

2.1. KRISTALNA STRUKTURA

Kada govorimo o čvrstim tijelima, razlikujemo kristale i amorfna tijela. Na primjer, bakar, željezo, germanij, i natrij-klorid su kristali, a staklo, polimerizirane plastične mase, smola, guma i jantar amorfna tijela. Mikroskopski promatrano, kristali se od amornih tijela razlikuju visokim stupnjem regularnosti svoje strukture. Kada bismo zanemarili postojanje defekata, mogli bi reći da se u kristalima raspored strukturnih čestica prostorno pravilno ponavlja.

Prema tome, idealni kristal zamišljamo kao prostornu tvorevinu dobivenu beskonačnim ponavljanjem jednakih strukturnih jedinica. U svakoj elementarnoj strukturnoj jedinici kristala, nalazi se jedan atom ili više njih. Govoreći o idealnom kristalu pretpostavljamo da atomi miruju u svojim ravnotežnim položajima.

Osnovno svojstvo idealne kristalne rešetke je translacijska invarijantnost. Svaku idealnu kristalnu strukturu definiramo pomoću tri nekoplanarna vektora \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , sa svojstvom da se raspored atoma u okolini ne mijenja ako se od proizvoljne točke pomaknemo za vektor :

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.1.1.)$$

gdje je \vec{R} translacijski vektor rešetke, a \vec{a}_i su pripadni osnovni vektori. Za proizvoljno odabrani \vec{r} , u kristalu točke s radijus-vektorom \vec{r} i $\vec{r} + \vec{R}$ su iste. Pritom translacijski vektor \vec{R} definiran relacijom (2.1.1.) povezuje sve ekvivalentne točke kristala, a konstruiramo ga s različitim izborom vektora, koje nazivamo jednostavnim ili primitivnim translacijskim vektorima rešetke. Jednostavni translacijski vektori \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 ne moraju biti ni jednakog iznosa niti moraju tvoriti ortogonalan sustav, već oni određuju smjerove kristalografskih osi.

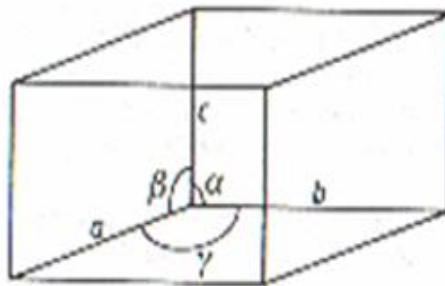
Beskonačan sustav točaka opisan relacijom (2.1.1.) definira Bravaisovu rešetku. Ona nastaje translacijom za vektor \vec{R} , pa je također nazivam i translacijskom rešetkom. Strukturna jedinica s minimalnim volumenom od koje je izgrađena Bravaisova rešetka, naziva se primitivna (jednostavna) kristalna ćelija. Ona je određena jednostavnim translacijskim vektorima \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , a volumen joj je :

$$\Omega = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2.1.2.)$$

Primitivnu kristalnu ćeliju definiraju jednaki atomi (ili atomske grupe) koji su smješteni samo u njezinim vrhovima. Te točke nazivamo čvorovima kristalne rešetke i svakoj ćeliji pripada jedan čvor. Izbor čvorova je prizvoljan, ali je bitno da se oni prostorno pravilno ponavljaju.

Često se jednostavna kristalna ćelija definira tako da čvor bude u njezinu središtu. Iz jednog čvora povlače se spojnice prema svim najbližim susjednim čvorovima, a one se raspolavljaju okomitim ravninama. Poliedar koji obuhvaća promatrani čvor nazivamo Wigner-Seitzovom ćelijom.

Nadalje, potrebno je definirati i najmanju strukturnu jedinicu kristala, to je elementarna ćelija. Ona može, ali i ne mora biti jednostavna (primitivna), tj. može sadržavati veći broj osnovnih čestica. Općenita elementarna ćelija prikazana je na slici (2.1.).



