ANYAG-Szerkezet



használható irodalom:

- 1. K. Kreher: Szilárdtestfizika (TK, 1978)
- 2. Prohászka J.: Bevezetés az anyagtudományba I. (TK, 1988)
- 3. Máté J.: Az anyag szerkezete (MK, 1979)
- 4. C. Kittel: Bevezetés a szilárdtestfizikába (MK, 1981)

+

5. Tudomány, Természet Világa, Élet és Tudomány, ...

"tartalomjegyzék"

kristályszerkezet, rács, bázis, elemi cella, egyszerű kristályok kristályok kötése, kvázikristályok, amorf anyagok

- kristálydiffrakció, Röntgensugarak keltése, Bragg-törvény, kísérleti módszerek, neutrondiffrakció, elektrondiffrakció
- rácsrezgések, fononok, egy-és kétatomos lineáris lánc rezgései, termikus tulajdonságok
- elektronszerkezet, vezetési tulajdonságok, szabadelektronok, Halleffektus, energiasávok (fémek, félvezetők), tiltott sávok, szennyezés, p-n átmenetek, félvezető eszközök: diódák, tranzisztorok, szupravezetés
- mágneses tulajdonságok: dia-, para- és ferromágnesség anyagszerkezetvizsgálati módszerek: TEM, SEM, STM, AFM, FIM, ESR, NMR, Mössbauer-spektroszkópia

Anyagszerkezet : mire való :

anyagtudomány

- anyagok tul.-nak megismerése, anyagok tervezése
- korábban kém., fiz., biol., mérnöki tud.-k élesen különváltak; ma **anyagtudomány**, anyagtudományi tanszékek, laborok, tantárgyak: anyagtudomány = jelenségorientált vizsgálatok helyett anyagorientált szemlélet interdiszciplináris

atomi szinttől fölfelé atomi szinttől lefelé

alacsony hőm.-ről indulva mely anyagi szerkezetek "bomlanak fel" :



kötéstipusok :

anyag tulajdonságai — építőkövek, **kötéstipus** és rácsszerkezet

kötéstipusok:

ionos van der Waals kovalens hidrogén fémes

ionos kötés :

legegyszerűbb szerk. = kétatomos molekula létrejötte : kölcsönhatás a részecskék között : – vonzás + taszítás – egyensúlyi (stabil) szerkezet oka : pl. egy Na⁺ és egy C ℓ^- ion esetén: ionkristály vonzás = Coulomb-vonzás ($\mathbf{F} \approx \frac{1}{r^2}, \mathbf{V} \approx -\frac{1}{r}$) közelednek taszítás = amikor a két ion összeérne, egy új kölcsönhatás jelenik meg közöttük: $\forall 2 \text{ kicsit ,,behorpad''}$ törzstaszítás



 $r_0 = egyensúlyi táv. a molek.-ban$ $E_k = kötési energia$ $E_k \approx eV$ molekulákban, pl H₂-ben 13 eV (legnagyobb)

ionkristályokban : + és - ionok váltakozva

- pl.NaC ℓ fcc rács \sim Coulomb-vonzásCsC ℓ bcc rács
- rácsbeli ionok töltéseloszlása kb. gömszimmetrikus, a szomszédokhoz közel lehet kis torzulás (mérése röntgen spektroszkópiával)
- E_k nagyrészt el.
sztat., de 1-2 % van der Waals is van benne

van der Waals-kötés (kristály) :

lezárt héjú atomok (nemesgázok) között lép fel nemesgáz ált. 2atomos molek.-ból áll nem túl magas hőm.-en, gyenge !



a taszítás hasonló az ionos törzstaszításhoz



ez igaz 2 Ar atomra, de mi van a gázban a többivel : mi az a hatás, ami miatt gyakorlatilag minden második atom dipólussá válik ? van der Waals nem tudta a választ...

magyarázat:

a pofon hatására a dipól nemcsak kialakul, hanem rezegni is fog :

a klasszikus fiz.-ban alapáll.ban egy rezg. rdsz.-nek a rezg. E-ja = 0, így az Ar atomok akkor tudnának összekapcsolódni, ha van rezg. E



harmonikus : $V = E_r$ parabola $\mathbf{x} = \mathbf{A} \cdot \sin(\omega t) = \mathbf{A} \cdot \sin(2\pi v t)$ $\mathbf{v} = \sqrt{\frac{\mathbf{k}}{m}}$ $\mathbf{F}_{\mathbf{r}} = -\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \longrightarrow \mathbf{E}_{\mathbf{r}} = \frac{1}{2}\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}^{2}$ Х kl.fiz. 0 $A_1 A_2$ $-A_1$ nincs megkötés az induló ampl.-ra : A = tetszőleges (A₁ vagy/A₂, ...) a harm.lin.oszc. E-ja tetsz. értéket felvehet ebben a tartományban → a parabola folytonos görbe és : alapállapotban $E_r = 0$ (nem mozog)





ha melegítjük : nem történik semmi, csak ha kT fedezi a hv energia-ugrást ekkor ugrásszerűen nő E és az ampl.

ezzel magyarázva az Ar-molek. létrejöttét :

ha az Ar atom egy kv.mech.-i oszc. alapállapotban is van neki véges rezg. ampl.-ja van elektromos tere is ez már könnyen össze tud kapcs. egy másik ilyennel így is $-\frac{1}{r^6}$ lesz (mint dipól-dipól kölcs.hatás) kovalens kötés : két H atom hogy kapcs. össze ?

ha közelítjük őket, egy darabig nem történik semmi ha elég közel kerülnek \rightarrow az e⁻ - k nem tudják, h melyik protonhoz tartoznak \rightarrow átrendeződnek



a két elektron a két proton között tartózkodik legtöbbet

gyémánt

ez csak kv.mech.-i alapon magyarázható

> (a vonzó és taszító kölcs.hatások eredetét nem lehet klasszikus magyarázatokkal megadni)

on bet → erős kölcs.hatás lesz: a H₂ a legstabilabb 2atomos molek.: $E_k = 13,2 \text{ eV}$



hirdogén híd :

pl.:





a két F⁻ - ion közé egy + töltés (ion) kerülhet, ami összekapcsolja a két óriásmolek.-t (el.sztat. – dipól közti átmenet, nem tiszta kötés)

e közelebb van az O-hez

gyenge kötés ($E_k \approx 0.1 \text{ eV}$)

fémes kötés :

2 atom között nem jöhet létre, csak sok atom között !

pl. : Ag-kristály : Ag-ionok + e⁻ - k, minden e⁻ közös : egyik sem tudja, h. melyik ionhoz tartozik a negatív e⁻ - felhő tartja össze a + ionokat (= ,,ragasztó") az ionok helyhez vannak kötve (szoros pakolásban)

min. hány db atom kell a fémes kötéshez: 2 kevés, 100 meg sok \rightarrow valahol közte \rightarrow ???

átmeneti fémek : + kovalens v. van der Waals kötés is van → nagyobb kötéserősség

a kötés nem irányított :

- pl. : Fe alacsony hőm.-en szoros pakolású (fcc) magasabb T-en elromlik a szoros pakolás (bcc) krist.szerk. vált. van
- (mert a Fe törzs e⁻ jai nem szigorúan maradnak a törzsben, hanem beleszólnak a kötésbe, ez hőm.függő)
- de pl. a kovalens kötés se mindig gyémánt-szerkezetű
- a grafit is C, de más szerk.: síkon belül szabályos, közeli atomok (kov. kötés), de a síkok távol vannak, könnyen elcsúsznak, a síkokat van der Waals kölcsönhatás tartja össze

kristályok :

- = molek.-tól nagyobb struktúrák
- miért rendezettek a térben ?
- a természet ezeket a szerkezeteket részesíti előnyben (de vannak amorf anyagok is, pl. bitumen, üveg)
- ha sok atomot teszünk egymás mellé lehet, h. nem molek. képződik, hanem kondenzált anyag (folyadék, v. krist.)
- pl. : $Na^+ + C\ell^- \rightarrow molekula (ionos kötés)$ sok $Na^+ + C\ell^- ion \rightarrow ezeket a lehető$ legsűrűbben akarjuk elhelyezni

ehhez szabályok :

- a + ionokat ionok vegyék körül, a lehető legtöbb
- ne deformálódjanak nagyon az iontörzsek



tehát : $+ - + - + - + - + - + - + \dots$ elrendeződés lesz

- a természetben ált.-ban is igaz, hogy : szoros pakolás, szabályosan (piros-kék-piros-kék-... golyók) így szabályos szerkezetek készíthetők úgy, h. a
- golyók ne nagyon deformálódjanak
- a térben szabályos rend a kedvező, h. a lehető legtöbb szomszéd legyen, így a lehető legkisebb E-ja
- pl.: van der Waals molekula ill. kristály : Ar atomok : közel akarnak kerülni a vonzás miatt, de ennek határt szab a taszítás (csak "piros" golyók vannak)
- pl.: fémekre :
 - + iontörzsek az e⁻ felhőben, a + törzsek minél közelebb akarnak kerülni egymáshoz

- vajon milyen térbeli elrendeződés biztosítja a lehető legszorosabb pakolást ?
- (a természet megmutatta, h. van ilyen = kristályok) :
- Bernard (1951) : nylon harisnyába csapágygolyókat tett, összehúzta, tintába mártotta, és megnézte, h. melyiknek hány szomszédja van : átlagosan 11,6 szomszéd
- viszont ha a síkban a lehető legszorosabb pakolás : ilyen síkokat egymásra teszünk, → 12 szomszéd (=kristály)
 - Bernard-kísérlet = amorf anyag
- térbeli rendezettség → optimális térkitöltés →
- ionos, fémes, van der Waals -re

a krist. E-ja minimális lehet (merev gömb modell is jó) kovalens kötés más :

pl. egy C-atomnak csak max. 4 szomszédja lehet nincs szoros pakolás → rossz térkitöltés (de erős a kötés, pl. gyémánt) erősen irányított kötés (C, Si, Ge)

kovalens: annyi kötés, ahány vegyérték többi: annyi kötés, ahány szomszéd odafér

amorf anyagok legtöbbje kovalens (pl. üveg)

visszatérve ionkristályokra: Madelung (1900 körül)

kötési E nagyrészt el.sztat. + 1-2 % van der Waals

el.sztat. E = Madelung-energia

lin. krist.-t készítünk : (így egyszerűbb számolni)



lehető legszorosabb pakolás, a törzsek éppen összeérnek, még nem taszítják egymást

