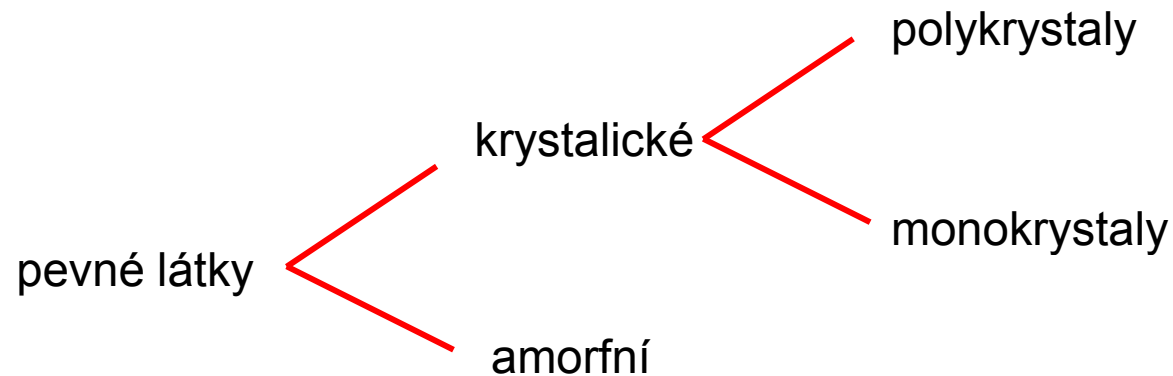


# **Struktura a vlastnosti látek**

## **Část 2, struktura pevných látek**

# Struktura pevných látek

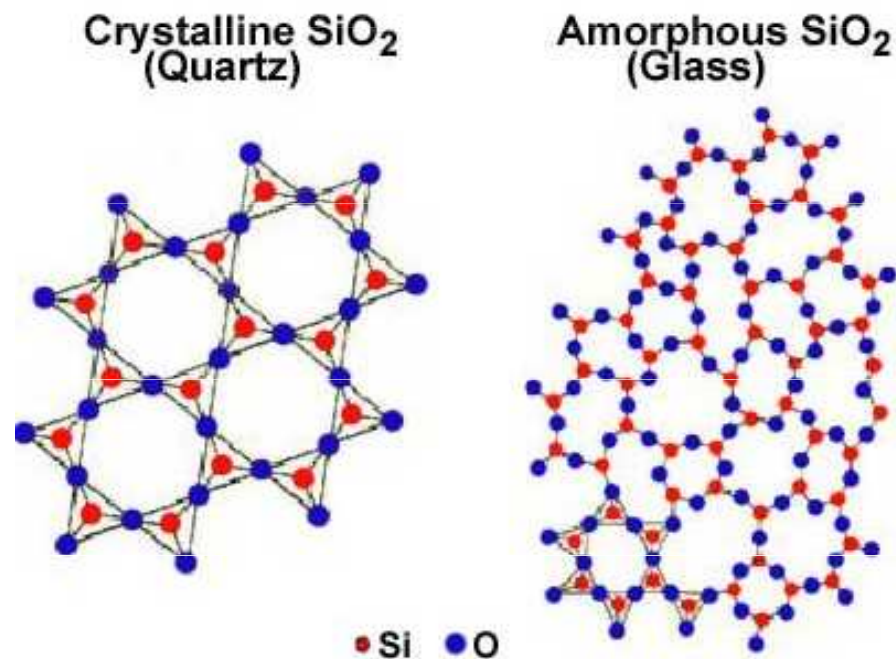


Dělení na krystalické a amorfní je zásadní a rozlišuje uspořádání atomů látky na mikroskopické škále.

Na druhé straně dělení mezi mono a polykrystaly se vztahuje ke konkrétnímu „kusu“ látky. Monokystalcký kus je pravidelně uspořádán v celém svém objemu, polykrystal se skládá s velkého počtu monokrystalických zrn, vůči sobě více čí méně náhodně orientovaných.

V krystalické látce jsou atomy uspořádány na dlouhou vzdálenost (ve srovnání s meziatomovou vzdáleností)

V amorfních látkách je uspořádání pouze na krátkou vzdálenost- nejbližší okolí atomu.



Krystalické látky jsou mnohem častější, umělými postupy lze připravit v amorfní formě i materiály, které za normálních okolností spontánně vždy krystalizují. Dosáhneme toho například extrémně rychlým chlazením nebo při depozici tenké vrstvy naprašováním za teploty mnohem nižší než je teplota tání materiálu.

[amorfní hliník](#)

O amorfních látkách někdy mluvíme jako o kapalinách s velmi vysokou viskozitou. Amorfní látky tečením mění tvar a mohou rekrystalizovat za vzniku stabilnější krystalické struktury.

Pozn. 1: tečení skla nemůže být příčinou toho, že velmi staré tabulky jsou v dolní části měřitelně tlustší než v horní části. Tento efekt je pravděpodobně spojen s výrobou. Aby nastal, musela by být dynamická viskozita skla řádu  $10^{-15}$  Pa.s. Ve skutečnosti je viskozita o 3 až 6 řádů větší.

Pozn 2.: Tečení skla je však reálný problém u čočkových dalekohledů velkých rozměrů. Spolu s jinými technickými důvody neumožňuje konstrukci dalekohledů s větším průměrem objektivu než cca 1m. Největší prakticky užívaný čočkový objektiv byl vyroben v roce 1897 pro Yerkesovu hvězdánu v Chicagu. Měl průměr 101,6 cm.

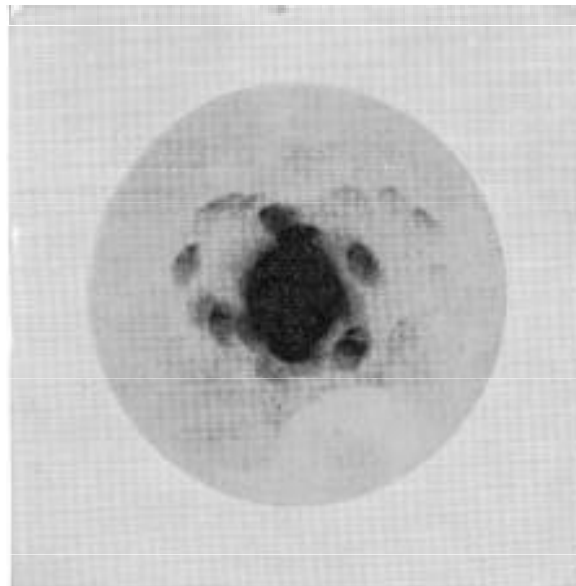
Tok asfaltu,  $\eta \approx 10^5$  Pa s (Univ. Queensland, kus asfaltu vložen do nálevky r. 1927)



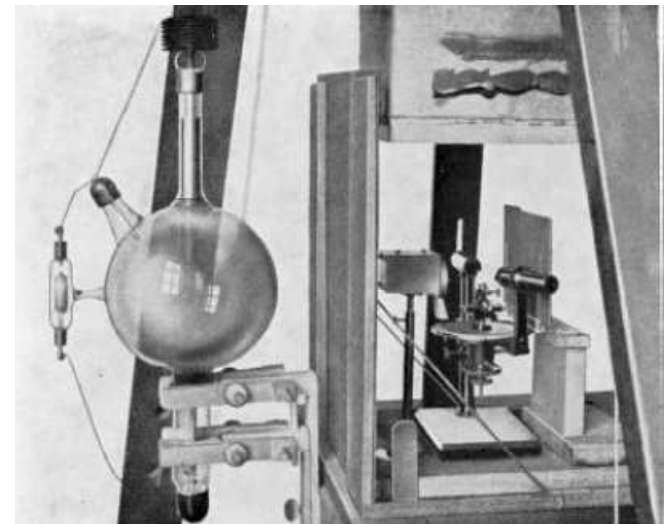
## Popis krystalického stavu látky

Slovo „krystal“ je starořeckého původu, „*krystallos*“ označuje kus ledu. Krystalografie zprvu vznikala jako tzv. „geometrická krystalografie“, která si všímala symetrie vnějších tvarů krystalů. První zmínky najdeme už ve starověku (Gaius Plinius Starší). Již Kepler v roce 1611 uvažoval o možné příčině symetrie vnějších tvarů krystalů v pravidelném uspořádání v mikroskopickém měřítku – nejtěsnější uspořádání tuhých koulí.

První přímý experimentální důkaz pravidelného uspořádání atomů v krystalech přinesl experiment, který na návrh Maxe von Laueho provedli v roce 1912 jeho studenti Walter Friedrich a Paul Knipping.



první difrakční snímek

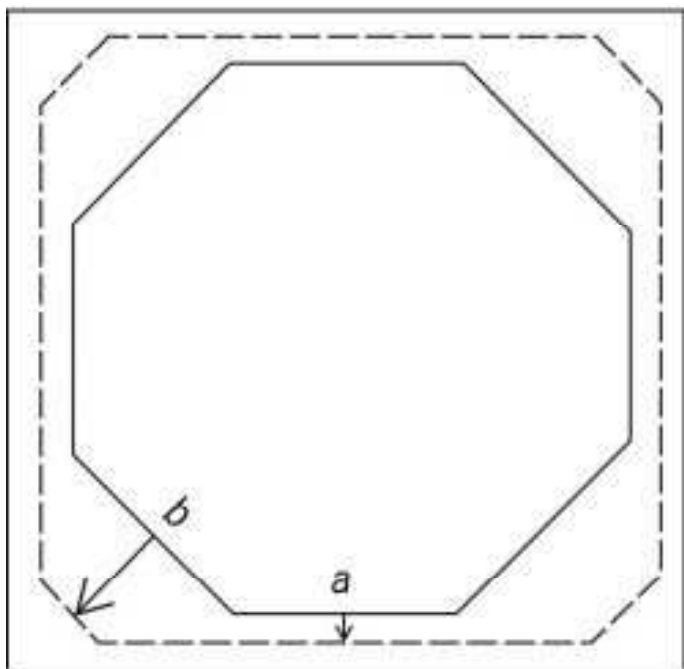


experimentální zařízení

## Růst krystalů

Pravidelný makroskopický tvar některých krystalů je tedy způsoben symetrií uspořádání atomů. Jak je to možné?

Krystal je anizotropní materiál a má v různých krystalografických směrech různou rychlost růstu. Je to důsledek skutečnosti, že nový atom povrchovou difúzí hledá místo, ve kterém je vazební energie největší.



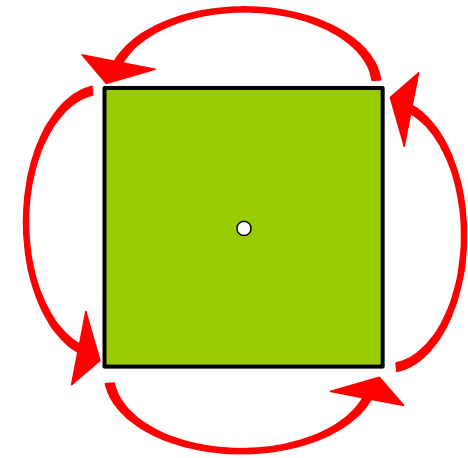
Např. na obrázku: je-li ve směru (a) pomalejší růst, než ve směru (b), doplní se tvar krystalu na pravoúhlý.

Bravaisův zákon: Makroskopické plochy krystalu jsou rovnoběžné s atomovými rovinami s největší hustotou atomů.

# Symetrie krystalů

**Operace symetrie.** – je operace, po jejímž provedení je objekt nerozlišitelný od původního objektu

např. otočení čtverce o  $90^\circ$  kolem osy kolmé na rovinu čtverce procházející jeho středem je operací symetrie.



**Pro operace symetrie platí:**

1) Provedeme-li po sobě dvě operace symetrie, dostaneme zase operaci symetrie – množina operací symetrie daného objektu je uzavřená.

$$a \in M, b \in M, c = a \times b \Rightarrow c \in M$$

2) Platí asociativní zákon.

$$a \times (b \times c) = (a \times b) \times c$$

3) Ke každé operaci symetrie existuje operace inverzní (zpětná).

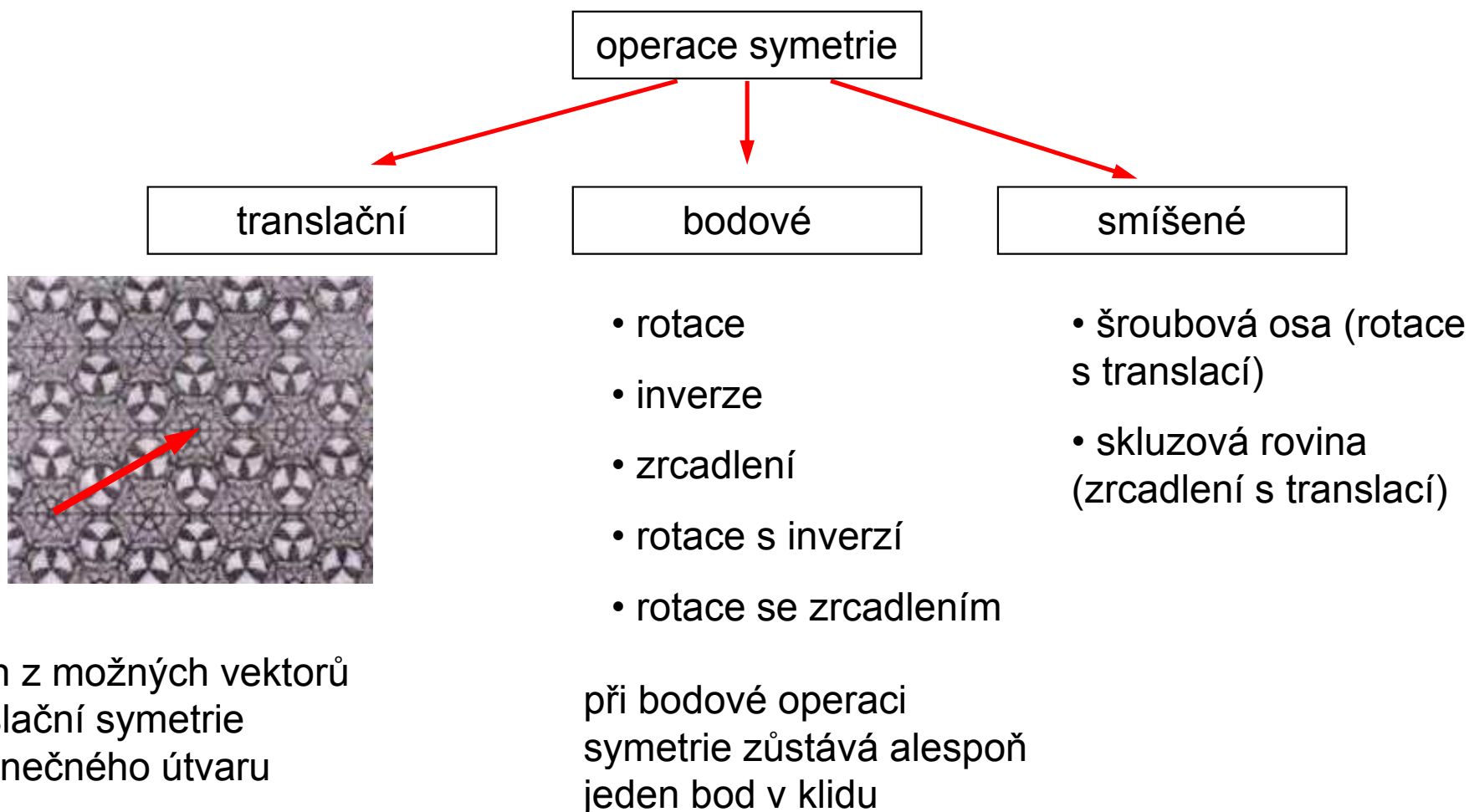
$$a \in M \Rightarrow a^{-1} \in M$$

4) Existuje jednotkový prvek.

$$a \times a^{-1} = e$$

Operace symetrie tvoří grupu, které říkáme **grupa symetrie**

operace symetrie dělíme takto:





## Prvek symetrie

Prvek symetrie je geometrický prvek (bod, přímka, rovina), vůči němuž provádíme příslušnou operaci symetrie. Samotný prvek je invariantní vůči operaci symetrie.

