

### 3. Struktura pevných látek.



#### Cíl:

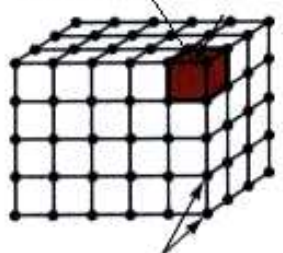
Většina vlastností pevných látek souvisí s jejich strukturou. Tyto vlastnosti (elektrické, mechanické, optické a magnetické) se často značně od sebe liší v závislosti na tom, zda se jedná o látky amorfnní nebo krystalické a nebo i na tom, v jaké krystalografické soustavě látky krystalizují. Proto si v této kapitole shrneme to nejdůležitější, co se týká krystalické struktury pevných látek.



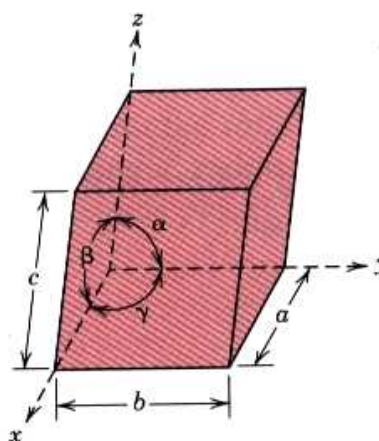
#### 3.1. Krystalografické soustavy.

Již v polovině 19. století se francouzský krystalograf A.Bravais zabýval otázkou, kolika různými způsoby lze v prostoru uspořádat atomy (modelované tuhými kuličkami) za podmínky, že okolí každého z nich je stejné. Zjistil, že to lze provést 14 způsoby. Pro každý z nich lze nalézt minimální prostorový útvar, jehož posouváním (translací) v prostoru získáme celý krystal (viz Obr.3.1). Takový základní motiv nazýváme *elementární buňkou*. Z geometrických úvah plyne, že elementární buňka obsahuje jeden atom (molekulu, kuličku, apod.). Některé z takových elementárních buněk si jsou geometricky podobné a tak můžeme 14 elementárních buněk sdružit do 7 krystalografických soustav. Soustavu krychlovou (kubickou), šesticennou (hexagonální), trojklonnou (triklinickou), jednoklonnou (monoklinickou), kosočtverečnou (ortorombickou), čtverečnou (tetragonální) a trigonální, neboli klencovou (romboedrickou). Základní buňky těchto 7 soustav již nemusí obsahovat pouze jeden atom a proto jsou *složené*. Pokud obsahuje složená buňka atom uprostřed základny, nazýváme ji bazálně centrovanou, pokud jsou atomy uprostřed stěn, nazýváme ji plošně centrovanou (f.c.c.) a pokud je uprostřed buňky, jedná se o buňku prostorově centrovanou (b.c.c.) – zkratky mají původ ve zkrácených anglických názvech: „face-centered cubic“, „body-centered.cubic“.

Elementární buňka



Uzly krystalové mříže



Obr.3.1. Elementární buňka

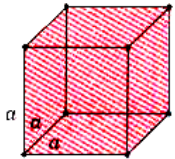
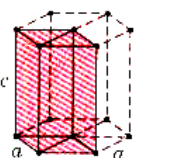
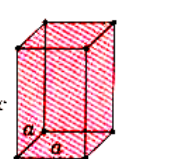

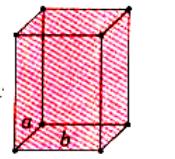
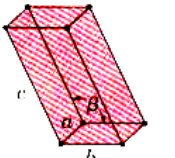
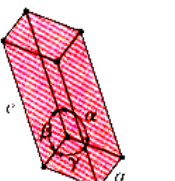
Obr.3.2. Parametry elementární buňky

Geometrie elementárních buněk je definována na základě skutečnosti, že máme k dispozici tři směry ( $x, y, z$ ) a na nich tři vzdálenosti mezi nejbližšími uzly,  $a$ ,  $b$  a  $c$  – tzv. mřížkové konstanty) a tři úhly ( $\alpha, \beta, \gamma$ ). Všechny krystalografické soustavy a elementární i

složené buňky lze potom charakterizovat různými hodnotami všech těchto šesti parametrů (viz Tab.3.1 a Obr.3.2).