Slika 2.1. Elementarna ćelija

Ona će biti jednostavna ako su vektori \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , jednostavni. To je paralelepiped sa stranicama $a \equiv |\vec{a}_1|$, $b \equiv |\vec{a}_2|$ i $c \equiv |\vec{a}_3|$, te kutovima α , β , i γ . Tih šest veličina nazivamo parametrima rešetke.

Zahvaljujući pravilnom rasporedu čvorova, kristali se odlikuju određenim svojstvima simetrije. To su različite transformacije koje vraćaju kristal u početni položaj. Pa ih prema tome možemo podijeliti u operacije simetrije:

1. Translacija – rešetka je invarijantna s obzirom na \vec{R} .
2. Refleksija – kristal se zrcali na nekoj ravnini. Ravnina koja dijeli kristal na dva dijela, pri čemu je jedan dio zrcalna slika drugog dijela, naziva se ravninom simetrije kristala.

3. Rotacija – promatramo zakret kristala oko neke osi za određeni kut. Ako je kristal invarijantan prema zakretima za kut $360^\circ / p$ oko osi rotacije, tada tu os nazivamo os p -tog reda. U kristalu mogu postojati samo osi, prvog, drugog, trećeg, četvrtog i šestog reda; tj. kristal može biti invarijantan samo prema zakretima za 360° , 180° , 120° , 90° i 60° . Prema tome, ne možemo naći rešetku koja se poklapa sa samom sobom nakon rotiranja za neke druge vrijednosti kutova, kao što su $360^\circ / 5$ ili $360^\circ / 7$.
4. Inverzija – sastavljena je od rotacije za 180° i refleksije u ravnini koja je okomita na os rotacije. Potrebno je u konačnom rezultatu promijeniti predznak vektora \vec{r} u $-\vec{r}$.

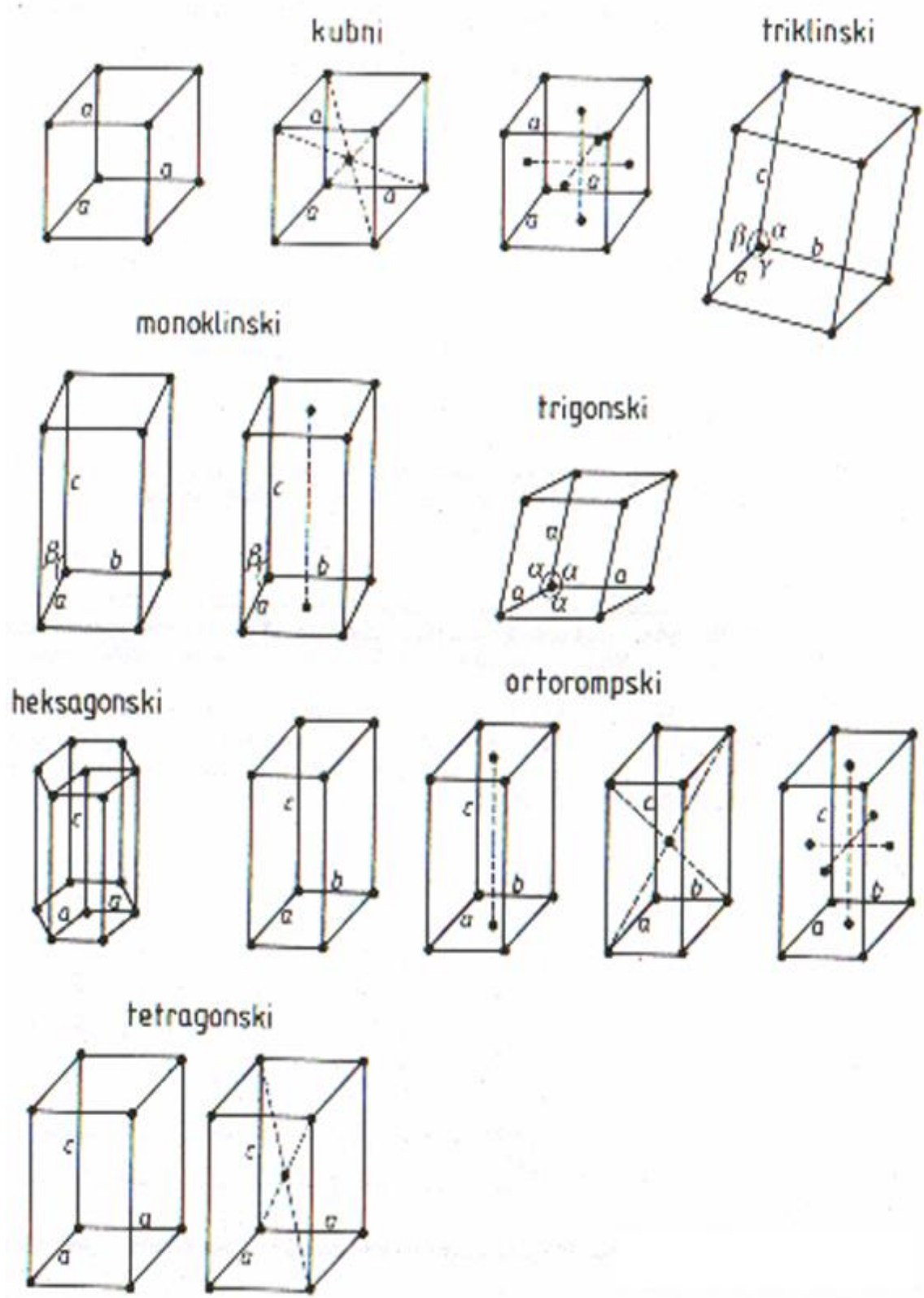
Kombiniranjem pojedinih operacija simetrija mogu se konstruirati složenije transformacije.