Prvek symetrie	Operace symetrie
Střed symetrie $i$	Inverze $I$
Rovina symetrie $m$	Zrcadlení $M(o_1, o_2)$
Osy rotace $n$	Rotace $R(\alpha, o)$
Inverzní osy $\bar{n}$	Rotace s inverzí $R_i(\alpha, o)$
Zrcadlové osy $\tilde{n}$	Rotace se zrcadlením $R_m(\alpha, o)$
Šroubové osy $n_j \quad (j=1,2,\dots,n-1)$	Rotace s translací $S(\alpha, o, t)$
Sklužné roviny $g$	Zrcadlení s translací $G(o_1, o_2, t)$



zrcadlení – plná čára

sklužná rovina - čárkovaná

Značení os rotace:  $C_2, C_3, C_4, C_6,$

## Prostorová mřížka

Prostorová mřížka je geometrický útvar: množina bodů v prostoru s jistou translační symetrií.

Prostorovou mřížku vygenerujeme pomocí trojice nekoplanárních vektorů  $\vec{a}_p, \vec{b}_p, \vec{c}_p$

tzv. **základních translačních vektorů**

prostorová mřížka je pak množina všech koncových bodů vektorů:

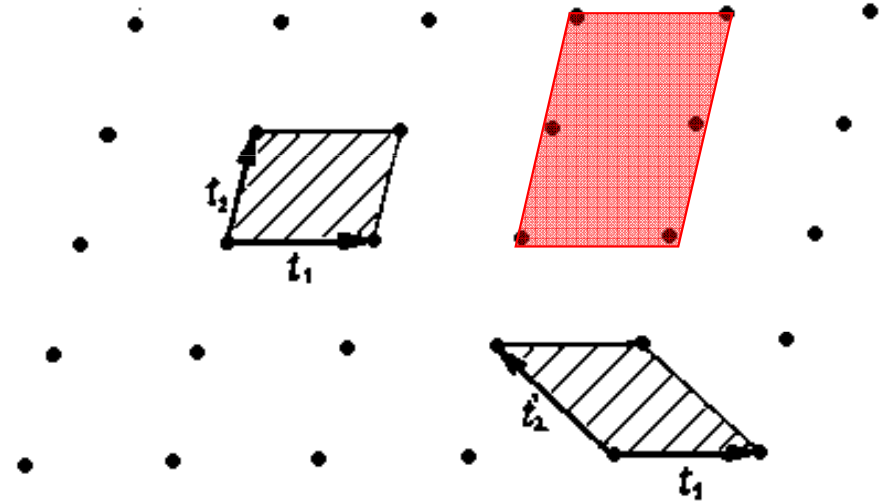
$$\vec{T}_m = u\vec{a}_p + v\vec{b}_p + w\vec{c}_p$$

kde  $u, v, w$  jsou celá čísla.

Rovnoběžnostěn (v rovině rovnoběžník) vytvořený ze základních translačních vektorů tvoří tzv. **primitivní buňku**, základní stavební kostku, ze které lze vytvořit celou prostorovou mřížku.

## Primitivní buňka:

- není určena jednoznačně
- obsahuje vždy jeden mřížový (uzlový) bod
- má vždy stejnou plochu



**toto není primitivní buňka**

- má dvojnásobnou plochu
- obsahuje dva uzlové body

Primitivní buňka je nejmenší možný objekt, jehož posouváním a replikací vytvoříme celou prostorovou mřížku.

Prostorová mřížka, generovaná jako translačně symetrický útvar, má obecně i bodovou symetrii. Pro vystižení této vlastnosti se pro popis prostorové mřížky namísto primitivní buňky zavádí tzv. **elementární buňka**, která má následující vlastnosti:

- má bodovou grupu symetrie prostorové mřížky,
- obsahuje maximální počet pravých úhlů a stran stejné délky,
- má minimální objem.

Takto definovaná elementární buňka je již určena jednoznačně.

Elementární buňka je objekt, jehož opakováním opět vytvoříme celou prostorovou mřížku. Její vnější tvar a rozložení uzlových bodů však odráží bodovou symetrii mřížky. Může obsahovat jeden i více uzlových bodů.

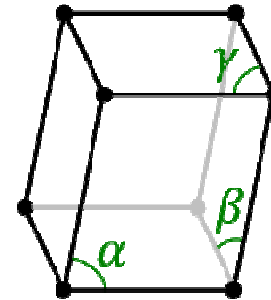
Při libovolné volbě základních translačních vektorů prostorové mřížky vznikne struktura, jež lze dle vnějšího tvaru elementární buňky zařadit do jedné ze sedmi **krystalografických tříd**, tzv. **syngonií**.

Jestliže si vedle vnějšího tvaru všimáme i rozložení uzlových bodů v rámci elementární buňky, dostáváme celkem 14 **translačních typů**, tzv. **Bravaisových mřížek**.

triklinická (trojklonná)

prostý

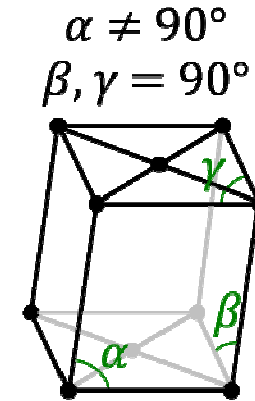
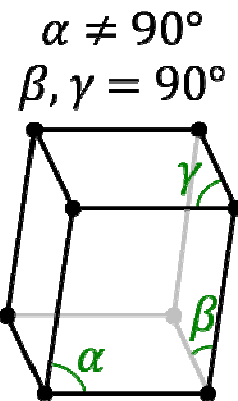
$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$



monoklinická (jednoklonná)

prostý

s centrovanými základnami



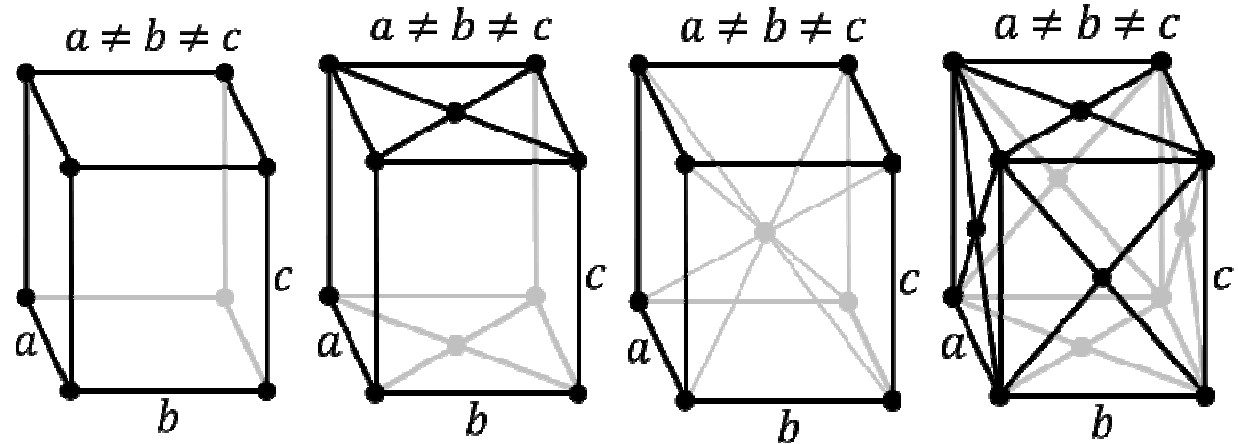
rombická (kosočtverečná)

prostý

s centrovanými základnami

prostorově centrováný

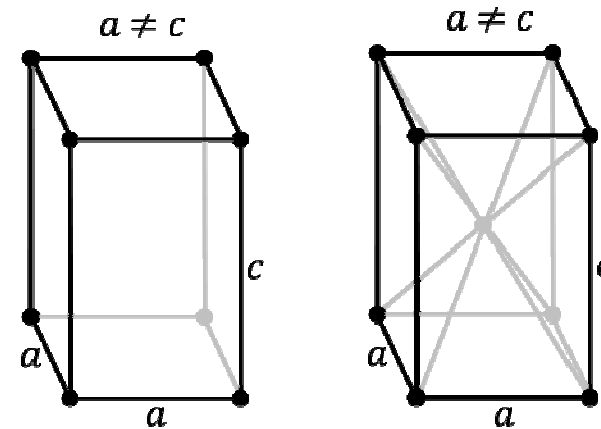
plošně centrováný



tetragonální (čtvercová)

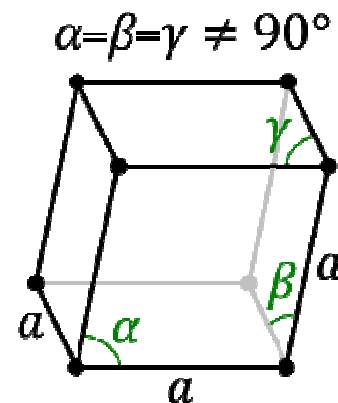
prostý

prostorově centrováný

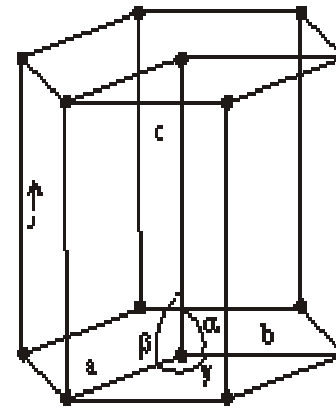


romboedrická, trigonální  
(klencová)

prostý



hexagonální (šesterečná)  
prostý



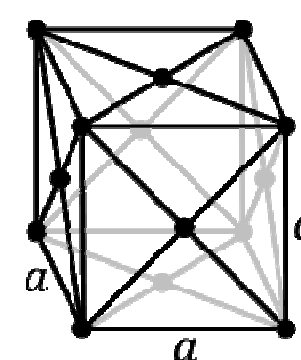
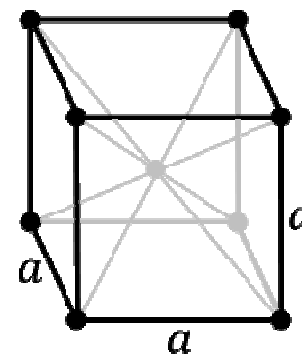
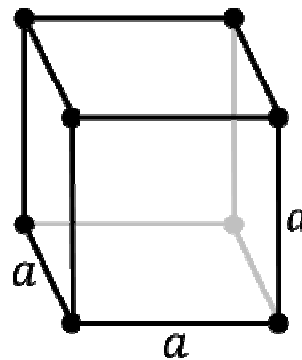
Hexagonal

kubická (krychlová)

prostý

prostorově centrovaný

plošně centrovaný



## Úkoly:

1) Proč neexistuje tetragonální plošně centrovaná?

**Odpověď:** Byla by tetragonální prostorově centrovaná s menším objemem.

2) Proč neexistuje kubická s centrovanými základnami?

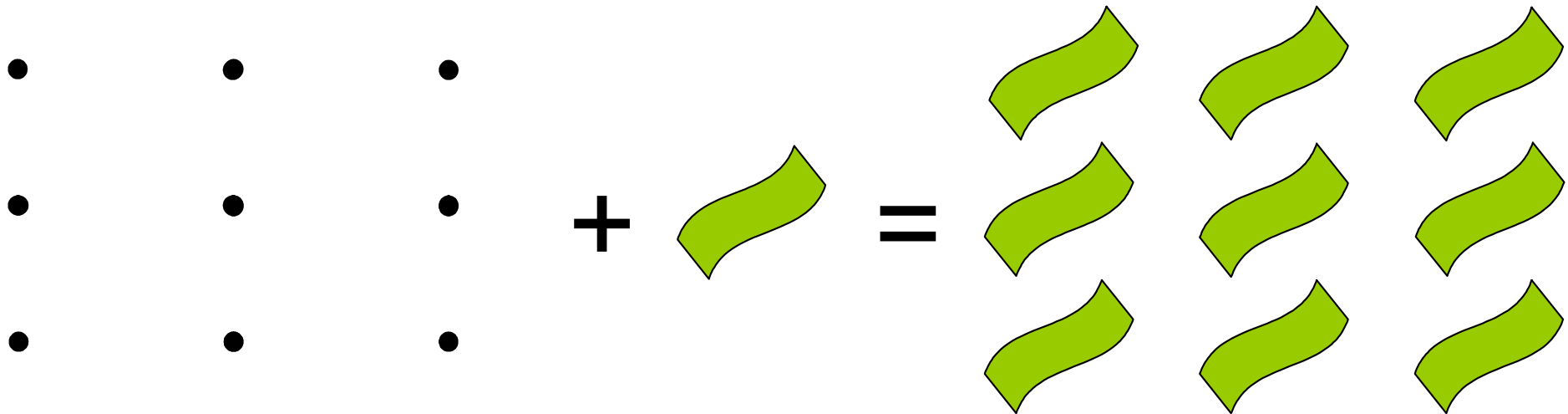
**Odpověď:** Nemá bodovou symetrii kubické syngonie. Ve skutečnosti je tetragonální prostá.