Elementární buňky mají své významné body, směry a roviny souměrnosti. Podrobný popis prvků souměrnosti krystalů vychází za rámec této práce a čtenář se o něm může poučit ve speciální literatuře z oboru krystalografie.

Tab.3.1.

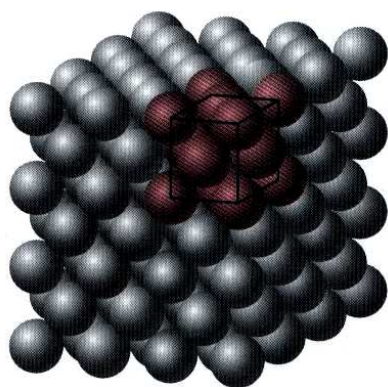
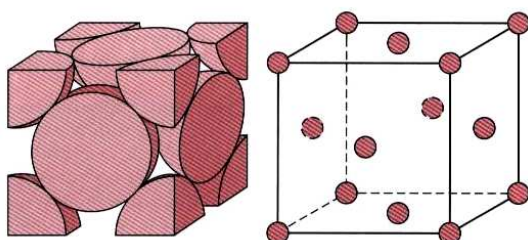
Soustava	Úseky na osách	Úhly	Elementární buňka
Kubická (krychlová) prostá, prostorově a plošně centrovaná.	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Šesterečná (hexagonální), prostá	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Čtverečná (tetragonální), prostá a prostorově centrovaná	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Trigonální - klencová (romboedrická), prostá	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Kosočtverečná (ortorombická), prostá, bazálně, plošně i prostorově centrovaná.	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Jednoklonná (monoklinická), prostá a bazálně centrovaná	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Trojklonná (triklinická), prostá	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Dále si podrobněji všimneme soustavy kubické a hexagonální, neboť většina kovů krystalizuje právě v těchto soustavách. Prostá kubická soustava (Obr.3.1) se v přírodě nevyskytuje (zřejmě z důvodů energetických). Na Obr.3.3. je ukázána soustava kubická plošně centrovaná (f.c.c.), na Obr.3.4. soustava kubická prostorově centrovaná (b.c.c.) a na Obr.3.5. soustava hexagonální s těsným uspořádáním (h.c.p. = hexagonal close-packed).

Poznámka: pod pojmem *koordinační číslo* rozumíme počet nejbližších sousedů a pod pojmem *koeficient zaplnění* poměr

$$k = \frac{\text{celkový objem atomů v buňce}}{\text{celkový objem buňky}}$$

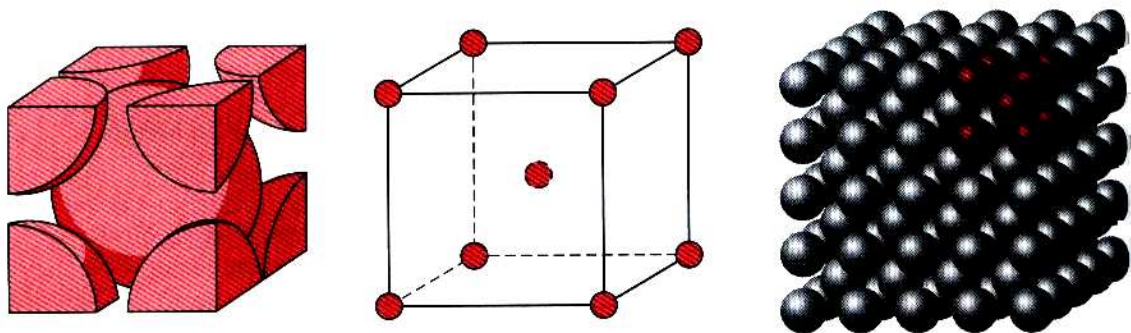
Jednoduchým výpočtem se dá přesvědčit o tom, že koeficient zaplnění pro f.c.c a h.c.p struktury je stejný a větší, než pro strukturu b.c.c a buňku kubickou prostou.



