

Tadeusz Penkala

# ZARYS KRYSTALOGRAFII

WYDANIE DRUGIE ZMIENIONE



1802003411

*Pw*

WARSZAWA 1976

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

Okladkę i obwolūtę projektowała

*Maria Łuszczyńska*

Redaktor

*Teresa Bartel-Kornacka*

Redaktor techniczny

*Eugeniusz Szkudaj*

Korektor

*Lidia Czerwińska*



CS-24.008

Copyright

by Państwowe Wydawnictwo Naukowe

Warszawa 1972, 1976

Printed in Poland

## SPIS RZECZY

|                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Przedmowa do wydania pierwszego . . . . .                                                                                                                       | 9   |
| Przedmowa do wydania drugiego . . . . .                                                                                                                         | 10  |
| 1. Wprowadzenie . . . . .                                                                                                                                       | 11  |
| 1.1. Definicja kryształu . . . . .                                                                                                                              | 11  |
| 1.2. Przedmiot badań krystalografii . . . . .                                                                                                                   | 13  |
| 2. Krystalografia geometryczna . . . . .                                                                                                                        | 15  |
| 2.1. Prawo stałości kątów . . . . .                                                                                                                             | 15  |
| 2.2. Rzut stereograficzny . . . . .                                                                                                                             | 18  |
| 2.3. Rzut gnomoniczny . . . . .                                                                                                                                 | 21  |
| 2.4. Czworoscian zasadniczy . . . . .                                                                                                                           | 23  |
| 2.5. Prawo wymiernych stosunków odcinków (prawo Haüy'ego) . . . . .                                                                                             | 24  |
| 2.6. Prawo wymiernych wskaźników, symbole ścian kryształu . . . . .                                                                                             | 25  |
| 2.6.1. Symbolika Weissa . . . . .                                                                                                                               | 31  |
| 2.7. Prawo pasów (prawo Weissa) . . . . .                                                                                                                       | 32  |
| 2.8. Układy krystalograficzne . . . . .                                                                                                                         | 34  |
| 2.9. Rachunek pasowy . . . . .                                                                                                                                  | 38  |
| 2.9.1. Równanie ściany i równanie osi pasa . . . . .                                                                                                            | 43  |
| 2.9.2. Reguła komplikacji Goldschmidta . . . . .                                                                                                                | 49  |
| 2.10. Prawo symetrii . . . . .                                                                                                                                  | 50  |
| 2.10.1. Elementy symetrii kryształów . . . . .                                                                                                                  | 51  |
| 2.10.2. Pojęcie klasy symetrii . . . . .                                                                                                                        | 57  |
| 2.10.3. Wyprowadzenie 32 klas symetrii stopniami symetrii . . . . .                                                                                             | 60  |
| 2.10.4. Przegląd klas i postaci występujących w układach krystalograficznych . . . . .                                                                          | 74  |
| 2.10.4.1. Układ trójskośny . . . . .                                                                                                                            | 74  |
| 2.10.4.2. Układ jednoskośny . . . . .                                                                                                                           | 78  |
| 2.10.4.3. Układ rombowy . . . . .                                                                                                                               | 84  |
| 2.10.4.4. Układ trygonalny . . . . .                                                                                                                            | 89  |
| 2.10.4.5. Układ tetragonalny . . . . .                                                                                                                          | 103 |
| 2.10.4.6. Układ heksagonalny . . . . .                                                                                                                          | 115 |
| 2.10.4.7. Układ regularny . . . . .                                                                                                                             | 126 |
| 2.11. Symetria ścian; figury trawienia . . . . .                                                                                                                | 142 |
| 2.12. Prawidłowe zrosty kryształów jednej substancji . . . . .                                                                                                  | 144 |
| 2.13. Wpływ różnych czynników na postać zewnętrzną kryształów . . . . .                                                                                         | 151 |
| 2.14. Cechy morfologiczne kryształów rzeczywistych . . . . .                                                                                                    | 152 |
| 2.15. Agregaty (skupienia) kryształów . . . . .                                                                                                                 | 155 |
| 2.16. Rozwiązywanie najprostszych zagadnień krystalograficznych i najważniejsze zależności matematyczne w poszczególnych układach krystalograficznych . . . . . | 157 |
| 2.16.1. Przykłady rozwiązywania zagadnień krystalograficznych za pomocą siatki Wulfa . . . . .                                                                  | 157 |
| 2.16.2. Dokładne metody obliczania symboli ścian . . . . .                                                                                                      | 169 |
| 2.16.3. Obliczanie stosunku osiowego i wartości kątów między osiami krystalograficznymi . . . . .                                                               | 171 |