# Krystalová mřížka

Prostorová mřížka je čistě geometrický útvar – množina bodů v prostoru s translační a bodovou symetrií.

Krystalovou mřížku – krystal – získáme tak, že do každého uzlového bodu mřížky umístíme tzv. hmotnou bázi.



# Příklady krystalových struktur

## Struktura NaCl

Bravaisova mřížka kubická, plošně centrovaná

Hmotná báze dvouatomová,

Na=[[000]], Cl=[[ $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ]]

Látky krystalizující v této struktuře:

velmi rozšířená struktura (výhodné pro iontovou vazbu)

**oxidy** (MgO, FeO, BaO, TiO, CoO, NiO, CdO),

**sulfidy** (SrS, PbS, MgS, MnS),

**selenidy** (MnSe, PbSe, BaSe),

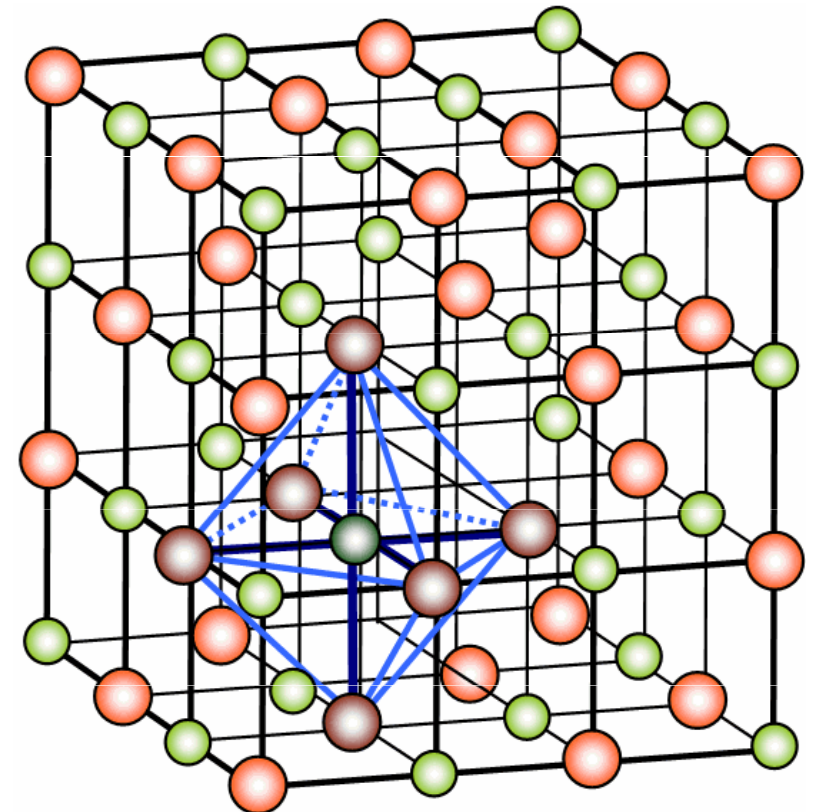
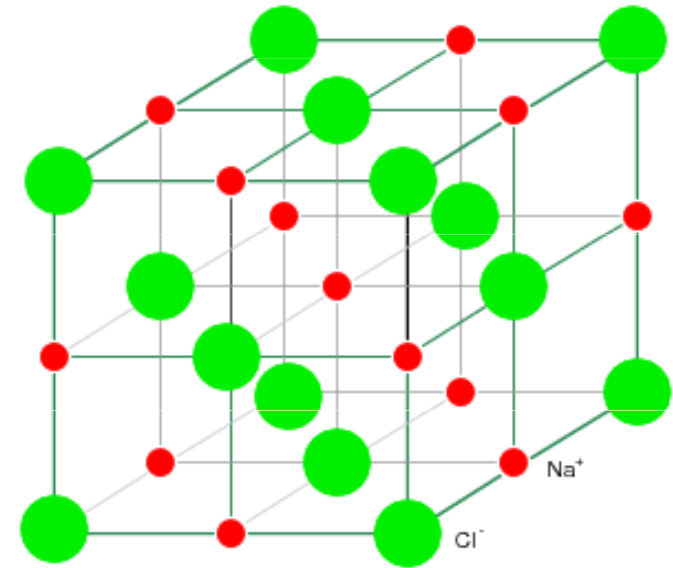
**telluridy** (SnTe, PbTe),

**boridy** (ZrB, PuB, HfB),

**nitridy** (ZrN, LaN),

**karbidy** (TiC, ZrC),

dále AgF, AgCl, AgBr, LiHg, MgSr, GaP.



## Struktura CsCl

Bravaisova mřížka kubická, prostá

Hmotná báze dvouatomová,

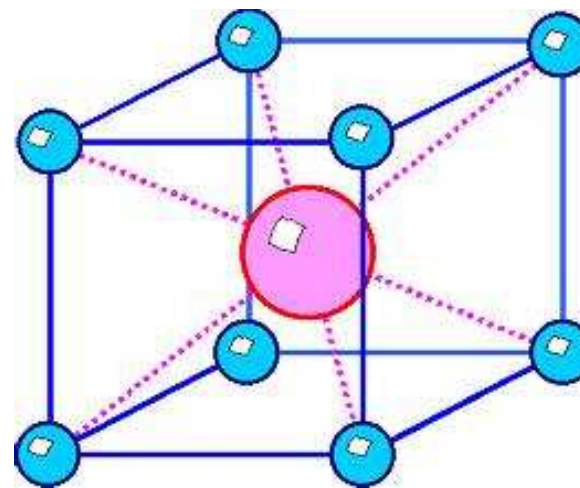
Cs=[[000]], Cl=[[ $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ]]

Látky krystalizující v této struktuře:

výhodná pro iontovou vazbu

**halogenidy** rubidné, cesné a thalné,

dále AgCd, AgMg, AgZn I Bi, CuZn, AlNi, TlSb, CrAl, CoAl, CeMg, HgPr, .



## Struktura diamantu

Bravaisova mřížka kubická, plošně centrovaná

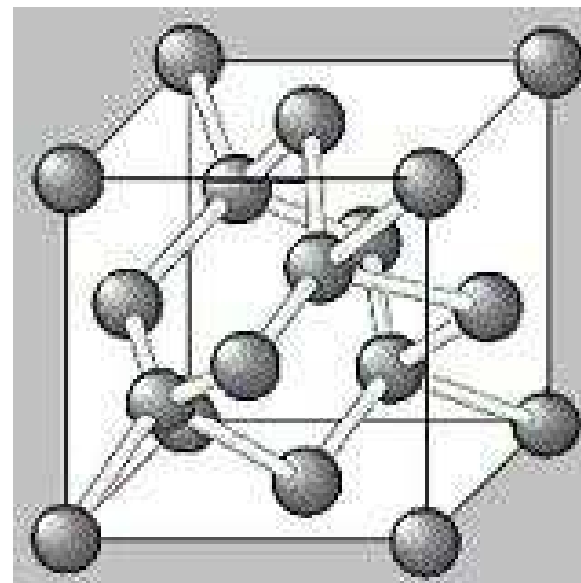
Hmotná báze dvouatomová,

$C = [000]$ ,  $C = [\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$

Látky krystalizující v této struktuře:

výhodná pro kovalentní vazbu

C, Si, Ge,



## Struktura ZnS (sfalerit)

Bravaisova mřížka kubická, plošně centrovaná

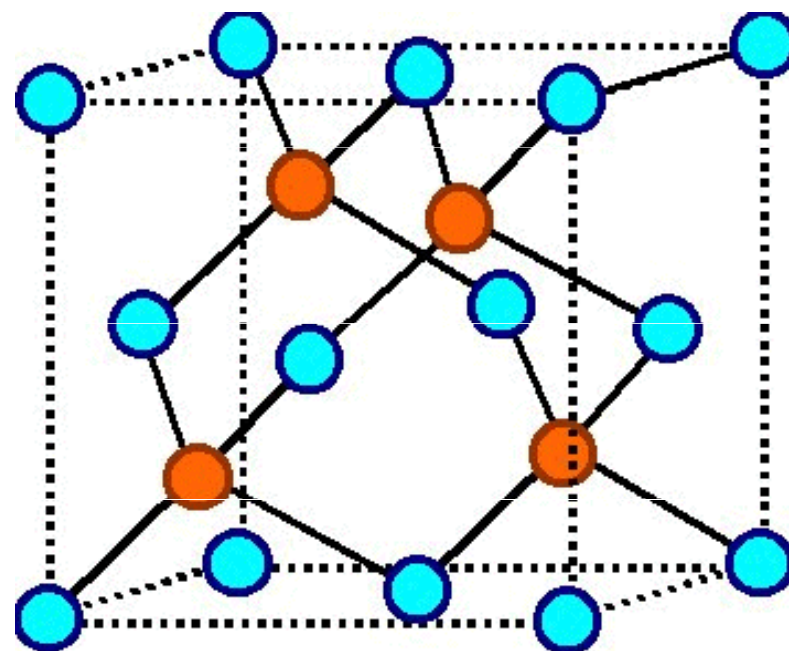
Hmotná báze dvouatomová,

Zn=[[000]], S=[[ $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ]]

Látky krystalizující v této struktuře:

častá pro struktury bez výrazné iontové vazby

ZnO, MnS, ZnS, CdS, HgS, MnSe, ZnSe,  
CdSe, HgSe, GaAs, AlAs, GaSb, AlSb

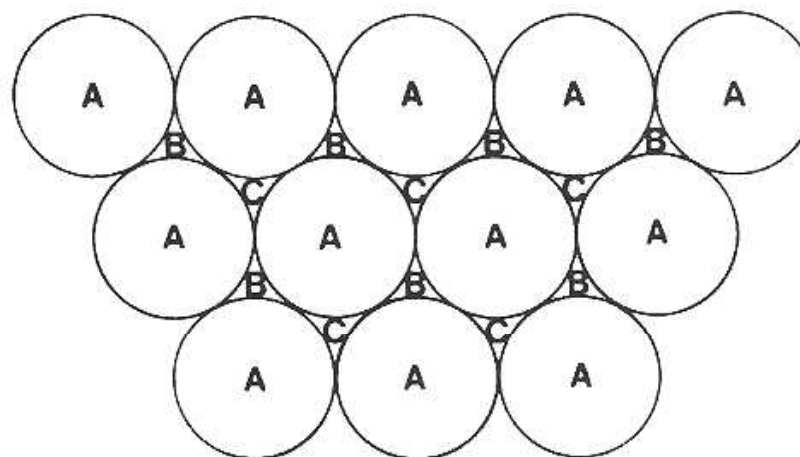


## Struktury s nejtěsnějším uspořádáním

stejně velkými tuhými koulemi lze nejtěsněji vyplnit prostor dvěma způsoby:

V jedné rovině vždy skládáme koule co nejtěsněji k sobě ve struktuře šestiúhelníku.

Druhou rovinu B umístíme nad první do prohlubní v první vrstvě A.



Ve třetí vrstvě se můžeme buď vrátit k pozicím A, a nebo zaplnit prohlubně druhého typu C.

Nejtěsnější struktura je tedy vytvářena vrstvami hexagonálních rovin v periodické posloupnosti ABABAB (hexagonální prostá s nejtěsnějším uspořádáním) a nebo v posloupnosti ABCABC (kubická plošně centrovaná).

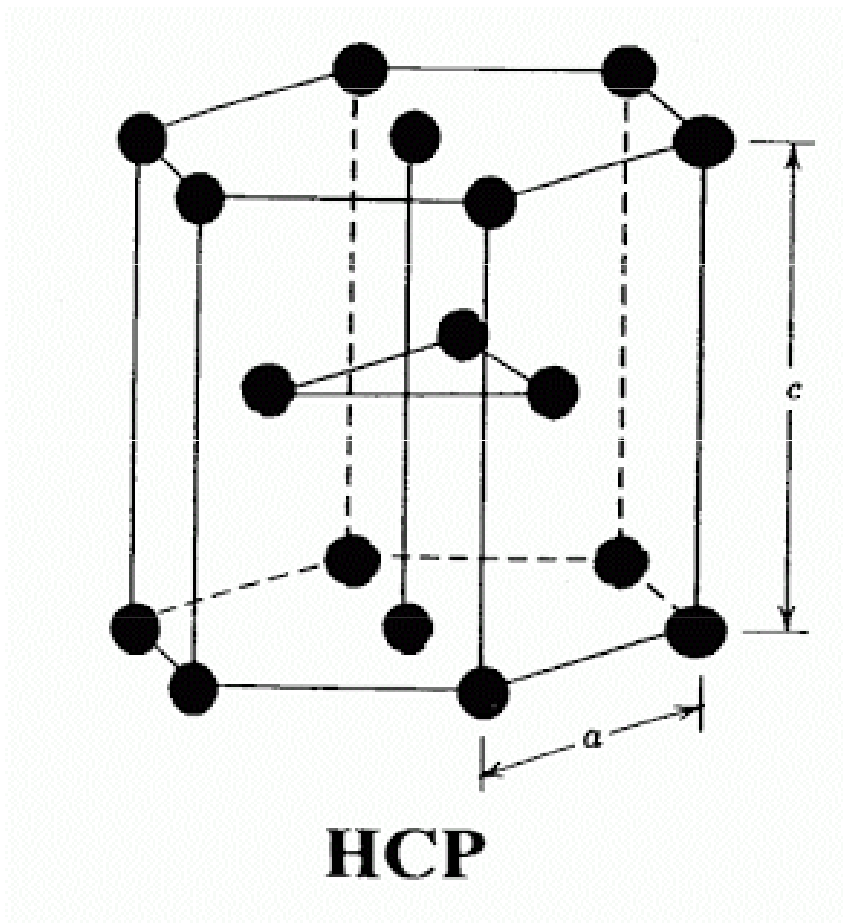
V nejtěsněji uspořádaných strukturách krystalizuje naprostá většina kovů

