Πανεπιστήμιο Πατρών
Τμήμα Επιστήμης των Υλικών

Σημειώσεις του Μαθήματος «Μελέτη Δομής των Υλικών με Τεχνικές Σκέδασης»

Διδάσκων: Δρ. Ανδρέας Καλτζόγλου
Ερευνητής Χημείας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Εαρινό εξάμηνο 2020

2ο Μάθημα

Πλέγματα Bravais

Μια απλή μοναδιαία κυψελίδα στον δισδιάστατο χώρο έχει σημεία πλέγματος μόνο στις 4 ισοδύναμες κορυφές της. Μια κεντρωμένη μοναδιαία κυψελίδα έχει ένα επιπλέον σημείο, επίσης ισοδύναμο. Για ένα δισδιάστατο πλέγμα, υπάρχει μόνο ένας τύπος κεντρωμένου πλέγματος με το επιπλέον ισοδύναμο σημείο στο κέντρο του.

Δισδιάστατο πλέγμα	**Μήκη**	**Γωνία**
Τετραγωνικό	$a = b$	$\gamma = 90°$
Ορθογωνικό	$a \neq b$	$\gamma = 90°$
Κεντρωμένο ορθογωνικό	$a \neq b$	$\gamma = 90°$
Εξαγωνικό	$a \neq b$	$\gamma = 120°$
Πλαγιογώνιο (oblique)	$a \neq b$	$\gamma \neq 90°, \gamma \neq 120°$

Πλέγματα Bravais

Μια απλή μοναδιαία κυψελίδα έχει σημεία πλέγματος μόνο στις 8 ισοδύναμες κορυφές της. Μια κεντρωμένη μοναδιαία κυψελίδα έχει επιπλέον σημεία, επίσης ισοδύναμα. Για ένα τρισδιάστατο πλέγμα, υπάρχουν διάφοροι τύποι με σημεία πλέγματος είτε στο κέντρο της κυψελίδας, είτε στο κέντρο αντικριστών επιφανειών, είτε στο κέντρο όλων των επιφανειών μαζί:

P (primitive) Απλό

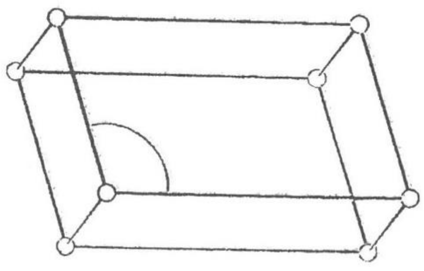
A, B, C (A, B, C-face centered) Μονοεδρικά κεντρωμένο

F (Full-face centered, Flächenzentriert) Ολοεδρικά κεντρωμένο

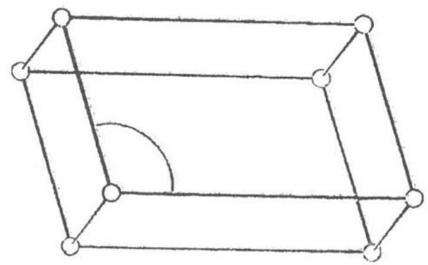
I (Body-centered, Innenzentriert) Ενδοκεντρωμένο

R (Rhombohedral) Ρομβοεδρικό

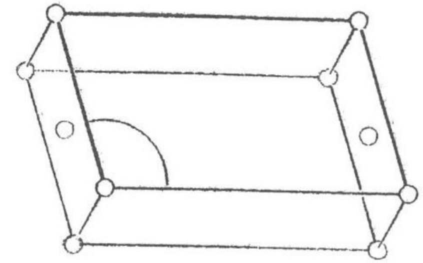
Πλέγματα Bravais



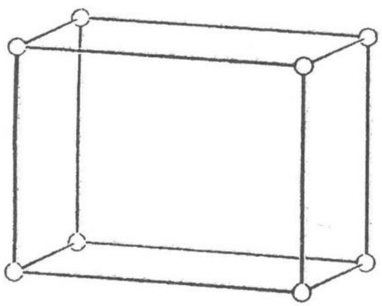
Τρικλινές (P)



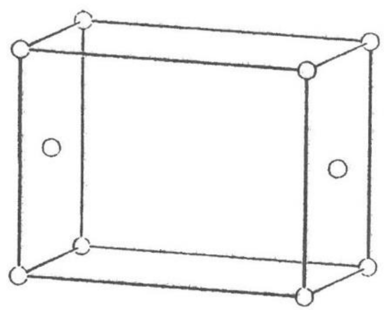
Μονοκλινές (P)



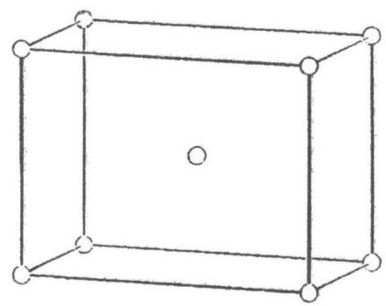
Μονοκλινές (B)