 $\mathbf{V} = \mathbf{B}_{\mathbf{r}^{n}} \pm \mathbf{A}_{\mathbf{r}} \quad (\mathbf{A} \sim \mathbf{Q}_{1} \cdot \mathbf{Q}_{2}, \text{ Coulomb })$ = előjel attól függ, h. hanyadik szomszéd

térben is hasonló, csak bonyolultabb lenne

mekkora egy ilyen krist.-ban az egy ionra jutó E_k ?: J'=?) egyetlen molek.-ban : $V = \frac{B}{(r'+R)^{n}} - \frac{A}{r'+R} = \frac{B}{r_{0}^{n}} - \frac{A}{r_{0}}$ ahol $r_{0} < r'+R$ (kicsit kisebb, r0 = egyensúlyi táv.) **-**)⊕(-)⊕()⊕(a láncban : $a \approx r_0$ origó törzstaszítás első szomszédoktól származó vonzás $\mathbf{V}' = 2 \cdot \left[\left(\frac{\mathbf{B}}{\mathbf{a}^{n}} - \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{a}} \right) + \left(\frac{\mathbf{B}}{(2 \mathbf{a})^{n}} + \frac{\mathbf{A}}{2 \mathbf{a}} \right) + \left(\frac{\mathbf{B}}{(3 \mathbf{a})^{n}} - \frac{\mathbf{A}}{3 \mathbf{a}} \right) + \dots \right]$ első szomszéd 2. szomszéd

két szomszédja van a kiszemelt Na-ionnak jobbra-balra

$$\mathbf{U}' = 2 \cdot \left[\left(\frac{\mathbf{B}}{\mathbf{a}^{n}} - \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{a}} \right) + \left(\frac{\mathbf{B}}{(2\mathbf{a})^{n}} + \frac{\mathbf{A}}{2\mathbf{a}} \right) + \left(\frac{\mathbf{B}}{(3\mathbf{a})^{n}} - \frac{\mathbf{A}}{3\mathbf{a}} \right) + \dots \right] =$$

átrendezve :

$$= 2B\left[\frac{1}{a^{n}} + \frac{1}{(2a)^{n}} + \frac{1}{(3a)^{n}} + \dots\right] + 2A\left[-\frac{1}{a} + \frac{1}{2a} - \frac{1}{3a} + \dots\right] =$$

nemlineáris láncban nem 2 a szorzó

kísérletek szerint $B \approx A$ (azonos nagyságrendűek)

$$V'-V = \frac{B}{a^{n}} - \frac{A}{a}(\alpha - 1)$$

$$V'-V \approx \frac{A}{a}(\alpha - 1)$$

de $\alpha = ?$ (matek.-ból megválaszolható) : $\hat{\alpha} = 2\left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right] \approx 2 \cdot \ln 2 \approx 1.386$

Madelung-állandó (ő számolta ki tf.-i krist.-ra is: $\alpha_{tf} \approx 1,74765$) egyetlen molek.-ra $\alpha = 1$ lenne

a krist.-ban egy ionra nagyobb kötési E jut, mint a molekulában tehát 3D kristályokra $\alpha_{tf} \approx 1,74765$, és ennek értéke nem túl érzékeny arra, h. a térbeli atomelrendeződés milyen (fcc-re és bcc-re nagyon hasonló)

pl. Na kristályban : térbeli Na-ban 12 szomszéd (2 helyett) a krist.-beli $E_k \approx$ az egy molek.-beli $E_k^{-12\cdot\alpha}$

rend- rendezetlenség :

krist.-ban szabályos rend térbeli szabályosság abban az értelemben, h minden atomnak ugyanaz a környezete ilyenkor bizonyos eltolások után önmagát kapjuk (pl. egy négyzetrácsos papír) periodikus struktúra : cellákat ∞ sokszor egymás után rakunk — egyetlen cella elég (vagy tökéletesen rendezetlen = amorf \rightarrow nincs ilyen cella)

szilárd anyagok ált. rendezettek, de kivétel pl. : üveg, szurok, fémüveg de **tisztán** ált. egyik se fordul elő

golyómodell : amorf és rendezett szerkezetek

egy átlátszó, vékony (kis Δr sugarú) gyűrűt téve egy síkbeli kristályra :





amorf esetben viszont :

N₄



rövid távon minden atom körny.ben van némi topológiai rendezettség

atomtól messze átlagosan ugyanannyi atom van, itt teljesen rendezetlen a szerk. (origótól messze bárm. helyen egyforma val.séggel találunk atomot) a tökéletes rend tipusai : térbeli (topológiai)

térbeli (topológiai) kémiai (pl. piros-kék... NaCl) mágneses

- pl. : A{Zn 50-50%, a Zn és A{ atomok teljesen rendezetlenül helyezkenek el, de kémiailag teljesen rendezett
- pl.: CuZn 50-50% (v. AuAg), hőm.-től függően kém.-i rendezett – rendezetlen (T_c alatt) (T_c fölött) de mindkét esetben tökéletes topológiai rend van : atomok szabályosan, egyforma táv.-ra vannak egymástól (csak a Cu és Zn atomok vannak össze-vissza)

tehát a rendezettségi fajták kombinálhatók

- pl. : mágnesség csak biz. hőm. alatt van ferromágnesség csak T_c alatt : a mágn.mom.-k rendezettek, T_c fölött nem (ferromágnes → paramágn. de még nem olvad meg), de mindkét esetben topológiai rend van
- pl. : fordítva is lehet : amorf mágnes = térbelileg rendezetlen, de mágnesesen rendezett
 1960-as évek vége óta ismert (Turnbull, 1969)
 pl. a fémüveg szerkezetek, ha az ferromágneses
- fémüveg gyártása : foly. N₂-el hűtött forgó Cu-hengerre rácsapatják az olvadékot $\rightarrow 10^4$ K/s hűtűsi seb. elérhető. Tiszta fémekre $\approx 10^5$ K/s kellene, de bizonyos ötvözetre (eutektikus) $\approx 10^3$ K/s is elég így csak igen vékony szalagokat lehet gyártani amorf fém kopásállósága sokkal jobb (pl. magnófej) biz. többkomponensű ötvözetekre már normál hűtési seb-nél is kapható amorf, makroszkópikus méretben

pl. : topo.-lag rendezetlen, de kémiailag rendezett : erre nem nagyon van pl., csak részlegesen, rövid távú rend lehet

rend és rendezetlenség között :

biz. mérettartományokban rend, fölötte rendezetlen (pl. polikristály)

- a reális kristályok ilyenek : krisztallit + szemcsehatár ugyanez érv. a kém.-i és mágn. rendre is :
- pl. : demágnesezés vált. mágn. térben, ha a külső tér ampl.-ja egyre csökken → nemmágn. lesz (a domének össze-vissza állnak, doménfalak)
 kémiai rendnél is hasonló rendezett tartmományok, amiket falak választanak el

egykristály = egyetlen krisztallit (term.ben ritka, pl. gyémánt, mesterségesen pl a félvez. Si-rúd)

polikristály = sok kisebb krisztallit + szemcsehatárok, ilyen pl. öntöttvas (szemcseméret 1-2 μ m – 1-2 cm), hengerelt lemez $(0, 1 \mu m)$ mágn. anyagok is : sok kis domén v. 1 nagy domén (ez az igazi erős mágnes) technikai anyagok ált. polikrist. polikrist. tökéletes teljes térbeli térbeli rend rendezetlenség kvázikristályok

ha egyre kisebb darabokra vágjuk fel (jobbra megyünk)

(amorf)

(egykrist.)
ha egyre kisebb darabokra vágjuk fel (jobbra megyünk előbbi ábrán) hogyan vált. a kül. fiz.-i tul.-k: pl. a doménméret csökken $\rightarrow ???$ elmúlt ~15 év szemcseméret csökken $\rightarrow ???$ kutatások

ha már csak néhány atom a blokkméret → amorf (már csak 1-1 atom van)

kvázikristályok : szabályos, de nem periodikus rend (Penrose, Penrosecsempézés) 1980-as évek közepénsikerült is csinálni, röntgennel vették észre

ld. Kittel: Szilárdtestfizika

atomok közti táv. ≈Å

egykrist. : pl. gyémánt, kvarc kristály term.-ben csak ritkán előállítani sem könnyű

pl. : Si egykristály, olvadékból húzzák egykr. magra néha karvastagságú rudak, ebből vágják a félvez.-höz a lapokat

(egykrist. kell, h a SzH diff. ne keverje össze a szennyezőket, ne romoljon az elektromos tul.-a)

reális anyagok polikristályosak (fotó készítés: elvágják, polírozzák, kém.-i maratás → a szomszéd szemcséket másként marja, v a SzH-t marja ki → látható)

sötétebb felület világosabb felület





18% Cr, 8% Ni, kevés C, acél

18% Cr, 8% Ni, 63% Cu, 37% Zn



hőmérséklet csökken

a polikrist. szerk. nemegyensúlyi \rightarrow de szobahőm.en o. lassan alakulna át, h nem észrevehető (100-1000 év)

hengerlés : szemcseméret csökken (~ 0,1 µm), ez az atomközti táv.-nál néhány 100-szor nagyobb

