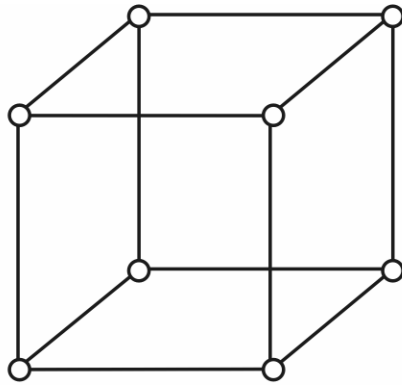


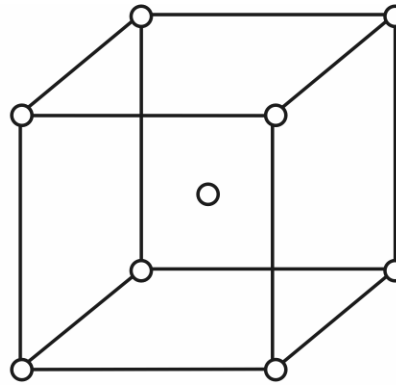
Materiałoznawstwo optyczne

KRYSZTAŁY cz. 2

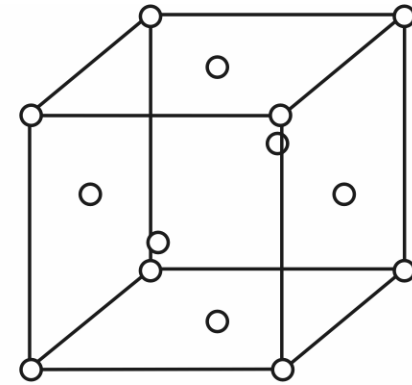
Komórki elementarne Bravais



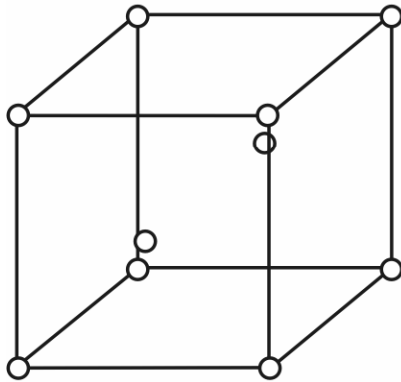
komórka prymitywna (P)



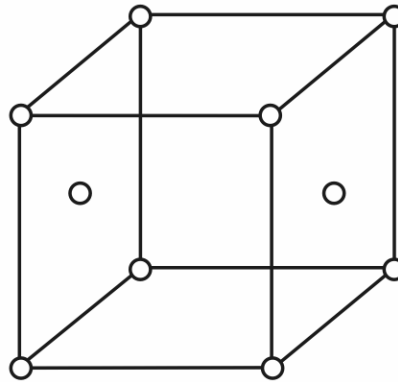
komórka
przestrzennie centrowana (I)



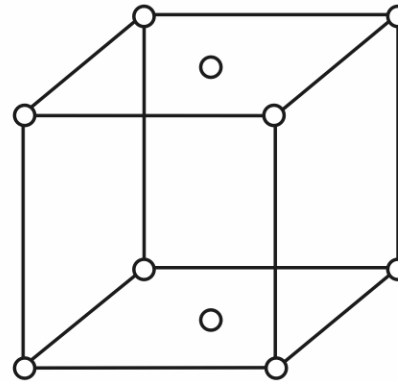
komórka
płasko centrowana (F)



A

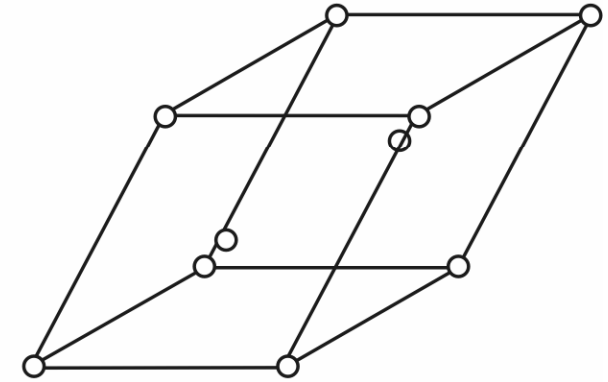


B



C

komórki centrowane na jednej parze ścian

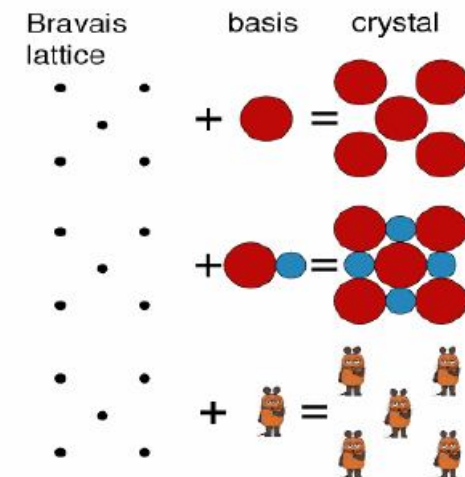


komórka romboedryczna (R)

Grupy translacyjne Bravais

Układ	Grupa translacyjna
regularny	P, I, F
tetragonalny	P, I
rombowy	P, C, I, F
jednoskośny	P, C,
trójskośny	P
trygonalny	R
heksagonalny	P

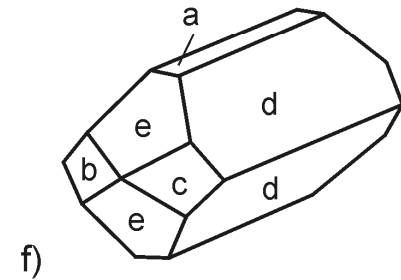
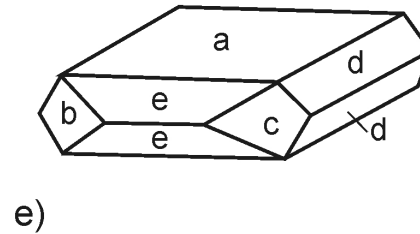
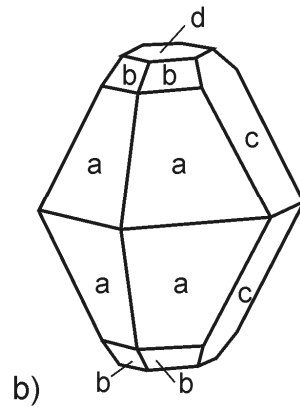
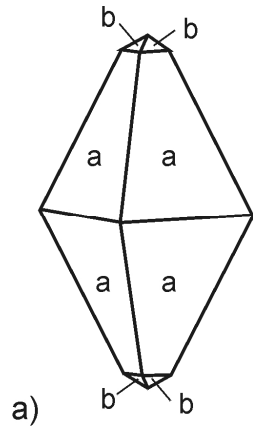
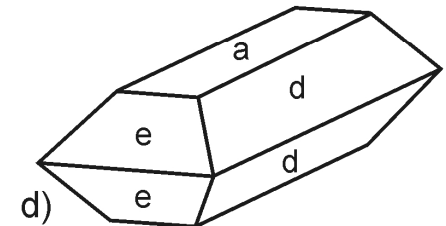
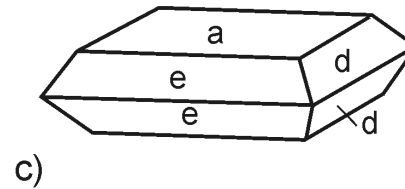
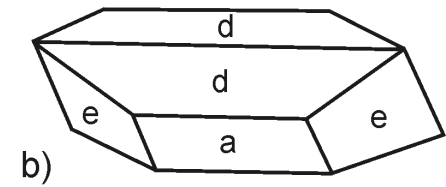
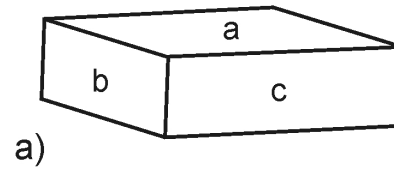
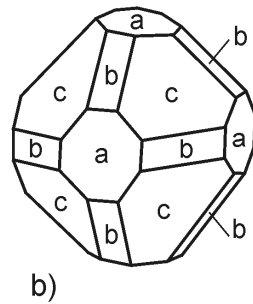
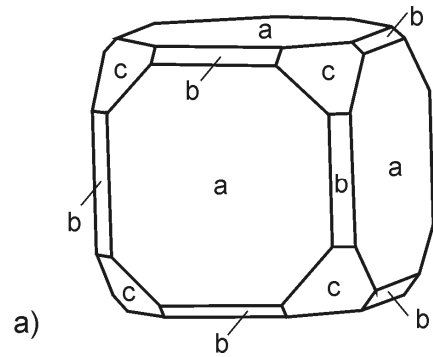
Struktura = sieć + baza atomowa



- Pełna informacja o strukturze:
 - Symbol grupy przestrzennej (czyli wszystkie przekształcenia symetrii)
 - Parametry komórki elementarnej
 - Współrzędne atomów bazy atomowej
- Bezpośrednia informacja o strukturze
 - Liczba węzłów w komórce elementarnej
 - Promień atomowy lub jonowy
 - Gęstość upakowania
 - Liczba koordynacyjna
 - Wielościan koordynacyjny

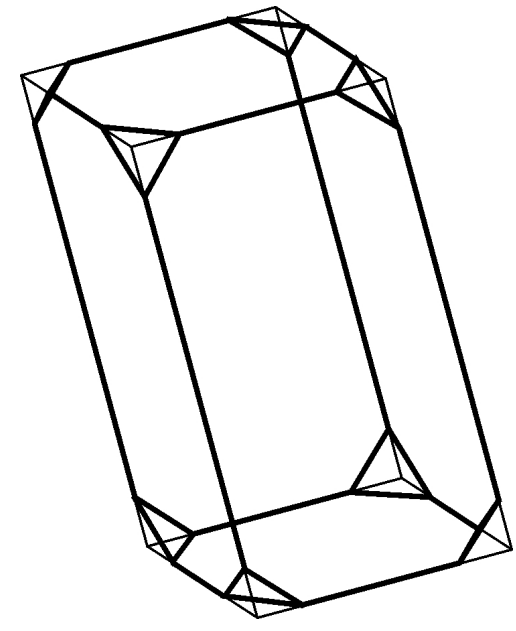
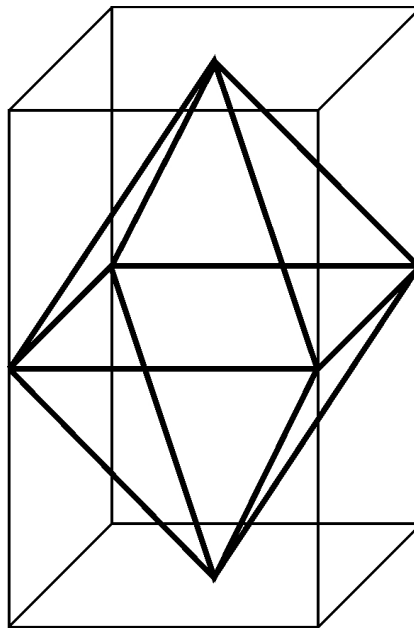
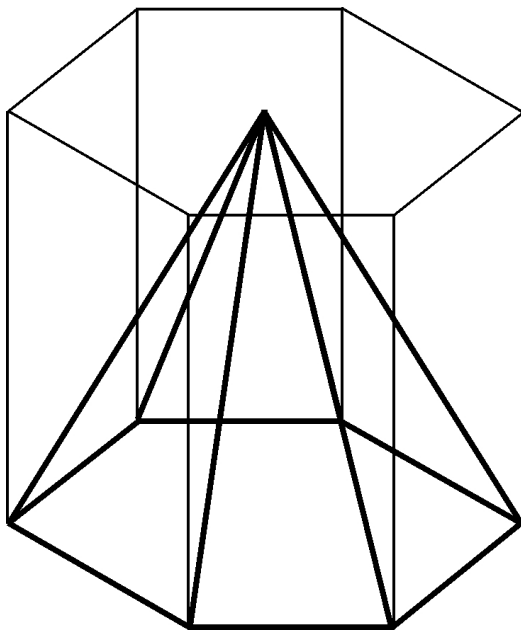
Prawo Steno

Kąty między analogicznymi ścianami, zmierzone na różnych egzemplarzach kryształu tej samej substancji w jednakowych warunkach fizykochemicznych są stałe, niezależne od wielkości kryształu.

