KONDENZÁLT ANYAGOK FIZIKÁJA

2009

használható irodalom:

1. K. Kreher: Szilárdtestfizika (TK, BP, 1978)
2. Prohászka J.: Bevezetés az anyagtudományba I. (TK, BP, 1988)
3. Máté J.: Az anyag szerkezete (MK, BP, 1979)
4. Zorkóczy B.: Metallográfia és anyagvizsgálat (NT, BP, 1996)
5. Molnár S.: Faanyagismeret (Mg-i Szaktudás Kiadó, BP, 2004)
6. Zsuga M.: Műanyagok
7. C. Kittel: Bevezetés a szilárdtestfizikába (MK, BP, 1981)
8. 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 (hővezetés, fajhő)
elektronszerkezet, vezetési tulajdonságok, szabadelektronok, Hall-effektus, energiasávok (fémek, félvezetők, szigetelők), tiltott sávok, szennyezés, p-n átmenetek, félvezető eszközök: diódák, tranzisztorok, szupravezetés
mágneses- és dielektromos tulajdonságok
anyagszerkezetvizsgálati módszerek: TEM, SEM, STM, AFM, FIM, ESR, NMR, Mössbauer-spektroszkópia
fémek, műanyagok, faanyagok fizikája
optoelektronikai eszközök

Anyagszerkezet : mire való :

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

anyagtudomány → atomi szinttől fölfelé
anyagtudomány → atomi szinttől lefelé

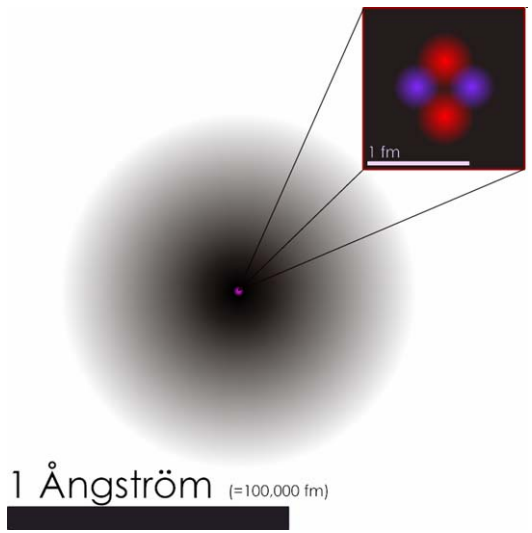
alacsony hőm.-ről indulva mely anyagi szerkezetek „bomlanak fel” :

T(K) E(eV) $E \cong kT$

~GeV körül a proton is szétesik → van belső szerk.-e

10-100 keV-től 100 MeV (ekkora energiánál már az atommagok is felbomlanak)

drága : gyorsítók



„kvantumlétra”

plazmaállapot (atommagok és elektronok keveréke)

$\sim 10^5$

atomok, ionok (10-20 eV)

$\sim 10^4$

gáz - molekulákból áll; legstabilabb a H_2 (kötési energia $\sim 13eV \sim 10^4K$)

$\sim 10^3$

fehérjék (100 °C körül felbomlanak bizonyos óriásmolekulák)

$\sim 10^2$

bizonyos kristályok (pl. Hg, amely -39 °C-on; Ar, stb. szobahőmérséklet alatt megolvad)

0

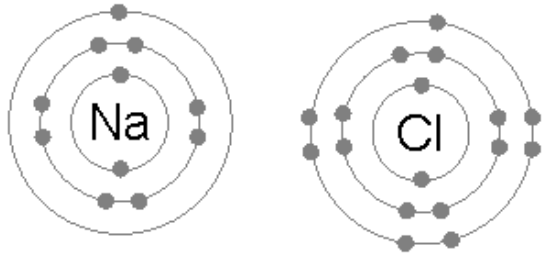
kristályok

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 $C\ell^-$ ion esetén: ionkristály

vonzás = Coulomb-vonzás ($F \approx 1/r^2$, $V \approx -1/r$)

↓

közelednek

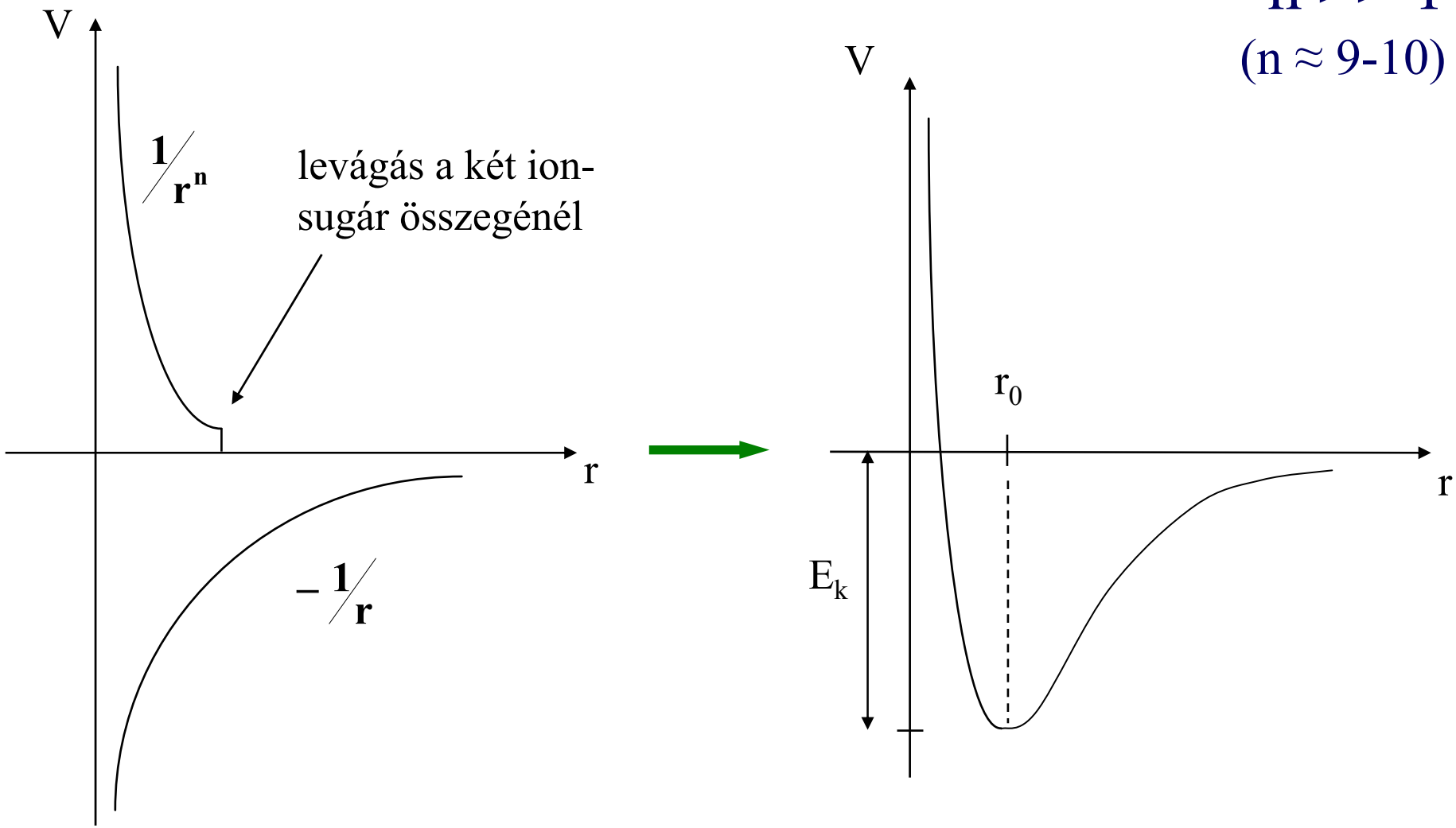
↓

taszítás = amikor a két ion összeérne, egy új kölcsönhatás jelenik meg közöttük: ∀2 kicsit „behorpad” → törzstaszítás

ha lezárt héjak összeérnek → taszítás : $V \approx 1/r^n$

$n >> 1$

$(n \approx 9\text{-}10)$



r_0 = egyensúlyi táv. a molek.-ban

E_k = kötési energia

$E_k \approx$ eV molekulákban, pl H_2-ben 13 eV (legnagyobb)

ionkristályokban : + és – ionok váltakozva

pl. NaCℓ - fcc rács ← Coulomb-vonzás

CsCℓ - 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 !