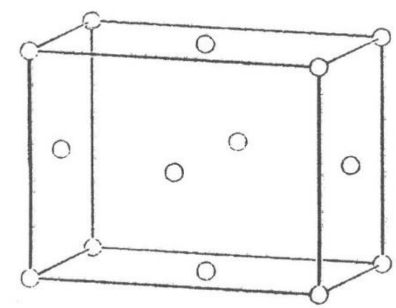
Ορθορομβικό (P)



Ορθορομβικό (A)

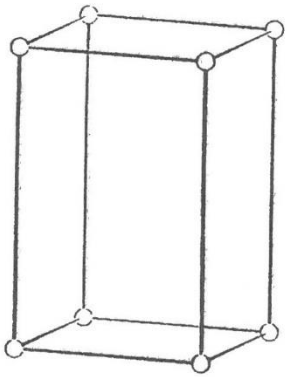


Ορθορομβικό (I)

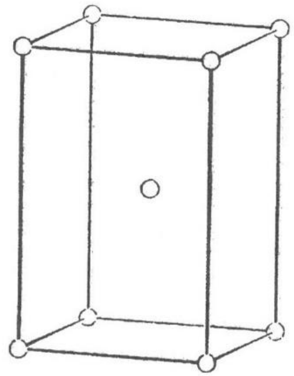


Ορθορομβικό (F)

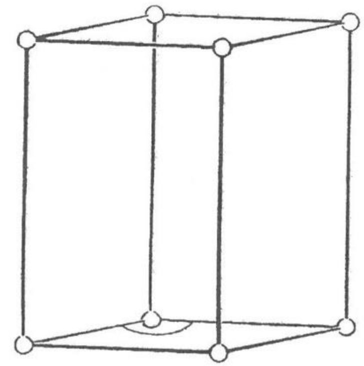
Πλέγματα Bravais



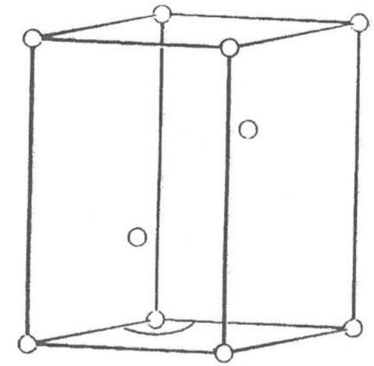
Τετραγωνικό (P)



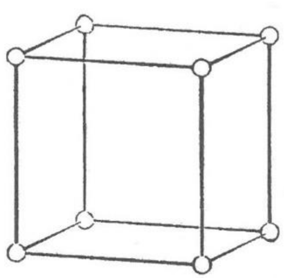
Τετραγωνικό (I)



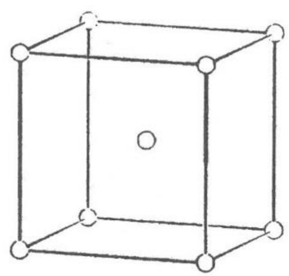
Εξαγωνικό (P)



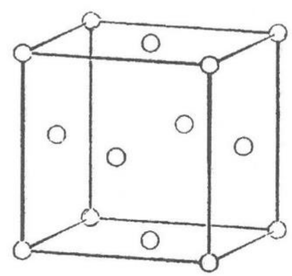
Εξαγωνικό (R)



Κυβικό (P)



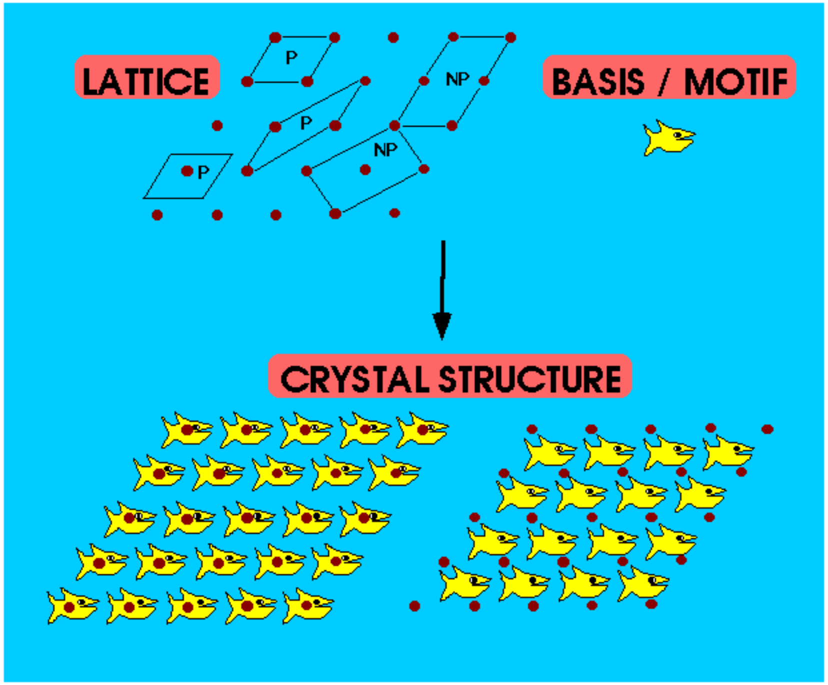
Κυβικό (I)



