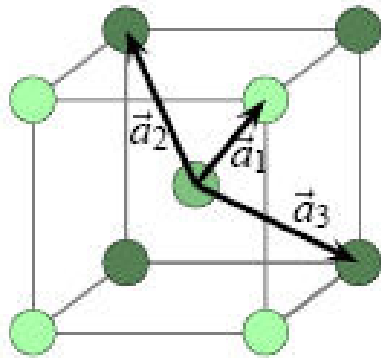
Neke jednostavne strukture

Jednostavna kubna rešetka



- ▷ Konstanta rešetke: a
- ▷ Volumen: $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = a^3$.
- ▷ Koordinacijski broj: 6 prvih susjeda
- ▷ Poznati materijali: α -Po

Volumno centrirana kubna rešetka



Kartezijeve komponente jednostavnih vektora:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

▷ Konstanta rešetke: a

▷ Volumen: $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{2}$.

▷ Broj atoma u kocki: $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

▷ Koordinacijski broj: 8 prvih susjeda

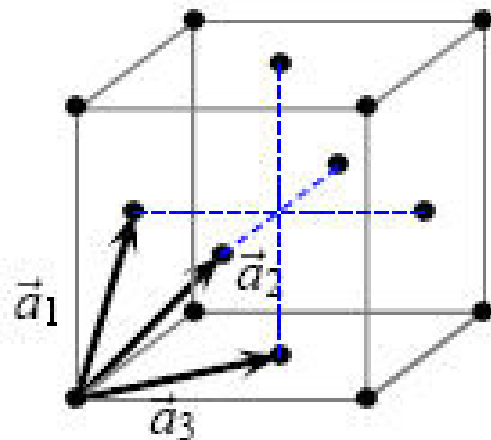
▷ Udaljenost do prvih susjeda: $a\sqrt{3}/2$

▷ Poznati materijali: Li, Na, K, Nb, Mo, Ba

•

Cr, Fe

Plošno centrirana kubna rešetka



Kartezijeve komponente jednostavnih vektora:

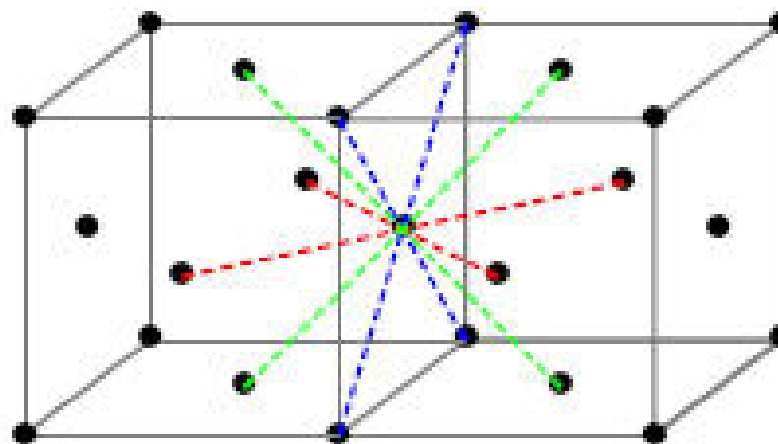
$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

▷ Konstanta rešetke: a

▷ Volumen: $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{4}$.

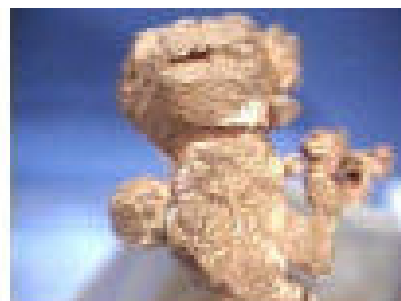
▷ Broj atoma u kocki: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

▷ Koordinacijski broj: 12 prvih susjeda

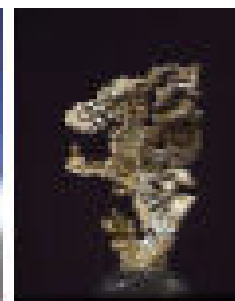


▷ Udaljenost do prvih susjeda: $a/\sqrt{2}$

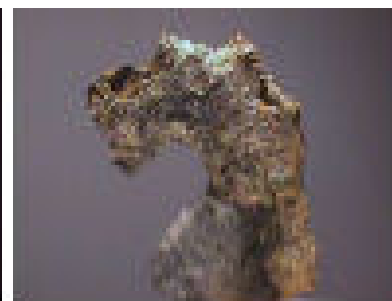
▷ Poznati materijali: Ag, Au, Cu, Sr, α -Ca, β -La, γ -Fe, ...



bakar



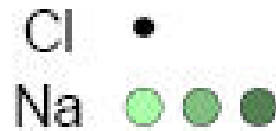
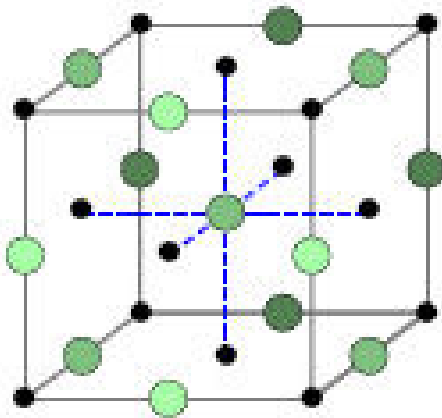
zlato



srebro

Kristalna rešetka tipa NaCl

Radi se o dvije izprepletene plošno centrinane kubne rešetke.



▷ Konstanta rešetke: a

▷ Volumen: $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{4}$.

▷ Broj Na iona u kocki: $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$

Broj Cl iona u kocki: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

- ▷ Koordinacijski broj: 6 prvih susjeda (ioni druge vrste)
- ▷ Udaljenost do prvih susjeda: $a/2$
- ▷ Poznati materijali: LiH, MgO, MnO, NaCl, AgBr, KCl, ...



AgBr

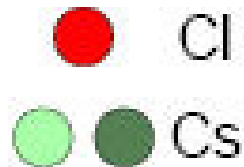
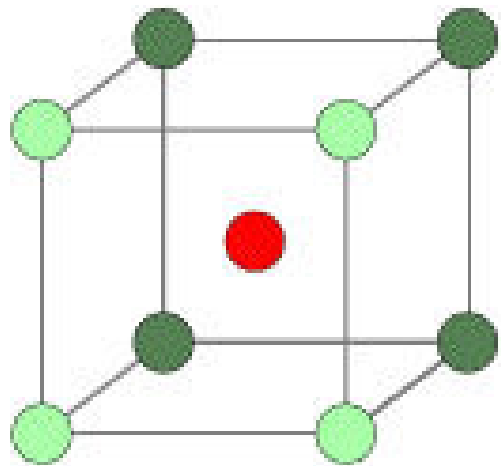


NaCl



MgO

Kristalna rešetka tipa CsCl

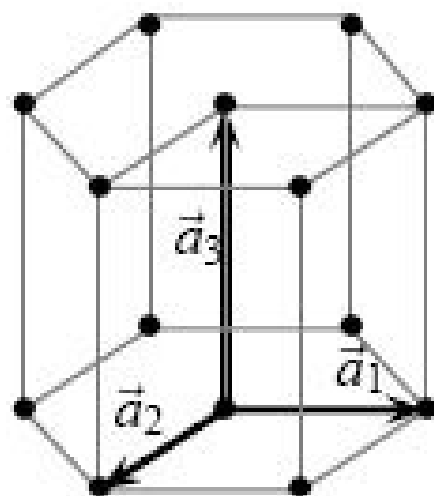


Radi se o dvije izprepletene jednostavne kubne rešetke.

- ▷ Konstanta rešetke: a
- ▷ Volumen: $\Omega = a^3$.
- ▷ Broj Cs iona u kocki: 1
Broj Cl iona u kocki: $8 \times \frac{1}{8} = 1$
- ▷ Koordinacijski broj: 8 prvih susjeda (ioni druge vrste)
- ▷ Udaljenost do prvih susjeda: $a\sqrt{3}/2$
- ▷ Poznati materijali: BeCu, AlNi, AgMg, CsCl, TlBr, LiHg

Heksagonska rešetka

Kartezijeve komponente jednostavnih vektora:



$$\vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = c \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

