

1. КРИСТАЛНИ МАТЕРИЈАЛИ

Материјали у чврстом агрегатном стању могу се на основу своје структуре поделити у две велике групе, а то су кристални¹ и аморфни материјали. Више од 90% природних и вештачких материјала, међу којима су различити минерали, метали, песак, глине, кречњак, соли итд. имају кристалну структуру.

Кристалне структуре се одликују високим степеном **периодичне уређености** честица и одређеним физичким карактеристикама које се одржавају у дугом временском интервалу. Ове особине су последица одржања одговарајуће расподеле унутрашњих сила и спонтане тенденције ка формирању такве геометријске структуре која остварује минимум енергетског стања у систему.

Кристални материјали карактеришу се тачно **дефинисаном тачком топљења**, што је последица високог степена уређености. Приликом загревања кристала, због правилног просторног распореда честица и једнаких јачина веза између њих, везе између честица се нагло раскидају на одређеној температури, што доводи до тога да кристали имају тачно одређену температуру топљења.

Још једна значајна одлика кристалних материјала је њихова изразита **анизотропност** у односу на механичке, оптичке, електричне и друге карактеристике.

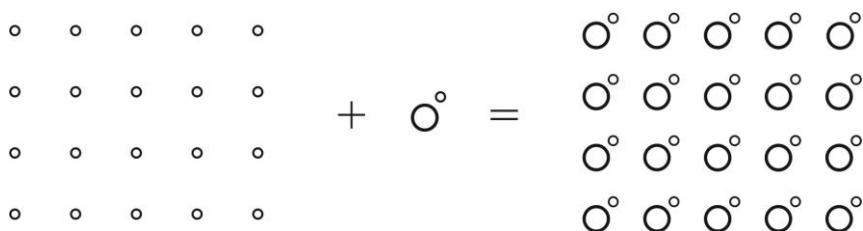
1.1. СТРУКТУРА КРИСТАЛНИХ МАТЕРИЈАЛА

Кристална структура се формира бесконачним периодичним понављањем у простору идентичних структурних елемената одређених геометријских облика. Код најједноставнијих кристала, као што су кристали бакра, сребра, злата и алкалних метала структурни елемент садржи само један атом. У општем случају, структурни елемент може да садржи неколико атома или молекула, или чак и до 100 у неорганским

¹Реч кристал потиче од старогрчке речи *κρύσταλλος* (*krustallos*), која значи "лед" и "горски кристал", од *κρυος* (крус), што значи "ледено хладни". Реч *кристал* се, скоро све до краја средњег века, односила само на кварц.

кристалима и 100 000 у протеинским кристалима. Осим тога, кристал може бити сачињен од више хемијских елемената, или садржати асоциране групе идентичних атома.

Структура кристала описује се помоћу једне прости периодичне решетке и групе атома која се придружује сваком чвору решетке или поставља у елементарни паралелопипед. Оваква група атома, која се назива **структурни мотив**, правилним понављањем у простору образује кристал. На слици 1.1. дат је шематски приказ образовања дводимензионалне кристалне структуре додавањем сваком чвору решетке структурног мотива састављеног од атома, тако да је сваки мотив исти по саставу, распореду и оријентацији.



Слика 1.1. Шематски приказ образовања кристалне структуре додавањем структурног мотива сваком чвору решетке.

1.1.1. Елементарна ћелија

Код кристалних материјала положаји атома поседују тзв. транслациону периодичност или дугодометну уређеност. Кристал је састављен од атома придружених чворовима решетке, која је у простору дефинисана са три основна некомпланарна вектора транслације, \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} , тако да распоред атома посматран из било које тачке \vec{r} изгледа потпуно исто, као када се посматра из тачке \vec{r}' , тако да је:

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (1.1)$$

где су n_1 , n_2 и n_3 произвољни цели бројеви. Скуп тачака \vec{r}' , одређен претходном једначином за све вредности n_i ($i=1,2,3$) целих бројева, дефинише решетку.

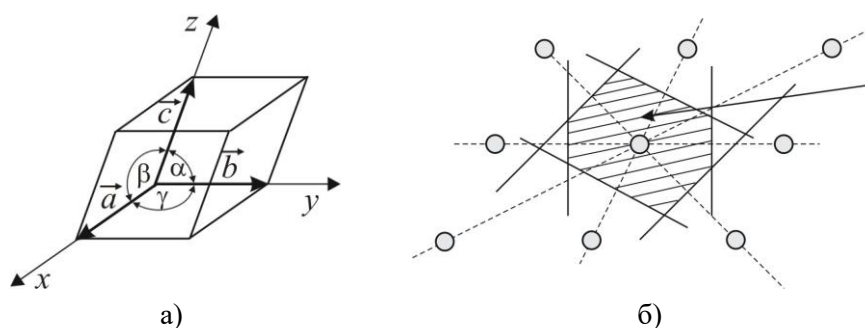
Ако је интензитет вектора \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} најмањи за константне правце, тада се ови вектори називају **елементарним векторима транслације** (тзв. периоди кристалне решетке или ортови решетке), а полиедар конструисан над овим векторима назива се **елементарна ћелија**. У општем случају, елементарна ћелија је косоугли паралелопипед дефинисан елементарним

векторима \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} и угловима између њих α , β и γ (слика 1.2.a). Запремина елементарне ћелије дата је следећим изразом:

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a}) \quad (1.2)$$

Посебна врста елементарне ћелије је **примитивна ћелија** која представља елементарну ћелију најмање запремине. Густина чворова решетке је један чвор по примитивној ћелији. Ако примитивна ћелија садржи један атом тада се кристална решетка назива простом, а уколико садржи већи број атома назива се сложеном.

За одређивање примитивне ћелије користи се више метода, а једна од најпознатијих је она коју су предложили Вигнер (*Vigner*) и Зајц (*Seitz*), па отуда и потиче назив Вигнер-Зајцова примитивна ћелија (слика 1.2.б).



Слика 1.2. а) елементарна ћелија, б) Вигнер-Зајцова примитивна ћелија.

Поступак одређивања Вигнер-Зајцове примитивне ћелије у случају дводимензионалне решетке дат је на следећи начин: кроз дати чвор повуку се праве које га повезују са најближим суседним чворовима, а затим се повуку праве које су симетрале растојања уоченог чвора са најближим суседним чворовима. Минимална површина која је обухваћена на овај начин представља Вигнер-Зајцову примитивну ћелију (слика 1.2.б). За тродимензионални случај уместо симетрала правих повлаче се равни симетрије, а најмања запремина која се добије на тај начин је Вигнер-Зајцова примитивна ћелија у тродимензионалном простору.

1.1.2. Симетрија кристала

Кристално тело се, осим правилним геометријским обликом, одликује и одређеном симетријом која се описује помоћу одговарајућих операција симетрије. Операција симетрије кристала је поступак којим се кристална решетка доводи до потпуног поклапања са самом собом. Основне операције симетрије су: операција translације, ротација, рефлексија у равни огледања и инверзија.

Операција translације решетке или операција translације кристала је дефинисана као померај кристала паралелно самом себи за вектор translације решетке:

$$\vec{L} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (1.3)$$

Тачке дефинисане претходном једначином су чворови решетке, а скуп тачака дефинисан са (1.3) се назива просторна решетка или translациона група.

Операција ротације је операција симетрије којом се кристална решетка доводи до поклапања са самом собом ротацијом око осе ротације којој припада бар један од чворова кристалне решетке. Елементарни угао ротације дефинише се као:

$$\alpha = \frac{2\pi}{n} \quad (1.4)$$

где је n - цео број којим се дефинише ред ротације. Ред ротације показује колико пута се кристална решетка може поклопити са самом собом приликом пуне ротације, односно за пун угао 2π . Дозвољене вредности елементарног угла ротације су: $2\pi/1$, $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ и $2\pi/6$, што значи да постоје осе ротације: првог, другог, трећег, четвртог и шестог реда. Ознака за операцију ротације је C_n , где n означава ред ротације.

Операција огледања одговара простом огледању у равни која пролази кроз неки чвор решетке као код обичног равног огледала. Често се назива и операција раванске симетрије.

Операција инверзије је састављена од ротације за π и огледања у равни која је нормална на осу ротације. Као крајњи резултат добија се да треба заменити \vec{r} са $-\vec{r}$.

Скуп операција симетрије (ротација, translација, инверзија и огледање у равни) и њихових комбинација образује просторне кристалне групе, којих има 230. Скуп операција ротације заједно са операцијама огледања у равни симетрије и инверзије дефинише кристалографске тачкасте групе, којих има 32. Тачкаста група је одређена скупом операција симетрије које, када се примене на чвор решетке, остављају решетку непромењеном. Операција translације као операција симетрије, користи се за описивање 14 кристалографских група које се називају Бравеове кристалне решетке, а које су сврстане у седам кристалографских система. Дакле, симетрија кристала се користи за систематизацију кристалних структура.

1.2 КРИСТАЛОГРАФСКИ СИСТЕМИ

Класификација кристала се може вршити на основу различитих критеријума. У зависности од међусобног односа елементарних вектора \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} , као и вредности углова између њих кристали се сврставају у један од следећих седам кристалографских система: кубни, тетрагонални, орторомбични, моноклинични, триклинични, хексагонални и тригонални (табела 1.1). Најзаступљенији кристалографски системи код хемијских елемената су кубни и хексагонални. Као типични представници у табели су приказани само поједини хемијски елементи, а не и хемијска једињења.

Табела 1.1. Кристалографски системи.

| кристалограф. систем | однос ел. вектора | однос углова | основна симетрија | типичан представник |
|----------------------|-------------------|--|-----------------------|---|
| кубни | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 4 осе 3. реда | C (дијамант), Na, K, Ca, Al, Si, Ge, Fe, Cu |
| тетрагонални | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 1 оса 4. реда | Mn, In, β -Sn, Pa, β -Ta |
| орторомбични | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 3 осе 2. реда | Ga, U, Np, I |
| моноклинични | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ | 1 оса 2. реда | O, F, Se, Pu, Bi, |
| триклинични | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | нема оса симетрије | P |
| хексагонални | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$ | 1 оса 6. реда | C (графит), Mg, Zr, Co, Zn, Ti |
| тригонални | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma$ $\neq 90^\circ < 120^\circ$ | 1 оса 3. реда | B, As, Sb, Te, Sm |

Имена појединих система указују на **метричке односе параметара**, па тако: кубни има три једнака међусобно нормална елементарна вектора, орторомбични има међусобно нормалне елементарне векторе различитих дужина, моноклинични има једну нагнуту кристалографску осу, док триклинични има све три нагнуте кристалографске осе.