Κυβικό (F)

Πλέγματα Bravais + Βάση

Αν σε όλα τα σημεία ενός πλέγματος Bravais τοποθετηθεί το ίδιο άτομο θα προκύψει μια απλή περιοδική δομή. Στην πλειοψηφία τους, οι κρυσταλλικές δομές είναι πιο πολύπλοκες και προκύπτουν εάν σε κάθε σημείο ενός πλέγματος Bravais τοποθετηθεί κατά τον ίδιο τρόπο η ίδια μονάδα ατόμων (βάση, motif), χαρακτηριστική για κάθε δομή.



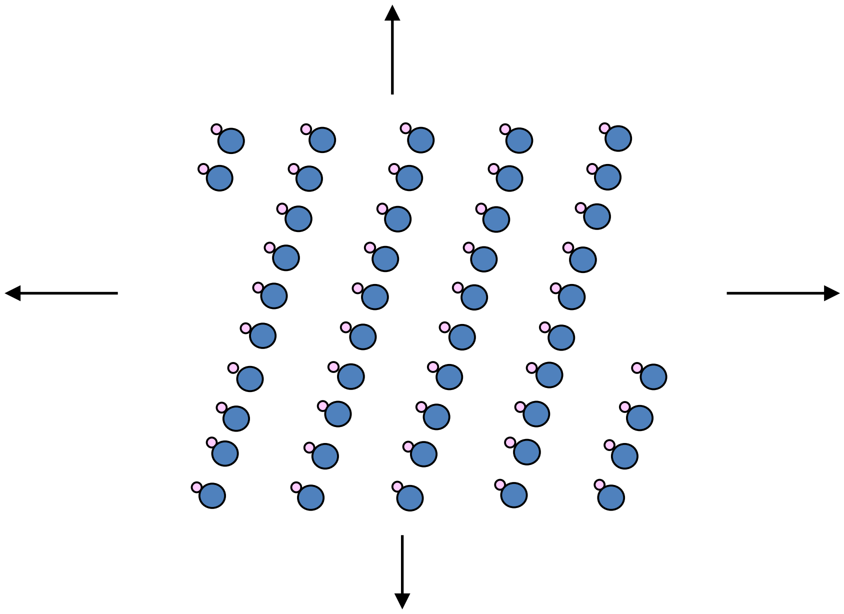
Ομάδες χώρου (space groups)

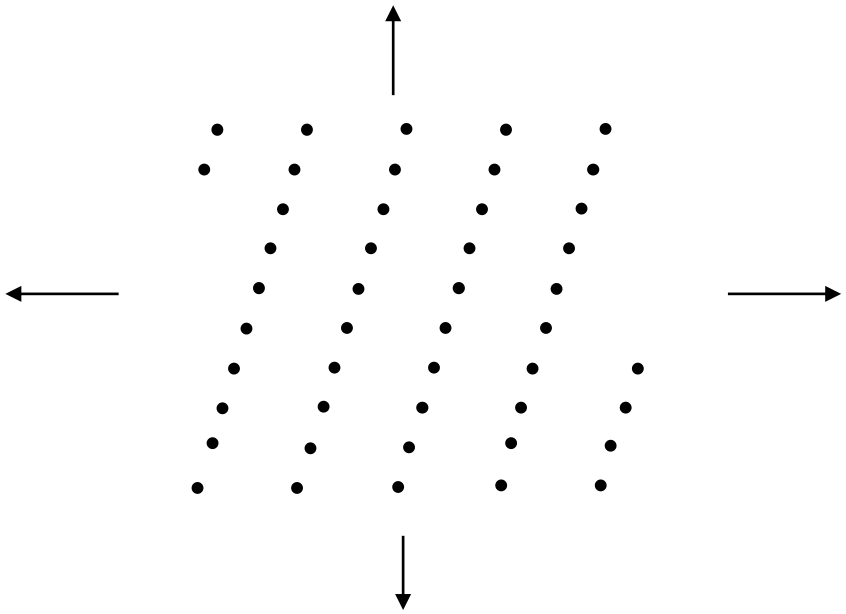
Ο συνδυασμός όλων των διαθέσιμων διεργασιών περιστροφικής συμμετρίας (rotational symmetry) με 32 ομάδες σημείου (point groups) με τη μεταφορική συμμετρία (translational symmetry) όλων των διαθέσιμων πλεγμάτων (14 πλέγματα Bravais) οδηγούν σε 230 ομάδες χώρου που περιγράφουν όλους τους δυνατούς τρόπους όπου όμοια αντικείμενα μπορούν να διαταχθούν σε ένα απείρως εκτεινόμενο πλέγμα. Οι διεθνείς Πίνακες Κρυσταλλογραφίας (International Tables for Crystallography)* αναλύουν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, τους συμβολισμούς και τις συνθήκες ανακλάσεις.