zárt héj → + és – töltések súlypt.-ja egybeesik → kifelé semleges

kialakulása :

az Ar-gázban egy atom kap egy „pofont” →

az e^- - burok deformálódik ←

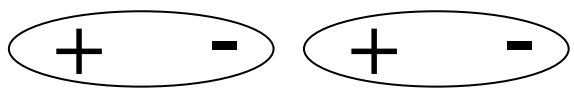
az e^- - k töltésközéppontja eltolódik a maghoz képest

↓

indukált dipól

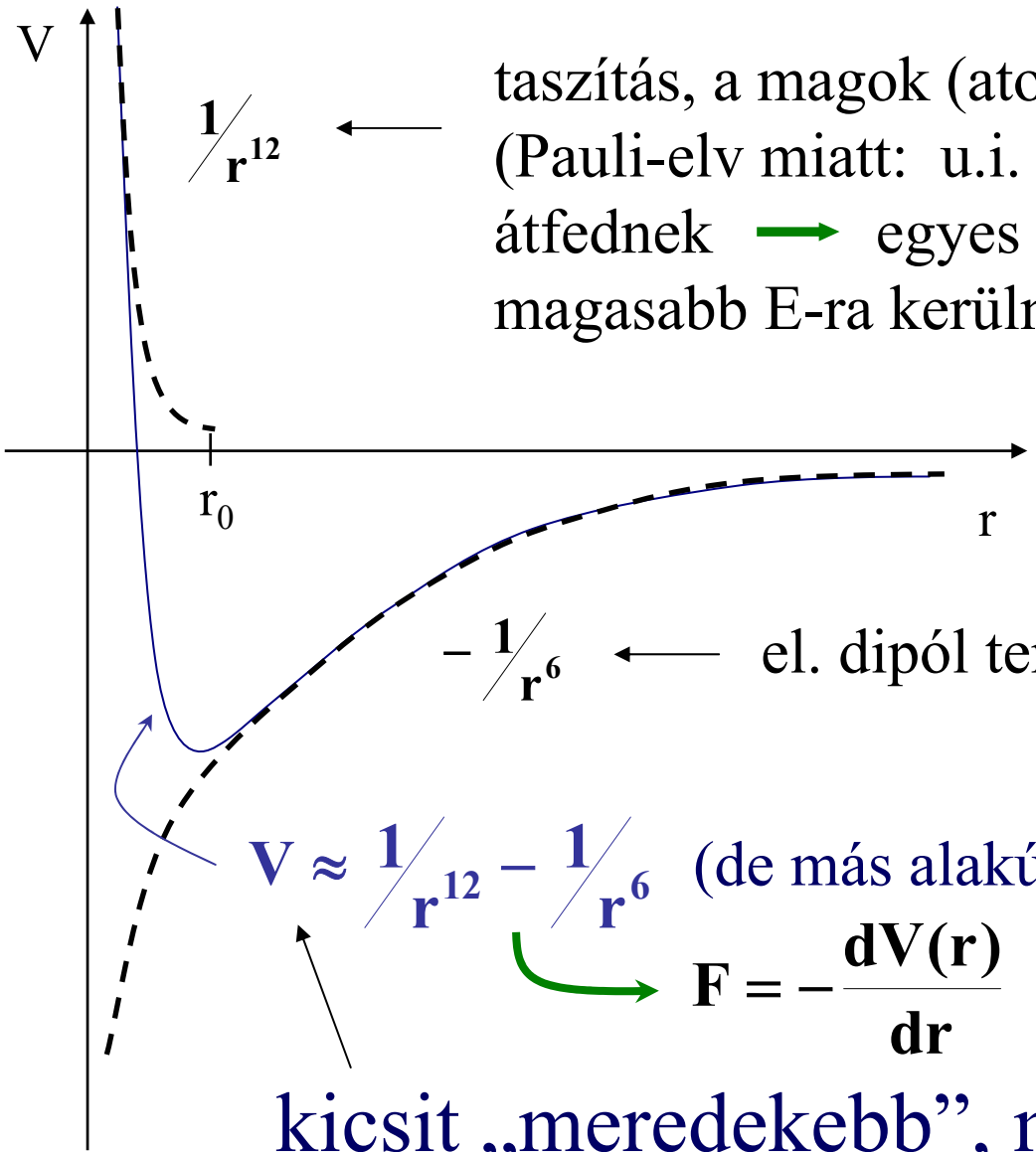
dipól el. tere nem homogén: → töltésmegosztás

a terében levő semleges részecskét (másik Ar atom) magához vonzza



Ar atomokból molek. ←

a taszítás hasonló az ionos törzstaszításhoz



taszítás, a magok (atomok) összeérésekor
(Pauli-elv miatt: u.i. öszeéréskor az e^- - felhők átfednek → egyes e^- - k a Pauli-elv miatt magasabb E-ra kerülnek → nő az E)

← el. dipól terében a kölcsönhatási energia

$$V \approx \frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^{6}}$$ (de más alakú potenciál is lehet)

$$F = -\frac{dV(r)}{dr}$$ a 2 atom közti erőhatás

kicsit „meredekebb”, mint ionkrist.-nál

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 :

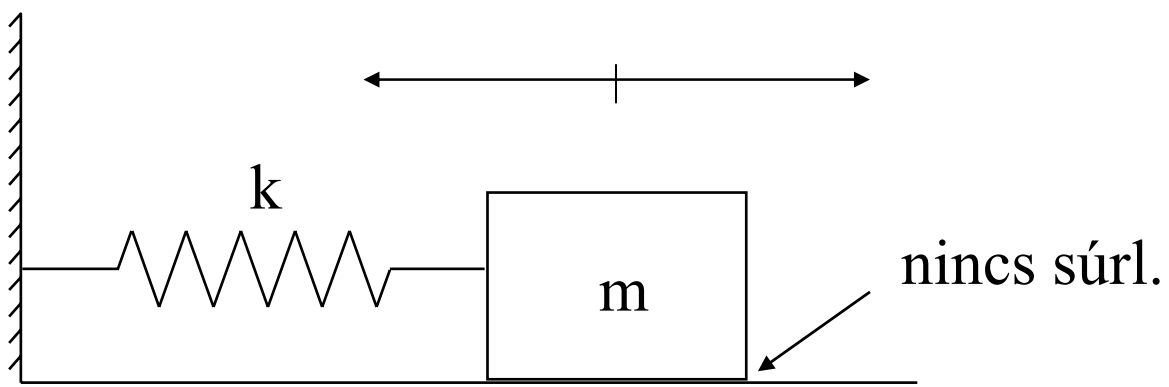
a klasszikus fiz.-ban alapáll.ban egy rezg. rdsz.-nek a rezg. E-ja = 0, így az Ar atomok akkor tudnának összekapcsolódni, ha van rezg. E

rezgő oszcillátor :