▷ Konstante rešetke: a i c

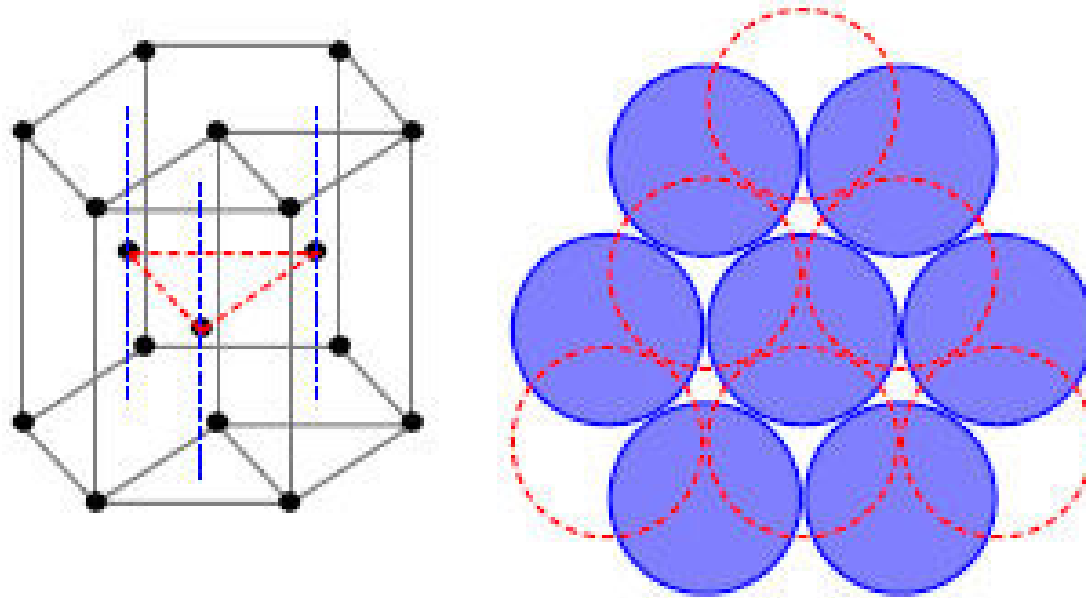
▷ Volumen: $\Omega = \frac{a^2}{2}c\sqrt{3}$

▷ Broj atoma u ćeliji: $4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{1}{6} = 1$

▷ Koordinacijski broj: 6 ($a < c$) ili 2 ($a > c$)

▷ Udaljenost do prvih susjeda: a ili c

Heksagonska gusto slagana rešetka



Radi se o dvije izprepletene jednostavne heksagonska rešetke

▷ Konstante rešetke: a i c

▷ Volumen: $\Omega = \frac{a^2}{2}c\sqrt{3}$

▷ Broj atoma u ćeliji: $4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{1}{6} + 1 = 2$

▷ Koordinacijski broj: 12

▷ Udaljenost do prvih susjeda: $d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$

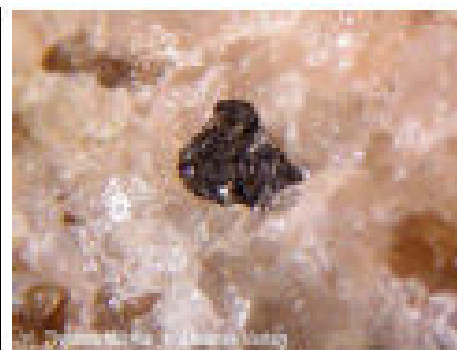
▷ Ako je $d = a$, $\Rightarrow \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63299$

(u realnim materijalima postoje manja odstupanja od idealnog odnosa!)

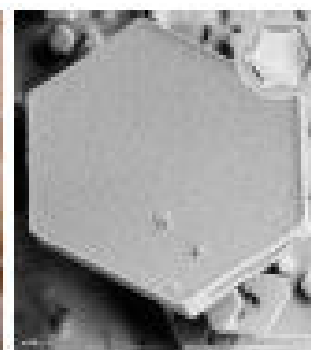
▷ Poznati materijali: Be, Mg, β -Cr, α -Co, α -Ni, Ru, Cd, Re, Ti



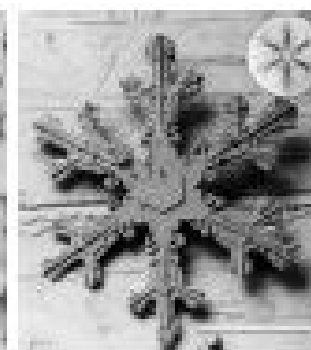
beril



grafit



led



snježna pahulja

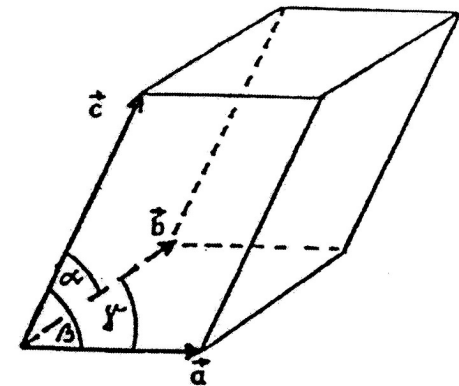
Recipročna rešetka

- ▷ Vektori \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 općenito nisu međusobno ortogonalni.
- ▷ U neortogonalnim sustavima pogodno je uvesti i koristiti tzv. *biortogonalnu* bazu, skup baznih vektora koji su okomiti na ravnine definirane parovima jediničnih vektora:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$$



gdje je Ω volumen jedinične ćelije: $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$

- ▷ Općenito vrijedi: $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$, gdje je:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad \text{tz. Kroneckerov simbol.}$$

- ▷ Skup vektora \vec{b}_1 , \vec{b}_2 i \vec{b}_3 su jedinični vektori **reciprične** rešetke.
- ▷ Ako \vec{R} radijus vektor točke kristalne rešetke:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_i = \text{cijeli broj}$$

te ako je \vec{G} radijus vektor točke reciprične rešetke:

$$\vec{G} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3, \quad g_i = \text{cijeli broj},$$

tada je:

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi (n_1 g_1 + n_2 g_2 + n_3 g_3) = 2\pi \text{ cijeli broj.}$$

- ▷ Wigner-Seitzovu ćeliju recipročne rešetke zovemo **Brillouinovom zonom**.

Jedinični vektori recipročne rešetke

▷ Jednostavna kubna rešetka

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

▷ Plošno centrirana kubna rešetka

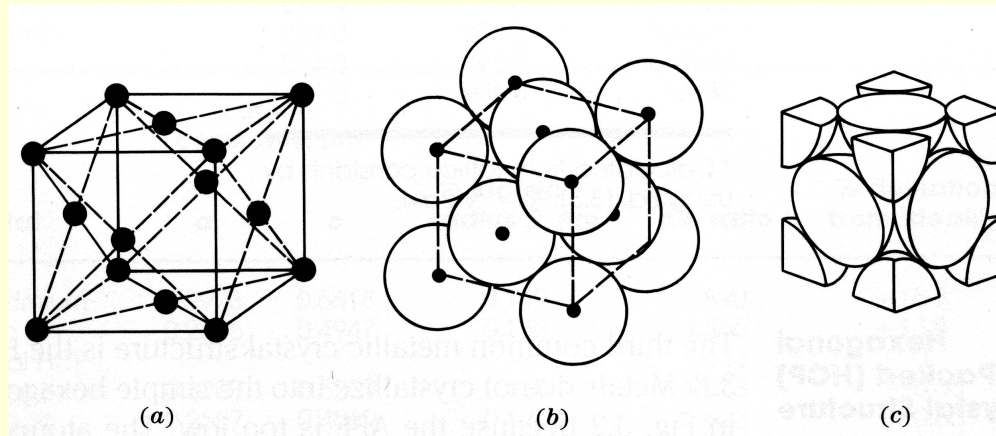
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

▷ Volumno centrirana kubna rešetka

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Millerovi indeksi

- U kristalu svi smjerovi kao i plohe/ravnine nisu ekvivalentni



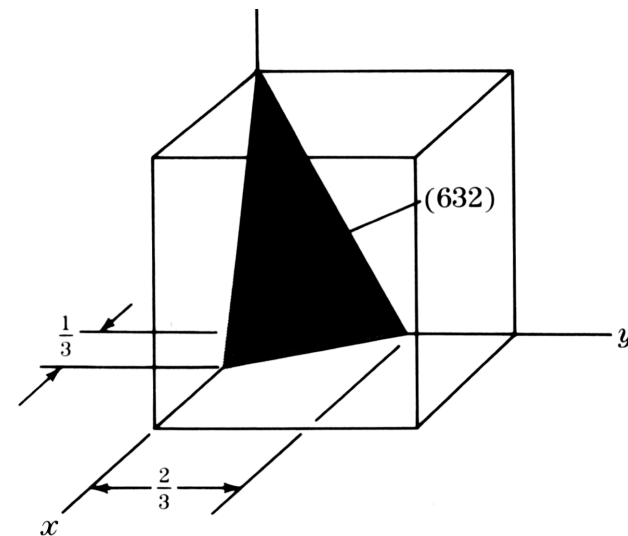
- kristal nije izotropan, nego je **anizotropan**. Mnoga fizikalna svojstva: električna vodljivost, magnetska svojstav, mehanička svojstva, optička svojstva, termička svojstva,..., ovise o smjeru.
- (kod amorfni materijala ne postoje istaknuti smjerovi – već su izotropni)
- Kako definirati neki smjer ili ravninu u kristalu?