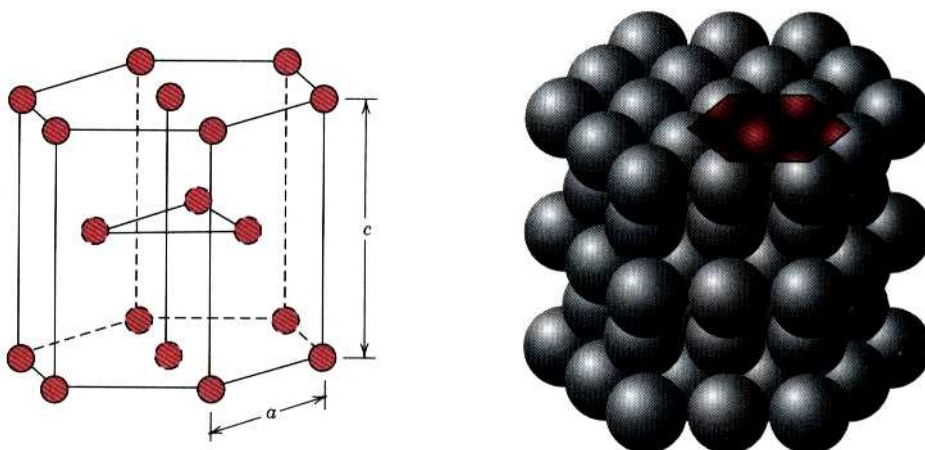
Obr. 3.3. Kubická plošně centrovaná soustava (f.c.c.)

### **3.2. Směry a roviny v krystalech.**

Již z pouhého kvalitativního popisu struktury krystalů plyne, že nejsou izotropní, tj. že mají v různých směrech různé vlastnosti (už třeba jenom proto, že v různých směrech jsou atomy od sebe vzdáleny o různou vzdálenost). Proto je důležité orientovat se v krystalech a umět popisovat přesně směry a roviny v nich.



Obr.3.4. Kubická prostorově centrovaná soustava (b.c.c).



Obr.3.5. Soustava hexagonální s těsným uspořádáním (h.c.p.)

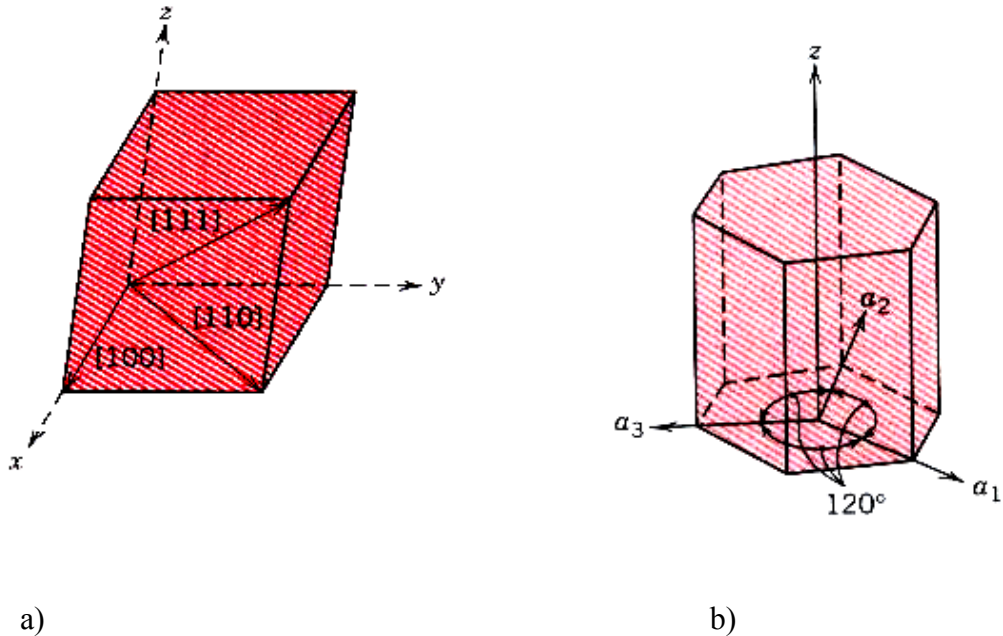
### 3.2.1. Krystalografické směry.