Имена тетрагоналног и хексагоналног система су повезана са **доминантном симетријом** кристала који припадају овим системима, па тетрагонални има једну осу 4. реда симетрије, док хексагонални има једну осу 6. реда симетрије.

1.2.1. Бравеове решетке

У оквиру седам кристалографских система могуће је, у односу на распоред структурних мотива унутар решетке, конструисати 14 такозваних Бравеових решетки². Уколико су структурни мотиви распоређени само у чворовима елементарне ћелије, онда је решетка примитивна (**P**) и јавља се у свим системима. Ако су структурни мотиви распоређени не само у чворовима већ и у центру елементарне ћелије, онда се ради о запремински центрираној (**I**) решетки³ која се јавља у кубном, тетрагоналом и орторомбичном систему. У случају да су структурни мотиви распоређени у чворовима и у центрима сваке површи елементарне ћелије онда се решетка означава као површински центрирана (**F**) решетка⁴ и јавља се у кубном и орторомбичном систему. И на крају, када су структурни мотиви распоређени у чворовима и у центрима двеју наспрамних површина онда је реч о базно центрираној решетки која се јавља у орторомбичном и моноклиничном систему. Базно центриране решетке се често у литератури означавају са **A**, **B** или **C** у зависности од тога да ли се структурни мотив налази у центру равни типа (100), (010) или (001) респективно. У табели 1.2. приказане су Бравеове решетке у оквиру сваког појединачног кристалографског система.

Међу кристалним структурама доминирају запремински центрирана кубна, површински центрирана кубна и хексагонална кристална решетка. На пример, највећи број метала и њихових легура (90%) кристалише у ова три кристалографска облика. У табели 1.3. дате су основне карактеристике најзаступљенијих типова Бравеових решетки: вредност координационог броја Z , атомски полупречник r изражен преко параметра решетке a , максималан број атома по елементарној ћелији и релативна густина паковања γ_p . **Релативна густина паковања** γ_p дефинише се на следећи начин:

$$\gamma_p = \frac{\sum Z_i V_i}{V_A}, \quad V_A = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \quad (1.5)$$

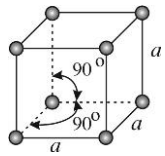
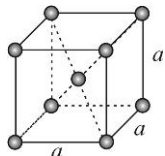
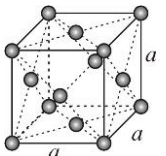
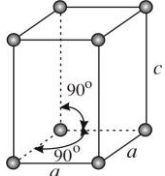
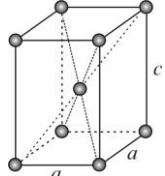
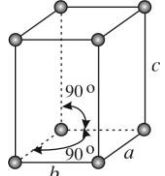
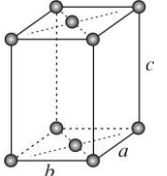
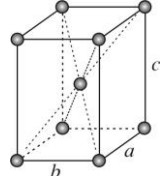
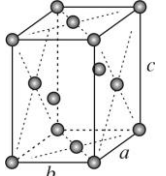
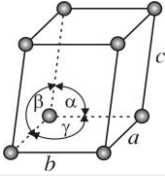
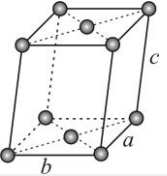
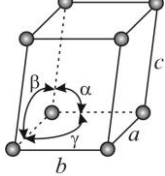
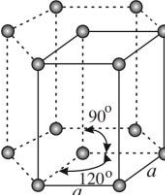
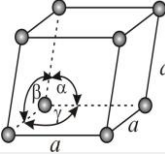
где је Z_i - број атома или молекула i -те врсте, а V_i - запремина атома i -те врсте у запремини елементарне ћелије V_A .

²Аугуст Браве (Auguste Bravais, 1811–1863.), француски физичар, познат по свом раду у области кристалографије, 1848. године математички је описао све могуће тродимензионалне просторне решетке и показао да постоји само 14 могућих комбинација Бравеових решетки које су сврстане у 7 кристалографских система.

³Ознака **I** потиче од немачке речи *innenzentrierte*, која значи "у центру".

⁴Ознака **F** потиче од енглеског израза *face centred*, који значи "у центру површине".

Табела 1.2. Бравеове решетке.

| кристалограф. систем | примитивна (P) | базно центрирана | запремински центрирана (I) | површински центрирана (F) |
|--|---|--|---|---|
| куќни $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  | |  |  |
| тетрагонални $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  | |  | |
| орторомбични $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  |  |  |  |
| моноклинични $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |  |  | | |
| триклинични $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |  | | | |
| хексагонални $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$ |  | | | |
| тригонални $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\neq 90^\circ < 120^\circ$ |  | | | |

Табела 1.3. Карактеристике најважнијих типова Бравеових решетки.

| карактеристике | запремински центрирана кубна решетка | површински центрирана кубна решетка | хексагонална решетка |
|--|--|---|-------------------------|
| координациони број Z | 8 | 12 | 4 |
| атомски полупречник r | $\frac{a}{4}\sqrt{3}$ | $\frac{a}{8}\sqrt{2}$ | $\frac{a}{2}$ |
| максималан број атома по ел. ћелији | 2 | 4 | 6 |
| релативна густина паковања γ_p | $\frac{\pi}{8}\sqrt{3}$ | $\frac{\pi}{6}\sqrt{2}$ | $\frac{\pi}{6}\sqrt{2}$ |

Код свих непримитивних ћелија је константа решетке a већа од међуатомског растојања између најближих суседа d .

1.2.2. Означавање чворова, праваца и равни кристалне решетке

У кристалографији је усвојен посебан начин означавања чворова, праваца и равни у кристалној решетки који се разликује од уобичајеног у математици. Ово је омогућено захваљујући правилном, просторном понављању идентичних структурних елемената, којим се карактеришу кристалне решетке, па је овакво означавање знатно једноставније.

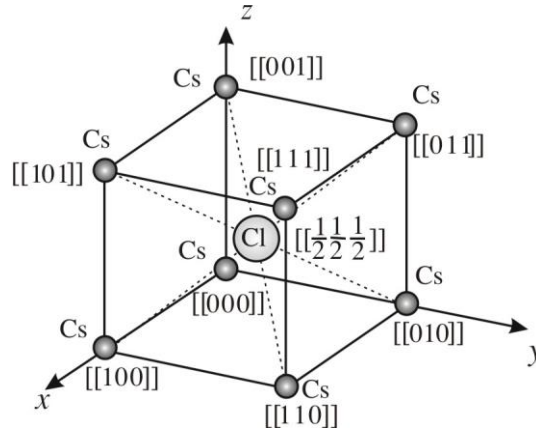
Означавање чворова кристалне решетке

При одређивању координата чворова кристалне решетке довољно је одредити координате чворова само у једној елементарној ћелији. Положај чвора у елементарној ћелији одређује се координатама чвора у односу на координатни систем чије се осе поклапају са векторима над којима је конструисана елементарна ћелија. Координате чворова приказују се деловима ивица елементарне ћелије, тако да чворови који се налазе у теменима елементарне ћелије увек имају целобројне координате, док су координате чворова унутар елементарне ћелије увек разломци.

Координате чворова записују се између двоструких угластих заграда. Уколико је сваком чвору елементарне ћелије придружен по један атом, онда координате чворова уједно одређују и координате атома.

На слици 1.3. дат је пример означавања чворова код елементарне ћелије цезијум хлорида CsCl. Атоми цезијума Cs налазе се у теменима елементарне ћелије, па су њихове координате уједно и координате чворова. Атом хлора Cl поклапа се са чвором који се налази у центру елементарне ћелије, тако да су његове координате изражене преко делова

ивица елементарне ћелије дате као $\left[\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right]$. Координате свих атома Cs приказане су на истој слици.



Слика 1.3. Означавање положаја чворова (атома) у елементарној ћелији CsCl.

Координате било ког чвора у датој кристалној решетки могу се затим одредити једноставним додавањем целих бројева координатама одговарајућег чвора из елементарне ћелије. Уколико је нека од координата негативна она се означава цртом изнад броја дате координате.

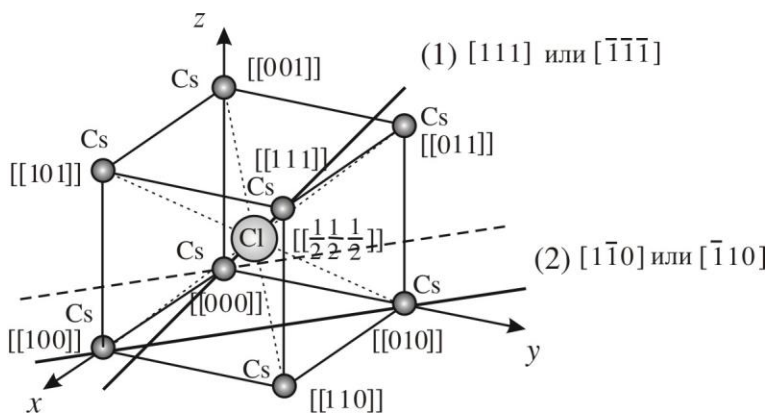
Означавање праваца кристалне решетке

Због особине анизотропности кристалних материјала, односно појаве да су физичке особине кристала различите у различитим правцима, означавање праваца у кристалографији има посебан значај. Од свих паралелних правих одређеног правца, уочава се права која пролази кроз координатни почетак датог координатног система, а затим се одреди координата најближег чвора кроз који пролази ова права.

Уколико су координате чвора целобројне, онда се оне обележавају са u , v и w и називају се индексима праваца. Уколико су координате чвора три рационална броја, онда се они множе најмањим заједничким садржаоцем и добијени цели бројеви онда представљају индексе праваца. Индекси праваца се записују између једноструких угластих заграда, тако да се одређени правац у кристалној решетки означава са $[uvw]$.

Пример одређивања индекса праваца који пролазе кроз одређене чворове запремински центриране кубне решетке дат је на слици 1.4. Права 1 са слике пролази кроз координатни почетак и кроз чвор $\left[\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right]$, који је најближи координатном почетку. Множењем координата бројем два

добивамо целе бројеве за индексе праваца, тако да се права 1 може означити као $[111]$ или $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. У случају праве 2 која не пролази кроз координатни почетак, треба уочити њој паралелну праву која пролази кроз координатни почетак (приказана испрекиданом линијом на слици 1.4). Чворови најближи координатном почетку кроз које пролази ова права су $[[1\bar{1}0]]$ и $[[\bar{1}10]]$, тако да су индекси праваца $[1\bar{1}0]$ и $[\bar{1}10]$.



