

Rozdział 3

ELEMENTY KRYSTALOGRAFII STOSOWANEJ

3.1. Elementy krystalografii materiałów krystalicznych

Teoretyczne rozważania na temat krystalicznej budowy materii rozpoczęto już w 1784 roku (rozprawa Hauy). Pierwszy model sieci krystalicznej złożonej z kulistych cząstek przedstawił Wollaston (1813). Znaczącym dorobkiem w tym zakresie była rozprawa Frankenheima (1835) i Bravais (1850), gdzie udowodniono istnienie czternastu najprostszych sieci przestrzennych w postaci tzw. grup translacyjnych Bravais'go przypisanych do siedmiu układów krystalograficznych. Dalsze rozważania geometryczne (Fedorow (1885), Schoenflies i Barlow (1895)) o sieciach krystalicznych doprowadziły do współczesnego modelu wiedzy i symboliki oznaczeń krystalograficznych. Znaczącego wkładu w rozwój krystalografii dokonał Wulf². Jednak dopiero w 1912 roku eksperymentalnie udowodniono prawdziwość tez i hipotez o krystalicznej naturze materii. Dokonano tego za pomocą dyfrakcyjnych doświadczeń na sieciach krystalicznych przy użyciu promieniowania X.

Metale kolorowe i ich stopy stanowią ważną część materiałów o szerokim zastosowaniu w technice, w konstrukcjach, w bioinżynierii i w gospodarstwach domowych. W większości są **materiałami krystalicznymi** chociaż niektóre z nich są składnikami stopowymi **materiałów amorficznych**. Współczesny podział materiałów metalicznych dodatkowo uwzględnia **materiały nanokrystaliczne** o rozmiarze ziaren poniżej 200 nm. Wszystkie trzy stany materiałów mają praktyczne znaczenie i zastosowanie. Ich budowę i właściwości można zrozumieć i interpretować dzięki krystalograficznym modelom.

3.2. Stan krystaliczny, sieci przestrzenne i symetria

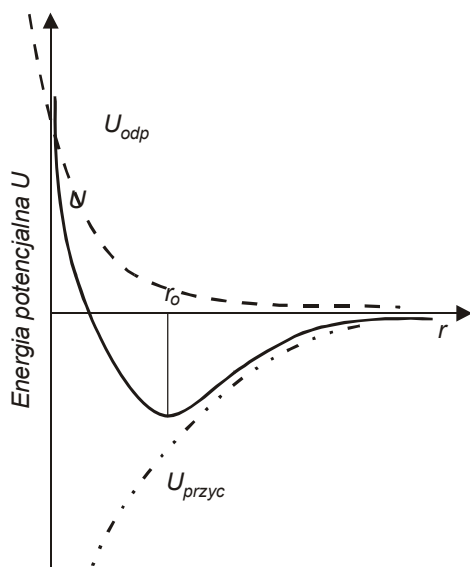
Podstawy budowy krystalicznej metali i stopów kolorowych można rozważać za pomocą cząstek materii czyli atomów rozmieszczonych w uporządkowany sposób w przestrzeni. **Przestrzenny układ atomów stanowiący pewne formy przestrzennych brył geometrycznych opisujemy sieciami krystalicznymi.** W pewnych warunkach nierównowagowych takie formy geometryczne stają się metastabilne bądź nietrwałe i wtedy układy atomów tworzą niekrystaliczne aglomeraty inaczej zwane stanami amorficznymi. Jednak nawet wtedy mamy do czynienia z uporządkowaniem atomów w małej skali, rzędu kilku odległości międzyatomowych nazywanym porządkowaniem bliskiego zasięgu. **Pośrednią formą postaciową materii w stanie stałym jest stan nanokrystaliczny, gdzie obszary uporządkowane mają rozmiar poniżej 200 nm i nazywamy je nano-ziarnami. Najbardziej powszechną formą krystalicznej materii jest stan polikrystaliczny. Taki materiał ma budowę ziarnową o średnicy ziarna od kilku do kilkuset mikrometrów.** Pewna część materiałów krystalicznych występuje w naturze, jednak większość jest produkowana za pomocą specjalnych technologii. Niewielka część materiałów jest stosowana w formie pojedynczych kryształów czyli monokryształów. **Monokryształem nazywamy ciało krystaliczne, które w całej swojej**

¹ Prof.nadz.dr hab.inż., - prof. AGH

² wykładowca Uniwersytetu Warszawskiego, autor „Rukowodstwa po krystalografii” Warszawa 1904.

objętości wypełnione jest jednakowo uporządkowanymi atomami a odpowiednie elementy sieci (kierunki i płaszczyzny krystalograficzne) mają jednakową orientację przestrzenną. Można powiedzieć, że monokryształ jest jednym wielkim ziarnem.

Termodynamiczne warunki równowagi rozpatrywane są jako zależność energii układu atomów (ich przestrzennego rozmieszczenia i wzajemnego tj. międzyatomowego oddziaływania) w zależności od temperatury. Termodynamiczną cechą opisującą równowagę fazową jest energia swobodna przestrzennego układu atomów, która w warunkach równowagi przyjmuje najmniejszą wartość (minimum energii) (rys.3.1). **Takie ułożenie wielu atomów wzdłuż linii prostej nazywamy prostą sieciową lub kierunkiem krystalograficznym. Elementy sieci krystalicznej można otrzymać za pomocą geometrycznej operacji równoległych przesunięć o stały wektor i nazywamy to translacją.** Może ona być modelem rzeczywistego procesu przyłączania atomów w czasie krystalizacji.



Rys.3.1. Suma międzyatomowych sił przyciągających i odpychających wyznacza równowagowe położenie atomów względem siebie wzdłuż prostej sieciowej (dystans translacyjny r_0).

W różnych warunkach równowagi (określonych temperaturą, ciśnieniem i składem chemicznym) wspomniane minimum energii wewnętrznej przyjmowane jest dla różnych konfiguracji upakowania atomów czyli dla różnych sieci krystalicznych. Ta różnorodność sieci krystalicznych przypisywana jest różnym fazom. Zjawiska występowania jednego pierwiastka w dwóch lub kilku odmianach sieci krystalicznych nazywamy **polimorfizmem**. Natomiast **izomorfizmem** nazywamy zjawisko występowania wielu pierwiastków lub związków chemicznych w tym samym typie sieci krystalicznej. Zmianę warunków termodynamicznych można też zrealizować przez odpowiednią szybkość zmian temperatury lub ciśnienia (szybkie nagrzewanie lub chłodzenie). Pociąga to za sobą również zmiany konfiguracji ułożenia atomów, zwykle związane z nienasyceciem lub przesyceciem w stosunku do stanu równowagowego. W ekstremalnych warunkach może to wywołać zmianę typu ułożenia atomów (typu sieci) czyli przemianę fazową, również przemianę typu martenzytycznego³ a nawet stan amorficzny (niekrystaliczny, inaczej szklisty – tzw. szkła metaliczne).

Postać krystaliczna charakteryzuje się płaskością ścian, liniowością krawędzi, które zbudowane są z atomów o różnej konfiguracji geometrycznej i różnej gęstości obsadzenia. Charakterystyczną cechą stanu krystalicznego jest również powtarzanie

³ Przemiana martenzytyczna zachodzi szybko, bezdyfuzyjnie z małymi przemieszczeniami atomów prowadząc do nowej fazy (sieci) martenzytu., który cechuje się silnym przesyceciem i zdefektowaniem sieci co razem wywołuje znaczne umocnienie.

się zespołów ścian, krawędzi i kątów między nimi co określa się symetrią sieci i zarazem symetrią kryształów. Jej geometryczny opis realizowany jest przekształceniami kryształów za pomocą elementów symetrii (zob. rozdz.3.2.4). Do podstawowych elementów symetrii zaliczamy: punkt symetrii, płaszczyznę symetrii, zwykle i inwersyjne osie symetrii. Służą one modelowaniu i opisowi sieci krystalicznych. Związek właściwości i symetrii kryształów ujmuje **prawo symetrii**, które stwierdza, że właściwości fizyczne i mechaniczne w niektórych kierunkach nierównoległych są jednakowe i są to kierunki symetryczne. Różne właściwości dla innych kierunków nierównoległych lecz niesymetrycznych związane jest z anizotropią kryształów.

3.2.1. Rodzaje sieci i układy krystalograficzne:

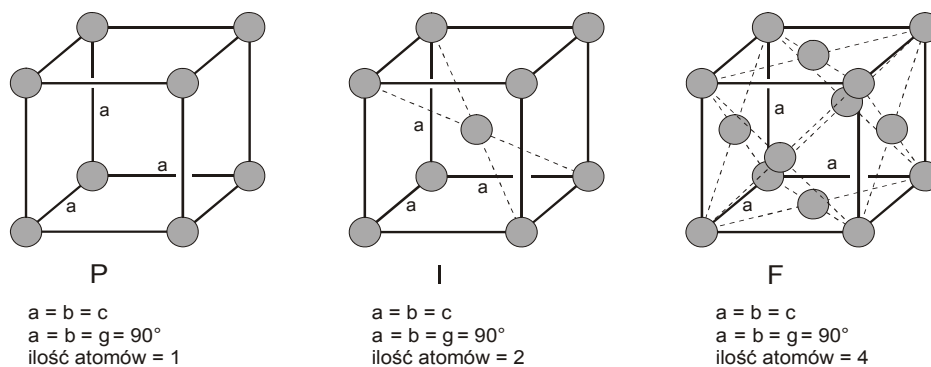
Geometryczne i fizyczne właściwości materiałów krystalicznych opisujemy i modelujemy opierając się na komórce elementarnej. **Jest to bryła geometryczna, która poddana translacji⁴ we wszystkich kierunkach o wektory bazowe zapelnia przestrzeń monokryształu (kryształitu lub ziarna w polikryształu) całkowicie.** Sieci krystaliczne służą do modelowania rzeczywistej budowy materii oraz do opracowywania i rozumienia ich właściwości a także do opracowania różnorodnych metod badawczych ciał krystalicznych. Jak już wspomniano przy rysunku 3.1, modelowanie prostej sieciowej lub inaczej kierunku krystalograficznego wykonujemy przez translacyjne przesunięcia atomu o wektor o długości r_0 . Analogicznie powstaje płaszczyzna sieciowa i sieć przestrzenna. Translacyjne przesunięcia prostej sieciowej o dowolny wektor nierównoległy do niej tworzy płaszczyznę, natomiast translacyjne przesunięcia płaszczyzny sieciowej daje model sieci przestrzennej. Jeśli długości wektorów translacyjnych odpowiadają rzeczywistym odległościom międzyatomowym to powstała sieć odzwierciedla rzeczywiste rozmieszczenie atomów w przestrzeni opisane siecią rzeczywistą.

Pewne zagadnienia i właściwości materii krystalicznej są badane i opisywane przy zastosowaniu sieci odwrotnej (budowę i zastosowanie sieci odwrotnej można znaleźć m.in. w książce Bojarskiego i wsp.) [1] oraz w wielu innych podręcznikach do krystalografii [2-4]. Aby matematycznie opisać sieć przestrzenną wystarczy scharakteryzować jej komórkę elementarną (KE). Pełna charakterystyka KE obejmuje:

- a) wielkość parametrów a_0 , b_0 i c_0 (wersorów, wektorów bazowych lub inaczej periodów sieci)
- b) kąty pomiędzy parametrami
- c) współrzędne położenia atomów w KE
- d) ilość atomów w KE
- e) liczba koordynacyjna (LK, która jest ilością równooddalonych atomów)
- f) współczynnik wypełnienia objętości atomami (w_{KE} , jako iloraz objętości atomów i KE)
- g) rodzaj i ilość luk międzyatomowych (wolne przestrzenie między atomami jako luki tetraedryczne i oktaedryczne)
- h) rodzaj i ilość elementów symetrii (punkt, płaszczyzna i osie symetrii)

Przykładowe charakterystyki KE dla trzech sieci układu regularnego pokazano na rysunkach (rys.3.2).

⁴ Translacja lub przekształcenie translacyjne to wielokrotne przemieszczenie wzdłuż zdefiniowanego w przestrzeni kierunku o stały wektor (odległość translacyjna często jest wektorem bazowym).

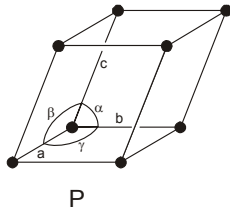


Rys.3.2. Charakterystyka KE w trzech podstawowych sieciach układu regularnego. Ilości atomów odnoszą się do jednej KE, (P - sieć prymitywna, LK=6, I – sieć przestrzennie centrowana, LK=8 i F – sieć płasko centrowana, LK=12)

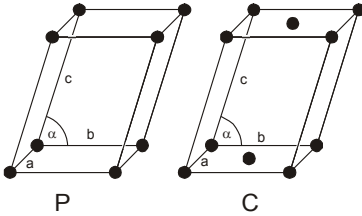
Do innych mniej typowych sieci układu regularnego można zaliczyć; sieć typu diamentu, NaCl, CsCl i inne. Ze względu na wymienione powyżej właściwości KE można wyodrębnić 32 różne klasy symetrii zawierających różne grupy elementów symetrii o szczególnych właściwościach (m.in. Chojnacki 1966) [4] a z tych z kolei, biorąc pod uwagę pewne podobieństwo rozmieszczenia atomów i ilość elementów symetrii można wyodrębnić 14 typów sieci (tzw. sieci Bravaisa, inaczej sieci brawesowskie lub translacyjne (Azarof [5]). Dalsze pogrupowanie umożliwia wyodrębnienie siedmiu układów krystalograficznych (rys.3.3) i tab.3.1), które z kolei zawierają różne typy sieci: 1) sieci prymitywne o symbolu P, 2) sieci o centrowanych podstawach o symbolu A, B lub C (A – dodatkowe węzły na ścianach prostopadłych do osi X (100) itd, 3) sieci przestrzennie centrowane o symbolu I, 4) sieci płasko centrowane o symbolu F i 5) sieci romboedryczne – symbol R (tab.3.1, rys. 3.3).