Svaka kristalna struktura pripada jednom od sedam kristalografskih sustava. Parametri koji obilježavaju pojedine sustave navedeni su u tablici (2.1.). Najopćenitiji sustav je triklinski, zbog toga što su svi parametri rešetke različiti.

KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI	OSI I KUTOVI ELEMENTARNE ČELIJE	OZNAKE REŠETKI
Kubni	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorompski	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Trigonski	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Heksagonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinski	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triklinski	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

Tablica 2.1. Sedam kristalografskih sistema

Pojedini kristalografski sustav može se dalje granati na najviše četiri Bravaisove rešetke. One se razlikuju prema rasporedu čvorova u paralelepipedu. Jednostavna rešetka (P) sadrži čvorove samo u vrhovima paralelepipeda. U složenijim rešetkama čvorovi su smješteni također i u neke druge točke. Ovisno o tome da li su te točke središta svih ploha, središta gornje i donje baze ili središte paralelepipeda govorimo o plošno centriranoj (F), bazno centriranoj (C) ili prostorno centriranoj (I) rešetki. Prema tome, ukupno postoji četrnaest Bravaisovih rešetaka koje su prikazane na slici (2.2.).



Slika 2.2. Bravaisove rešetke

2.2. RECIPROČNA REŠETKA

Osnovne translacijske vektore rešetke smo označili s \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , koji ne moraju biti uzajamno okomiti. Ako sada definiramo tri vektora koji su okomiti na ravnine definirane parom vektora \vec{a}_1 i \vec{a}_2 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , te \vec{a}_3 i \vec{a}_1 , dobiti ćemo vektore koje možemo prikazati sljedećim relacijama :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 + \vec{a}_3}{\Omega} \quad (2.2.1.)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 + \vec{a}_1}{\Omega} \quad (2.2.2.)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{\Omega} \quad (2.2.3.)$$

gdje je Ω volumen elementarne ćelije prikazan relacijom (2.1.2.).