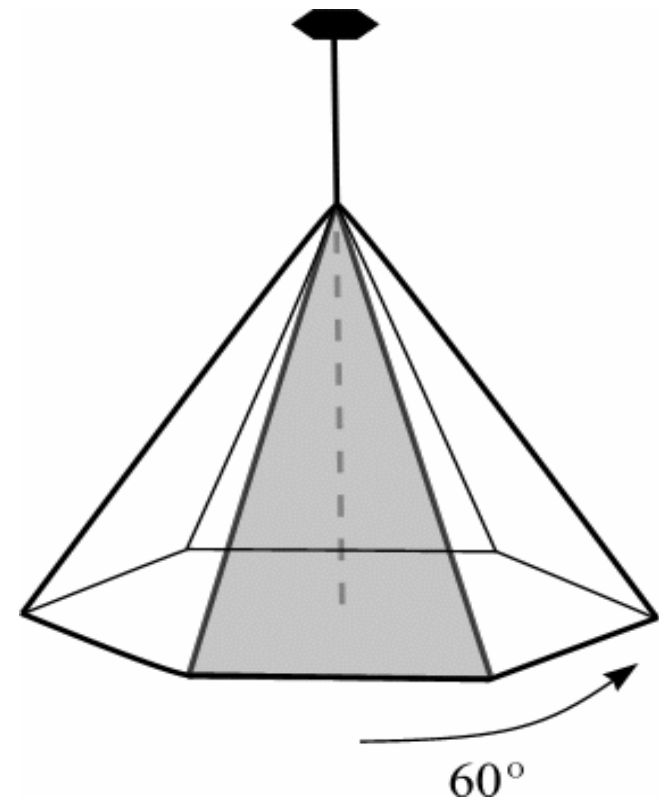
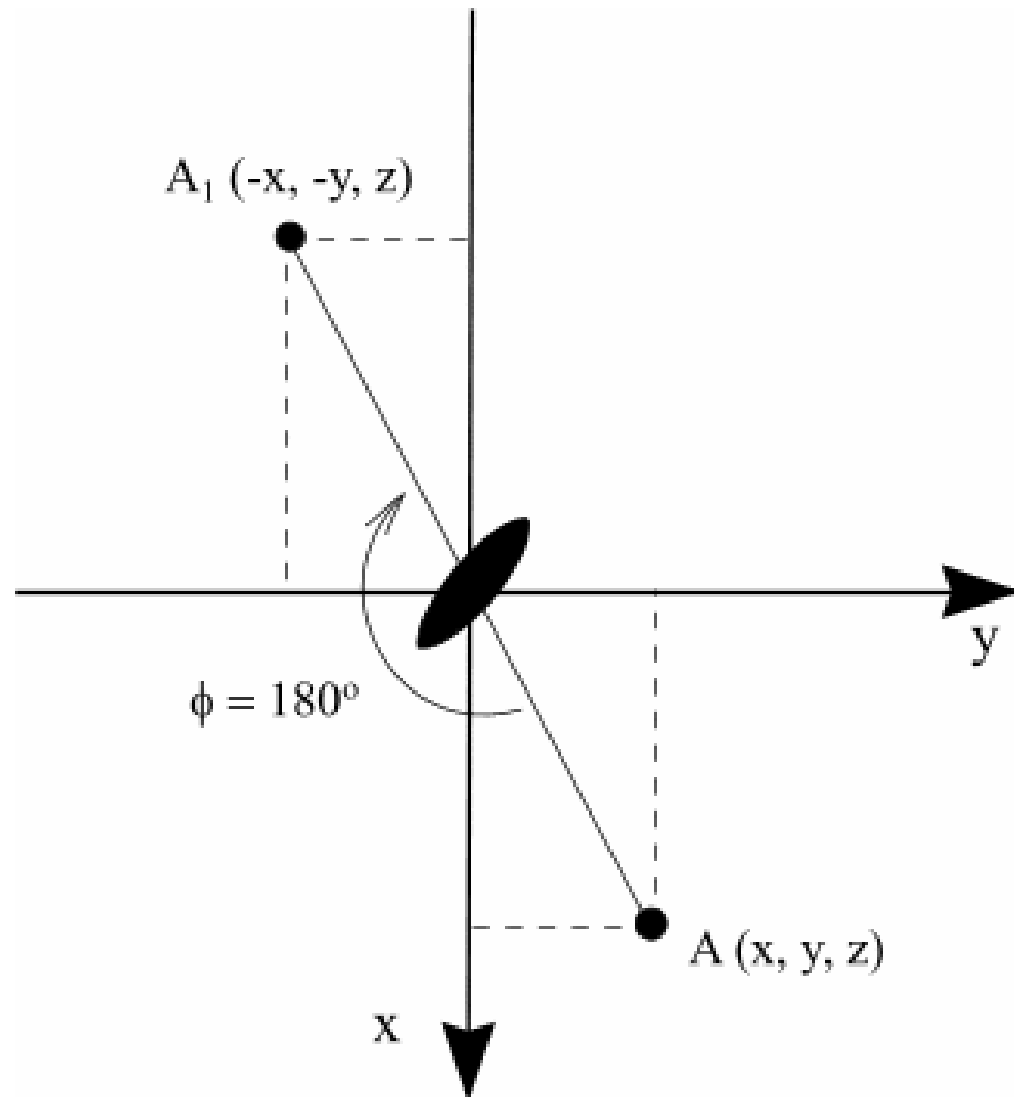


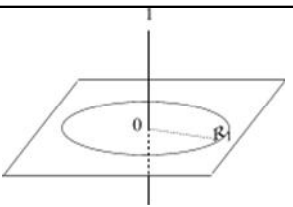
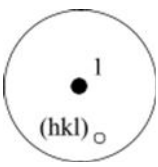
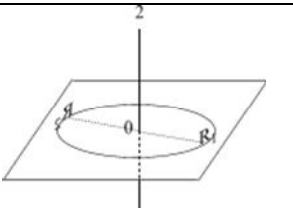
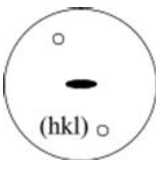
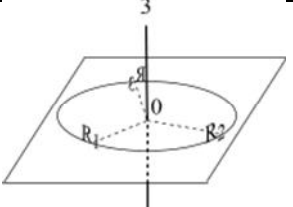
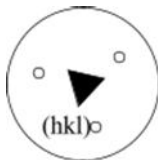
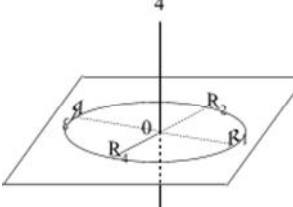
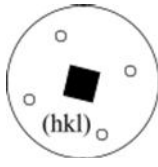
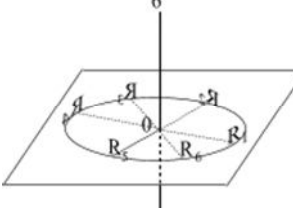
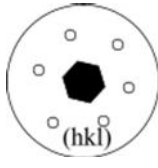
Prawo równoległości ścian

Naturalne ściany zewnętrzne kryształu (jeżeli są wykształcone) są zawsze równoległe do płaszczyzn sieciowych, a krawędzie tych ścian - do prostych sieciowych kryształu.



Obrót wokół osi

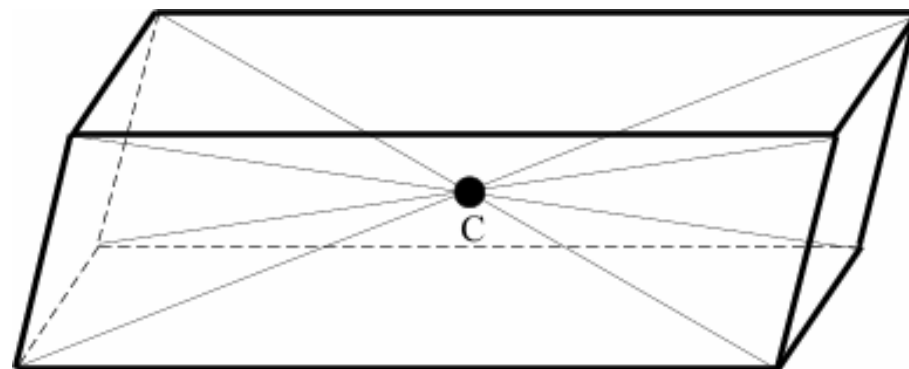
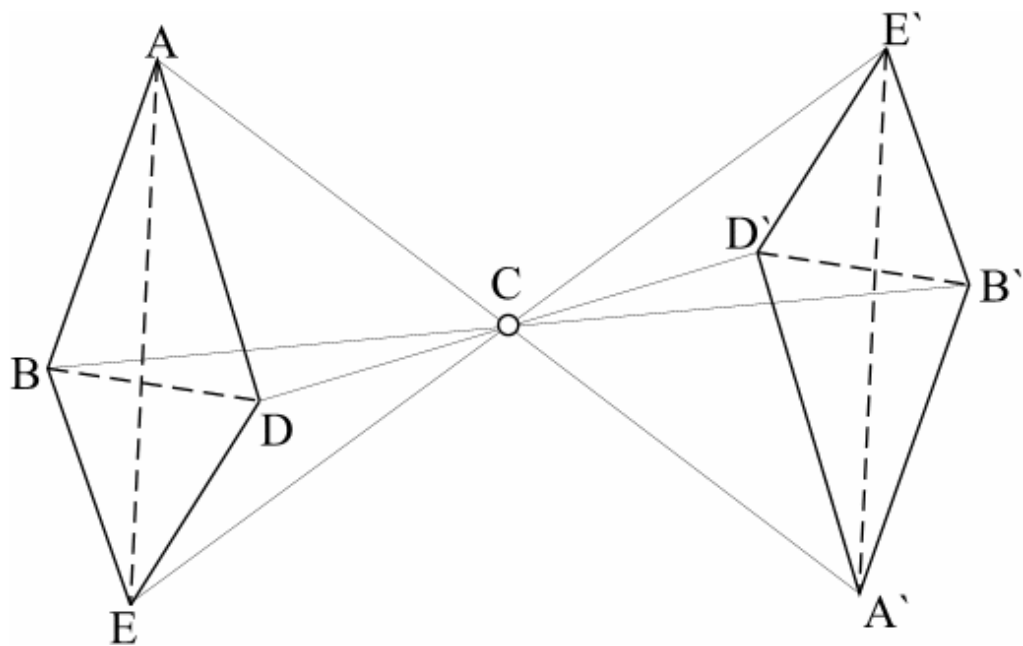


Właściwa oś symetrii X	Działanie właściwej osi symetrii X na element „R”	Projekcja stereograficzna bieguna ściany (hkl) przekształcanego względem właściwej osi symetrii X
 $\varphi = 360^\circ$		
 $\varphi = 180^\circ$		
 $\varphi = 120^\circ$		
 $\varphi = 90^\circ$		
 $\varphi = 60^\circ$		

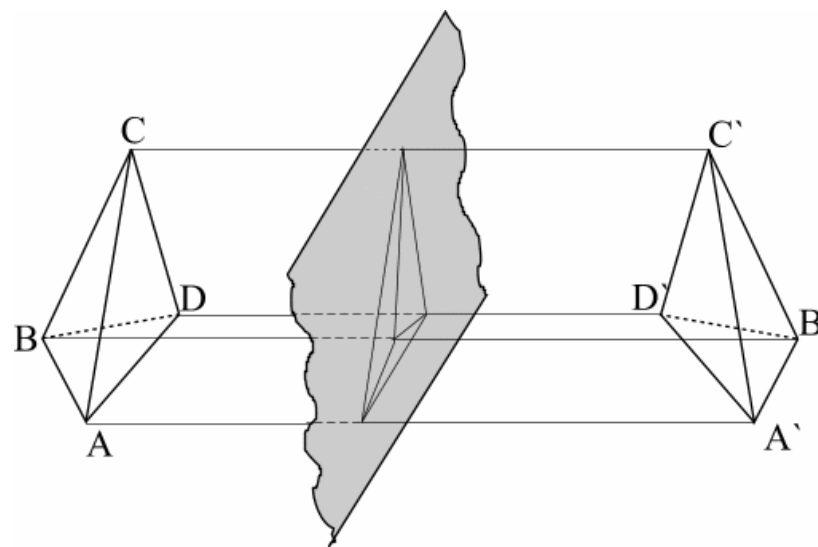
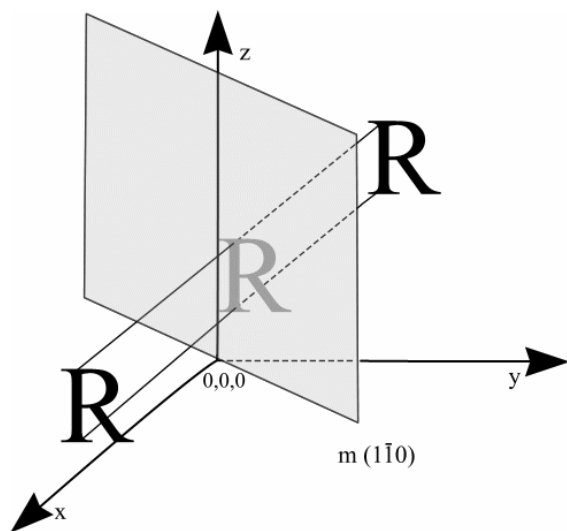
Krotności osi dozwolone w sieci