Tab.3.1. Siedem układów krystalograficznych i czternaście typów sieci Bravaisa (P- sieć prymitywna, F- sieć ściennie centrowana, I-sieć przestrzennie centrowana, R-prymitywna sieć romboedryczna, A(B,C) sieć centrowana na płaszczyźnie (100)→A lub odpowiednio (010)→B, (001)→C).

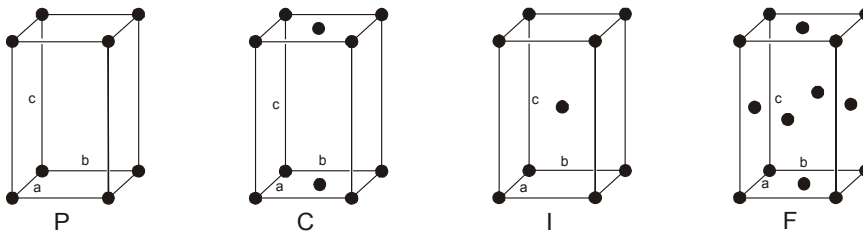
Układ krystalograficzny	Typ sieci	Współrzędne atomów w KE				Parametry, kąty w KE
		000	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	
Regularny (kubiczny)	P,	000				$a_0=b_0=c_0,$ $\alpha=\beta=\gamma=90$
	I,	000	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$			
	F	000	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	
Tetragonalny	P,	000				$a_0=b_0 \neq c_0,$ $\alpha=\beta=\gamma=90$
	I	000	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$			
Heksagonalny	P,	000				$a_0=b_0 \neq c_0,$ $\alpha=\beta=90, \gamma=120$
	R	000				
Romboedryczny (trygonalny)	R	000				$a_0=b_0=c_0,$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90$
Rombowy	P,	000				$a_0 \neq b_0 \neq c_0,$ $\alpha=\beta=\gamma=90$
	C,A,	000	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$			
	I,	000	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$			
	F	000	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	
Jednoskośny	P,	000				$a_0 \neq b_0 \neq c_0,$ $\alpha=\beta=90 \neq \gamma$
	C	000	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$			
Trójskośny	P	000				$a_0 \neq b_0 \neq c_0,$ $\alpha \neq \beta \neq 90 \neq \gamma$



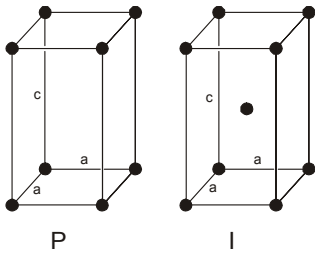
TRÓJSKOŚNY
 $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



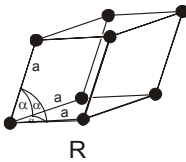
JEDNOSKOŚNY
 $a \neq b \neq c$, $\beta = \gamma = 90^\circ \neq \alpha$



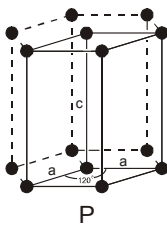
ROMBOWY
 $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



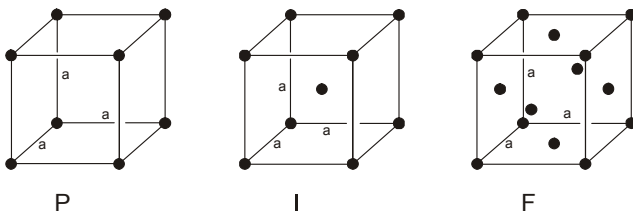
TETRAGONALNY
 $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



TRYGONALNY
 (ROMBOEDRYCZNY)
 $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$, $\neq 90^\circ$



HEKSAGONALNY
 $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

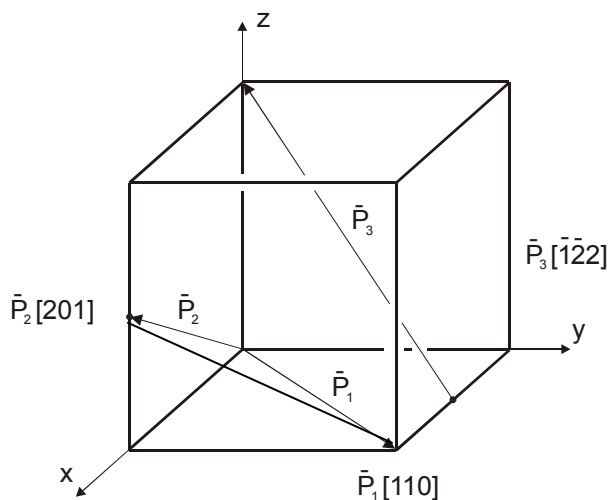


REGULARNY
 $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Rys.3.3. Siedem układów krystalograficznych i czternaście typów sieci Bravaisa

3.2.2. Wskaźnikowanie kierunków krystalograficznych:

W praktycznej nauce o materiałach krystalicznych operujemy ich sieciami krystalograficznymi. Podstawowymi składnikami sieci krystalicznych są proste sieciowe (kierunki), płaszczyzny sieciowe, luki międzyatomowe, defekty sieciowe i elementy symetrii. W wielu obszarach wiedzy o ciałach stałych pewne elementy krystalografii są niezbędne do ich precyzyjnego matematycznego opisu. Dotyczy to wiadomości m.in. o kierunkach i płaszczyznach krystalograficznych oraz o komórkach sieciowych, o odległościach między atomami. Taką wiedzę wykorzystuje się do opisu rzeczywistych właściwości np. anizotropii, mechanizmów odkształcenia plastycznego, krystalograficznych zależności w przemianach fazowych itp. W tym celu wprowadzono wskaźnikowanie prostych i płaszczyzn sieciowych. **Wskaźnikami kierunków krystalograficznych nazywamy** trzy liczby całkowite $[u,v,w]$, które są współrzędnymi końca wektora reprezentującego dany kierunek. W rachunku wektorowym obowiązuje względność obiektu i obserwatora polegająca na tym, że ujemne lub dodatnie współrzędne określamy względem obserwatora, który umiejscowiony jest w początku wektora, czyli w początku układu współrzędnych (zasada względności współrzędnych względem obserwatora). Jeśli operujemy KE w układzie ortogonalnym to współrzędne końca wektora wyznaczone w jej obrębie należy pomnożyć przez wspólny mianownik tych współrzędnych (rys.3.4). **Celem wskaźnikowania dowolnych kierunków, myślowo przesuwamy początek układu współrzędnych do początku wektora tego kierunku i następnie wyznaczamy współrzędne końca tego wektora w KE (rys.3.4).**



Rys.3.4. Przykład wskaźnikowania kierunków krystalograficznych w układzie regularnym. Wskaźniki prostej sieciowej $[210]$ (P_2) otrzymujemy ze współrzędnych końca tego wektora $[1,0,1/2]$ po pomnożeniu przez 2. Analogicznie wskaźniki P_3 wynikają z pomnożenia przez 2 współrzędnych $[-1/2,-1,1]$. Kierunki P_1 i P_2 leżą na płaszczyźnie $(\bar{1}12)$ (rów. 3.4).

Zastosowanie tego rodzaju wskaźnikowania wprowadza możliwość używania rachunku wektorowego w krystalografii. Posługiwanie się wskaźnikowym zapisem kierunków krystalograficznych umożliwia m.in. obliczanie kątów pomiędzy dowolnymi kierunkami lub płaszczyznami oraz kątów pomiędzy kierunkami i płaszczyznami sieciowymi (wzór 3.1 i 3.2). Z kolei iloczyn wektorowy dwóch kierunków (wektorów) daje możliwość obliczania wskaźników płaszczyzny krystalograficznej na której one leżą (rys.3.6). Ma to duże znaczenie w analizowaniu systemów poślizgu dyslokacji, bliźniakowania, tworzenia tekstur i anizotropii kryształów. Dla przypadku kierunków krystalograficznych w układzie regularnym (rys.3.4) zaznaczone kąty można obliczyć za pomocą równania 3.1.

$$\alpha = \arccos \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} * \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}} = 35^\circ = \arccos \frac{2}{\sqrt{3}\sqrt{2}} \quad (3.1)$$

(ką α między [111] i [110], natomiast między [111] i [100] ką $\beta = 54^\circ$)
Podobnie obliczamy kąty pomiędzy płaszczyzną (hkl) i dowolnym kierunkiem [uvw]:

$$\gamma = \arccos \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} * \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \quad (3.2)$$

Na przykład dla płaszczyzny (111) i kierunku [001] ką $\gamma = 54^\circ$.

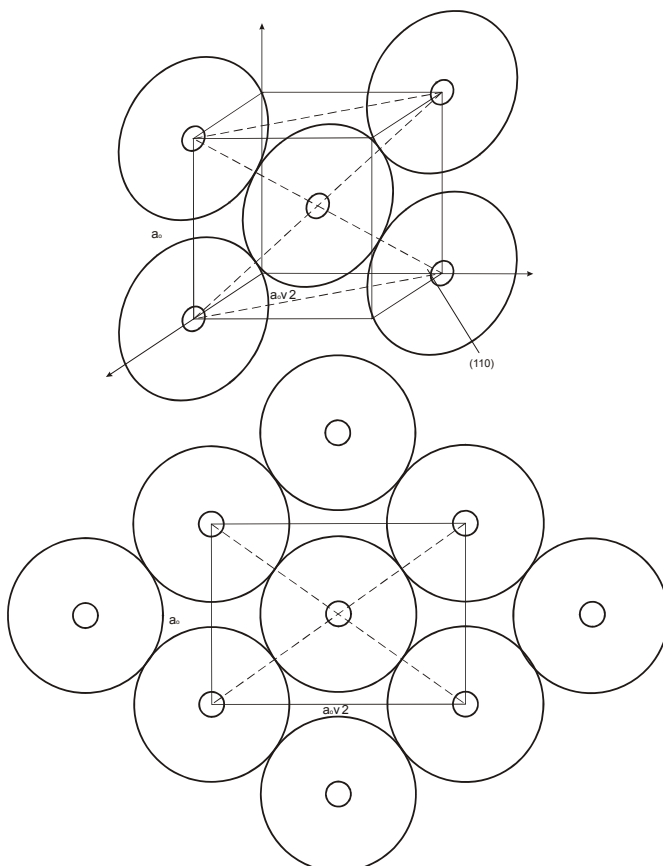
3.2.3. Wskaźnikowanie płaszczyzn krystalograficznych

W krystalografii płaszczyzna reprezentowana jest podwójnie: przez jej ślad czyli przez jej dwuwymiarowe fizyczne miejsce geometryczne, które zawiera środki atomów przynależnych do niej (rys.3.5) oraz przez wektor do niej prostopadły. **Wskaźnikami płaszczyzny krystalograficznej** są trzy liczby całkowite (h,k,l), które są wskaźnikami wektora prostopadłego do tej płaszczyzny. Liczbowo oznaczają one na ile równych części podzielony został parametr x-owy (a_0) – wskaźnik **h**, y-owy (b_0) – wskaźnik **k** i z-owy (c_0) – wskaźnik **l** (przykład przy rysunku 3.6a i 3.6b).

Dowolna płaszczyzna krystalograficzna jednoznacznie wyznaczona jest przez dwa dowolne przecinające się kierunki. Wtedy też łatwo jednoznacznie wyznaczyć wskaźniki takiej płaszczyzny z uwzględnieniem pozycji obserwatora (rys.3.6a). Liczbowymi wskaźnikami jej są współrzędne wektora prostopadłego do niej, wynikające z iloczynu wektorowego obu wektorów leżących na tej płaszczyźnie. Kierunek tego wektora wynika z przyjęcia prawoskrętności układu tych trzech wektorów (rys.3.6a). Jeśli rozważymy dwa wektory \vec{p} i \vec{r} o współrzędnych p_i oraz r_i to w wyniku ich iloczynu wektorowego otrzymamy wektor \vec{s} o współrzędnych s_i (rów.3.3):

$$\vec{p} \times \vec{r} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ p_1 & p_2 & p_3 \\ r_1 & r_2 & r_3 \end{vmatrix} = (p_2 r_3 - p_3 r_2) i + (p_3 r_1 - p_1 r_3) j + (p_1 r_2 - p_2 r_1) k = \vec{s} \quad (3.3)$$

Współrzędne wektora s_i reprezentują płaszczyznę na której leżą oba wektory \vec{p} i \vec{r} a wektor \vec{s} jest do niej prostopadły. (rys.3.7). Na przykład dwa wektory (kierunki) [111] i [110] wyznaczają płaszczyznę (110) a jej wskaźniki wynikają ze wzoru (3.3 i 3.4).



wektor \vec{s} jest do niej prostopadły. (rys.3.7). Na przykład dwa wektory (kierunki) [111] i [110] wyznaczają płaszczyznę (110) a jej wskaźniki wynikają ze wzoru (3.3 i 3.4).