átkristályosítás : erős hengerlés után hőkezelés → a szemcsék meghíznak : azok, melyek orientációja

kedvezőbb (= kisebb az E-juk) meghíznak a többiek rovására; szilárd fázisban lezajló folyamat

szemcseméret jellemző az anyagra, a gyakorlati tul.-k szempt.-jából meghatározó jelentőségű

mérnöki tanulmányok (kohász, gépész, anyagmérnök,...)

kapcsolat a szemcseméret és a mikroszerk között : szemcseméret = $1 \text{ cm} \rightarrow 1 \text{ mm} \rightarrow 0,1 \mu \text{m} \rightarrow \text{ atomi}$ átmérő

elvi határ, amorf szerk. lenne hogy változnak közben a fizikai tul.-k anyagtudomány és -technológia a cm-es tartománytól lefele haladva (kb. 100 nm-ig) a szemcsemérettel a krit. nyírófeszültség (és ált. a mech.-i tul.-k) javul

mi van még kisebb szemcsék esetén ? : meddig lehet csökkenteni a szemcseméretet ?

atomsorok (síkok) közti táv. \approx 1-2 Å (kb. ekkora az atomok átmérője is)



2 atomic planes 100 nm-ről még lehet csökkenteni a szemcseméretet (d) (0.57nm)

ha d > 100 nm \rightarrow egy-egy krisztallit még "elég nagy" \rightarrow sok atom a tf.-ban, kevés a felületén (~%) \rightarrow → egy idő múlva a felületi atomok száma jelentős lesz : ~% - ról 10-30 %-ra nő → fizikailag új dolgokat, új tulajdonságokat várhatunk, pl. 5-10 n mméret környékén az atomoknak már a fele van a felületen, ezeknek más a kötése, más a szomszédok száma, stb... → új tulajdonságok (elmúlt ~15 év)



(a vizsgált fiz.-i tul.-tól függ, h. mennyire függ a felületi atomok számától)

ha (reális anyagban) N=6·10²³ db $\frac{N_f}{N} \approx 10^{-8} = 10^{-6} \%$

makroszkopikus anyagban a felületen levő atomok száma elhanyagolható de pl. d = 10 nm (R = 5 nm), $r_0 \approx 0,2-0,5$ nm $\frac{N_f}{N} \approx \frac{r_0}{R} \approx 0,1-0,2 = 10-20\%$



nanokrist. anyagok készítése : nem egyszerű: nagy energiája van → a természettel kell "kitolni", h. ne kristályosodjon

1950-es évek : vékony (1-2 nm) fémrétegek készítése vákuumgőzöléssel, a film szemcsés szerk.-ű amilyen a film vastagsága ~ olyan a szemcseméret is az ilyen vékony rétegeknek mások a fizikai tul.-i (pl. elektr. ellenállás)

de tömbi nanokr. anyagot nem tudtak

kolloidkémia is : szemcseméret 5-10 nm de nem tömbi anyag pl. katalízis

1984 : Gleiter, első cikk tömbi nanokristályos anyag előállításáról :

(tömbi anyagban a SzH van felület helyett, nagyon sok atom esik a SzH-ra)

izolált kis krisztallitokat csinálnak és ezeket préselik össze tömbbé:

10-100 Hgmm nyomáson fémet párologtatnak He gázban → fém-fém ütközés is van → kis fém klaszterek keletkeznek, ezeket egy hidegujjra csapatják, lekaparják, összepréselik a He nyomással lehet szabályozni az ütközéseket → elérhető, h a hideg felületre már csak a klaszterek menjenek

ilyen anyag valóban más tulajd.-kat mutatott

de : kételyek az anyaggal kapcsolatban : porozitás (üregek) a SzH-k oxidáltak (kis O₂ marad a térben) levegőre kivéve tovább oxidál

(kiderült, h. ezek jogosak)

más technológiák : erős mech.-i deformáció (probl.: felkeményedik) deformáció golyósmalommal



a kezdeti szemcsék töredeznek, összeragadnak \rightarrow a végeremény is 20-50 µm-es por, de a belseje tele van SzH-al (= apró szemcsékkel)

de itt a golyóból kerülhet bele szennyezés \rightarrow ez is okozhat tulajd.-módosulást !!!

ötvözeteket egészen amorf szerk.-ig lehet deformálni



egyéb deformációs lehetőségek : hengerlés, csavarás, préselés, kalapálás

fontos új tulajdonságok: mágnesség mechanikai katalízisben is haszn. naptejben nanoméretű TiO₂ szemcsék (jó UVvisszaverő képesség)



ezt a részt kiegészíteni

mágneses tul.-k :

befejezni ...



KRISTÁLYTIPUSOK, a DIFFRAKCIÓ ALAPJAI

szilárdtest = ?

atomi skálán rendezett ↔ atomi skálán rendezetlen (kristályos) (szabályos atomi elrendeződés)

természetben is előfordul, pl fotó

szilárdtest = belül szép szabályos elrendeződés, atomi szinten, hosszú távon rendezett

szilárd test = fa, bitumen, stb is, de a belső struktúra nem biztos, h szabályos

szilárdtesteknél meg lehet jósolni, h térben távol a kiszemelt atomtól van-e atom (amorfnál nem lehet)

- kristály : kvarc (jelentése kristály) → XI. sz.-ban - XVII. sz.-beli enciklopédia is: feltételezték, h egyfajta építőkövekből épül fel az anyag
- építőkő = azonos blokkok = cella

kristály = cellák végtelen ismétlődése

krisztallográfia = krist.-k szerk.-nek tanulmányozása geológia és fizika határterülete alakzatok (építőkövek) tárgyalása atomok helyei = rácspontok (geom.-i rács) krist. = geom.-i rács + a rácspontokban atomok v. ionok, v. atomcsoportok ez a krisztallográfia egyik alapötlete

periodikus ponthalmaz (=rács) + bázis = kristály



hányféle ilyen szabályos ponthalmaz létezhet 2D v. $3D-ban? \rightarrow ez egy geometriai kérdés$

periodikus rács def.-ja :

periodikus, ha adott vektorral eltolva önmagával fedésbe kerül :

 $\vec{\mathbf{r}}' = \vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{T}}$ ahol $\vec{\mathbf{T}} = \sum_{i} \mathbf{n}_{i} \vec{\mathbf{a}}_{i}$ transzlációvektor $\vec{\mathbf{a}}_{i} = az$ adott per. rács alapvektorai

ha $\exists \vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3,$ h. ezeknek bárm. lin. komb.-val való eltolás a rácsot önmagával fedésbe viszi



- ez a 3 vektor feszíti fel az elemi cella t
- elvileg 32 db ilyen 3D periodikus szerk. ∃, amelyek egymástól vmilyen tul.-ban kül.-nek
- a krisztallográfusok már korábban laírtak 14 kül. fajta rácsot. Ezek o. cellák lehetnek, amiknek lapközépen, térközépen, is lehetnek rácspt.-jai a 32 kül. rácsokat egymásba tolva megkaphatjuk az egyéb cellákat a 14-ből — Bravais-rácsok

- **primitív cella** = csak a csúcsaiban vannak rácspt.-k, ennek a legkisebb a térf.-a (ilyenből van 32)
- a gyakorlatban a 32 helyett csak a 14-t haszn, de ezek már lehetnek nem primitívek is, ld. köv. old. :





egyetlen rácspt.-t tartalmaz, és jól jellemzi a rács szimmetriáját is

kristálytani síkok és irányok, Miller indexek :



kristálytani adatok : koordinációs szám atomátmérő térkitöltés a krist. legnagyobb hézagainak nagysága elemi cellában levő atomok száma a legszorosabb illeszkedésű sík és irány





felületen középpontos kockarács : (fkk; fcc)

pl. 911°C < (γ-Fe) < 1392 °C, Al, Ag, Cu, Au, Pd, Pt, Ni, Pb ...

térkitöltés = 0.74



4 atom \leftrightarrow 1 kocka



hatszöges (hexagonális) rács :

pl. Be, Mg, Zn, Cd, ...



rétegződési rend :



pl. : Pb



grafit







gyémánt



pl. : síkban lehet csinálni rácsot ▲, ■, ● csempékkel (folytonosan lefedni a síkot)



de : $\bullet + \bullet \rightarrow$ lehet \longrightarrow szabályos de **nem** periodikus

= kvázikristály (kb 20 éve, egyes fém ötvözetek)
5 v. 7-fogású szimm.

a természet főleg az egyszerűbb (=periodikus) szerk.ket szereti periodikus függvények a kristályban :

$$f(\vec{r} + \vec{T}) = f(\vec{r})$$

reciprokrács :

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$
 $\vec{b}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_a}$ $\vec{b}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_a}$

$$\mathbf{V}_{\mathbf{a}} = \vec{\mathbf{a}}_{\mathbf{i}} \cdot \vec{\mathbf{a}}_{\mathbf{j}} \times \vec{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}}$$

a reciprokrács pontjai is periodikus rácsot alkotnak a reciprokrács ∀ vektora ⊥ a direkt rács síkjainak egy sorozatára a rec.rács egységcellájának tf.-a fordítva arányos a direkt rács egységcellájának tf-val

a rec.rács egységcellája nem feltétlenül paralellepipedon a rec.rács Wigner-Seitz celláját **Brillouin-zóna-**nak nevezik a rec.rácstér (tetsz.) pt.-jaiba mutató vektorok : \vec{k}

$$k = \frac{1}{\text{hullámhossz}} \quad \left[\frac{1}{m}\right]$$

a Brillouin-zóna határa fontos szerepet játszik a hullámok viszaverődésénél, szórásánál (a határon van a szóródás)

Bloch-tétel :

a periodicitás nem csak az atomok elhelyezkedésére vonatkozik :

nemcsak a rácspt.-k – beli tulajdonságok egyeznek meg, hanem az egész rácstér tulajdonságai :

pl. : $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ valamilyen tulajdonság az \vec{r} helyen, akkor az $\vec{r} + \vec{T}$ helyen $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ a rec.-térben vagyunk ! Born-Kármán határfeltétel : annyi db \vec{k} vektor van a krist.-ban, ahány elemi cella

a rácsbeli tulajdonságok a rácsperiodicitás szerint változnak

(ld. Kreher: 53- old.)