$\cos\varphi$	φ	krotność osi
-1	180°	2
$-\frac{1}{2}$	120°	3
0	90°	4
$\frac{1}{2}$	60°	6
1	360°	1

Centrum inwersji (symetrii)



Płaszczyzna symetrii



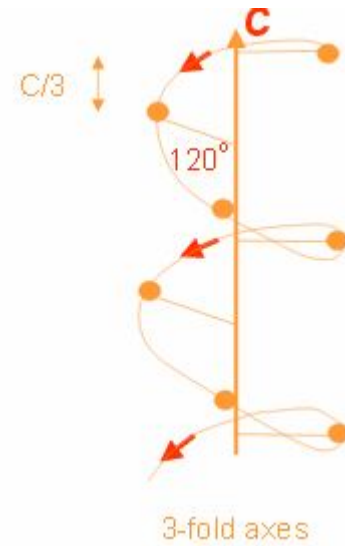
Zamknięte operacje symetrii

PROSTE		
obrót	obrót o 360° obrót o 180° obrót o 120° obrót o 90° obrót o 60°	oś jednokrotna oś dwukrotna oś trójkrotna oś czterokrotna oś sześciokrotna
odbicie względem płaszczyzny		płaszczyzna symetrii
odbicie inwersji (inwersja)	względem centrum	centrum inwersji
ZŁOŻONE		
obrót z inwersją	obrót o 360° i inwersja obrót o 180° i inwersja obrót o 120° i inwersja obrót o 90° i inwersja obrót o 60° i inwersja	oś jednokrotna inwersyjna $\equiv$ centrum inwersji oś dwukrotna inwersyjna $\equiv$ płaszczyzna symetrii oś trójkrotna inwersyjna oś czterokrotna inwersyjna oś sześciokrotna inwersyjna

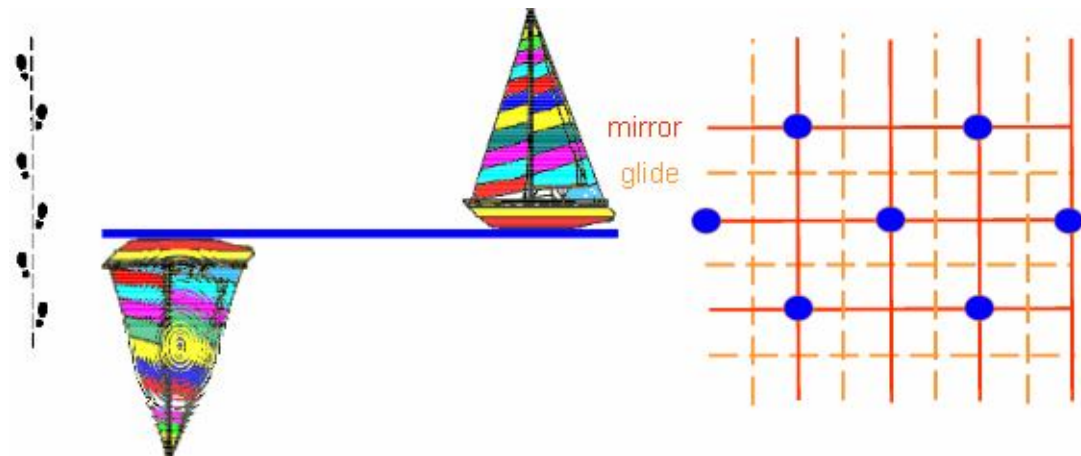
Otwarte operacje symetrii

- translacja

- obrót śrubowy



- poślizg



Defekty sieci krystalicznej

Defekty strukturalne:

- Każde zaburzenie periodycznego uporządkowania atomów w kryształach jest defektem.
- Może to być zaburzenie:
 - Położenia atomów
 - Typu atomów
- Typ i rodzaj defektów zależy od materiału, warunków (np. temperatura) i sposobu, w jaki materiał został wytworzony.

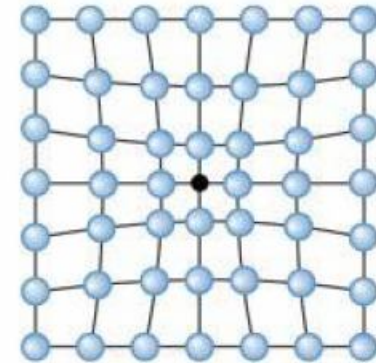
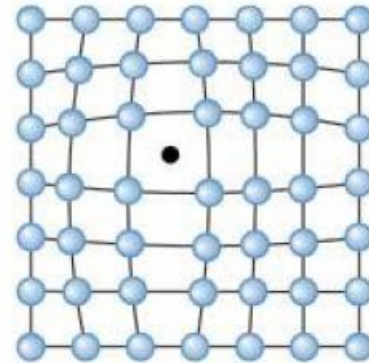
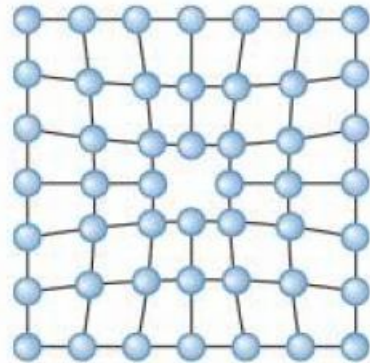
Znaczenie defektów:

- Mają ogromny wpływ na właściwości materiałów.
- Bez defektów
 - nie istniałaby elektronika
 - Kryształy były bezbarwne
 - Ceramiki nie pękały

Defekty sieci krystalicznej

Rodzaje defektów

PUNKTOWE



Wpływ defektów punktowych:

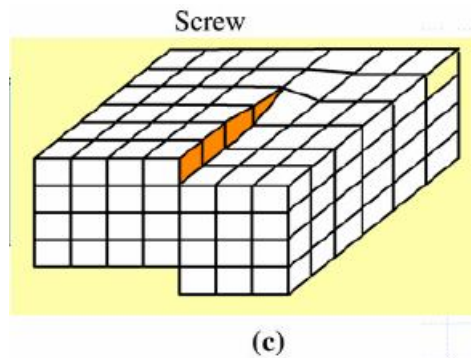
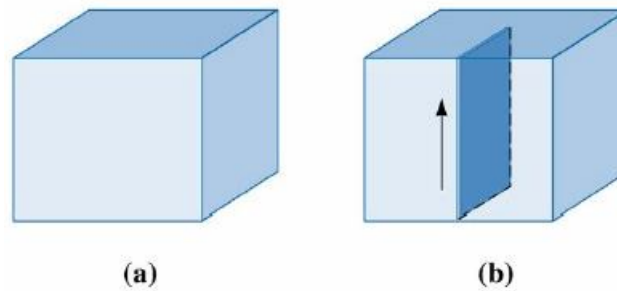
- właściwości elektryczne
- kolor

Defekty sieci krystalicznej

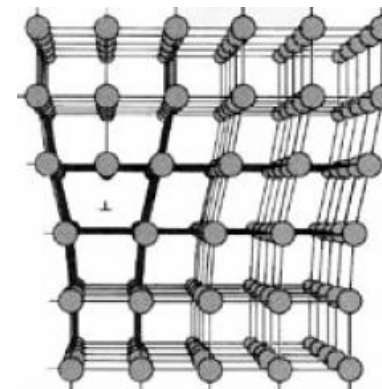
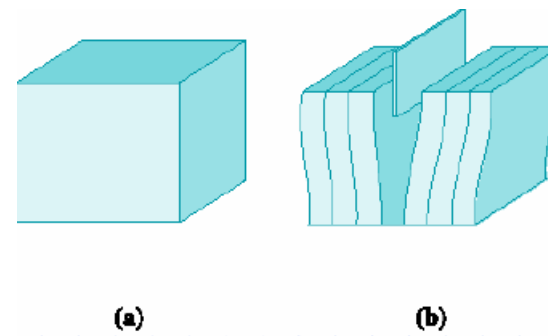
Rodzaje defektów

LINIOWE

Dyslokacja śrubowa



Dyslokacja krawędziowa

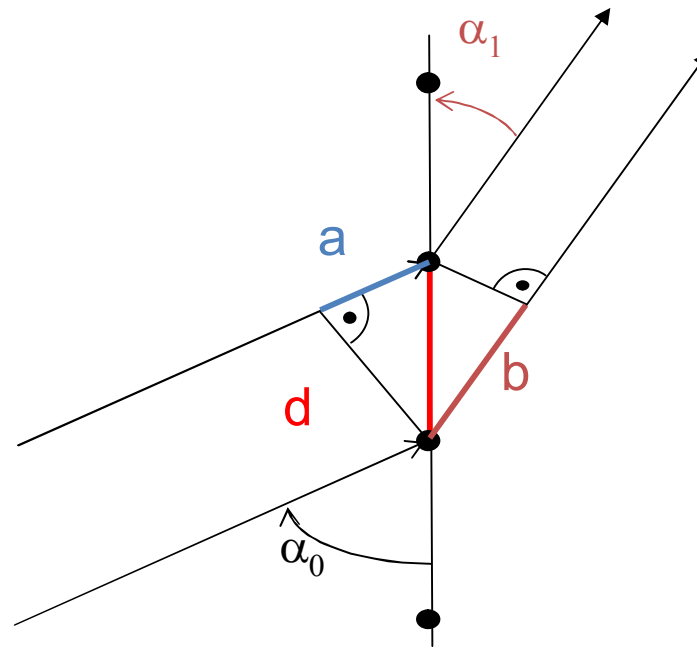


Dyfrakcyjne metody badania kryształów

- Metody Lauego
 - metoda promieni przechodzących
 - metoda promieni zwrotnych
- Metoda Braggów
- Metoda obracanego kryształu
- Metoda proszkowa Debye'a, Scherrer'a i Hull'a

Dyfrakcja w sieci krystalicznej

wiązka pada pod kątem α_0 – ugina się pod kątem α_1



$$b-a = n \lambda$$

$$d(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0) = n \lambda$$

Dyfrakcyjne metody badania kryształów

- Warunki wzmocnienia promieniowania:
 - Warunek Braggów;
 - Warunek Lauego;
 - Konstrukcja Ewalda i równoważność obu warunków;
- Czynniki, od których zależy intensywność refleksów dyfrakcyjnych:
 - Rodzaj atomów;
 - Rozmieszczenie atomów w komórce (czynnik struktury);
 - Temperatura;
 - Kąt dyfrakcji;
 - Wielkość kryształitów.