|                                                                                                                                                          |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.16.4. Zależność między liczbami stosunku osiowego $a:b:c$ i wartościami kątów między krawędziami czworosięanu zasadniczego . . . . .                   | 173        |
| 2.16.5. Określanie położenia ściany o danym symbolu przy znanych wartościach kątów między osiami krystalograficznymi i znanym stosunku osiowym . . . . . | 176        |
| 2.16.6. Przejście z rzutu stereograficznego do gnomonicznego . . . . .                                                                                   | 178        |
| 2.16.7. Rysowanie kryształów . . . . .                                                                                                                   | 184        |
| <b>3. Struktura kryształów . . . . .</b>                                                                                                                 | <b>188</b> |
| 3.1. Rozwój teorii budowy wewnętrznej kryształów . . . . .                                                                                               | 188        |
| 3.2. Sieć przestrzenna . . . . .                                                                                                                         | 188        |
| 3.2.1. Symbole węzłów, prostych i płaszczyzn sieciowych . . . . .                                                                                        | 190        |
| 3.2.1.1. Symbole węzłów . . . . .                                                                                                                        | 190        |
| 3.2.1.2. Symbole prostych sieciowych . . . . .                                                                                                           | 191        |
| 3.2.1.3. Symbole płaszczyzn sieciowych . . . . .                                                                                                         | 192        |
| 3.3. Sieć odwrotna . . . . .                                                                                                                             | 193        |
| 3.4. Grupy translacyjne Bravais'go . . . . .                                                                                                             | 196        |
| 3.5. Symetria sieci przestrzennych . . . . .                                                                                                             | 199        |
| 3.5.1. Elementy symetrii sieci przestrzennych . . . . .                                                                                                  | 199        |
| 3.5.1.1. Płaszczyzny poślizgu . . . . .                                                                                                                  | 199        |
| 3.5.1.2. Oś śrubowa . . . . .                                                                                                                            | 201        |
| 3.5.2. Translacyjne powtórzenia elementów symetrii w sieciach przestrzennych . . . . .                                                                   | 206        |
| 3.5.3. Grupy przestrzenne . . . . .                                                                                                                      | 208        |
| 3.5.3.1. Symbolika grup przestrzennych . . . . .                                                                                                         | 210        |
| 3.6. Przykłady struktur kryształów . . . . .                                                                                                             | 214        |
| 3.6.1. Klasyfikacja stechiometryczna struktur . . . . .                                                                                                  | 214        |
| 3.6.2. Liczby i wielościany koordynacyjne . . . . .                                                                                                      | 214        |
| 3.6.3. Najważniejsze typy struktur pierwiastków chemicznych . . . . .                                                                                    | 216        |
| 3.6.4. Najważniejsze struktury związków typu AB . . . . .                                                                                                | 219        |
| 3.6.5. Najważniejsze struktury związków typu AB <sub>2</sub> . . . . .                                                                                   | 221        |
| 3.6.6. Najważniejsze struktury związków typu A <sub>m</sub> B <sub>n</sub> C <sub>o</sub> . . . . .                                                      | 224        |
| 3.6.7. Struktury krzemianów i glinokrzemianów . . . . .                                                                                                  | 225        |
| <b>4. Analiza rentgenostrukturalna . . . . .</b>                                                                                                         | <b>233</b> |
| 4.1. Właściwości promieni rentgenowskich . . . . .                                                                                                       | 233        |
| 4.2. Dyfrakcja i interferencja w sieci krystalicznej . . . . .                                                                                           | 236        |
| 4.2.1. Równania Lauego . . . . .                                                                                                                         | 236        |
| 4.2.2. Równanie Bragga-Wulfa . . . . .                                                                                                                   | 239        |
| 4.2.3. Dyfrakcja a sieć odwrotna . . . . .                                                                                                               | 243        |
| 4.2.4. Natężenie wiązek ugiętych w kryształ . . . . .                                                                                                    | 244        |
| 4.3. Dyfrakcyjne metody badania kryształów . . . . .                                                                                                     | 245        |
| 4.3.1. Metody Lauego . . . . .                                                                                                                           | 245        |
| 4.3.1.1. Metoda promieni przechodzących . . . . .                                                                                                        | 246        |
| 4.3.1.2. Metoda promieni zwrotnych . . . . .                                                                                                             | 251        |
| 4.3.1.3. Konstrukcja Ewalda w metodach Lauego . . . . .                                                                                                  | 252        |
| 4.3.2. Metoda Braggów . . . . .                                                                                                                          | 252        |
| 4.3.3. Metoda obracanego kryształu . . . . .                                                                                                             | 253        |
| 4.3.3.1. Konstrukcja Ewalda w metodzie obracanego kryształu . . . . .                                                                                    | 259        |
| 4.3.4. Metoda proskowa Debye'a, Scherrer'a i Hulla . . . . .                                                                                             | 260        |
| 4.3.4.1. Konstrukcja Ewalda w metodzie proskowej . . . . .                                                                                               | 263        |
| 4.3.4.2. Pomiary dyfraktometryczne . . . . .                                                                                                             | 264        |
| 4.3.5. Tok badania struktury . . . . .                                                                                                                   | 265        |
| 4.3.6. Inne zastosowania rentgenowskiej analizy strukturalnej . . . . .                                                                                  | 267        |
| 4.3.7. Dyfrakcja elektronów i neutronów . . . . .                                                                                                        | 270        |