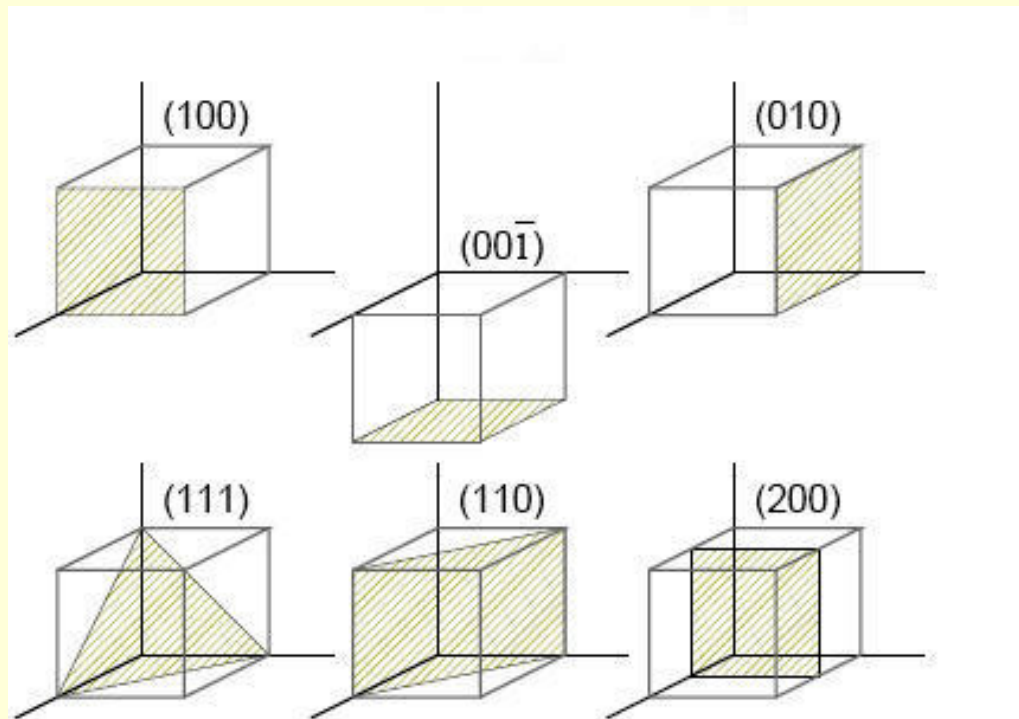
- ▷ Ravnine se označavaju s 3 cijela broja u okruglim zagradama: (hkl) ili tz. **Millerovim indeksima**.
- ▷ h , k i l su najmanji cijeli brojevi koji zadovoljavaju relaciju:

$$\frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3} = h : k : l$$

gdje su s_1 , s_2 i s_3 odsječci što ih ravnina čini na kristalografskim osama.

Dimenzije/stranice kristalne ćelije uzimaju se da imaju jediničnu duljinu ("1")





Millerovi indeksi za neke ravnine u kubnim kristalima

- ▷ Kod odsječaka na negativnoj strani osi, umjesto da je koristi negativni cijeli broj stavlja se crta iznad broja. Dakle npr. $-3 \Rightarrow \bar{3}$.
- ▷ Ako je kristalna rešetka simetrična, kao npr. kubna rešetka, veći broj ravnina je ekvivalentan, te se takav skup označava vitičastim zagradama:

$$\{100\} \equiv (100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1}).$$

Oznake ravnina (hkl) ;
sve ekvivalentne $\{hkl\}$;

- ▷ Smjer u kristalu može se zadati pomoću vektora:

$$\vec{r} = r_1 \vec{a}_1 + r_2 \vec{a}_2 + r_3 \vec{a}_3,$$

gdje su r_1 , r_2 i r_3 neki brojevi.

Najmanji cijeli brojevi, u, v i w , za koje vrijedi:

$$r_1 : r_2 : r_3 = u : v : w$$

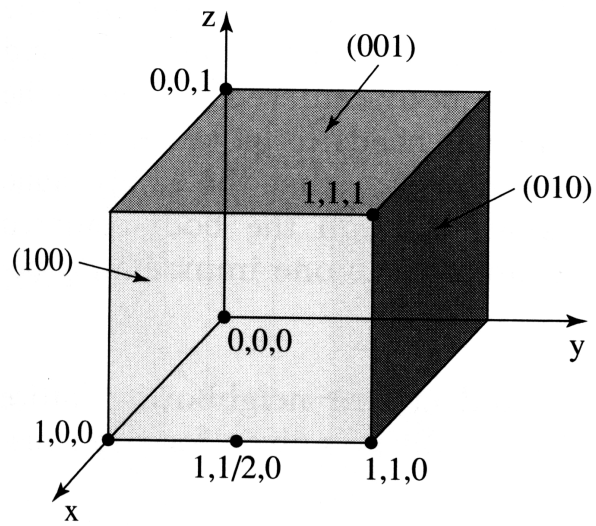
nazivamo **Millerovim indeksima**, te ih označavamo s uglatim zagradama: $[uvw]$.

- ▷ Skup ekvivalentnih smjerova u *simetričnom* kristalu označava se s **bra-cat** zagradama: $\langle uvw \rangle$.

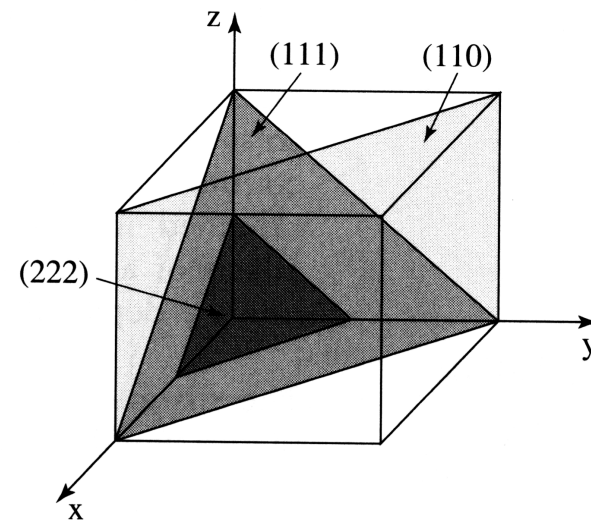
Vrijedi uvijek
 $(hkl) \perp [hkl]$

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

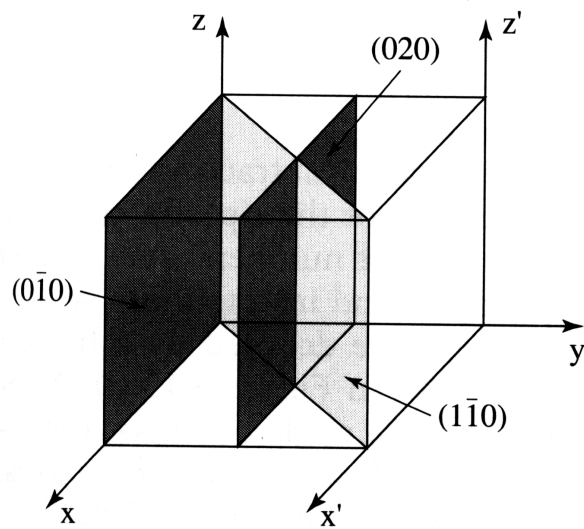
d_{hkl} je razmak između ravnina (hkl)
 a_0 je parametar jedinične ćelije



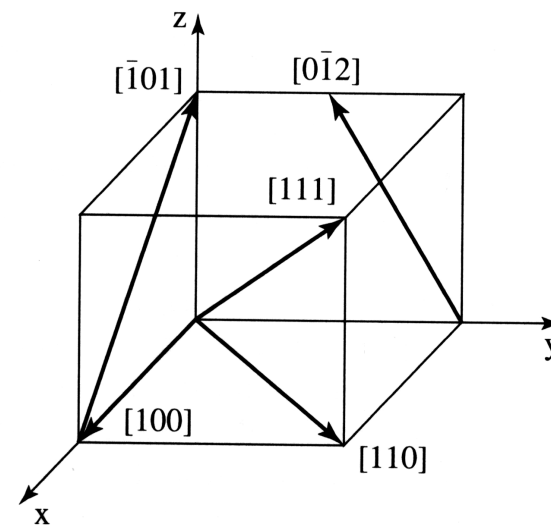
(a)



(b)



(c)



(d)

Kakav tip kristalne rešetke će imati neki materijal?

Tip kristalne rešetke je određen minimalnom vrijednošću Gibbsove energije:

$$G = U + pV - TS$$

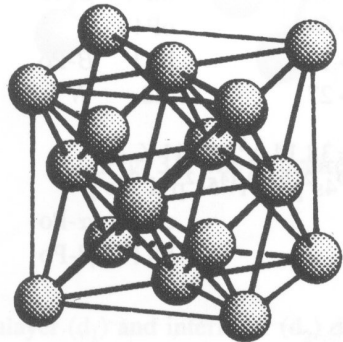
Pri tome je moguće da se kristalna struktura mijenja ako se mijenja temperatura i tlak. Može doći do faznih pretvorbi (transformacija) – pojava **polimorfizam** (općenito), pretvorbe - **polimorfne pretvorbe**; čisti elementi – **alotropija, alotropske pretvorbe**, a strukture **alotropske faze**.