Слика 1.4. Означавање индекса праваца појединих правах које пролазе кроз чворове елементарне ћелије CsCl.

Предност оваквог означавања је у томе што индекси координатних оса не зависе од угла између њих, нити од јединичних дужина оса, тако да су индекси координатних оса исти за било који координатни систем. Индекси праваца који одговарају осама Ox , Oy и Oz су $[100]$, $[010]$ и $[001]$, респективно.

Правци са истим физичким особинама називају се физички еквивалентни правци и означавају се $\langle uvw \rangle$. Они се добијају пермутацијом индекса и променом знака, тако да су за $\langle 100 \rangle$ еквивалентни правци $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ и $[00\bar{1}]$.

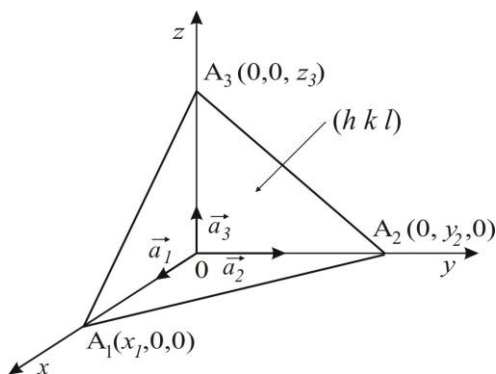
Означавање равни кристалне решетке

Појам равни у кристалу је, строго узевши, неадекватан јер су кристали полиедарског облика, односно ограничени су равним површинама. Начин описивања равни помоћу одсецака које раван прави на осама координатног система прихваћен је и у кристалографији, али је због периодичности кристалне решетке модификован у односу на начин означавања равни у математици. Тиме је избегнута могућност да поједине равни имају бесконачне вредности одређених параметара.

На слици 1.5. приказана је раван произвољне кристалне решетке која пролази кроз тачке $A_1(x_1, 0, 0)$, $A_2(0, y_2, 0)$ и $A_3(0, 0, z_3)$ на осама датог координатног система. Координате x_1 , y_2 и z_3 могу се представити на следећи начин:

$$x_1 = \frac{p_1}{q_1} a_1, \quad y_2 = \frac{p_2}{q_2} a_2, \quad z_3 = \frac{p_3}{q_3} a_3, \quad (1.6)$$

где су p_i, q_i ($i = 1, 2, 3$) цели бројеви, и a_i ($i = 1, 2, 3$) дужине ивице елементарне ћелије.



Слика 1.5. Означавање равни кристалне решетке.

Дељењем претходних израза са a_1 , a_2 и a_3 , респективно и формирањем реципрочних вредности добија се:

$$\frac{a_1}{x_1} = \frac{q_1}{p_1}, \quad \frac{a_2}{y_2} = \frac{q_2}{p_2}, \quad \frac{a_3}{z_3} = \frac{q_3}{p_3} \quad (1.7)$$

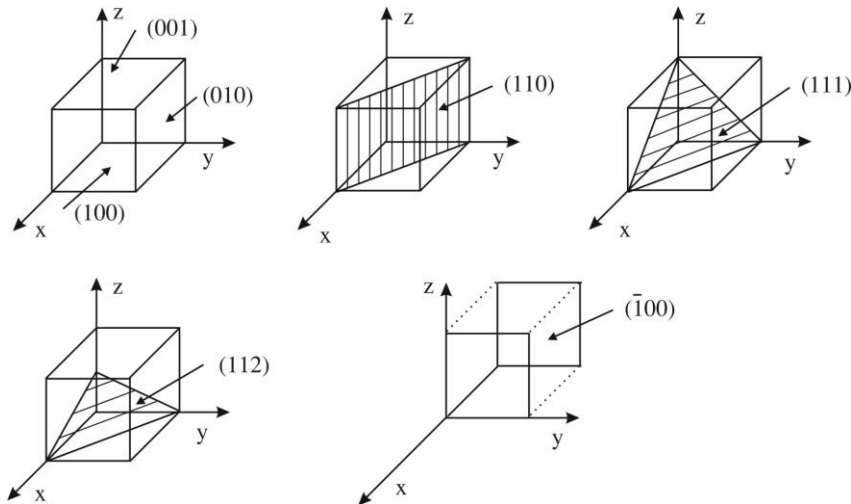
Након множења ових израза са најмањим заједничким садржаоцем n бројева p_1 , p_2 и p_3 следи:

$$\frac{a_1}{x_1} n = \frac{q_1}{p_1} n, \quad \frac{a_2}{y_2} n = \frac{q_2}{p_2} n, \quad \frac{a_3}{z_3} n = \frac{q_3}{p_3} n \quad (1.8)$$

где су: $\frac{q_1}{p_1} n$, $\frac{q_2}{p_2} n$, $\frac{q_3}{p_3} n$ цели бројеви који се означавају са h, k, l и називају се **Милерови индекси**⁵. Посматрана раван означава се помоћу Милерових индекса у облику $(h k l)$.

⁵Вилиам Милер (William Hallows Miller, 1801-1880.), енглески кристалограф који је 1839. године објавио "Научну расправу о кристалографији" (Treatise on Crystallography) користећи координатне осе које су биле паралелне ивицама кристала и реципрочне индексе.

Милерови индекси се могу дефинисати и као три најмања цела броја која се односе као реципрочне вредности одсецака. Могу бити позитивни или негативни, у зависности од тога да ли посматрана раван пресеца одговарајуће осе на позитивном или негативном делу. Када је неки од Милерових индекса негативан, онда се он обележава цртом изнад. Неке од значајнијих карактеристичних равни кубне кристалне решетке приказане су на слици 1.6.



Слика 1.6. Карактеристичне равни кубне кристалне решетке.

Раван xOy означава се са $(0\ 0\ 1)$, раван xOz са $(0\ 1\ 0)$ и раван yOz са $(1\ 0\ 0)$. Све паралелне равни и физички еквивалентне равни, односно равни са истим физичким особинама кристалне решетке имају идентичне Милерове индексе.

У случају хексагоналне решетке три Милерова индекса нису довољна за дефинисање одређене равни. Због карактеристичне симетрије ове решетке која има осе трећег и шестог реда, неопходно је увођење и четврте координатне осе. Уобичајено је да се поред x , y и z осе уведе допунска оса u у правцу симетрале xOy равни. У том случају равни хексагоналне решетке се обележавају са $(h\ k\ i\ l)$, где је индекс i повезан са допунском осом u , а индекси се називају Милер-Бравеови индекси.

Избор јединичне равни није једнозначан, тако да то може бити раван $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$ која одсеца једнаке одсечке на осама које се секу под углом од 60° , или раван $(1\ 1\ \bar{2}\ 1)$ која одсеца једнаке одсечке на осама под углом од 120° . За Милерове индексе код хексагоналне решетке карактеристично је да је збир индекса за три осе у хоризонталној равни једнак нули, односно $h+k+i=0$.

1.3. ТИПОВИ КРИСТАЛНИХ СТРУКТУРА

За потпунију карактеризацију кристалне структуре неопходно је, осим типа Бравеове решетке, навести и координате атома у елементарној ћелији, број атома или молекула по елементарној ћелији (Z) и координациони број. Постоје различити типови кристалних структура, а овде ће бити објашњене неке од једноставнијих структура високе симетрије, чији је значај у томе да често репрезентују читаве групе аналогних структура и доприносе разумевању и знатно сложенијих структура. То су, пре свега, кубне и хексагоналне структуре.

Према често коришћеној симболици⁶ (тзв. "Strukturbericht" ознаке) кристална структура хемијских елемената означава се словом А коме се додаје одређени број почевши од 1 (нпр. А1, А2, А3 итд.). Бројеви означавају одређени тип структуре: 1-површински центрирана решетка, 2-запремински центрирана, 3-густо пакована хексагонална, 4-дијамантска кубна решетка итд. Словом В означавају се једињења типа XY, словом С једињења типа XY₂, словом D типа X_mY_n, словима Е до К означавају се комплекснија једињења, словом L легуре, словом S силикати итд.

1.3.1. Типови кубних структура

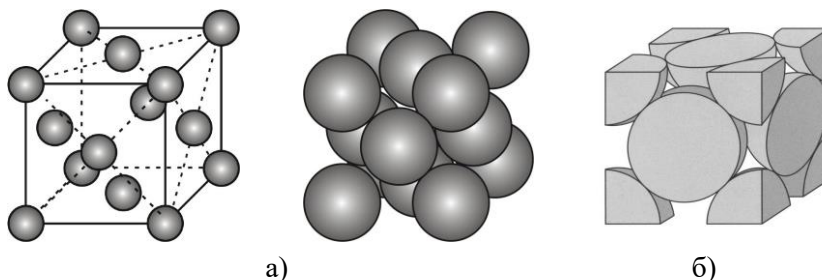
Најједноставнија кубна структура би била примитивна кубна решетка са једном врстом атома. Међутим, оваква структура је веома ретка и јавља се само код полонијума (α -Po) који кристалише тако да су правци густог паковања ивице коцке.

Најзначајнији типови кубних кристалних структура су структуре типа: бакра, α -гвожђа, натријум хлорида, цезијум хлорида, дијаманта и сфалерита.

Структура типа бакра (A1)

Структура типа бакра Cu састоји се од једне врсте атома чија је елементарна ћелија кубна и површински центрирана-FCC (face-centred cubic cells), као што је приказано на слици 1.7.a). Ова структура се у кристалографији означава као А1 тип структуре са просторном групом симетрије $Fm\bar{3}m$ (број просторне групе-No.225). Понекад се назива и компактно пакована кубна-CCP (cubic close packed) структура.

⁶Метали и легуре врло често имају релативно једноставну структуру. Због тога се и данас често користе "Strukturbericht" ознаке иако су од 1990. године, на препоруку IUPAC-а ("International Union of Pure and Applied Chemistry") званично прихваћене Пирсонове ознаке.