$$\mathbf{F = -k \cdot x}$$

↓

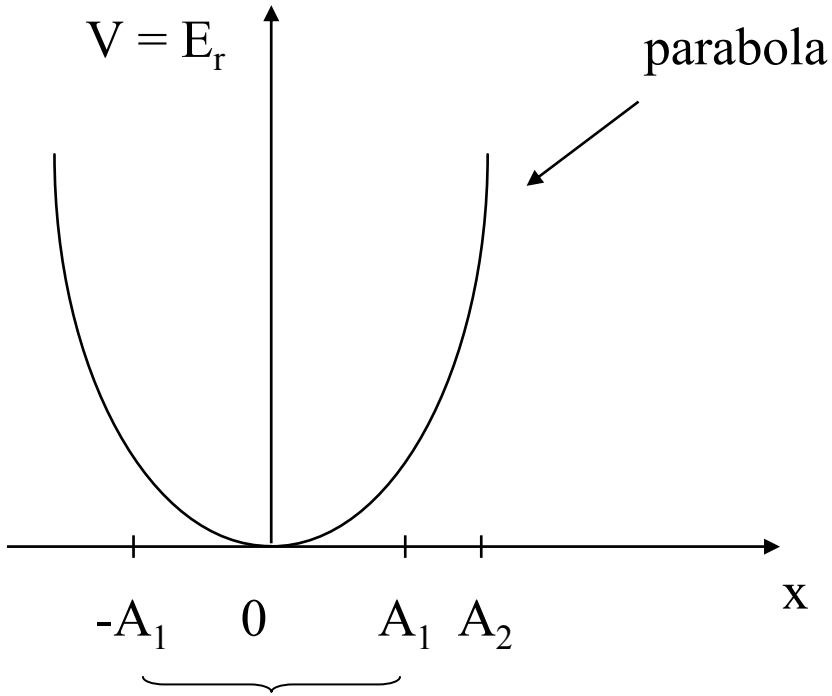
harmonikus



harmonikus :

$$x = A \cdot \sin(\omega t) = A \cdot \sin(2\pi\nu t)$$

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$



$$F_r = -k \cdot x \rightarrow E_r = \frac{1}{2} k \cdot x^2$$

kl.fiz.

nincs megkötés az induló ampl.-ra : A = tetszőleges (A_1 vagy A_2, …)

a harm.lin.oszc. E-ja tetsz. értéket felvehet ebben a tartományban

→ a parabola folytonos görbe

és : alapállapotban $E_r = 0$ (nem mozog)

de a kv.mech. nem ezt mondja :

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{F_r} &= -\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} \\ \mathbf{E_r} &= \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}^{\mathbf{2}} \end{aligned}\right\}$$

de $V = h\nu\left[\frac{1}{2} + n\right], \quad n = 0,1,2,3,\ldots$

Planck-áll.

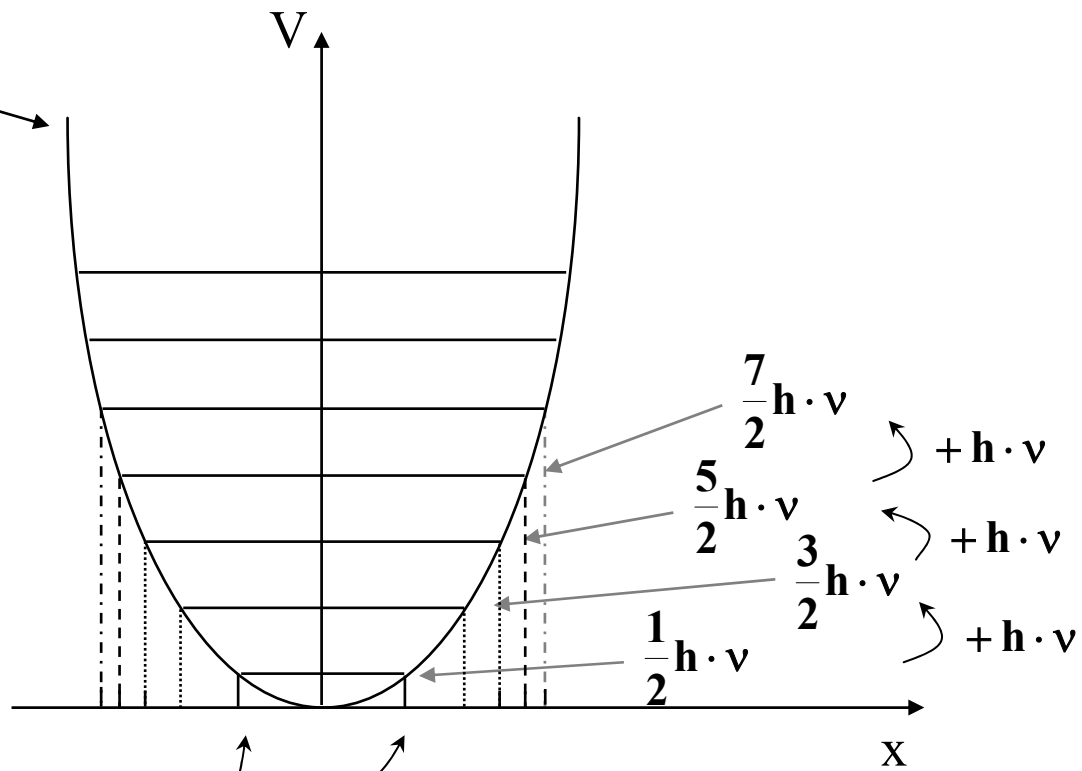
a molekulában az atomok kölcs. hatási pot.-ja :

most is parabola

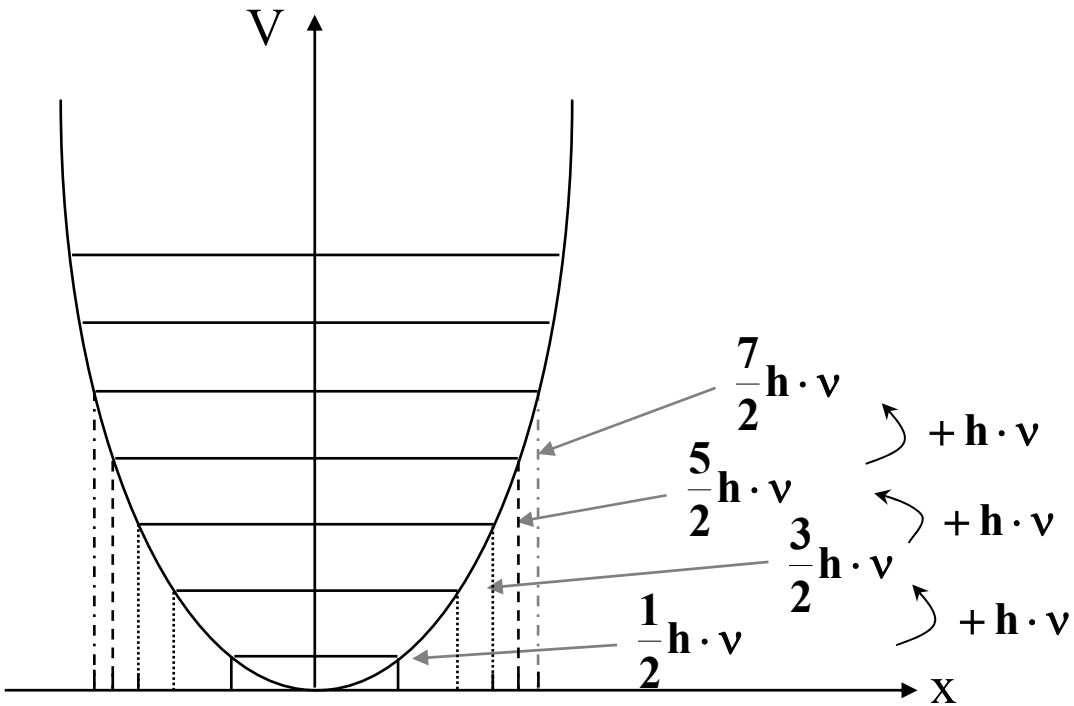
alapállapotban :

$n = 0 \rightarrow \mathbf{E} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\mathbf{h}\nu$

van alapáll.-i E !



alapáll.-i ampl. $\neq 0$



ha melegítjük :

nem történik semmi, csak ha kT fedezi a hν energia-ugrást

ekkor ugrásszerűen nő E és az ampl.