Směry v krystalech (tj. v elementární buňce, umístěné v pravoúhlé soustavě souřadnic, popisujeme pomocí vektoru, který má tyto vlastnosti:

- Má počátek v počátku soustavy souřadnic a končí v jednom z uzlů elementární buňky.
- Průměty vektoru do jednotlivých os soustavy souřadnic jsou rovny celistvému násobku rozměrů elementární buňky  $a, b, c$ .
- Tato tři čísla upravíme společným dělitelem tak, aby byla nejmenší.
- Získaná tři čísla zapíšeme do hranatých závorek  $[m \ n \ p]$ . Pokud je některé z nich záporné, napíšeme znaménko minus nad toto číslo., např.  $[\bar{1} \ 1 \ 1]$ .

V důsledku libovolné volby počátku soustavy souřadnic jsou směry  $[100]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[010]$ , atd. totožné, takže tvoří skupinu, kterou označíme lomenými závorkami a jako reprezentanta

skupiny vybereme libovolného zástupce, např.  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  a zapíšeme ho do lomených závorek. (Obr. 3.6 a).



Obr.3.6. Krystalografické směry v kubické a hexagonální soustavě.

V krystalech s hexagonální strukturou se volí tzv. Millerova – Bravaisova soustava souřadnic s osami  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  a  $z$  (Obr.3.6 b). Směry v hexagonálních krystalech jsou pak dány čtyřmi souřadnicemi  $[m\ n\ s\ p]$ , z nichž první tři jsou závislé, jak plyne z obrázku a platí pro ně vztah  $s = -(m + n)$ .

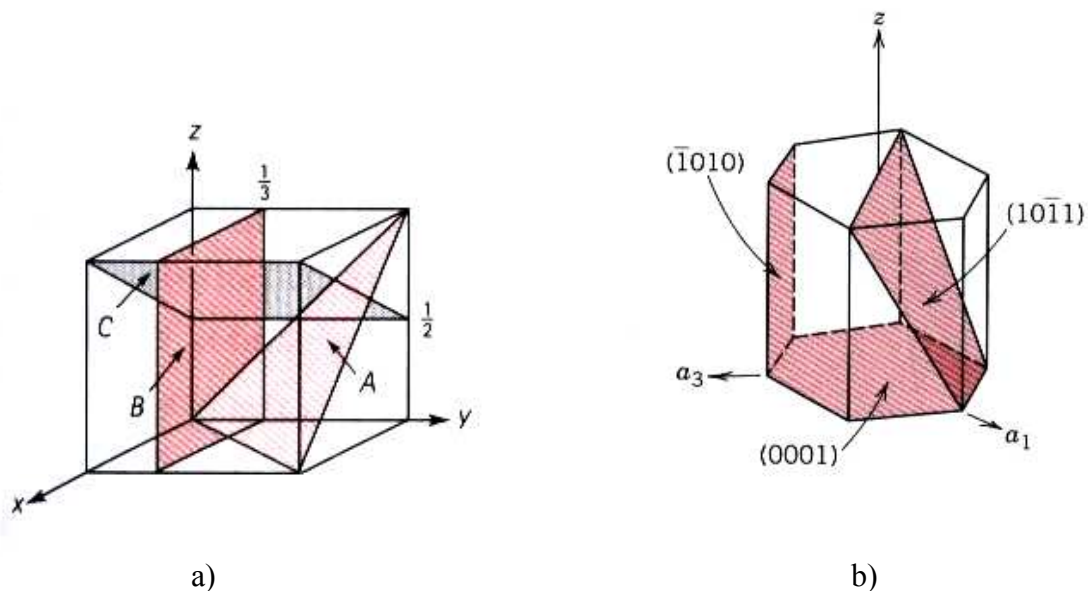
### 3.2.2. Krystalografické roviny.