Równania Lauego

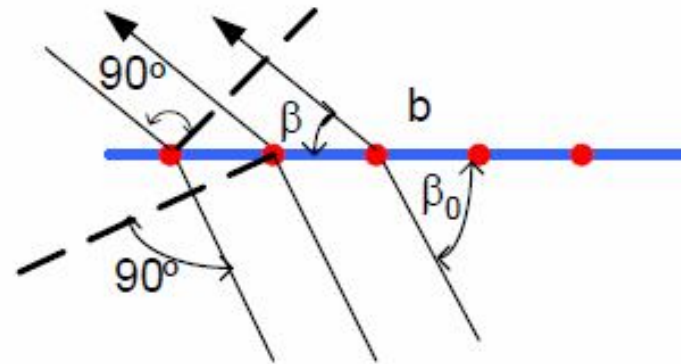
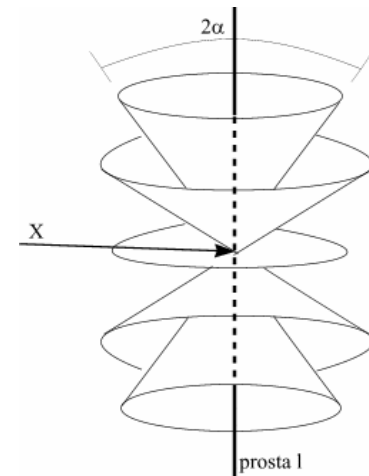
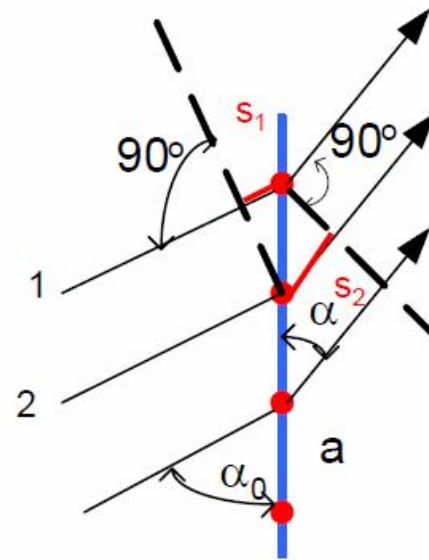
W trzech wymiarach :

$$h = \mathbf{a}(\cos \alpha_0 - \cos \alpha_1) / \lambda$$

$$k = \mathbf{b}(\cos \beta_0 - \cos \beta_1) / \lambda$$

$$l = \mathbf{c}(\cos \gamma_0 - \cos \gamma_1) / \lambda$$

Max von Laue (1879-1960)
równania -1912, Nobel 1914



Wektorowe równania Lauego

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_{hkl} - \vec{k}_0 \quad \text{zmiana wektora falowego}$$

$$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \quad \text{wektory komórki podstawowej}$$

$$\vec{a} \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi h$$

$$\vec{b} \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi k$$

$$\vec{c} \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi l$$

łącznie

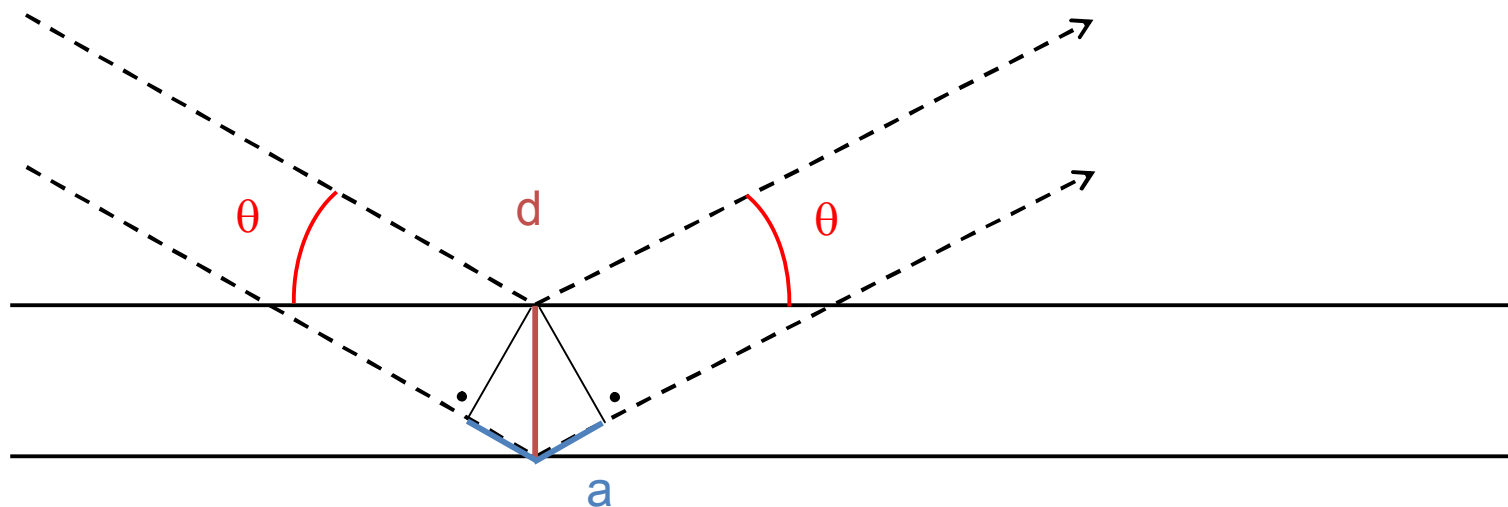
$$\Delta \vec{k} \cdot (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) = 2\pi(h + k + l)$$

Równanie Bragga (1913 r.)

Odbicie od płaszczyzn sieciowych

$$2 a = n \lambda, \quad a = d_{hkl} \sin \theta$$

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$



Sieć odwrotna

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ - wektory bazowe sieci rzeczywistej

$$\vec{P}_{hkl} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$$

$\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ - wektory bazowe sieci odwrotnej

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$$

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$

$$\vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}$$

$$\vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}$$

$$\vec{A} \cdot \vec{a} = \vec{B} \cdot \vec{b} = \vec{C} \cdot \vec{c} = 2\pi$$

$$\vec{A} \cdot \vec{b} = \vec{A} \cdot \vec{c} = 0$$

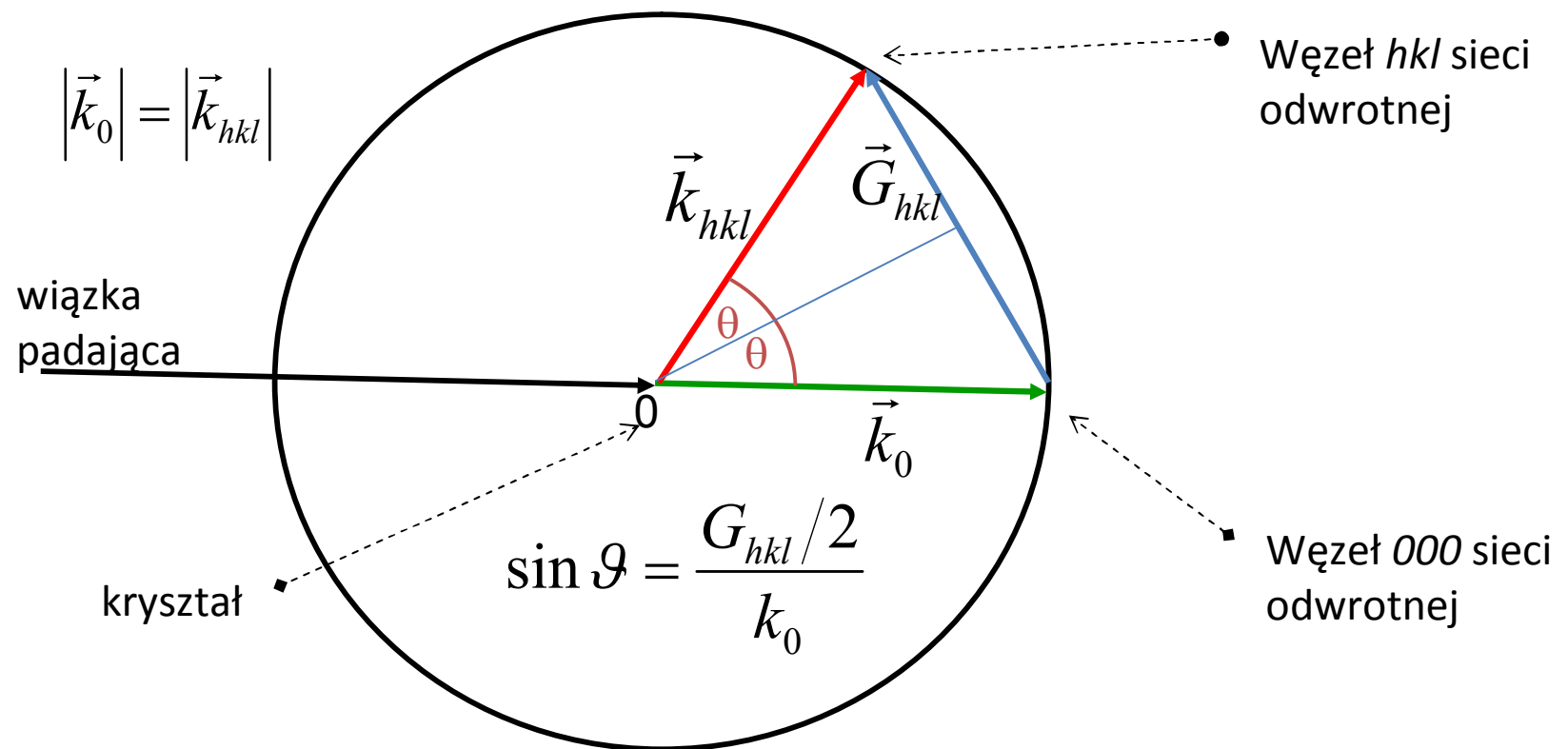
$$\vec{B} \cdot \vec{a} = \vec{B} \cdot \vec{c} = 0$$

$$\vec{C} \cdot \vec{b} = \vec{C} \cdot \vec{a} = 0$$

Kula Ewalda

związek sieci odwrotnej z równaniem Bragga

- **konstrukcja Ewalda**



Równanie Lauego a równania Bragga

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$$

równanie Lauego $\Delta\vec{k} \cdot (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) = 2\pi(h + k + l)$

$$\Delta\vec{k} = \vec{G}_{hkl} \Rightarrow \vec{k}_{hkl} = \vec{k}_0 + \vec{G}_{hkl}$$

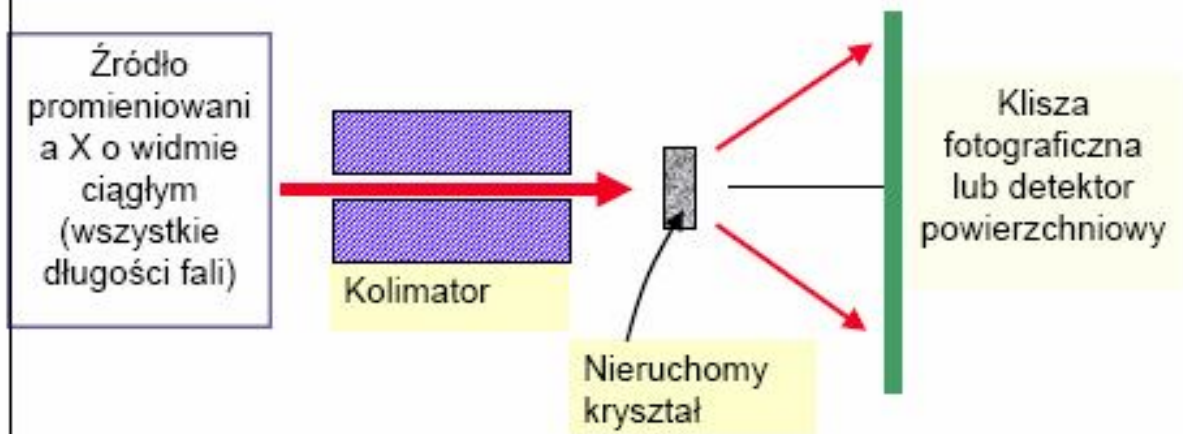
$$2\vec{k}_0 \cdot \vec{G}_{hkl} = G_{hkl}^2$$

$$2 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot G_{hkl} \cdot \sin \vartheta = G_{hkl}^2 \Rightarrow 2 \sin \vartheta = \frac{G_{hkl}}{2\pi} \lambda$$

