Kryształy w nauce i technice

Stanisław Wróbel
Instytut Fizyki UJ

Wstęp

W gazach cząsteczki i atomy zachowują się jak niezależne indywidua. Każda cząsteczka gazu porusza się niezależnie od innych. Kontakt cząsteczek z otoczeniem polega tylko na zderzeniach. Przypomnijmy sobie model gazu doskonałego, tak dobrze opisujący gazy rzeczywiste.

Przeciwieństwem luźnego zbioru indywiduów w gazie jest karny porządek drobin (czy jonów) w krystalicznym ciele stałym. Tutaj każda cząsteczka ma wydzieloną skromną przestrzeń w ściśle określonym miejscu. Można to sobie wyobrazić jako pastylki lekarstw „siedzące" w miseczkach opakowania plastikowego. Pastylki mają tam trochę „luzu" na drgania, ale muszą pozostawać w swoich dołkach. Okazuje się, że w przyrodzie, dla ciał stałych będących kryształami, występuje ograniczona liczba sposobów uporządkowania cząsteczek w przestrzeni. Miejsca (punkty), w których znajdują się cząsteczki nazywamy węzłami sieci krystalicznej. Nasze modelowe pastylki też są ulokowane w uporządkowanych węzłach sieci w szeregach z równymi odstępami. Tak więc uwięzienie swobodnych molekuł gazu w ciele stałym odbywa się wedle pewnego geometrycznego porządku.

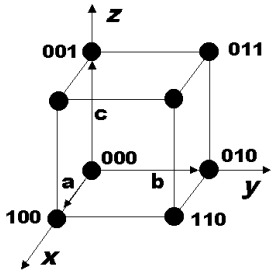
W prezentowanym poniżej opracowaniu wnikniemy bliżej w strukturę kryształów, by zrozumieć czym różnią się jedne kryształy od innych, z czego wynikają ich różne kształty, kolory i inne właściwości fizyczne.

1. Struktura kryształów

Kryształy, takie jak: kwarc, mika, diament, korund, miedź zadziwiają świat od najdawniejszych czasów swoimi właściwościami optycznymi, mechanicznymi, elektrycznymi i in. Badania nad strukturą wewnętrzną kryształów rozpoczęły się w XVIII i XIX wieku. Na podstawie geometrycznych właściwości monokryształów wywnioskowano, że każdy kryształ składa się z powtarzających się w przestrzeni trójwymiarowej identycznych elementów (cegiełek). Nauka zajmująca się strukturą i symetrią kryształów nosi nazwę **krystalografii**. Matematycznie strukturę kryształu opisuje się wprowadzając pojęcie sieci przestrzennej, która jest uporządkowanym zbiorem dyskretnych punktów, węzłów. A. Bravais w 1850 r. udowodnił, że istnieje 14 sieci przestrzennych. W realnej strukturze krystalicznej z każdym węzłem związana jest jedna elementarna cegiełka, zwana inaczej bazą. W krysztale miedzi bazą jest atom miedzi (Cu), w krysztale soli kuchennej para jonów – chloru (Cl^-), i sodu (Na^+), a w krysztale molekularnym metanu molekuła

CH_4. Badaniem właściwości fizycznych kryształów zajmuje się **fizyka ciała stałego**. Wybitny fizyk ciała stałego Ch. Kittel w swej znanej książce [1] wprowadził takie nieformalne równanie:

Struktura krystaliczna = sieć przestrzenna + baza.



Rys. 1. Komórka elementarna sieci kubicznej prostej.
Długości wektorów **a, b** i **c** są jednostkami pomiaru odległości w kierunkach poszczególnych osi. W sieciach kubicznych dla wszystkich osi mamy tę samą jednostkę, równą stałej sieci

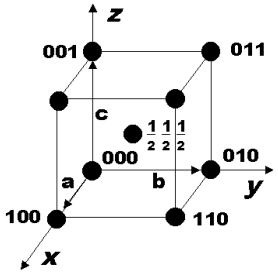
Najprostszą siecią przestrzenną, jedną z czternastu sieci Bravais'go (czyt. Brawego), jest sieć kubiczna prosta (Rys. 1), w której węzły sieci są w narożach sześcianu[1]. W idealnej sieci przestrzennej takie sześciany (komórki elementarne) wypełniają całą przestrzeń, w której można wyróżnić proste sieciowe i płaszczyzny sieciowe.