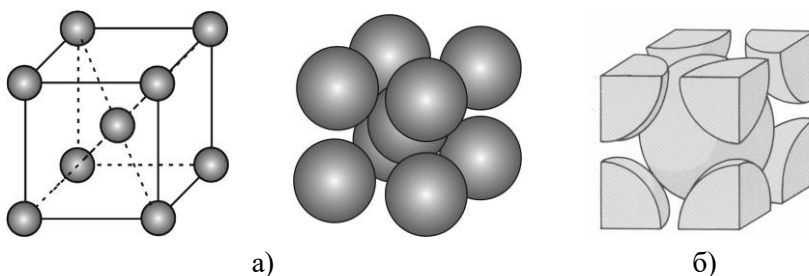
Слика 1.7. а) Површински центрирана кубна решетка,
б) одређивање броја атома по елементарној ћелији.

Координате атома Cu су: $[0,0,0]$, $[1/2,1/2,0]$, $[1/2,0,1/2]$ и $[0,1/2,1/2]$, док се за број атома по елементарној ћелији добија $Z=4$ јер решетка има 8 атома у теменима коцке који доприносе са $1/8$ и 6 атома у центрима страница коцке који доприносе са по $1/2$, као што је приказано на слици 1.7.б). Координациони број је $KB=12$, правци густог паковања су дијагонале страница, а густина паковања износи 0.74.

Најзначајнији хемијски елементи који имају структуру типа бакра су: алуминијум Al, гвожђе γ -Fe, никал Ni, сребро Ag, злато Au, калцијум Ca, стронцијум Sr, родијум Rh, паладијум Pd, иридијум Ir, платина Pt, олово Pb, торијум Th итд. (табела 1.4).

Структура типа α -гвожђа (A2)

Једна од алотропских модификација гвожђа је α -гвожђе. Наиме, на температури од 912°C и испод тога кристал гвожђа има структуру која се састоји од једне врсте атома чија је елементарна ћелија кубна и запремински центрирана-ИСС (innenzentrierte/body-centred cubic cells), што је приказано на слици 1.8.а). Ова структура се означава као A2 тип структуре са просторном групом симетрије $Im\bar{3}m$ (No.229).



Слика 1.8. а) Запремински центрирана кубна решетка,
б) одређивање броја атома по елементарној ћелији.

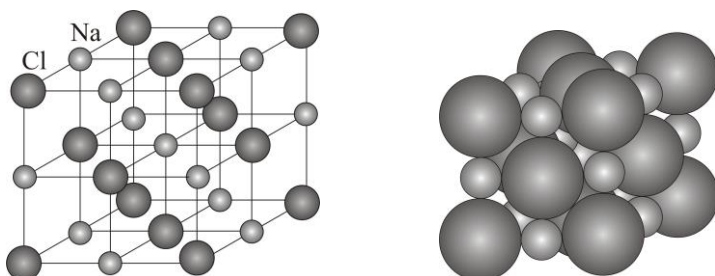
Координате атома Fe су: $[0,0,0]$ и $[1/2,1/2,1/2]$, а број атома по елементарној ћелији је $Z=2$ (8 атома у теменима коцке који доприносе са

1/8 и 1 атом у центру), што је приказано на слици 1.8.б), док је координациони број, односно број најближих суседа, $KB=8$. Правци густог паковања су дијагонале решетке, а густина паковања износи 0.68.

Овакву решетку имају следећи хемијски елементи: натријум Na, калијум K, хром Cr, манган Mn, титан Ti, ванадијум V, волфрам W итд. (табела 1.4).

Структура типа натријум хлорида (B1)

Једна од кристалних структура која се веома често среће је структура типа натријум хлорида, једињења са јонском везом. Елементарна ћелија је површински центрирана кубна и састоји се од две врсте атома. Структурни мотив решетке има по један јон Na (мањи атом) и један јон Cl (већи атом) који се налазе на растојању од једне половине просторне дијагонале елементарне ћелије, што је приказано на слици 1.9. Ова структура се у кристалографији означава као B1 тип структуре са просторном групом симетрије $Fm\bar{3}m$ (No.225).



Слика 1.9. Структура типа натријум хлорида.

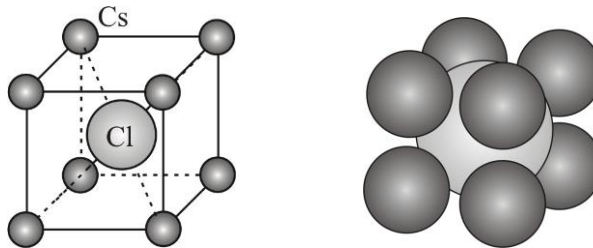
Координате атома Na су: $[0,0,0]$, $[1/2,1/2,0]$, $[1/2,0,1/2]$ и $[0,1/2,1/2]$, а координате атома Cl су: $[1/2,1/2,1/2]$, $[0,0,1/2]$, $[0,1/2,0]$ и $[1/2,0,0]$. Број молекула по елементарној ћелији је $Z=4$, док је координациони број $KB=6$ и разликује се од координационог броја моноатомске површински центриране кубне решетке (структуре типа A1).

Хемијска једињења која имају кристалну решетку типа NaCl су: NaBr, NaF, LiF, LiCl, MgO, MnO, CaO, ZrO, AgBr, AgCl, KCl, BaS, CeSe, KBr, NiO, PrBi, PuC, RbF, ScN, SrO, TbTe, и многа друга (табела 1.4).

Структура типа цезијум хлорида (B2)

Цезијум хлорид CsCl је једињење са јонском везом које кристалише у примитивној кубној решетки-РСС (primitive cubic celss). Координате атома цезијума су Cs: $[0,0,0]$, а атома хлора Cl: $[1/2,1/2,1/2]$. Иако се атом Cl налази у центру елементарне ћелије, структура није запремински

центрирана већ примитивна, јер се одговарајућа симетрија мора односити на сваки атом, односно на цео молекул (слика 1.10). У кристалографији се ова структура означава као B2 тип структуре са просторном групом симетрије $Pm\bar{3}m$ (No.221).



Слика 1.10. Структура типа цезијум хлорида.

Број молекула по елементарној ћелији је $Z=1$. Наиме, атоми цезијума су распоређени по један на теменима коцке и они доприносе укупно један цео атом по елементарној ћелији (8 атома доприноси по $1/8$). Како се један атом хлора налази у средини коцке, то је укупно два атома, односно један молекул по елементарној ћелији. Координациони број је $KB = 8$ јер је сваки атом у центру коцке окружен са 8 атома друге врсте.

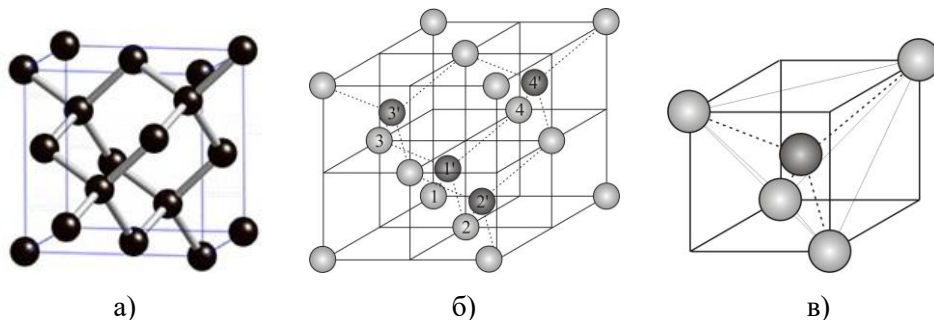
Типични представници структуре типа CsCl су: AuCd, TiBr, AgMg, LiHg, AlNi, BeCu, CuZn (β -месинг) итд. (табела 1.4).

Структура типа дијаманта (A4)

Дијамантска структура има кубну површински центрирану елементарну ћелију која се састоји од само једне врсте атома (слика 1.11.а). Тачније, она представља модификацију површински центриране решетке и састоји се од две такве решетке померене међусобно за четвртину просторне дијагонале (D) коцке ивице a (слика 1.11.б). То значи да се у центру сваког тетраедра кога чине атом из чвора и три најближа површински центрирана атома, налази још један атом (слика 1.11.в). Дијамантска структура се у кристалографији означава као A4 тип структуре са просторном групом симетрије $Fd\bar{3}m$ (No.227).

Структура типа дијаманта је добила назив по свом најзначајнијем представнику, дијаманту, који представља једну од alotропских модификација угљеника и састоји се од атома C повезаних ковалентним везама. Структурни мотив се састоји од два идентична атома угљеника C_1 и C_2 . Координате атома C_1 су: $[0,0,0]$, $[1/2,1/2,0]$, $[1/2,0,1/2]$ и $[0,1/2,1/2]$ (атоми означени светлом бојом и бројевима од 1 до 4) слично координатама Na код структуре натријум хлорида, док су координате атома C_2 : $[1/4,1/4,1/4]$, $[3/4,3/4,1/4]$, $[3/4,1/4,3/4]$ и $[1/4,3/4,3/4]$ (атоми

означени тамном бојом и бројевима од 1' до 4') и разликују се од координата атома Cl код површински центриране кубне решетке типа NaCl. Број атома по елементарној ћелији је $Z=8$, док је координациони број $KB=4$.



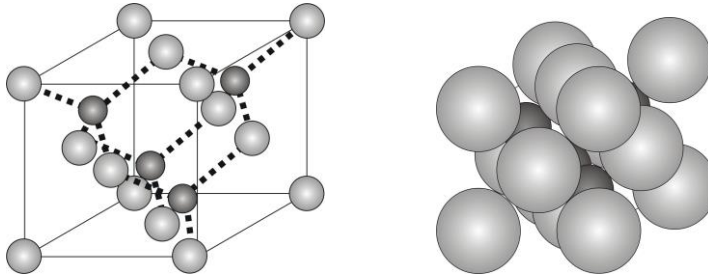
Слика 1.11. Шематски приказ: а) структуре типа дијаманта, б) модификације кубне површински центриране решетке, в) тетраедра у коме је атом угљеника везан ковалентним везама са четири најближа суседа.

Осим дијаманта који представља најтврђи минерал у природи (тврдоћа 10 на Мосовој скали), што је последица његове структуре, најзначајнији хемијски елементи који имају структуру типа дијаманта су Si и Ge који представљају веома важне полупроводничке елементе, као и α -Sn који представља стабилну алотропску модификацију калаја испод 13.2°C (табела 1.4).