## Struktura HCP (hexagonal close packed)

Bravaisova mřížka šesterečná, prostá

Hmotná báze dvouatomová,  
 $A=[000]$ ,  $B=[1/3, 2/3, 1/2]$

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$$



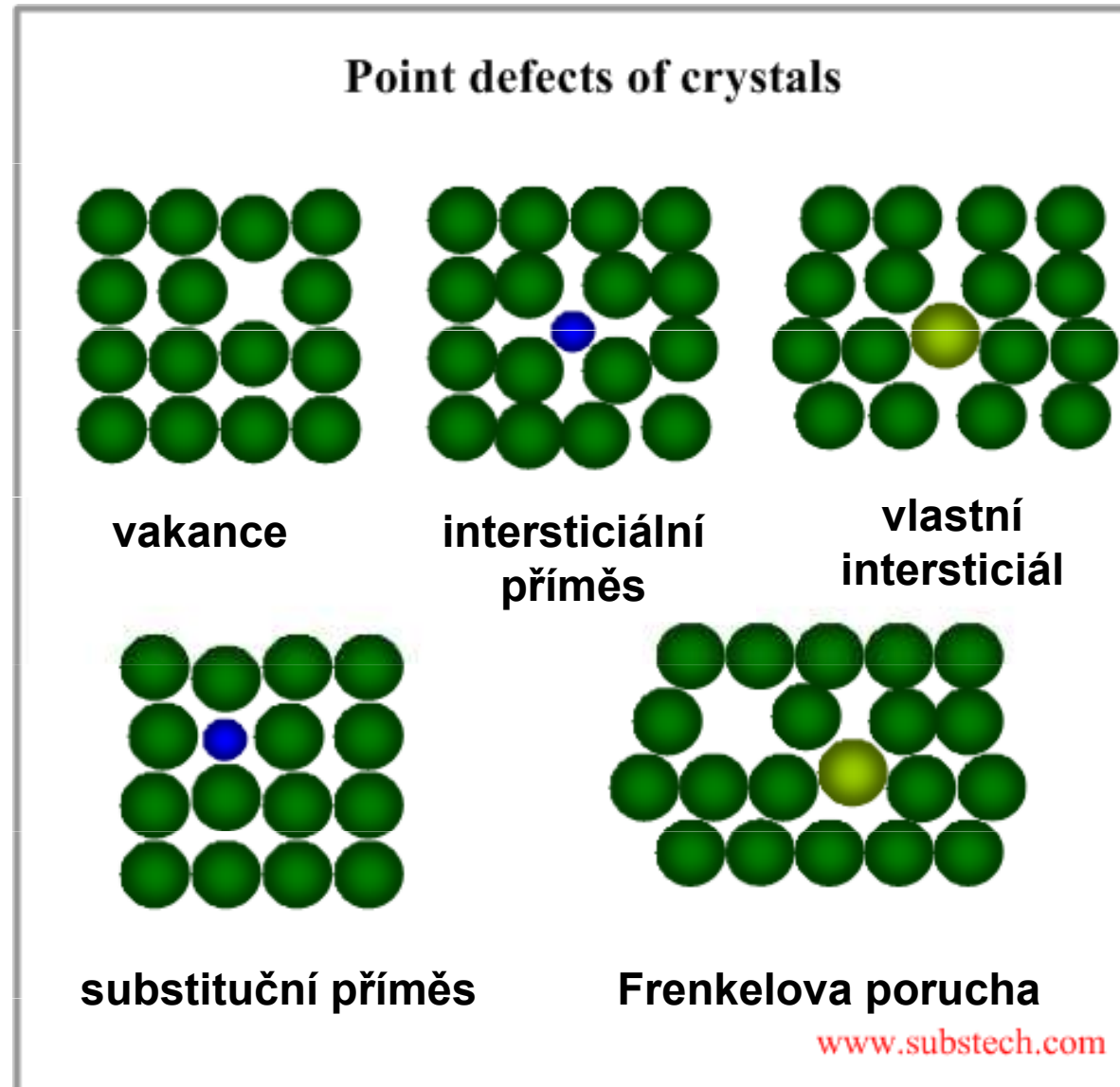
# Defekty krystalové mřížky

Bodové defekty – 0 dimenzionální

Bodové defekty zasahují jeden uzlový bod, s jejich přítomností je však spojena i elastická deformace okolní mřížky.

Bodové defekty existují v krystalu vždy, vznikají při růstu krystalu a za dané teploty je jistá rovnovážná koncentrace intersticiálů a vakancí.

Pokud tedy např. mluvíme o dokonalém monokrystalu křemíku, ignorujeme tak nevyhnutelnou přítomnost bodových defektů.





# Čarové defekty – 1 dimenzionální

## dislokace

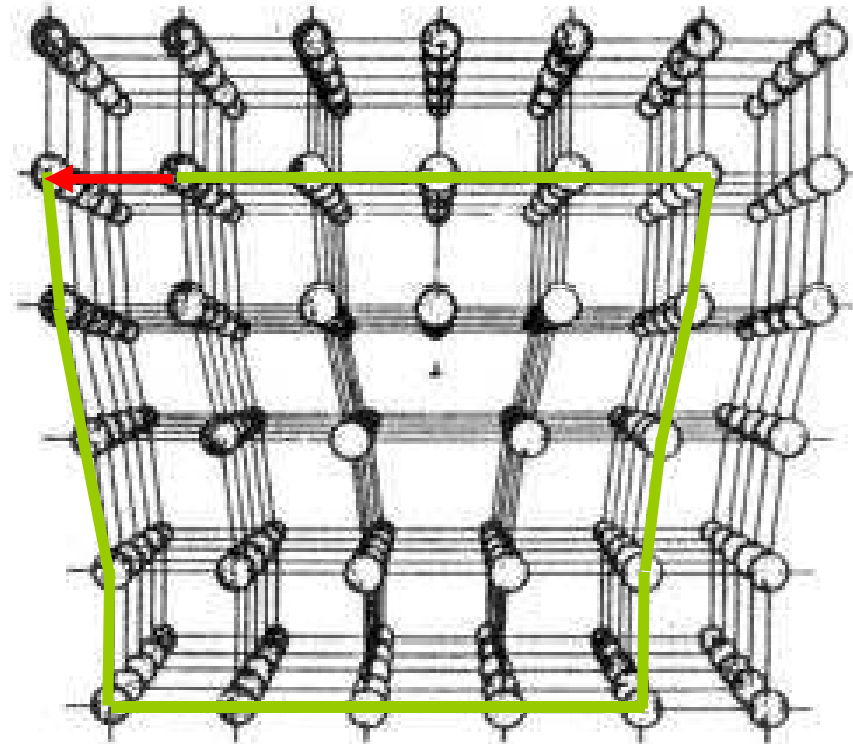
### Burgesova smyčka

Kráčíme po uzlových bodech o stejný počet kroků doprava, dolů, doleva a nahoru.

Pokud se nevrátíme do výchozího bodu, uvnitř Burgersovy smyčky je alespoň jedna dislokace.

Je-li uvnitř smyčky právě jedna dislokace, je spojnice výchozího a konečného bodu tzv.

**Burgersův vektor** dané dislokace.



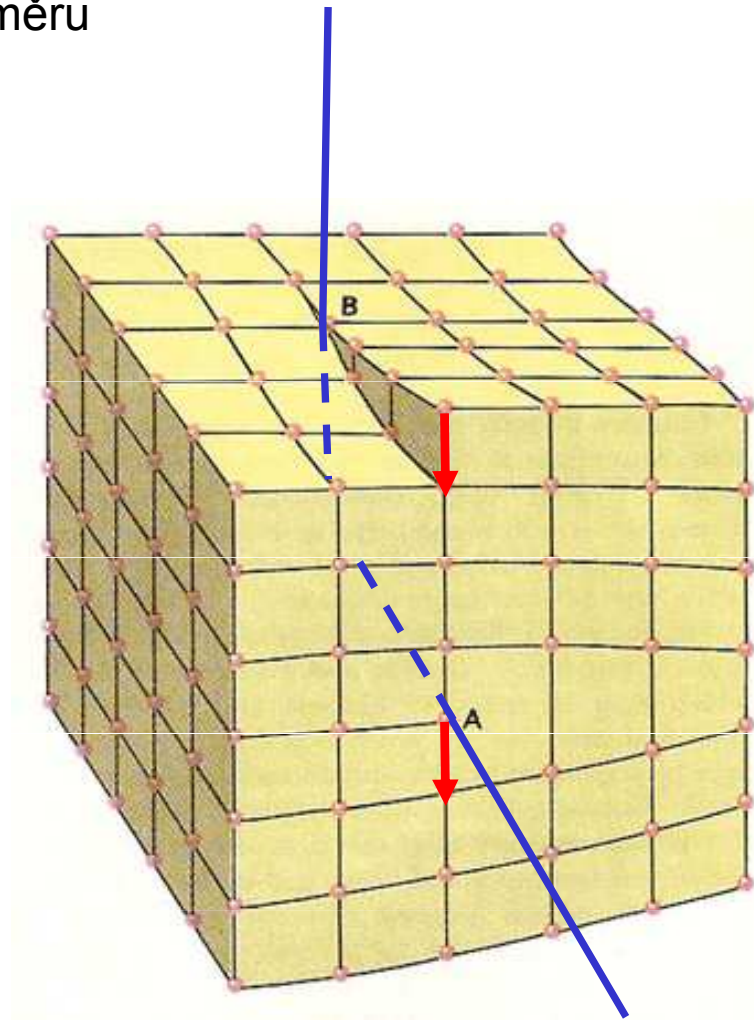
Burgersův vektor určuje směr maximální deformace krystalu s dislokací.

Podle vzájemné orientace Burgersova vektoru a směru dislokační čáry dělíme dislokace na:

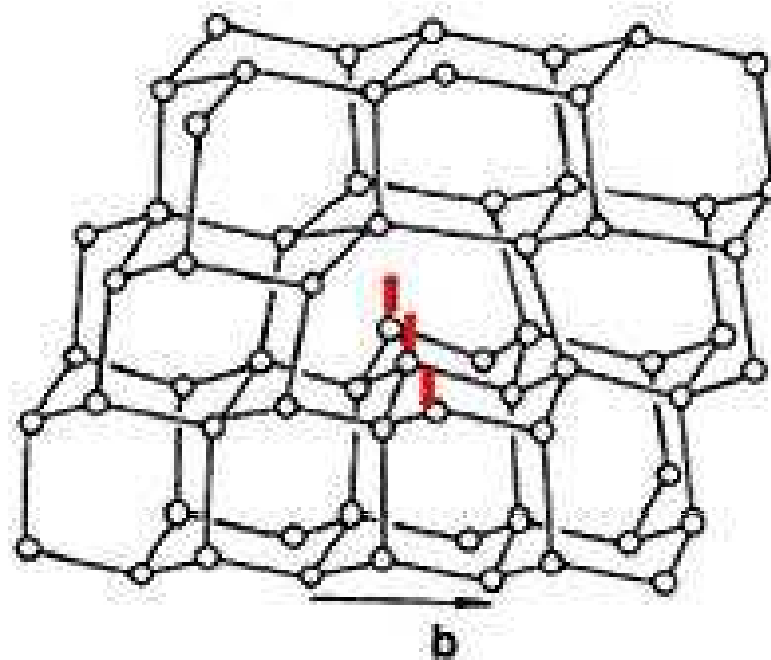
A) **hranové** – **Burgersův vektor** je kolmý na **dislokační čáru**. (Dislokace A na obrázku)

B) **šroubové** – **Burgersův vektor** je rovnoběžný s **dislokační čarou**. (Dislokace B na obrázku)

C) **smíšené** – **Burgersův vektor** svírá se směrem **dislokační čáry** obecný úhel.



Smíšená tzv.  $60^\circ$  dislokace v krystalové mřížce křemíku (diamantová struktura).



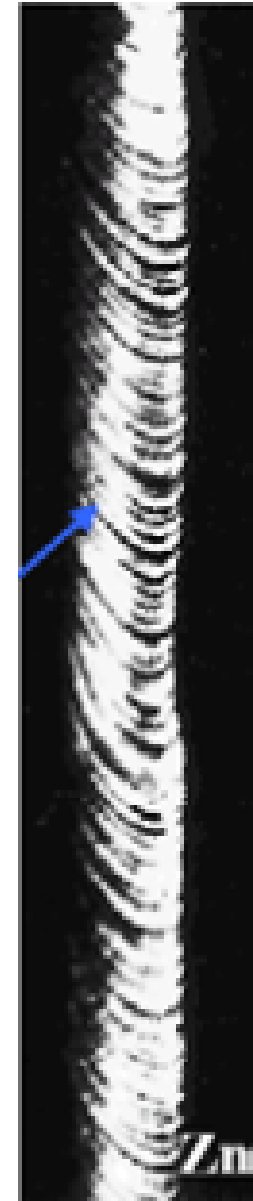
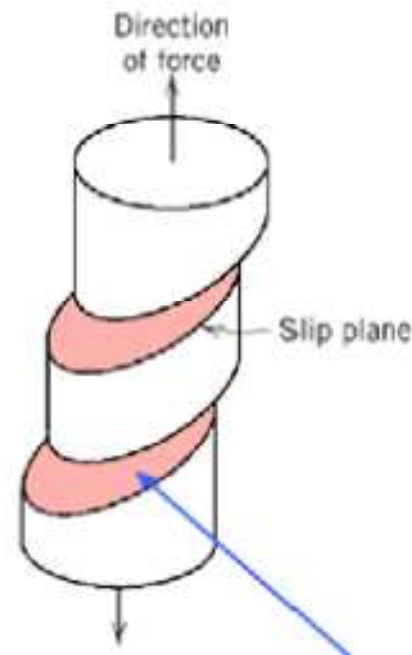
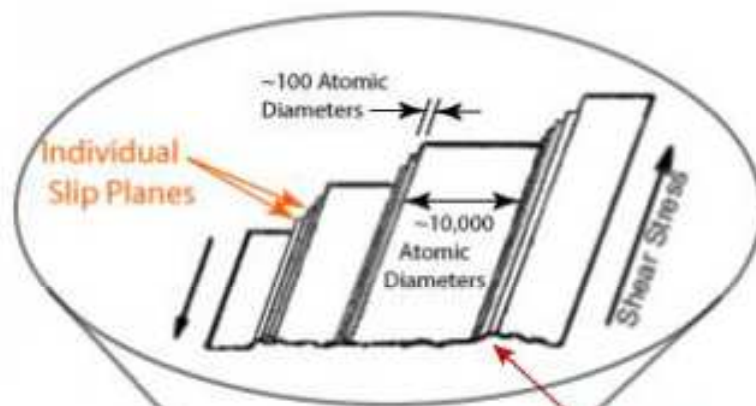
## Dislokace a plastická deformace

Vznik dislokací a jejich pohyb, tzv. skluz, je hlavním mechanismem, kterým se realizuje plastická deformace.