Ako se kristalna struktura mijenja s temperaturom, polimorfne (alotropske) faze se redom označavaju α , β , γ ,, od nižih prema višim temperaturama.

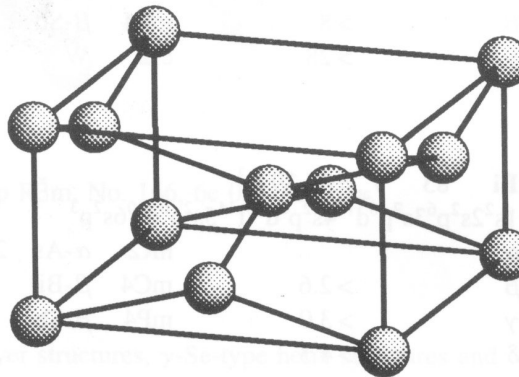
Primjeri alotropskih i polimorfnih pretvorbi

Kositar:

sivi α -Sn cF8-C **13.3°C** \leftrightarrow metalni β -Sn tI4-Sn $\Delta V \approx 27\%$!!!!!!!
vrlo spora transformacija



(a)

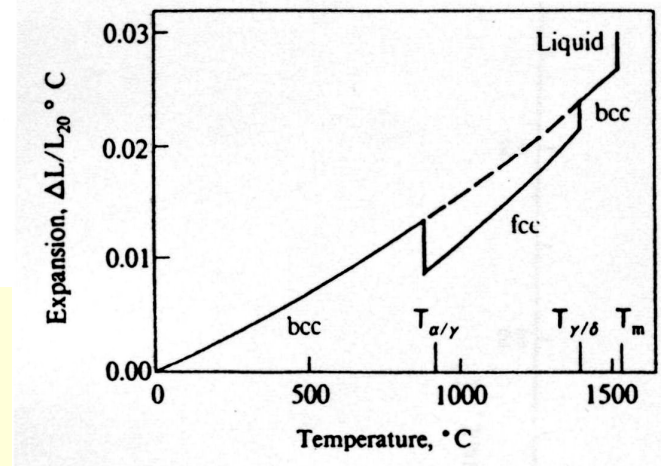


(b)

912°C

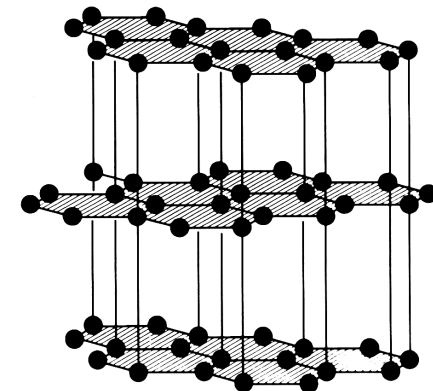
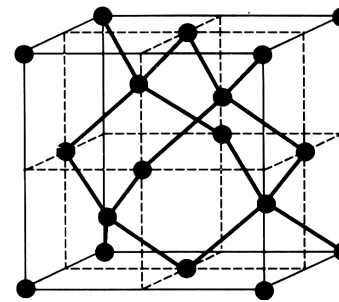
1400°C

Željezo: α -Fe (BCC) \leftrightarrow γ -Fe (FCC) \leftrightarrow δ -Fe (BCC)
reverzibilna transformacija



$\approx 1700^\circ\text{C}$

Ugljik: C (dijamant) \rightarrow C (grafit)
ireverzibilna pretvorba!!!



ZrO₂: reverzibilna pretvorba
do 1140°C monoklinski, do 2370°C
tetragonski, iznad 2300°C kubični

Objašnjenje nekih pojmova

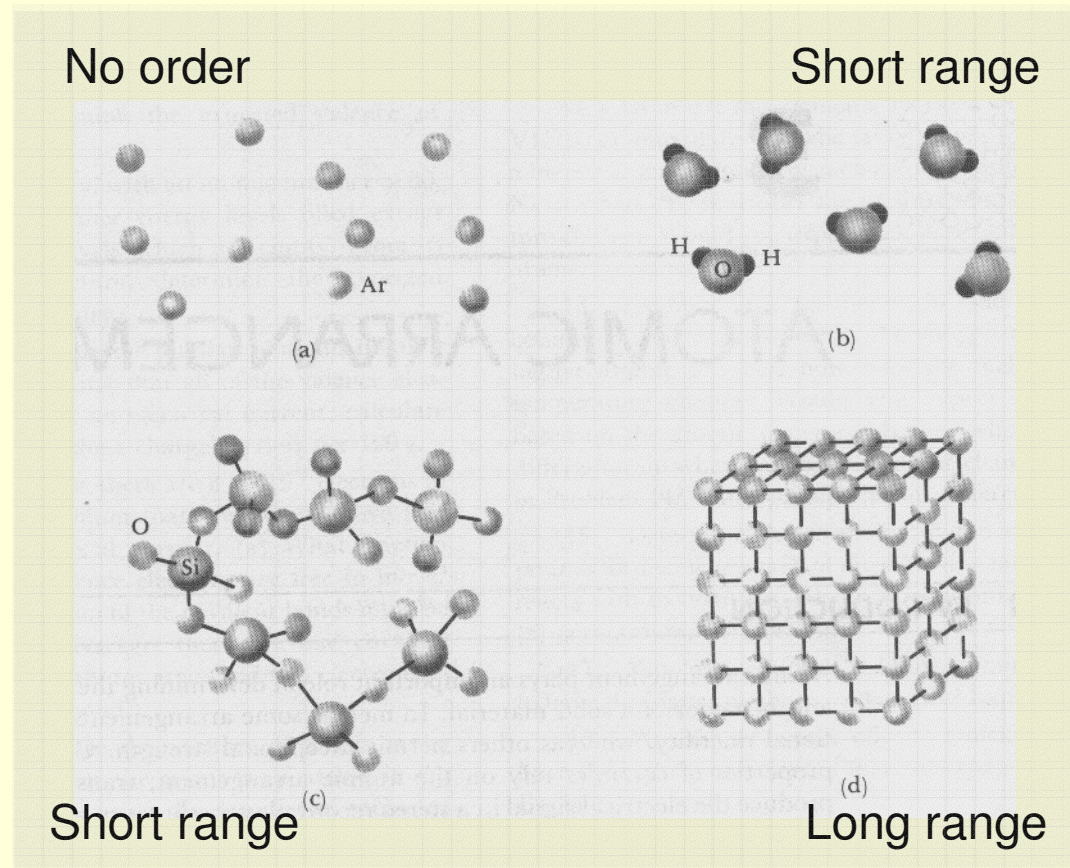
Vrste uređenja: Potpuna neuređenost (a): plin, tekućina, čvrsto tijelo

Uređenje **kratkog doseg** (short range order):

(b) tekućina; (c): čvrsto tijelo-amorfna struktura (zamrznuta tekućina/talina)

Uređenje **dugog doseg** (long range order), uključuje i krat. doseg:

(d): čvrsto tijelo (kristalna struktura)



Što kristale čini kristalima: **mikroskopska pravilna struktura (periodična rešetka)**

Podjela materijala prema strukturnom uređenju

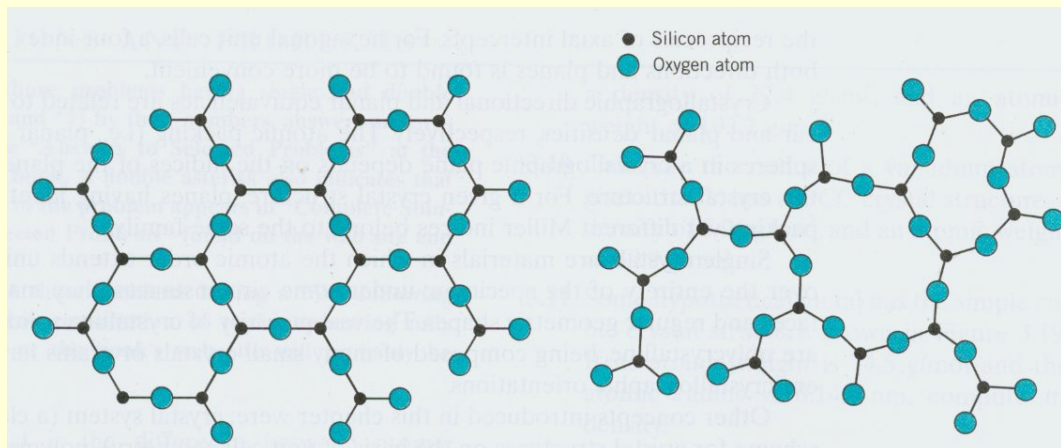
KRISTALI: monokristali, polikristali (mikrokristali, nanokristali)