Структура типа сфалерита (B4)

Сфалеритна структура добила је назив по свом најзначајнијем представнику сфалериту, који представља једну од полиморфних модификација цинк сулфида ZnS. Елементарна ћелија има структуру сличну дијамантској кубној решетки, са том разликом да се састоји од две врсте атома (слика 1.12.). Ова структура се у кристалографији означава као B4 тип структуре са просторном групом симетрије $F\bar{4}3m$ (No.216).

У овој структури координате атома S (атоми приказани светлом бојом) одговарају координатама атома C_1 , док координате атома Zn (приказани тамном бојом) одговарају координатама атома C_2 . Односно, координате атома S су: $[0,0,0]$, $[1/2,1/2,0]$, $[1/2,0,1/2]$ и $[0,1/2,1/2]$, док су координате атома Zn: $[1/4,1/4,1/4]$, $[3/4,3/4,1/4]$, $[3/4,1/4,3/4]$ и $[1/4,3/4,3/4]$. У овом случају, две различите врсте атома условљавају да број молекула по елементарној ћелији износи $Z=4$ (решетка има 8 атома S у теменима коцке који доприносе са $1/8$ и 6 атома S у центрима страница коцке који доприносе са по $1/2$, што је укупно 4 атома S и 4 атома Zn унутар елементарне ћелије, док је координациони број $KB=4$ исти као код дијамантске структуре.



Слика 1.12. Структура типа сфалерита.

За разлику од елементарних полупроводника који имају дијамантску структуру, полупроводничка једињења имају сфалеритну структуру. Међу њима најзначајнија су: галијум арсенид GaAs (користи се за израду интегрисаних кола, црвене LED, ласерских диода, соларних ћелија), галијум антимионид GaSb (за инфрацрвене детекторе, инфрацрвене LED, ласере, транзисторе), кадмијум телурид CdTe (за танкослојне соларне ћелије), цинк селенид ZnSe (за плаве LED, ласерске диоде), ZnO (за транспарентне електроде код LCD-liquid crystal displays, танкослојне транзисторе и LED), InP итд. Једињења са сфалеритном структуром која имају велику примену дата су у табели 1.4.

1.3.2. Типови хексагоналних структура

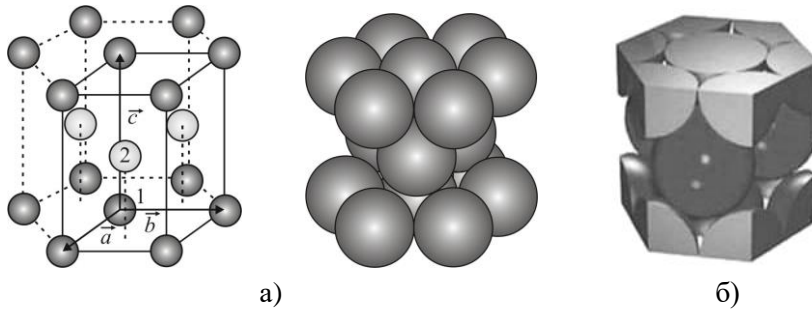
Најзначајнији типови хексагоналних кристалних структура су структуре типа магнезијума, волфрам карбида и структура типа вурцита.

Структура типа магнезијума (A3)

Најједноставнији тип хексагоналне структуре је структура типа магнезијума која се састоји од једне врсте атома. Елементарна ћелија је хексагонална компактно пакована-НСС (hexagonal compact cells) са структурним мотивом који се састоји од два атома (означена са 1 и 2 на слици 1.13.а). Ова структура се означава као А3 тип структуре са просторном групом симетрије $P6_3/mmc$ (No.194).

Координате првог атома Mg_1 су $[0,0,0]$, док су координате другог атома Mg_2 $[2/3,1/3,1/2]$, а вектор положаја је $\vec{r} = \frac{2}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}$, при чему је

$a=b$. Ћелија је примитивна јер се ради о двоатомском структурном мотиву. Број атома по елементарној ћелији износи $Z=2$, а сама елементарна ћелија има облик ромбичне призме (4 атома који доприносе са $1/12$, 4 атома који доприносе са по $1/6$ и 1 атом из унутрашњости елементарне ћелије, као што је приказано на слици 1.13.б), док је координациони број $KB=12$.

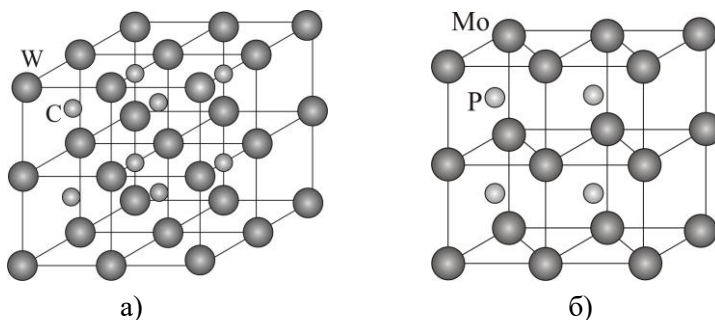


Слика 1.13. а) Структура типа магнезијума Mg,
б) одређивање броја атома по елементарној ћелији.

Најзначајнији представници који имају структуру типа магнезијума су: Be, Cd, Zn, α -Co, α -Ni, Te, Zr, Tc, Ru, Re, Os, Ti, Er итд. Код идеално густо паковане хексагоналне решетке однос параметара елементарне ћелије износи $c/a = \sqrt{8/3} = 1.63$ што је случај код Mg, док Cd и Zn имају веће вредности од идеалне. Приближне вредности овог односа могу се видети у табели 1.5. за поједине хемијске елементе. Сматра се да је кристална структура хексагонална компактно пакована ако се однос c/a не разликује од теоријске вредности 1.63 за више од 10%. Уколико су одступања већа, сматра се да координациони број није 12 већ $KB = 6$.

Структура типа волфрам карбида

Структура типа волфрам карбида се разликује од структуре магнезијума само по томе што се структурни мотив састоји од две различите врсте атома, тако да је број молекула по елементарној ћелији $Z=1$. Постоје два облика волфрам карбида, од којих се онај са хексагоналном структуром означава са α -WC. Структура се може приказати као да је састављена од једноставне хексагоналне решетке коју чине атоми метала са атомима угљеника који попуњавају простор између равни атома волфрама (слика 1.14.а). Карактерише је просторна група симетрије $P6_3/mmc$ (No.194).



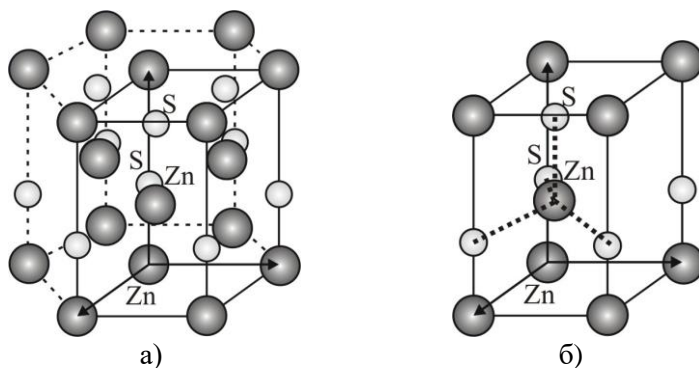
Слика 1.14. а) Структура типа волфрам карбида α -WC,
б) структура молибден фосфида MoP.

Последица овакве структуре је веома велика тврдоћа волфрам карбида (тврдоћа 9 на Мосовој скали), што условљава његову специфичну примену. Сличну структуру има и молибден фосфид MoP , чија је структура приказана на слици 1.14.б). Параметри елементарних ћелија хексагоналних кристалних структура α - WC и MoP дати су у табели 1.5.

Структура типа вурцита (ВЗ)

Још једна веома значајна хексагонална структура је структура типа вурцита, која поред сфалерита представља другу најзаступљенију полиморфну модификацију ZnS (слика 1.15.). Прелаз из сфалеритне у структуру вурцита дешава се на температури око 1020°C . У кристалографији се ова структура означава као ВЗ тип структуре са просторном групом симетрије $P6_3mc$ (No.186).

Атоми цинка заузимају положаје које имају атоми магнезијума у структури типа магнезијума, тако да су координате атома Zn : $[0,0,0]$ и $[2/3,1/3,1/2]$. У ову решетку додати су атоми сумпора померени за $3/8$ у правцу c -осе тако да су координате атома S : $[0,0,3/8]$ и $[2/3,1/3,7/8]$. Може се видети да је сваки атом цинка окружен са четири атома сумпора и обрнуто (слика 1.15.б). Број молекула по елементарној ћелији је $Z=2$, а координациони број је $KB=4$. Атоми цинка приказани су као тамно сиве сфере, а атоми сумпора као светло сиве.



Слика 1.15. а) Структура типа вурцита ZnS , б) атом цинка окружен са четири атома сумпора и обрнуто.

Структура вурцита је веома слична сфалеритној структури, наиме, једина разлика је у редоследу густо пакованих равни атома сумпора. Код сфалерита редослед је $\text{ABCABC}\dots$, док је код вурцита $\text{ABABAB}\dots$. За структуру вурцита је карактеристично да нема инверзиону симетрију па као последица тога ови кристали могу имати особине као што су пиезоелектрицитет и пироелектрицитет.

Међу једињењима која имају структуру вурцита се издвајају ZnO, AgI, CdS, CdSe, α -SiC, BeO, CdTe, GaN и друга полупроводничка једињења чији се параметри решетке могу наћи у табели 1.5.