X-sug. keletk : karakterisztikus, folytonos sug. X-sug. abszorpciója



látható fény : $\lambda \approx 300 \text{ nm}$ n = 1 $2\sin\Theta \approx 1$ $d \approx \lambda \longrightarrow elhajlás$

TEM \longrightarrow d \approx 0,1-0,2 nm \longrightarrow röntgensug. X-sug. volt az első eszköz krist. vizsg.-ra



atomok közti táv. hatása az elhajlási képre :



azonos sűrűségű rácspt.-k, de más szimmetria :





az elhajlási képből egyértelműen lehet következtetni a valódi cellára valódi krist.-k száma felülről nem korl., csak a periodikus szerk. :

pl. 1 atom 1 rácspt.-ban : fémek → W – bcc, Al fcc
 2 atom 1 rácspt.-ban : H₂ molek, BaTiO₃
 sok - || - : kristályos fehérjék (akár
 több 100ezer atom)

nem periodikus szerk. diffr. képe :



röntgendiffrakciós eljárások :

Laue-módszer : egykristályok orientációjának meghatározására

Debye-Scherrer-módszer : porok vizsgálatára (elemi cella meghatározása)

diffraktométeres módszer : egykrist., porok vizsgálatára is

ld.: Prohászka, vagy Kreher
a diffraktált nyaláb intenzitása :

Bragg-egyenlet → interferencia max.-k és min.-k de :

szórási tényező

szerkezeti tényező

: az egyes atomok milyen mértékben szórják a X-sug.-t
: az atomok hol helyezkednek el a rácsban

nem minden intenzitás max. egyforma !

röntgensugarak elnyelődése : abszorpció neutron- és elektrondiffrakció : hasonlóan a röntgendiffr.-hoz...

elektrondiffr.-t ld. később a TEM-nél neutrondiffr. előnye :

 $m_{neutron} >> m_{elektron} \rightarrow$

már kis energiánál is kicsi hullámhossz :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

 $E = 0.1 \text{ eV} \longrightarrow \lambda \approx 0.1 \text{ nm}$

könnyű atomok helye is kimutatható 🤟

<u>valamint</u> : a nº mágn. momentuma kölcs.hatásba lép az atom mágn.mom.-val → a rendezett rácsú szilárdoldatban meg lehet különböztetni az egyes atomokat/helyét

hibák a kristályban :

0D – ponthibák 1D – vonalhibák 2D – felületi hibák 3D – térfogati hibák

atomok bolyongása : diffúziós keveredés

("lzgő-mozgó atomok")

= ponthibák mozgása : a kristály belsejében, felületen, szemcsehatárok mentén

ponthibák mozgása a kristály belsejében : (= térfogati diffúzió)

Az "élő" kristály:

az atomok rezegnek, bolyonganak a kristályban

Pl. Fémekben egy atom másodpercenként

- az olvadáspont közelében 10000szer
- szobahőmérsékleten 100szor

változtatja meg a helyét!

a helyzetét 1 billiószor: ilyen frekvenciával rezeg

Kérdések:

- 1) Hogyan mozoghatnak? (mechanizmus)
- 2) Mikor rendezetlen illetve irányított a mozgás?

Ha irányított a mozgás (ez a diffúzió) mi határozza meg irányát és sebességét?

3) Gyakorlati alkalmazások, példák

1) mechanizmus:

diffúziós mechanizmusok :

Kirakós számjáték: 16 hely 15 kocka, *azaz egy hely üres* —

vakancia









mozgó diszlokációk mint vakancia források és nyelők :

pl. W-t hirtelen 2000 °C-ra felmelegítve hogy tudja "összeszedni" a megfelelő számú vak.-t;

vagy hirtelen lehűtve hogy szabadul meg tőlük ? :









rácsközti atom





2. ábra Szén diffúziója vasban. A szénatomok (1, 2) a rácsközti helyeken helyezkednek el, a rácspontokban pedig vas atomok (3, 4) vannak

Vakanciák mozgása:

 $\omega \sim v \exp(-E_m/kT) \rightarrow \omega(T_{olv}) = 100 \text{ millió/s}$

atom

 E_{m}

vakancia

- Véletlen bolyongás (Brown-mozgás): vakancia mozgása
- **<u>R**</u>²=6a² ω t=D_v·t → Einstein (100 éve)
- Atomok mozgása: $D_a = c_v \cdot D_v$

bolyongás :



2) mikor irányított? ha pl. a koncentráció nem egyenletes: <u>ha</u> inhomogenitások vannak



a diffúzió az atomok irányított bolyongása: keveredés (tinta-víz, Cu-Ni, KC²-KBr)

az áram :

J=-(D·grad ρ) Fick I. (150 éve)



keveredés:



feszültségek: a jobb oldal tágulna a bal összehúzódna Üregek képződhetnek szilárd vegyületek képződhetnek

3) gyakorlati példák a) D mérése



b) deformáció keveredés során :









c) szilárdtest reakciók :









d) keveredés \rightarrow elromlik az éles profil :



e) Élesedés: lineáris profilra J állandó, ha D kontans, de ha D függ c-től :





pl. multirétegek kiélesedése :



alkalmazások :

Röntgen, neutron tükrök

Új olvasófejek, stb.

igaz-e az Eistein-i egyenlet (ill. a Fickegyenlet) ?

<u>**R**</u>²~t, azaz v~1/t^{1/2}

De ha t \rightarrow 0, akkor v $\rightarrow \infty$!

De a diszkrét jelleg miatt ez nem helyes



 $\infty \diamond \infty \diamond$

atomok mozgása a felületen : (2D hiba) (= felületi difúzió)



ha pl. megkarcoljuk a felületet "begyógyul" eredő anyagáramlás esetén : $\mathbf{D}_{\mathbf{M}} = \mathbf{D}_{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{c}_{\mathbf{a}}$ adatom beeshet a csapdákba (adszorb. szennyezőkhöz csatolódik, beesik egy felületi vakanciába,...) de magasabb hőm.-en kiszabadulhat több adatom lesz ami, mozoghat D_a erősen függ a felület szerkezetétől, tisztaságától adatomok a felületet el is hagyhatják :

- bemegy a térfogatba (= térfogati diffúzió) de előtte még valamilyen reakció is lehet
- elpárolog (= deszorpció), stb...



hasonlóan fém adatom $A\ell_2O_3$ vagy más felületen is

fémrétegek növekedése és morfológiaváltozása kerámiahordozón

vékony fém rétegek előállításánál kerámiahordozón meghatározó szerepe van a hordozó és a réteg felületi energiáinak. Ennek következtében a hordozó hőmérsékletétől függő rétegnövekedés többféle mechanizmussal valósulhat meg. Egy nem reaktív fém-hordozó rendszer esetében három különböző rétegnövekedési mechanizmus lehetséges :

- 1. Frank-van der Merve féle kétdimenziós réteg-réteg utáni növekedés. A felületre beérkező atomok, molekulák erősebben kötődnek a hodozóhoz mint egymáshoz az adhéziós erő nagyobb mint a kohéziós erő. Ilyen a félvezető anyagok növekedése.
- 2. Volmer-Weber mechanizmus esetén egy folytonos réteg alakul ki és a klaszterek ezen a rétegen képződnek.
- 3. Stranski-Krastanov féle háromdimenziós rétegnövekedés, amikor a fém-fém kölcsönhatás erős a fém-hordozó kölcsönhatáshoz képest. A réteg növekedés első lépéseként a hordozó egy monoréteggel befedődik, majd ezen szigetek kezdenek nőni. A kétdimenziós növekedés hárondimenzióba megy át.









pl. : Stranski-Krastanov :



Ólom növekedése germánium hordozón

Volmer-Weber:



Ólom növekedése grafiton.

vékony fémrétegek lehetséges morfológiaváltozásai :



AFM kép, üregek keletkezése vékony Au rétegben zafíron, 650×650nm²

SEM kép, Au klaszterek SrTiO₃ hordozón néhány perc hőkezelés után 950 °C-on SEM kép, Ni klaszterek $A\ell_2O_3$ hordozón hosszú hőkezelés után 900 °C-on

üregek növekedése :

szemcsehatároknál el tud kezdődni

 θ = nedvesítési szög / illeszkedési szög



ha már a különálló szigetek kialakultak :



szigetek alakja halad az egyensúlyi alak (= energiaminimum) felé





párolgás :



meghatározhatók : $\lambda_s \quad \mathbf{D}_M \quad \boldsymbol{\beta}_s$

Q_{des}

 $H_{eff}(t) = \frac{2\pi\varphi(\Theta)N_s\langle R^3\rangle}{3}$





felületi Ostwald-érés :

= a kis szappanbuborék felfújja a nagyobbat, és a kicsi eltűnik

 $\frac{R^{4}(t)}{R^{4}(0)} = 1 + \frac{8D_{s}'\gamma\omega^{2}n_{0}}{45 \cdot R^{4}(0) \cdot \ln(L)\phi(\Theta)kT}t$ \uparrow $\frac{R(t)}{R(0)} = \frac{I_{M}(0)}{I_{M}(t)} \quad (AES)$

meghatározható : D_M

alkalmazások :

- 1. elektromos kontaktusok stabilitása félvezetőkön (pl. Au Si-on)
- 2. katalizátorok gyártása és a szerkezet stabilitása
- 3. magashőmérsékletű szupravezetők gyártásánál...





felületi reakcióréteg kialakulása :











