



Krytalografia

Symetria a właściwości fizyczne
kryształów



Właściwości fizyczne kryształów a ich symetria

- Grupy graniczne
- Piroelektryczność
- Piezoelektryczność
- Właściwości optyczne kryształów

Właściwości fizyczne

- Właściwość fizyczna to zależność pomiędzy dwoma parametrami stanu ciała (kryształu)
 - pomiędzy skalarami
 - gęstość, d : $m = d V$, ciepło właściwe: $q = mc_p \Delta T$
 - skalar – wektor
 - piroelektryczność, p : $\Delta P_i = p_i \Delta T$
 - wektor – wektor
 - podatność polaryzacyjna α : moment dipolowy \vec{p} zależy od wektora pola elektrycznego \vec{E} $\vec{p} = \alpha \vec{E}$
- właściwości fizyczne będące wektorami lub tensorami (macierzami) mają symetrię zależną od symetrii kryształu (obiektu). Pewne zjawiska nie mogą występować w kryształach zbyt symetrycznych!

Prawo Piotra Curie

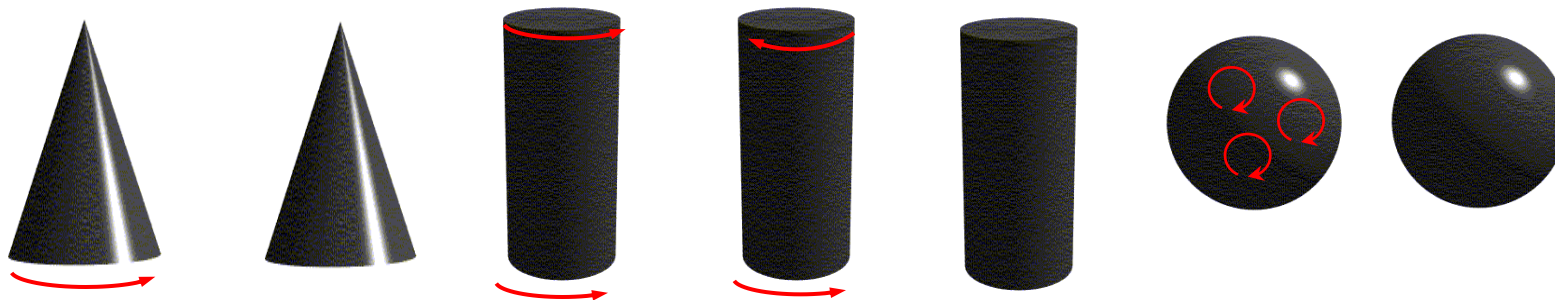
W przyrodzie zjawiska wykazują symetrię równą lub wyższą od symetrii przyczyn je wywołujących (lata 1883-1897)

Obowiązuje też zasada Neumann'a (koniec XIX wieku)

Grupa punktowa kryształu jest podgrupą grupy symetrii jego właściwości fizycznych

Grupy graniczne

Graniczne grupy punktowe symetrii						
I	II	III	IV	V	VI	VII
1	m	$\bar{1}$			23	$m\bar{3}$
2	$mm2$	$2/m$	222	mmm	432	$\bar{4}3m$
3	$3m$	$\bar{3}, \bar{6}$	32	$\bar{3}m, \bar{6}m2$		$m\bar{3}m$
4	$4mm$	$4/m, \bar{4}$	42	$4/mmm, \bar{4}2m$		
6	$6mm$	$6/m$	62	$6/mmm$		
∞	∞m	∞/m	$\infty 2$	∞/mm	$\infty\infty$	$\infty\infty m$