Warto w tym miejscu wyjaśnić, że ze względu na symetrię sieci kubicznych węzły: 000, 100, 110, ..., a więc wszystkie naroża sześcianu są sobie równoważne. W sieci kubicznej prostej przypada jeden węzeł na komórkę (proszę to uzasadnić!). Możemy więc mówić tylko o węźle 000. Oś **x** jest prostą sieciową wyznaczoną przez węzły 000 i 100. (Uwaga: w symbolach węzłów sieciowych nie ma nawiasów ani przecinków). W krystalografii symbolem takiej prostej sieciowej jest [100]. Analogicznie pozostałe osie układu współrzędnych będą mieć odpowiednio symbole: [010] oraz [001]. Jaki symbol będzie mieć prosta sieciowa, która jest przekątną elementarnego sześcianu? Innym obiektem geometrycznym w sieci przestrzennej jest płaszczyzna sieciowa, którą wyznaczają co najmniej 3 węzły sieci. Np. płaszczyzna sieciowa przechodząca przez znane Wam już węzy 100, 010 i 001 ma symbol (111).

Po tym krótkim wstępie z geometrii sieci krystalicznej powróćmy do zagadnienia struktur krystalicznych. Zgodnie z równaniem Kittela każdemu węzłowi sieci przypisujemy 1 atom lub molekułę, czyli bazę. Otrzymujemy w ten sposób

[1] W przypadku sieci kubicznej długości wektorów **a, b** i **c** są jednakowe ($a = b = c \equiv a$), a kąty między nimi są proste. Wielkość a nazywa się stałą sieci.

strukturę krystaliczną, w której atomy lub molekuły są gęsto upakowane. W przyrodzie realizują się jednak struktury krystaliczne, dla których sieć przestrzenna jest bardziej skomplikowana. Jeśli np. wewnątrz elementarnego sześcianu (komórki elementarnej) umieścimy dokładnie w środku dodatkowy węzeł o współrzędnych $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, to otrzymamy sieć przestrzennie centrowaną (Rys. 2), o skróconej nazwie BCC[2]. Strukturę krystaliczną typu BCC posiada np. wolfram i dlatego czasem strukturę tę nazywa się strukturą wolframu [2]. W strukturze BCC krystalizuje wiele innych metali, między innymi wanad, żelazo-α [3]. Taką strukturę posiadają również kryształy jonowe typu $X^+ Y^-$, z których najbardziej znanym przedstawicielem jest chlorek cezu ($Cs^+ Cl^-$) o stałej sieci a = 4,11 Å.



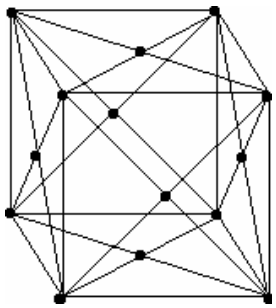
Rys. 2. Komórka elementarna sieci kubicznej przestrzennie centrowanej BCC.
W realnej strukturze chlorku cezu jon Cs^+ okupuje węzły typu 000 a jon Cl^- – węzły typu $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (lub odwrotnie)

W tym miejscu należy wyjaśnić, że nowoczesna nauka o strukturze kryształów zaczęła się dopiero w 1912 roku, kiedy to M. von Laue wraz ze swoim studentami Friedrichem i Knippingiem stwierdzili po raz pierwszy, że odkryte wcześniej promienie X o długości fali rzędu 1 Å (1 Å = 10^{-8} cm = 0,1 nm) rozpraszają się na krysztale niczym na siatce dyfrakcyjnej, dając charakterystyczne dla danego kryształu widmo. W tym samym roku dwaj Anglicy W.H. Bragg i jego syn W.L. Bragg określili metodą dyfrakcji promieni X struktury kilku soli typu NaCl i wyznaczyli ich stałe sieci.