* Μια παλιά έκδοση του πρώτου τόμου διατίθεται δωρεάν στον παρακάτω σύνδεσμο: https://archive.org/details/InternationalTablesForX-rayCrystallographyVol1

Πλέγματα Bravais + Βάση

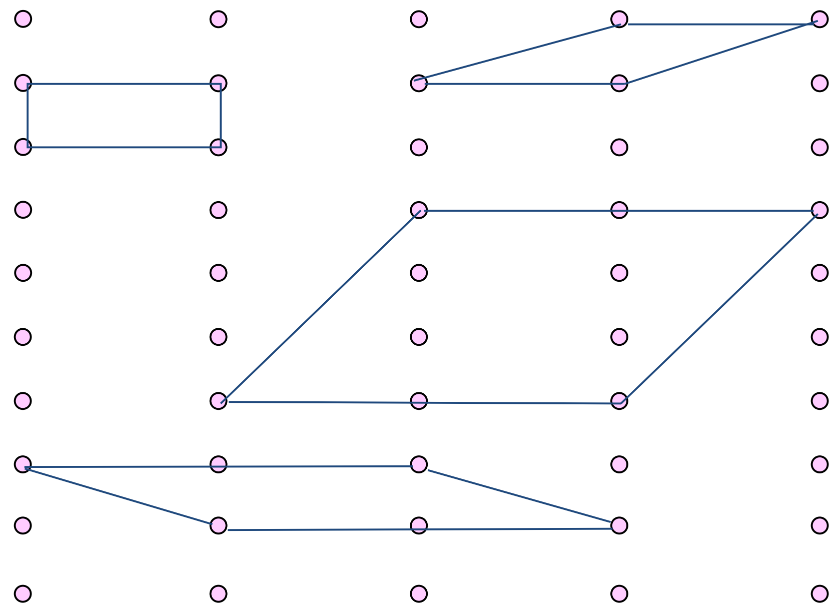
Για ένα πλέγμα με άπειρο πλήθος σημείων, όλα τα σημεία πρέπει να έχουν το ίδιο περιβάλλον στην ίδια διεύθυνση. Η βάση μπορεί να περιέχει διάφορα στοιχεία συμμετρίας.





Επιλογή μοναδιαίας κυψελίδας

Για κάθε πλέγμα δυο ή τριών διαστάσεων υπάρχουν άπειροι συνδυασμοί μοναδιαίων κυψελίδων. Η επιλογή γίνεται με κριτήριο το απλούστερο, μικρότερο σύστημα με ορθές γωνίες όπου είναι δυνατόν, και λαμβάνοντας υπ' όψη τη συμμετρία της βάσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, γίνεται διάκριση ανάμεσα σε θεμελιώδη (ή πρωτογενής, ή στοιχειώδης) κυψελίδα και μοναδιαία κυψελίδα.

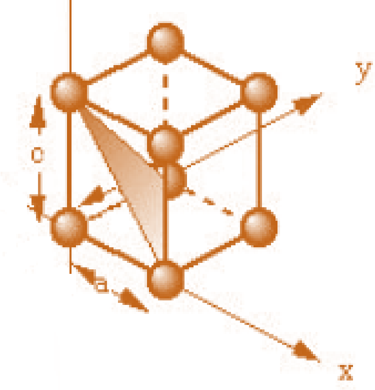


Σχεδιασμός κρυσταλλικού επιπέδου με δείκτες Miller

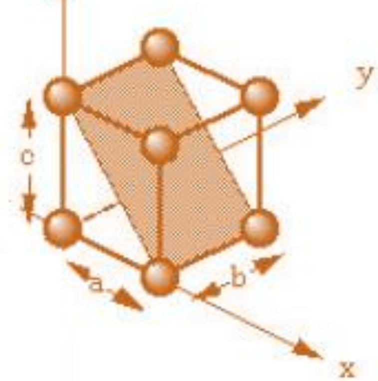
1. Λαμβάνονται τα αντίστροφα των αριθμών *h*, *k*, *l* και τοποθετούνται στους άξονες x, y και z, αντίστοιχα.
2. Τα τρία αυτά σημεία προσδιορίζουν το επίπεδο.
3. Αν κάποιος από τους δείκτες είναι μηδέν, το επίπεδο είναι παράλληλο στον αντίστοιχο άξονα (τον συναντά στο άπειρο).
4. Για κάθε αρνητικό δείκτη μεταφέρουμε την αρχή των αξόνων σε άλλο άκρο του αντιστοίχου άξονα του κελιού.