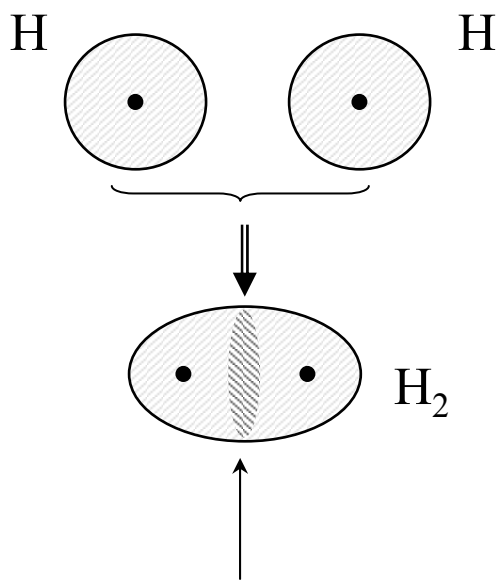
ezzel magyarázva az Ar-molek. létrejöttét :

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 $-1/r^6$ 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 → az e^- - k nem tudják, h
melyik protonhoz tartoznak → átrendeződnek



ez csak kv.mech.-i alapon magyarázható

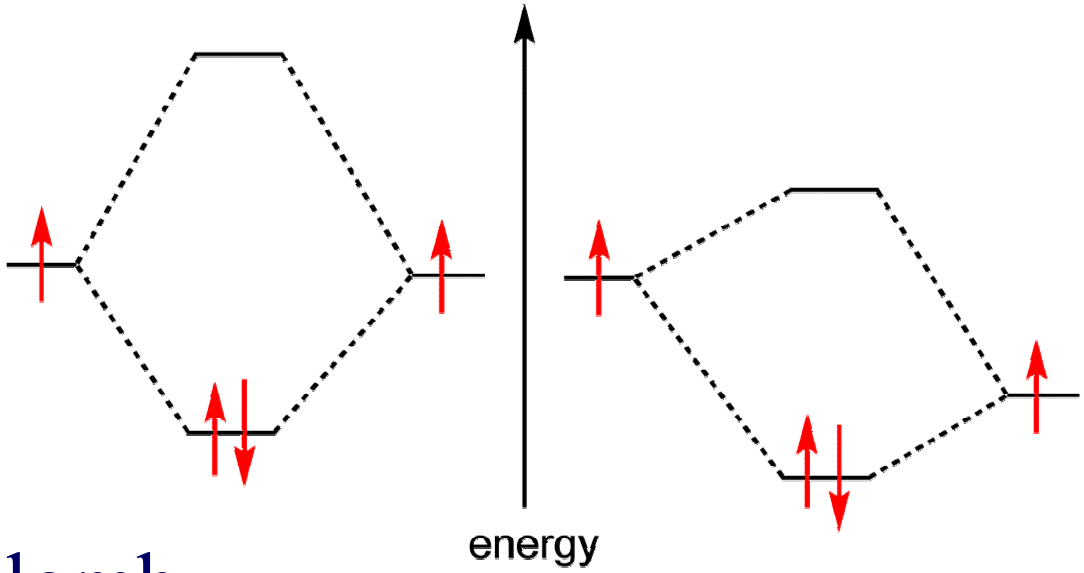
(a vonzó és taszító kölcs.hatások eredetét nem lehet klasszikus magyarázatokkal megadni)

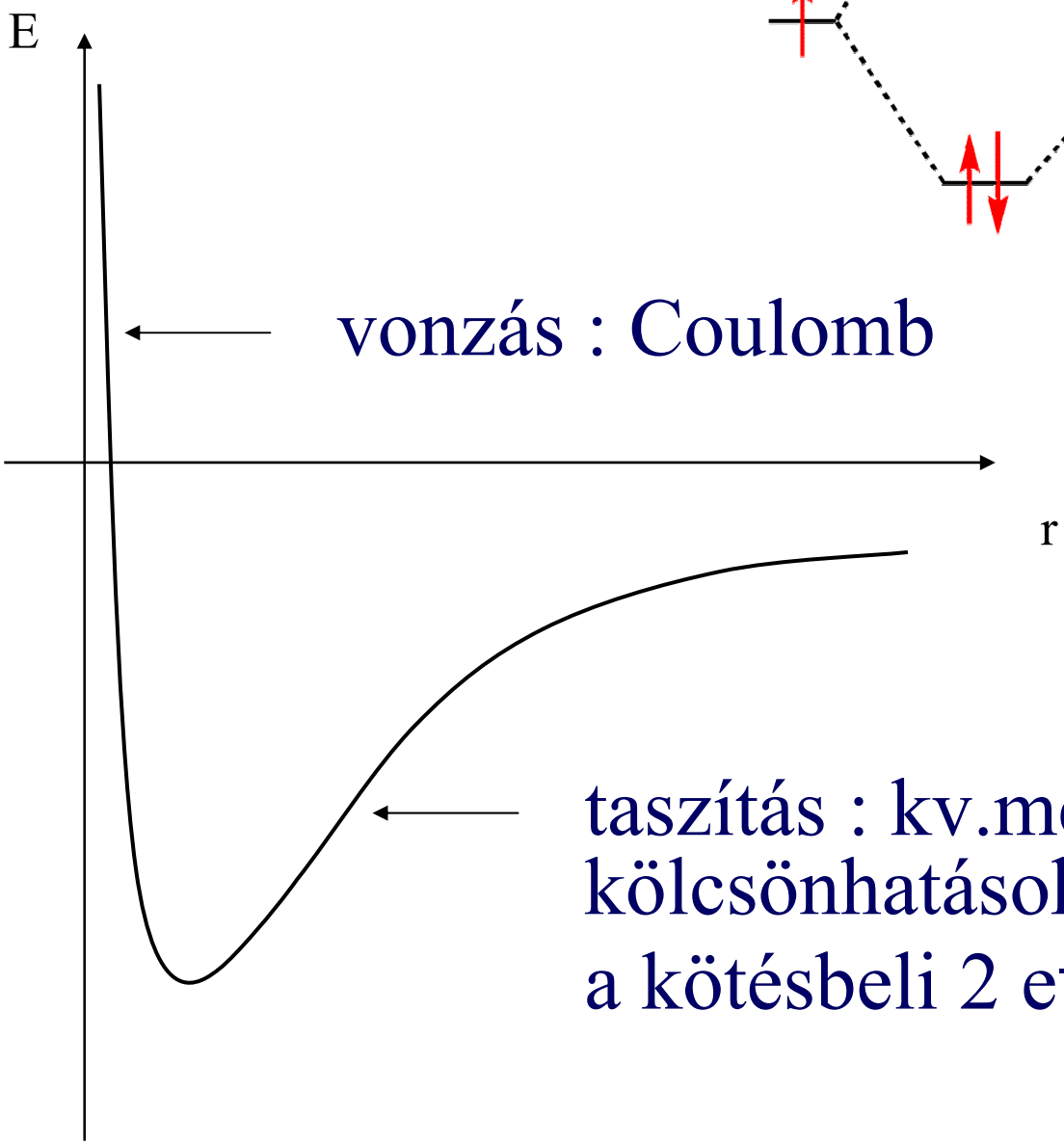
a két elektron a két proton között tartózkodik legtöbbet → erős kölcs.hatás lesz:

a H_2 a legstabilabb

2atomos molek.:E_k = 13,2 eV

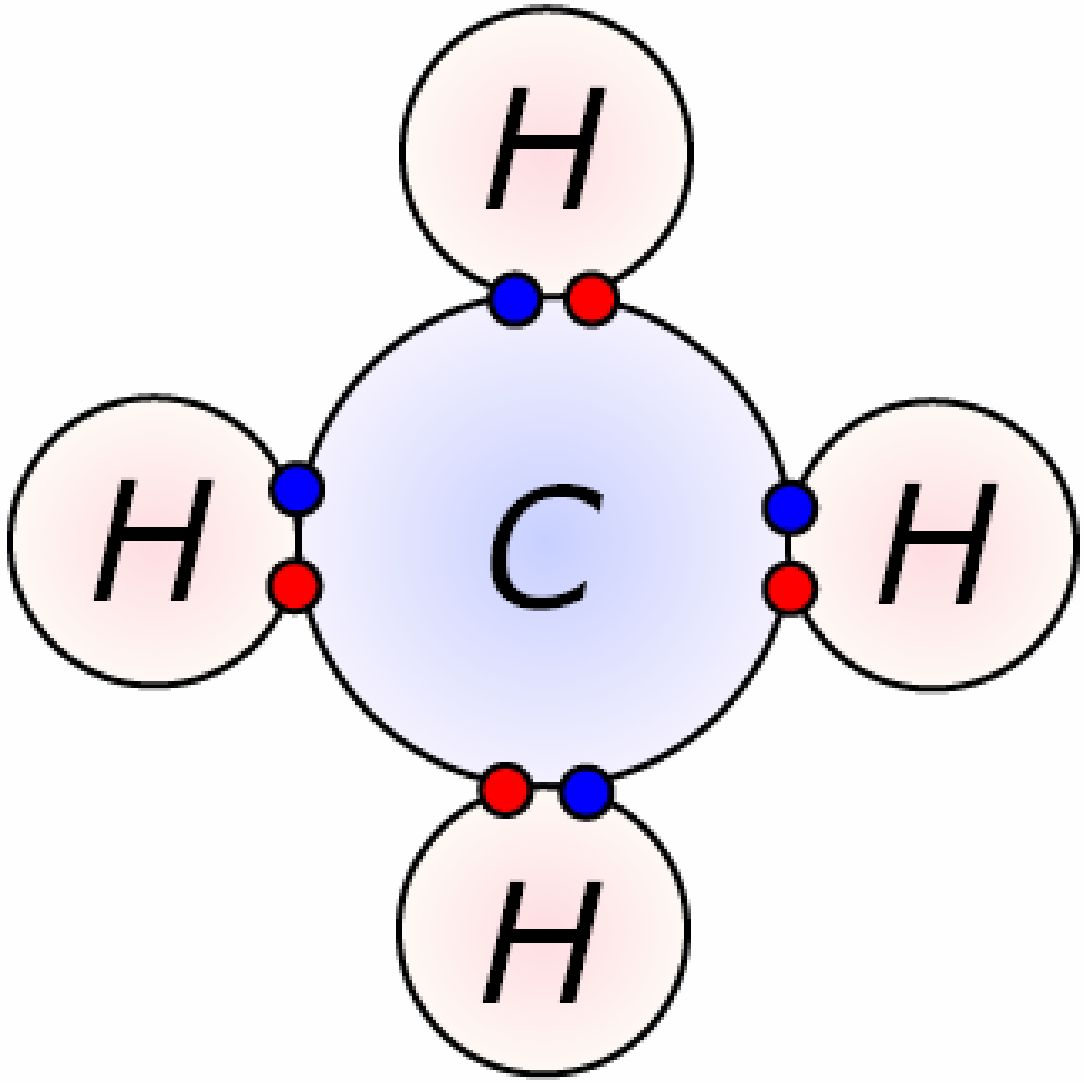
gyémánt





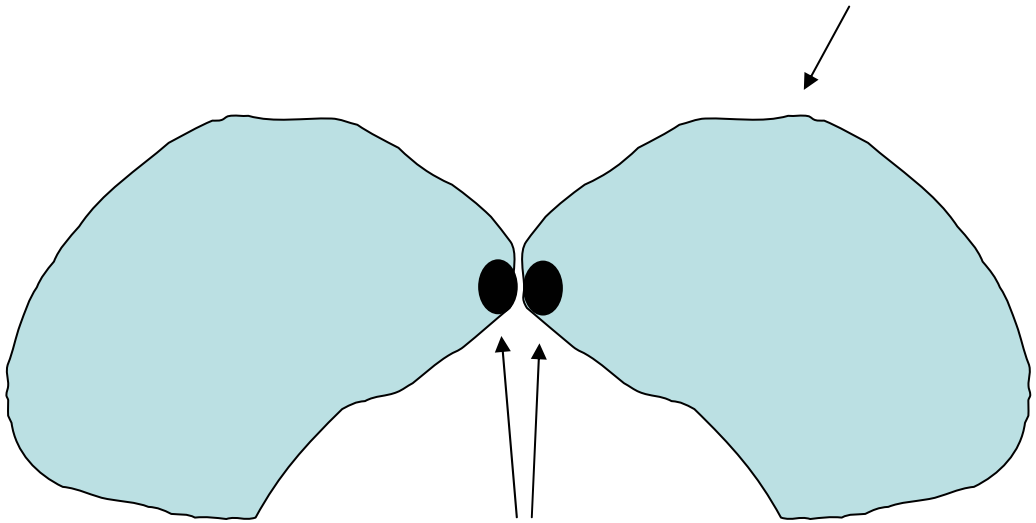
vonzás : Coulomb

taszítás : kv.mech.-i
kölcsönhatások miatt
a kötésbeli 2 e^- spinjei ↑↓


H
H
C
H
H
Electron from hydrogen
Electron from carbon

hirdogén híd :

óriásmolekula

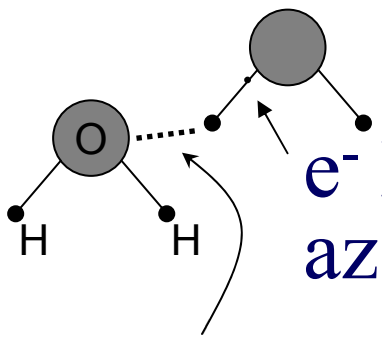


F^- - ion

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

pl.:

víz $\xrightarrow{\text{fagyás}}$ jég

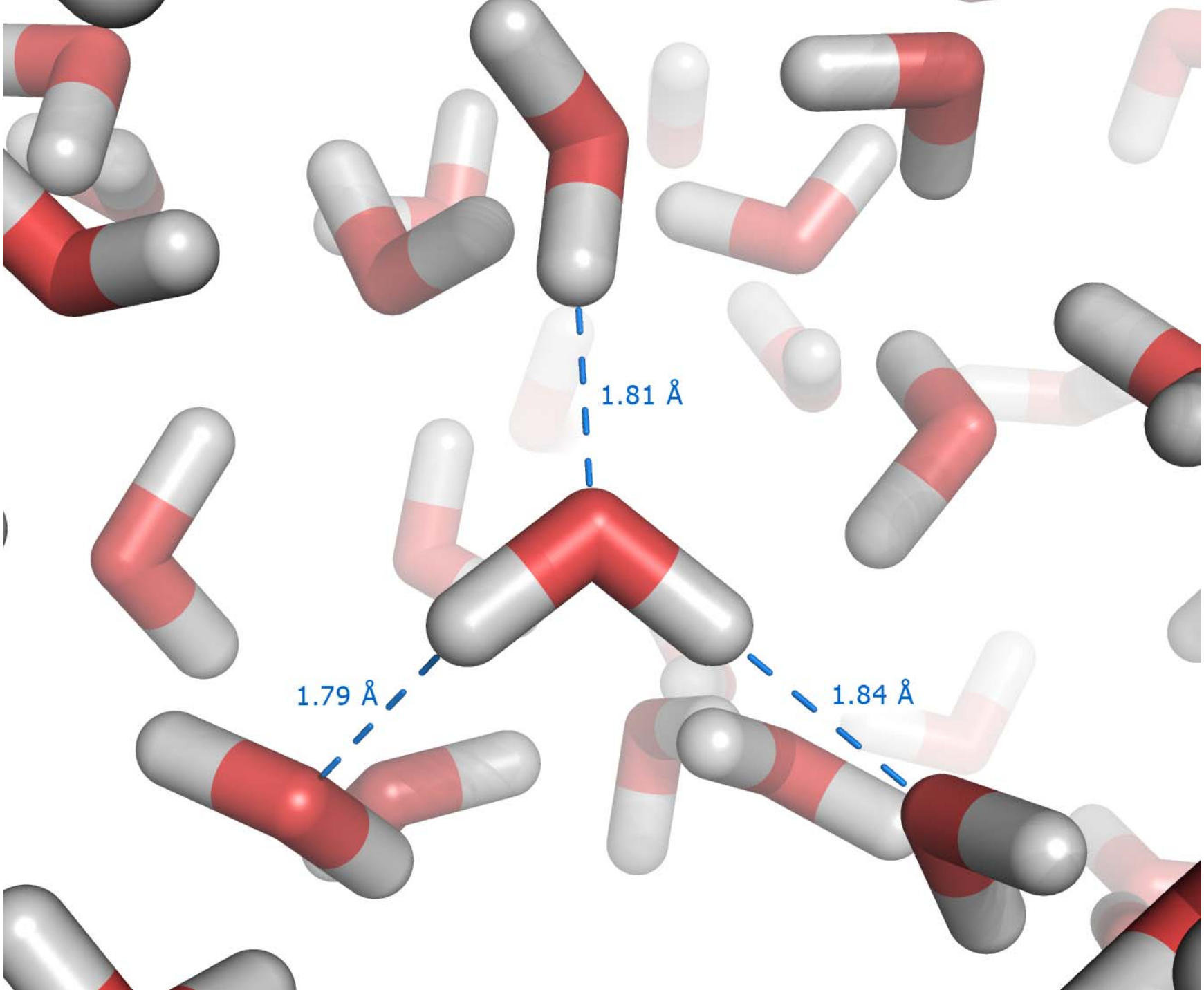


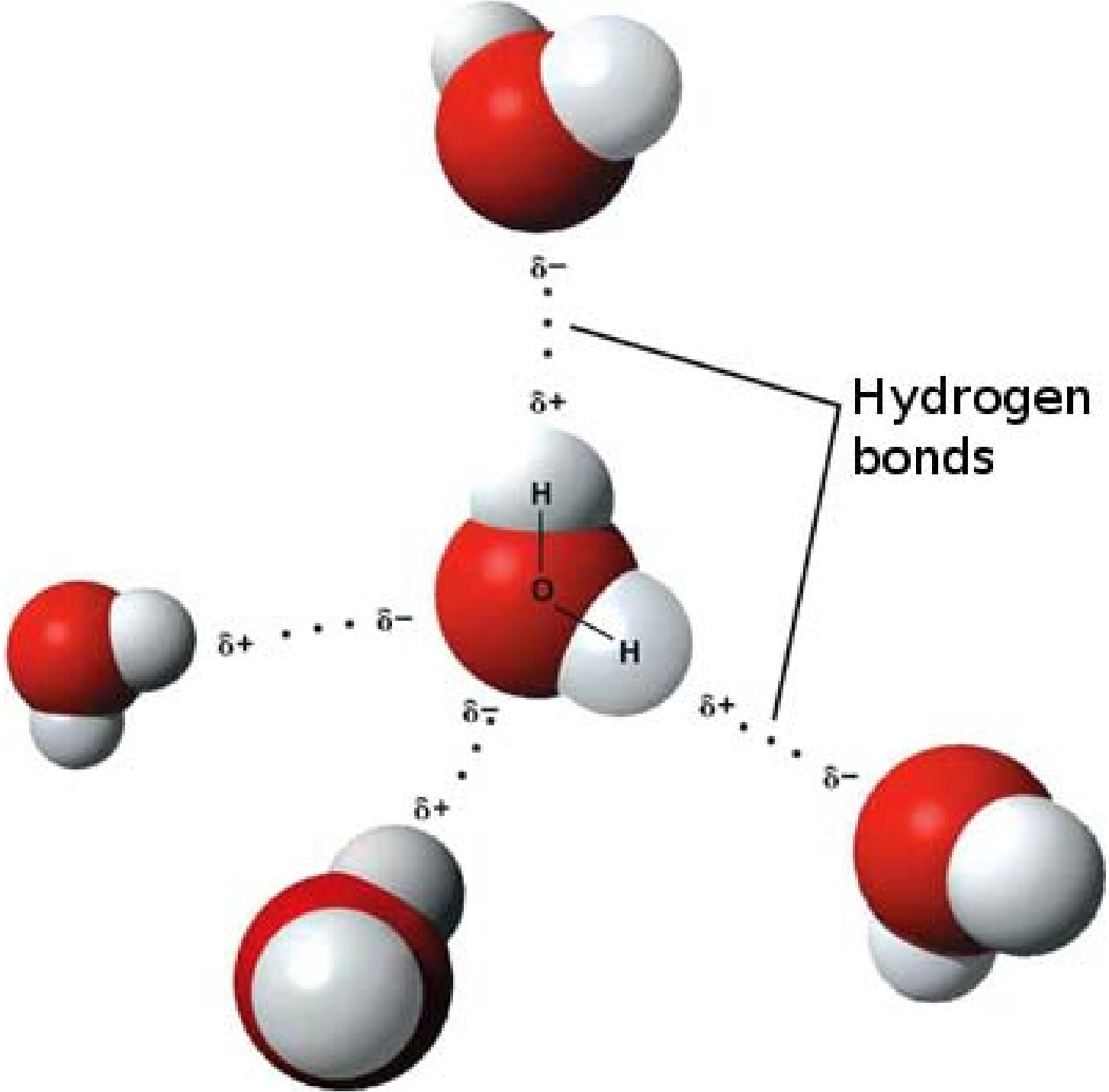
e^- közelebb van az O-hez

H-híd

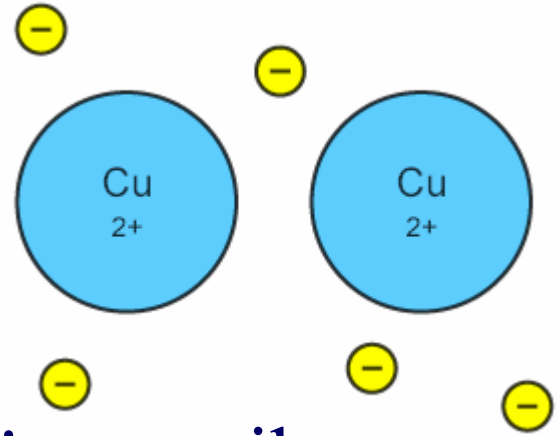
ionos kötéshez hasonlít

gyenge kötés ($E_k \approx 0.1$ eV)


1.81 Å
1.79 Å
1.84 Å


δ−
δ+
Hydrogen
bonds
H
O
H
δ+
δ−
δ−
δ+
δ+
δ−

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 → valahol közte → ???

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.)

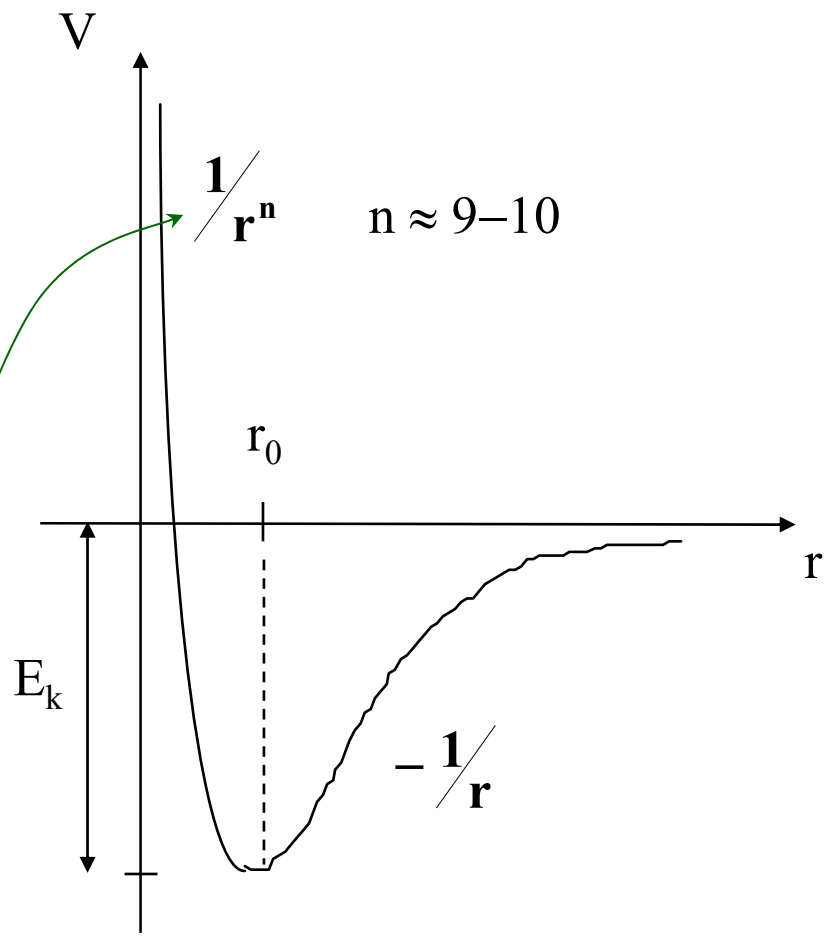
pl. : $Na^+ + C\ell^-$ → molekula (ionos kötés)

sok $Na^+ + C\ell^-$ ion → ezeket a lehető legsűrűbben akarjuk elhelyezni

ehhez szabályok :