Experiment ukazuje, že při plastické deformaci:

- monokrystal zůstává po celou dobu deformace monokrystalem,
- na povrchu deformovaného vzorku se objevují malé schodky.

Oba pozorované efekty lze vysvětlit tak, že vlivem pnutí atomové roviny naráz po sobě sklouznou. Na povrchu vznikne monoatomární schodek, makroskopické stupně jsou pak tvořeny shlukem těchto schodků.



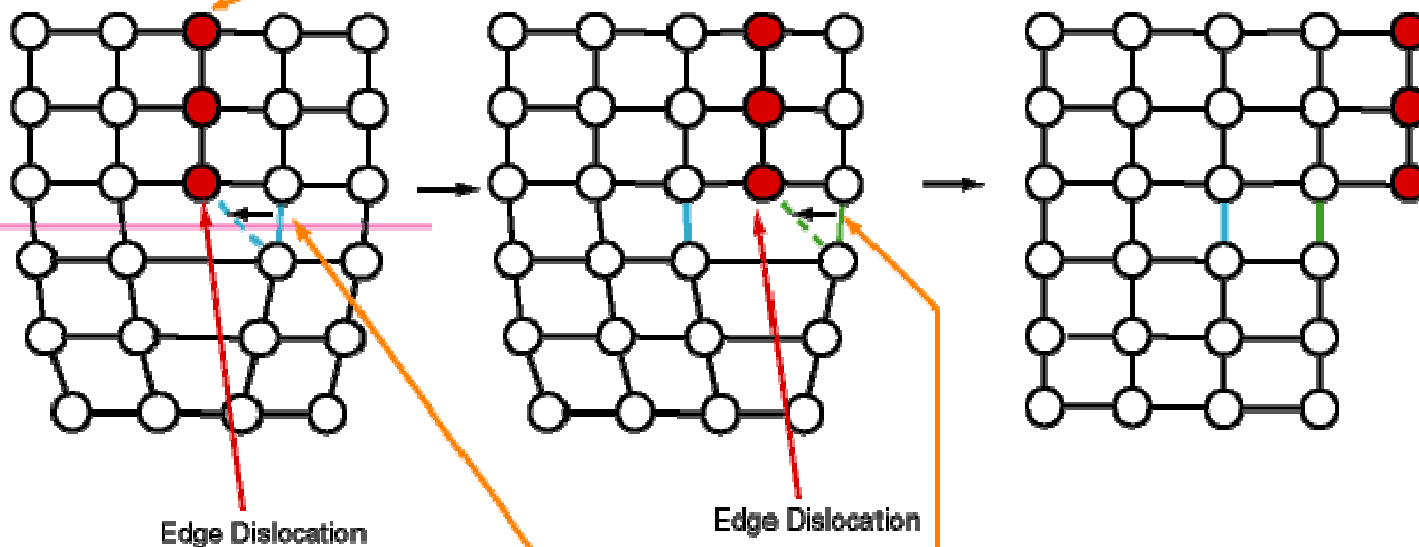
Orientační odhad meze skluzu (napětí, při kterém začíná plastická deformace), je však o dva až tři řády větší, než skutečné experimentální hodnoty.

Ve skutečnosti nedochází ke skluzu dvou rovin naráz v celé ploše, ale postupně šířícím se dislokačním skluzem podél skluzové roviny.

### The movement of edge dislocation through the crystal

Extra plane of atoms in crystal

Force



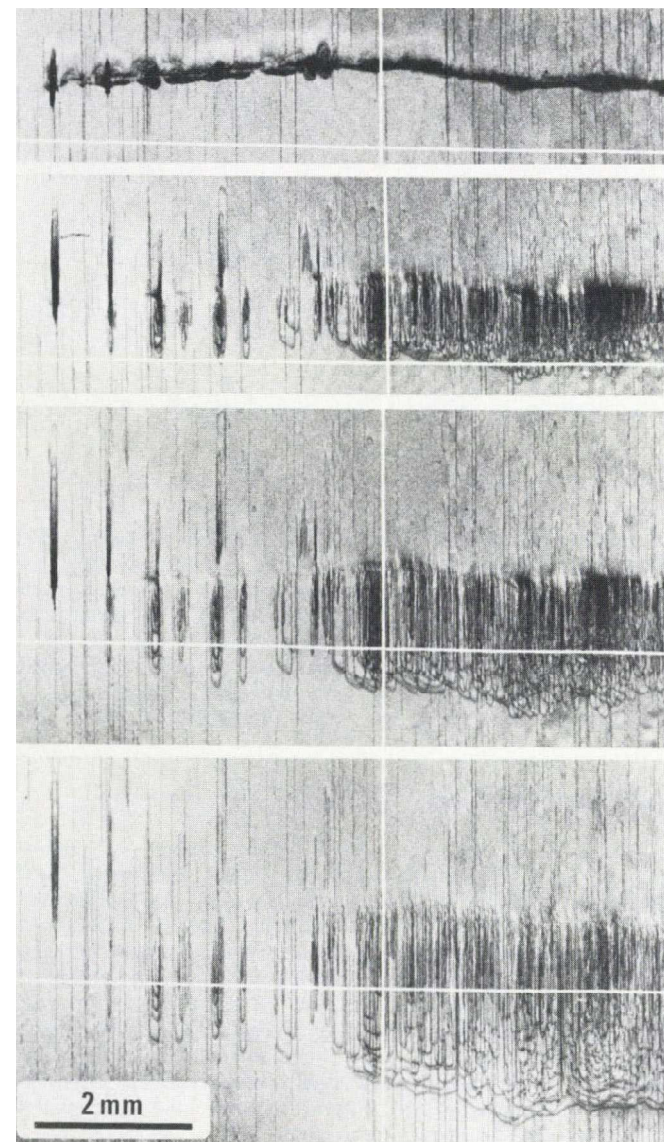
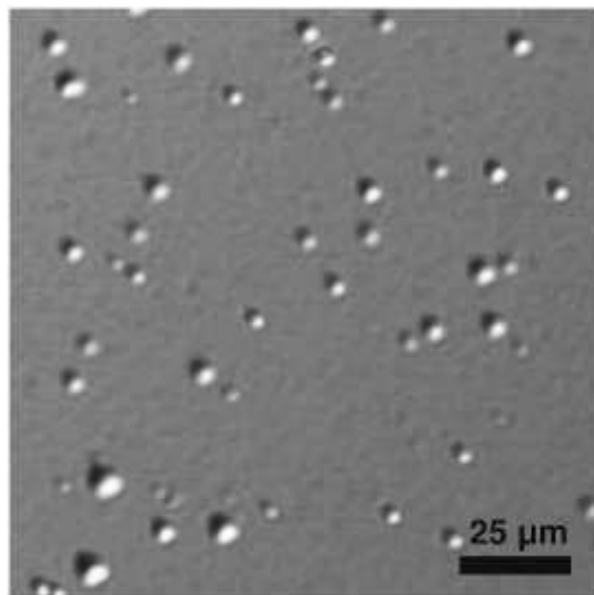
Edge Dislocation

Edge Dislocation

This row of bonds will break and reattach itself to a different row of atoms. It is much easier for only one row of bonds to break and reform than for an entire plane of bonds (i.e. the bonds intersecting the pink line) to do so.

Výsledek je shodný, po celou dobu monokrystal zůstává monokrystalem (nikoli však dokonalým, obsahuje mnoho defektů – dislokací) a na povrchu se objevují malé stupně.

Mechanismus dislokačního skluzu při plastické deformaci byl experimentálně potvrzen, například sledováním pohybu dislokací rtg difrakcí „in situ“ nebo selektivním chemickým leptáním povrchu krystalu před a po deformaci.

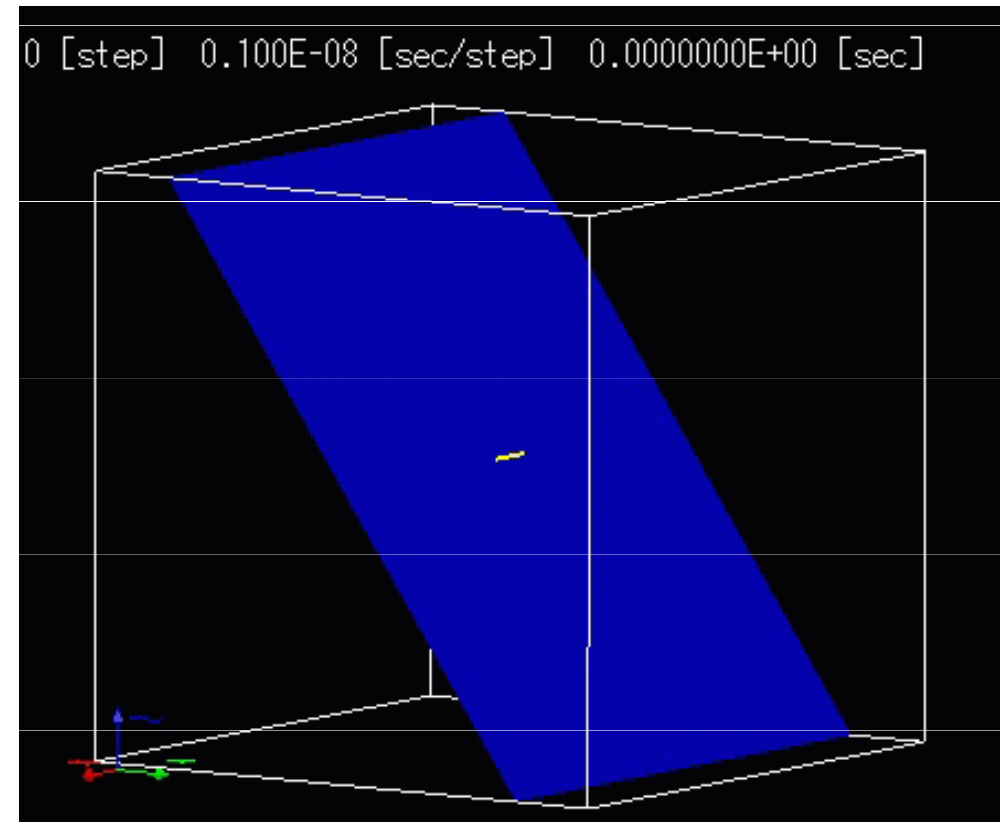
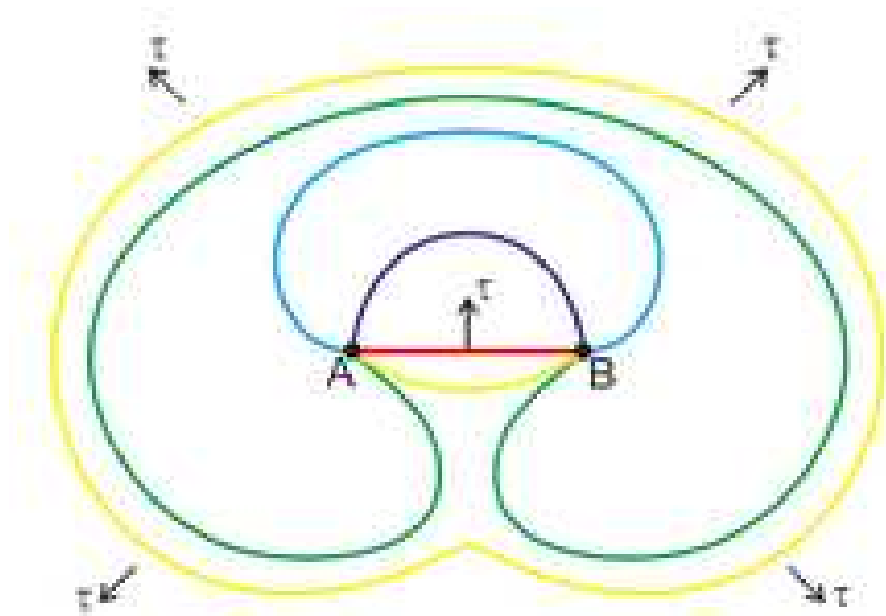


Skluz dislokací z povrchového škrábance při vnějším pnutí. Rtg. topografie ledového krystalu.

C. SHEARWOOD and R.W. WHITWORTH: Journal of Glaciology, Vol. 35, No. 120, 1989

## Frankův Readův zdroj

Plastická deformace vyžaduje existenci mechanismu, kterým se mohou dislokace v krystalu množit. Jedním z možných mechanismů, který se uplatňuje zejména v kovech je tzv. **Frankův Readův zdroj**.





Odolnost materiálu vůči plastické deformaci je dána pohyblivostí dislokací. K elementárnímu dislokačnímu skluzu je potřebná tepelná aktivace, a proto tvárnost materiálů roste s teplotou.

Za nízkých teplot jsou některých materiálů dislokace zcela nepohyblivé a mechanické namáhání pak vede ke křehkému lomu. Například křemík je za pokojové teploty křehký, až při teplotě cca 600°C začínají být dislokace pohyblivé a křemík je možné plasticky deformovat.

Umělé snížení pohyblivosti vede ke zvýšení odolnosti materiálu proti plastické deformaci. Pohyblivost sníží překážky, které dislokačnímu skluzu brání. Například precipitáty jiné fáze (viz dále), či velké množství samotných dislokací bránící navzájem jejich pohybu.