Symetria zjawisk fizycznych

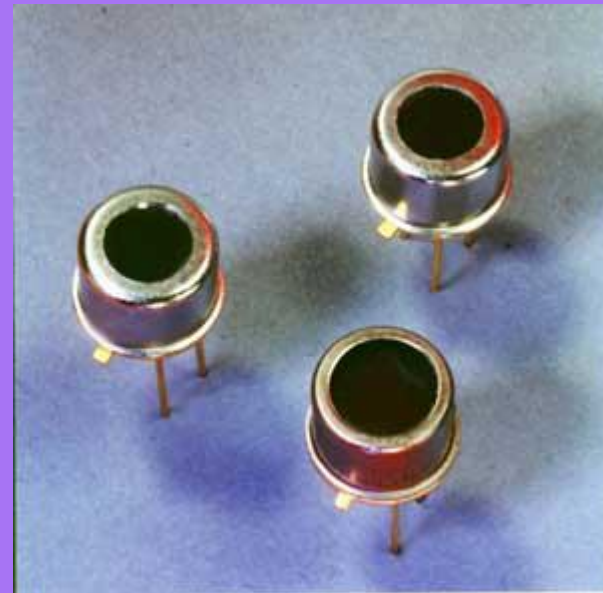
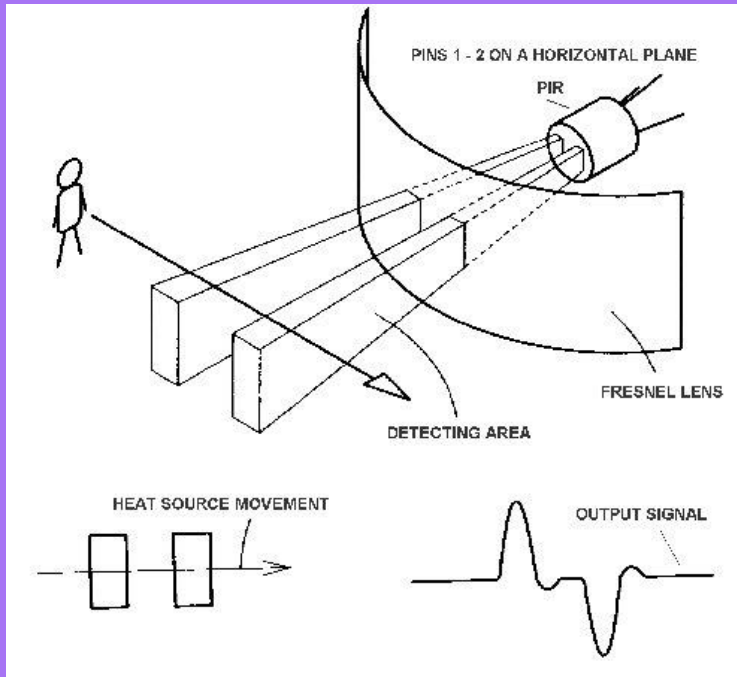
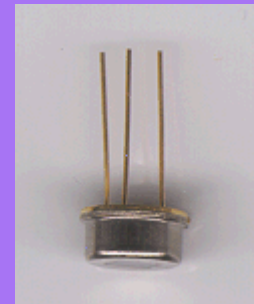
- Zjawisko piroelektryczne i ferroelektryczne występuje w „stożkowych” grupach granicznych: ∞ i ∞m
- Piezoelektryczność świadczy o braku środka symetrii: grupy ∞ , ∞m , $\infty 2$, $\infty\infty$
- Skręcanie światła spolaryzowanego występuje tylko w grupach enancjomorficznych prawych lub lewych: grupach nie zawierających symbolu m : grupy ∞ , $\infty 2$, $\infty\infty$

Zjawisko piroelektryczne

- Zjawisko piroelektryczne odkrył (1756) fizyk niemiecki F.U. Aepinus (1724-1802).
- Krysztal wytwarza ładunek elektryczny na przeciwnych ścianach na końcach osi polarnej pod wpływem zmiany temperatury, *np.* turmalin (***R3m***), grenokit (CdS), kwas winowy
- Ferroelektryki - wykazują spontaniczną polaryzację, kierunek momentu dipolowego domen można zmienić polem elektrycznym, *np.* BaTiO₃
- oba zjawiska występują tylko w grupach granicznych „stożkowych”