$$G_{hkl} d_{hkl} = 2\pi$$

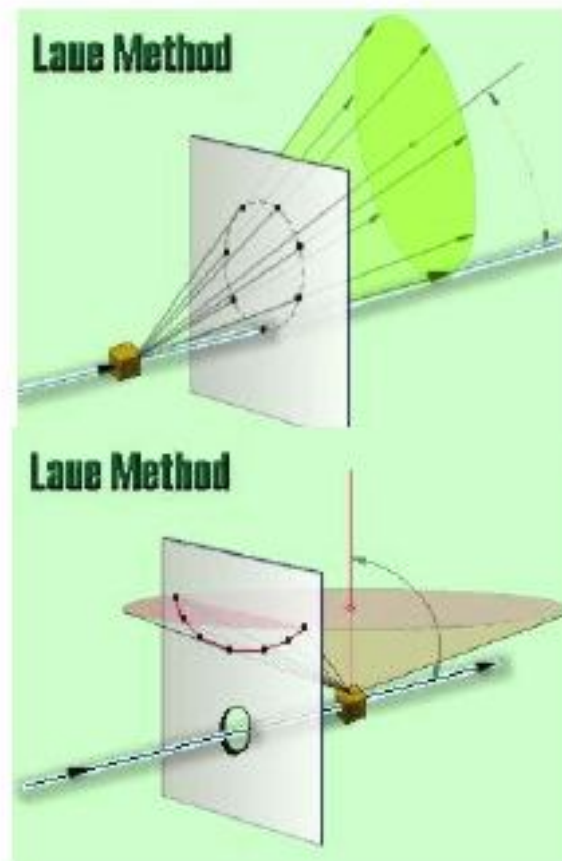
$$2d_{hkl} \sin \vartheta = \lambda$$

Metoda Lauego

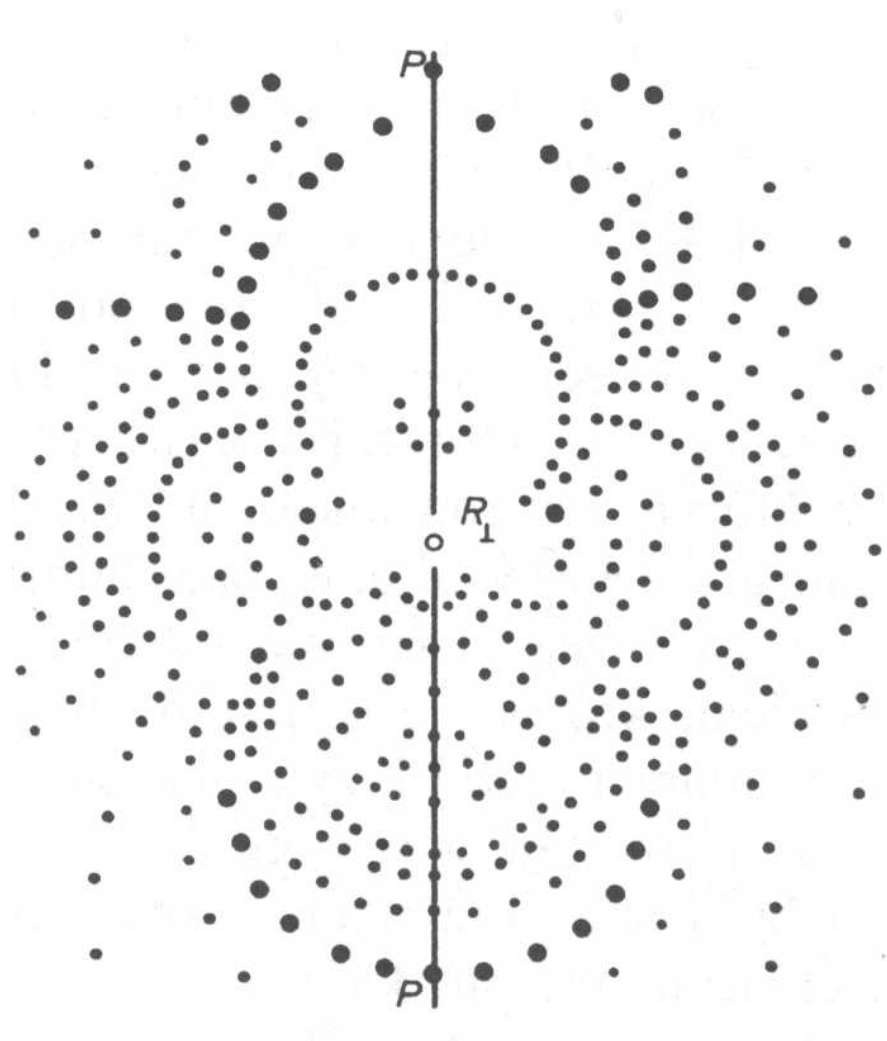


Metoda Lauego

Rejestruje się promienie albo
po przejściu przez kryształ,
albo odbite od kryształu



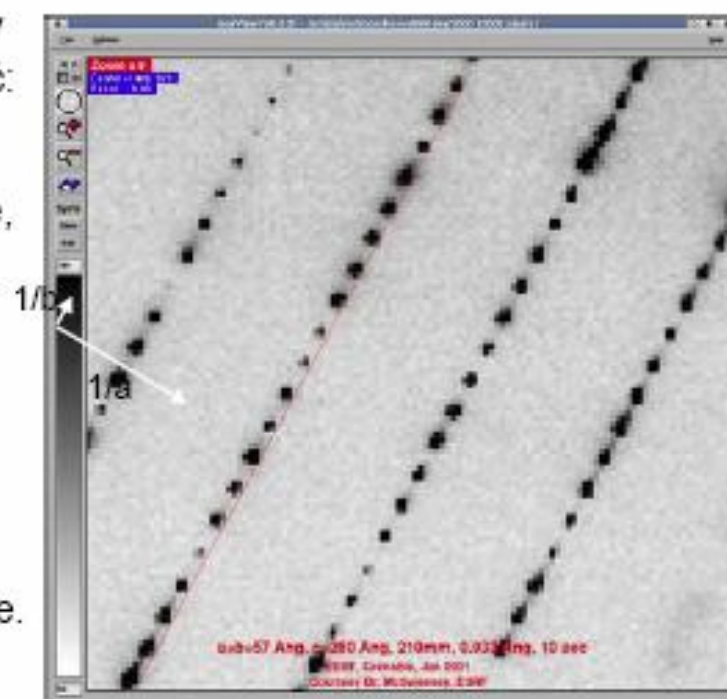
Dyfraktoqram Lauego



Metoda Lauego

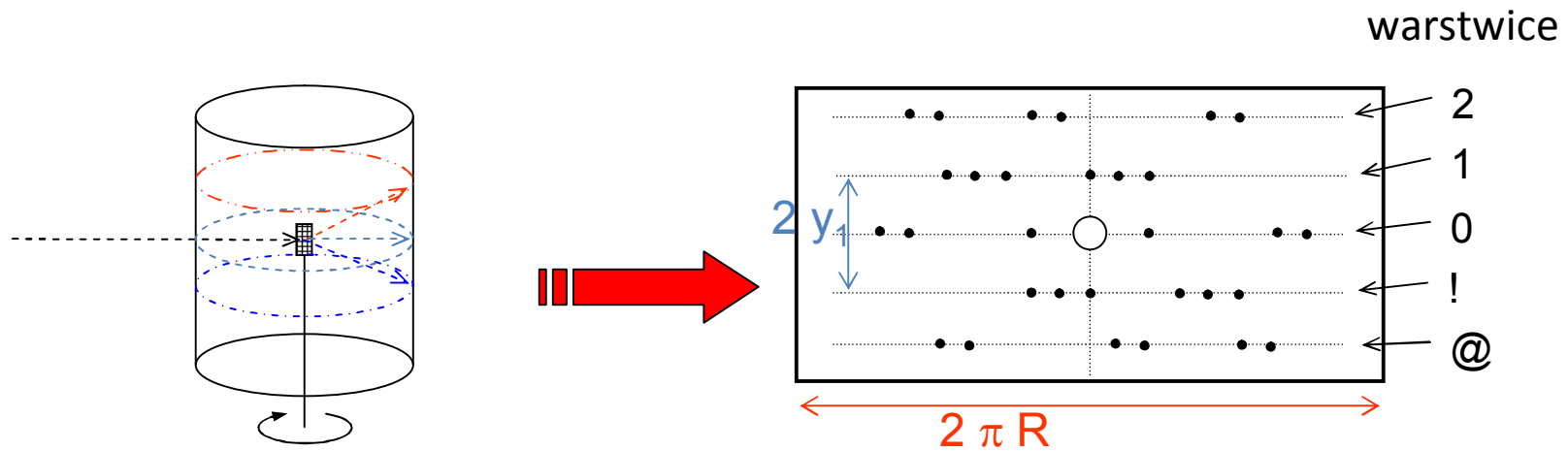
Na podstawie odległości między punktami można wyznaczyć:

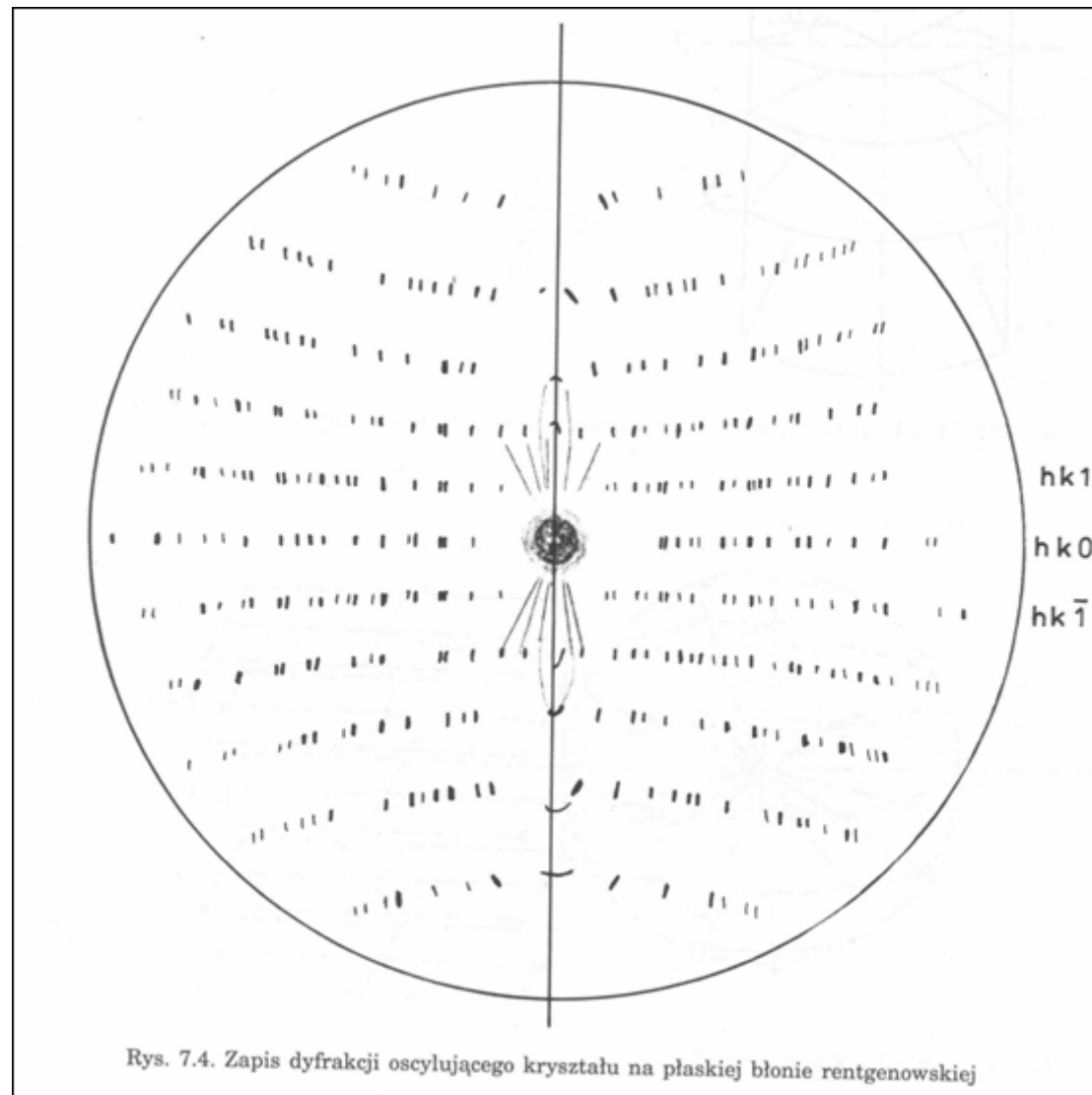
- a) odległości międzypłaszczyznowe, a co za tym idzie, rozmiar komórki elementarnej
- b) Orientację kryształu
- c) Symetrię komórki elementarnej
- d) Niektóre defekty strukturalne.