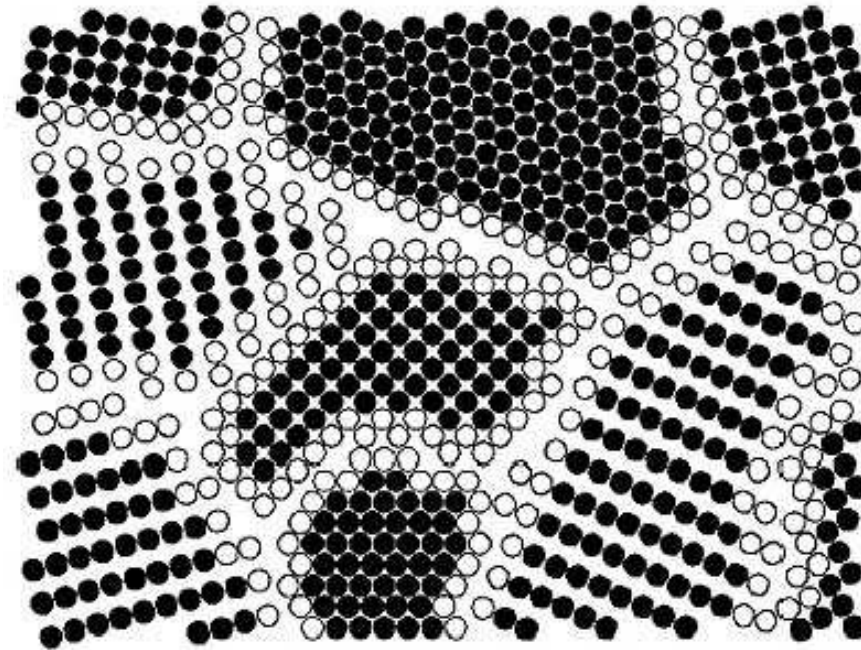
Tak lze vysvětlit modifikace mechanických vlastností železa vlivem příměsí například uhlíku. Uhlík vytváří karbidové precipitáty, které brání pohybu dislokací a zvyšují mez skluzu materiálu, vzniká tak ocel.

Vysoké množství dislokací můžeme do materiálu vpravit předchozí plastickou deformací. Výkovek má vždy lepší mechanické vlastnosti než odlitek.



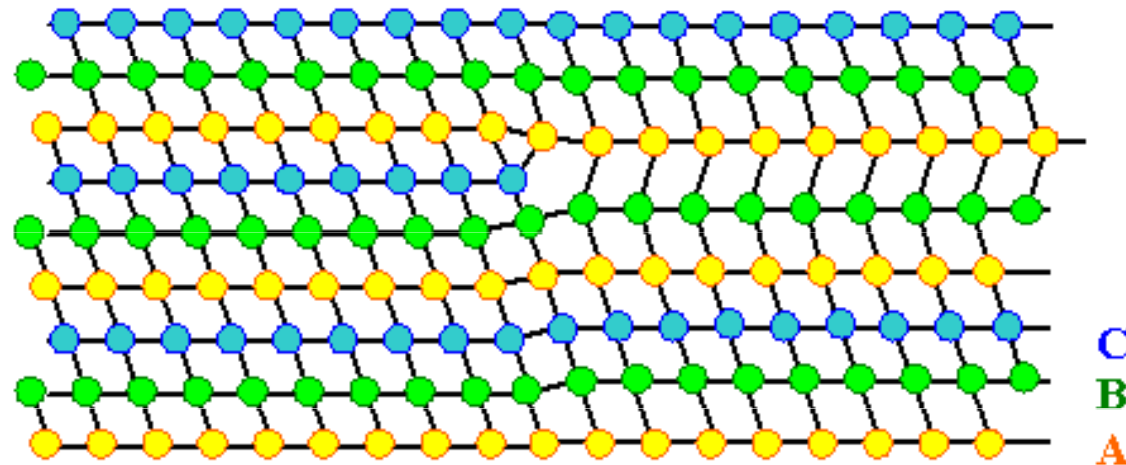
# Plošné defekty – 2 dimenzionální

**hranice zrn**



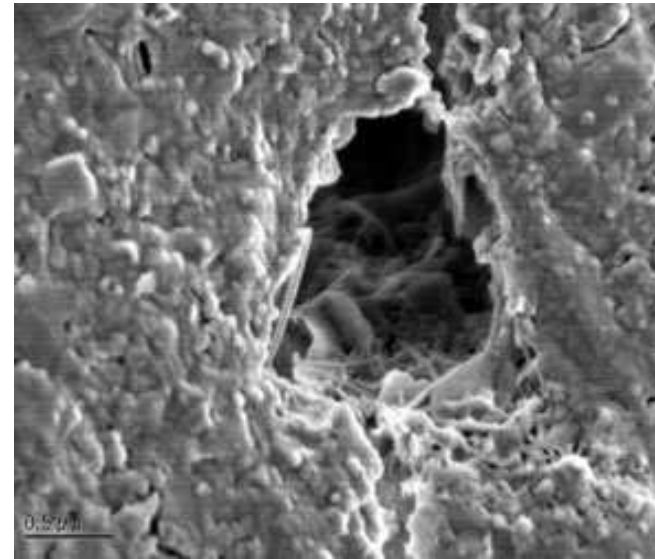
**vrstevná chyba**

typický defekt v těsně  
uspořádaných strukturách  
(ne však výhradně)



## Objemové defekty – 3 dimenzionální

**voids:** díry, shluky vakancí



**precipitáty:** „zrna“ jiné látky či fáze, například  $\text{SiO}_2$   
precipitáty v křemíku, karbidové precipitáty v železe

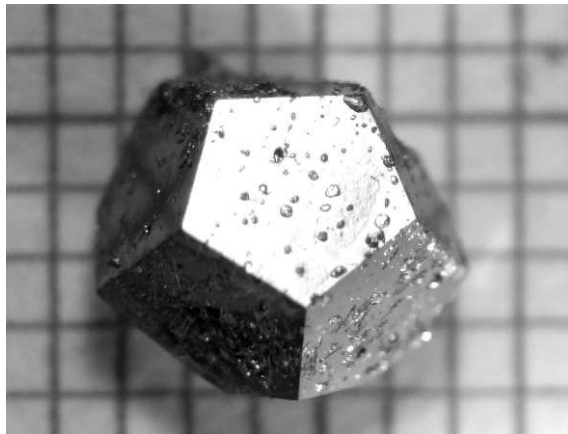
**precipitační zpevnění:** žíhací cyklus vedoucí růstu precipitátů,  
které následně brání pohybu dislokací.

# Nově objevené struktury

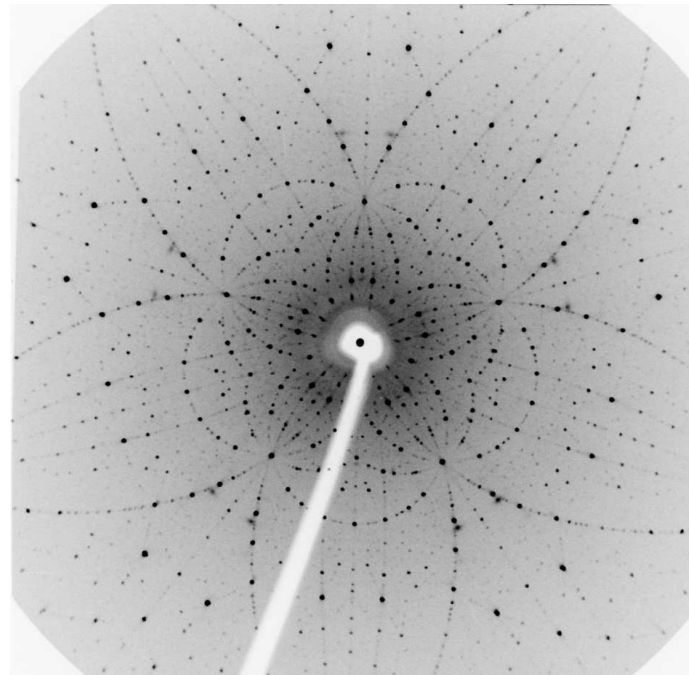
## Kvazikrystaly

Lze ukázat, že translačně symetrická 3D struktura může mít v bodové grupě symetrie pouze rotační osy  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  a  $C_6$ .

V roce 1984 publikoval D. Shechtman objev struktury, která vykazovala v rtg Lauegramu pětičetnou (tedy zakázanou) symetrii.

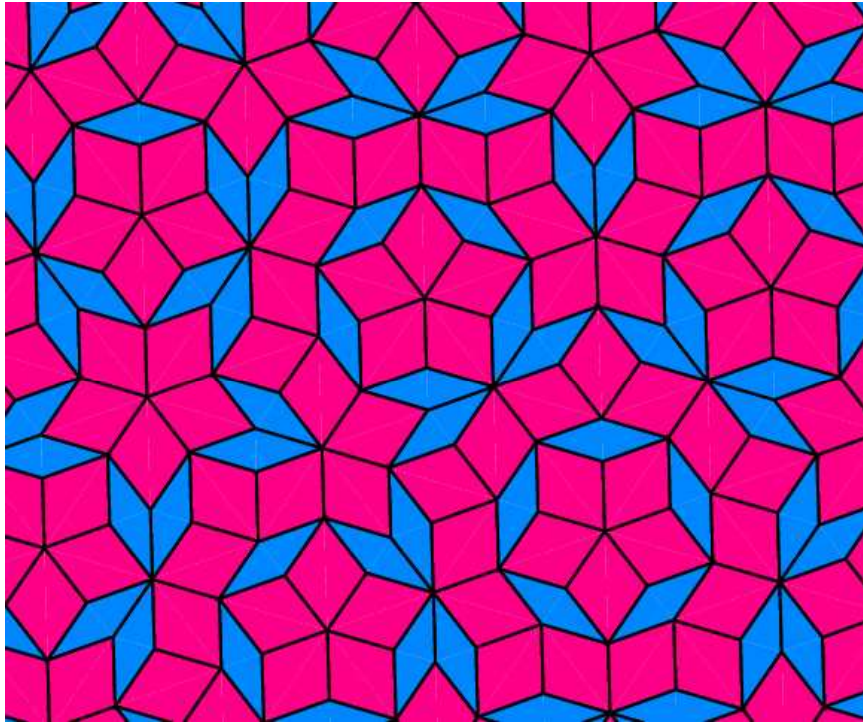


Kvazimonokrystal Al-Pd-Re



Rtg difrakce kvazikrystalu ZnMgHo (**Hiroyuki Takakura**)

Kvazikrystal nemůže mít translační symetrii, tedy uspořádání na dlouhou vzdálenost, jako krystalická látka.



2D model kvazikrystalického uspořádání, Penroseovo pokrytí roviny úzkými a širokými kosočtverci.

Strany kosočtverců jsou orientovány výhradně do pěti různých úhlů. Taková struktura vytvoří difrakční obrazec, i když postrádá translační symetrii.

Přes původní nadějně očekávání jsou dodnes kvazikrystaly spíše kuriozitou bez významnějších praktických aplikací.

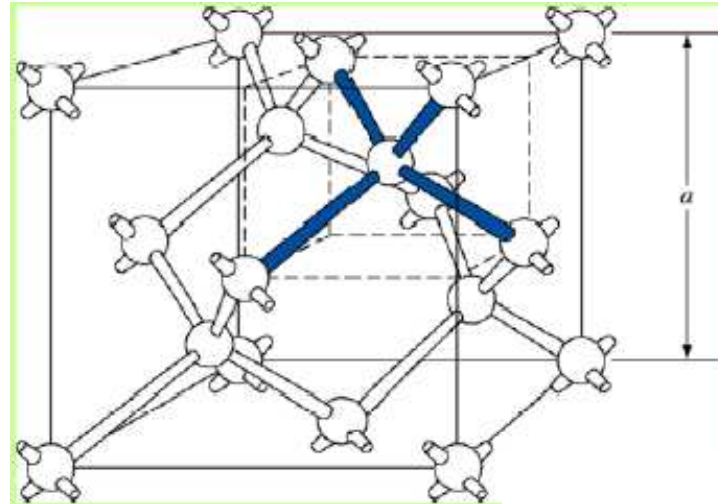
Jejich objevitel D. Shechtman získal v roce 2011 Nobelovu cenu za chemii.