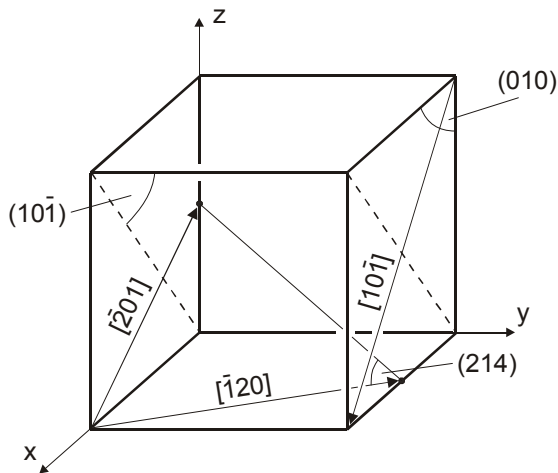
Rys.3.5. Płaszczyzna sieciowa jako dwuwymiarowe miejsce geometryczne, które zawiera środki atomów i/lub środki okręgów będących podstawami czasz wynikających z przecięcia płaszczyzny z kulą (atome) o odpowiednich współrzędnych.

Wskaźniki płaszczyzny krystalograficznej wyznaczonej przez kierunki P_1 i P_2 z rysunku 3.4 można wyznaczyć graficznie wg. definicji $\{hkl\}$ lub obliczyć z iloczynu wektorowego:

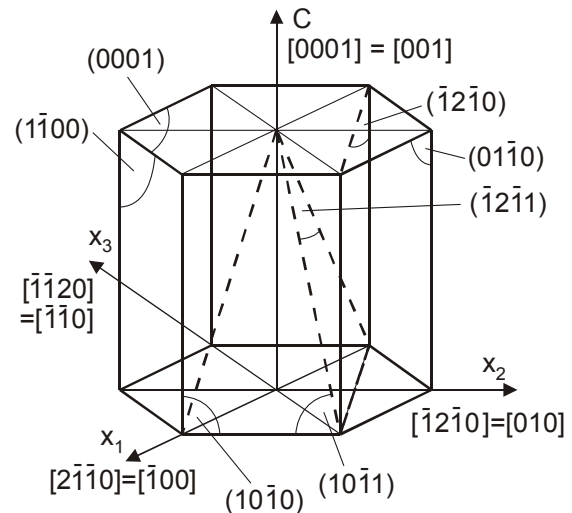
$$P_2 \times P_1 = \begin{vmatrix} i & j & k \\ 2 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = (0 \cdot 0 - 1 \cdot 1)i + (1 \cdot 1 - 2 \cdot 0)j + (2 \cdot 1 - 0 \cdot 1)k = [\bar{1}12] \quad (3.4)$$

Wektorowe pomnożenie w odwrotnej kolejności $P_1 \times P_2$ daje tę samą płaszczyznę z przeciwnie skierowanym jej wektorem normalnym.

Inne przykłady wskaźnikowania kierunków i płaszczyzn w układzie regularnym i heksagonalnym (trójosiowy i cztero-osiowy układ współrzędnych) pokazano na rysunku 3.6a i 3.6b.



Rys.3.6.a. Iloczyn wektorowy dwóch przecinających się kierunków $[\bar{1}20]$ i $[\bar{2}01]$ jest wektorem $[214]$, który jest prostopadły do płaszczyzny (214) i jednoznacznie ją wyznacza. W tym przypadku przy operowaniu trzema wektorami (dwa leżące na płaszczyźnie i trzeci prostopadły do nich wynikający z iloczynu wektorowego) obowiązuje zasada prawoskrętności tych trzech wektorów.



Rys.3.6.b. Przykład wskaźnikowania kierunków i płaszczyzn krystalograficznych w układzie heksagonalnym (trój-osiowy i cztero-osiowy układ – trój-wskaźnikowe i cztero-wskaźnikowe współrzędne).

3.2.4. Elementy symetrii i przekształcenia symetryczne

Elementy strukturalne budowy materii to atom i jego zróżnicowane otoczenie zależne od konfiguracji sąsiednich atomów czyli od liczby koordynacji oraz luki międzyatomowe i defekty sieciowe. Elementy symetrii determinują kształt, wewnętrzną budowę i wielkość komórki elementarnej (KE). Celem badania i opisu struktury kryształów analizujemy wszystkie możliwe sposoby rozmieszczenia elementów strukturalnych sieci tj. atomów węzłowych i międzywęzłowych oraz luk międzyatomowych. Dokonujemy tego za pomocą

translacji (przesunięć kierunkowych) i przekształceń izometrycznych, które **definiujemy następująco**:

Każdy punkt zbioru $\{U\}$ przekształcamy w nowe punkty zbioru $\{U'\}$ dokonujemy za pomocą matematycznej formuły (przepisu) T w ten sposób, że:

$$\{U'\} = T\{U\}$$

Powyższe **przekształcenie nazywamy izometrycznym** jeśli odległość dowolnych dwóch punktów zbioru $\{U\}$ po przekształceniu w zbiór $\{U'\}$ nie ulega zmianie. Nowy **zbiór $\{U'\}$ nazywamy symetrycznym** względem zbioru $\{U\}$ jeśli oba tożsamościowo przechodzą w siebie, czyli:

$$T(U) \equiv \{U\}$$

Operator matematyczny T jest zestawem liczb w formie macierzy, który nazywamy **macierzą transformacyjną**. Wartości współczynników macierzy są odpowiednimi kosinusami między poszczególnymi osiami starego i nowego ortogonalnego układu odniesienia (rys. 3.7). Do prostych przekształceń izometrycznych zaliczamy translację i przekształcenia symetryczne względem następujących elementów symetrii:

- punktu symetrii (o symbolach C lub 1)
- płaszczyzny symetrii zwane zwierciadlanymi (o symbolach P , C_s lub m)
- osi symetrii (o symbolach L^n , C_n lub N) – przekształcenie polega na obrocie wokół osi o kąt $\varphi = 360/n$ – n jest liczba oznaczającą krotność symetrii
- inwersyjna oś symetrii (oś śrubowa, połączenie obrotu z przekształceniem równoległym do osi obrotu).

Najwięcej przekształceń symetrycznych wyprowadza się z kombinacji prostych przekształceń czyli z ich iloczynów. Dla przykładu czterokrotnej osi symetrii L_z^4 położenie starego i nowego układu współrzędnych oraz wskaźniki kierunku w obu układach pokazano na rysunku 3.7.

Graficzną prezentację symetrycznego przekształcenia względem osi czterokrotnej (L_z^4) można przedstawić również analitycznie. W tym celu rysujemy oba układy: oryginalny (stary) i po przekształceniu o kąt α (nowy), który dla osi czterokrotnej wynosi $\alpha = 360/n = 90$ stopni (rys.3.7) zgodnie z regułą prawoskrętności. Obliczamy następnie macierz transformacyjną T_{ij} :

$$T_{ij} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{ij} \quad (3.5)$$

Gdzie: $a_{11} = \cos(x,x') = 0$, $a_{12} = \cos(x,y') = 1$, $a_{13} = \cos(x,z') = 0$ itd. co w sumie daje macierz:

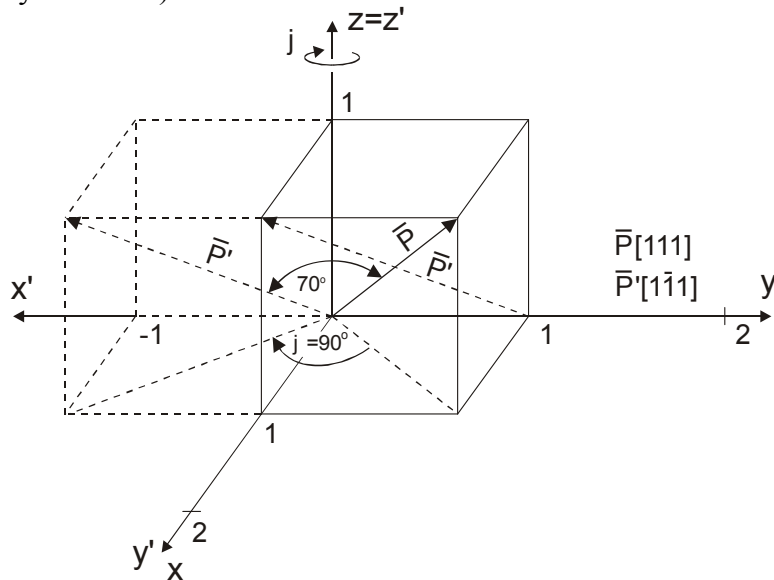
$$T_{ij} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

Dla porównania ta macierz dla przekształcenia o 270 stopni jest iloczynem przekształcenia o 90 stopni (oś 4-krotna) i o 180 stopni (oś dwukrotna). Iloczyn obu macierzy ma nieco inną postać:

$$T_{ij}^{270} = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = T_{ij}^{90} \times T_{ij}^{180} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (3.7)$$

Można ją również otrzymać w wyniku iloczynu macierzy przekształcających trzy razy po 90 stopni, lub o 90 i 180 stopni jak podano w powyższym przykładzie. Takie przekształcenia można również realizować przy zastosowaniu trzech kątów Eulera [1-4]. Jeśli rozważymy przykład wektora \bar{p} o współrzędnych p_i , który przekształcamy symetrycznie w \bar{p}' to współrzędne tego nowego p'_i obliczamy wg reguły:

$p'_i = p_i T_{ij}$, czyli dla kierunku [111] obliczamy: $p'_1 = p_1 T_{11} + p_1 T_{12} + p_1 T_{13} = 1$, analogicznie $p'_2 = -1$, $p'_3 = 1$, co po przekształceniu daje kierunek $[\bar{1}11]$ (widoczny jest na rysunku 3.7).



Rys.3.7. Graficzne przekształcenie symetryczne kierunku [111] (p_i) względem czterokrotnej osi symetrii L_z^4 o kącie obrotu $\varphi = 90$ stopni (po przekształceniu (p'_i)).

Warto zauważyć, że czterokrotne przekształcenie wokół osi L_z^4 prowadzi do tożsamościowego przekształcenia o 360 stopni i wtedy macierz przekształcenia ma postać:

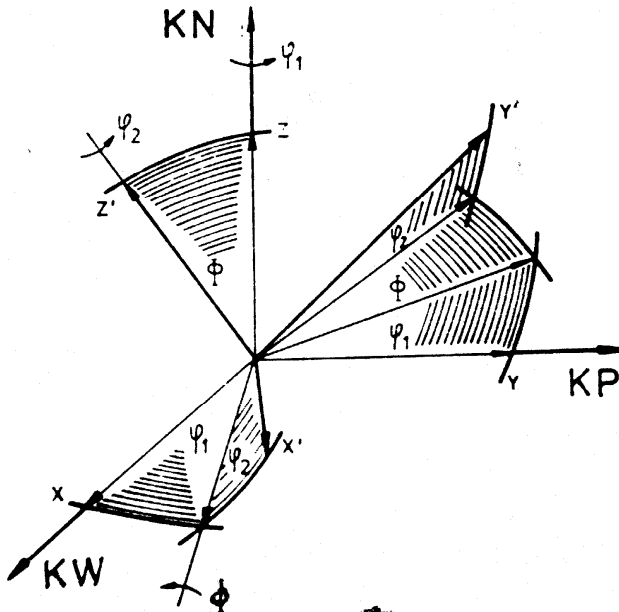
$$T_{ij} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \text{ i jest ona wynikiem iloczynu czterech macierzy przekształcających po}$$

90 stopni lub iloczynem dwóch po 180 stopni lub iloczynem przekształceń o 90 i 270 stopni itd. Jest to efekt dodawania się przekształceń a sumaryczny wynik jest iloczynem macierzy odpowiednich składowych przekształceń symetrycznych.

Uniwersalnym matematycznym narzędziem do obliczania nowych orientacji po przekształceniach symetrycznych są kąty Eulera. Są to trzy kąty, czyli współrzędne katowe ($\varphi_1 \Phi \varphi_2$), które tworzą tzw. przestrzeń Eulera (rys.3.8) i umożliwiają dowolne przekształcenie wyjściowego układu ortogonalnego x,y,z w nowy układ x',y',z' . Matematyczne procedury takiego przekształcenia opierają się na rachunku macierzowym.⁵ Przykład macierzy przekształcenia o kącie φ_1 utworzonej z odpowiednich cosinusów pomiędzy osiami $x-x'$, $x-y'$, $x-z'$ itd. zaprezentowano poniżej (rów.3.8). W podobny sposób można zbudować macierze transformacyjne o kat Φ i oddzielnie o kat φ_2 . Macieź

⁵ Dla szczegółowego studiowania tych zagadnień proponuje opracowania dwóch autorów: J.Pośpiech „Analiza Tekstury w oparciu o jej trójwymiarowe przedstawienie” Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo z.71, (1969).

sumarycznego przekształcenia jest iloczynem trzech macierzy przekształcających i podana jest równaniem 3.9.