Vektori \vec{b}_1 , \vec{b}_2 i \vec{b}_3 su osnovni translacijski vektori recipročnog prostora. Oni su ortogonalni samo ako su \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 ortogonalni. Iz definicija tih vektora, slijedi da su vektori \vec{a}_i i \vec{b}_j s različitim indeksima i i j okomiti. Skalarni produkt vektora \vec{a}_i s vektorom \vec{b}_j jednak je nuli za $i \neq j$, a za $i = j$ jednak je 2π . Prema tome možemo pisati :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.2.4.)$$

gdje je δ_{ij} Kroneckerov simbol :

$$\delta_{ij} = \{1 \quad i = j ; \quad 0 \quad i \neq j \quad (2.2.5.)$$

Kao što smo pomoću vektora \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 konstruirali translacijski vektor rešetke \vec{R} , tako i u recipročnom prostoru tri vektora \vec{b}_1 , \vec{b}_2 i \vec{b}_3 određuju translacijski vektor recipročne rešetke:

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad m_1, m_2, m_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.2.6.)$$

Jednako kao i idealna kristalna rešetka, recipročna rešetka je beskonačna i periodična. Dvije ekvivalentne točke recipročne rešetke su povezane translacijskim vektorom recipročnog prostora \vec{G} .

Koristeći relaciju (2.2.4.), dobivamo:

$$\vec{R} \vec{G} = 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) \quad (2.2.7.)$$

Stoga možemo pisati :

$$e^{i\vec{R}\vec{G}} = 1 \quad (2.2.8.)$$

Volumen elementarne ćelije recipročnog prostora određen je relacijom :

$$\Omega_b = \vec{b}_1 (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.2.9.)$$

Uvrstimo li u relaciju (2.2.9.) definicijske relacije vektora \vec{b}_1 , \vec{b}_2 i \vec{b}_3 , dobivamo :

$$\Omega_b = (2\pi)^3 / \Omega \quad (2.2.10.)$$

gdje je Ω volumen rešetke dan relacijom (2.1.2.).

Jednostavnu kristalnu ćeliju recipročnog prostora možemo konstruirati istim postupkom kao i Wigner-Seitzovu ćeliju. Promatrani čvor recipročne rešetke spoji se sa susjednim čvorovima, a ravnine koje raspolavljaju spojnice i na njih su okomite tvore granične plohe jednostavne (primitivne) ćelije. Jednostavnu ćeliju recipročnog prostora nazivamo prvom Brillouinovom zonom.

Translacijski vektori recipročnog prostora za kubne kristale.

Jednostavna kubna rešetka :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z} .$$

Plošno centrirana kubna rešetka :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) .$$

Prostorno centrirana kubna rešetka :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{z}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y}) .$$

Recipročna rešetka jednostavnoj kubnoj rešetki je jednostavna kubna rešetka, a plošno centrirana i prostorno centrirana kubna rešetka recipročne su jedna drugoj. Drugim riječima, prva Brillouinova zona plošno centrirane kubne rešetke istog je oblika kao i Wigner-Seitzova ćelija u prostorno centriranoj kubnoj rešetki. I obrnuto, prva Brillouinova zona prostorno centrirane kubne rešetke i Wigner-Seitzova ćelija plošno centrirane kubne rešetke imaju jednaku strukturu.