KVAZIKRISTALI

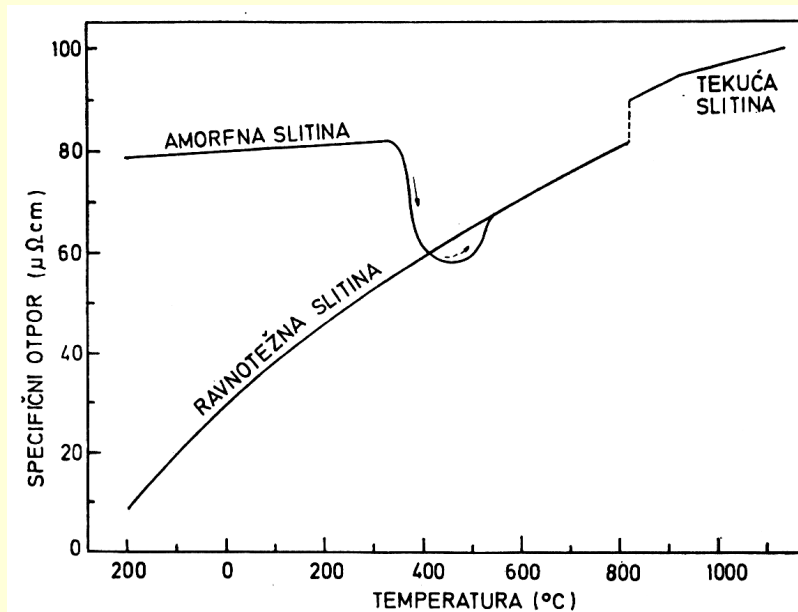
AMORFNI MATERIJALI (staklasti materijali; nanostakla)

Amorfna struktura nije stabilna (nema stanje najniže Gibbsove energije), nego je metastabilna

Dvo-dimenzijski primjer kristalne i amorfne strukture SiO₂



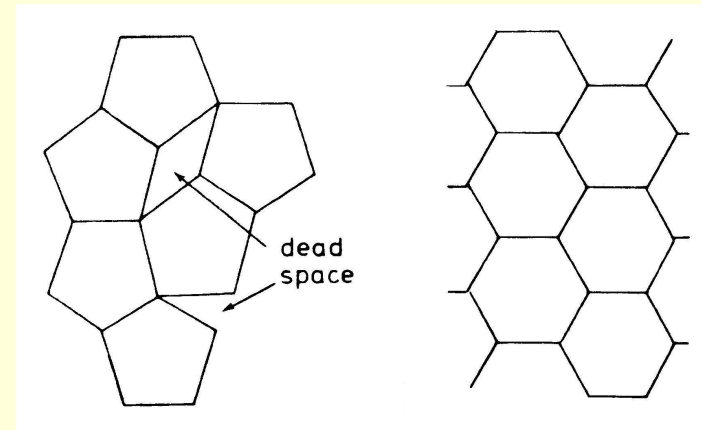
Fizikalna svojstva amornih i kristalnih tijela uočljivo se razlikuju



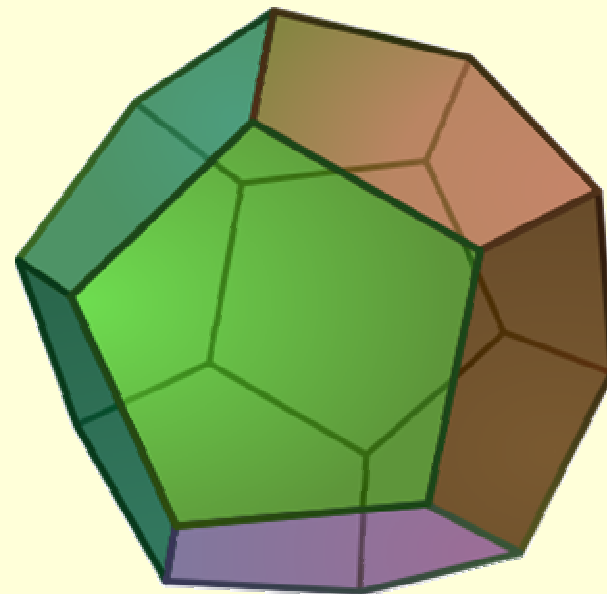
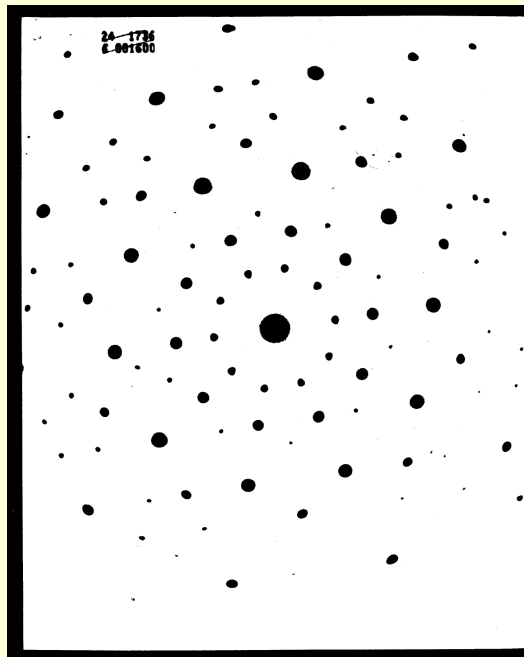
Specifični otpor amorfne, kristalne i tekuće slitine Pd₈₀Si₂₀. Brzina zagrijavanja 1,5 K/min [Pol Duwez, *Trans. Am. Soc. Metals* **60**, 607 (1967)].

Kvazikristali

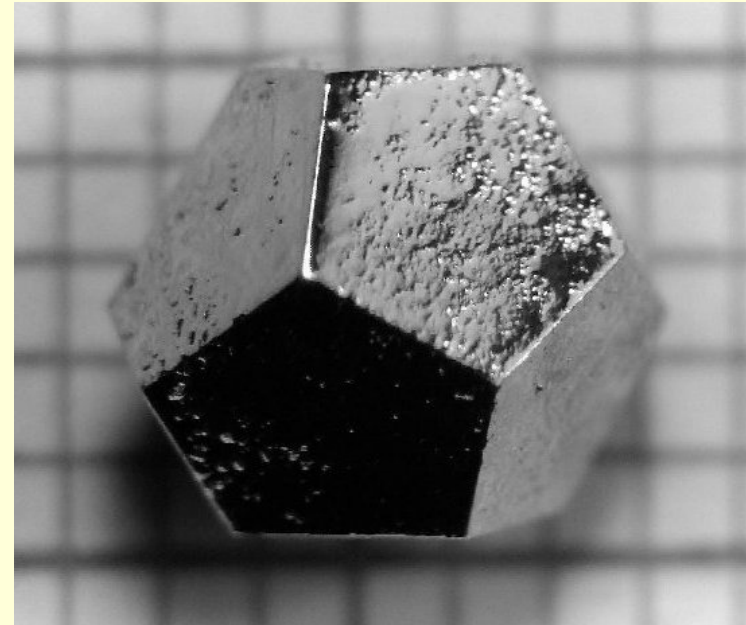
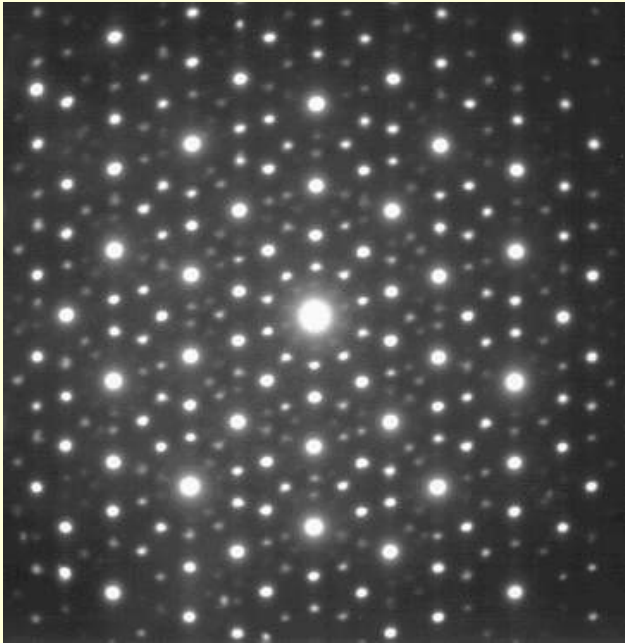
**Zašto kristali nemaju rotacijsku os 5. reda?
Jer u tom slučaju ne postoji translacijska
invarijantnost!!**



Izraelac Dan Shechtmana 1982.g. otkriva da elektronska difrakcija u posebno pripremljenoj slitini na bazi aluminijske (Al-Mn) ima os rotacije 10. reda (koja uključuje naravno i os 5. reda), kao da uzorak ima dedekaedarsku simetriju