Rys. 3.8. Trzy kąty Eulera ($\varphi_1 \Phi \varphi_2$) stanowią przestrzeń kątową umożliwiającą dowolne przekształcenie układu (x, y, z) w (x', y', z') . Tutaj układ (x, y, z) pokrywa się z osiami (KW, KP, KN) oznaczającymi odpowiednio: kierunek walcowania, poprzeczny i normalny czyli prostopadły do walcowanej blachy.

(3.8)

$$\begin{vmatrix} \cos \varphi_1 & \cos(90 + \varphi_1) & 0 \\ \cos(90 - \varphi_1) & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = g(\varphi_1)$$

$$T_{ij} = g(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_2 \sin \Phi \\ -\cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & -\sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & \cos \varphi_2 \sin \Phi \\ \sin \varphi_1 \sin \Phi & -\cos \varphi_1 \sin \Phi & \cos \Phi \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Geometrycznie można wykazać jak poszczególne elementy symetrii wpływają na kształt i wymiary KE i jak one wpływają na ograniczenie swobody wyboru parametrów KE. Można także udowodnić, że [4]:

- do każdej osi symetrii istnieje prostopadła płaszczyzna sieciowa
- każdej osi symetrii towarzyszy równoległa prosta sieciowa

Elementy symetrii nakładają ograniczenia parametrów w sieciach przestrzennych a zatem ich rodzaj i ilość stanowią podstawę podziału sieci na grupy symetrii i układy krystalograficzne oraz definiują one anizotropię.

W sumie można wyodrębnić 230 grup przestrzennych różniących się rodzajem lub ilością elementów symetrii. Opierając się na czterech regułach można pogrupować ze sobą pewne elementy symetrii - odpowiednie kryształom ze względu na ich budowę i właściwości i daje to 32 klasy symetrii (tab.3.2). Klasy symetrii różnią się symetrią położenia kierunków jednakowych pod względem właściwości fizycznych, co oznacza, że kryształy tej samej klasy mają jednakowe elementy symetrii. Dalsze grupowanie można przeprowadzić przy zastosowaniu pięciu stopni symetrii⁶, które umożliwiają utworzenie czternastu sieci Bravaisa i siedem⁷ układów krystalograficznych (rys.3.3 i tab.3.1). Ten cały proces podziału i z tym związanych oznaczeń typów sieci trwał przez dziesiątki lat w czasie których powstało wiele systemów oznaczania sieci krystalicznych. Najprostszy przykład oznaczeń i podziału zamieszczono w tabeli 3.1. Inne przykłady oznaczeń i ich porównanie zamieszczono w tabeli 3.2.

⁶ Stopień I – sama charakterystyczna oś symetrii, II – oś charakterystyczna +środek symetrii, III – oś charakterystyczna + prostopadła oś dwukrotna, IV – oś charakterystyczna + równoległa do niej płaszczyzna symetrii, V – oś charakterystyczna + wszystkie elementy poprzednich stopni.

⁷ Lub jak niektóre źródła podają – sześć układów. Układ romboedryczny i heksagonalny można opisać tymi samymi elementami symetrii, chociaż można im przypisać różne komórki elementarne.

Tab.3.2. Oznaczenia 32 klas symetrii w poszczególnych układach krystalograficznych

Układ krystalograficzny	Nr klasy	Charakteryst. elem. symetrii	Symbole 32 klas symetrii		
			wg. Kreutzta	wg. Schoenfliesa	Międzynarodowe
Trójskośny	1	Środek sym.	L^1	C_1	1
	2		C	C_1	$\bar{1}$
Jednoskośny	3	Płaszczyzna lub 2-krotna oś sym.	L_y^2	C_2	2
	4		P_y	C_3	m
	5		$L_y^2 C$	C_{2h}	2/m
Rombowy	6	Trzy osie dwukrotnej sym.	$L_z^2 P_y$	C_{2v}	mm2
	7		$L_z^2 L_y^2$	D_2	222
	8		$L_z^2 L_y^2 C$	D_{2h}	2/m2/m2/m
Tetragonalny	9	Oś 4-krotna zgodna z osią Z	A_z^4	S_4	$\bar{4}$
	10		L_z^4	C_4	4
	11		$L_z^4 C$	C_{4h}	4/m
	12		$A_z^4 L_y^2$	D_{2d}	$\bar{4} 2m$
	13		$L_z^4 P_y$	C_{4v}	4mm
	14		$L_z^4 L_y^2$	D_4	422
	15		$L_z^4 L_y^2 C$	D_{4h}	4/m2/m2/m
Ttrygonalny/ romboedryczny	16	Oś 3-krotna lub $\bar{3}$ równoległa do Z	L_z^3	C_3	3
	17		$L_z^3 C$	C_{3i}	$\bar{3}$
	18		$L_z^3 P_y$	C_{3v}	3m
	19		$L_z^3 L_y^2$	D_3	32
	20		$L_z^3 L_y^2 C$	D_{3d}	$\bar{3} 2/m$
Heksagonalny	21	Oś 6-krotna	L_z^6	C_6	6
	22		$L_z^6 P_z$	C_{3h}	$\bar{6}$
	23		$L_z^6 C$	C_{6h}	6/m
	24		$L_z^3 L_y^2 P_z$	D_{3h}	$\bar{6} 2m$
	25		$L_z^6 P_y$	D_6	6mm
	26		$L_z^6 L_y^2$	C_{6v}	62
	27		$L_z^6 L_y^2 C$	D_{6h}	6/mmm
Regularny (kubiczny)	28	Cztery osie 3-krotne	$L_1^3 L_2^3$	T	23
	29		$L_1^3 L_2^3 C$	T_h	$m\bar{3}$
	30		$L_z^4 L_y^4$	O	432
	31		$A_z^4 A_y^4$	T_d	$\bar{4} 3m$

	32		$L_z^4 L_y^4$	O_h	$m\bar{3}m$
--	----	--	---------------	-------	-------------

3.2.5. Parametry KE i odległości między płaszczyznami krystalograficznymi

Rozmiary KE należą do podstawowej charakterystyki sieci krystalicznej. W wielu przypadkach badań materiałowych występuje zadanie pomiaru parametrów KE, gdyż na podstawie jej wymiarów można wnioskować o ilości obcych pierwiastków rozpuszczonych (prawo Vegarda zob. rozdz. 3.3.3), o rozszerzalności termicznej oraz o stanie odkształcenia sprężystego/naprężenia własnego sieci krystalicznej. Pomiar parametrów KE wykonuje się za pomocą metod dyfrakcyjnych przy wykorzystaniu matematycznego związku pomiędzy parametrami (a_0 , b_0 i c_0), wskaźnikami płaszczyzn (hkl) i odległościami między nimi (d_{hkl}). Na przykład dla układu regularnego ta relacja jest następująca (rów.3.6):

$$a_0 = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.6)$$

Te zależności dla innych układów krystalograficznych zamieszczono poniżej. Zestawienie matematycznych związków między parametrami KE, wskaźnikami płaszczyzn (hkl) i odległościami między nimi (d_{hkl}) wykorzystuje się do obliczania parametrów a_0 , b_0 i c_0 a te z kolei do obliczania objętość KE (V_0), odkształceń sprężystych lub współczynnika rozszerzalności termicznej:

$$\text{Układ kubiczny: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2} \quad (3.7)$$

$$V_0 = a_0^3$$

$$\text{Układ tetragonalny: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2} \quad (3.8)$$

$$V_0 = a_0^2 c_0$$

$$\text{Układ heksagonalny: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2} \quad (3.9)$$

$$V_0 = \frac{\sqrt{3} a_0^2 c_0}{2}$$

$$\text{Układ rombowy: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2} \quad (3.10)$$

$$V_0 = a_0 b_0 c_0$$

Podobne wyrażenia dla innych układów krystalograficznych można znaleźć w wielu innych książkach [1-5].

Między-płaszczyznowe odległości d_{hkl} można także fizycznie zmierzyć przy zastosowaniu rentgenowskich metod dyfrakcyjnych i to z dokładnością sięgającą 10^{-6} nm.

Najbardziej rozpowszechnionym zastosowaniem dyfrakcji promieni X jest możliwość precyzyjnego pomiaru odległości między płaszczyznami krystalograficznymi d_{hkl} za pomocą równania Bragga (zob. rozdz.3.2.5). Bezwzględna dokładność pomiaru d_{hkl} jest rzędu 10^{-5} do 10^{-6} nm i dzięki związkom równania Bragga z równaniami (3.7 - 3.10) można dokonywać precyzyjnego pomiaru parametrów sieci krystalicznej. Precyzyjna wartość parametrów sieci jest nośnikiem ważnych informacji strukturalnych takich jak:

- ilość pierwiastków rozpuszczonych (równanie Vegarda, zob. rozdz. 3.3.3),
- stan odkształceń sprężystych sieci (dyfrakcyjne metody pomiaru naprężeń własnych),

- rozszerzalność cieplna sieci (dyfrakcyjna metoda pomiaru współczynnika rozszerzalności cieplnej).

3.3. Praktyczne znaczenie wiedzy krystalograficznej

Głównym obszarem krystalografii jest modelowanie budowy materii oraz jej metod badawczych. Dzięki krystalografii rozumiemy krystaliczny stan materii (monokryształów, polikryształów i nanokryształów) ale też ma ona znaczący wkład do zrozumienia materiałów amorficznych (tzw. szkieł metalicznych), ciekłych kryształów i quasi-kryształów. Do ich modelowania stosowane są specyficzne dla tej dziedziny wiedzy metody opisu, obliczeń i badań.

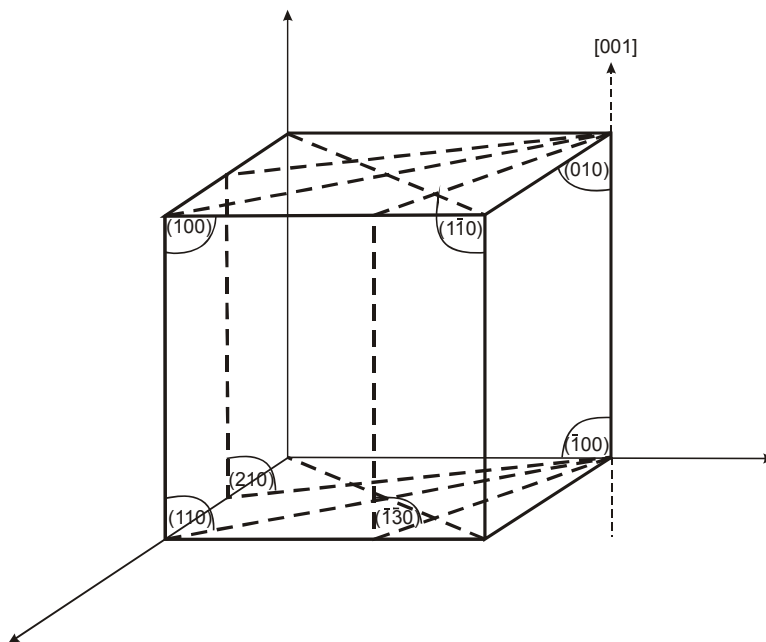
3.3.1. Pas krystalograficzny

Grupa płaszczyzn sieciowych mająca tę właściwość, że są one równoległe do jednego wspólnego kierunku nazywa się pasem krystalograficznym. Ten wspólny kierunek nazywa się osią pasa. Z tej definicji wynika, że ta prosta sieciowa należy do każdej z płaszczyzn pasa.

Z matematycznego punktu widzenia oznacza to, że wektory normalne do płaszczyzn pasa krystalograficznego są prostopadłe do osi pasa. Matematyczny warunek prostopadłości tych wektorów jest równocześnie równaniem pasa krystalograficznego (iloczyn skalarny tych wektorów równy zero). Wszystkie płaszczyzny $\{hkl\}$ przynależne do osi pasa $[uvw]$ spełniają równanie licznika iloczynu skalarnego dwóch wektorów (rów. 3.1 i 3.2) przyrównanego do zera:

$$hu + kv + lw = 0 \quad (3.12)$$

Przykład kilku płaszczyzn krystalograficznych należących do pasa $[001]$ pokazano na rys.3.8.



Rys.3.8. Zestaw płaszczyzn krystalograficznych należących do pasa $[001]$.

W krystalografii występuje częsta potrzeba stosowania tego równania. Służy ono m.in. do sprawdzania prostopadłości dwóch dowolnych kierunków lub płaszczyzn a także

do badania przynależności dowolnego kierunku (uvw) do płaszczyzny (hkl) np. w systemach poślizgu dyslokacji. Równanie 3.12 wyprowadzone jest z iloczynu skalarnego dwóch wektorów (rów. 3.2) i jest matematycznym warunkiem prostopadłości dwóch wektorów.