|                                                                                                    |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5. Krystalochemia . . . . .</b>                                                                 | <b>273</b> |
| 5.1. Zależność między rodzajem wiązań chemicznych a właściwościami fizycznymi kryształów . . . . . | 273        |
| 5.1.1. Zasadnicze rodzaje wiązań chemicznych . . . . .                                             | 273        |
| 5.1.2. Konfiguracje elektronowe atomów . . . . .                                                   | 274        |
| 5.1.3. Rozmiary jonów i atomów . . . . .                                                           | 279        |
| 5.1.4. Potencjał jonizacyjny i elektroujemność pierwiastków . . . . .                              | 287        |
| 5.1.5. Kryształy o wiązaniu jonowym . . . . .                                                      | 291        |
| 5.1.5.1. Podział struktur kryształów jonowych na grupy według Eskoli . . . . .                     | 294        |
| 5.1.5.2. Reguły Paulinga . . . . .                                                                 | 295        |
| 5.1.5.3. Woda w strukturach kryształów jonowych . . . . .                                          | 297        |
| 5.1.6. Wiązania atomowe w kryształach . . . . .                                                    | 299        |
| 5.1.7. Wiązania o charakterze pośrednim . . . . .                                                  | 301        |
| 5.1.7.1. Polaryzacja jonowa . . . . .                                                              | 301        |
| 5.1.7.2. Wiązania wodorowe . . . . .                                                               | 303        |
| 5.1.8. Wiązania metaliczne . . . . .                                                               | 305        |
| 5.1.9. Wiązania międzycząsteczkowe . . . . .                                                       | 307        |
| 5.1.10. Klasyfikacja kryształów według typów wiązań i koordynacji . . . . .                        | 310        |
| 5.2. Polimorfizm . . . . .                                                                         | 311        |
| 5.3. Izotypia, homeotypia i heterotypia . . . . .                                                  | 313        |
| 5.4. Roztwory stałe . . . . .                                                                      | 314        |
| 5.5. Izomorfizm (równopostaciowość) . . . . .                                                      | 319        |
| 5.6. Układy częściowo izomorficzne . . . . .                                                       | 320        |
| 5.7. Prawidłowe zrosty kryształów różnych substancji (epitaksja) . . . . .                         | 321        |
| 5.8. Związki klatratowe . . . . .                                                                  | 322        |
| 5.9. Morfotropia i zmiany morfotropowe . . . . .                                                   | 322        |
| 5.10. Metaliczne fazy stałe . . . . .                                                              | 323        |
| 5.10.1. Roztwory stałe metali . . . . .                                                            | 323        |
| 5.10.2. Fazy metaliczne pośrednie . . . . .                                                        | 325        |
| 5.10.2.1. Fazy pośrednie o gęstym wypełnieniu przestrzeni sieciowej . . . . .                      | 325        |
| 5.10.2.2. Fazy Hume-Rothery'ego (elektronowe) . . . . .                                            | 328        |
| 5.10.3. Fazy Zintl . . . . .                                                                       | 330        |
| 5.10.4. Struktury przejściowe i związki metaliczne walencyjne . . . . .                            | 331        |
| 5.10.5. Metaliczne fazy śródwęzłowe . . . . .                                                      | 333        |
| 5.11. Defekty sieci krystalicznej . . . . .                                                        | 334        |
| 5.11.1. Dyslokacje . . . . .                                                                       | 336        |
| 5.12. Budowa wewnętrzna ciał o częściowo uporządkowanej strukturze . . . . .                       | 339        |
| 5.12.1. Struktura cieczy izotropowych . . . . .                                                    | 339        |
| 5.12.2. Struktura cieczy anizotropowych . . . . .                                                  | 340        |
| 5.12.3. Częściowo uporządkowana struktura związków wielocząsteczkowych . . . . .                   | 341        |
| <b>6. Krystalografia fizyczna . . . . .</b>                                                        | <b>344</b> |
| 6.1. Gęstość . . . . .                                                                             | 344        |
| 6.2. Właściwości mechaniczne . . . . .                                                             | 346        |
| 6.2.1. Łupliwość . . . . .                                                                         | 346        |
| 6.2.2. Twardość . . . . .                                                                          | 349        |
| 6.2.3. Odształcenia mechaniczne . . . . .                                                          | 353        |
| 6.2.3.1. Deformacja sprężysta . . . . .                                                            | 354        |
| 6.2.3.2. Deformacja plastyczna . . . . .                                                           | 357        |
| 6.2.3.3. Figury spekań . . . . .                                                                   | 362        |
| 6.3. Właściwości cieplne . . . . .                                                                 | 362        |
| 6.3.1. Rozszerzalność cieplna . . . . .                                                            | 362        |
| 6.3.2. Przewodnictwo cieplne . . . . .                                                             | 364        |
| 6.4. Właściwości elektryczne . . . . .                                                             | 366        |

|                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.4.1. Piroelektryczność . . . . .                                                                         | 366 |
| 6.4.2. Piezoelektryczność . . . . .                                                                        | 367 |
| 6.4.3. Przewodnictwo elektryczne . . . . .                                                                 | 369 |
| 6.4.4. Półprzewodniki . . . . .                                                                            | 371 |
| 6.4.4.1. Przewodnictwo samoistne półprzewodników . . . . .                                                 | 372 |
| 6.4.4.2. Przewodnictwo niesamoistne półprzewodników . . . . .                                              | 373 |
| 6.4.5. Ferroelektryki . . . . .                                                                            | 374 |
| 6.5. Właściwości magnetyczne . . . . .                                                                     | 375 |
| 6.5.1. Diamagnetyzm i paramagnetyzm . . . . .                                                              | 375 |
| 6.5.2. Ferromagnetyzm . . . . .                                                                            | 378 |
| 6.5.3. Antyferromagnetyki i substancje ferrimagnetyczne . . . . .                                          | 379 |
| 6.6. Właściwości optyczne . . . . .                                                                        | 381 |
| 6.6.1. Podział kryształów na grupy optyczne . . . . .                                                      | 381 |
| 6.6.2. Mikroskop polaryzacyjny . . . . .                                                                   | 386 |
| 6.6.2.1. Mikroskop kruszcowy . . . . .                                                                     | 390 |
| 6.6.3. Płytki krystaliczne między skrzyżowanymi nikolami . . . . .                                         | 391 |
| 6.6.4. Metody określania wartości współczynników załamania światła . . . . .                               | 392 |
| 6.6.4.1. Metody mikroskopowe . . . . .                                                                     | 392 |
| 6.6.4.2. Metoda refraktometryczna . . . . .                                                                | 394 |
| 6.6.4.3. Metody przyrządowe . . . . .                                                                      | 395 |
| 6.6.5. Badania w przechodzącym świetle równoległym spolaryzowanym liniowo . . . . .                        | 396 |
| 6.6.5.1. Pomiar kąta znikania światła . . . . .                                                            | 396 |
| 6.6.5.2. Pleochroizm (wielobarwność) . . . . .                                                             | 398 |
| 6.6.5.3. Barwy interferencyjne płytek krystalicznych umieszczonych między skrzyżowanymi nikolami . . . . . | 399 |
| 6.6.5.4. Pomiar różnicy dróg . . . . .                                                                     | 402 |
| 6.6.5.5. Płytki krystaliczne dające niskie barwy interferencyjne a ciała optycznie izotropowe . . . . .    | 404 |
| 6.6.5.6. Zastosowanie płytek pomocniczych do badań kryształów w świetle równoległym . . . . .              | 404 |
| 6.6.6. Badania w spolaryzowanym świetle odbitym . . . . .                                                  | 406 |
| 6.6.6.1. Zdolność refleksyjna . . . . .                                                                    | 406 |
| 6.6.6.2. Dwójdrobienie . . . . .                                                                           | 408 |
| 6.6.6.3. Określanie barwy . . . . .                                                                        | 409 |
| 6.6.6.4. Trawienie powierzchni . . . . .                                                                   | 409 |
| 6.6.7. Badania konoskopowe kryształów . . . . .                                                            | 409 |
| 6.6.7.1. Badania konoskopowe kryształów optycznie jednoosiowych . . . . .                                  | 410 |
| 6.6.7.2. Badania konoskopowe kryształów optycznie dwuosiowych . . . . .                                    | 415 |
| 6.6.8. Pomiar kąta między osiami optycznymi . . . . .                                                      | 423 |
| 6.6.9. Zmiana właściwości optycznych kryształów w zależności od częstości drgań fali świetlnej . . . . .   | 426 |
| 6.6.10. Kryształy optycznie czynne . . . . .                                                               | 428 |
| 6.6.11. Luminiscencja kryształów . . . . .                                                                 | 430 |
| 6.6.12. Anomalie optyczne . . . . .                                                                        | 431 |
| 6.6.13. Zależność właściwości optycznych od struktury wewnętrznej kryształu . . . . .                      | 432 |
| 7. Kryształy w nauce i technice . . . . .                                                                  | 434 |
| 7.1. Metody hodowania monokryształów . . . . .                                                             | 434 |
| 7.1.1. Mechanizm wzrostu kryształów . . . . .                                                              | 440 |
| 7.1.2. Wiskersy . . . . .                                                                                  | 441 |
| 7.2. Główne zastosowania monokryształów . . . . .                                                          | 442 |
| Literatura . . . . .                                                                                       | 449 |
| Skorowidz rzeczowy . . . . .                                                                               | 452 |