Ho-Mg-Zn quasicrystal

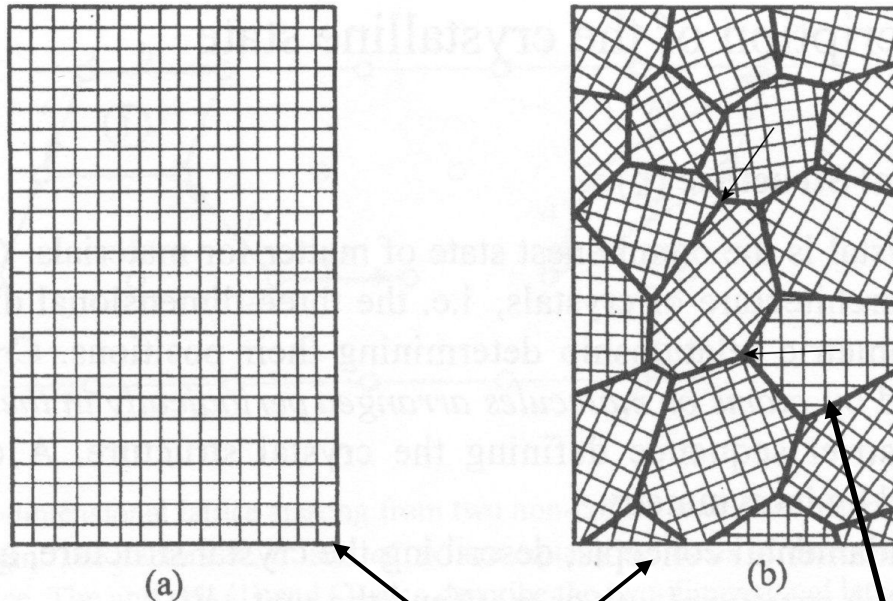


Dan Shechtman je dobio ovogodišnju nagradu
za kemiju "za otkriće kvazikristala"

Razliku između amorfnih i kristalnih materijala smo već razjasnili

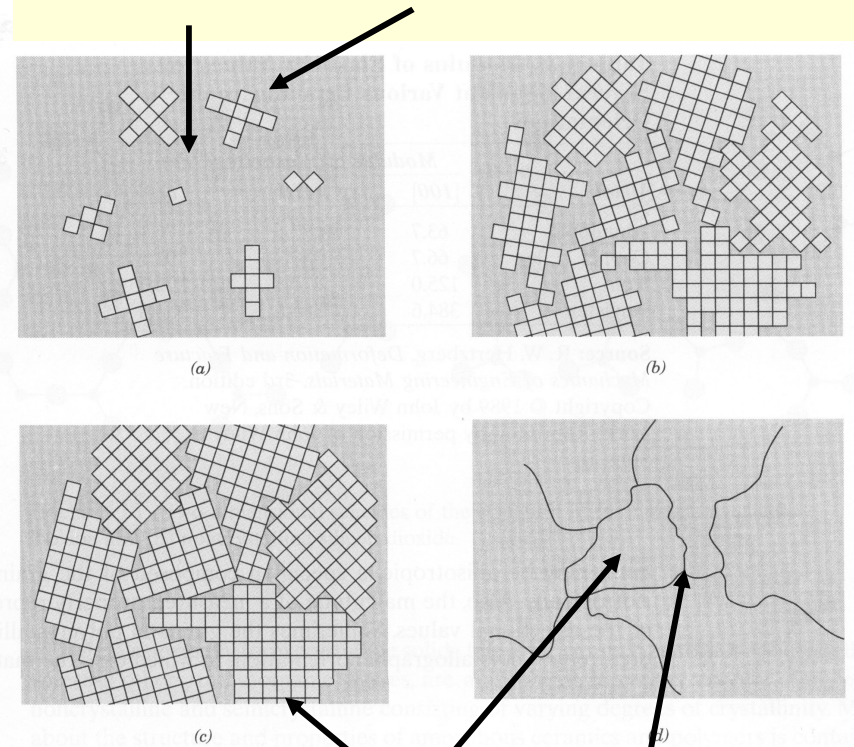
Monokristali i polikristali

Idealni kristal je beskonačan



Realni kristali su konačnih dimenzija, ali uslijed $1/N$ mogu se smatrati idealnima (monokristali). U praksi materijali su pojavljuju kao polikristali=veliki broj međusobno spojenih malih monokristala

Nastanak polikristala
tekućina/talina jezgra kristalizacije

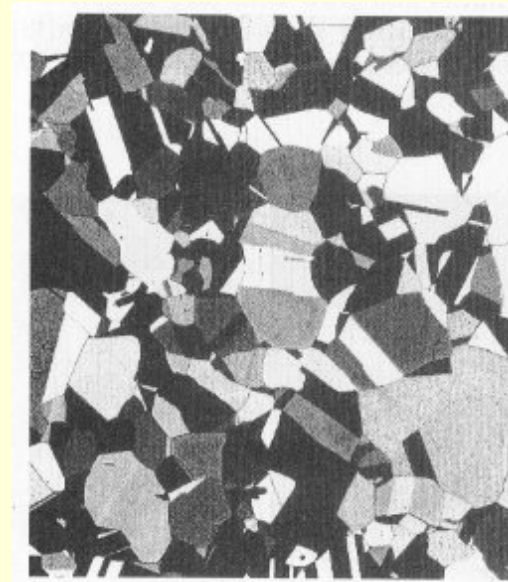


Kristalno zrno=kristalit
Granica kristalita
Spojno mjesto triju kristalita
("triple junction")

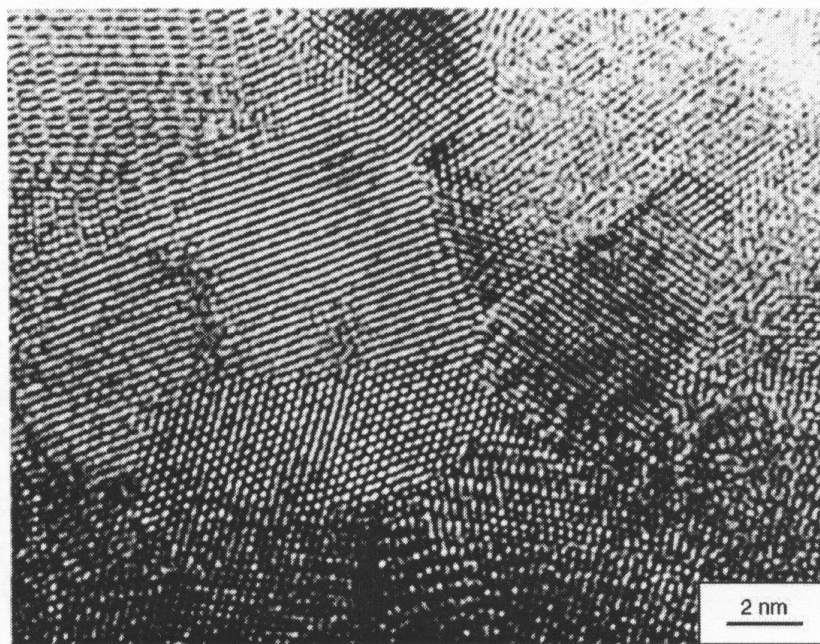
Podjela polikristalnih materijala

Veličina kristalita	Naziv
1-1000 μm	mikrokristalni
250-1000 nm	sitnokristalni
1 - 250 nm	nanokristalni

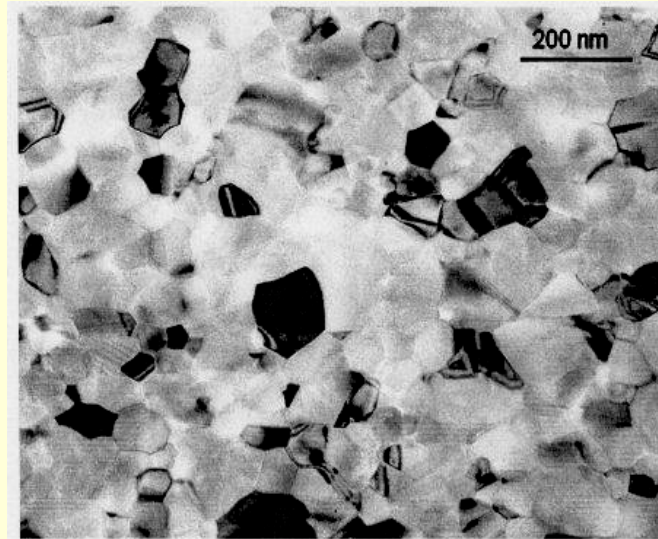
(podjela nije strogo definirana)



mjed:
oko 1 μm
optički
mikroskop

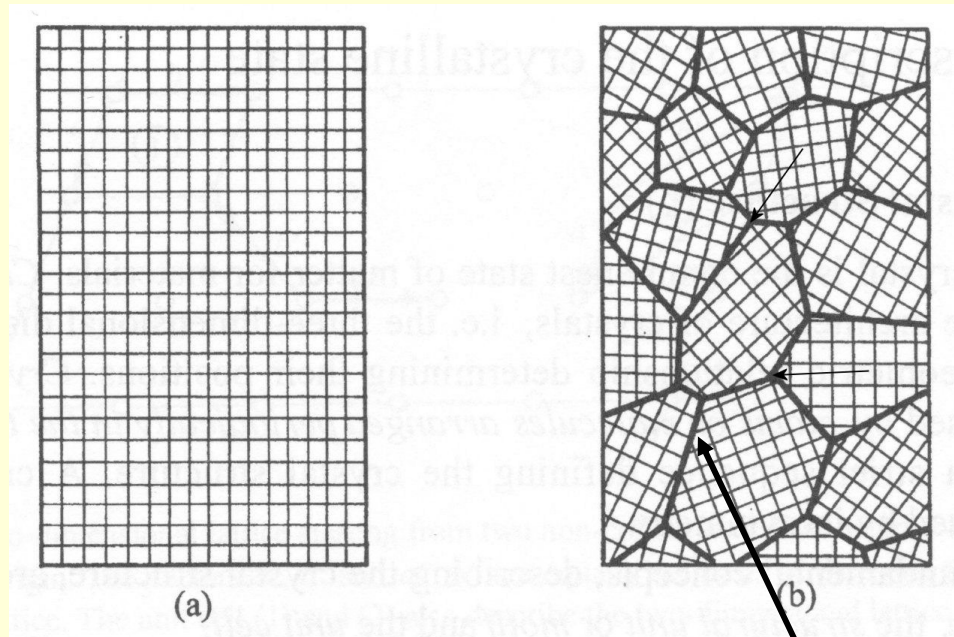


Pd 2-8 nm HRTEM
(linijsko i točkasto razlučivanje)



Al
50 –
200 nm
TEM

Monokristali i polikristali (bitna razlika?)