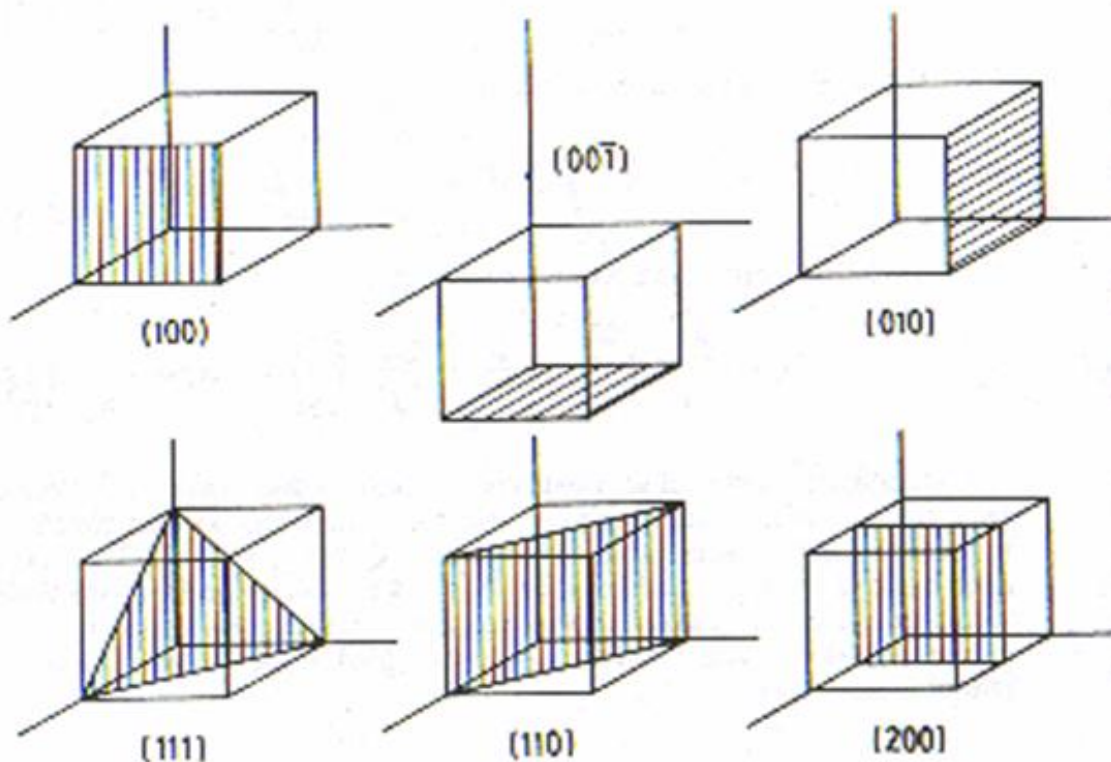
2.3. MILLEROVI INDEKSI

Da bismo mogli proučavati kristalnu anizotropiju, moramo označiti pojedine ravnine i smjerove u kristalu. To činimo pomoću Millerovih indeksa.

Ako imamo ravninu kojoj su odsječci na kristalografskim osima jednaki $s_1 a_1, s_2 a_2$ i $s_3 a_3$. Tada možemo definirati tri najmanja cijela broja h, k i l kojima je omjer jednak omjeru recipročnih vrijednosti brojeva s_1, s_2 i s_3 :

$$\frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3} = h : k : l \quad (2.3.1.)$$

Brojeve h, k i l nazivamo Millerovim indeksima. Pišemo ih u obliku (hkl) i ta tri indeksa definiraju orijentaciju kristalnih ravnina. Ako je odsječak na nekoj osi negativan, tada to označimo povlakom iznad odgovarajućeg broja, npr. $(h\bar{k}l)$. Millerov indeks biti će nula u slučaju kada je odsječak na osi beskonačan. Na slici (2.3.) su prikazani Millerovi indeksi za kristal u kojem su odsječci na kristalografskim osima jednaki i okomiti.



Slika 2.3. Millerovi indeksi za neke ravnine u kubnim kristalima

Zbog kristalne simetrije veći broj kristalnih ravnina može biti ravnopravan, pa prema tome skup ekvivalentnih ravnina označavamo $\{hkl\}$. Tako u kristalima s kubnom simetrijom ravnine (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ i $(00\bar{1})$ su ravnopravne, te ih označavamo $\{100\}$.

Istim postupkom možemo definirati i smjerove u kristalu. Smjer radijus-vektora $r_1 \vec{a}_1 + r_2 \vec{a}_2 + r_3 \vec{a}_3$ određen je s tri broja r_1 , r_2 , i r_3 . Taj ćemo smjer označiti Millerovim indeksima $[uvw]$, gdje su u , v i w najmanji cijeli brojevi koji se međusobno odnose kao r_1 , r_2 , i r_3 .