## PRZEDMOWA DO WYDANIA PIERWSZEGO

„Zarys krystalografii” jest przeznaczony dla studentów wyższych uczelni technicznych i uniwersytetów, studiujących jako główny przedmiot chemię, ceramikę, metaloznawstwo, geologię, petrologię, mineralogię i geochemię.

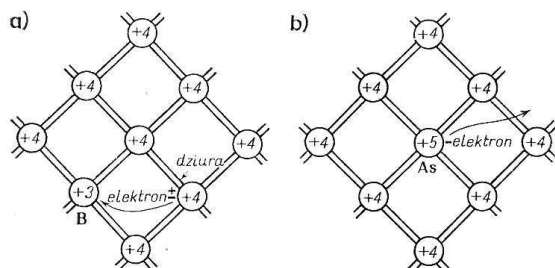
W podręczniku zostały omówione w zwięzłej formie najważniejsze działy krystalografii i metody badań kryształów. Materiał zawarty w książce daje podstawy do dalszych, bardziej szczegółowych studiów osobom interesującym się krystalografią. Na końcu książki podano zestawienie literatury podręcznikowej, czasopism i opracowań tabelarycznych z dziedziny krystalografii.

Poczuwam się do miłego obowiązku złożenia serdecznego podziękowania Panu Profesorowi Tadeuszowi Wojnie za łaskawe poprawienie i uzupełnienie tekstu. Dziękuję również serdecznie Panu Profesorowi Zbigniewowi Bojarskiemu za wnikliwą recenzję i cenne uwagi.

T. PENKALA

Warszawa, marzec 1971 r.

wartościowego (rys. 6.30b). Dodatkowe atomy pierwiastków pięciowartościowych nazywamy *donorami*, ponieważ oddają one elektrony. Półprzewodniki z domieszkami donorowymi są półprzewodnikami typu *n*, a ich przewodnictwo jest przewodnictwem elektronowym.



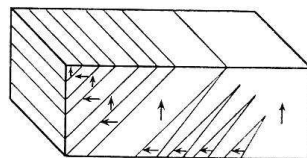
6.30. Wpływ domieszek na przewodnictwo elektryczne półprzewodnika czterowartościowego: a) powstawanie dziur w sieci półprzewodnika zawierającego domieszkę boru, b) powstawanie swobodnych elektronów w sieci półprzewodnika z domieszką arsenu

Podobny wpływ na wzrost przewodnictwa mają defekty sieci krystalicznej polegające na niedomiarze atomów jednego ze składników. Półprzewodnik taki nazywamy *niedomiarowym*, tzn. że brak w nim jednego ze składników, a występujący nadmiar drugiego składnika w stosunku do składu stechiometrycznego oddziałuje jako domieszka. Na przykład w sieci galeny PbS nadmiarowe atomy Pb są donorami, a niedomiarowe atomy S są akceptorami. Zastosowanie techniczne półprzewodników jest krótko omówione w § 7.2.

#### 6.4.5. Ferroelektryki

*Ferroelektrykami* lub *segnetoelektrykami* nazywamy dielektryki krystaliczne zawierające w obrębie pojedynczych kryształów szereg *domen ferroelektrycznych*, to jest obszarów, w których istnieje samorzutna, spontaniczna, zgodna orientacja (polaryzacja) momentów dipolowych jonów wchodzących w skład sieci krystalicznej (rys. 6.31). Istnieją

6.31. Wielodomenny kryształ tytanianu baru  $\text{BaTiO}_3$ . Strzałki oznaczają kierunki spontanicznej polaryzacji w poszczególnych domenach (wg Kittela [14])



również kryształy, które tworzą pojedynczą domenę. W przypadku nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego poszczególne domeny wykazują polaryzację w różnych kierunkach i wskutek tego kryształ jako całość nie wykazuje momentu dipolowego. Po przyłożeniu pola elektrycznego te domeny, których polaryzacja jest bardziej zbliżona do kie-

runku pola, powiększają się kosztem domen sąsiednich, tak że ze wzrostem natężenia pola cały kryształ staje się jedną domeną ferroelektryczną. Już stosunkowo niewielkie natężenie pola zewnętrznego powoduje stan uporządkowania dipoli w całym kryształ.