Monokristali i polikristali: razlika u fizikalnim svojstvima (mekaničkim, optičkim, magnetskim, transportnima, difuzije, kinetici faznih pretvorbi, površinskim svojstvima,....) i to u korist polikristalnih materijala (najviše uslijed postojanja **granica zrna**). Općenito vrijedi: što manji kristaliti, to bolja svojstva **Nanomaterijali!!!!** → **nanotehnologija**

- **Kako ustanoviti da nešto ima kristalnu strukturu?**
- **RENTGENSKA DIFRAKCIJA**

Povijest rentgenske difrakcije

- Röntgen 1895.g., otkriva nepoznato zračenje, nazvao je X-zrake, englesko i francusko govorno područje ("X-rays" odnosno "rayons X"); njemačko "Röntgen schtrallen", hrvatski rentgenske zrake (rendgenske zrake??).
- Sve do 1912.g. trajala je rasprava da li su "X-zrake" čestice ili valovi, i čak William Henry Bragg (Braggova relacija) zagovara korpuskularni oblik rentgenskih zraka, za razliku od J.J. Thompsona (otkrio elektron 1897.g.) i drugih.
- Naravno da se nije znalo kako nastaju rentgenske zrake. Danas znamo. Podsjetimo se!

NASTAJANJE K i L serije rentgenskih zraka

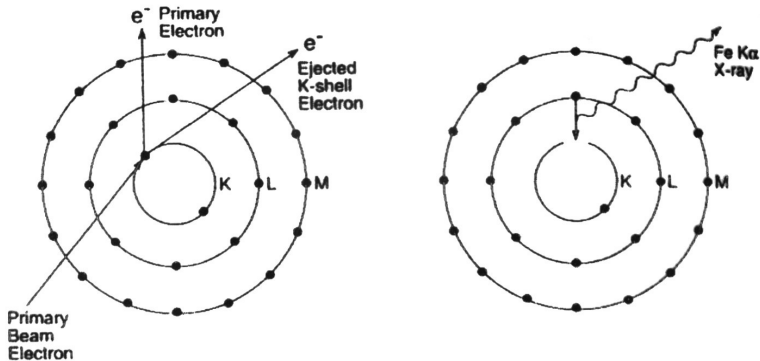


Figure 4-3. Production of characteristic x-radiation from an Fe atom. Transfer of energy of the primary beam electron (E_0) to a K-shell electron of Fe causes the K-shell electron to be ejected, leaving the Fe atom ionized. Replacement of the K-shell electron by an L-shell electron can give rise to a photon of x-radiation of energy $E_L - E_K$, labeled $FeK\alpha$ (after Potts, 1987).

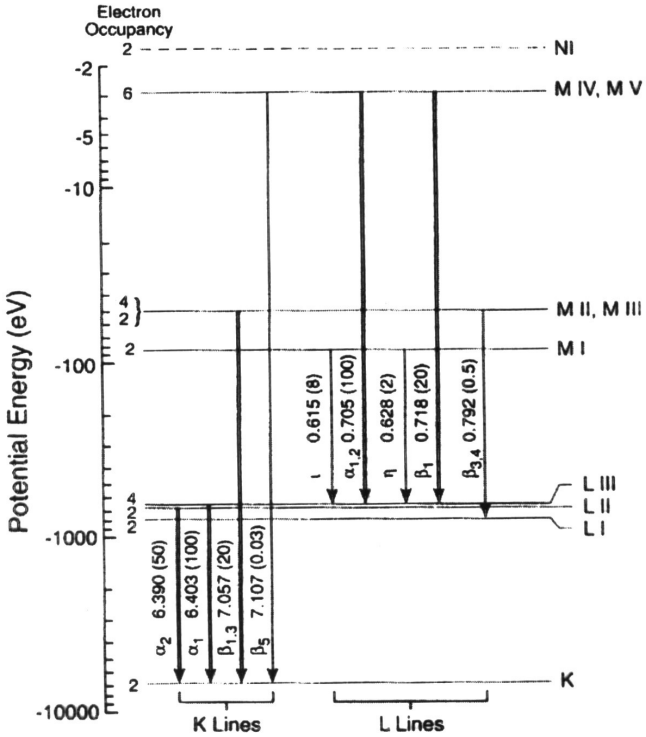
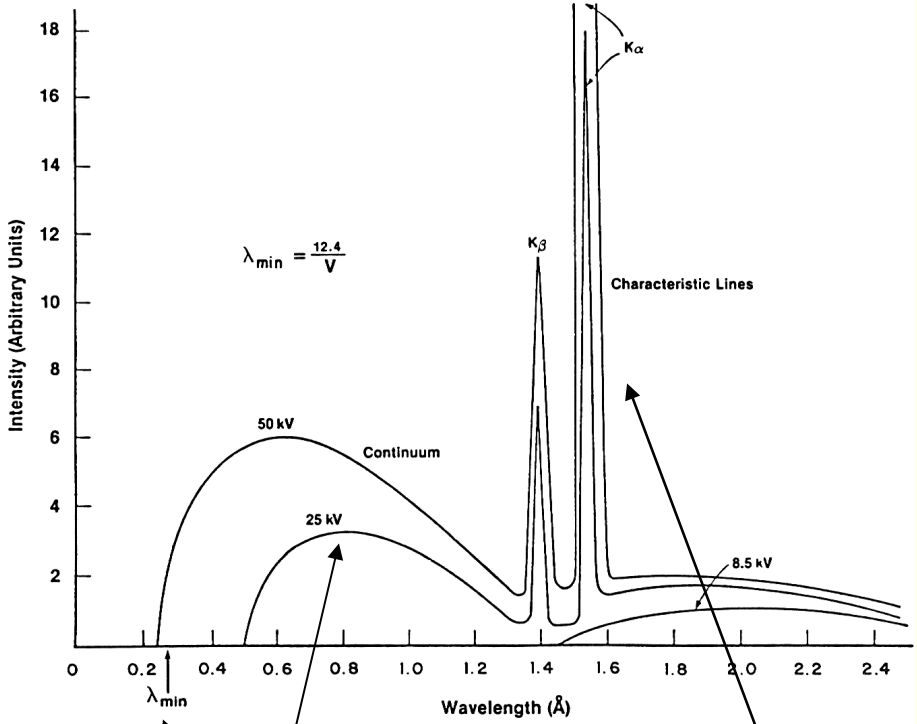


Figure 4-4. Characteristic emission lines of Fe. Relative intensities of lines are represented by the thickness of the arrows that represent electron transitions (after Potts, 1987).



"Bijeli spektar"
 λ_{min}

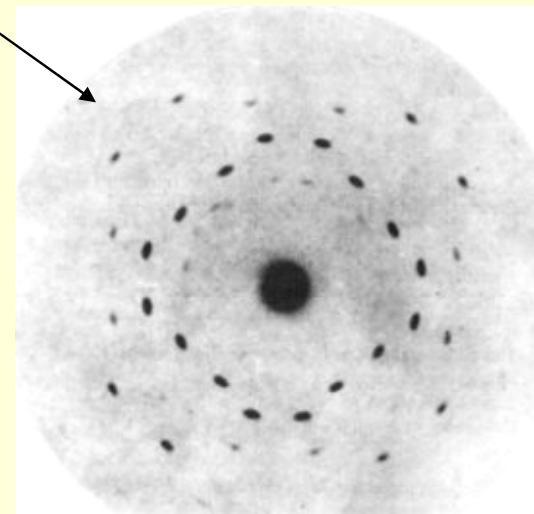
Karakteristične zrake
 ovisi o naponu rent. cijevi

•Max von Laue-a M. Laue (mladi profesor u grupi prof. Sommerfelda), pristalica valne prirode rentgenskih zraka, 1912.g. dolazi na ideju da ako su to valovi vrlo kratkih valnih duljina (10^{-10} - 10^{-11} m), sa odgovarajućom "optičkom rešetkom" moglo bi se napraviti pokus difrakcije. U to vrijeme pretpostavka $\lambda \approx 10^{-10}$ m kao i razmak atoma.