Παραδείγματα δεικτών Miller για κρυσταλλικά επίπεδα

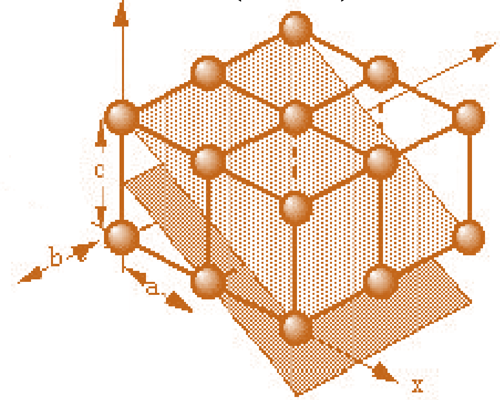
(111)



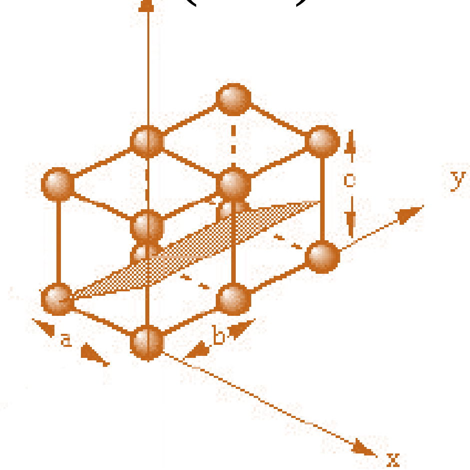
(101)



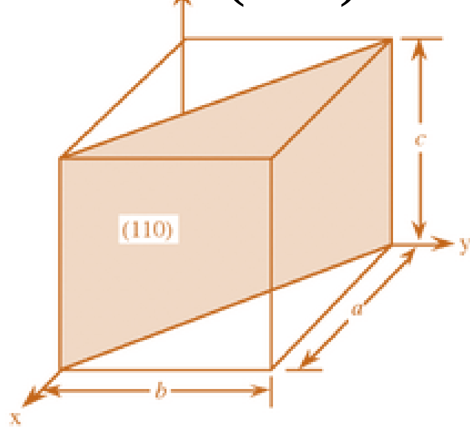
(102)



$(\bar{1}02)$



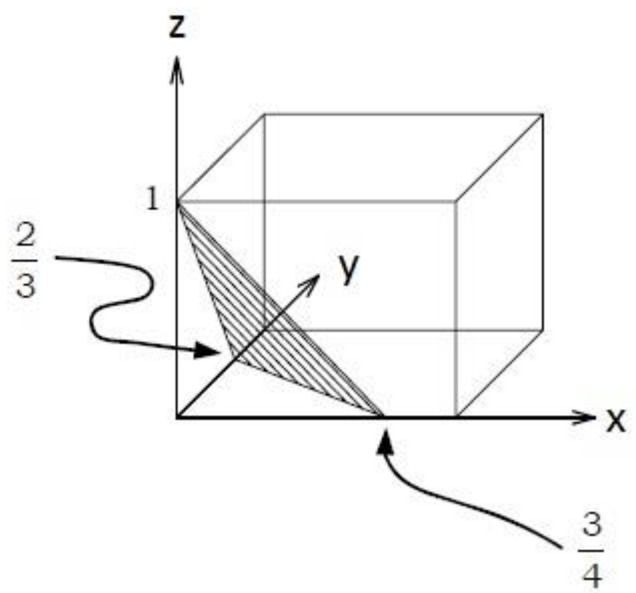
(110)



Προσδιορισμός δεικτών Miller για δεδομένο κρυσταλλικό επίπεδο

1. Σημειώνονται οι συντεταγμένες του επιπέδου σε κάθε ένα από τους τρείς άξονες. Αν το επίπεδο περνά από την αρχή των αξόνων, τότε μεταφέρεται η αρχή σε άλλη γωνία του πλέγματος. Εναλλακτικά, μεταφέρεται το επίπεδο παράλληλα στον εαυτό του έως ότου να είναι διαθέσιμα τα σημεία τομής.
2. Λαμβάνεται το αντίστροφο των αριθμών.
3. Πολλαπλασιάζονται ή διαιρούνται τα αντίστροφα στο μικρότερο σετ ακέραιων αριθμών.