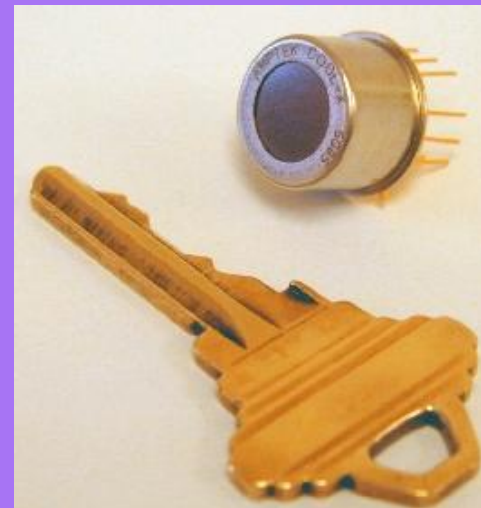
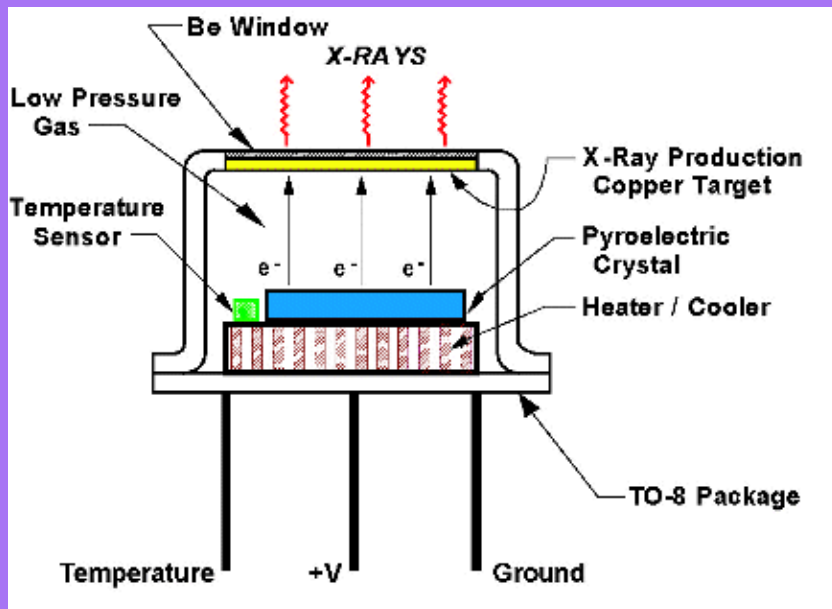
Zastosowanie piroelektryków

- czujniki temperatury
- podczerwone czujniki ruchu



Generowanie promieni X

- AMPTEK Inc. USA Pyroelectric X-ray generator!
- *J.D. Brownridge and S. Raboy "Investigations of pyroelectric generation of X-rays" Journal of Applied Physics, Vol. 86, No. 1, July 1999*



tantalan litu

Ferroelektryczność

- Odkryta w 1921 roku dla kryształów soli Seignetta (Rochelle) - winianu sodu i potasu $\text{NaKH}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- ferroelektryki zawierają domeny trwałych momentów dipolowych, możliwe do orientacji przez pole E
- W 1950 „karierę” zrobiło zastosowanie ceramiki BaTiO_3 do konstrukcji kondensatorów
- Nowsze materiały: PbTiO_3 (PT), $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_{1-x/4}\text{V}^{\text{B}}_{1/4x}\text{O}_3$ (PLZT), $(\text{Pb},\text{Mg})\text{NbO}_3$ (PMN) ...
- wszystkie ferroelektryki są piroelektrykami (a te piezoelektrykami)