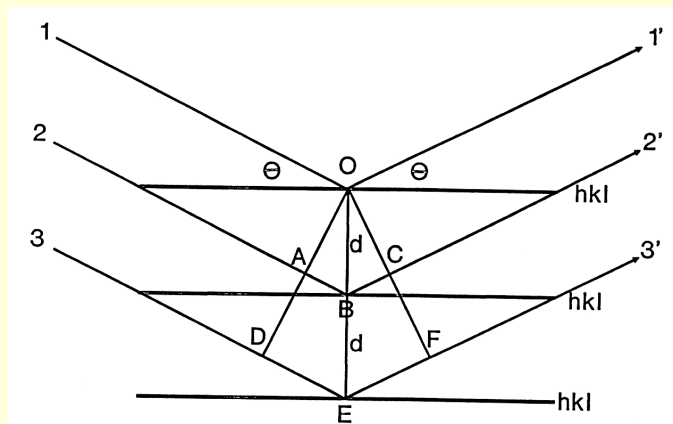
•Radi pokus na CuS ("jer se baš našao u laboratoriju"- poznato je da se vrlo lako dobivaju veliki monokristali) i dobiva difrakcijsku sliku. W.H. Bragg i dalje tvrdi da promatrana zacrtnjenja na filmu dolaze od "čestice koje prolaze kroz kanale između atoma u kristalnoj rešetki"

Laue 8.6.1912. pokazaje 12 difrakcijskih slika (rentgenograma) na sastanku Bavarske akademije znanosti (jedna od njih je i bila i difrakcija na ZnS). No Laueovo objašnjenje tih slika bilo je toliko nerazumljivo, da njegovi povijesni eksperimenti na njegovu žalost praktički nisu pobudili nikakvu pažnju. Naime Laue je pogrešno pretpostavio da su difraktirani snopovi nastali interferencijom fluorescentnih zraka. Njegove matematičke proračune/ objašnjenja nitko ne uspijeva razumjeti.

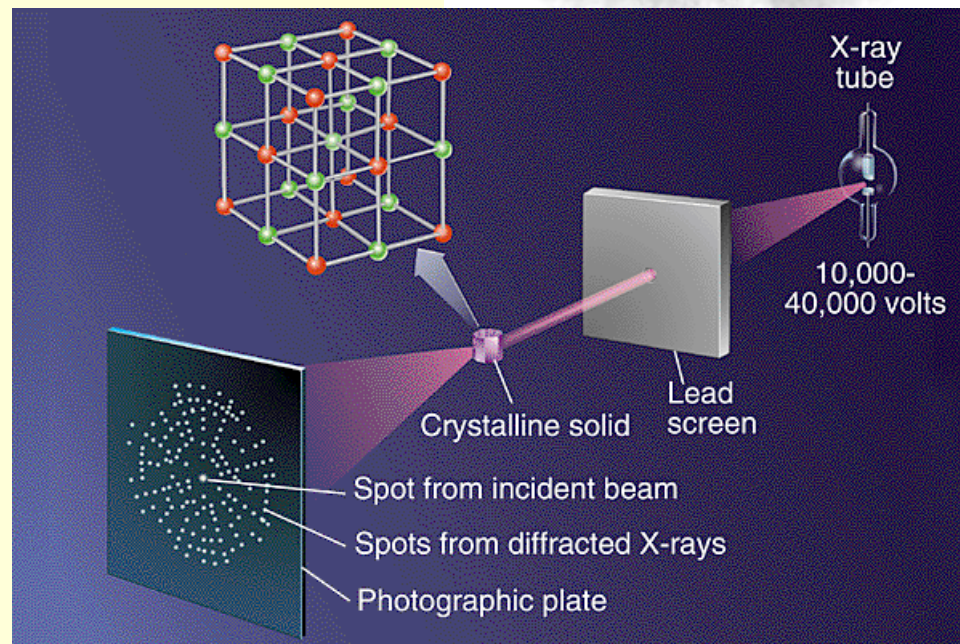
William Henry Bragg i njegov sin William Lawrence Bragg 1913.g.



$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

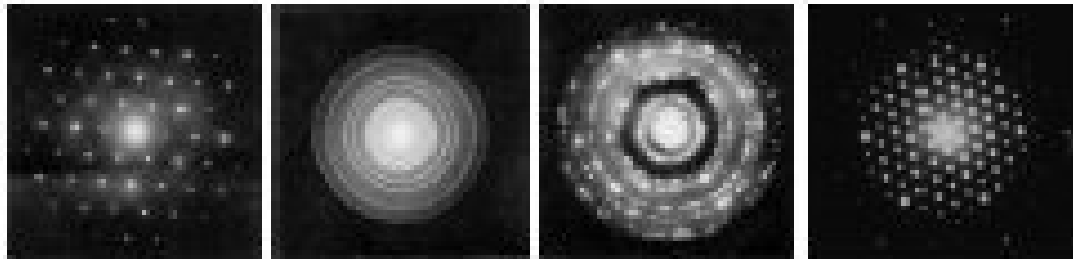


Laue dobiva NN 1914.g. a "Braggovi" (otac i sin) 1915.



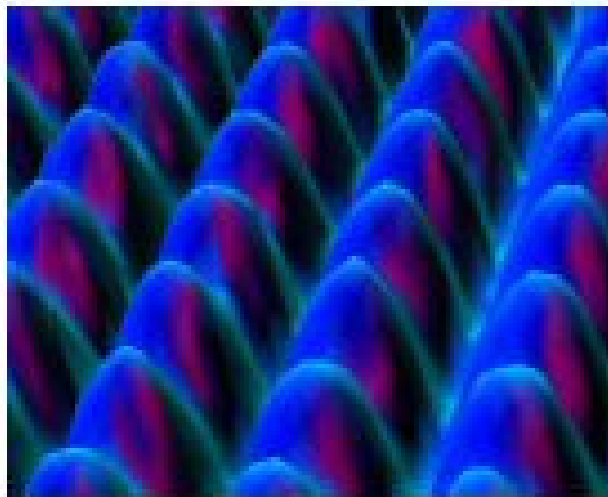
Novije metode

▷ Elektronska difrakcija

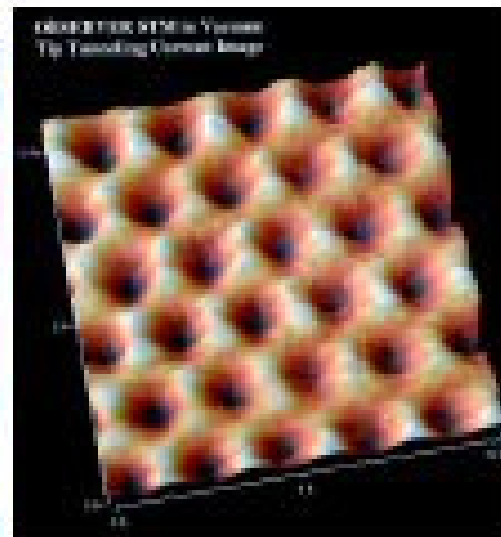


▷ Elektronski mikroskop

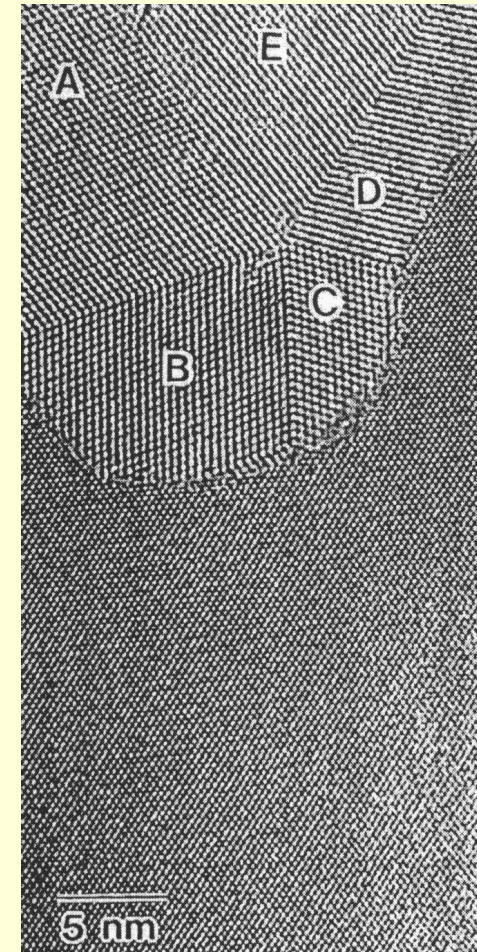
▷ STM mikroskop



Površina platine



Površina grafita



slitina Al-20t.%Si-1t.%Ni