Παράδειγμα:

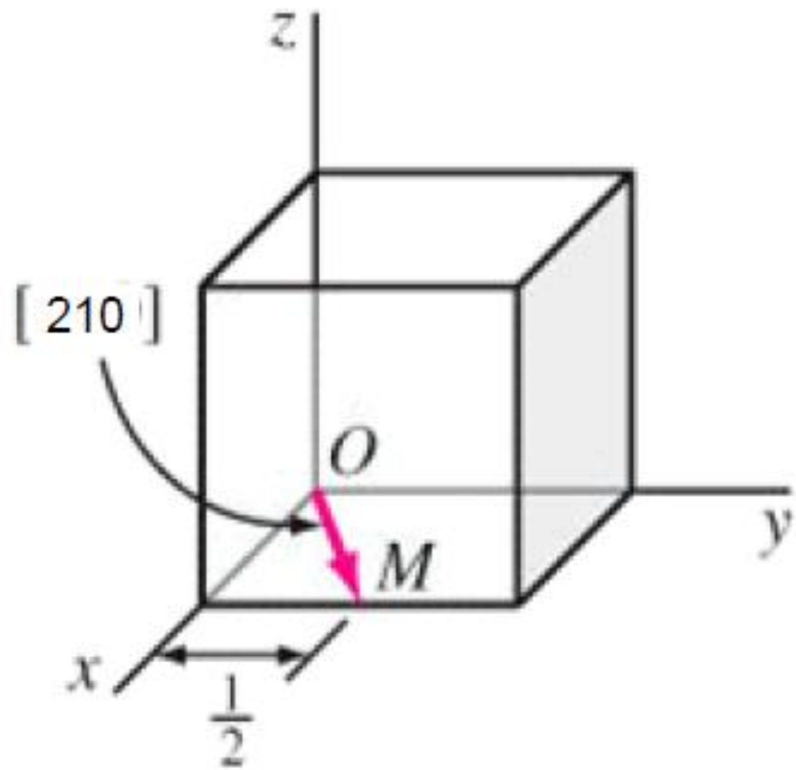


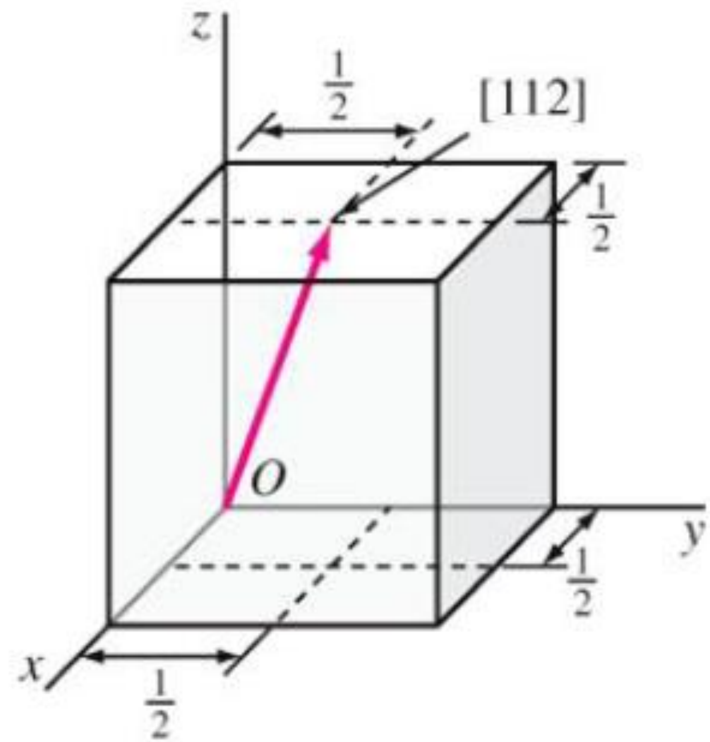
$x = \frac{3}{4}$, $y = \frac{2}{3}$, $z = 1 \Rightarrow$
Δείκτες (4/3, 3/2, 1) $\Rightarrow$
Ακέραιοι δείκτες (896)

Προσδιορισμός δεικτών Miller για κρυσταλλική διεύθυνση

1. Το διάνυσμα κατεύθυνσης τοποθετείται ώστε να διέρχεται από την αρχή των αξόνων (αν χρειαστεί μετατοπίζεται παράλληλα). Εξίσωση διανύσματος: $\mathbf{R} = n_1 a + n_2 b + n_3 c$.
2. Υπολογίζονται τα μήκη των προβολών του διανύσματος κατεύθυνσης σε κάθε έναν από τους τρεις άξονες, βάσει της μονάδας μήκους του αντίστοιχου άξονα π.χ. (½, ⅓, 1), αντί για (½*a*, ⅓*b*, 1*c*).
3. Οι τρεις τιμές των προβολών πολλαπλασιάζονται ή διαιρούνται με ένα κοινό συντελεστή ώστε να αποκτήσουν τη μικρότερη δυνατή ακέραια τιμή. Οι τρεις δείκτες αναγράφονται μέσα σε αγκύλες π.χ. [326].