# Krystalické modifikace uhlíku

do roku 1985 známy dvě:

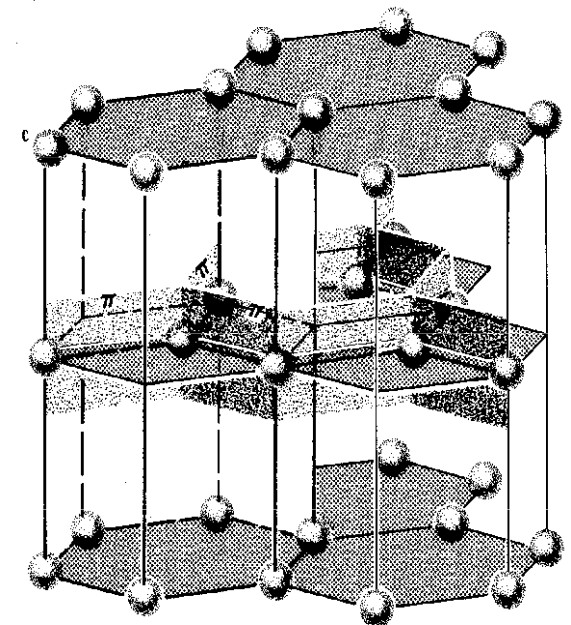
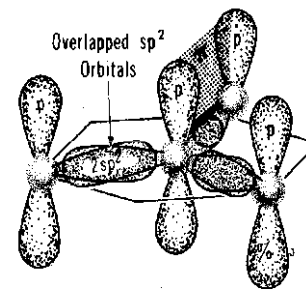
## diamant

$sp^3$  hybridizace



## grafit (tuha)

$sp^2$  hybridizace





# Fullereny (1985)



## Kungl. Vetenskapsakademien

The Royal Swedish Academy of Sciences

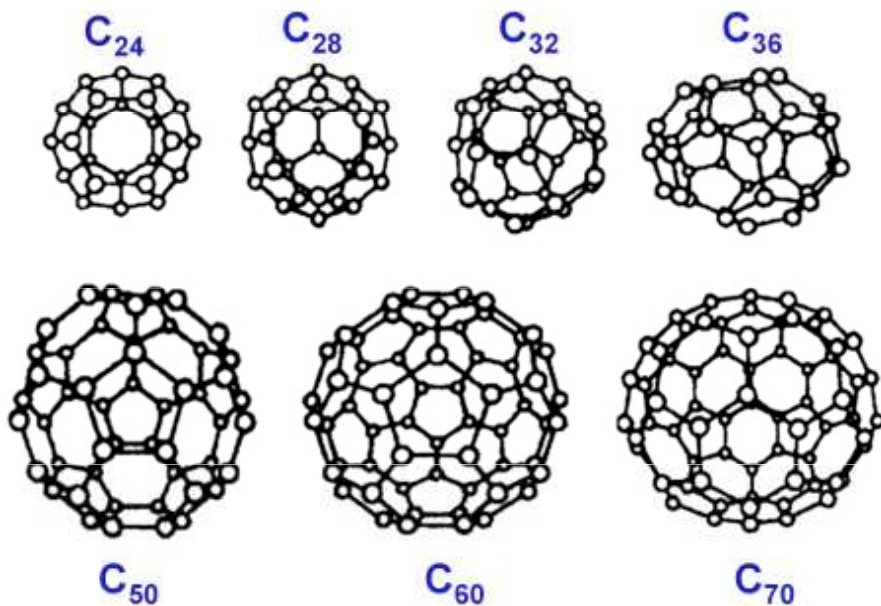
Box 50005, S-104 05 Stockholm, Sweden. Ph: +46 8 673 95 00,

fax: +46 8 15 56 70, e-mail: [rsas@kansli.kva.se](mailto:rsas@kansli.kva.se)

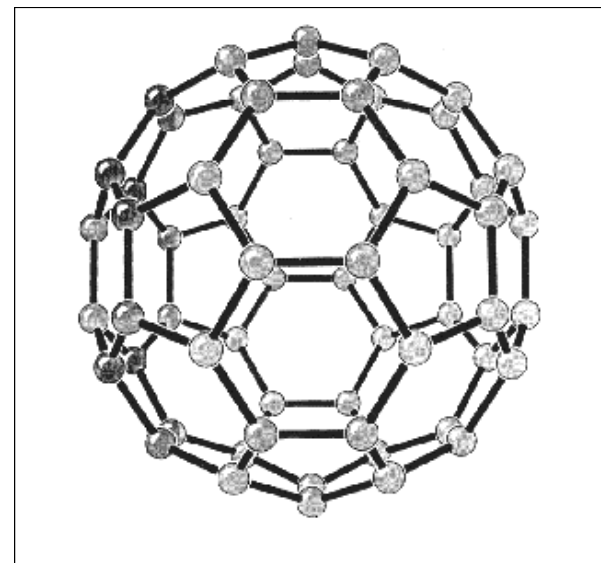
The Royal Swedish Academy of Sciences has decided to award  
the 1996 Nobel Prize in Chemistry jointly to

**Professor Robert F. Curl, Jr.**, Rice University, Houston, USA,  
**Professor Sir Harold W. Kroto**, University of Sussex, Brighton, U.K., and  
**Professor Richard E. Smalley**, Rice University, Houston, USA,

*for their discovery of fullerenes.*

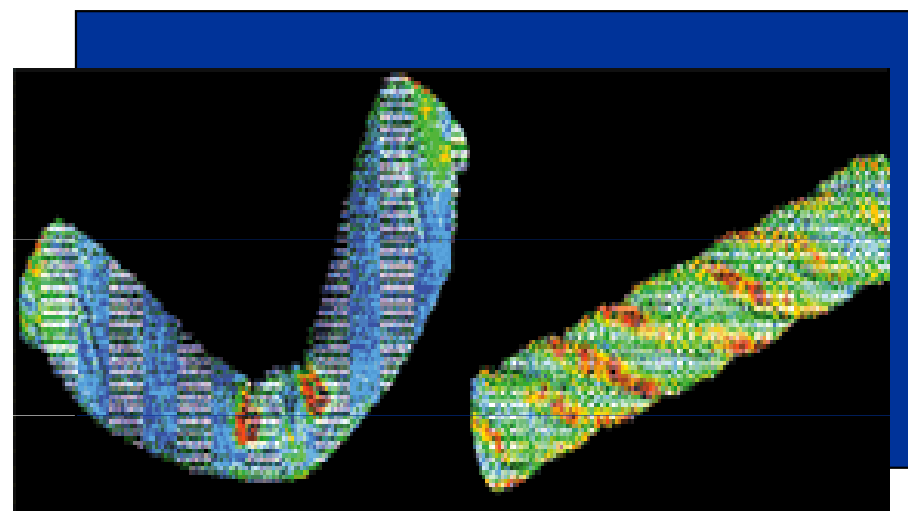
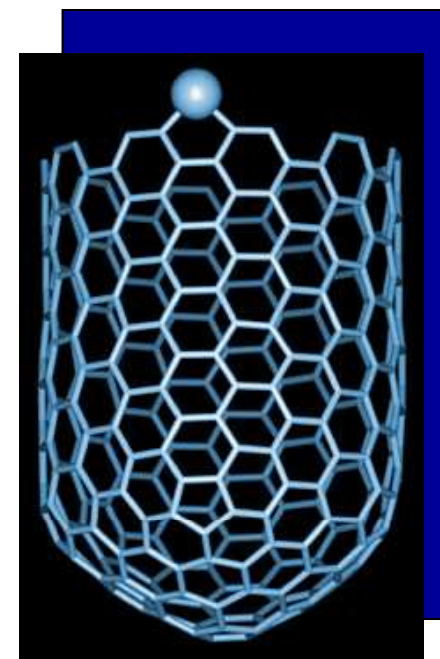
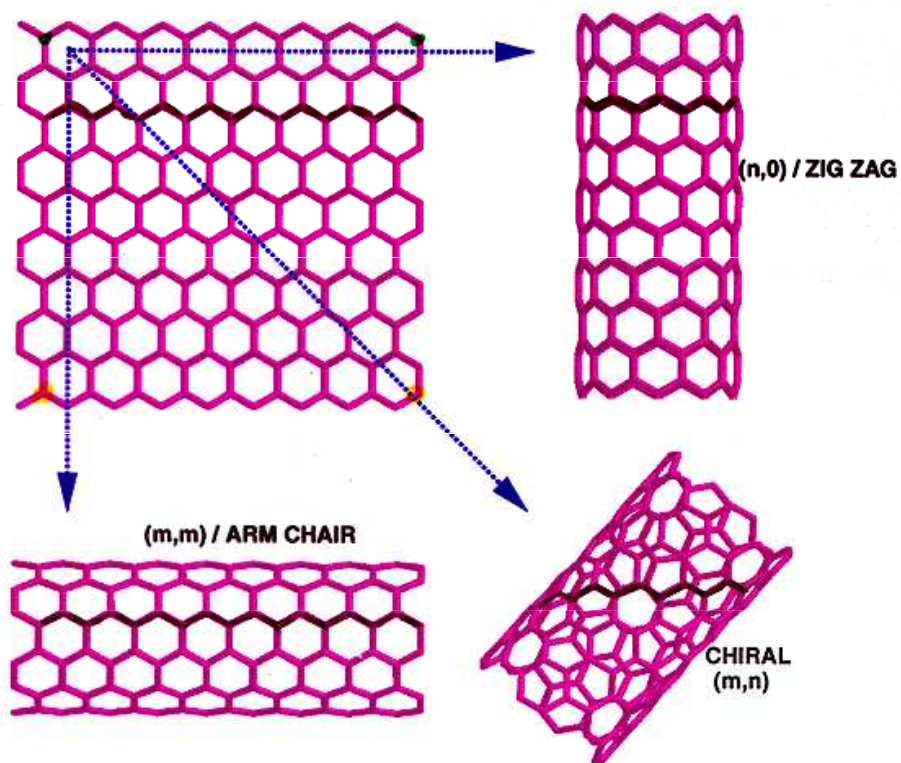