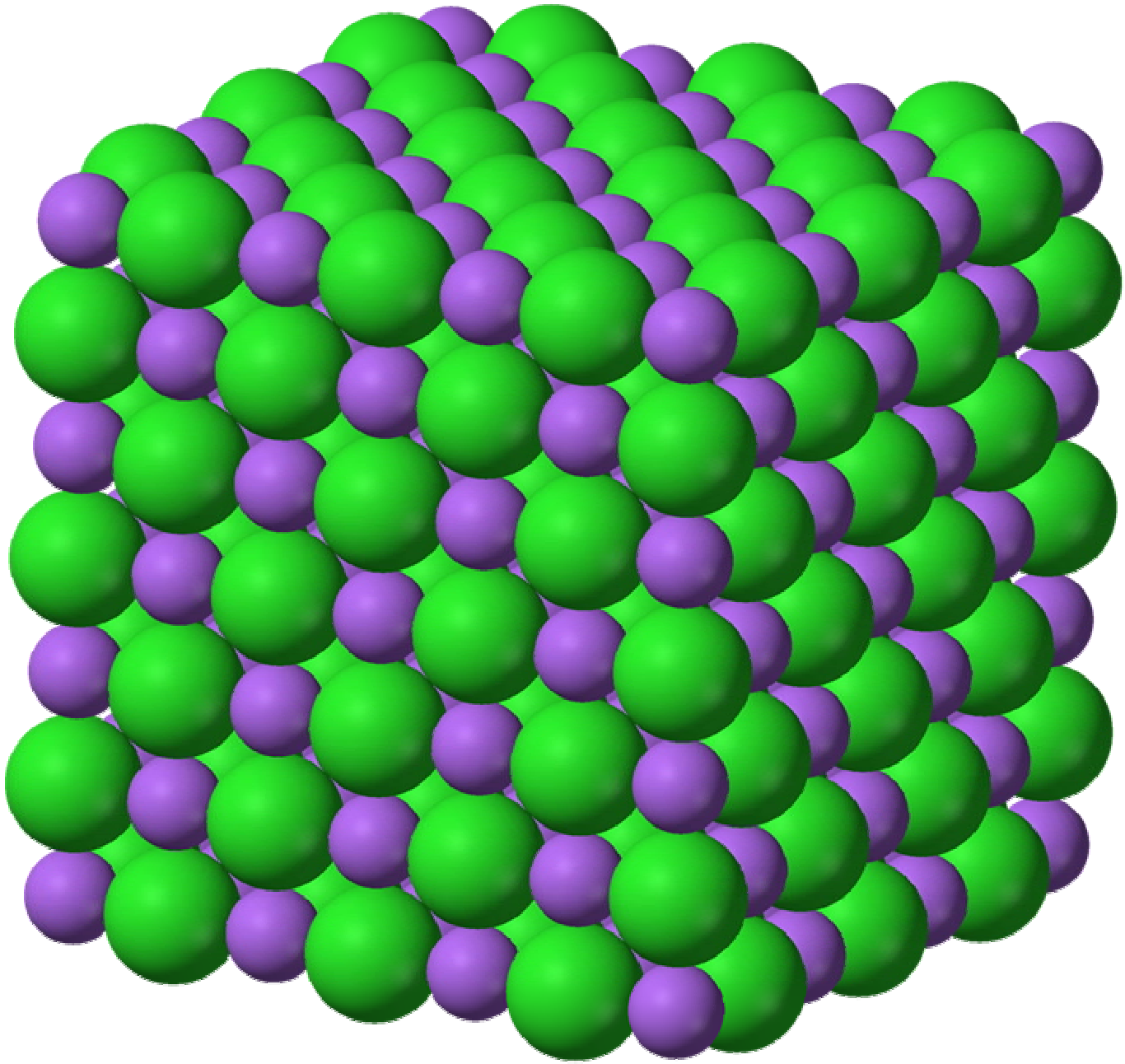
- a + ionokat – ionok vegyék körül, a lehető legtöbb
- ne deformálódjanak nagyon az iontörzsek

a + ionok körüli – ionok minél közelebb akarnak kerülni, de geometriai kényszer : csak néhány fér oda
(több is férne, ha erősen deformálódhatnának, de ekkor az E nagyon meredeken nőne !)



tehát : + - + - + - + - + - + - + … elrendeződés lesz

NaCl:



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

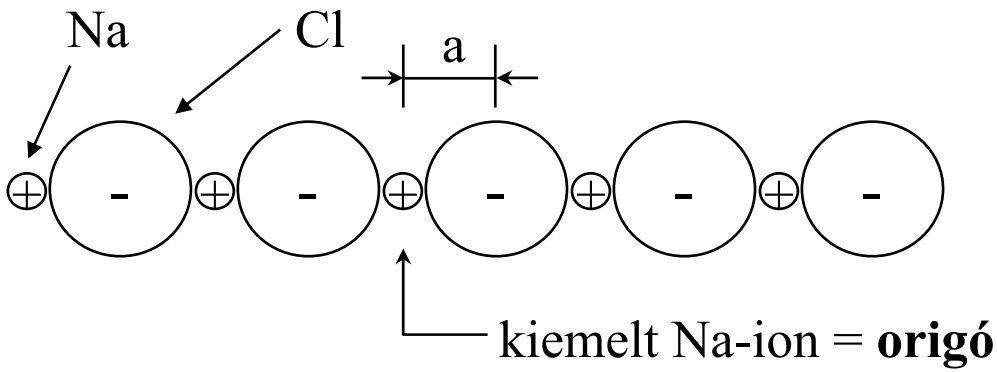
amorf anyagok legtöbbje kovalens (pl. üveg)

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

$$V = \frac{B}{r^n} \pm \frac{A}{r}$$ (A ~ $Q_1 \cdot Q_2$, Coulomb)

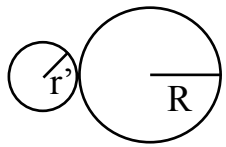
előjel attól függ, h. hanyadik szomszéd

térben is hasonló, csak bonyolultabb lenne

mekkora egy ilyen krist.-ban az egy ionra jutó E_k ? :

$(U' = ?)$

egyetlen molek.-ban :

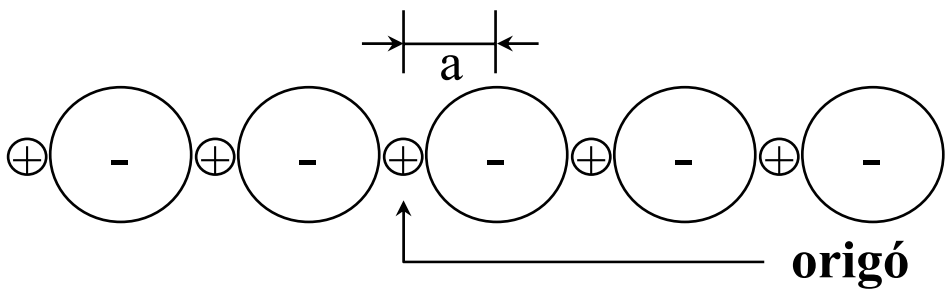


$$V = \frac{B}{(r'+R)^n} - \frac{A}{r'+R} = \frac{B}{r_0^{\,n}} - \frac{A}{r_0}$$

ahol $r_0 < r'+R$

(kicsit kisebb, r0 = egyensúlyi táv.)