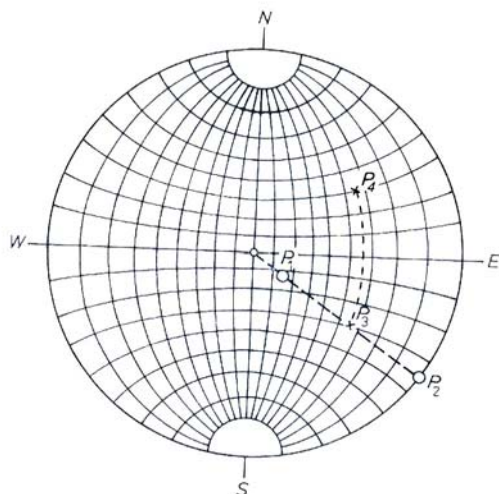
Pas krystalograficzny ma duże praktyczne zastosowanie w konstrukcji rzutu stereograficznego i w analizie symetrii sieci oraz w niektórych metodach dyfrakcyjnych. Największe praktyczne znaczenie pasa krystalograficznego występuje w badaniu orientacji krystalograficznej monokryształów za pomocą metody Lauego [3] oraz w analizie mikrodyfrakcji elektronów w mikroskopie elektronowym przy użyciu sieci odwrotnej [1,3].

3.3.2. Elementy rzutu stereograficznego kryształów

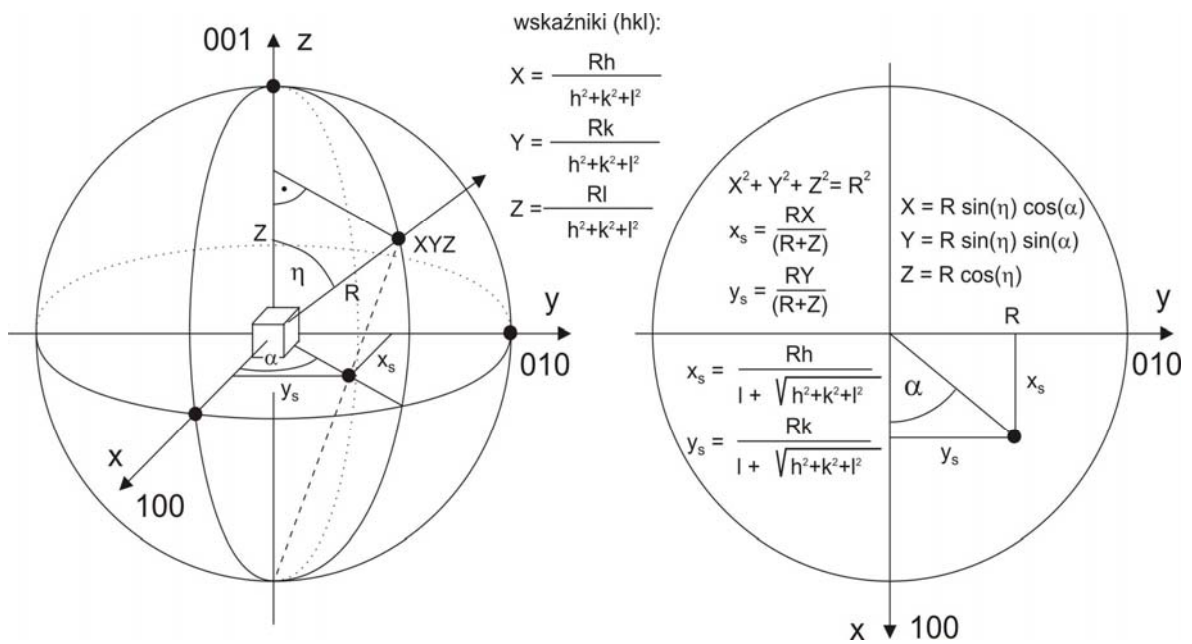
Najwygodniejszym sposobem prezentowania pewnych elementów kryształów - zwłaszcza w odniesieniu do ich krystalograficznej orientacji – jest **rzut stereograficzny**. Jest to rzut równo-kątowy, gdzie odwzorowanie obiektu odbywa się przez rzutowanie kątów pomiędzy elementami tego obiektu. W rozpatrywanym przypadku obiektami są komórki elementarne kryształów zaś elementami obiektu są kierunki i płaszczyzny krystalograficzne. Inaczej mówiąc – kryształ w rzucie stereograficznym jest prezentowany odpowiednio rozmieszczonymi kierunkami i płaszczyznami krystalograficznymi, zależnymi od kierunku obserwacji kryształu. Miejsca geometryczne wybranych kierunków i płaszczyzn krystalograficznych znajdują się **na rzutni, którą jest równoległa do niej płaszczyzna krystalograficzna kryształu, którą stanowi cała powierzchnia koła o dowolnej średnicy**. Na tą rzutnię w formie koła rzutujemy elementy kryształu a wielkość tej rzutni jest determinowana rozmiarem siatki Wulfa.

Kątowa siatka Wolfa jest rzutem stereograficznym kół małych (o różnych promieniach kątowych) stanowiących równoleżniki i kół dużych (przechodzących przez środek sfery) nachylonych do płaszczyzny równika będących południkami. Rzutowanie tych kół na płaszczyznę równika daje zestaw równokątowo oddalonych krzywych (południki i równoleżniki) które stanowią siatkę kątową. Ma ona również zastosowanie w geografii sferycznych planet do nanoszenia map (rys.3.9).

Rysowanie rzutu rozpoczynamy od obrysowania obwodu rzutni wg. obwodu siatki Wulfa i od wyznaczenia orientacji osi układu xyz . Rzut osi z zwykle występuje w środku rzutni i pokrywa się z normalną do płaszczyzny rzutni czyli jest jej biegunem. **Rzutowanie kryształu na żadaną płaszczyznę jest równoznaczne z jego umiejscowieniem w centrum sfery w ten sposób aby wybrana płaszczyzna rzutowania była równoległa do płaszczyzny równika**. W takim położeniu kryształu rzutujemy interesujące nas kierunki i płaszczyzny. **Rzut stereograficzny kierunku wykonujemy w ten sposób, że punkt jego przecięcia ze sferą łączymy z biegunem południowym sfery. Punkt przecięcia tej prostej z płaszczyzną równika jest rzutem stereograficznym tego kierunku**. Efektem końcowym jest rzut pokazany na rysunkach 3.10.



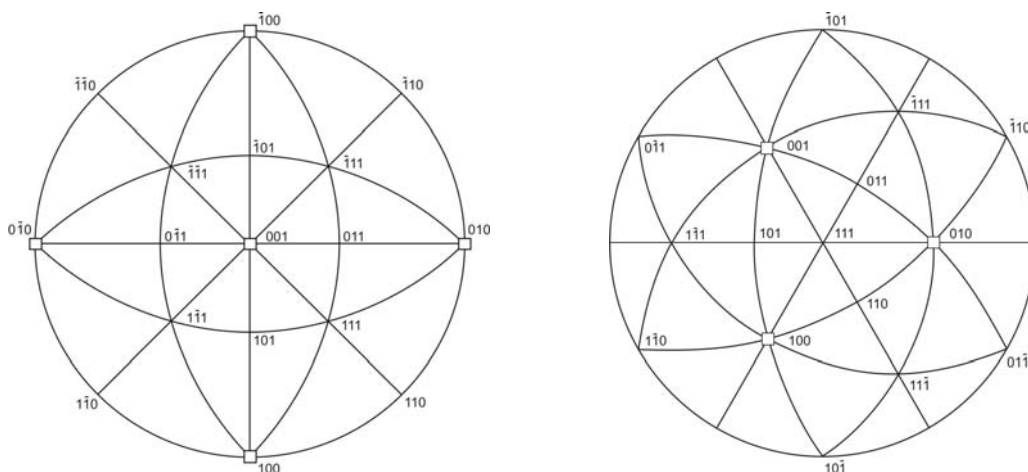
Rys.3.9. Siatka Wulfa – pomiar kątów między wektorami (kierunkami lub płaszczyznami) wykonujemy wzdłuż kół wielkich czyli południków, np. kąt pomiędzy P_3 - P_4 (oba punkty leżą na południku) i po równiku, (P_1 - P_3 lub P_1 - P_2 , nakładamy je na południk przez obrót siatki).



Rys.3.10. Zasady geometryczne i matematyczne realizacji rzutu stereograficznego. Rzutowany punkt o współrzędnych XYZ (w układzie ortogonalnym xyz) i R, α , η w układzie biegunowym.

Założenia do wykonania rzutu stereograficznego punktu XYZ są następujące:

1. punkt XYZ reprezentuje kierunek R o współrzędnych kątowych (α, η)
2. długość wektora R wynosi 1.

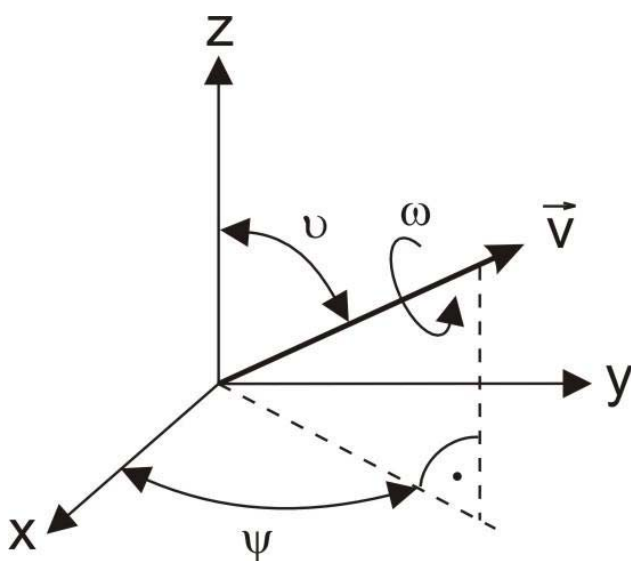


Rys.3.10. Przykłady prezentacji kryształu o sieci kubicznej w rzucie na płaszczyznę (001) – z lewej strony i na płaszczyznę (111) – z prawej. Dwadzieścia cztery trójkąty podstawowe o wierzchołkach $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ i $\langle 111 \rangle$ obejmują całą półprzestrzeń monokryształu nad płaszczyzną rzutni (001), osie x,y,z czyli [100], [010], [001] oznaczone symbolem \square .

Rzut stereograficzny służy do operowania przestrzennym kryształem na płaszczyźnie m.in. można nim analizować elementy symetrii, systemy poślizgu, przemiany fazowe a także można wykonywać dowolne rotacje wokół dowolnych kierunków itp⁸.

3.3.2a. Realizacja obrotu kryształu wokół kierunku krystalograficznego w rzucie stereograficznym.

Obroty kryształu wokół wybranych kierunków służą do modelowania elementów symetrii, do modelowania przemian fazowych, odkształcenia plastycznego i procesów rekrytalizacji oraz dyfuzji. Obrót kryształu ma zastosowanie zarówno do monokryształów jak i polikryształów. Zrealizować go można za pomocą rzutu stereograficznego jak i metodami obliczeń matematycznych. Ten drugi sposób realizowany jest przy użyciu macierzy transformacyjnych, które tworzymy wg. zasad omówionych w rozdziale 3.2.4. Praktyczne wykonanie takiego obrotu realizowane jest przy użyciu programów komputerowych. Przykładowe wykonanie obrotu wokół kierunku [111] o kąt 60 stopni zgodnie ze wskazówkami zegara można wykonać przy zastosowaniu macierzy, która wynika z iloczynu macierzy obrotu osi kryształu do kierunku [111] i macierzy obrotu o kąt $\omega = 60$ stopni (rys.3.11):



Rys.3.11. Obrót kryształu wokół kierunku V o współrzędnych $[v_x, v_y, v_z]$ o kąt ω stopni zgodnie ze wskazówkami zegara można wykonać przy zastosowaniu macierzy, która wynika z iloczynu macierzy obrotu osi kryształu do kierunku V i macierzy obrotu o kąt ω (rów. 3.10).