Metoda obracanego kryształu

- Kasetta cylindryczna z błoną rentgenowską
- Kryształ jest obracany lub oscyluje w zakresie kątów $\pm 2 \div \pm 20^\circ$ wokół osi Z
- Kryształ jest zorientowany osią krystalograficzną w kierunku Z





Interpretacja rentgenogramu

- Powstawanie warstwic jest analogią do powstawania stożków przy dyfrakcji od prostej sieciowej
- warstwica zerowa zawiera refleksy $hk0$, warstwica pierwsza $hk1$ itd.
- obracanie kryształu umożliwia ustawienie płaszczyzn w położenie dyfrakcyjne
- odległość warstwic wyznacza okres identyczności w kierunku osi obrotu Z

CECHA METODY :

- W zasadzie można by wyznaczyć wszystkie stałe sieciowe ***a, b, c*** odpowiednio mocując kryształ w trzech położeniach

Metoda Braggów

- Stosowanie promieniowania monochromatycznego i pomiar goniometrem kątów odbłyску, otrzymanych na znanych ścianach kryształu.
- Wymaga użycia dużych kryształów o dobrze ukształtowanych powierzchniach

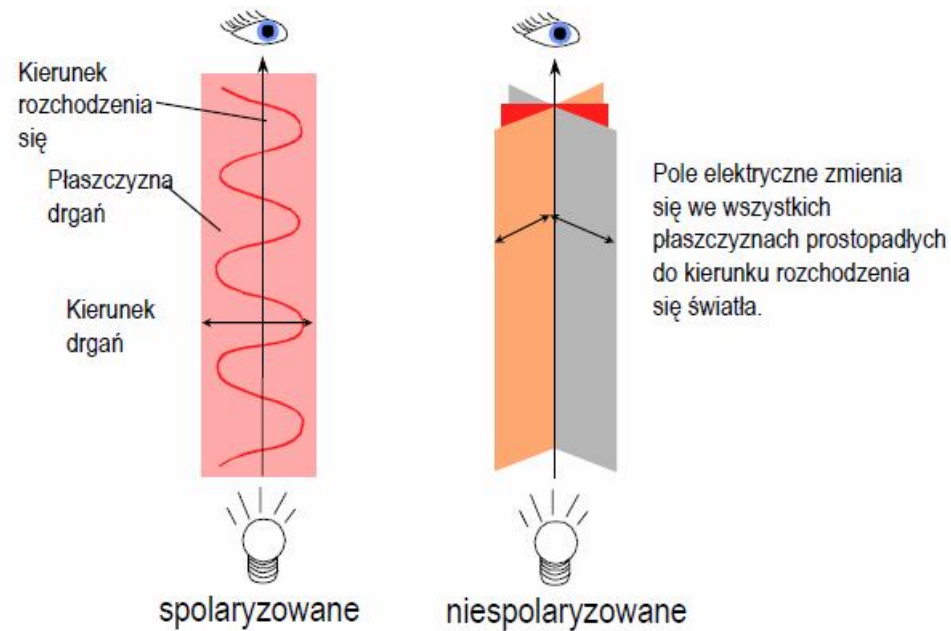
Metoda proszkowa Debye'a, Scherrer'a i Hull'a

- Wiązka promieni monochromatycznych pada na drobno sproszkowaną substancję krystaliczną, umieszczoną najczęściej w cienkościennej rurce kapilarnej.
- Preparat znajduje się w środku cylindrycznej kamery, wyłożonej od wewnątrz ściśle przylegającą błoną fotograficzną.
- Każdy kryształek ma inne położenie względem kierunku promienia pierwotnego.
- Z powodu przypadkowej orientacji kryształków ugięcie promieni następuje w dowolnych płaszczyznach, wobec czego, promienie ugięte od danej rodziny płaszczyzn sieciowych będą dawały obraz w postaci linii debajogramu.

Właściwości optyczne kryształów

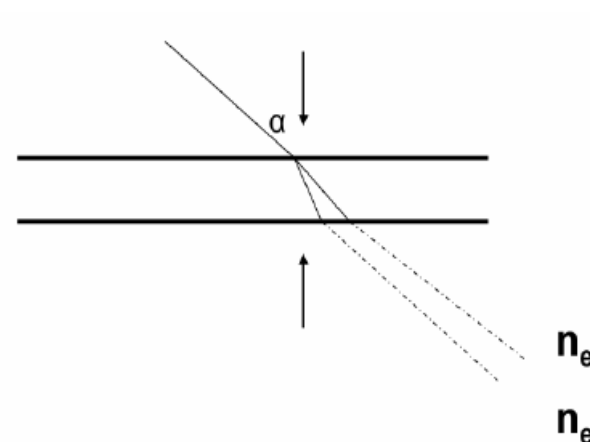
- Współczynnik absorpcji, załamania, odbicia.
- Anizotropia współczynnika załamania.
- Chiralność
- Dichroizm

Polaryzacja światła



Właściwości optyczne kryształów

- Dwójłomnością nazywamy zjawisko rozproszenia światła na dwa promienie światła spolaryzowanego liniowo, występujące w ciałach anizotropowych.
- Szkło (wolne od naprężeń) – ośrodek izotropowy, zjawisko dwójłomności może się pojawić w szklach w wyniku przyłożenia nieizotropowych obciążeń mechanicznych, przyłożenia nieizotropowych obciążeń termicznych, poprzez wytworzenie niejednorodności chemicznej, poprzez wytworzenie niejednorodności innych rodzajów, np. radiacyjnej



Właściwości optyczne kryształów

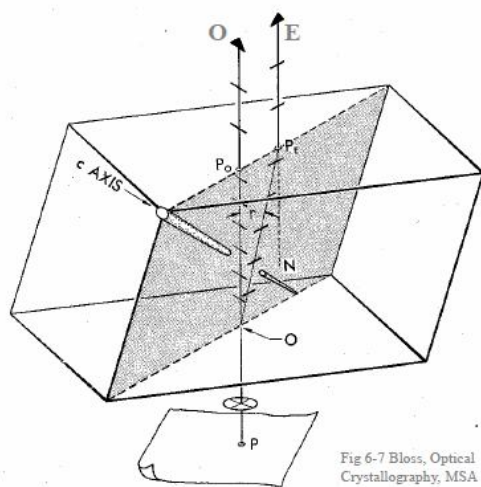
- ośrodki jedno- ($n_x = n_y \neq n_z$) lub dwuosiowe ($n_x \neq n_y \neq n_z \neq n_x$)

Układ	Typ kryształu
Trójskośny Jednoskośny Rombowy	Dwuosiowy
Tetragonalny Trygonalny Heksagonalny	Jednoosiowy
Regularny	Niedwójłomny

- oś optyczna : w tym kierunku rozchodzą się dwie takie same fale (z tą samą prędkością); w ośrodkach jednoosiowych - jedna taka oś, w dwuosiowych – dwie

Właściwości optyczne kryształów

- w innych kierunkach : dwie fale zwyczajna i nadzwyczajna rozchodzą się z różnymi prędkościami (mają różne wsp.zał. n_o i n_e)
- padająca na kryształ fala świetlna rozdziela się w nim na dwie, zależy to od stanu polaryzacji fali padającej, tzn. ile będzie fali zwyczajnej a ile nadzwyczajnej
- po przejściu przez kryształ fale zwyczajna i nadzwyczajna składają się, ale ponieważ wewnątrz kryształu nabyły różnych faz, końcowy stan polaryzacji różni się od wejściowego
- różnica dróg optycznych $R=(n_o-n_e)*d$

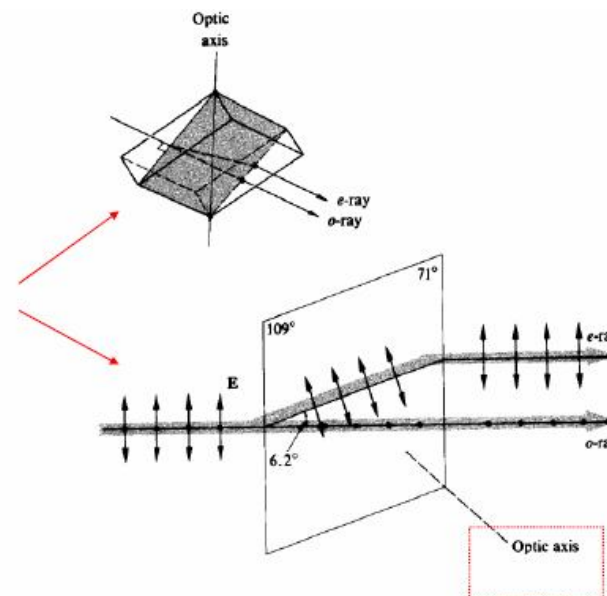


O - (zwyczajny) kierunek drgań $\perp$ do płaszczyz zawierającej promień oś c (oś optyczną);

E - (nadzwyczajny) - ugięty;

Kierunek drgań w płaszczyźnie zawierającej promień oś c;

Dwójłomność:

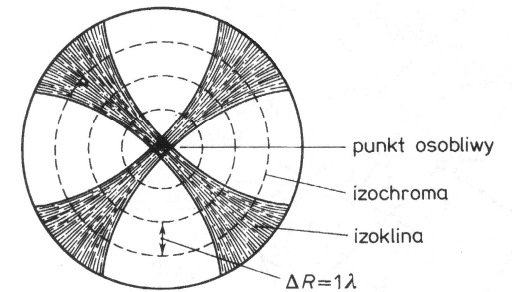
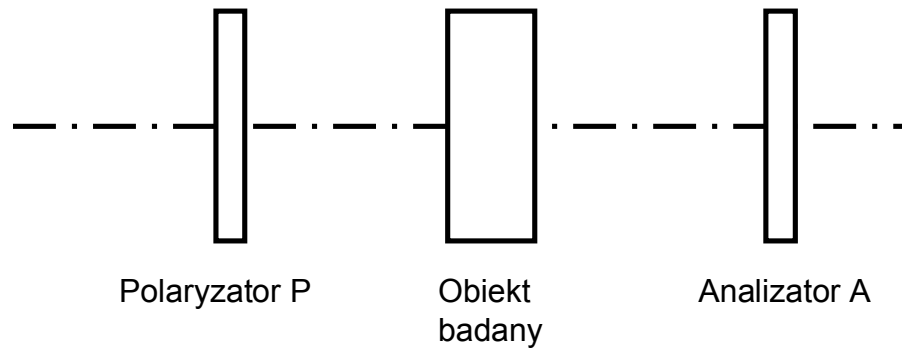


Właściwości kryształów dwójłomnych

- obserwacja w świetle spolaryzowanym (kryształ między skrzyżowanymi polaryzatorami)
- efekty interferencyjne (kolory)
- inne ciekawe zjawiska



Polaryskop



- Wzór polaryskopowy (polaryskop skrzyżowany)

$$I_{out} = I_0 T_M^2 \sin^2(2\alpha_f) \cdot \sin^2\left(\pi \frac{R}{\lambda}\right)$$

$$\lambda_m \rightarrow R_m = \lambda_m N_m \Rightarrow I_{out}(\lambda_m) = 0$$

T a b e l a 13.1. Tabela barw polaryskopowych

Różnica dróg optycznych w nm	Polaryskop liniowy skrzyżowany Polaryskop kołowy o niezgodnych skrętnościach polaryzatorów	Polaryskop liniowy równoległy Polaryskop kołowy o zgodnych skrętnościach polaryzatorów
I rząd 0	czarna	jasnobiała
40	stalowszara	biała
97	lawendowszara	żółtawobiała
158	szarobiała	brunatnawobiała
218	szara	brązowożółta
234	zielonkawobiała	brązowa
259	biała	jasnoczerwona
267	żółtawobiała	karminowoczerwona
275	słomkowożółta	czerwonobrunatna ciemna
281	słomkowożółta blada	ciemnofioletowa
306	jasnożółta	indygo
332	jaskrawożółta	niebieska
430	brązowożółta	szaroniebieska
505	czerwonopomarańczowa	niebieskawozielona
536	czerwona	bladzielona
551	ciemnoczerwona	żółtawozielona
565	purpura I rzędu	jasnozielona
II rząd 575	fioletowa	zielonkawożółta