Powyżej określonej temperatury charakterystycznej dla każdego ferroelektryku ruchy cieplne cząsteczek niweczą samorzutną orientację dipoli w domenach i ferroelektryk traci swoje właściwości ferroelektryczne. Kryształy ferroelektryków nie mają środka symetrii. Należą one do tych samych dziesięciu klas symetrii co piroelektryki. Ferroelektryki mają wysoką wartość stałej dielektrycznej i wykazują efekt piro- i piezoelektryczny. Typowymi ferroelektrykami są:  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  i niektóre związki guanidyny, na przykład  $\text{CNH}(\text{NH}_2)\text{AlH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CNH}(\text{NH}_2)\text{GaH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Niektóre substancje krystaliczne wykazują tzw. *antyferroelektryczność* (*antysegneto-elektryczność*). Polega ona na tym, że w obrębie domen występują jednocześnie dipole o antyrównoległym (przeciwnym) kierunku momentów dipolowych, kompensujące wzajemnie swoje działanie. Antyferroelektrykami są np.  $\text{WO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CdTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ .

Ferroelektryki stosowane są głównie w elektromechanicznych przetwornikach piezoelektrycznych (ze względu na efekt piezoelektryczny), w produkcji kondensatorów ceramicznych (ze względu na dużą stałą dielektryczną) i w maszynach matematycznych jako komórki pamięciowe.

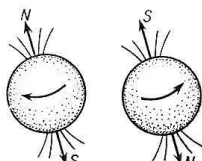
Interesujące właściwości elektryczne mają tzw. *elektrety* wykazujące stały moment elektryczny (odpowiedniki trwałego magnesu). Elektret jest dielektrykiem mającym na jednej stronie ładunek dodatni, a na drugiej ujemny. Wytwarza on w otaczającej go przestrzeni pole elektryczne. Elektrety są najczęściej bezpostaciowe, a zatem nie należy ich zaliczać do grupy ferroelektryków. Elektrety tworzą się podczas zestalania w silnym polu elektrycznym substancji lub mieszaniny substancji o cząsteczkach mających trwałe momenty dipolowe. Następuje trwałe uporządkowanie dipoli zgodnie z kierunkiem linii sił pola. Wytworzone w ten sposób momenty elektryczne elektretów mogą trwać przez wiele lat, lecz jest to stan metastabilny. Elektretowe płytki są wyrabiane np. z polimeta-krylanu metylu, polioctanu winylu lub mieszaniny wosków. Elektrety są coraz szerzej stosowane w mikrofonach, elektrometrach, dozymetrach promieniowania radioaktywnego, w elementach pamięci maszyn cyfrowych i w elektrofotografii.

### 6.5. WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE

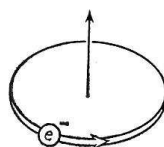
#### 6.5.1. Diamagnetyzm i paramagnetyzm

Właściwości magnetyczne substancji krystalicznych wynikają z właściwości magnetycznych atomów, jonów bądź cząsteczek wchodzących w ich skład. Każdy elektron z otoczki elektronowej atomu wykazuje *spinowy moment magnetyczny*, gdyż elektron można traktować jako naładowaną kulę wirującą wokół ustalonej osi wewnętrznej przechodzącej przez środek kuli (rys. 6.32). Wielkość spinowego momentu magnetycznego jest dla wszystkich elektronów jednakowa. Oprócz spinowego momentu magnetycznego

każdy elektron ma jeszcze *orbitalny moment magnetyczny*, spowodowany ruchem elektronu po orbicie dookoła jądra (rys. 6.33). Ruch taki jest odpowiednikiem prądu elektrycznego płynącego w zamkniętym obwodzie, wytwarzającym pole magnetyczne. Wielkość orbitalnego momentu magnetycznego zależy od charakteru orbity. Każdy elektron można traktować jako pojedynczy mikromagnes. Natomiast moment magnetyczny atomu lub cząsteczki jest wypadkową momentów magnetycznych (spinowego i orbitalnego) wytwarzanych przez wszystkie elektrony.



6.32. Spin elektronu prawo- i lewoskrętny oraz związane z nim pole magnetyczne (moment magnetyczny spinowy)



6.33. Ruch elektronu po orbicie i związany z nim moment magnetyczny orbitalny

Jeśli w atomie istnieje parzysta liczba elektronów i elektrony te mają parami na orbitalach przeciwne spiny, to momenty spinowe elektronów znoszą się nawzajem. Dwa elektrony *sparowane* (o przeciwnym spinie) nie wytwarzają pola magnetycznego na zewnątrz atomu. Natomiast atomy, które w stanie wolnym lub w związkach chemicznych zawierają elektrony *niesparowane* – wytwarzają pole magnetyczne.

Substancje zawierające atomy o trwałym momencie magnetycznym nazywamy *paramagnetycznymi*, a substancje z atomami nie mającymi trwałego wypadkowego momentu magnetycznego nazywamy *diamagnetycznymi*. Substancje paramagnetyczne umieszczone w zewnętrznym polu magnetycznym magnesują się zgodnie z kierunkiem tego pola. Pole magnetyczne zewnętrzne usiłuje wciągnąć je do siebie w kierunku najmocniejszej części tego pola. Ciała paramagnetyczne są przenikalne dla linii sił pola magnetycznego w większym stopniu niż próżnia.

Substancje diamagnetyczne magnesują się przeciwnie do kierunku pola. Wykazują one dążność do przesuwania się w kierunku najsłabszych części niejednorodnego pola magnetycznego, a zatem pole magnetyczne stara się wypchnąć na zewnątrz. Substancje diamagnetyczne są mniej przenikalne dla linii sił pola magnetycznego niż próżnia.

Substancje odznaczające się wyjątkowo silnym paramagnetyzmem noszą nazwę *ferromagnetyków*. Substancji tych jest stosunkowo niewiele (por. § 6.5.2). Substancje ferromagnetyczne umieszczone w polu magnetycznym łatwo się magnesują, przy czym namagnesowanie utrzymuje się przez dłuższy lub krótszy czas po usunięciu pola magnetycznego.