Roviny v krystalech popisujeme pomocí tzv. Millerových indexů  $(h\ k\ l)$ . Přitom volba souřadnic je stejná, jako při určování směrů. Indexy  $h$ ,  $k$ ,  $l$  určíme následujícím způsobem:

- Úseky, které vytíná vybraná rovina na jednotlivých osách vyjádříme pomocí mřížkových parametrů  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (pro roviny, rovnoběžné s některou stěnou buňky je takový úsek  $\rightarrow \infty$ ).
- Vyjádříme převrácené hodnoty těchto úseků (pro roviny, rovnoběžné s rovinami  $xy$ ,  $xz$  a  $yz$  je to 0).
- Tato tři čísla převedeme na nejmenšího společného jmenovatele.
- Čitatele potom zapíšeme jako Millerovy indexy dané roviny  $(h\ k\ l)$ .

Podobně jako u směrů, lze i v případě rovin říci, že existují skupiny rovin, které jsou identické co se týká fyzikálních vlastností (např. roviny  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(\bar{1}1\bar{1})$ ,  $(11\bar{1})$  atd.). Zástupce takových rovin pak napíšeme do složených závorek, např.  $\{111\}$  (Obr. 3.7.a).

V případě hexagonálních krystalů použijeme stejně jako v případě směrů Millerovu – Bravaisovu soustavu souřadnic a Millerovy indexy rovin budou mít čtyři čísla  $(h\ k\ i\ l)$ , z nichž první tři jsou závislá a platí mezi nimi vztah  $i = -(h + k)$  (viz Obr. 3.7 b).

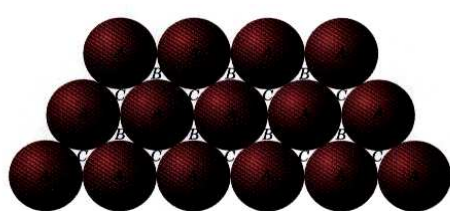


Obr.3.7. Krystalografické roviny ve struktuře kubické a) a hexagonální b).

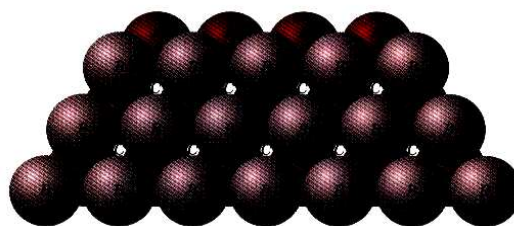
### 3.3. Krystaly s nejtěsnějším uspořádání atomů.

Již jsme uvedli, že krystaly s f.c.c a h.c.p strukturou mají nejvyšší koeficient zaplnění. V obou případech se jedná o tzv. *strukтуры s nejtěsnějším uspořádáním*. Jinými slovy, chceme – li uspořádat tuhé kuličky (atomy) tak, aby se jich do daného objemu vešlo co nejvíce, musíme to udělat jedním, nebo druhým způsobem (f.c.c , nebo h.c.p ). V praxi to znamená, že např. na rovinu stolu poskládáme tuhé kuličky podle Obr. 3.8. a). Na ně poskládáme do jamek, označených písmeny B další vrstvu kuliček (Obr. 3.8.b)). Třetí vrstvu můžeme buď umístit do míst C (a tím vznikne struktura f.c.c), nebo nad původní vrstvu A (tím vznikne struktura h.c.p). Pro strukturu f.c.c tedy platí střídání rovin ABCABCABC...(Viz Obr.3.9). a pro strukturu h.c.p střídání ABABABAB.....(viz Obr.3.10)