Rozpoznawanie azymutu próbki

- Dodatkowa Płytką fazowa o znanej różnicy faz R_p oraz znanym kącie azymutu

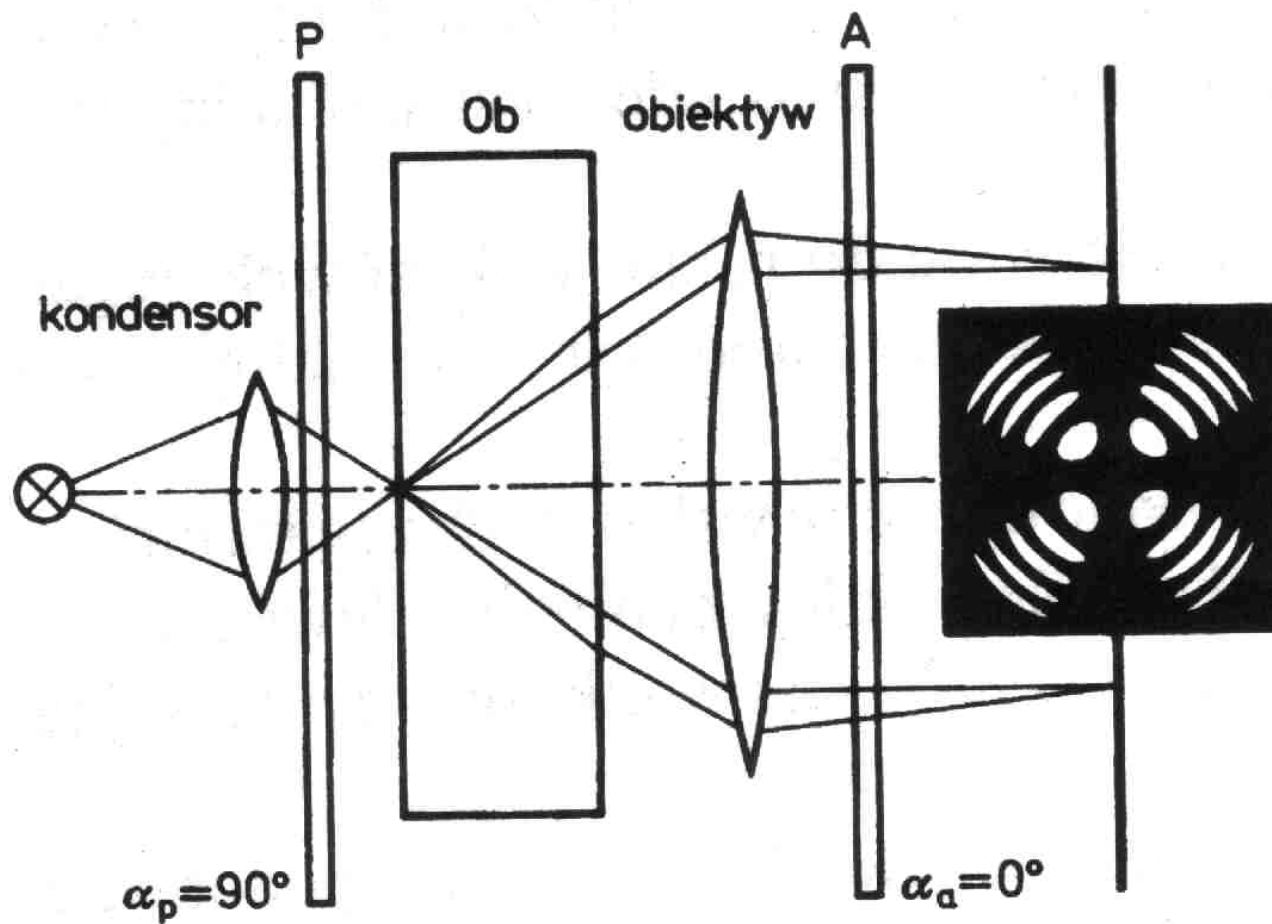
- Azymuty zgodne:
„podwyższenie” barwy

$$R' = R + R_p$$

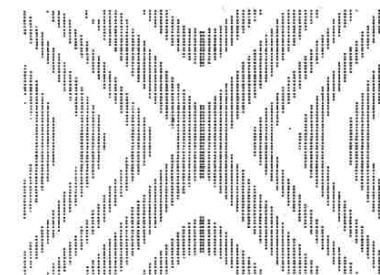
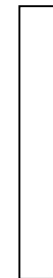
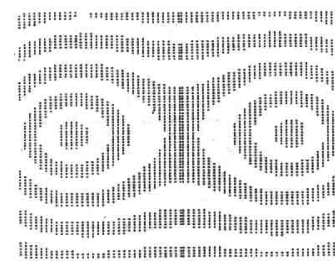
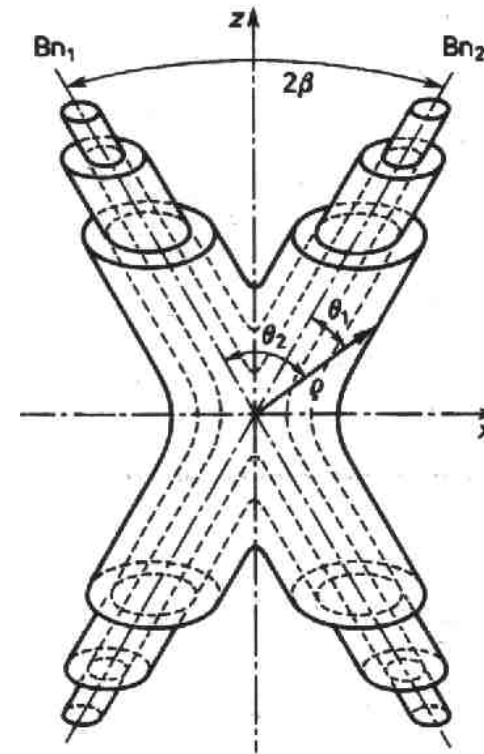
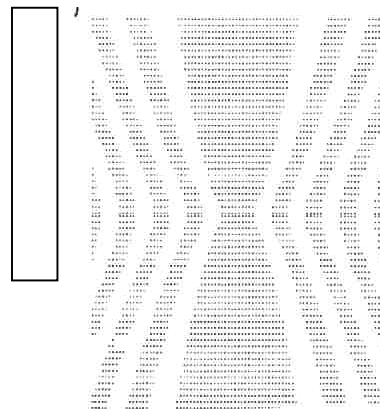
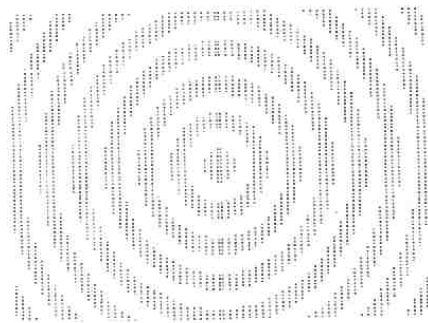
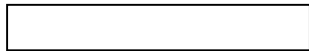
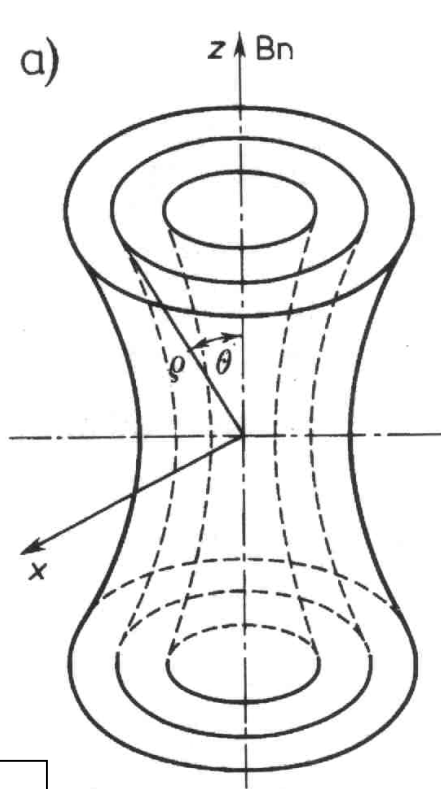
- Azymuty przeciwne:
„obniżenie” barwy

$$R' = R - R_p$$

Figury konoskopowe



Rozkłady izochrom

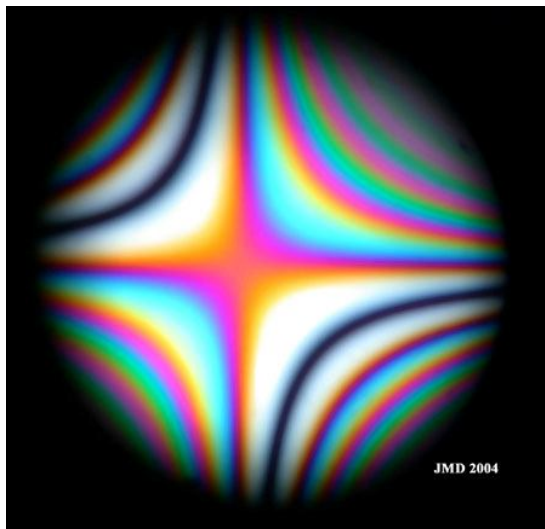


Kryształy jednoosiowe

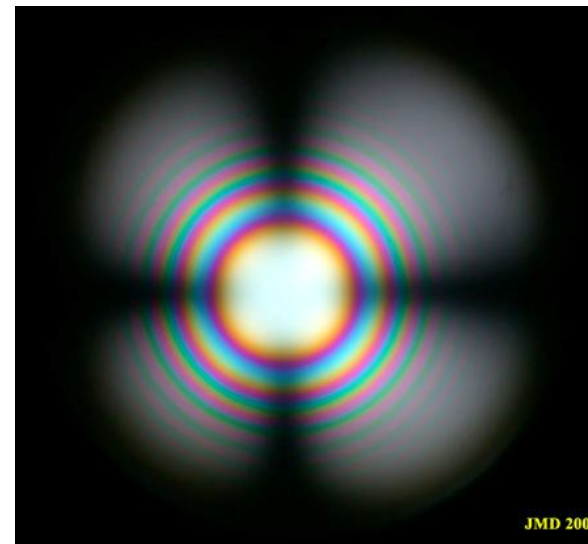
Kalcyt



Kwarc

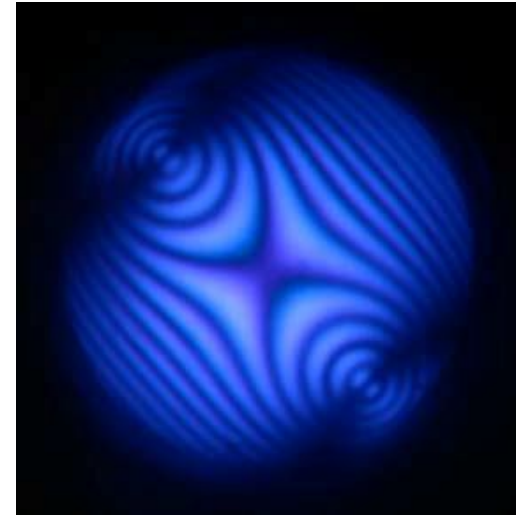
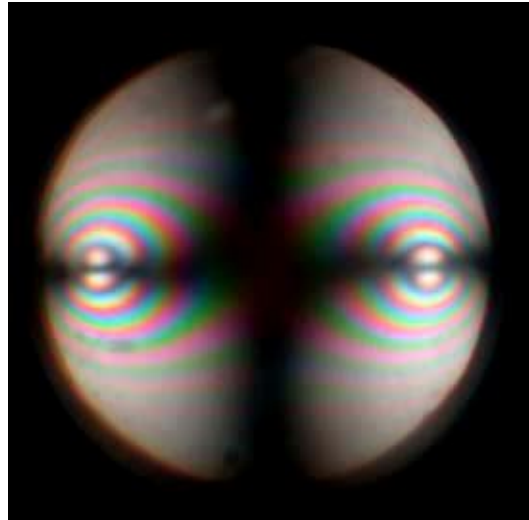
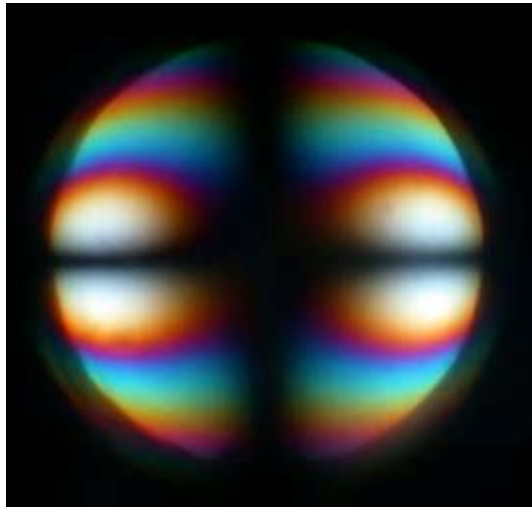