Przykładem substancji diamagnetycznych są liczne substancje organiczne, nieorganiczne i pierwiastki, w których atomy bądź jony mają elektrony całkowicie sparowane. Diamagnetyczne są przede wszystkim atomy i jony o układzie elektronowym helowców, tj. gazów szlachetnych (8 elektronów zewnętrznych –  $s^2p^6$ ). Diamagnetyczne są również wszystkie atomy i jony z ostatnim poziomem 18-elektronowym (pseudohelowce) lub

mające układ elektronowy pseudohelowców plus 2 elektrony o przeciwnych spinach na podpoziomie  $s$  ( $18+2$ ). Właściwościami diamagnetycznymi odznaczają się substancje utworzone z omówionych atomów lub jonów.

W jednorodnym zewnętrznym polu magnetycznym, w którym umieszczono dowolny atom, pojawia się *indukowany orbitalny moment magnetyczny* każdego elektronu, zwrócony w kierunku przeciwnym do kierunku linii sił zewnętrznego pola magnetycznego. Z tego względu następuje wewnątrz ciała diamagnetycznego rozrzedzenie linii sił pola magnetycznego, w którym umieszczone jest ciało diamagnetyczne. Magnetyzm wzbudzony o przeciwnym kierunku niż pole wzbudzające nazywamy *diamagnetyzmem*. Gdy pole wzbudzające znika, atomy diamagnetyczne tracą swój magnetyzm.

Atomy lub jony paramagnetyczne mają bądź nieparzystą liczbę elektronów, gdyż wtedy nie wszystkie elektrony mogą być sparowane, bądź też mają parzystą ogólną liczbę elektronów, ale w tym przypadku na niektórych orbitalach istnieją pojedyncze elektrony o niesparowanych spinach. Paramagnetyzmem odznacza się więc jonów metali przejściowych i wewnętrznoprzejściowych, cząsteczki o nieparzystej liczbie elektronów oraz nieliczne cząsteczki zawierające parzystą liczbę elektronów, lecz niesparowane spiny elektronowe.

Ciała paramagnetyczne jako całość nie wykazują trwałego momentu magnetycznego. Jeśli jednak ciało paramagnetyczne umieścimy w zewnętrznym polu magnetycznym, to momenty magnetyczne atomów ulegają uporządkowaniu, gdyż ustawiają się zgodnie z kierunkami linii sił tego pola. Wewnątrz ciała paramagnetycznego następuje zagęszczenie linii pola. W przypadku ciał paramagnetycznych pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego powstaje indukowany moment magnetyczny atomów skierowany przeciwnie do linii sił pola (podobnie jak w ciałach diamagnetycznych). Moment ten jest jednak znacznie słabszy od trwałego momentu magnetycznego atomów bądź jonów paramagnetycznych ustawionych zgodnie z liniami sił pola, tak że diamagnetyzm atomów jest zamaskowany.

Również właściwości ferromagnetyczne związane są z obecnością własnych momentów magnetycznych atomów (jonów). Jednak w tym przypadku właściwości ferromagnetyczne wiążą się z istnieniem w kryształach ferromagnetyku dużych obszarów zwanych *domenami magnetycznymi*, w obrębie których wszystkie momenty magnetyczne atomów bądź jonów są skierowane równolegle nawet w nieobecności zewnętrznego pola.

Właściwości magnetyczne ciał charakteryzujemy podając wartości *przenikalności magnetycznej*  $\mu$ . Przenikalność magnetyczna  $\mu$  wskazuje, ile razy indukcja magnetyczna pola wytworzonego przez prąd w danym ośrodku jest większa od indukcji magnetycznej w próżni. W przypadku substancji paramagnetycznych stosunek ten jest większy od jedności, w przypadku substancji diamagnetycznych jest mniejszy od jedności, a w przypadku ciał ferromagnetycznych przenikalność magnetyczna  $\mu$  osiąga wartość rzędu kilku tysięcy. Właściwości magnetyczne ciał charakteryzujemy również podając wartości *współczynnika podatności magnetycznej*  $\kappa$ , związanego z wartością  $\mu$  następującą zależnością:

$$\mu = 1 + \kappa$$

Współczynnik  $\kappa$  jest dla ciał paramagnetycznych dodatni, a dla diamagnetycznych ujemny.

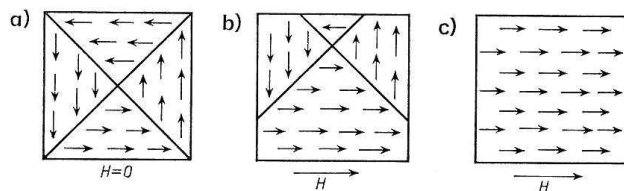
Właściwości magnetyczne kryształów dia- i paramagnetycznych, należących do układu regularnego, są niezależne od kierunku. Paramagnetyczny izotropowy jest np. piryt  $\text{FeS}_2$ ,

a diamagnetycznymi izotropowymi są np. halit NaCl i fluoryt  $\text{CaF}_2$ . Kryształy nie należące do układu regularnego są magnetycznie anizotropowe. Anizotropia magnetyczna występuje szczególnie wyraźnie w kryształach o strukturze warstwowej. Przemianom polimorficznym towarzyszy zmiana właściwości magnetycznych, np. cyna szara jest diamagnetyczna, a cyna biała paramagnetyczna.

### 6.5.2. Ferromagnetyzm

Ferromagnetyzm jest zjawiskiem związanym z istnieniem w kryształach agregatów atomów o zgodnej orientacji magnetycznej. Każdy kryształ ferromagnetyczny zawiera szereg domen, tj. obszarów, w których momenty magnetyczne wszystkich atomów paramagnetycznych są jednakowo zorientowane. Każda z domen ferromagnetycznych wykazuje trwały moment magnetyczny i jest namagnesowana do nasycenia, gdyż wszystkie magnesy elementarne (atomy paramagnetyczne) są samorzutnie uporządkowane bez udziału pola zewnętrznego. Podstawową cechą ferromagnetyzmu jest zatem *spontaniczne namagnesowanie w domenach* w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego. Wymiary domen magnetycznych nie przekraczają na ogół 0,05 mm.