Zastosowania ferroelektryczności

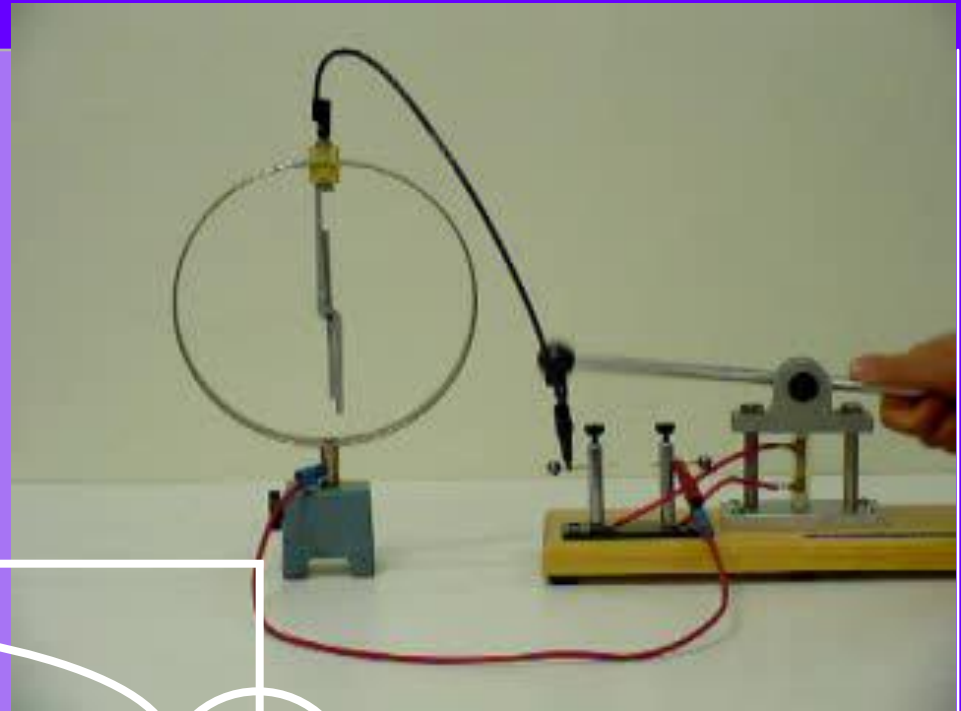
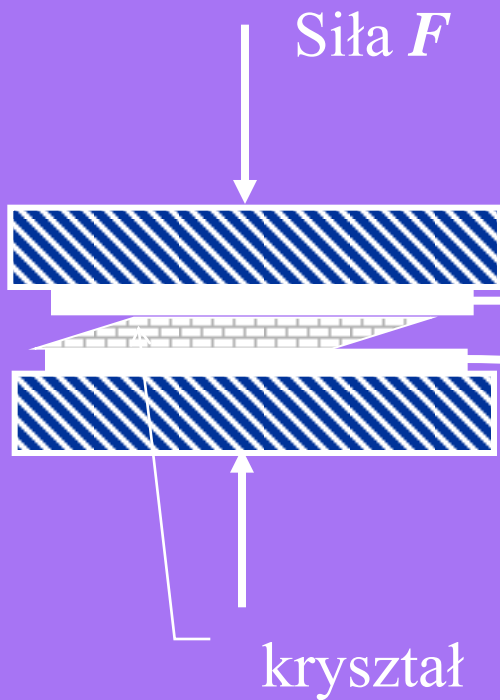
- ceramika dla kondensatorów
- przetworniki piezoelektryczne
- cienkie filmy ferroelektryczne służą do budowy pamięci (ferroelectric RAM, RFID cards)
 - RFID – radio-frequency identification
- czujniki do odtwarzania obrazów ultradźwiękowych (USG)
- elementy optyki - elektrooptyczne przesłony, przełączniki



Zjawisko piezoelektryczne

- Pod wpływem naprężeń mechanicznych pojawia się ładunek elektryczny
- Efekt ten może wystąpić we wszystkich grupach **nie posiadających środka symetrii** (z wyjątkiem *432*)
- Odkształcanie kryształu pod wpływem pola elektrycznego wykorzystuje się w rezonatorach kwarcowych (zegarki, wytwarzanie ultradźwięków *itd.*) (*P3₁21*)