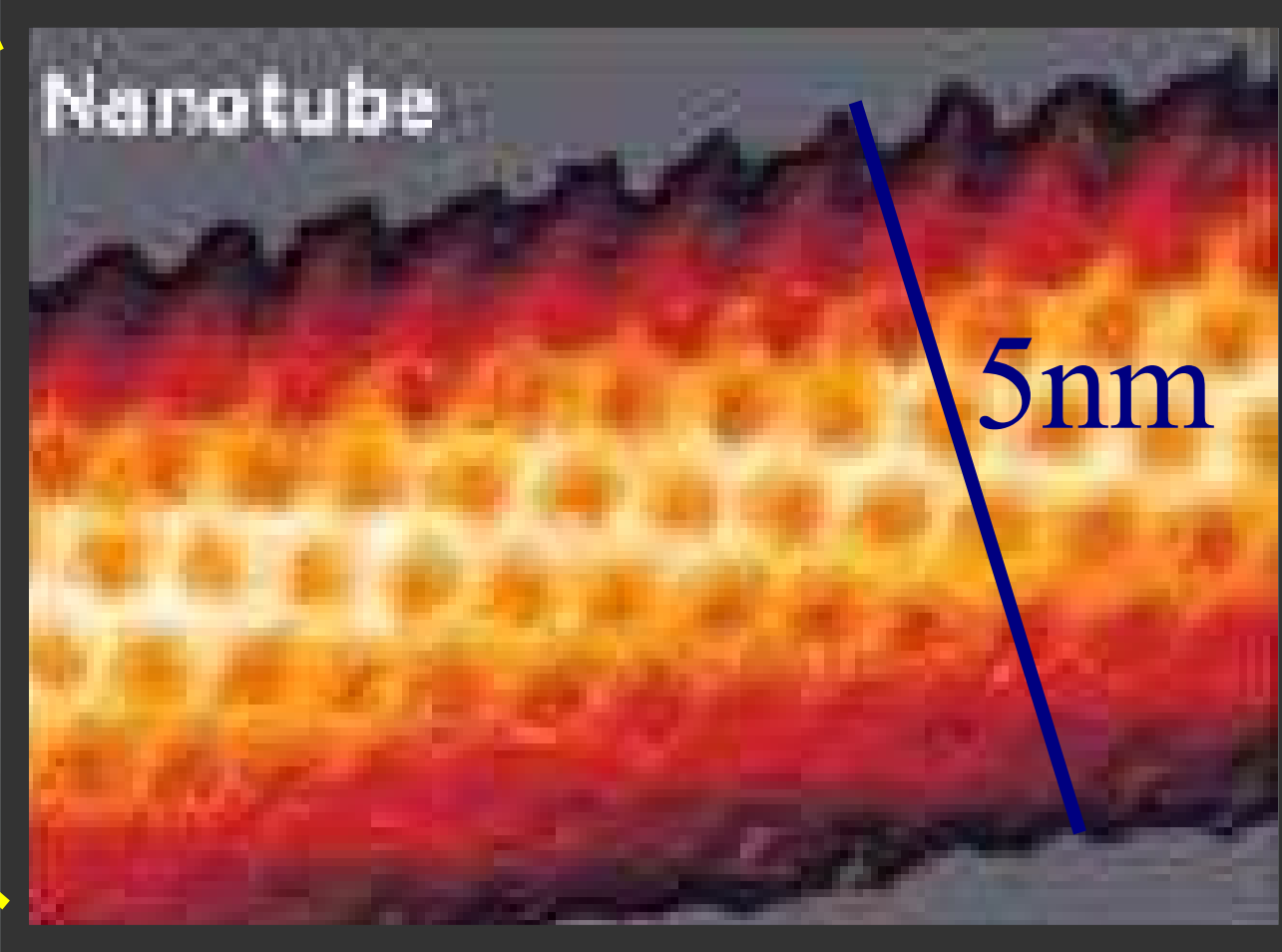
$C_{60}$



# Uhlíkové nanotrubičky

- STRIP OF A GRAPHENE SHEET ROLLED INTO A TUBE





Nanotube

5nm

1  $\mu$ m



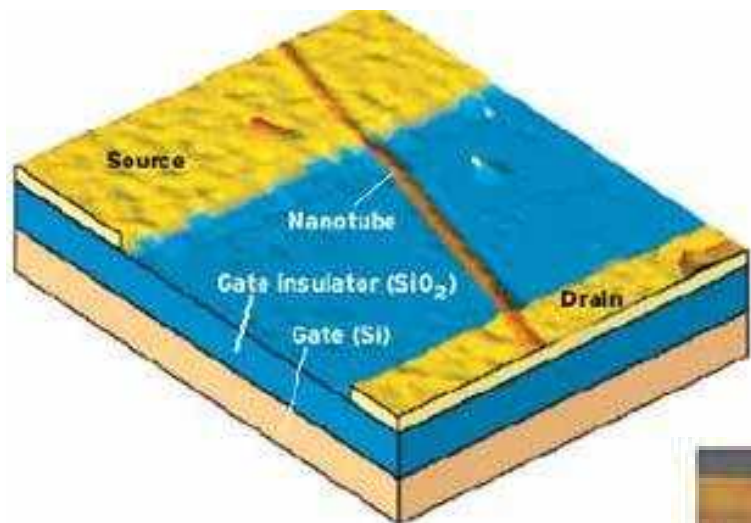


# Nanotrubičky:

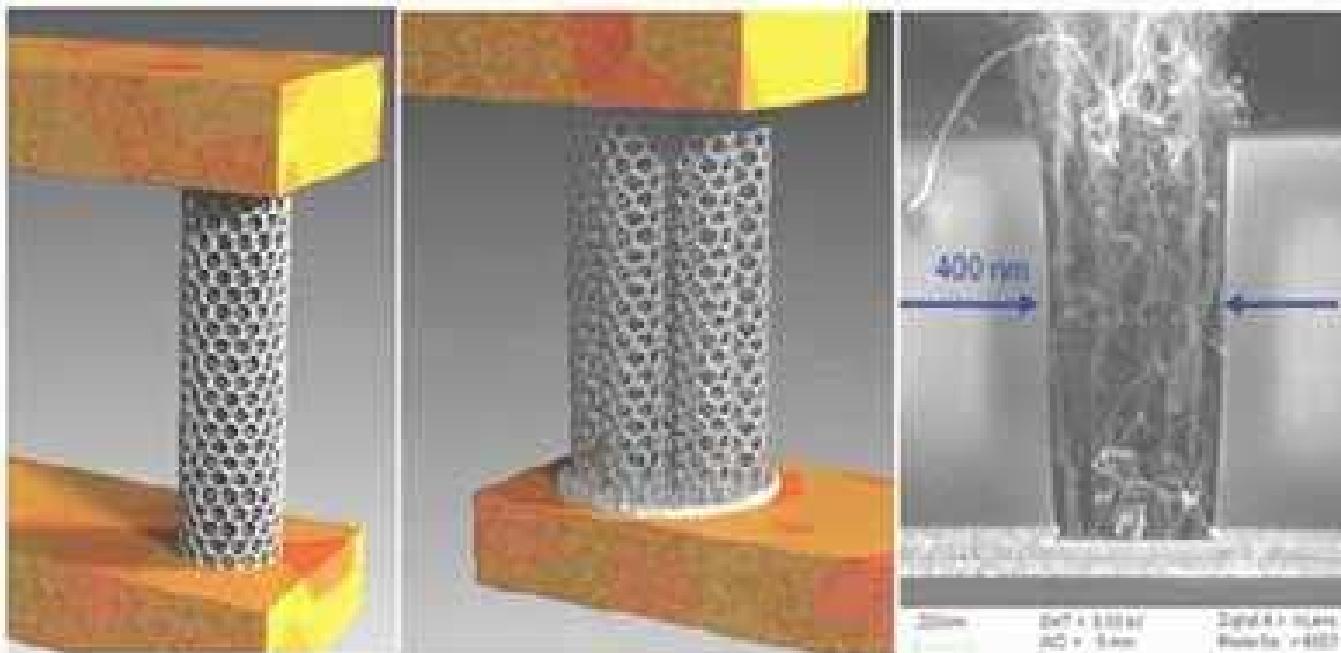
- **kov i polovodič** (podle způsobu stočení)
- **extrémně vysoký modul pružnosti** (1000 GPa, ocel – 200GPa, diamant – 1100GPa)
- **poměr pevnost/hmotnost**  $500 \times$  větší než ocel (A. C. Clarke, Rajské fontány)
- **lepší vodič než Cu**, mezní proud  $10^{10} \text{Acm}^{-2}$ , ( $1000 \times$  více než Cu)
- **vysoká tepelná vodivost**  $3000 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$  (stříbro  $420 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

# Aplikace

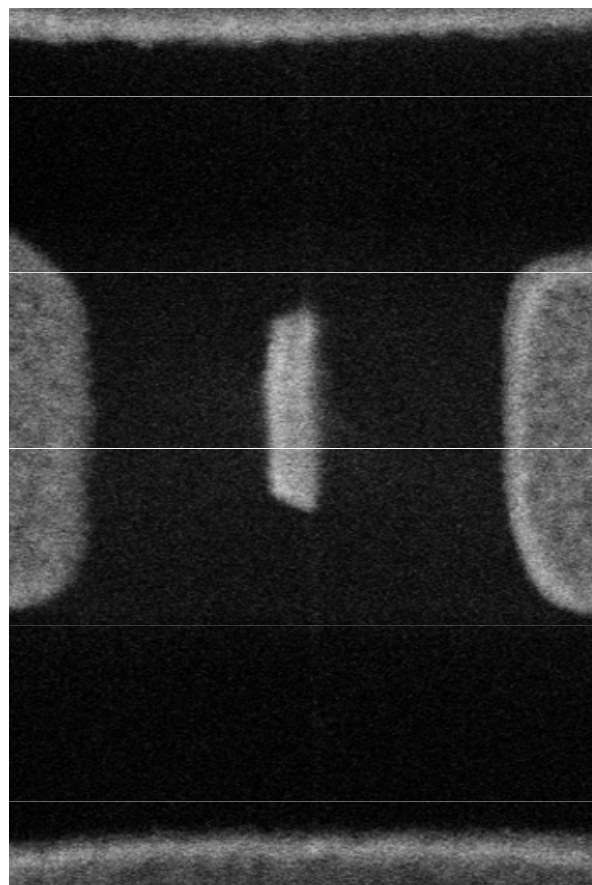
tranzistor typu MOS



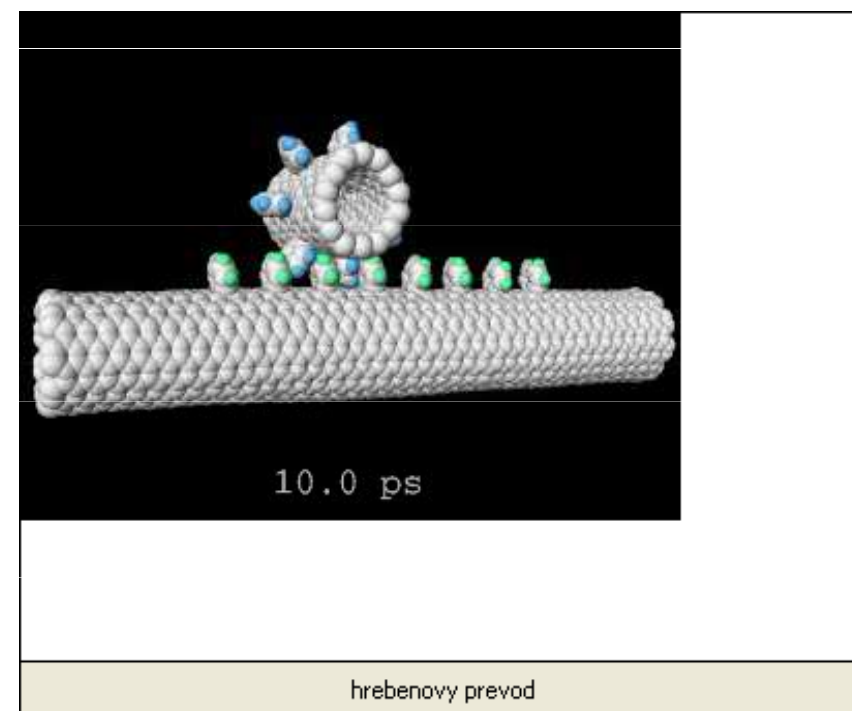
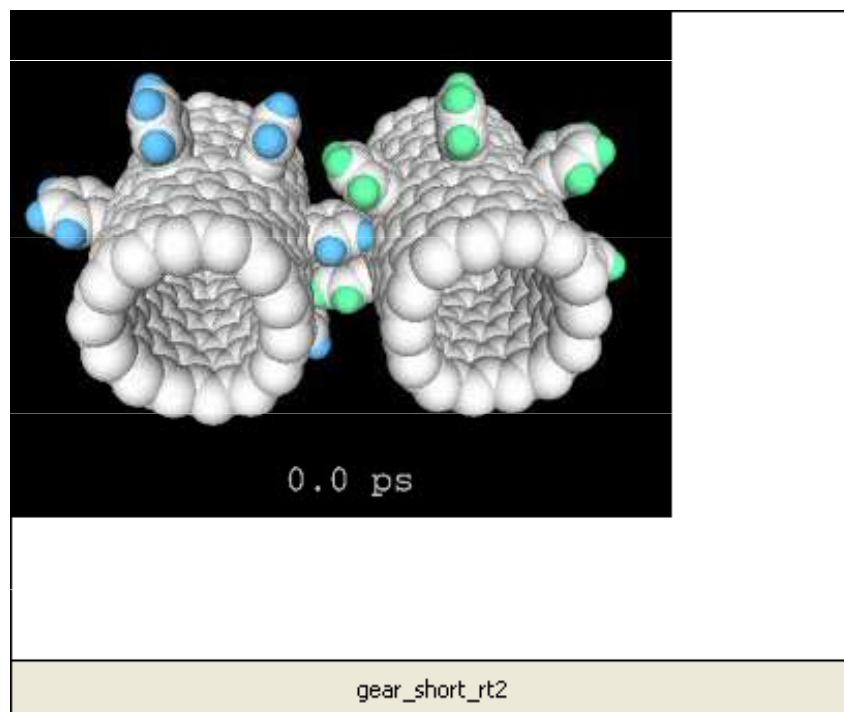
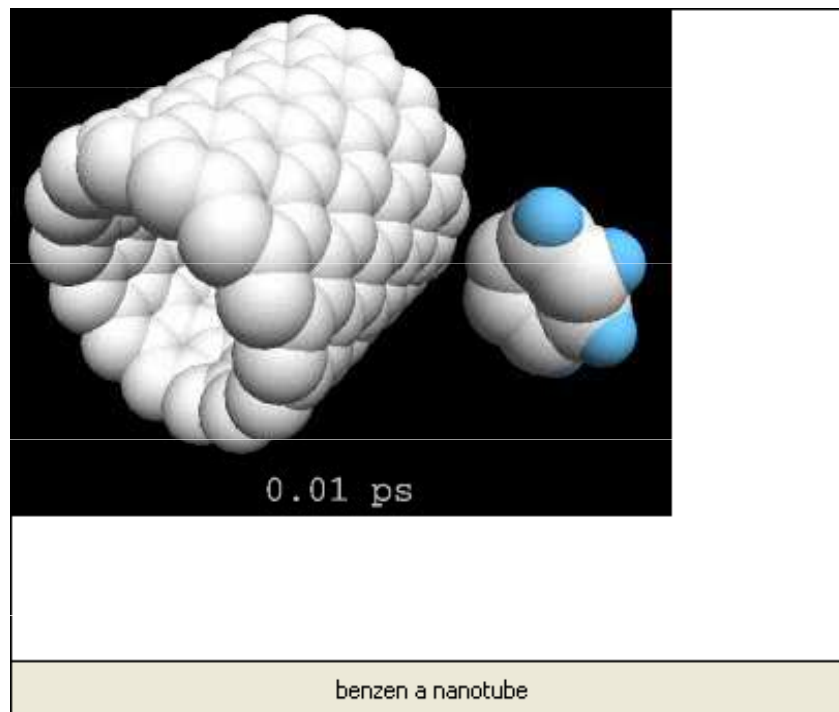
vodivý spoj



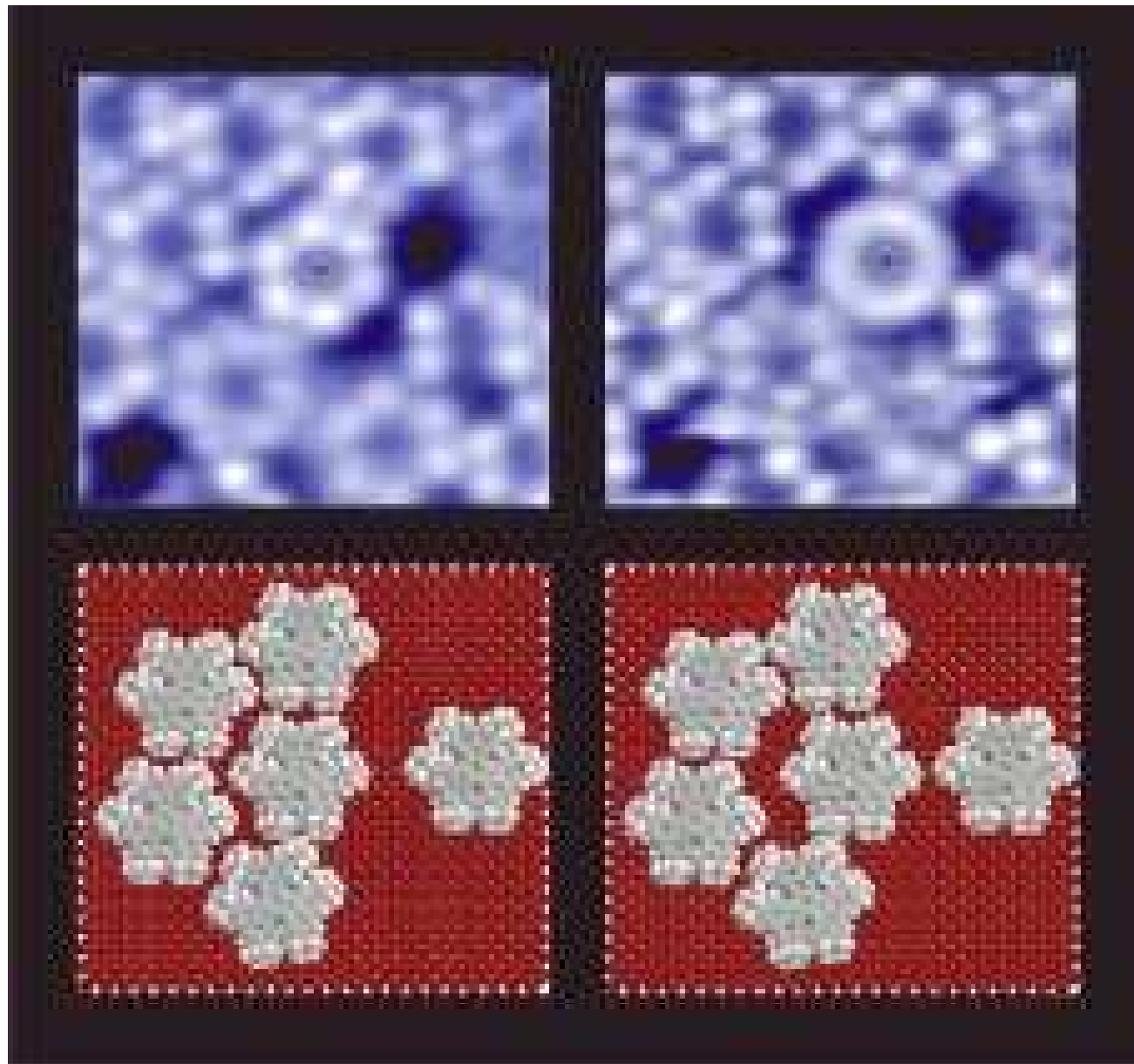
**nanomotor** – zlatá destička zavěšená na nanotrubičce



# nanostroje



# molekulární kolo



hexa butyl dekacyklen

průměr 1,75 nm