Табела 1.4. Параметри појединих типова кубних кристалних структура.

| кубна кристална структура | типичан представник | $a(10^{-10} \text{ m})$ | типичан представник | $a(10^{-10} \text{ m})$ |
|--|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| А1 структура типа бакра | бакар Cu | 3.61 | калцијум Ca | 5.56 |
| | алуминијум Al | 4.05 | паладијум Pd | 3.89 |
| | гвожђе γ -Fe | 3.56 | иридијум Ir | 3.84 |
| | никал Ni | 3.52 | платина Pt | 3.92 |
| | кобалт β -Co | 3.55 | олово Pb | 4.95 |
| | сребро Ag | 4.09 | торијум Th | 5.08 |
| | злато Au | 4.08 | неон Ne | 4.43 |
| | родијум Rh | 3.78 | аргон Ar | 5.53 |
| А2 структура типа α - гвожђа | гвожђе α -Fe | 2.87 | цезијум Cs | 6.05 |
| | литијум Li | 3.50 | хром Cr | 2.88 |
| | натријум Na | 4.23 | молибден Mo | 3.15 |
| | калијум K | 5.33 | ванадијум V | 3.03 |
| | рубидијум Rb | 5.62 | волфрам W | 3.16 |
| В1 структура типа натријум хлорида | NaCl | 5.64 | CaO | 4.81 |
| | KCl | 6.29 | AgCl | 5.55 |
| | MgO | 4.21 | AgBr | 5.77 |
| | MnO | 4.43 | PbS | 5.92 |
| В2 структура типа цезијум хлорида | CsCl | 4.12 | AlNi | 2.88 |
| | TiBr | 3.97 | BeCu | 2.70 |
| | AgMg | 3.28 | CuZn | 2.94 |
| | LiHg | 3.29 | | |
| А4 структура типа дијаманта | дијамант C | 3.576 | силицијум Si | 5.431 |
| | калај α -Sn | 6.491 | германијум Ge | 5.657 |
| В4 структура типа сфалерита | ZnS | 5.41 | GaSb | 6.12 |
| | ZnSe | 5.65 | CdTe | 6.48 |
| | ZnO | 4.62 | β -CdS | 5.83 |
| | GaAs | 5.65 | CuF | 4.26 |

Табела 1.5. Параметри хексагоналних кристалних структура.

| хексагонална кристална структура | типичан представник | a (10^{-10} m) | c (10^{-10} m) | c/a |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|-------|
| А3 структура типа магнезијума | Mg | 3.20 | 5.20 | 1.56 |
| | Be | 2.27 | 3.59 | 1.58 |
| | Cd | 2.97 | 5.61 | 1.89 |
| | Zn | 2.66 | 4.94 | 1.86 |
| | α -Co | 2.51 | 4.07 | 1.62 |
| | Ti | 2.95 | 4.73 | 1.60 |
| структура типа волфрам карбида | α -WC | 2.91 | 2.84 | 0.97 |
| | MoP | 3.22 | 3.19 | 0.99 |
| В3 хексагонална структура типа вурцита | ZnS | 3.82 | 6.26 | 1.64 |
| | CdS | 4.14 | 6.71 | 1.62 |
| | ZnO | 3.25 | 5.2 | 1.60 |
| | AgI | 4.59 | 7.51 | 1.63 |
| | CuBr | 4.06 | 6.66 | 1.64 |
| | CdSe | 4.30 | 7.02 | 1.63 |

Постоји још доста различитих карактеристичних типова кристалних структура, које су значајне код описивања особина појединих материјала, као што су структура перовскита, фулерена итд. о којима ће бити више речи када се буде говорило о различитим класама материјала.

1.4. ПОЛИМОРФИЗАМ

Коју врсту кристалне решетке ће имати неки материјал, зависи од вредности Гибсове енергије⁷ G у термодинамичкој равнотежи при константном притиску p и температури T :

$$G = U + pV - TS \quad (1.9)$$

где је U - унутрашња енергија, а S - ентропија. То значи да се променом притиска и температуре може мењати и кристална структура.

Једна од карактеристичних особина чврстих тела је да могу да постоје у више кристалних облика у зависности од услова добијања

⁷Josiah Willard Gibbs (1839-1903.), амерички теоријски физичар, хемичар и математичар. Бавио се истраживањима у области термодинамике, статистичке физике, векторске анализе и електромагнетне теорије светлости.

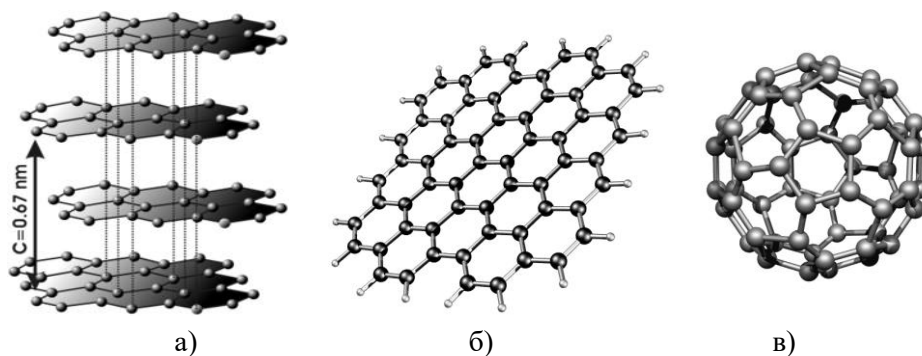
монокристала, температуре, притиска и слично. Ова појава се назива **полиморфизам**⁸, а различити облици структура се називају полиморфним модификацијама.

Полиморфне трансформације могу бити реверзибилне и ирреверзибилне. Други начин класификације полиморфних трансформација је на монотропне и енантиотропне.

1.4.1. Монотропне полиморфне трансформације

У случају монотропне трансформације један од кристалних облика је стабилан под свим условима. Не постоји фиксна температура прелаза пошто притисци паре никад нису једнаки. Ирреверзибилна трансформација метастабилног облика елемента у његов стабилан облик може да се одвија на свим температурама. Монотропни прелази су карактеристични, на пример, за фосфор.

Најпознатији пример ирреверзибилне полиморфне трансформације је код угљеника С, где графит представља стабилан облик, а дијамант метастабилан. Различите хемијске везе и различита структура ових облика условљавају и њихове јако различите физичке особине. Тако да је графит мекан, беле до сиве боје, добар је проводник струје и топлоте, може да сублимира, и има карактеристичну структуру у облику слојева који су повезани слабим Ван дер Валс-овим силама (слика 1.16.а). Са друге стране дијамант је тврд, прозиран, има високу тачку топљења, изолатор је, али проводи топлоту и има карактеристичну кристалну решетку (површински центрирана елементарна ћелија) већ приказану у делу у коме се говори о типовима кубних кристалних структура (слика 1.11).



Слика 1.16. Структура: а) графита, б) графена, в) фулерена.

⁸Уобичајени термин, алотропска модификација се користи само за хемијске елементе, а не и за једињења. Општији појам који се користи за било који кристални материјал је полиморфизам, док се алотропска модификација односи само на различите облике елемента у оквиру исте фазе (чврсте, течне или гасовите).

Графит и дијамант су само најпознатије форме угљеника, а постоје и друге алотропске модификације, међу којима су графен (слика 1.16.б), фулерен (слика 1.16.в), аморфни угљеник, угљеничне наноцеви итд. о којима ће касније бити више речи.

1.4.2. Енантиотропне полиморфне трансформације

Код енантиотропне полиморфне трансформације, различити облици су стабилни под различитим условима и могу реверзибилно да прелазе један у други при карактеристичним притисцима и температурама. Карактеристична температура се назива температура прелаза и на тој температури оба полиморфна облика коегзистирају у динамичкој равнотежи.

Када се кристална структура мења са променом температуре, полиморфне модификације обично се обележавају грчким словима α , β , γ ,... идући од нижих према вишим температурама. Типичан пример на коме се може показати начин обележавања полиморфних модификација је калај Sn. На температурама испод $T = 13.2\text{ }^\circ\text{C}$ калај има дијамантску структуру, тзв. α -Sn модификацију. На температурама изнад $T = 13.2\text{ }^\circ\text{C}$ калај се појављује као β -Sn модификација са тетрагоналном структуром, док на температури $T = 161\text{ }^\circ\text{C}$ прелази у γ -Sn модификацију са ромбичном структуром.

Реверзибилна трансформација се јавља и код сумпора када α -сумпор на температури $T = 95.5\text{ }^\circ\text{C}$ прелази у β -сумпор. Уколико се β -сумпор, који се налази на температурама вишим од температуре прелаза, хлади он ће опет на температури $T = 95.5\text{ }^\circ\text{C}$ прећи у α -сумпор.

У случају једињења, познат је пример реверзибилне трансформације цирконијум оксида ZrO_2 , који до температуре од $T = 1140\text{ }^\circ\text{C}$ има моноклиничну структуру док је са повећањем температуре кристална решетка тетрагонална све до $T = 2370\text{ }^\circ\text{C}$, а изнад те вредности је кубична.

1.5. КВАЗИКРИСТАЛИ

Поред кристалног стања материје, које подразумева периодичну структурну уређеност, постоји и група материјала који немају тродимензионалну трансляторну симетрију и називају се **непериодичним материјалима**. Такви материјали се не могу описати ни са једном од

постојећих просторних група симетрије. Они ипак припадају кристалима јер показују другачији тип уређености на ширем простору, односно дужем домету.

Квазикристали припадају тзв. непериодичним материјалима са уређеном структуром. Основна њихова одлика је постојање даље квазипериодичне транслационе уређености и даље оријентационе уређености, при чему се симетрија ове уређености не поклапа са периодичношћу.

Они се, дакле, састоје од низова атома који су уређени али нису строго периодични. Имају много заједничких особина са правим кристалима, међу којима је дискретни дифрактограм, као и способност да формирају облике са глатким, равним површинама. Међутим, дифрактограм квазикристала се разликује у односу на праве периодичне кристалне структуре јер представља скуп дифракционих тачака чији се распоред одликује некрystalографским осама ротације, као што су осе симетрије нпр. петог реда, седмог или виших редова.

1.5.1. Откриће квазикристала

Први квазикристал открио је Д. Шехтман⁹ 1984. године у процесу веома брзог хлађења легуре алуминијума и мангана (86%Al и 14%Mn). Та фаза је чак прозвана "шехтманит". Добијена дифракциона слика за ову легуру указивала је на постојање даљег оријентационог уређења које је окарактерисано осом ротационе симетрије 5. реда. Распоред дифракционих тачака карактеристичан је за тачкасту групу симетрије икосаедра.

Пре њега су де Волф (de Wolf) и ван Алст (van Aalst) 1972. године објавили да дифрактограм добијен са кристала натријум карбоната не може бити означен са три индекса, већ је неопходан још један, што указује да основна структура има четири димензије у реципрочном простору. Објављивани су и други слични резултати који су били одбачени све док концепт квазикристала није усвојен.

Када је крајем 1980-их, идеја о квазикристалима постала прихватљива, чак је и Међународно удружење за кристалографију (International Union of Crystallography) редефинисало појам "кристал" тако

⁹Ден Шехтман (Dan Shechtman), рођен 1941. године у Израелу, добитник је Нобелове награде за хемију 2011. године, за откриће квазикристала. Ипак, када је Шехтман први пут изнео своје идеје, нико није веровао у њихову тачност. Познати Нобеловац Паулинг (Linus Pauling) је изјавио "не постоје квазикристали, већ само квазинаучници", а часописи су одбијали да објаве Шехтманове радове.