Poznámka: naruší-li se pořadí rovin, např. ABABCABAB ....., nebo ABCABABCABC ....., hovoříme o *vrstvené chybě* v daném místě krystalu (koeficient zaplnění se samozřejmě nezmění).

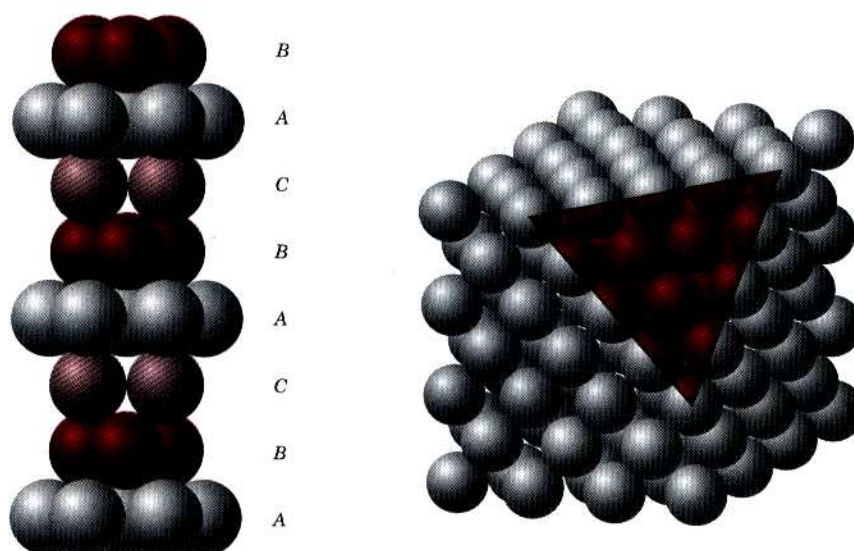


a)

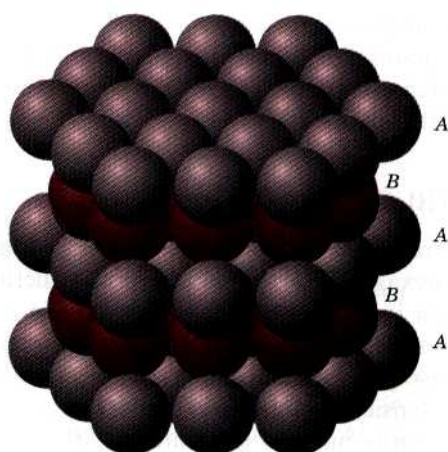


b)

Obr. 3.8. Ilustrace vzniku nejtěsnějšího uspořádání.



Obr.3.9. Kubická plošně centrovaná struktura (nejtěsnější uspořádání)