Kwarc

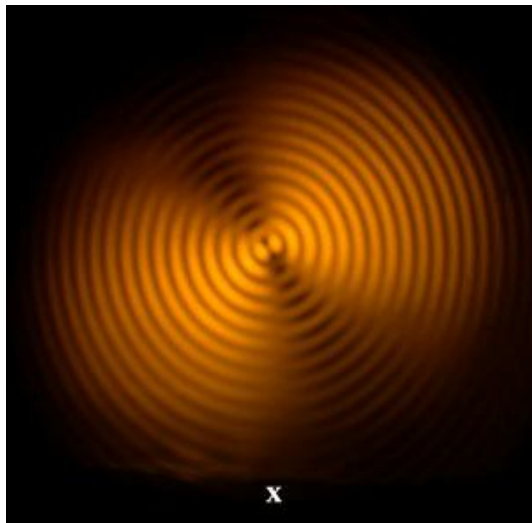


Kryształy dwuosiove

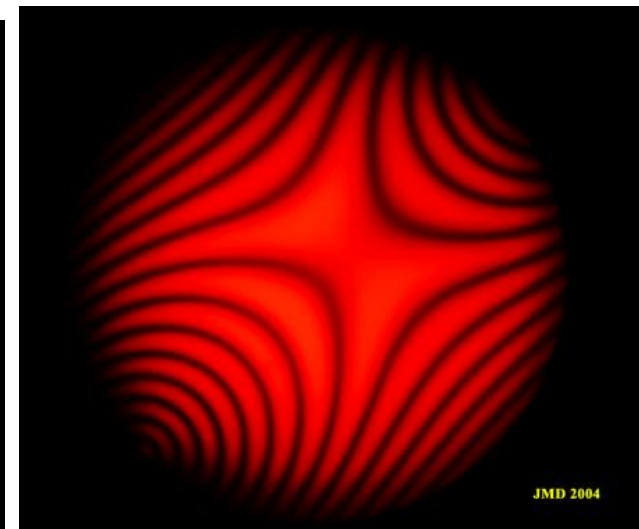
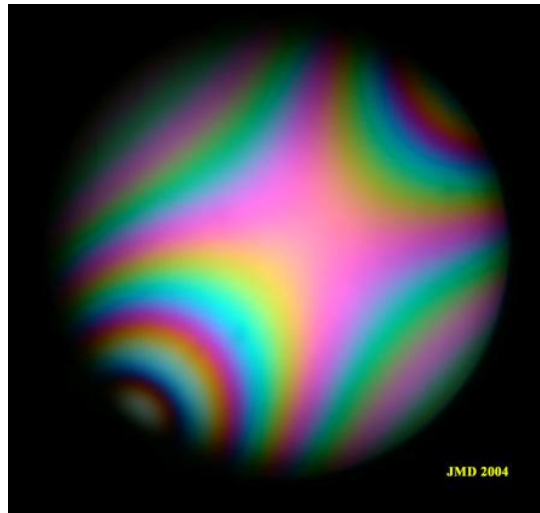
Muskowit



Danboryt



Topaz



Właściwości kryształów dwójłomnych

CHIRALNOŚĆ

- geometryczna cecha sztywnych układów
- właściwość cząsteczki związku chem., kryształu polegająca na tym, iż obiekt i jego odbicie w płaskim zwierciadle nie pokrywają się ze sobą — mają się do siebie jak prawa ręka w stosunku do lewej; cząsteczki chiralne wykazują aktywność optyczną

PLEOCHROIZM

- W kryształach dwójłomnych współczynnik absorpcji promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego może być różny (współczynnik absorpcji zależy od polaryzacji).
- Dichroizm liniowy i kołowy, trichroizm.



Żarówka



Światło
przechodzące

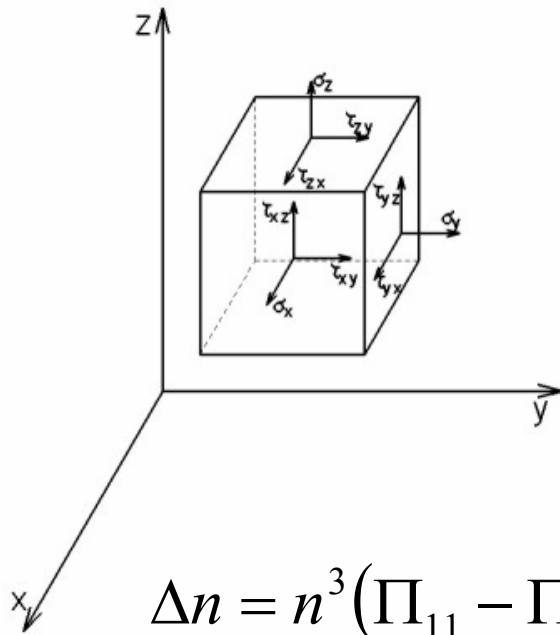


Światło
słoneczne

Dwójłomność wymuszona

Efekt piezooptyczny

- zmiana dwójłomności wywołana naprężeniami



naprężenia główne i ścinające

$$\sigma_{kl} = \frac{F_k}{S_l}$$

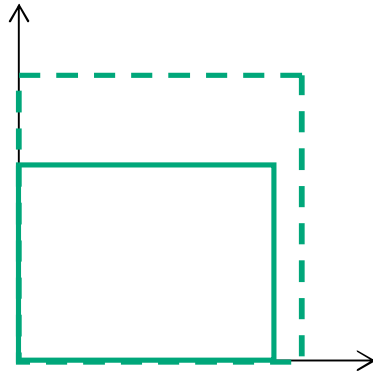
$$\Delta n = n^3 (\Pi_{11} - \Pi_{12}) (\sigma_1 - \sigma_2) / 2 = c_p (\sigma_1 - \sigma_2)$$

Dwójłomność wymuszona

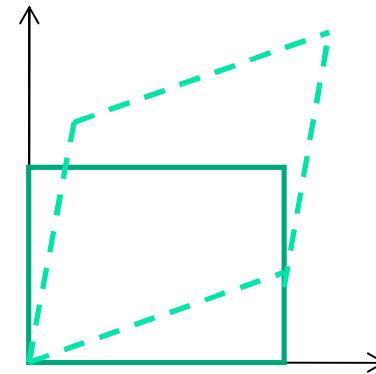
Efekt elastooptyczny

– zmiana dwójłomności wywołana odkształceniami

prawo Hooke'a $\gamma_i = s_{ij} \sigma_j$, $i, j = 1, 2, \dots, 6$



$\gamma_{xx}, \gamma_{yy}, \gamma_{zz}$



$\gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{xz}$

$$\Delta n = n^3 (p_{11} - p_{12}) (\gamma_1 - \gamma_2) / 2 = c_e (\gamma_1 - \gamma_2)$$

Dwójłomność wymuszona

Efekty elektrooptyczne

$$n' = n'_0 + a'E + b'E^2 + c'E^3 + \dots$$

$$n'' = n''_0 + a''E + b''E^2 + c''E^3 + \dots$$

kryształy bez środka symetrii – efekt Pockelsa

$$n' = n'_0 + a'E$$

$$n'' = n''_0 + a''E$$

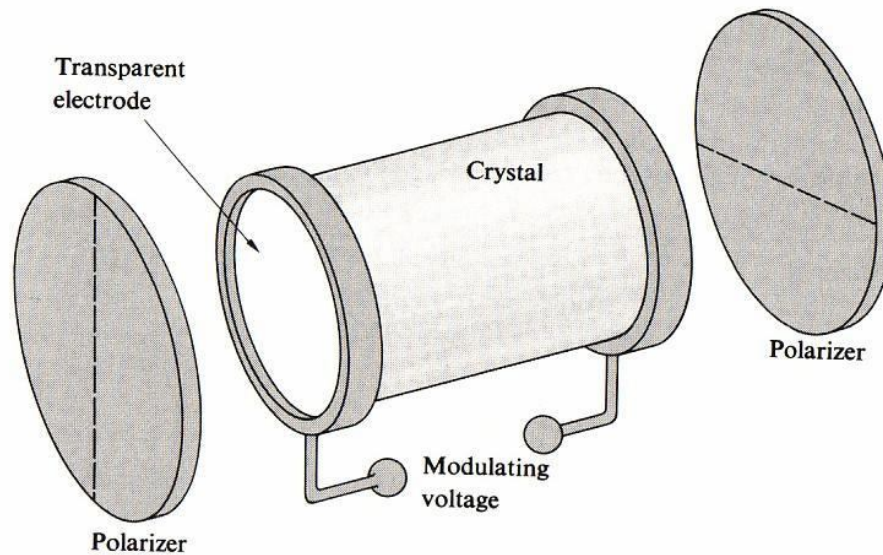
kryształ ze środkiem symetrii lub ciało izotropowe – efekt Kerra

$$n' = n'_0 + b'E^2$$

$$n'' = n''_0 + b''E^2$$

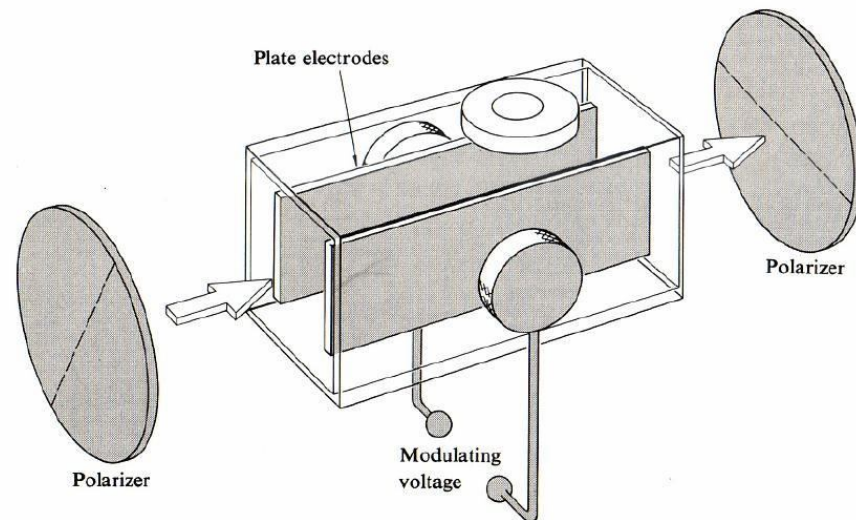
Dwójłomność wymuszona

Komórki elektrooptyczne



komórka Pockelsa

$$\Delta n = r_{63} n_o^3 E_z$$



komórka Kerra

$$\Delta n = 0.5(R_{12} - R_{11})n_o^3 E_z^2$$

Dwójłomność wymuszona

Efekt Cottona-Mouttona

- światło biegnie prostopadle do linii sił pola magnetycznego
- indukowana dwójłomność jest proporcjonalna do kwadratu natężenia pola magnetycznego

$$\Delta n_{CM} = CH^2$$

Dwójłomność wymuszona

Efekt Faradaya

- światło biegnie wzdłuż linii sił pola magnetycznego
- dwójłomność jest proporcjonalna do natężenia pola magnetycznego

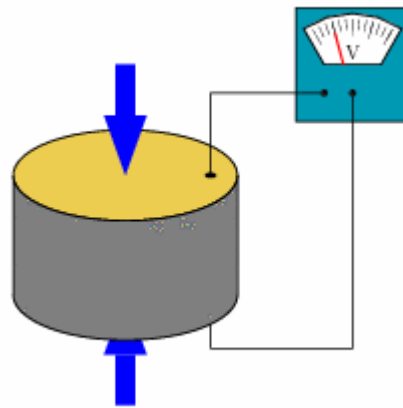
$$\Delta n_F = V' H$$

- zjawisko zmiany azymutu stanu polaryzacji światła (zwane niepoprawnie skręceniem płaszczyzny polaryzacji światła)
- stała Verdet a kąt skręcenia: $\Gamma = VdH$

Efekt piezoelektryczny prosty

Prosty efekt piezoelektryczny

- powstawanie polaryzacji elektrycznej w ciele stałym pod wpływem przyłożonego naprężenia (odkrycie w 1880r. przez Piotra i Jakuba Curie)



Efekt piezoelektryczny odwrotny

Odwrotny efekt piezoelektryczny

- mechaniczna deformacja ciała stałego pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego (eksperymentalne potwierdzenie rok 1881)

Efekt piezoelektryczny

Materiały piezoelektryczne

kwarc - dwutlenek krzemu SiO_2 - syntetyczny i naturalny (odmiana α) w postaci kryształów

niobian litu – LiNbO_3 w postaci kryształów

ceramika PZT – stałe roztwory cyrkonianu ołowiu (PbZrO_3) i tytanianu ołowiu (PbTiO_3) – struktura polikrystaliczna

Efekt piezoelektryczny - zastosowania

- czujniki pola elektrycznego
- czujniki naprężeń
- generatory i detektory fal akustycznych
- diagnostyka ultradźwiękowa
- mikroskopia ultradźwiękowa
- defektoskopia
- zapalarki do gazu i zapalniczek
- wkładki gramofonowe
- sygnalizatory akustyczne, głośniki
- wtryski paliwa w systemie „common-rail”
- brajlowski monitor komputerowy

Efekt piroelektryczny

- generowanie siły elektromotorycznej pod wpływem temperatury (1842r. James Joule obserwacje niklu)
- zjawisko odwrotne: efekt elektrokaloryczny
- wszystkie ferroelektryki są piroelektrykami i piezoelektrykami, lecz na odwrót nie musi tak być
- zastosowania: głównie w czujnikach promieniowania podczerwonego

Efekt magnetostrykcyjny

- powstawanie odkształceń pod wpływem pola magnetycznego
- zjawisko odwrotne: efekt Villariego (efekt magnetomechaniczny)
- zastosowanie:
 - a) czujniki drgań i przemieszczeń
 - b) sonary, czujniki sejsmiczne
 - c) mycie ultradźwiękowe
 - d) czujniki pola magnetycznego