 $\begin{array}{c} A \\ B \\ \hline A \\ \hline D_{s}, \delta \end{array} \qquad b$



a - $T = 1030^{\circ}$ C; t = 3705 min; b - $T = 1070^{\circ}$ C; t = 1060 min


szemcsehatár diffúzió :

a reális anyagok polikristályosak szemcsehatárok



rugalmas tulajdonságok :



Hooke-törv. érv.

képlékenység és diszlokációk : ----- vonalhibák szerepe (= 1D hibák)







maradó alakváltozás

kilágyított (= átkristályosított) anyagok meglepően képlékenyek

pl.: kilágyított Cu-drót saját súlyától lehajlik (egyébként nem)

"meglepő" = több nagyságrenddel kisebb fesz. kell a képl. alakvált.-hoz, mint az alábbi egyszerű modell jósolja :



$$\sigma(\mathbf{x}) = \sigma_{\mathbf{k}} \cdot \sin\left(\frac{2\pi \mathbf{x}}{\mathbf{a}}\right)$$

ha $x \ll a \rightarrow \sigma(x) \approx \sigma_k \cdot \frac{2\pi x}{a}$ de szigorúan nézve nem igaz !

b

nyírásra a Hooke-törv. $-\frac{x}{\sigma = G \cdot \frac{x}{-}}$

de "csalás" : a Hooke-törv. érv.-t tételezzük fel, miközben túlmegyünk a rug. határon !

végül kapjuk :
$$\sigma_k = \frac{Ga}{2\pi b} \approx \frac{G}{2\pi}$$

ekkora fesz. kellene képl. alakvált. beindulásához

- de : kísérletekből G t meg lehet mérni, és 2-4 nagyságrenddel kisebbnek adódott
- oka : reális anyagban mindig vannak hibák : vonalhibák = diszlokációk (Taylor, Orowan, Polányi 1934) ezeknek köszönhető !!!

éldiszlokáció csavardiszlokáció

éldiszlokáció :



csavardiszlokáció :







diszlokációk jellemzése : Burgers-vektor :



diszlokáció → többlet energia

diszl. krist. határfelületétől határfelületig terjed, vagy zárt görbe csomópontban metszhetik egymást

a diszl.-k kölcsönhathatnak egymással !!! : $\downarrow \acute{es} \downarrow \rightarrow vonz\acute{as}$ $\downarrow \acute{es} \downarrow \rightarrow taszítás$

mostmár a képl. alakvált. :



csúszósík

- pl. : hernyó haladása szőnyeg húzása
- vagyis nem az összes atom ugrik át egyszerre



magyarázat : Frank-Read forrás :

egy erősen alakított anyagban sok diszl. kell h. legyen 10⁸ – 10¹² db/cm² (pl. hengerelt lemez) reális anyagokban még idegen fázisok, egyéb szennyezők is vannak

1950-es évektől tudták észlelni



a Frank-Read forrás működése :



Microsoft PowerPoint diavetítés

egy-egy forrás több 1000 diszl.-t tud aktivizálni a csúszósíkban

a krit. nyírófesz.-t az szabja meg, h mekkora fesz. kell a F-R forrás működtetéséhez : ha lágy anyag = kevés diszl. és kevés zárvány $\rightarrow \sigma_{krit}$ nagyon kicsi, 1000-10000-szer kisebb $\sigma_{krit,elméleti}$ - nél ha tele van zárványokkal \longrightarrow a diszl.-k megakadhatnak rajtuk $\rightarrow \sigma_{krit}$ sokkal nagyobb, de még mindig kisebb σ_{krit,elméleti} - nél ha sűrűbben vannak az akadályok, σ_{krit} nagyobb lesz :

$$\sigma_{krit} \approx \frac{1}{\ell}$$
 $\ell = akadály-távolság$

hogyan lehet jó anyagot csinálni?:



pl. ötvözéssel : Al-Mg-Si ötvözetben Mg₂Si kiválások (pl. ajtókilincs)

3. deformációval sok diszl.-t keltünk \rightarrow akadályozzák egymást





nano méretű szemcséknél:

ha a szemcse tf.-a öszemérhetővé válik a diszl. deformációs terével → nagy Etöbblet lenne, h a szemcsébe még egy diszl.-t is teszünk

ha nincs diszl. a szemcsében \rightarrow pl a SzH mentén csúszhatnak a szemcsék, ilyenkor ennek az erősségétől függ σ_{krit}

2D hibák: szemcsehatárok, felületek :

szemcsehatárok szerkezete :



koherens fázishatár :



sz.h.-k elképzelése diszlokációkkal

ikerhatár :



3D hibák: kiválások, üregek :

szerepüket ld. fentebb



RÁCSREZGÉSEK :

a krist.-ban az atomok rezegnek az egyensúlyi helyzet körül;

1D, 2 atomos lánc, modell :



a létrejövő sajátrezgési frekv.-k :



rácsperiódus szerint modulált görbét kapunk

1. Brillouin-zóna (ld. fentebb)

a létrejövő rezgéseket fononoknak is nevezik, ∀ atom pontosan 1 sajátfrekv.-t hoz létre



fény és anyag kölcsönhatása : fény = foton (= részecske) → ütközik a kristállyal energia- és impulzus csere a kristálynak megvált. a rezgésállapota = fononok keletkeznek v. semmisülnek meg

1. fényelnyelés
 2. fényszórás
 3. neutonok szóródása
 (rugalmas v. rugtl.)

 korábban volt



fajhő :

"ismétlés": 1. kristályban az atomok elrendeződése szabályos ("tojástartó"), de az egyensúlyi helyzet körül rezegnek,

2. ha növ. a hőmérsékletet, ---- rezgés egyre intenzívebb = nő a rezg. amplitudója, DE a frekv. (v) nem vált.



ha az atom pot.-gödre parabola (klasszikus mechanika !):



ez a harmonikus rezgés:

$$x(t) = A \cdot \sin(\nu t)$$

 $U = \frac{1}{2}kx^2$



4. atomi oszcillátor esetén (nem klasszikus eset):

$$E = h \nu \left(\frac{1}{2} + n\right);$$
 $n = 0, 1, 2, 3, ...$

(egyirányú rezgés esetén !)



de eddig egyetlen atomról (rezgésről) beszéltünk !



ekkor a kristály teljes rezg. energiája:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} + n_i\right) h v_i$$

hogyan függ **E** a hőmérs.-től ? ----- fajhő, c,

N ~ 6.10²³
$$\longrightarrow E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} + n_i\right) h v_i$$

nehéz kiszámolni ! (de elvileg megtehető)

C_v:

az a hőmennyiség, ami ahhoz kell, hogy a kristály hőmérsékletét 1 °C-al megnöveljük:

$$c_{\nu} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

 $U = E_{pot} + E_{kin} \quad \longleftarrow \quad belső energia$

 $\Delta Q = \Delta U \equiv \Delta (E_{pot} + E_{kin})$

a kristály nem tud tágulni (nincs tágulási munkavégzés)

$$c_{v} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \left(= \frac{\partial U}{\partial T} \right) \quad ---$$

ha ismerjük U hőm.függését, akkor c_v-t ki lehet számolni ha k = áll., vagyis melegítés hatására E_{pot} nem vált. csak E_{rezg} $\Delta Q = \Delta U = \Delta E_{rezg}$

$$c_{v} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\Delta E_{rezg}}{\Delta T} \quad \left(= \frac{\partial E_{rezg}}{\partial T} \right)$$

$$\left[E_{rezg} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} + n_i\right) h v_i\right]$$

c_v kiszámolható !

Einstein (1900-as évek elején) :

tegyük fel, hogy minden v_i azonos: v_E de E_{rezg} – re használjuk a kvantummech.-i képet

$$E_{rezg} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} + n_i\right) h v_i \quad \longrightarrow \quad E_{rezg} = 3Nh v_E \left(\frac{1}{2} + n\right)$$

$$e^{-\frac{2}{kT}}$$

Ei

megadja annak az esetnek a súlyfaktorát, hogy egy adott E_i energiájú állapot adott T hőmérsékleten megvalósul-e, más szavakkal: az E_i energiájú állapot **betöltési valószínűsége** $e^{-\frac{E_i}{kT}} < 1$

- nagyobb E_i állapot kisebb val.séggel van betöltve adott T-en
- ha T nő, akkor az E_i állapot betöltési val.sége is nő

 $\overline{E} = h \nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\frac{h\nu}{e^{kT}}} \right)$

$$\overline{E} = \frac{\sum_{i}^{\infty} E_{i} \cdot e^{-\frac{E_{i}}{kT}}}{\sum_{i}^{\infty} e^{-\frac{E_{i}}{kT}}}; \quad i = 0...\infty \quad (n_{i} = 0...\infty)$$

kiszámolva:

$$\overline{E} = h v \left(\frac{1}{2} + \overline{n}\right), \text{ abol } \overline{n} = \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1}$$

átlagos oszcillátor betöltési szám (nem feltétlenül egész !)



tehát a fajhő :