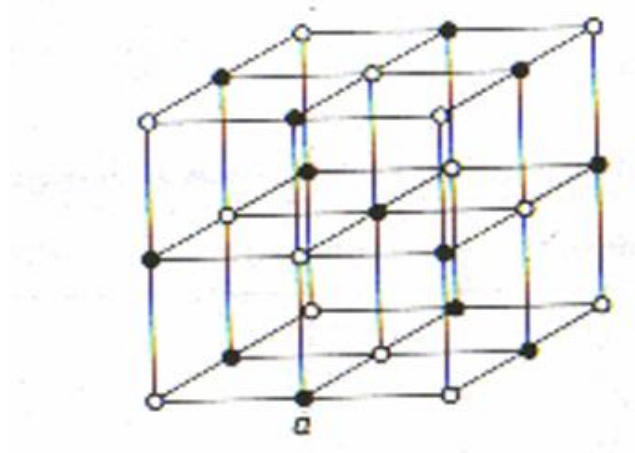
$$r_1 : r_2 : r_3 = u : v : w \quad (2.3.2.)$$

Skup ekvivalentnih smjerova označavamo $\langle uvw \rangle$.

2.4. PRIMJERI KRISTALNIH STRUKTURA

2.4.1. STRUKTURA TIPa NATRIJ-KLORIDA, NaCl

Rešetka je sastavljena od dvije plošno centrirane kubne rešetke. Jednu rešetku definiraju ravnotežni položaji natrija, a drugu klora.



Slika 2.4. Struktura tipa strukture natrij-klorida

Koordinacijski broj (broj najbližih susjeda) je 6, a udaljenost prvih susjeda je $a/2$, gdje je a duljina brida elementarne ćelije. U kocki volumena a^3 postoji osam čvorova, od kojih polovica pripada pozitivnim ionima natrija, a polovica negativnim ionima klora. Kada ne bismo razlikovali ione natrija od iona klora, struktura tipa NaCl transformirala bi se u jednostavnu kubnu strukturu.

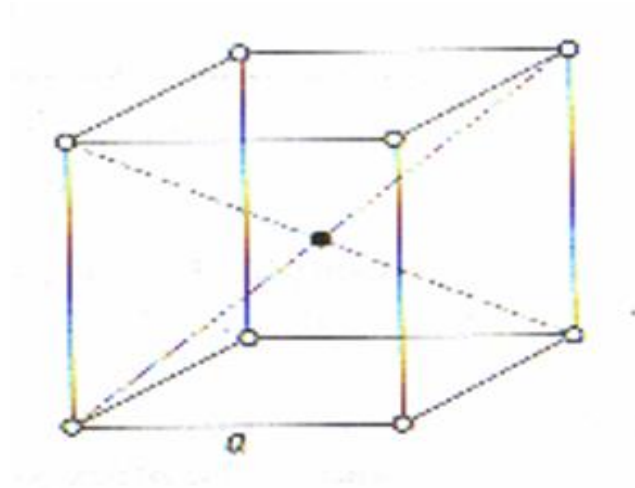
Kristali koji imaju raspored atoma kao i NaCl, navedeni su u sljedećoj tablici :

KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$	KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$
LiH	4.08	NaCl	5.63
MgO	4.20	AgBr	5.77
MnO	4.43	PbS	5.92
UO	4.92	KCl	6.29

Tablica 2.2. Duljina brida elementarne ćelije u rešetkama sa strukturom kristala NaCl

2.4.2. STRUKTURA TIPA CEZIJ-KLORIDA, CsCl

Rešetka je slična prostorno centriranoj kubnoj rešetki, a razlika je što čvor u središtu kocke popunjava ion suprotnog naboja. U strukturi tipa CsCl postoje dvije jednostavne kubne rešetke, od kojih jedna pripada ionima cezija, a druga ionima klora.