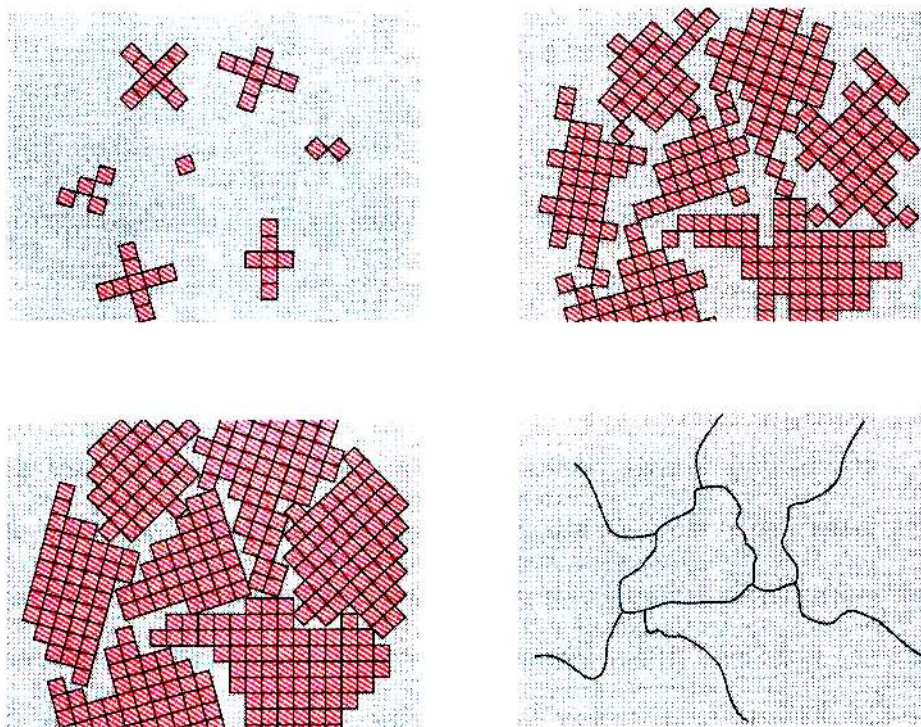


Obr.3.10. Mřížka hexagonální s nejtěsnějším uspořádáním

### **3.4. Polykrystalické materiály, anizotropie, amorfní látky.**

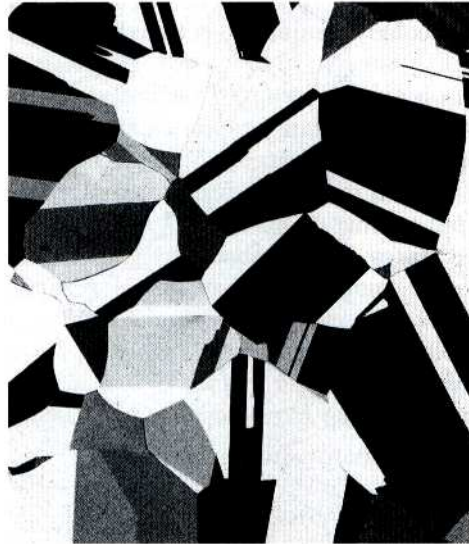
Pokud se elementární buňka opakuje translačně v celém objemu, hovoříme o *monokrystalu*. Pouze některé látky se však v přírodě vyskytují ve formě monokrystalů (např. diamant a další drahé kameny, oxid křemičitý apod.). Většina ostatních látek (zejména kovy) krystalizuje ve formě *polykrystalů*, tj. konglomerátů, složených z drobných monokrystalků (tzv. *zrn*), oddělených od sebe *hranicemi zrn* (Obr.3.11). (Důvodem je zřejmě skutečnost, že polykrystal má ve srovnání s monokrystal nižší energii a vyšší entropii). Na Obr.3.12 pak je uvedena polykrystalická struktura oceli, získaná leštěním a následným leptáním vzorku. Pozorováno v optickém mikroskopu.

Významnou vlastností monokrystalů je tzv. *anizotropie* fyzikálních vlastností, tj. často značně se lišící vlastnosti v různých směrech (např. modul pružnosti, optické a elektrické vlastnosti, apod.). U polykrystalů je anizotropie potlačena tím, že zrna mají různou orientaci. Přesto i u nich se může objevit anizotropie, způsobená tím, že polykrystal je zpravidla během výroby deformován (válcován, protlačován) v jednom směru a zrna pak mají v tomto směru protáhlejší tvar – tzv. *texturu*. Potom i u polykrystalů pozorujeme anizotropii fyzikálních vlastností, závislou na směru textury.