Badanie efektu piezoelektrycznego



Elektrometr

Właściwości optyczne kryształów

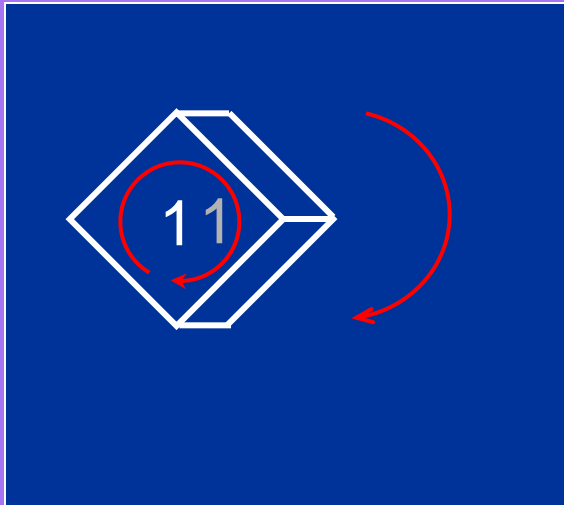
- Kryształy układu regularnego zachowują się jak ośrodki izotropowe
- Rozchodzenie się światła w kryształach opisuje tzw. *indykatrysa* opisująca drgania wektora elektrycznego po przejściu przez kryształ. Dla ośrodków izotropowych jest to kula, dla anizotropowych elipsoida. Podaje ona wielkość współczynnika załamania światła w zależności od kierunku ($n = v_p/v_k$)

Dwójłomność kryształów

- Promień światła padając na kryształ anizotropowy rozszczepia się na promień zwyczajny i nadzwyczajny, spolaryzowane prostopadle do siebie.
- Promień nie ulega temu rozszczepieniu, jeżeli pada zgodnie z osią optyczną kryształu.
- Wyróżniamy kryształy optycznie jednoosiowe i dwuosiowe

Dwójłomność kalcytu (CaCO_3)

Doświadczenie wykazujące dwójłomność kalcytu (spatu islandzkiego), wykonał po raz pierwszy Erazm Barthelsen w 1669



↑ również NaNO_3

Podział optyczny kryształów

- Izotropowe - układ regularny
- optycznie jednoosiowe - układy: tetragonalny, trygonalny i heksagonalny
- optycznie dwuosiowe - układy: rombowy, jednoskośny i trójskośny
- optycznie dodatni, gdy wsp. załamania promienia zwyczajnego jest większy od wsp. załamania pr. nadzwyczajnego $n_{\varepsilon} > n_{\omega}$

Badanie kryształów w mikroskopie polaryzacyjnym

- Możliwość eliminacji kryształów zbliźnionych
- Pomiar kąta znikania światła umożliwia identyfikację materiału krystalicznego (ew. wyznaczenie składu chemicznego dla kryształów mieszanych)
- **Kąt znikania światła** to kąt między kierunkiem krawędzi kryształu a kierunkiem polaryzacji światła przechodzącego przez kryształ

Wykorzystanie zależności właściwości fizycznych kryształów od symetrii

- Racjonalizacja poszukiwań materiałów piro-, ferro- i piezoelektrycznych
- Rozstrzyganie wątpliwości na temat występowania środka symetrii
- Badania optyczne umożliwiają wstępną selekcję monokryształów do dalszych badań
- Zastosowania w technice

Podziękowanie

- Dziękuję :^))) za
 - Okazaną życzliwość i wyrozumiałość
 - Zaangażowanie w trakcie semestru
 - Pomoc merytoryczną i techniczną
 - Życzliwy odbiór mobilizujący do poprawy jakości wykładu
- Mam nadzieję, że nauka języka krystalografów przyda się w przyszłości wielokrotnie
- Niech zdobyta wiedza krystalograficzna przyniesie efekty w postaci lepszego rozumienia otaczającej nas przyrody