⁸ Celem poznania konstrukcji siatki Wulfa i rzutowania stereograficznego zalecane jest studiowanie książek z zakresu krystalografii [1-5]

$$G_{ij} = g(v, \omega) = \begin{pmatrix} (1-v_x^2)\cos\omega + v_x^2 & v_x v_y(1-\cos\omega + v_z \sin\omega) & v_x v_z(1-\cos\omega) - v_y \sin\omega \\ v_x v_y(1-\cos\omega - v_z \sin\omega) & (1-v_y^2)\cos\omega + v_y^2 & v_y v_z(1-\cos\omega + v_x \sin\omega) \\ v_x v_z(1-\cos\omega) + v_y \sin\omega & v_y v_z(1-\cos\omega) - v_x \sin\omega & (1-v_z^2)\cos\omega + v_z^2 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

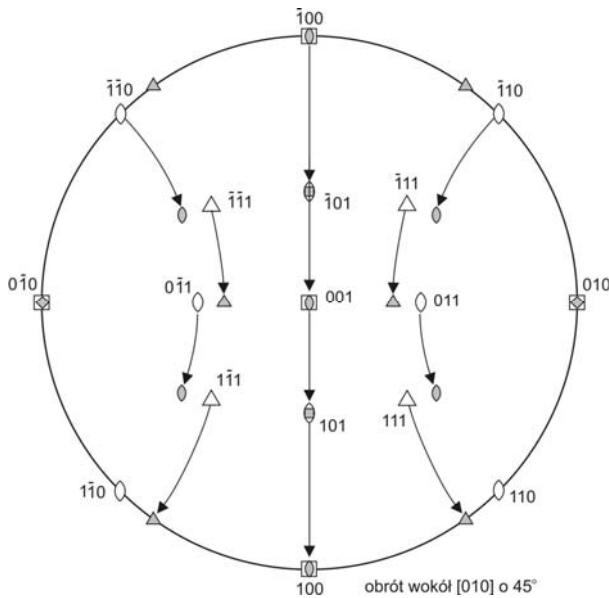
Gdzie: $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 1$ czyli $v_x = \cos\psi \sin\vartheta$, $v_y = \sin\psi \sin\vartheta$, $v_z = \cos\vartheta$

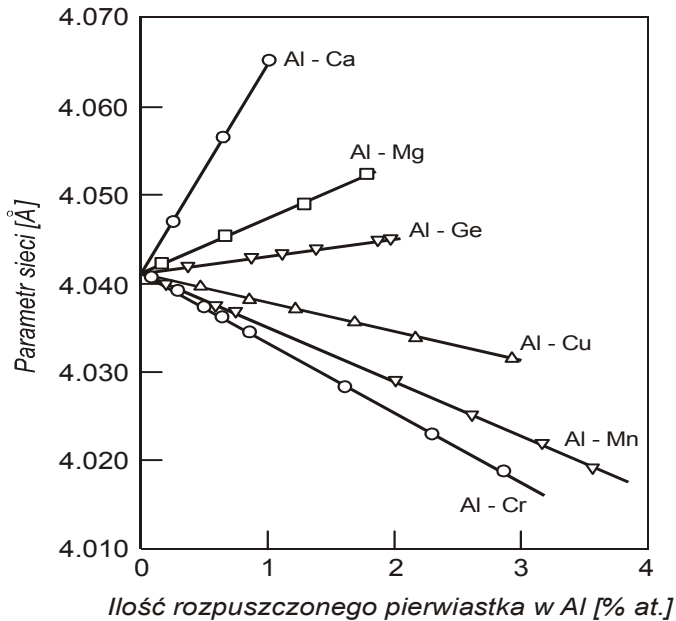
Wynik takich obrotów zamieszczono na rysunku 3.7a.

Graficzna realizacja takiego obrotu polega na wykorzystaniu siatki Wolfa. Obrót z poprzedniego zadania wykonywany jest etapami:

1. Os obrotu sprowadzamy do środka rzutni i o ten sam kąt przesuwamy inne interesujące nas kierunki
2. Wykonujemy zadane obroty współśrodkowo
3. Cofamy oś obrotu do pozycji wyjściowej równocześnie cofając inne obrócone kierunki

Efekt tych operacji graficznych prezentuje rysunek 3.12.





Rys.3.13. Przykład prawa Vegarda dla roztworów stałych Al(Me) [3].

3.3.4. Gęstość teoretyczna

Gęstość lub ciężar właściwy z definicji jest ciężarem jednostkowej objętości. Ta podstawowa cecha materii mierzona jest najczęściej przez podzielenie ciężaru przez objętość próbki. Daje to jednak uśredniony wynik dla całej mierzonej objętości. W wielu przypadkach, zwłaszcza w mieszaninach niejednorodnych i wielofazowych potrzebny jest pomiar gęstości poszczególnych obszarów strukturalnych lub faz. Wtedy możliwy jest pomiar tzw. gęstości rentgenowskiej/sieciowej lub inaczej zwanej teoretycznej (D_x). W tym celu niezbędny jest pomiar parametrów KE. Zgodnie z definicją, gęstość teoretyczną wyrażamy ilorazem ciężaru atomów zwartych w KE i jej objętości:

$$D_x = \frac{nC_{at}}{V_{KE}} = \frac{n \frac{M_{at}}{LA}}{V_{KE}} \quad (3.13)$$

Jeśli rozpatrujemy roztwór stały A(B), czyli atomy B rozpuszczone w sieci krystalicznej pierwiastka A o koncentracji w_{at} [%] at. to powyższy wzór ma postać (rów. 3.14):

$$D_x = \frac{n(w_{at}^A C_{at}^A + w_{at}^B C_{at}^B)}{V_{KE}} = \frac{n(w_{at}^A M_A + w_{at}^B M_B)}{LAV_{KE}} \quad (3.14)$$

gdzie: n - ilość atomów w KE, C_{at} - ciężar jednego atomu, M_A , M_B - ciężary atomowe pierwiastków A i B, LA - liczba Avogadry, V_{KE} - objętość KE obliczana za pomocą zmierzonych parametrów sieciowych i w_{at} - zawartość pierwiastków A i B w procentach atomowych.

Jeśli rozpatrujemy związek chemiczny lub fazy międzymetaliczne o znanym składzie stechiometrycznym to gęstość D_x obliczamy również według wzoru (3.14) przy uwzględnieniu charakterystyki nowej KE związku czyli składu chemicznego w % at. oraz zmierzonego parametru KE.

3.3.5. Dyfrakcja promieniowania X na sieci krystalicznej - prawo Bragga

Promieniowanie X jest wąskim wycinkiem ($0.01 < \lambda < 10$ nm) szerokiego zakresu promieniowania elektromagnetycznego. Cały zakres promieniowania elektromagnetycznego o długości fal od pikometrów do kilometrów (rys.) w naturalny sposób jest ciągle emitowane przez gwiazdy i planety wszechświata. Jest ono także wytwarzane i stosowane do różnorodnych celów jak: energetyka jądrowa, różne metody pomiarowe i badawcze, informatyka, przesył energii, łączność radiowa, telewizyjna, radarowa i inne, Ma ono naturę falową i energetycznie skwantowaną. Energię kwantu obliczamy ze wzoru:

$$E = h\nu \quad (3.15)$$

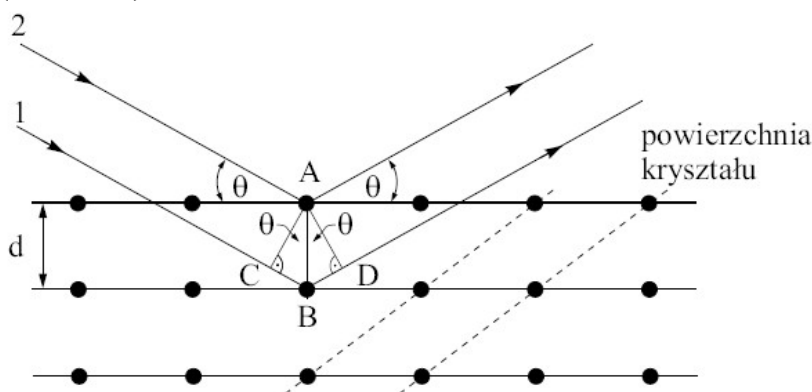
Gdzie: h – stała Planca, ν – częstotliwość, którą obliczamy z prędkości fal elektromagnetycznych ($c = 3 \times 10^8$ m/s) i długości fali (λ) ($\nu = c/\lambda$).

Źródłem strumienia promieniowania X jest lampa rentgenowska oraz synchrotron. Oddziaływanie takiego promieniowania z materią krystaliczną jest złożone⁹ Część fotonów jest rozpraszana/uginana na elektronach koherentnie, czyli bez straty energii. Takie oddziaływanie i nakładanie się fal ugiętych będących w tej samej fazie¹⁰ nazywamy dyfrakcją i opisane jest **prawem Bragga** (rów. 3.16, rys.3.14):

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (3.16)$$

Gdzie: n – liczba całkowita, λ – długość fali, $d = d_{hkl}$ – odległość między płaszczyznami krystalograficznymi $\{hkl\}$, θ – kąt dyfrakcji (kąt Bragga).

To podstawowe równanie dyfrakcji służy niemal wszystkim kilkudziesięciu badawczym metodom dyfrakcyjnym. Obraz dyfrakcyjny polikrystalicznej substancji składa się z pików dyfrakcyjnych przy różnych kątach Bragga (rys.3.16). **Wielkością pomiarową jest najczęściej kąt Bragga i intensywność pików, natomiast wielkością obliczaną jest d_{hkl} (rów. 3.16).**



Rys.3.14. Odbicie dyfrakcyjne fotonów wiązki promieniowania X od poszczególnych płaszczyzn kryształu $\{hkl\}$ o odległości (d_{hkl}).

3.3.6. Orientacja monokryształu

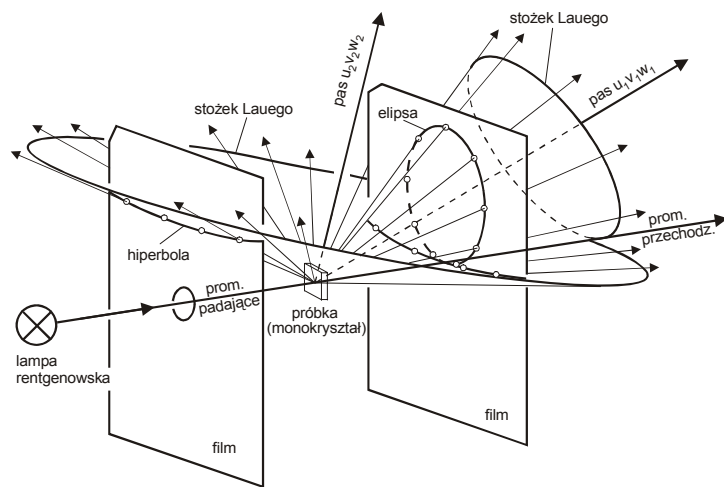
Metoda Lauego to jedna z najwcześniej opracowanych metod dyfrakcyjnych zastosowanych do badania materii krystalicznej. Powstała przypadkowo jako wynik obserwacji efektów naświetlania promieniami X [1,3,4]. Polega ona na naświetlaniu

⁹ dalsze szczegóły do studiowania można znaleźć w podręcznikach fizyki oraz krystalografii stosowanej (rentgenografii) [1,3-5].

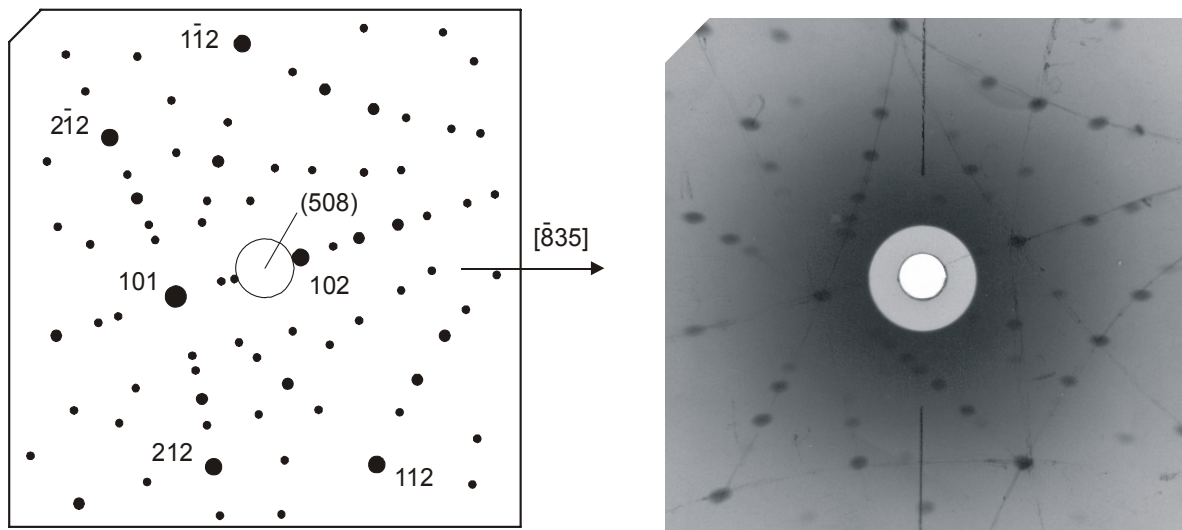
¹⁰ Przesunięcie fazowe tj zmienność wektora falowego w czasie

nieruchomego **monokryształu** polichromatyczną („białą”) wiązką promieni X o średnicy ok. 1 mm. Wiązka promieni X zawiera widmo ciągłe (białe) emitowane przez lampę o dowolnej anodzie. Rejestracja efektów dyfrakcyjnych (obrazu dyfrakcyjnego) odbywa się na ekranach fluorescencyjnych, za pomoc liczników płaskich (x,y) lub na kliszy fotograficznej. Metoda Lauego służy do wyznaczania orientacji krystalograficznej monokryształu, badania jego symetrii i doskonałości. Geometria wykonania pomiaru pokazana jest na rysunku 3.15.

Wyróżnia się dwa warianty metody Lauego: wariant promieni przechodzących (metoda prześwietleniowa) i metoda promieni odbitych (wstecznych). Obraz dyfrakcyjny składa się z plamek które reprezentują promieniowanie ugięte od płaszczyzn krystalograficznych. Plamki dyfrakcyjne od płaszczyzn jednego pasa krystalograficznego układają się w formie stożka Lauego (rys.3.13). Przekięcie stożka Lauego z płaszczyzną filmu jest elipsą (dla metody prześwietleniowej) natomiast dla metody odbiciowej plamki dyfrakcyjne układają się w formie hiperbol i linii prostych (rys.3.15).