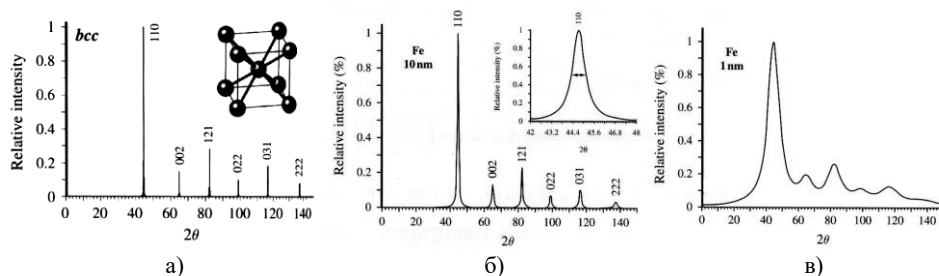
да укључује и обичне периодичне кристале и квазикристале, односно свако стање које поседује дискретни дифрактограм¹⁰.

Први квазикристални материјали су били термодинамички нестабилни, чак су приликом загревања формирали праве кристале. Међутим, 1987. године, откривен је први од многих каснијих стабилних квазикристала, тако да је било могуће произвести велике узорке за њихово проучавање и потенцијалну примену. Експериментална истраживања која су следила резултирала су детектовањем даље оријентационе уређености са симетријом која не одговара периодичности код релативно великог броја легура.

Научници су тек 2009. године, након 10 година систематског трагања, пронашли први минерал, природни квазикристал, у реци Хатирка (Хатырка) у источној Русији. Овај природни квазикристал има висок квалитет, једнак најбољим вештачким узорцима. Природна квазикристална фаза са хемијским саставом $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$, је названа икосаедрит, што је усвојено и од Међународног минералошког удружења (International Mineralogical Association) 2010. године. Осим тога, анализе указују да је

¹⁰За идеалну кристалну структуру важила је веома једноставна дефиниција: "Кристална структура је правилан распоред атома или молекула у кристалној решетки која показује translацијску инваријантност".

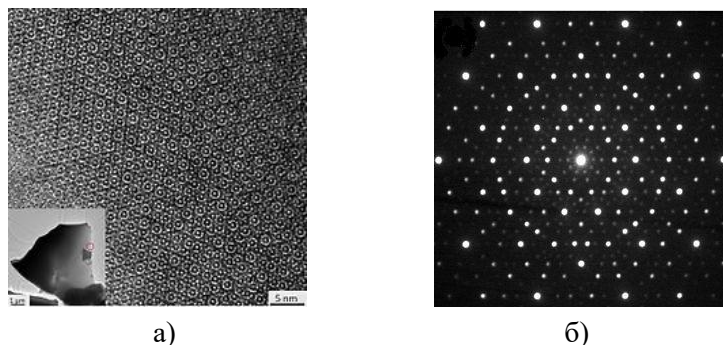
Међутим, показало се да се кристални материјали могу појавити у облику монокристала, микрокристала и нанокристала. Поставља се питање колико можемо смањивати величину нанокристала, а да можемо још увек тврдити за неки материјал да је кристалан. На ово питање може се одговорити на основу рендгенске дифракције, јер микрокристали и нанокристали истог материјала (елемента или споја) ипак показују донекле различит дифрактограм. Наиме, што су нанокристали мањи, то су дифракциони максимуми шири. Код гвожђа Fe, на пример, имамо редом дифракционе слике: а) кристалити већи од 500 nm; б) кристалити величине око 10 nm и в) кристалити величине око 1 nm.



Дифракционе слике гвожђа: а) кристалити већи од 500 nm, б) кристалити величине око 10 nm, в) кристалити величине око 1 nm.

Дакле, са смањењем величине кристалита, битно се мења изглед дифракционе слике, која на слици в) већ личи на дифракционе слике аморфних материјала. Због тога је Међународно удружење за кристалографију препоручило да се добрим кристалним материјалом може сматрати "било који материјал који показује битно ("essentially") дискретну дифракциону слику", као што изгледа дифрактограм на слици а).

овај кристал можда метеоритског порекла. Даља истраживања Хатирка метеорита открила су зрна величине реда микрометра другог природног квазикристала, који има ротациону симетрију десетог реда и хемијску формулу $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ (слика 1.17).



Слика 1.17. а) Атомска слика зрна природног квазикристала $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ из Хатирка метеорита (у доњем левом углу приказан је ТЕМ снимак зрна величине око $4 \mu m$), б) електронски дифрактограм.

Овај квазикристал је стабилан у уском температурском интервалу, од (1120 - 1200) К на собном притиску, што указује да се природни квазикристали највероватније формирају брзим хлађењем загрејаног метеорита.

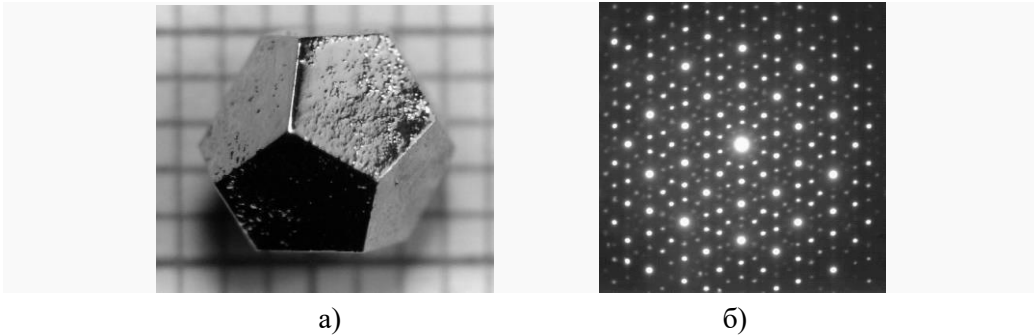
1.5.2. Особине квазикристала

Од првобитног открића Дена Шехтмана, откривено је на стотине квазикристала. Несумњиво је да они постоје у многим металним легурама и код неких полимера. Квазикристали се најчешће формирају код легура алуминијума ($Al-Li-Cu$, $Al-Mn-Si$, $Al-Ni-Co$, $Al-Pd-Mn$, $Al-Cu-Fe$, $Al-Cu-V$ итд), али и бројне друге композиције су такође познате (нпр. $Cd-Yb$, $Ti-Zr-Ni$, $Zn-Mg-Ho$, $Zn-Mg-Sc$, $In-Ag-Yb$, $Pd-U-Si$ итд.).

Највећи број легура, код којих је пронађена некрystalографска оријентациона уређеност, поседује симетрију икосаедра, па се често називају икосаедарске фазе. У неким случајевима су истовремено откривене и декагоналне фазе, код којих даљу оријентациону уређеност карактерише постојање ротационе симетрије 10. реда. Постоје и легуре чија симетрија указује на ротациону симетрију 8. или 12. реда.

На слици 1.18.а) приказан је икосаедарски квазикристал легуре Но-Мг-Зн (холмијум-магнезијум-цинк), који има макроскопски облик додекаедра, који није могућ за праве кристале већ само за квазикристале. Странице овог квазикристала су правилни петоугаоници са ивицама

дужине 2 mm . Електронски дифрактограм који показује ротациону симетрију 5. реда приказан је на слици 1.18.б).



Слика 1.18. Икосаедарски квазикристал Ho-Mg-Zn:

а) облик пентагоналног додекаедра, б) електронски дифрактограм.

Квазикристали су ипак веома ретки у пракси јер је познато да само неколико стотина материјала могу да формирају квазикристалне структуре, у поређењу са око 400 000 периодичних кристала измерених до данас.

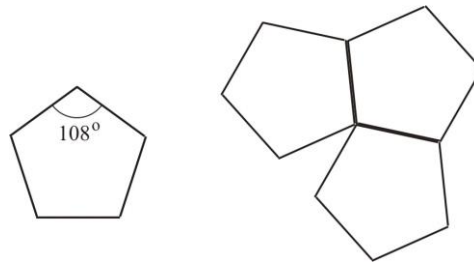
Истраживањем особина квазикристала дошло се до закључка да су магнетне, еластичне и термофизичке карактеристике легура са некрystalографском оријентационом уређеношћу врло блиске одговарајућим карактеристикама металних стакала истог састава.

1.5.3. Структура квазикристала

Код правих периодичних кристалних структура могу се наћи решетке код којих су допустиве осе ротације првог, другог, трећег, четвртог и шестог реда, што одговара ротацијама за углове од $2\pi/1$, $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ и $2\pi/6$. Међутим, не може се наћи решетка која би се покlopила са самом собом после ротирања за неке друге вредности углава, као што су $2\pi/5$ или $2\pi/7$. Један засебан молекул може имати било који степен ротационе симетрије, али не и једна бесконачна периодична решетка. То значи да се кристал може образовати од молекула, који појединачно имају осу ротације петог реда, али овако добијени кристал не може имати осу ротације петог реда.

Приликом конструкције периодичне решетке која би имала ротациону симетрију петог реда, може се приметити да је немогуће испунити цео простор петоугаоницима који би се додиривали (слика 1.19). Дакле, не може се комбиновати ротациона симетрија петог реда са транслационом симетријом. Показало се, међутим, да је могуће релизовати

потпуно испуњавање простора на сфери у облику пентагоналног додекаедра.



Слика 1.19. Решетка која би имала осу ротације петог реда.

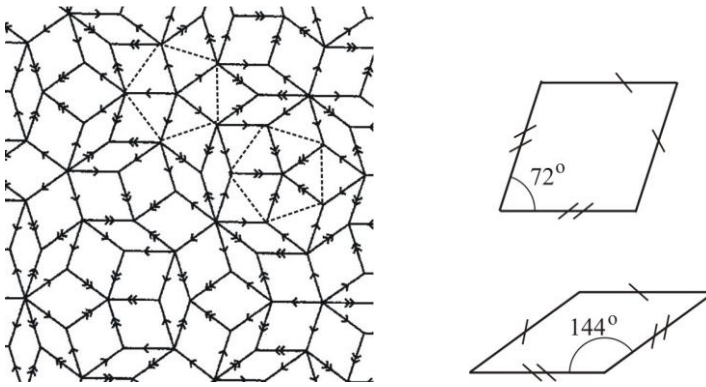
Геометријски модел квазикристала се назива квазикристална решетка. То је слика густо упакованих геометријских фигура, многоугаоника у две, односно полиедара у три димензије, које се зову структурне јединице. Структурне јединице квазикристала су аналогне елементарним ћелијама правих кристала. Атоми квазикристала најчешће попуњавају структурне јединице на сложен начин, што значи да најчешће не заузимају баш углове, односно врхове структурних јединица.