Slika 2.5. Struktura tipa CsCl

Kocki volumena a^3 pripadaju jedan pozitivan ion cezija i jedan negativan ion klora. Koordinacijski broj je 8, a udaljenost prvih susjeda $a\sqrt{\frac{3}{2}}$.

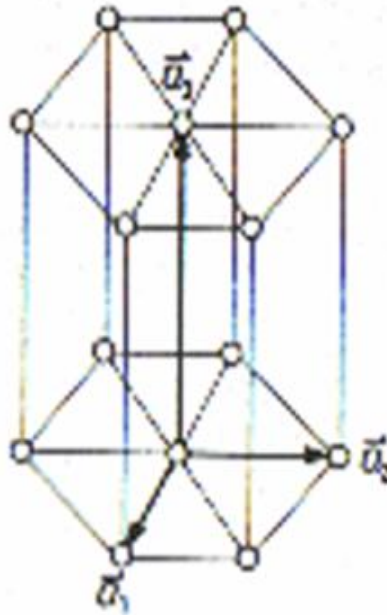
Predstavnici kristala koji imaju raspored atoma kao CsCl, navedeni su u tablici :

KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$	KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$
BeCu	2.70	TlBr	3.97
AlNi	2.88	CsCl	4.11
AgMg	3.28	TlI	4.20
LiHg	3.29		

Tablica 2.3. Duljina brida elementarne ćelije u strukturi CsCl

2.4.3. HEKSAGONSKA REŠETKA

Jednastavna heksagonska rešetka sastavljena je od pravilnih šesterostranih prizama. Čvorovi rešetke su u vrhovima i u središtima baza. Duljina stranice je a , a visina prizme c , te vrijedi da je $c > a$.



Slika 2.6. Jednastavna heksagonska rešetka

Iz slike vidimo da šesterostranu prizmu možemo rastaviti na tri jednake četverostrane prizme. Time smo dobili jednostavnu kristalnu ćeliju, koju možemo definirati s tri translacijska vektora :

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad \vec{a}_3 = c\hat{z} \quad (2.4.3.1.)$$

Svaki čvor ima 6 prvih susjeda na udaljenosti a .

Pretpostavimo da imamo dvije heksagonske podrešetke koje su međusobno pomaknute za vektor :

$$\vec{d} = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3 \quad (2.4.3.2.)$$

Uvrstimo li relaciju (2.4.3.1.) u (2.4.3.2.) dobivamo :

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \quad (2.4.3.3.)$$

Ako je iznos vektora pomaka d jednak stranici baze prizme, $d = a$, dobivamo gusto slaganu heksagonsku strukturu u kojoj je omjer visine i stranice baze jednak :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.6333... \quad (2.4.3.4.)$$

Elementarna ćelija gusto slagane heksagonske rešetke jednaka je kao i u jednostavne heksagonske, no razlika je što su u njoj smještena dva čvora. Svaki čvor udaljen je od šest prvih susjeda vlastite podrešetke za a , i od šest prvih susjeda druge podrešetke za d , što zbog $d = a$ pokazuje da je koordinacijski broj rešetke 12.

U realnim kristalima s heksagonskom strukturom postoje odstupanja od idealnog odnosa (2.4.3.4.). Obično se smatra da je kristalna struktura oblika gusto slagane heksagonske strukture ako se kvocijent c/a ne razlikuje od teorijske vrijednosti 1.633 za više od 10%. Ako su odstupanja veća, smatra se da koordinacijski broj nije 12, nego 6.