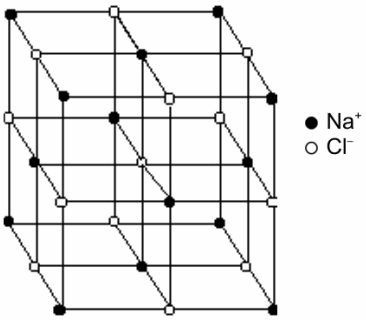
Trzecią siecią kubiczną Bravais'go jest sieć płasko-centrowana o skróconej nazwie FCC[3] (Rys. 3), w której węzły sieci są w narożach komórki elementarnej oraz na środkach jej ścian. Wiele metali posiada strukturę typu FCC, a wśród nich miedź, aluminium, żelazo-γ (i wiele in.). Jest to struktura o najgęstszym upakowaniu atomów, w której 74% objętości całej komórki zajmują kuliste atomy, a pozostałe 26% puste luki międzywęzłowe. W metalach w położeniach węzłowych znajdują się jony, a pusta przestrzeń międzywęzłowa jest wypełniona przez swo-

[2] Skrót od nazwy angielskiej „body centred cubic".
[3] Skrót pochodzi od angielskiej nazwy „face centred cubic".

bodne elektrony z zewnętrznych powłok atomów. Elektrony te odpowiedzialne są za duże przewodnictwo elektryczne metali. Maleje ono ze wzrostem temperatury, ponieważ drgania termiczne atomów spowalniają ruchy elektronów w określonych kierunkach.

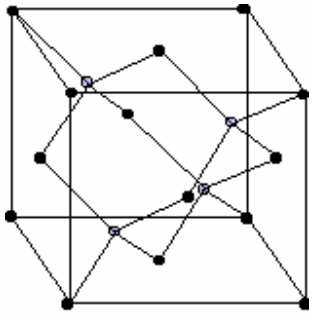


Rys. 3. Model sieci kubicznej płasko-centrowanej (FCC).
Na komórkę elementarną tej sieci przypadają cztery węzły: jeden węzeł typu 000 i trzy węzły typu $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ centrujące ściany $6 \times \frac{1}{2} = 3$)



Rys. 4. Komórka elementarna kryształu soli kuchennej NaCl o stałej sieci a = 5,63 Å.
Jak można zauważyć, jony Na^+ i Cl^- tworzą dwie wzajemnie przenikające się podsieci typu FCC

Na Rys. 4 widzimy model sieci kryształu soli kuchennej (NaCl). Jak łatwo zauważyć, struktura krystaliczna soli kuchennej daje się opisać przez dwie wzajemnie przenikające się podsieci typu FCC. Dodatnie jony Na^+ są rozmieszczone na sieci FCC, a środki ciężkości ujemnych jonów chloru Cl^- tworzą przesuniętą o a/2 drugą podsieć typu FCC. W krysztale soli kuchennej NaCl elektrony są silnie związane w jonach Na^+ i Cl^- i dlatego brak jest elektronów w położeniach międzywęzłowych. Kryształy jonowe są więc izolatorami.



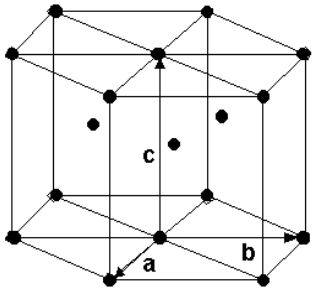
Rys. 5. Komórka elementarna kryształu diamentu.
Szare węzły leżą wewnątrz komórki. W sieci diamentu mamy więc 8 węzłów na komórkę elementarną

Wyobraźmy sobie teraz, że w sieci przestrzennej typu FCC (Rys. 3) umieszczamy dodatkowe węzły wewnątrz komórki, w położeniach: $\frac{113}{444}$, $\frac{311}{444}$, $\frac{131}{444}$, $\frac{333}{444}$ (Rys. 5). Otrzymaliśmy w ten sposób sieć przestrzenną struktury diamentu, w której z każdym atomem węgla sąsiadują cztery inne atomy węgla. Strukturę diamentu wykazuje wiele materiałów półprzewodnikowych, takich jak: krzem, german, selen, arsen, siarka, tellur i in.