Основна својства квазикристалне решетке су следећа:

- Квазикристална решетка има коначан број (два или више) типова структурних јединица.
- Квазикристална решетка има даљу оријентациону уређеност, која није у сагласности са периодичношћу, што значи да су ивице квазикристалне решетке паралелне неким издвојеним осама, ивицама неког полиедра који има некристалографске ротационе осе симетрије петог, седмог или виших редова. Дакле, ротациона симетрија датог полиедра одређује даљу оријентациону уређеност квазикристала.
- Растојање између ма која два суседна чвора квазикристалне решетке је ограничено одређеном минималном и максималном вредношћу у датој структури, што је последица тога да је атомска густина квазикристала коначна величина.
- Квазикристална решетка има даљу квазипериодичну транслациону уређеност, што значи да је n -димензионална квазикристална решетка формирана од линеарно независних базисних вектора чији је број коначан и већи од n .

Претходно наведена својства квазикристалне решетке могу се показати на примеру дводимензионалне квазирешетке која је конструисана од "широких" ромбова са угловима $2\pi/5$ и $3\pi/5$ и "уских" ромбова са угловима $\pi/5$ и $4\pi/5$, као што је приказано на слици 1.20. Оваква решетка има даљу оријентациону уређеност окарактерисану симетријом

правилног петоугла и назива се Пенроузова¹¹ решетка по аутору алгоритма за њено формирање.



Слика 1.20. Пенроузова решетка.

Пенроузова решетка показује сва четири својства квазирешетке. Прво, постоје две типичне структурне јединице, уски и широки ромб, при чему је однос броја широких ромбова и броја уских у бесконачној решетки једнак броју τ , такозваном "златном пресеку". Друго, постоји даљи оријентациони поредак, јер су све ивице решетке паралелне ивицама неког правилног петоугла, што указује на некристалографску осу ротационе симетрије 5. реда. Треће, суседни чворови решетке су на коначном међусобном растојању. И четврто, Пенроузова решетка је квазирешетка, формирана од линеарно независних базисних вектора чији је број коначан и већи од 2 у овом случају.

Положаји појединих чворова решетке дефинисани су изразом.

$$\vec{r} = \rho_1 \vec{e}_1 + \rho_2 \vec{e}_2 + \dots + \rho_5 \vec{e}_5 \quad (1.10)$$

где су $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \dots, \vec{e}_5$ - јединични вектори усмерени из центра правилног петоугла ка његовим теменима, а $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_5$ - цели бројеви. У овом случају су само четири (од пет) вектора линеарно независна јер вектори \vec{e}_i задовољавају једначину $\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \dots + \vec{e}_5 = 0$. Комбинацијом два од ових вектора може се добити вектор који је једнак негативном умношку златног пресека и једног од базисних вектора.

$$\vec{q} = \vec{e}_1 + \vec{e}_5 = -\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})\vec{e}_3 \quad (1.11)$$

¹¹Sir Roger Penrose (1931.), енглески математичар, физичар и филозоф природних наука, познат по открићу (1974.) дводимензионалне решетке која има осу ротационе симетрије петог реда. 1984. године откривено је да такав распоред имају атоми у квазикристалима.

Дакле, помоћу Пенроузове решетке илустрована су сва четири својства квазикристалних структура. Ова геометријска својства значајно утичу на особине квазикристала, међу којима је и карактеристично оптичко својство способности кохерентног расејања снопа електромагнетног зрачења.

1.5.4. Класификација квазикристала

Симетрије које су повезане са транслацијом су дефинисане као "кристалографске", остављајући простор и за друге "некристалографске" симетрије. Дакле, непериодичне или квазипериодичне структуре се могу поделити у две главне групе:

- непериодичне са кристалографском тачкастом групом симетрије, којима припадају несамерљиве модулисане структуре и композитне структуре;
- непериодичне са некристалографском тачкастом групом симетрије, којима припадају квазикристалне структуре.

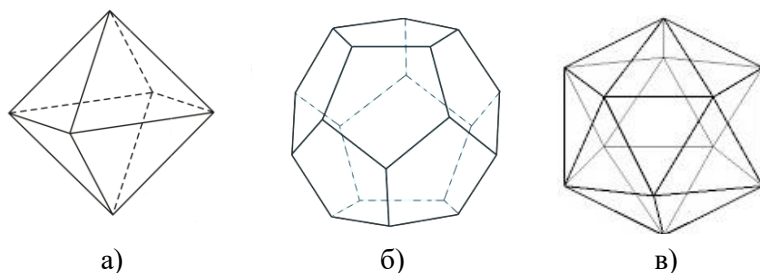
Квазикристали имају карактеристичан облик на основу кога се могу поделити на два типа:

- полигонални-полиедарски квазикристали, који имају осе ротационе симетрије осмог, десетог или дванаестог реда, па могу бити октаедарски¹² (слика 1.21.а), декаедарски или додекаедарски¹³ (слика 1.21.б) квазикристали. Они су периодични дуж тог правца, а квазипериодични су у равни која је нормална на тај правац;
- икосаедарски¹⁴ квазикристали (слика 1.21.в), који имају осе ротационе симетрије петог реда и аperiодични су у свим правцима.

¹²Октаедар. У темену се састају 4 правилна троугла (углови 60°) који чине развијени омотач четворостране пирамиде. Да би се формирао правилни полиедар лоптастог облика потребна су два оваква омотача састављена по ивицама заједничког базисног квадрата. Дакле 8 правилних троуглова образују правилан октаедар (осмоострани).

¹³Додекаедар. Од правилних петоуглова се може направити само један правилни полиедар. Пошто угао правилног петоугла износи 108° то се највише 3 петоугла могу да састају у једном темену тако да је потребно укупно 12 правилних петоуглова да би се затворио правилни полиедар који се назива - додекаедар (дванаестостран).

¹⁴Икосаедар. У темену се састаје пет правилних троуглова (више од пет не може јер шест троуглова затвара раван, $6 \times 60^\circ = 360^\circ$, па се не може формирати теме). Пет троуглова чине развијени омотач петостране пирамиде. Два оваква омотача спојена по заједничком базисном петоуглу ипак не дају правилан полиедар, јер се на базисним теменима састају само по четири троугла па овај полиедар није лоптаст. Да би се у сваком темену састајало по пет троуглова између два базисна петоугаоника убацује се венац од 10 троуглова тако да је настали правилни полиедар састављен од 20 правилних троуглова и назива се икосаедар (двадесетостран).



Слика 1.21. а) октаедар, б) додекаедар и в) икосаедар.

Што се тиче термичке стабилности, разликујемо три врсте квазикристала:

- стабилне квазикристале који су расли спорим хлађењем или ливењем са накнадним каљењем,
- метастабилне квазикристале који су добијени спиновањем растопа,
- метастабилне квазикристале који су формиран кристализацијом аморфне фазе.

Осим за Al-Li-Cu систем, сви стабилни квазикристали су готово потпуно без несавршености, односно дефеката. Ово доказују дискретни електронски дифрактограми на којима се могу уочити оштри пикови, чија је ширина као код идеалних кристала (нпр. силицијума Si). Дифрактограми показују симетрије петог, трећег и другог реда, а рефлексије су квазипериодично распоређене у три димензије.

Порекло стабилизационог механизма је различито за стабилне и метастабилне квазикристале. Ипак, постоји заједничка особина примећена код већине квазикристалних течних легура или њихових потхлађених течности, а то је локална икосаедарска уређеност. Икосаедарски поредак је у равнотежи у течном стању за стабилне квазикристале, док икосаедарски поредак преовладава у потхлађеном течном стању за метастабилне квазикристале.

1.5.5. Добијање квазикристала

Упоредо са теоријским истраживањима, односно успостављањем теоријских модела који би требало да дају објашњења за експериментално утврђене карактеристике легура са некристалографским даљим оријентационим уређењем, ради се и на истраживању метода за добијање што квалитетнијих узорака квазикристала.

За добијање квазикристала могу се користити следеће методе:

- метода брзог хлађења растопа,
- термичка обрада аморфне легуре,

- термичка обрада кристалне легуре,
- јонско мешање вишеслојног аморфног система,
- јонско мешање вишеслојног кристалног система,
- јонска имплантација и
- таложење из гасне фазе.

Квазикристалне легуре најчешће се добијају у облику гранула, танких трака, танких површинских слојева, односно филмова на подлози која обично има кристалну структуру. Могу се добити и у облику ситних зрна пречника $d \leq 2 \mu\text{m}$. Код цирконијумових (Zr), бакарних (Cu) и хафнијумових (Hf) металних стакала легираних племенитим металима успешно је формирана икосаедарска фаза нанометарских димензија.

1.5.6. Примена квазикристала

Важна област примене је употреба квазикристала као материјала за површинске превлаке, захваљујући тврдоћи квазикристала. Најпознатији пример је употреба квазикристалних превлака код кухињског посуђа. Због својих посебних физичких и хемијских особина, квазикристалне превлаке су погодне за ову врсту примене. Оне су такође прилично јефтине, што их чини још погоднијим за индустријску примену.

У новије време се легуре на бази алуминијума ојачавају, таложењем икосаедарских честица димензија реда величине нанометра. Такви материјали, који су сада комерцијално доступни у Јапану, од великог су технолошког интереса јер имају добре механичке особине, а знатно су лакши у односу на друге материјале са сличним физичким особинама. Један од примера примене ових материјала је за израду хируршких инструмената. Предвиђа се већа употреба ових материјала у ваздухопловној индустрији.

Неки квазикристални материјали имају мали коефицијент трења тако да се квазикристалне честице могу користити за ојачавање одређених пластика како би се повећала отпорност на трење и хабање за поједине специфичне примене. Такође, топлотна проводност неких од квазикристала је јако мала, тако да се њихова топлотна изолаторска својства могу искористити за одређене примене.

И сам Шехтман је (2011. године) говорио о примени квазикристала истичући да има толико људи широм света који раде на истраживању да се сваког месеца открије нешто ново. Квазикристали имају одређене особине које су јединствене, као што су електрична својства, оптичка својства, тврдоћа итд. Када се ради о електричним својствима они се понашају на

веома необичан начин са променом температуре. Нека од ових посебних својстава су већ искоришћена за примену.