Rys.3.15. Geometria wykonania pomiaru w metodzie Lauego, technika prześwietleniowa (film po prawej stronie) i technika promieniowania odbitego (film po lewej stronie). Widoczne dwa stożki Lauego reprezentujące refleksy (plamki) od płaszczyzn należących do dwóch pasów krystalograficznych $[u_1v_1w_1]$ i $[u_2v_2w_2]$.



Rys.3.16. Typowy obraz dyfrakcyjny (po prawa) otrzymany odbiciową metodą Lauego (monokryształ Al, białe promieniowanie lampy Cu).

Refleksy dyfrakcyjne (plamki) pochodzą od płaszczyzn (hkl) i należą do jednego pasa krystalograficznego jeśli leżą na jednej z hiperbol lub na linii prostej.

Po lewej rozwiązanie dyfrakcji – kierunek prostopadły do kryształu (również do obrazu) to $[508]$ i kierunek poziomy to $[\bar{8}35]$.

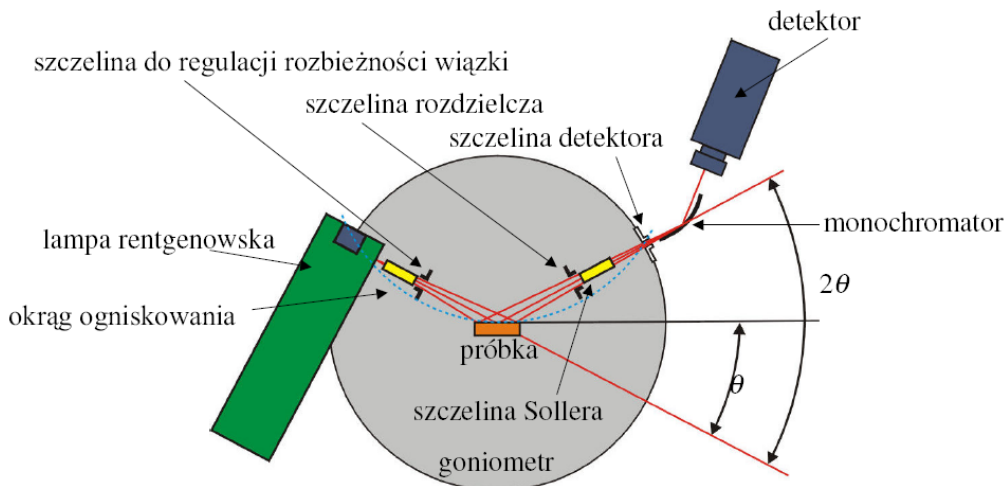
Tak więc stożki Lauego, czyli pasy krystalograficzne na obrazach dyfrakcyjnych reprezentowane są przez elipsy, hiperbole i linie proste. Rozwiązanie dyfrakcji Lauego polega na analizie kątów pomiędzy pasami (czyli pomiędzy hiperbolami lub liniami prostymi w metodzie odbiciowej) przy zastosowaniu siatki Griningera¹¹ i rzutu stereograficznego. Wynikiem jest orientacja krystalograficzna badanego monokryształu czyli znalezienie wskaźników wewnętrznego układu osi krystalograficznych kryształu (xyz) tj. osie [100], [010] i [001], lub wskaźnikowanie innego dowolnego układu zewnętrznego nałożonego na badany monokryształ np. kierunku pionu, poziomu i obserwacji (kierunku normalnego do zdjęcia). Możliwe jest również znalezienie wskaźników {hkl} dowolnej plamki dyfrakcyjnej a tym samym dowolnej płaszczyzny dającej refleks. Do rozwiązywania dyfrakcyjnego obrazu Lauego niezbędne jest poznanie zasad rzutu stereograficznego (zob. rozdz. 3.3.2). Dla samodzielnego rozwiązywania dyfrakcji z metody Lauego szczegółowe procedury można znaleźć w podręcznikach z zakresu krystalografii i rentgenografii [1,3].

3.3.7. Dyfrakcyjna analiza fazowa

Najwcześniej opracowaną metodą dyfrakcyjnej jakościowej analizy fazowej jest metoda Debay'a-Schererra (DS) [1,3]. Polega ona na naświetlaniu próbki proszkowej w formie polikrystalicznego drucika o średnicy 0.3-1 mm filtrowaną wiązką promieniowania X o średnicy 0.5-2 mm. Obraz dyfrakcyjny rejestrowany jest na filmie umieszczonym koncentrycznie wokół próbki [1-4].

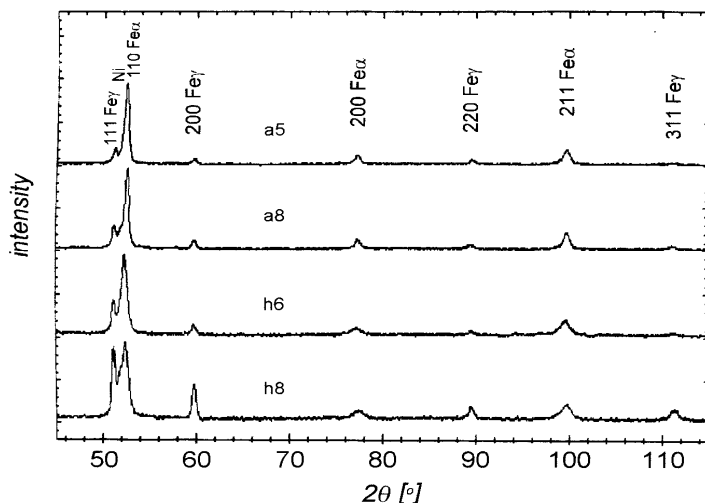
Współczesną wersją dyfrakcyjnej analizy fazowej jest metoda dyfraktometryczna w której centrycznie umieszczona próbka jest badany polikryształem a poruszający się po odpowiednim promieniu licznik rejestruje fotony promieniowania ugiętego czyli obraz dyfrakcyjny (rys.3.17, 3.18). Nowoczesne dyfraktometry to programowalne roboty rejestrujące obrazy dyfrakcyjne w różnych geometriach źródło – próbka (przedmiot) – licznik i obrazy te wykorzystywane są w kilkudziesięciu różnych metodach badawczych i pomiarowych.

¹¹ To jest siatka do mierzenia kątów pomiędzy pasami krystalograficznymi (hiperbolami) i osiami układu zewnętrznego (np. kierunek osi pionowej, poziomej i prostopadłej do obrazu dyfrakcyjnego (rys.3.14). Dalsze szczegóły można znaleźć w podręcznikach fizyki oraz krystalografii stosowanej (rentgenografii) [1,3-5].



Rys.3.17. Geometria wiązki padającej i ugiętej w symetrycznym dyfraktometrze polikrystalicznym (proszkowym) w geometrii Bragga-Brentana.

Nowszą wersją badań dyfraktometrycznych jest rejestracja obrazu dyfrakcyjnego w geometrii stałego kąta padania, która szczególnie nadaje się do badania cienkich warstw powierzchniowych i powłok [6]. Przykładowy obraz dyfrakcyjny dwufazowej mieszaniny zamieszczono na rysunku 3.16. Linie dyfrakcyjne (piki) pochodzą od płaszczyzn krystalograficznych (hkl) spełniających równanie Bragga (rów.3.16, rys.3.18). Rozwiązanie tej dyfrakcji polega na wyznaczeniu położenia kątowych (kąty θ) i intensywności poszczególnych pików (I_{hkl}). Kąty θ podstawiamy do równania Bragga (rów.3.16) celem wyliczenia charakterystycznych dla fazy odległości między płaszczyznami krystalograficznymi d_{hkl} ¹². **Wyliczone odległości d_{hkl} porównujemy z tablicowymi zgromadzonymi w kartotekach (ASTM¹³, JCPDS¹⁴ i obecnie ICDD¹⁵) celem identyfikacji sieci krystalicznej nieznannej (szukanej) fazy (substancji).**



Rys.3.18. Typowe obrazy dyfrakcyjne dwufazowej mieszaniny polikrystalicznej otrzymane przy użyciu filtrowanego promieniowania lampy kobaltowej.

¹² Zestaw wyliczonych charakterystycznych d_{hkl} można nazwać swego rodzaju „liniami papilarnymi” fazy.

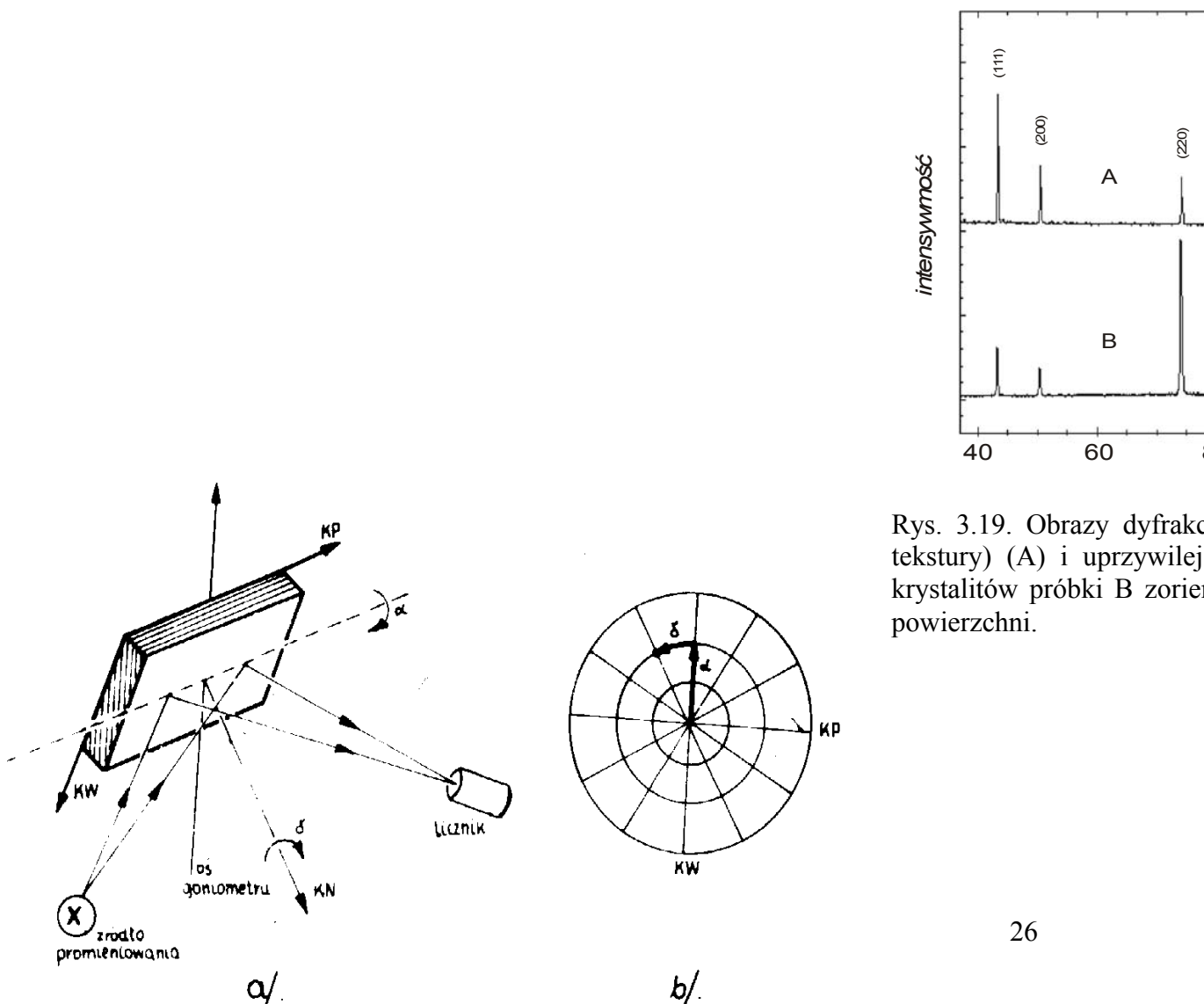
¹³ ASTM – American Society for Testing Materials, JCPDS – Joint Committee for Powder Diffraction Standard, ICDD – International Committee for Diffraction Data.