Obr.3.11. Vznik polykrystalů (tuhnutím)

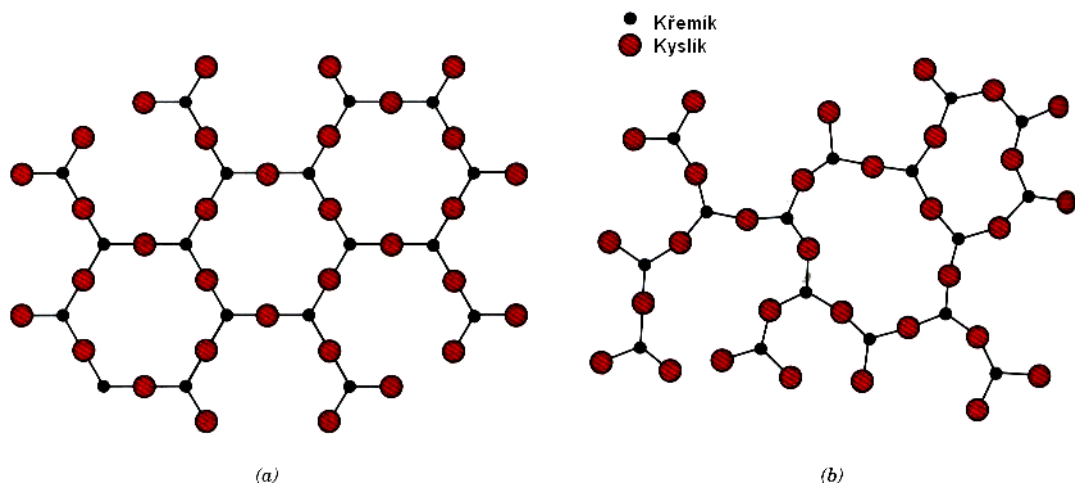




Obr.3.12. Polykrystalická struktura (ocel)

### Amorfni látky.

Kromě krystalických a polykrystalických látek se v přírodě vyskytují i *látky amorfni*, tj. takové, které nemají žádné významné uspořádání. Patří sem např. sklo, asfalt, vosk, apod., tj. látky, které svojí strukturou připomínají spíše kapaliny. Proto je někdy též nazýváme přechlazenými kapalinami (skutečně pozorujeme, že pomalu tečou – například asfalt a dokonce i sklo, i když velice pomalu). Jako příklad uvádíme na Obr. 3.13 a) a b) strukturu amorfniho a krystalického  $\text{SiO}_2$ .



Obr.3.13. Struktura krystalického a) a amorfniho  $\text{SiO}_2$

Krystalická struktura látek byla potvrzena a je stále zkoumána zejména pomocí difrakčních metod. Podrobněji je popíšeme ve zvláštní kapitole, neboť se jedná o velmi rozsáhlou a důležitou oblast experimentální fyziky.

## ? **3.5. Kontrolní otázky**

- 3.5.1. Definiujte pojem *elementární buňka*.
- 3.5.2. Popište rozdíl mezi elementární a složenou buňkou.
- 3.5.3. Zdůvodněte, proč krychlová bazálně centrovaná buňka nemůže být Bravaisovou buňkou.
- 3.5.4. Zdůvodněte, proč při výpočtu Millerových indexů rovin užíváme převrácené hodnoty úseků, vytknutých rovinou na jednotlivých osách (proč např. nepoužíváme přímo délky zmíněných úseků).
- 3.5.5. Určete koeficient zaplnění a koordinační číslo pro:
  - a) buňku kubickou prostou,
  - b) buňku kubickou plošně centrovanou,
  - c) buňku kubickou prostorově centrovanou,
  - d) buňku hexagonální s těsným uspořádáním.
- 3.5.6. Na základě obecných fyzikálních principů (minimum energie a maximum entropie) vysvětlete, proč kovy krystalizují převážně jako polykrystaly a ne jako monokrystaly, nebo látky amorfni.