Παραδείγματα δεικτών Miller για κρυσταλλική διεύθυνση





x = 1, y = ½, z = 0 ⇒
[1 ½ 0] ⇒ [2 1 0]

x = ½, y = ½, z = 1 ⇒
[½ ½ 1] ⇒ [1 1 2]

Δείκτες Miller

Οι δείκτες Miller απλοποιούν με κλασματικούς όρους την περιγραφή των κρυσταλλικών συστημάτων. Για παράδειγμα, σε κυβικό πλέγμα το επίπεδο (100) είναι ισοδύναμο με τα επίπεδα (010), (001), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ και $(00\bar{1})$. Αυτή η ομάδα ισοδύναμων επιπέδων έχει πολλαπλότητα (multiplicity) 6 και συμβολίζεται ως:

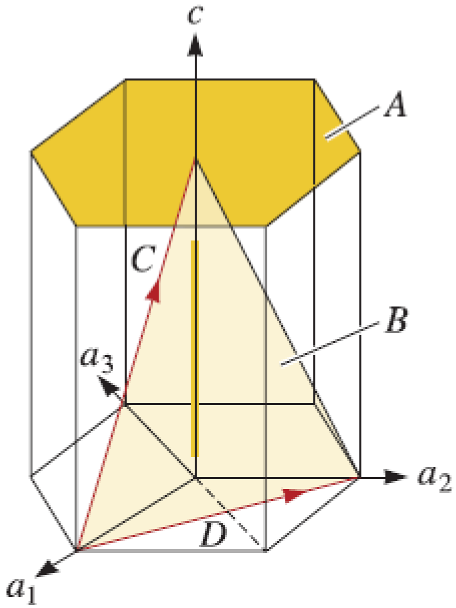
$$\{001\} = (100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0) \text{ και } (00\bar{1})$$

Αντίστοιχα, τα ισοδύναμα διανύσματα κατεύθυνσης συμβολίζονται ως:

$$\langle 001 \rangle = [100], [010], [001], [\bar{1}00], [0\bar{1}0] \text{ και } [00\bar{1}]$$

Δείκτες Miller για εξαγωνικά κρυσταλλικά συστήματα

Το σύστημα συντεταγμένων 4 αξόνων (σύστημα Miller-Bravais) χρησιμοποιείται επειδή μερικές κρυσταλλογραφικά ισοδύναμες διευθύνσεις δεν έχουν την ίδια τριάδα δεικτών Miller σε εξαγωνικά συστήματα. Θεωρούνται τρείς άξονες (α_1, α_2, α_3) που βρίσκονται στο επίπεδο της βάσης και σχηματίζουν γωνία 120˚. Ο άξονας c παραμένει κάθετος στο επίπεδο αυτό. Οι 4 προβολές δηλώνονται ως (*hkil*).



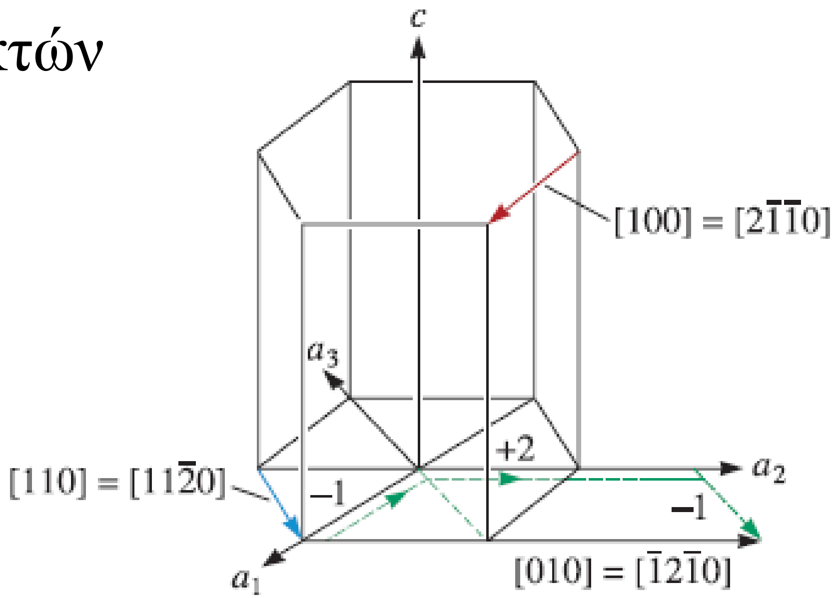
Αλλαγή των δεικτών ($h'k'l'$) σε ($hkil$):