Diament, najtwardszy materiał w przyrodzie, jest jedną z wielu odmian alotropowych węgla, do których należy zaliczyć miękki grafit o heksagonalnej strukturze warstwowej [1,2,3,4] oraz fullereny C60 i C70 (zob. *Foton 50* (1997), artykuł prof. A. Szytuły). Warto podkreślić, iż kuliste molekuły C60 w fazie stałej tworzą strukturę krystaliczną typu FCC [1,5].

2. Przejścia fazowe

Szczególnie ważną rolę w fizyce ciała stałego odgrywa struktura stabilnej odmiany alotropowej siarczku cynku (ZnS), zwanego potocznie blendą cynkową. Jest to struktura analogiczna do struktury diamentu, w której w narożach komórki elementarnej oraz na środkach ścian przypadają środki ciężkości atomów Zn, natomiast cztery węzły wewnątrz komórki obsadzone są przez atomy siarki (węzły szare na Rys. 5). Druga, niestabilna odmiana alotropowa siarczku cynku, zwana wurcytem, ma strukturę heksagonalną (Rys. 6), która po pewnym czasie przechodzi w stabilną odmianę blendy cynkowej. Jest to przykład strukturalnego przejścia fazowego, w którym zmienia się struktura kryształu od heksagonalnej do kubicznej typu diamentu. Strukturę heksagonalną wykazują też metale (Mg, Zn, Co) oraz faza stała helu i wielu kryształów molekularnych o prawie kulistych molekułach. Komórkę heksagonalną ma również korund (Al_2O_3) oraz trójtlenek wanadu (V_2O_3), który zostanie opisany w następnym artykule.



Rys. 6. Komórka elementarna sieci heksagonalnej.
Długości wektorów **a** i **b** są sobie równe (a=b≠c), $\angle$ (**a,b**)=120^0, a $\angle$ (**a,c**)= $\angle$ (**b,c**)=90^0. Wewnątrz komórki w co drugim graniastosłupie o podstawie trójkątnej znajduje się węzeł na wysokości c/2

Warto w tym miejscu podkreślić, że pierwiastki, czy związki chemiczne występują w postaci krystalicznej wyłącznie poniżej temperatury topnienia. Np. wanad (V), który ma olbrzymie znaczenie w biologii, medycynie, nauce i technice [2,6], topnieje w temperaturze ok. 1900^0C przechodząc w stan ciekły, a następnie wrze w temperaturze ok. 3000^0C. Poniżej temperatury topnienia wanad jest kryształem o strukturze kubicznej typu BCC. Krystaliczny wanad możemy więc otrzymać przez oziębianie fazy ciekłej, ale o tym, czy to będzie kryształ jednorodny (monokryształ) będą decydować takie czynniki jak: szybkość ochładzania, gradient temperatury i in. Wiele substancji krystalizuje w formie włókien lub drobnych ziarenek. Mówimy wtedy o polikrysztale. Substancje polikrystaliczne są bardziej rozpowszechnione. Sól, cukier kupujemy w postaci polikrystalicznego proszku. Strukturę krystaliczną mają również płatki śniegu.