Gdy całe ciało ferromagnetyczne nie jest jeszcze namagnesowane, wówczas domeny magnetyczne są zorientowane przypadkowo, a wypadkowy moment magnetyczny całego ciała ma wartość zerową (rys. 6.34a). Pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego  $H$  rozrastają się domeny o namagnesowaniu zgodnym z kierunkiem pola zewnętrznego kosztem domen o innym ustawieniu elementarnych magnesów (rys. 6.34b). Oprócz tego przy większym natężeniu  $H$  zewnętrznego pola następuje obrót domen w kierunku pola. W stanie nasycenia magnetycznego całego ciała wszystkie domeny mają jednakową orientację (rys. 6.34c).



6.34. Poszczególne etapy magnesowania ferromagnetyku. Strzałki oznaczają elementarne magnesy i odpowiadające im momenty magnetyczne (wg Cofta [8])

Ze względu na istnienie domen namagnesowanie ferromagnetyku pod wpływem tego samego pola zewnętrznego jest wielokrotnie silniejsze niż paramagnetyku. Ferromagnetyzm różni się od paramagnetyzmu tym, że do nasycenia materiału ferromagnetycznego wystarcza bardzo słabe pole, gdyż znacznie łatwiej jest obrócić elementarne magnesy w uporządkowanych już zespołach. Namagnesowanie ferromagnetyku w odpowiednich warunkach może nie zanikać po usunięciu pola zewnętrznego. Ruch cieplny atomów sprawia, że w miarę wzrostu temperatury maleje stopień uporządkowania momentów magnetycznych i powyżej temperatury, zwanej *punktem Curie* (od nazwiska Piotra Curie), kryształ traci właściwości ferromagnetyczne i staje się paramagnetykiem.

Typowymi ferromagnetykami są kryształy następujących metali: Fe, Co, Ni, Gd, Tb, Dy, Ho, Er; stopy dwu- i wieloskładnikowe tych metali, np. Fe–Ni, Fe–Ni–Co, jak również roztwory stałe uporządkowane (nadstruktury) i nieuporządkowane tych metali z pierwiastkami nie wykazującymi ferromagnetyzmu, np.  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Pt}$ .

W ferromagnetycznych monokryształach przenikalność magnetyczna i podatność magnetyczna są zależne od kierunku pola. Kryształy regularne ferromagnetyku są magnetycznie anizotropowe, podobnie jak kryształy należące do wszystkich innych układów krystalograficznych. Na przykład w żelazie kierunki krawędzi komórki sieciowej sześciennnej są kierunkami łatwego namagnesowania, podczas gdy przekątne tej komórki są kierunkami najtrudniejszego namagnesowania. Liczba kierunków najłatwiejszego namagnesowania zależy od struktury krystalicznej (symetrii) danej substancji. Kryształy regularne charakteryzują się niezwykle symetrycznym połączeniem domen o różnych orientacjach (rys. 6.34a).

Podczas magnesowania ferromagnetyków zmieniają się warunki równowagi między jonami obsadzającymi węzły sieci krystalicznej. Zachodzi *deformacja anizotropowa*, tzn. że kryształ w polu magnetycznym zmienia w pewnych przypadkach kształt i objętość. Zjawisko to nazywamy *magnetostrykcją*. Drgania magnetostrykcyjne, czyli drgania mechaniczne powstające w ferromagnetykach podczas ich magnesowania w zmieniającym się okresowo polu magnetycznym, wyzyskuje się w magnetostrykcyjnych generatorach ultradźwiękowych. Można zaobserwować również zjawisko odwrotne – zmianę stanu namagnesowania w wyniku deformacji sieci krystalicznej wskutek działania czynników mechanicznych.

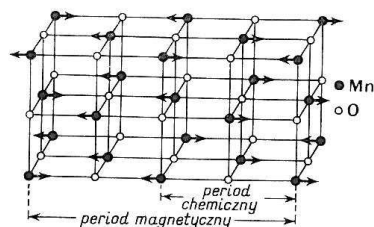
Przez magnesowanie lub roznamagnesowanie substancji ferro- i paramagnetycznych można uzyskać podwyższenie lub obniżenie temperatury. Zjawisko to, zwane *magneto-kalorycznym*, wykorzystuje się do uzyskiwania bardzo niskich temperatur zbliżonych do zera bezwzględnego. Zjawisko magnetyzmu bywa wykorzystywane do rozdzielania minerałów z rozdrobnionej mieszaniny za pomocą elektromagnesu.

### 6.5.3. Antyferromagnetyki i substancje ferrimagnetyczne

*Antyferromagnetyki* cechuje antyrównoległe uporządkowanie spinów elektronowych w domenach, tzn. że momenty magnetyczne powtarzających się translacyjnie w sieci krystalicznej atomów są ustawione w kierunkach przeciwnych. Rysunek 6.35 przedstawia strukturę domeny tlenku manganu MnO, który jest antyferromagnetykiem. Strzałki przy zaczerpniętych kółkach symbolizują momenty magnetyczne jonów manganu. Period identyczności struktury chemicznej jest dwa razy mniejszy od periodu identyczności struktury magnetycznej, gdyż dopiero co drugi jon manganu na prostej sieciowej ma ten sam zwrot momentu magnetycznego. W odróżnieniu od ferromagnetyków antyferromagnetyki nie wykazują w domenach namagnesowania spontanicznego ze względu na wzajemną kompensację momentów antyrównoległych. Przykładem antyferromagnetyków są oprócz MnO również FeO, CoO, MnS, MnSe, MnFe, FeS, CoF<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCO<sub>3</sub>.