$$h = \frac{1}{3}(2h' - k')$$

$$k = \frac{1}{3}(2k' - h')$$

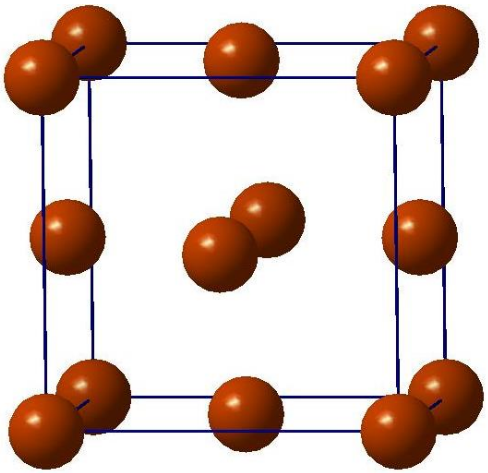
$$i = -\frac{1}{3}(h' + k')$$

$$l = l'$$

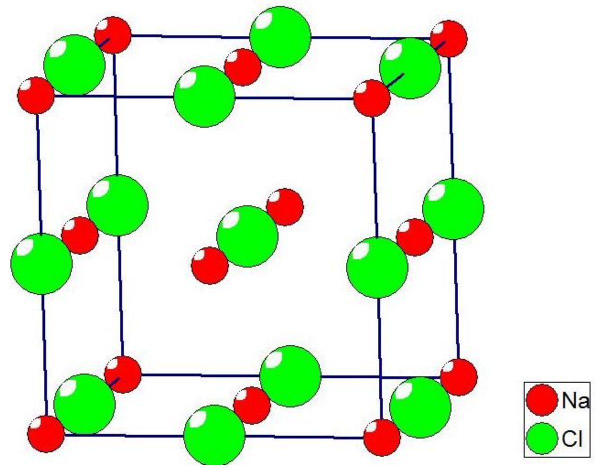


Διευθύνσεις για συστήματα 3 και 4 αξόνων

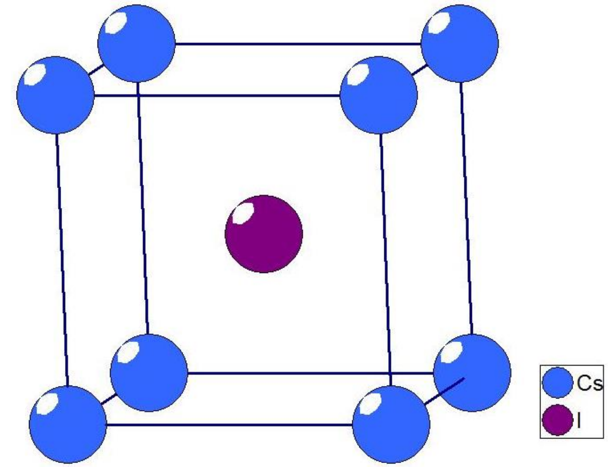
Παραδείγματα κρυσταλλικών δομών



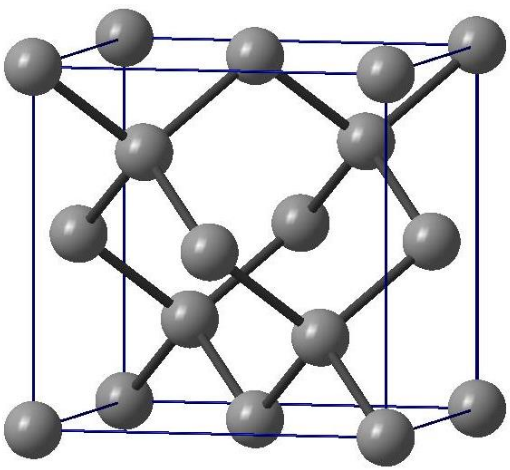
Cu (fcc)



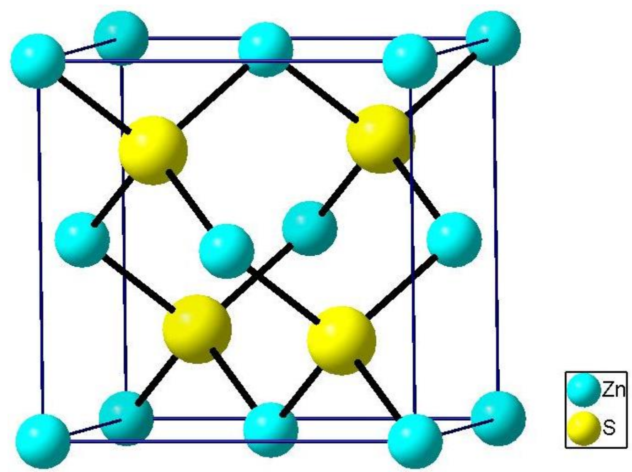
NaCl (rock salt)



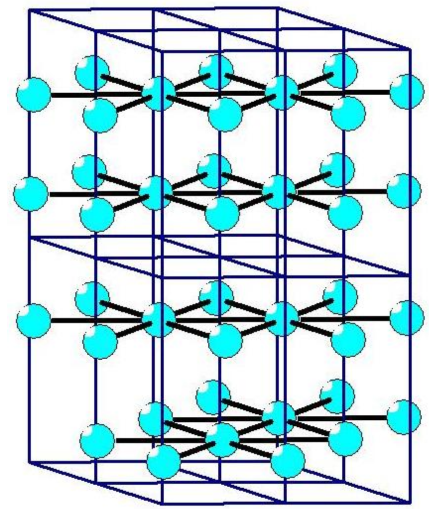
CsI



C (Diamond)



ZnS (Zinc blende)



Zn (hcp)