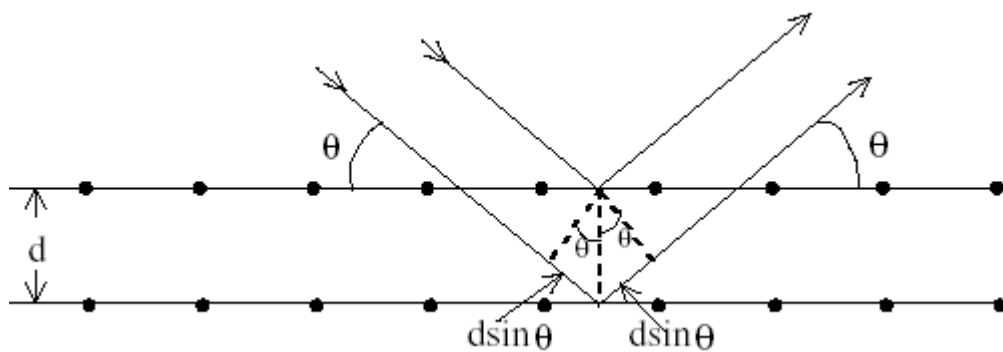
U tablici (2.4.) navedeni su neki kristali sa gusto slaganom heksagonskom strukturom. Osim cinka i kadmija, odstupanja od idealnog odnosa su jako vrlo mala.

KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$	$d/(10^{-10} \text{ m})$	c/a
Be	2.77	2.22	1.58
Mg	3.20	3.19	1.62
Ti	2.95	2.91	1.60
Zn	2.66	2.91	1.86
Ru	2.69	2.65	1.59
Cd	2.97	3.30	1.89
Er	3.74	3.73	1.63
Re	2.76	2.74	1.61
Os	2.72	2.68	1.58

Tablica 2.4. Kristali s heksagonskom gusto slaganom strukturom

2.5. BRAGGOV ZAKON

Engleski fizičar W.L.Bragg je 1913. godine, pružio jednostavno objašnjenje za kutove koji su bili zapaženi pri difrakciji zraka na kristalu. Pretpostavimo da se upadni valovi pravilno reflektiraju od paralelnih ravnina u kristalu, i to tako da svaka ravnina reflektira samo mali dio zračenja. Difraktirane zrake se mogu uspostaviti samo kada reflektirane zrake od paralelnih ravnina, konstruktivno interferiraju kao na slici (2.7.). Promatramo elastično raspršenje, tako da se valna duljina upadnog zračenja ne mijenja pri refleksiji.



Slika 2.7. Difrakcija valova na dvije susjedne ravnine

Označimo li sa d udaljenost između susjednih kristalnih ravnina, a sa θ kut koji zatvara smjer širenja vala s graničnom plohom kristala, tada je razlika hoda zraka reflektiranih na dvije promatrane ravnine dana relacijom :

$$\delta = 2 d \sin \theta \quad (2.5.1.)$$

Maksimalni intenzitet reflektiranih zraka dobivamo ako je razlika hoda jednaka višekratniku valne duljine λ :

$$\delta = n \lambda \quad (2.5.2.)$$

Iz izraza (2.5.1.) i (2.5.2.) proizlazi Braggov zakon koherentne refleksije :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.5.3.)$$

Maksimalna valna duljina pri kojoj može biti ispunjen Braggov uvjet jednaka je dvostrukoj udaljenosti susjednih kristalnih ravnina, $\lambda \leq 2d$. To praktički znači da je maksimalna valna duljina koja zadovoljava Braggov uvjet (2.5.3.) reda veličine 10^{-10} m. U tome je razlog zašto ne možemo koristiti vidljivu svjetlost. Ako je udaljenost susjednih kristalnih ravnina manja od $\lambda/2$, tj. $\lambda \geq 2d$, tada val prolazi kroz kristal bez refleksije na kristalnim ravninama.

Refleksija se događa na svakoj ravnini u kristalu, ali samo za određene vrijednosti upadnog kuta θ će se zrake reflektirane od paralelnih ravnina sabirati u fazi i dati difraktirani snop zraka. U slučaju, kada bi svaka ravnina davala totalnu refleksiju, tada bi samo prva ravnina bila izložena zračenju i refleksija bi se pojavljivala pri bilo kojoj valnoj duljini.

Braggov zakon posljedica je periodičnosti prostorne rešetke i ne ovisi o rasporedu atoma koji se pridružuje svakom čvoru rešetke.