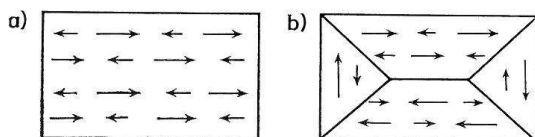
Szczególnym przypadkiem antyferromagnetyzmu jest *antyferromagnetyzm nieskompensowany*, zwany najczęściej *ferrimagnetyzmem* lub *magnetyzmem typu ferrytowego*. W ferrimagnetykach różne momenty elementarne pochodzące od niejednakowych atomów są

ustawione w domenach antyrównolegle (rys. 6.36). Elementarne magnesy o większym momencie magnetycznym są zwrócone w jedną stronę, a o mniejszym — w stronę przeciwną. Momenty magnetyczne obu rodzajów odejmują się, ze względu na przeciwne ustawienie (częściowa kompensacja), tak że moment wypadkowy domeny jest mniejszy niż w ferromagnetykach.



6.35. Struktura tlenku manganu  $\text{MnO}$ , typowego antyferromagnetyku (wg Kitajgorodskiego [13])

Ferrimagnetykami są najczęściej niektóre stopy metaliczne (np.  $\text{FeNi}$ ), niektóre siarczki (np.  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) i niektóre tlenki metali. Praktyczne znaczenie zyskały tlenki metali, szczególnie *ferryty*, tj. związki tlenu z żelazem i równocześnie z innym metalem. Tym drugim metalem jest zwykle  $\text{Li}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ . W szczególnym przypadku „drugim metalem” może być również żelazo ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ ).



6.36. Ustawienie elementarnych magnesów w ferrimagnetykach: a) w domenie, b) w sąsiadujących domenach

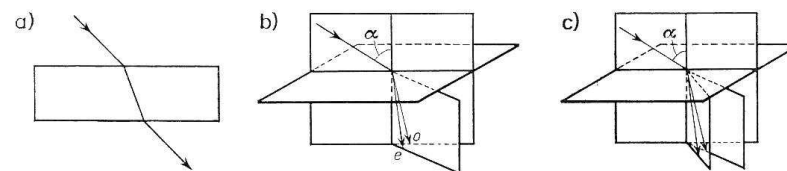
Ferryty o strukturze spinelu ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), krystalizujące w układzie regularnym, zwane *ferrospinelami*, mają wzór  $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (np.  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). *Heksaferryty* o strukturze heksagonalnej mają ogólny wzór  $\text{MeO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$  [np.  $\text{BaO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ ,  $\text{SrO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ ]. *Ferrogranaty* o strukturze regularnej, takiej jaką wykazują minerały granaty, mają wzór ogólny  $(\text{Me}_2\text{O}_3)_3 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_5$ , np.  $(\text{YFeO}_3)_3 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_5$ . Ferryty o strukturze typu perowskitu (układ regularny) wyrażają się wzorem  $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ferrytami są również niektóre roztwory stałe tlenków prostych i kompleksowych. Wśród tlenków ferrimagnetycznych istnieją związki analogiczne do ferrytów, w których rolę żelaza odgrywa chrom, mangan, wanad lub rod. Stałe odkrywane są zupełnie nowe materiały magnetyczne.

Ferryty odznaczają się dużą opornością właściwą (do  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ). O ich zastosowaniu praktycznym zadecydowały głównie właściwości półprzewodnikowe (por. § 7.2).

## 6.6. WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE\*

### 6.6.1. Podział kryształów na grupy optyczne

Kryształy należące do układu regularnego są *optycznie izotropowe*, tzn. że prędkość fal świetlnych we wszystkich kierunkach jest w tych kryształach jednakowa. Zjawisko załamania światła zachodzi w tych kryształach identycznie jak w szkłe i innych przezroczystych ciałach niekryształowych (rys. 6.37a). Kryształy należące do pozostałych układów krystalograficznych są *optycznie anizotropowe*, tzn. że prędkość fal świetlnych jest w nich zależna od kierunku.



6.37. Załamanie światła w kryształach: a) regularnych, b) optycznie jednoosiowych, c) optycznie dwuosiowych

W kryształach optycznie anizotropowych obserwujemy *podwójne załamanie światła*. Wiązka światła monochromatycznego (jednobarwnego) lub białego padając na powierzchnię graniczną rozdziela się w kryształ na dwie wiązki odchylone niejednakowo od kierunku wiązki padającej (rys. 6.37b i c). Podwójne załamanie można łatwo zaobserwować w kryształach kalcytu, gdyż wzajemne odchylenie załamanych wiązek świetlnych jest tu wyjątkowo duże. Jeśli romboedryczny kryształ kalcytu umieścimy na kartce papieru, to napisaną na niej każdą literę widzimy przez kalcyt podwójnie.

W kryształach trygonalnych, tetragonalnych i heksagonalnych jedna z odchylonych wiązek świetlnych odpowiada tzw. *fali zwyczajnej* (wiązka *o* na rys. 6.37b), a druga wiązka — *fali nadzwyczajnej* (wiązka *e* na rys. 6.37b). Wiązka światła odpowiadająca fali zwyczajnej leży w płaszczyźnie padania, a wiązka światła odpowiadająca fali nadzwyczajnej leży na ogół w płaszczyźnie niezgodnej z płaszczyzną padania. Prędkość fali zwyczajnej jest we wszystkich kierunkach jednakowa, a prędkość fali nadzwyczajnej zmienia się wraz z kierunkiem. W kryształach trygonalnych, tetragonalnych i heksagonalnych istnieje jeden kierunek, w którym obie fale zwyczajna i nadzwyczajna mają jednakową prędkość. Kierunek ten nazywamy *osią optyczną*, a omawiane kryształy nazywamy *optycznie jednoosiowymi*.

Kryształy trójskośne, jednoskośne i rombówce, zwane *optycznie dwuosiowymi*, nie wytwarzają fali zwyczajnej. Obie fale załamane mają w tych kryształach prędkości zależne od kierunku rozchodzenia się, przy czym w ogólnym przypadku obie załamane wiązki światła odpowiadające dwóm falom leżą w dwóch różnych płaszczyznach nie pokrywają-

\* Bardziej szczegółowe wiadomości z optyki kryształów znajdzie czytelnik w książce: T. Penkała, Optyka kryształów, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1955, lub w skrypcie: T. Penkała, Optyka kryształów, PWN, Warszawa 1971.