¹⁴ JCPDS – Joint Committee for Powder Diffraction Standard

¹⁵ ICDD – International Committee for Diffraction Data

3.3.8. Uprzywilejowana orientacja ziaren polikryształu - tekstura krystalograficzna

Jednym z czynników określających intensywność linii dyfrakcyjnej (I_{hkl}) jest krotność płaszczyzn $\{hkl\}$. Jest to ilość płaszczyzn tego samego typu, które można wyznaczyć w KE poprzez permutację wskaźników $\{hkl\}$. Np. dla płaszczyzn typu (100) można wyznaczyć sześć różnych płaszczyzn tj. (100), ($\bar{1}$ 00), (010), (0 $\bar{1}$ 0), (001) i (00 $\bar{1}$). Inaczej mówiąc, zależność intensywności (I_{hkl}) od krotności p_{hkl} przejawia się w tym, że wyraża ona prawdopodobieństwo znalezienia się ziarna polikryształu w takiej pozycji, że analizowane płaszczyzny $\{hkl\}$ będą równoległe do powierzchni np. blachy (czyli w orientacji uginającej czyli spełniającej warunek dyfrakcji Bragga (rów. Bragga 3.16). W zwykłych próbkach proszkowych i polikrystalicznych orientacja krystalograficzna każdego ziarna jest przypadkowa. Dlatego względne intensywności tej samej linii dyfrakcyjnej rejestrowanej pod różnymi kątami α (kąt pomiędzy normalną do powierzchni próbki i normalną do płaszczyzn $\{hkl\}$) zależą głównie od krotności p_{hkl} . Jednak operacje technologiczne takie jak: walcowanie, przeciąganie, kucie, obróbka cieplna i mechaniczna oddziałują na ziarna anizotropowo i przez to wywołują nierówno prawdopodobną ich orientację czyli **teksturę krystalograficzną**. Inaczej można powiedzieć, że **tekstura jest uprzywilejowaną lub wyróżnioną orientacją większości ziaren polikryształu**. Silna tekstura upodabnia polikryształ do monokryształu. Konsekwencją tekstury krystalograficznej jest wzrost anizotropii właściwości. Efektem występowania tekstury jest zaburzenie względnych intensywności pików obrazu dyfrakcyjnego otrzymanego za pomocą dyfraktometru w geometrii Bragga-Brentana (rys. 3.19) co wykorzystywane jest w jednej z metod pomiaru tekstury.



Rys. 3.19. Obrazy dyfrakcyjne (A) i uprzywilejowanej orientacji krystalitów próbki B zorientowanej względem powierzchni.

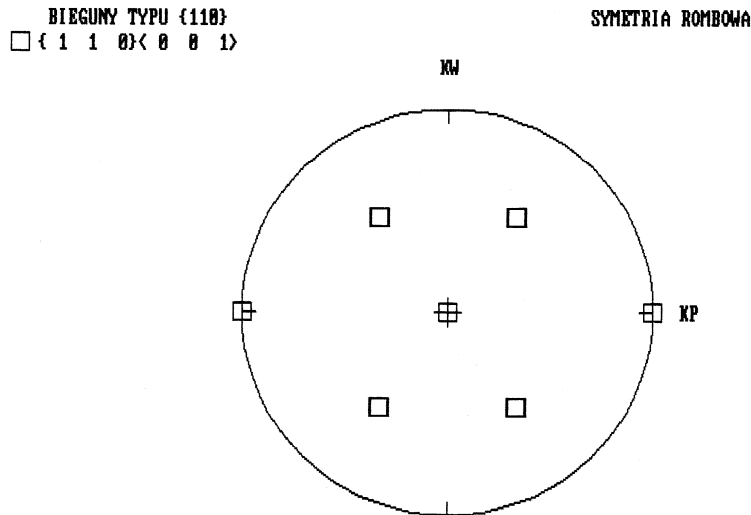
Rys.20.Geometria dyfrakcji stosowana do rejestracji promieniowania dyfrakcyjnego wybranego refleksu w celu wykonania niepełnej figury biegunowej: a) geometria promieniowania padającego na próbkę i ugiętego oraz kąty obrotów, b) kąty obrotu w rzucie stereograficznym.

Badanie tekstury metodami dyfrakcyjnymi polega na mierzeniu i analizie intensywności wybranych pików dyfrakcyjnych rejestrowanych w geometrii BB (odwrotne figury biegunowe¹⁶) lub w półprzestrzeni orientacji kątowej nad powierzchnią próbki (rys.3.20).

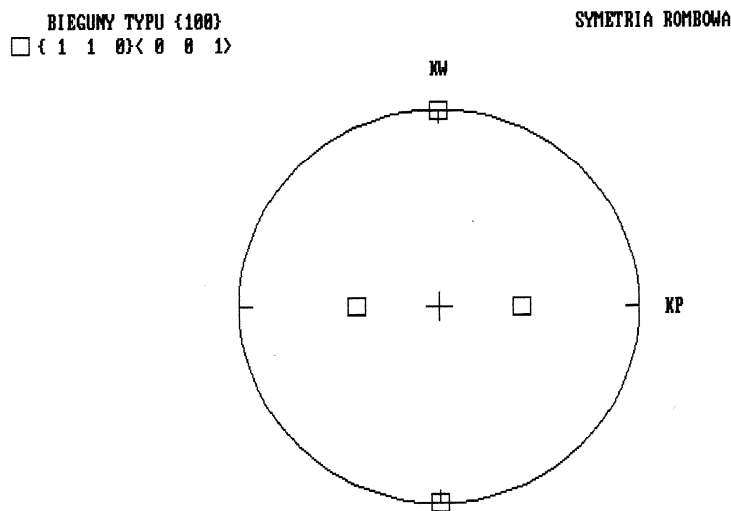
Intensywność pików (I_{hkl}) od odpowiednio zorientowanych płaszczyzn uginających $\{hkl\}$ względem normalnej do powierzchni próbki jest miarą ilości odpowiednio zorientowanych ziarenek. Wynikiem takich pomiarów intensywności wybranej linii dyfrakcyjnej w różnych kierunkach jest tzw. **niepełna figura biegunowa** dla poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych (linii dyfrakcyjnych) $\{hkl\}$, które służą do rekonstrukcji **pełnych figur biegunowych** (rys.3.22).

¹⁶ Morris. P. R.; Reducing the Effects of Nonuniform Pole Distribution in Inverse Pole Figures Studies, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 30 (1959) pp. 595-596.

W języku polskim K.Chruściel, A. Pańta: Współczynniki A_{hkl} do metody Morrisa norm. odwrotnych figur biegunowych, ARCHIWUM HUTNICTWA t.29 (1984), z.2, s.405-409.

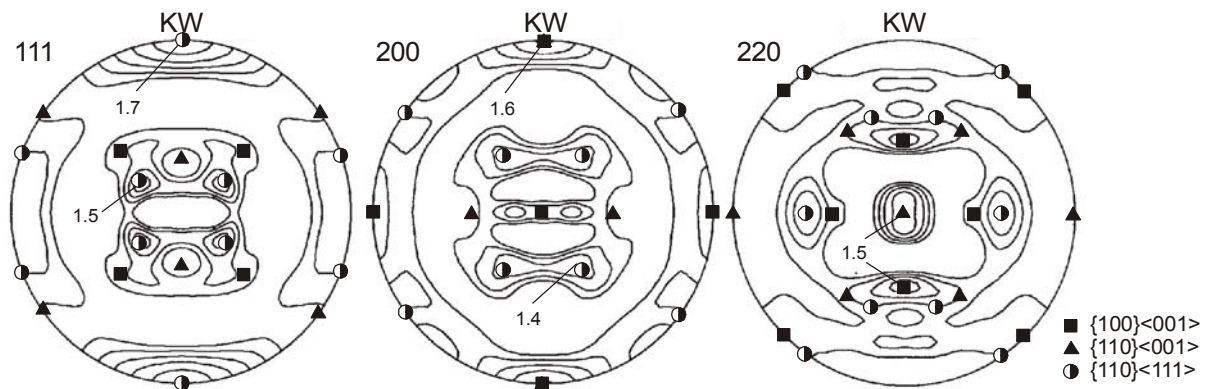


Rys. 3.21. Idealne figury biegunowe dla tekstury $\{110\} \langle 001 \rangle$ wg. biegunów $\{110\}$



Rys. 3.22. Idealne figury biegunowe dla tekstury $\{110\} \langle 001 \rangle$ wg. biegunów $\{100\}$

Geometria pomiaru przy zastosowaniu metody odbiciowej (rys. 3.20) ogranicza zakres pomiarowy intensywności pików od płaszczyzn nachylonych względem powierzchni blachy (kąt α) w zakresie od zera do 70 stopni. Tak otrzymane figury biegunowe nazywamy niepełnymi. Trzy niepełne figury biegunowe służą do pełnej analizy tekstury poprzez obliczanie tzw. **funkcji rozkładu orientacji** (FRO) [4,8]. Z kolei za pomocą FRO można zrekonstruować pełne figury biegunowe (rys.3.23) i tzw. odwrotne figury biegunowe (3.24). Położenia kątowe maksimów figury biegunowej można mierzyć za pomocą siatki Wulfa (rys.3.9) a zmierzone kąty pomiędzy maksimami służą do jakościowej identyfikacji tekstury polegającej na dopasowaniu tzw. idealnych figur biegunowych (rys.3.21 i 3.21) [1,4,8]. W przypadku materiału bez tekstury czyli izotropowego rozkładu orientacji ziaren na figurach biegunowych nie wystąpią maksima. Szerszy zakres wiadomości o teksturach i ich badaniu można znaleźć w bogatej literaturze [3-5,7].



Rys.3.23. Pełne figury biegunowe sterowanego mosiądzu Cu30%Zn (α). Poszczególne izolinie odpowiadają jednakowym gęstościom biegunów płaszczyzn $\{hkl\}$ rejestrowanych jako intensywność pików - odpowiednio od płaszczyzn $\{111\}$, $\{200\}$ i $\{220\}$. Zaznaczone punkty reprezentują idealne figury biegunowe (idealne orientacje) trzech typowych tekstur.

Odwrotne figury biegunowe (OFB)

Do wykreślenia i obliczenia OFB zastosowano procedury opracowane przez Morrisa [8]. Polega to na mierzeniu i obliczaniu intensywności dużej ilości linii dyfrakcyjnych przy użyciu dyfraktogramów otrzymanych w geometrii Bragga-Berntana (rys.3.19). Wykorzystuje się to do obliczania względnych intensywności biegunów płaszczyzn $\{hkl\}$ i nanoszenia w obszarze trójkąta podstawowego ($[001]$, $[011]$ i $[111]$) wg. równania 3.17.

$$P_j = \frac{\frac{I_j}{I'_j}}{\sum_{i=1}^n A_{wi} * \frac{I_i}{I'_i}} \quad (3.17)$$

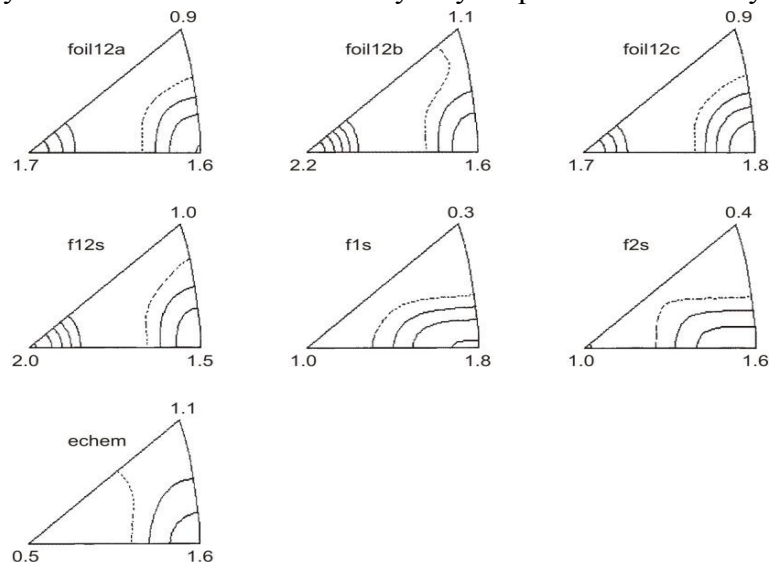
Gdzie:

P_j – jest względną gęstością biegunów płaszczyzn $\{hkl\}$ w materiale w tej samej orientacji tj. prostopadledo powierzchni próbki,

A_{wi} – jest ułamkową powierzchnią trójkąta podstawowego związana z poszczególnymi płaszczyznami

I'_i – obliczana intensywność dla substancji proszkowej lub dyfraktogramu z tablic międzynarodowych danych krystalograficznych.

Przykładowe OFB dla elektrolitycznych powłok miedzianych zamieszczono na rysunku 3.24.



Rys.3.24. Odwrotne figury biegunowe otrzymane dla Cu nakładanych elektrolitycznie na podłoże

LITERATURA:

1. Z. Bojarski, M.Gigla, K.Stróż, M.Surowiec: Krystalografia, PWN W-wa 1996
2. T.Pękala: Zarys krystalografii, PWN W-wa 1972
3. W.B. Pearson: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press London, New York, Issued as N.R.C. No. 4303
4. Cullity B.D., Stock S.R.:Elements of X-Ray Diffraction (third edition), Prentice Hall Upper Saddle River, NJ 07458 , 2001
5. J.Chojnacki: Podstawy krystalografii fizycznej i chemicznej, PWN W-wa 1973
6. L.V.Azaroff: Struktura i własności ciał stałych WNT W-wa 1960
7. S.J. Skrzypek: Nowe możliwości pomiaru makro-naprężeń własnych w materiałach przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania, ROZPRAWY i MONOGRAFIE 108, Uczelniane Wyd. Nauk.-Dydaktyczne AGH, Kraków 2002
8. P.Coulomb: Tekstura w metalach o sieci regularnej, PWN W-wa 1977