 $c_{v} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \left(=\frac{\partial U}{\partial T}\right) \quad = \frac{\Delta E_{rezg}}{\Delta T}$ vagy $c_{v} = \frac{\Delta \left(\frac{U}{N} \right)}{\Delta T} \quad \left(= \frac{\partial \left(\frac{U}{N} \right)}{\partial T} \right) \quad = \frac{\Delta \left(\frac{E_{rezg}}{N} \right)}{\Delta T} \quad \text{at}$ ahol $E_{rezg} = 3Nh v_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\frac{hv_E}{e^{\frac{hv_E}{kT}} - 1}}\right)$ $\Delta \begin{pmatrix} E_{rezg} \\ N \end{pmatrix} = \Delta \begin{pmatrix} 3 \frac{h v_E}{\frac{h v_E}{kT}} \\ \frac{h v_E}{e^{\frac{h v_E}{kT}}} \end{pmatrix} \quad (\text{ csak T változik ! })$

$$\Delta \begin{pmatrix} E_{rezg} \\ N \end{pmatrix} = \Delta \begin{pmatrix} 3 & hv_E \\ e^{\frac{hv_E}{kT}} - 1 \end{pmatrix}$$

magas hőmérsékleten :
sorfejtés : $e^{\frac{hv_E}{kT}} = e^x \approx 1 + x + \dots$ ha x<<1, azaz ha T nagy vagyis kT >> hv_E
 $e^{\frac{hv_E}{kT}} = 1 + \frac{hv_E}{kT} + \dots$ $\Delta \begin{pmatrix} E_{rezg} \\ N \end{pmatrix} = \Delta (3kT) = 3k\Delta T \longrightarrow c_v = 3k$
Dulong-Petit szabály (D-P)

magas hőm.-en konstans kell, hogy legyen

de alacsony hőmérsékleten :

a szilárdtestek c_v-je nem követi a D-P-szabályt :



Einstein kísérlete gyémánton:



 $\Theta_{\rm E}$ kiszámolható a T/ $\Theta_{\rm E}$ = 1 – ből

 $\Theta_{\rm E}$ kiszámolható a T/ $\Theta_{\rm E}$ = 1 – ből, ebből pedig $\nu_{\rm E} \cong 10^{12} \ 1/{\rm s}$

nagyon alacsony hőmérsékleten (T << Θ_E) :

$$\Delta \begin{pmatrix} E_{rezg} \\ N \end{pmatrix} = \Delta \begin{pmatrix} 3 \frac{h v_E}{e^{\frac{h v_E}{kT}} - 1} \end{pmatrix} = \Delta \begin{pmatrix} 3h v_E \cdot e^{-\frac{h v_E}{kT}} \end{pmatrix}$$

$$ezt a \text{ megváltozást már nem egyszerű kiszámolni !}$$

az eredmény :


Einstein megjósolta azt, amit később kísérletekkel ki is mértek !

ez jó bizonyíték arra, hogy a kis elemi oszcillátorok a kvantummechanika törvényei szerint működnek

az Einstein-féle leírás nagyon alacsony hőm.-en nem túl jó. Debye adott pontosabb leírást :

feltételezés: v_i – eloszlás van

→ alacsony T-re $c_v \sim T^3$ (ha T << Θ_D) adódott

jobb egyezés a kísérleti adatokkal

hővezetés :

rácsrezgések + elektronok járuléka

 $\mathbf{j} = -\mathbf{K} \cdot \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}}$

fononok kölcsönhatásának eredménye : fonon-fonon szórás : az impulzus iránya megfordul

energia terjed

fémek hővez. szobahőm.-en ~ 100x akkora, mint a szigetelőké – a vezetési e⁻ - k járuléka miatt



ELEKTRONOK SZILÁRDTESTEKBEN :

szabadelektron → vákuumban kristályban ?

→ a rács hatását figyelembe kell venni

elektromos vezetés elektronemisszió mágn. tulajdonságok elektromágn.sug.-al való kölcsönhatás

szilárdtest \approx kváziszabad e⁻ - k a + töltésű ionok terében

→ ~ 10^{23} db e⁻ mozgását kellene vizsg. : egyszerűsítések : a +ionok rezgésétől eltekintünk (= időben áll. pot.-tér) egyetlen e⁻ mozgását vizsg. és úgy vesszük, h \forall e⁻ ugyanígy mozog

egyetlen e⁻ mozgása 1D rácsban:

kvantummech. leírás kell

az e⁻ hullámfgv.-e egy rácsperiódus szerint modulált síkhullám (= Bloch-fgv.)

energiasávok – köztük tiltott sávok



0



 $m_{eff} < 0$ is lehet \rightarrow az ilyen e⁻ fordítva mozog a krist.ban

a rácspotenciál miatt van

3D esetben bonyolultabb ...

az elektronok fajhője :

= a fajhő elektronoktól származó járuléka

$$c_v^{el} = \frac{d}{dT}$$
(összes elektronok energiája)

fémekben a vezetési e⁻ - k fajhője nagyon kicsinek adódik szobahőm.en

nagyon alacsony hőm.-en kimutatható, mert ott a fononok járuléka gyorsabban tart nullához



ELEKTROMOS VEZETŐ-KÉPESSÉG :

termikus egyensúlyban: az e⁻ – k mozgása rendezetlen (térbeli- és sebességbeli eloszlás)





külső el. tér (E) bekapcsolásakor :

- e⁻ k egy darabig gyorsulnak, majd eredő $v_{\rm drift}$ sebesség külső erő hat, mégsincs egyre növekvő áram
- magyarázat : "ejtőernyős probléma" : kiugrás után egy ideig gyorsul majd egyenletesen esik

ehhez valami fékezőerő kell :

$$m \cdot a = e \cdot E - K \cdot v$$
vagy
$$m \cdot \frac{dv}{dt} = e \cdot E - K \cdot v$$
gyorsítja surlódás fékezi

amikor e·E = K·v
$$\longrightarrow$$
 a = o lesz, azaz v_{drift} = áll.
 $(m \cdot a = e \cdot E - K \cdot v)$
 $K = ,közegellenállási-" v. ,surlódási együttható"
 $de K = ???$
 $[K] = \frac{t \ddot{o}meg}{i d \ddot{o}}$ dimenziójú \longrightarrow $[K] = \frac{m}{\tau}$
 $v_d = \frac{eE \cdot \tau}{m}$
 $de m, \tau = ???$
 $t = o - ban E = o, v_d = o$ $m \cdot \frac{dv}{dt} = e \cdot E - K \cdot v$$

$$v = v_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$
 kielégíti $m \cdot \frac{dv}{dt} = e \cdot E - K \cdot v$ egyenletet

látszik τ jelentése : ennyi idő alatt csökken e-ad részére v_d, ha kikapcs. a külső teret : **relaxációs idő**

ált. a bekapcs. jelenségek gyorsak, azaz τ nagyon kicsi vizsgáljuk csak a v_d = áll. esetet : az egész e⁻ – rendszerre egyetlen átlagos τ használható

$$\begin{array}{ll} \operatorname{\acute{a}rams} \mbox{\it ``ruség} &= \mbox{\it j}_e = n_e \cdot e \cdot v_d \\ & & \uparrow \\ & & \uparrow \\ & & tf. \ egys.-ben \\ & & lev\mbox{\it ``e}\mbox{\it -} k \ sz\mbox{\it ``mage} \end{array}$$



mitől és hogy függ τ ?

τ ki is mérhető pl fajlagos ellenállás (vezetőképesség) mérésével ha n_e ismert, akkor τ kiszámítható: fémekben τ ≈ 10⁻¹⁴ s szobahőm.-en

τ stat. fizikai jelentése : szabad repülés közben (két ütközés között) eltelt idő szabad úthossz = $l = v_e · τ$ egy részecske seb.-e ← mekkora ?

 $\mathbf{v}_{\mathbf{e}} \approx \mathbf{v}_{\mathbf{F}}$

(v_F értéke E_F – ből kapható)

szabad úthossz = $\ell = v_F \tau = 10^{-6}$ cm (fémekben szobahőm.-en)



(az e⁻ – k rácsperiódus szerint modulált síkhullámok)

válasz:

periodicitástól való eltéréseken (rácsrezgések, szennyezők, esetleg geometria) szóródnak

kvalitatív kép :





ha többféle szórócentrum is van :



fémekben N = konst. félvezetőkben nem !



$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{sz}} \longrightarrow \rho_e = \rho_r + \rho_{sz}$$

$$\begin{pmatrix} \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{n_e e^2 \tau} \end{pmatrix}$$
Matthiessen-szabály

 $\rho_{sz} \sim c_{sz}$, de fgtl. T – től $\rho_r \sim n_r = f(T)$, hőm.-függő, mert a rácsrezgések száma : $n_r = \sum_{1}^{3N} \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1}$ $e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots \quad \text{ha kT} >> \text{hv}$ $\implies n_r = \sum_{1}^{3N} \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} = \frac{kT}{hv} \sum_{1}^{3N} N_i$





alacsony hőm.-en :

$$n_r = \sum_{1}^{3N} \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1}$$
 nehéz kiszámolni

az eredmény : ρ T⁵ – el változik :



az ellenállás hőm.-függése :



(valójában ρ_{sz} mégsem fgtl. T – től)

Hall-effektus :



SZUPRAVEZETÉS :

alacsony T – en (néhány K – en); Kamerlingh Onnes, 1911, Hg Cu, Pb stb... ellenállása gyakorlatilag nulla

az e⁻ – k párokba rendeződnek : Cooper – párok



Cooper – párok makroszkópikus számban mindegyiknek ugyanakkora az E – ja egy +k (\uparrow spín) és egy –k (\downarrow spín) e⁻ áll párba $\mathbf{v}_{\mathbf{n}} = \mathbf{o} \longrightarrow \mathbf{p} = \mathbf{o} \longrightarrow \lambda = \infty$ a pár nem tud kölcsönhatásba lépni a ráccsal nincs szórás a kis akadályokon



Meissner-effektus

ideális diamágnes

FÉLVEZETŐK :

Feynmann – modell : atomi állapotokból indulunk ki

pl. H₂ molek.:



tehát: 2 H atom kölcsönhat - az eredeti E – szint 2-felé hasad



törzselektronok

sáv

tiltott sáv :

kristályban sokkal keskenyebb, mint egyetlen atomban



félvezetőben E_g ≈ 1 eV ezt már biz. valséggel termikus E-ból is fel tudja venni

de pl E_g attól is függ, h milyen erősen nyomjuk össze a kristályt

szigetelőben $E_g \approx 4-5 \text{ eV}$ (pl. gyémánt)

tehát E – sáv szerk. alakul ki



A = hatáskeresztmetszet N = konc.