W odpowiednich warunkach można jednak wyhodować duże monokryształy. Przy powolnym ostyganiu magmy po wybuchach wulkanów powstają olbrzymie kryształy miki o masie rzędu 1 tony oraz kryształy spodumenu $Li[AlSi_2O_6]$ o rozmiarach kilku metrów. Kryształy rudy berylu $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ osiągają długość kilku metrów i średnicę rzędu 1 m. W przyrodzie spotykane są również kryształy kwarcu o masie rzędu 1 tony oraz kryształy turmalinu o długości do kilku metrów. Okazałe kryształy topazu osiągają masę rzędu kilkudziesięciu kilogramów [2].

Warto podkreślić, że w pewnych warunkach budowę krystaliczną mają też białka, witaminy oraz niektóre leki (np. aspiryna). W praktyce spotykamy również ciała bezpostaciowe, tzw. ciecze przechłodzone. Szkło okienne jest cieczą przechłodzoną i nie wykazuje struktury krystalicznej. Jest optycznie izotropowe i przezroczyste dla promieniowania widzialnego.

Przejście od kryształu do cieczy, a także przejście odwrotne nazywamy w fizyce i chemii ciała stałego przejściem fazowym. Topnienie i wrzenie są przejściami fazowymi I-ego rodzaju, w których następują nieciągłe zmiany wielkości

fizycznych, takich jak stałe sieci, ciepło właściwe, przewodnictwo elektryczne i in.

W fizyce ciała stałego znane są inne przejścia fazowe, takie jak: *przejście z fazy paraelektrycznej do fazy ferroelektrycznej, p. paramagnetyk-ferromagnetyk, p. typu porządek-nieporządek w stopach, p. przewodnik-nadprzewodnik, p. dielektryk-nadprzewodnik, p. metal-półprzewodnik, p. kryształ-ciekły kryształ, p. kryształ-kryształ plastyczny* i wiele innych.

Niemal każde z wymienionych przejść fazowych związane jest ze zmianą struktury krystalicznej, albo jej deformacją.

Przewodniki, dielektryki, magnetyki i półprzewodniki mają strukturę krystaliczną i stanowią bazę materiałową do budowy np. tak wszechobecnych dziś komputerów, środków audiowizualnych i wielu innych urządzeń. W najnowszych rozwiązaniach technologicznych pojawiły się cienkie warstwy ciekłokrystaliczne. Nadprzewodniki znajdują zastosowania w magnesach nadprzewodzących, w magnetometrach i wielu innych urządzeniach. Brak nadprzewodników o temperaturze krytycznej powyżej temperatury pokojowej nadal utrudnia ich zastosowania na szeroką skalę, chociażby w komputerach osobistych.

W minionym stuleciu zsyntetyzowano w laboratoriach bardzo dużo ważnych technologicznie materiałów, takich jak: rubin, krzem, polimery, elastomery, nadprzewodniki wysoko-temperaturowe, ciekłe kryształy, magnetyki molekularne, fullereny i wiele innych. Znalazły one zastosowania w nauce, technice i medycynie.

W powyższych rozważaniach mówiliśmy o idealnym uporządkowaniu krystalicznym. W rzeczywistych kryształach pojawiają się defekty, drobne ,,zanieczyszczenia", które czasem prowadzą do jakościowo nowych właściwości. Taka sytuacja miała miejsce w przypadku badań nad półprzewodnikami niesamoistnymi, które otrzymano domieszkując german np. arsenem. Warto dodać, że półprzewodnikami są też niektóre tlenki metali, jak np. trójtlenek talu Tl_2O_3 [2] oraz wspomniany wcześniej trójtlenek wanadu V_2O_3.

Na zakończenie chciałbym bardzo serdecznie podziękować dr Zbigniewowi Tomkowiczowi za wnikliwą korektę merytoryczną i językową tego artykułu.

Literatura

[1] Ch. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Wa-a 1998
[2] T. Penkala, *Zarys krystalografii*, PWN, W-wa 1976
[3] J. Chojnacki, *Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej*, PWN, W-wa 1973
[4] Zb. Bojarski, *Krystalografia: podręcznik wspomagany komputerowo*, PWN, W-wa 1996
[5] http:// www.godunov.com/bucky/
[6] http://www.vanadium.au