N·A − k adódnak össze (ha nem túl sűrűn vannak a hibák)

fémekben N = konst. félvezetőkben nem !

tehát félvez.-ben N hőm.-függő → ρ hőm.-függése drasztikusab a fémeknél

$$N \approx \frac{1}{e^{\frac{E_g - E_F}{kT}} - 1}$$

 E_F a tiltott sáv közepén van $E_F = E_g/2 \approx 0.5 \text{ eV} > \text{kT} = 0.2 \text{ eV}$ (szobahőm.-en) _____



tiszta félvezetőre σ exp. nő T – vel szobahőm. közelében (mert a szabad töltéshordozók száma nő)



| т | exp(-E _F /kT) |
|------|--------------------------|
| 0,01 | 3,72008E-44 |
| 1 | 0,367879441 |
| 2 | 0,60653066 |
| 3 | 0,716531311 |
| 4 | 0,778800783 |
| 5 | 0,818730753 |
| 6 | 0,846481725 |
| 7 | 0,8668779 |
| 8 | 0,882496903 |
| 9 | 0,894839317 |
| 10 | 0,904837418 |
| 11 | 0,913100716 |
| 12 | 0,920044415 |
| 13 | 0,925961079 |
| 14 | 0,93106278 |
| 15 | 0,935506985 |
| 16 | 0,939413063 |
| 17 | 0,942873144 |
| 18 | 0,945959469 |
| 19 | 0,94872948 |
| 20 | 0,951229425 |
| 21 | 0,953496955 |
| 22 | 0,955563036 |
| 23 | 0,957453368 |
| 24 | 0,959189457 |
| 25 | 0,960789439 |
| 26 | 0,962268714 |
| | |

E_ =

1

ideális szerkezeti félvezető :



szennyezett félvezetők :

a 4 vegyértékű Si – ba 3 v. 5 vegyértékű szennyezőt tesznek

pl. P, Sb, As – 5 vegyérték → csak 4 e⁻ vesz részt kötésben

3 vegyértékű szennyező :



az ötödik e⁻ igen gyengén van kötve (néhány század eV) :



gyenge kötés + néhány század eV — felkerül a vez. sávba

4-nél nagyobb vegyértékű szennyező = **donor**

n-tipusú félvezető :



negatív töltéshordozó (e-) – többlet van

4-nél kisebb vegyértékű szennyező (pl. Al, In, Ga) = **akceptor**

p-tipusú félvezető :



gyengébb T-függés 🛶 jobban szabályozható

p-n átmenet :



egyenirányító dióda jelleggörbéje :



tranzisztorok :

erősítés, ...



DIELEKTROMOS TULAJ-DONSÁGOK, PIEZOELEKTROMOSSÁG :

dielektr. állandó < sztatikus függ a frekv.-tól az elektr. tér a szigetelő (= dielektrikum) belsejében más (nagyobb v. kisebb) :



polarizáció tipusai :

- 1. elektronpolarizázió
- 2. ionos polarizáció
- 3. orientációs polarizáció

elektronpolarizáció :

∀ anyagban, ∀ hőm.-en, igen nagy frekv.-ig

ionos polarizáció :

ionkrist.-ban : a + és – ionok a tér hatására elmozdulnak → dipólok lesznek

+ e⁻ - pol. is fellép !



orientációs polarizáció :

már megvan a dipól.momentum az anyagban, csak össze-vissza → kifelé semleges;

külső É-térben a tér irányába fordulnak → eredő dipólmomentuma lesz, DE : a magas hőmérs. "elrontja"


esetleg *tértöltési polarizáció* : külön

többfázisú szigetelőkben : a kül. fázisokban kül. töltéseltolódások \rightarrow fázishatárokon ellentétes töltések jelennek meg



szigetelőket jellemezni lehet : dielektromos állandó veszteségi tényező átütési szilárdság

dielektromos állandó, e_r :

kondenzátor lemezei közé szigetelőt tolva \rightarrow megváltozik a kapacitása : $\mathcal{E}_{szigetelő}$

$$\varepsilon_{r} = \frac{\varepsilon_{szigetelő}}{\varepsilon_{vákuum}}$$
= relatív diel. áll.

ϵ_r függ hőm.-től és az elektr. tér frekv.-tól



energiaveszteség van



kondenzátor szigetelővel és nélküle

veszteségi tényező = $tg\delta$ minél kisebb, annál jobb

átütési szilárdság : nagy külső E-tér esetén néhány ea vezetési sávba kerül → vezetni fog

ferroelektromosság :

mint a ferromágnesség

ilyen pl. a BaTiO₃







piezoelektromosság : alkalmazások: mérlegek, STM, AFM,...







mechanikai feszültség hatására a krist. szemközti lapjain elektr. töltések jelennek meg

vagy fordítva is lehet : elektr. tér hatására megvált. a krist. mérete



MÁGNESES ANYAGOK:

- hasonlóan a szigetelők viselkedéséhez külső elektr.térben :
- a kül. anyagok kül.-képpen viselkednek a külső mágneses térben :
 - 1. diamágnesség
 - 2. paramágnesség
 - 3. ferromágnesség

mágneses tér (\vec{H}) \rightarrow mágneses indukció (\vec{B}) : $\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$ az anyagban kialakuló mágneses momentum $- \mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \aleph$

diamágnes $\chi < 0$, és/vagy $\mu_r < 1$ paramágnes $\chi > 0$, és/vagy $\mu_r > 1$ ferromágnes $\chi >> 0$, és/vagy $\mu_r > 1$

rúdmágnes = köráram → dipólmomentum



Ferromágneses Fe, Ni, Co, bizonyos ötvözetek



Paramágneses

Bizmut, higany, réz, víz, etilalkohol, nitrogén, hidrogén

Diamágneses

palládium, króm, platina, alumínium, oxigén, levegő

honnan van az anyagoknak a mágn. momentuma?:

- elemi köráramok az atomokban (= pályaperdület),
- + elektronspín (= sajátperdület)
- ∀2-höz tartozik v.mekkora mágn.mom.



egy atomban ∀ kvantumállapotban csak 2 e⁻ lehet (Pauli), ellentétes spínnel \rightarrow eredő mágn.mom. = 0 kifelé semleges ha van nem teljesen betöltött e- héj kifelé nem semleges, de kicsi mágn. mom.

de van 4 kivétel : Fe, Co, Ni, Gd – ezeknek T_{szoba}-n is nagy mágn. mom. van = **ferromágnesek** ezeknek 2 be nem töltött e⁻-héjuk van

∀ anyag diamágnes : lezárt héjak paramágnesek : van páratlan e⁻ - ja mágn. momentumok igyekeznek befordulni a külső tér irányába, de a hőmozgás meg igyekszik ezt elrontani Curie-törvény, Curie-hőmérséklet vezetési elektronokra nem jó

ferromágn. anyagok (+ néhány ötvözet) szobahőm.en is erősen mágnesezhetők, és külső tér nélkül is mágn. marad (permanens mágnes) mágnesezési görbe :

> remanens indukció koercitív erő

a mágn. momentumokat egy kvantummech.-i energia teszi egyirányúvá (kicserélődési kölcsönhatás) :



doménszerkezet :

Heussler-ötvözetek (ferromágn., de az alkotói nem azok)





falmozgás könnyű v. nehéz :

keménymágnesek, lágymágnesek

- → alkalmazások :
- permanens mágnesek, vincseszter író/olvasófej, patkómágnes, transzformátor és villanymotor vasmag, stb ...







SZILÁRDTESTEK OPTIKAI TULAJDONSÁGAI :

kiegészíteni



AZ ANYAGVIZSGÁLAT MODERN MÓDSZEREI

 (atomi feloldású mikr.: TEM, SEM, STM, AFM, FIM, és diffrakció) atomi felbontás a szilárdtestek leírásához elegendő (lentebbi skála, pl atomok, atommagok, gyorsítókkal)
 Hold pályasugara ~ 1 m ← → 1 m ~ 1 nm (10⁹)
 élet (proteinek, vírusok)
 technológia: 1 atom → 1 vezető szál

1 elektron \rightarrow 1 bit (nagyon drága)



leképezések képalkotásnál:

| | soros | párhuzamos |
|-------|--------------|---------------|
| belső | pl. SEM, STM | pl. FIM |
| külső | pl. STEM | pl. TEM, HREM |

TEM = transmission electron microscope (transzmissziós elektronmikroszkóp) AEM = analytical electron microscope (analitikai elektronmikroszkóp) HREM = high resolution electron microscope (nagyfeloldású elektronmikroszkóp) STEM = scanning TEM (pásztázó transzmissziós elektronmikroszkóp) SEM = scanning electron microscope (pásztázó elektronmikroszkóp) STM = scanning tunneling microscope (pásztázó alagútmikroszkóp) AFM = atomic force microscope (atomerő mikroszkóp) FIM = field ion microscope (térionmikroszkóp)

TEM

= hagyományos elektronmikroszkóp



Rayleigh-kritérium:

$$d \approx \frac{\lambda}{n\sin\alpha}$$

fénymikroszkóp: d ≥ 250 nm

d javítható:

- λ csökk.-vel

- num.apertura növ.-vel



elektronhullám



elvileg 10⁻³ nm feloldás gyakorlatilag "csak" 0.2 nm

atomi feloldás :

and the second of the second of the second and the second Section Notice an interest was presented to be a set of the state of the The second was been to a the the month and the しんしんしょう あいまし あいちん しょうかんしょう 大ち しょうちょうか しかか あんちょう しんちょう たんちょうかん ひん S 14.18 which the share the gran show that a set a set of THE REAL PROPERTY AND FROM Spar Hickory the state a state of a state BAR HA COMMENSAL ST いいて、ちちないないないのでいい しきょうきょう \$ 3 9 W 10 18 8 10 in the state ball the same in the state of the the second state and the second states and いいもんになる みちかんたちょうろう · "你们,我不能没有了,我是什么你我这个的吗?"你没想说我吗?""你说,我知道你们,我不能是你不能吗?""你?" and an and a strategy of the state of the total a stand a construction and charge and the stand of the stand 1. 14 · 15 1. 14 . 我的 小田田村品 计可编字子的 的复数医子子的 医马拉氏 小子的 化三 a set a strain aging that the heart the care to set a - diaman to and the state of the gran with the state of the The store with a water of the same to and Barrie Marsh 4 4 4 5 5 4 4 M 4 4 2.0 we when a sector and to a map to the man are the attended and the state and the and the attended at the second at the second attended attended at the second attended attendes attended attendes attended attendes attended att a the second and the second and a second s The A REPORT OF THE STATE AND A STATE AND A STATE *************

The reader with the state of the second of t 1.7 W 8 26 26 4 1. W 1. 1 4 STATISTICS THE BE SHOT a star a star and a star the star is a later a beauty a second as a star and the second second second as Acres 1 R. Carpe, May 15 4 1. 1. 1. A. B. a. M. S. D. T. and the set of the set of a set of the set of the Barris With Sumer is and man in 1 1 . W Sec. But wet him hold a int - was an 2 e The state of a single of a second second as a second at a loss straight where we are a provident the second state of the second state and the second state of and the a second s - BHAN BOW OF BOARD STATISTICS

2 atomic planes • (0.57nm) TEM részei: elektronforrás, kondenzorrendszer objektívlencse, vetítő rendszer mintatartó, vákuumrendszer



katód: termikus W, LaB₆, téremissziós (W) crossover mérete: 20 μm – 5 nm

nagyfeszültség (stabilitás !) lencseáramok (stabilitás !) vákuum (10⁻³ – 10⁻⁸ Pa) blendék (aperturák) a minta az OL belsejében van speciális mintakészítés (vékonyítás, replika, leúsztatás) katód: termikus W hajtű v. közvetett fűtésű hegy, LaB₆, téremissziós (W, hideg v. meleg)

crossover mérete: 20 μm – 5 nm

nagyfeszültség (stabilitás !) lencseáramok (stabilitás !) vákuum (10⁻³ – 10⁻⁸ Pa) blendék (aperturák) a minta az OL belsejében van speciális mintakészítés (vékonyítás, replika, leúsztatás)

Az elektronok csak ≈50 nmnél kisebb vastagságú mintán tudnak keresztül hatolni. A mintákat vékonyítani kell.



100KV-600KV 10-50 μm-es elektronnyaláb

elektronnyaláb fókuszálása

minta helye x20

x50-500000

x10

kép

Mintaelőkészítés transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatra



Amorf Si-Ge multiréteg transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele







diffrakciós leképezés:





a vékony mintát átvilágítja a nyaláb

- TEM: megvilágító rendszer kevésbé jó, az OL és vetítőrendszer nagyon jó minőségű, felbontóképességet a num. apertura hat. meg (λ és a nyalábdivergencia);
- STEM: fordítva: a magvilágítórdsz. nagyon jó, igen jól fókuszált nyaláb kell, a képalkotáshoz nem csak e⁻, hanem egyéb kiváltott jeleket is haszn., felbontóképességet a foltméret hat. meg
- a num. apertura sem javítható akármeddig

elektrondiffrakció

a kristályrács az optikai rács:



BRAGG: ha **2d**·**sin**Θ = **n**·λ, akkor a szórt hullámok erősítik egymást

interferencia-maximumok

= difrakciós kép

kristályos és amorf anyagok

HREM :

atomi feloldás esetén, ha egy e⁻ halad át a krisályon :



a kimenő hullám fázisa hordozza az információt a kristálybeli potenciáltérről

de a hullámok még interferálhatnak is, így a képen látott sötétvilágos foltok mit ábrázolnak ?

==> szimuláció, ha megegyezik a látott és szimulált kép, elfogadjuk

AEM :

egy speciális TEM, különböző analitikai feltétekkel (röntgenanalizátor, energia-spektrométer, speciális diffrakciós lehetőségek)

SEM:

jól fókuszált nyalábbal pásztázzuk a minta felületét, és a mintából kilépő jellel moduláljuk a nyalábbal szinkronban működő katódsugárcső (monitor) fényintenzitását

azaz NINCS optikai képalkotás !!!



mintából kijövő jelek

= elektron – anyag kölcsönhatás eredménye



gyorsítófesz. 10-30 kV (max 50 kV)

felépítése (részei): elektronforrás (elektronágyú) CL OL mintatartó vákuumrendszer

a felbontóképességet itt is (mint STEM-nél) a pásztázó nyaláb átmérője határozza meg, valamint a minta !!!

kölcsönhatási térfogat:



alakja és mérete függ a minta anyagától és a gyorsítófeszültségtől !

felbontóképesség max értéke néhány nm analizált mélység max ~ μm, azaz FELÜLETET vizsgálunk mintakészítés: vezető vagy szigetelő, tömbi minta, vékony minta, biológiai minta alacsonyfeszültségű SEM → környezetszimuláló SEM

elektronsugaras mikroanalízis (= röntgenanal.) :

 $v = 2.48 \cdot 10^{15} (Z-1)^2$

minőségi analízis: karakterisztikus folytonos WDS EDS

menyiségi analízis:

- k = <u>nettó röntgen intenzitás a mintán mérve</u> nettó röntgen intenzitás az etalonon mérve
- plusz korrekciók !
- etalon nélküli analízis

STM :

Működési elve :

a kvantummechanikai alagúteffektuson alapszik. Szilárdtestekben az elektronok hullámfüggvénye, ami az elektronok megtalálási valószinűségével is egyenlő, exponenciálisan csökken a felületen a vákuum irányába. A csökkenés hossza tipikusan 0.2 nm. Ha két elektromos vezető ennél közelebb van egymáshoz (de nem érintkezik) akkor nagy valószinűséggel elektronok tudnak egyik fémből átlépni a másikba. Ezt nevezik alagúteffektusnak. Hőegyensúly esetén mindkét irányban folyó alagútáram egyforma. A gyakorlatban egyik elektródára feszültséget kapcsolnak. Az átfolyó áram az exponenciális lecsengés miatt nagyon érzékeny a távolságváltozásra. 0.1 nm magasság változás egy nagyságrend áramváltozást jelent. A gyakorlatban a pásztázó elektród egy atomnyi hegyes.

a pásztázó tű képe :

leképezés pásztázással: egy tűvel letapogatjuk a felületet

a minta és tű közé feszültséget kapcsolunk a tű közelít a felülethez, figyeljük, hogy mikor indul meg az áram: alagúteffektus I ~ nA, és exponenciálisan csökken a felülettől távolodva nagyon preciz mozgatás kell: piezoelektromos kristályok (kerámiák)

konstans áram vagy állandó magasság üzemmód

konstans áram vagy állandó magasság üzemmód :

a minta negatív előfeszítésű, így a Fermi felület közelében levő e⁻ - k tudnak átmenni a tűbe

pozitív előfesz. esetén az E_F fölötti üres helyeket lehet leképezni :



levegőben is működhet atomi tisztaságú felületet csak UHV-ban lehet vizsgálni rezgéscsillapítás

STM csak vezető v. félvezető mintákhoz jó egyéb mintákhoz AFM :

atomerő-mikroszkóppal szigetelők is vizsgálhatók. Ebben az esetben az atomi hegyes tű egy vékony tartókaron van. A kar végén tükör helyezkedik el, amelyet lézer világít meg. Végigpásztázva a felületet atomi elmozdulások mérhetők.

A tű érintkezhet a felülettel (kontakt üzemmód) vagy nagyon közel mozoghat a felülethez (nonkontakt üzemmód). Ez utóbbi esetben a tű elmozdulását atomerők (van der Waals erők), elektrosztatikus vagy mágneses erők okozzák.

AFM : (Atomic Force Microscopy, AFM)

atomerő-mikroszkóppal szigetelők is vizsgálhatók

vékony tartókaron (kis "rúgón") levő atomi hegyességű tűvel (ált. mindkettő Si) tapogatjuk végig a felületet a tű hegye és a minta atomjainak elektronfelhői átfednek, taszítják egymást, ezt érzékeli a tű a tű érintkezhet a felülettel (kontakt üzemmód) vagy nagyon közel mozoghat a felülethez (nonkontakt üzemmód). Ez utóbbi esetben a tű elmozdulását atomerők (van der Waals erők), elektrosztatikus vagy mágneses erők okozzák.

tű és minta is deformálódik (a tű súlya miatt), felbontás rosszabb mint STM-nél

tű elmozdulás detektálása STM-mel vagy lézerrel vagy egyéb... :



a tű elmozdulásának detektálása :



FIM:

első módszer, ami valódi atomi feloldást tudott felbontóképessége ~ Å (= atomok mérete)



töltött tűhegy gázmolekulákat vonz magához vagy elpattannak vagy rátapadnak a felület azon pontjaira, ahol a legnagyobb a térgradiens (ahol kiálló atomok vanak a felületen) ezután a gázatom egy e⁻ - t lead a tűnek (ionizálódik), utána eltaszítódik és a felületre merőlegesen repül az ernyőig: a kép a mintafelület közvetlen leképezése

használható még pl atomok felületen való mozgásának in-situ vizsgálatára

nagyítás ~ milliószoros

térionizáció:





alagúteffektussal ionizálódhat

térevaporáció: ha a tűhegyen elég nagy fesz. van, akkor az atomok is leszakadhatnak a felületről — elektrokémiai tűgyártás utáni durva felület kisimul pl:

atomok mozgásának vizsgálata tér-ion mikroszkóppal :



Ródium atom mozgása wolframon, időintervallum: 30-30s