a láncban : $a \approx r_0$



törzstaszítás

első szomszédoktól származó vonzás

második szomszédoktól származó taszítás

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

első szomszéd

2. szomszéd

két szomszédja van a kiszemelt Na-ionnak jobbra-balra

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

átrendezve :

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

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

a taszító kölcsönhatás kitevője, n ≈10,
→ ezek a tagok elhanyagolhatók

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

a kristályban az egy Na-ra jutó
és a külön molekulában levő
Na-ra jutó E_k-k kül.-e

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots \right]$$

nemlineáris láncban nem 2 a szorzó

kísérletek szerint B ≈ A (azonos nagyságrendűek)

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

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

de α = ? (matek.-ból megválaszolható) :

$\forall\ x \in [½,2]$ esetén a $(-1)^{n+1} \cdot \frac{(x-1)^n}{n}$ sorozat tagjaiból képezett végtelen sor konvergens, és határértéke $\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \cdot \frac{(x-1)^n}{n} = \ln x$

$x = 2$

$$\alpha = 2 \cdot \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots\right] = 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n} = 2 \cdot \ln 2$$

$$\alpha = 2\left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots\right] \approx 2 \cdot \ln 2 \approx 1.386$$ ← **Madelung-állandó**

egyetlen molek.-ra $\alpha = 1$ lenne

↳ a krist.-ban egy ionra nagyobb kötési E jut, mint a molekulában

Madelung kiszámolta 2D és tf.-i krist.-ra is:

$$\alpha_{2D,NaCl} = 4 \cdot \left[\frac{1}{1} - \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{2}{\sqrt{5}} - \frac{1}{\sqrt{8}} + \ldots \right]$$

$$\alpha_{NaCl(FCC)} = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \ldots = 1.747558 \text{ és } \alpha_{CsCl(BCC)} = 1.762670$$

tehát 3D kristályokra $\alpha_{tf} \approx 1.75$, 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 $E_k \cdot 12 \cdot \alpha$

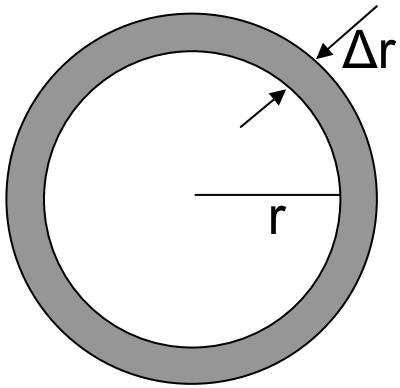
rend- rendezetlenség :

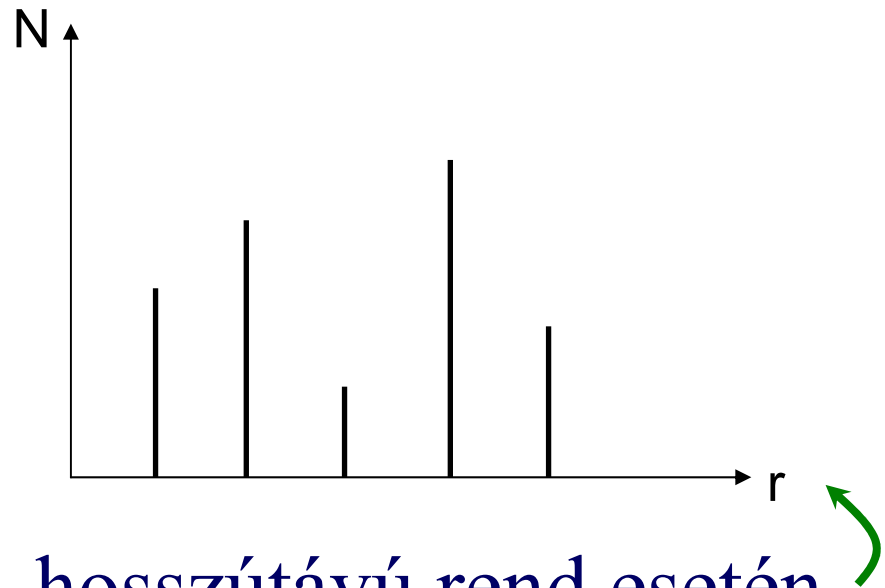
krist.-ban szabályos rend
térbeli szabályosság abban az értelemben, h minden atomnak ugyanaz a környezete
ilyenkor bizonyos eltolások után önmagát kapjuk (pl. egy négyzetrácsos papír)
periodikus struktúra : cellákat ∞ sokszor egymás után rakunk → egyetlen cella elég (vagy tökéletesen rendezetlen = amorf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

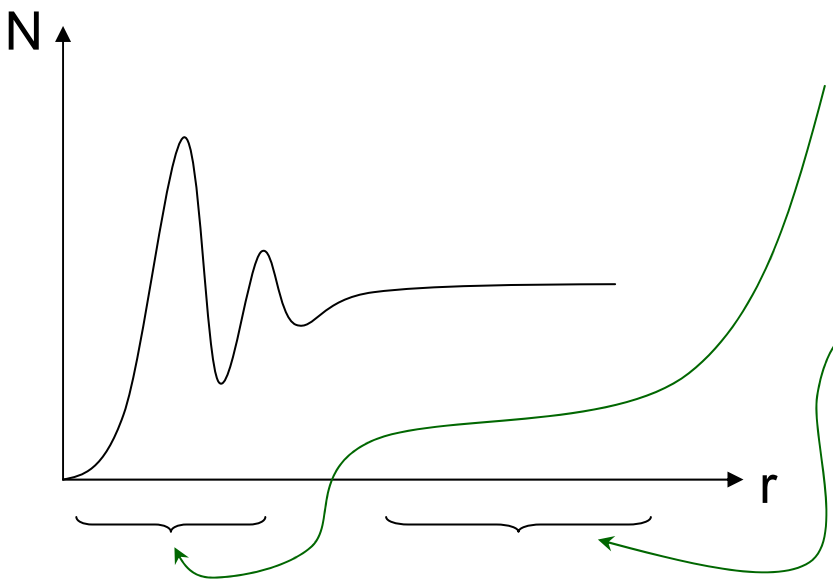
egy átlátszó, vékony (kis Δr sugarú) gyűrűt téve egy síkbeli kristályra :





hosszútávú rend esetén

amorf esetben viszont :



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)
kémiai (pl. piros-kék… NaCℓ)
mágneses

pl. : AℓZn 50-50%, a Zn és Aℓ atomok teljesen rendezetlenül helyezkenek el, de kémiailag teljesen rendezett

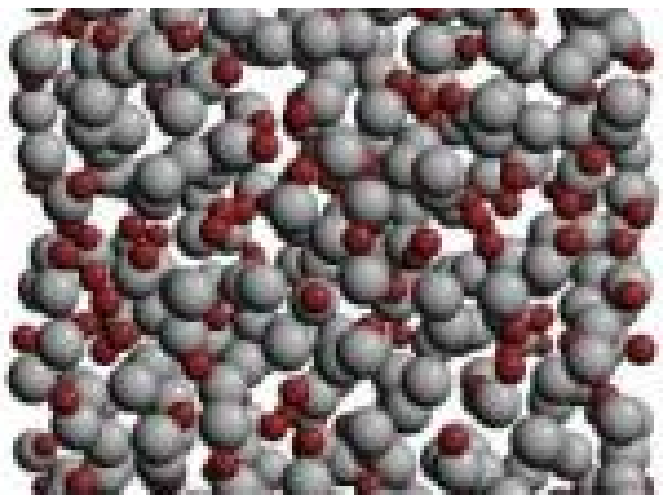
pl. : CuZn 50-50% (v. AuAg), hőm.-től függően kém.-i rendezett – rendezetlen
(T_c alatt) (T_c fölött)
de mindkét esetben tökéletes topológiai rend van : atomok szabályosan, egyforma táv.-ra vannak egymástól (csak a Cu és Zn atomok vannak össze-vissza)

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

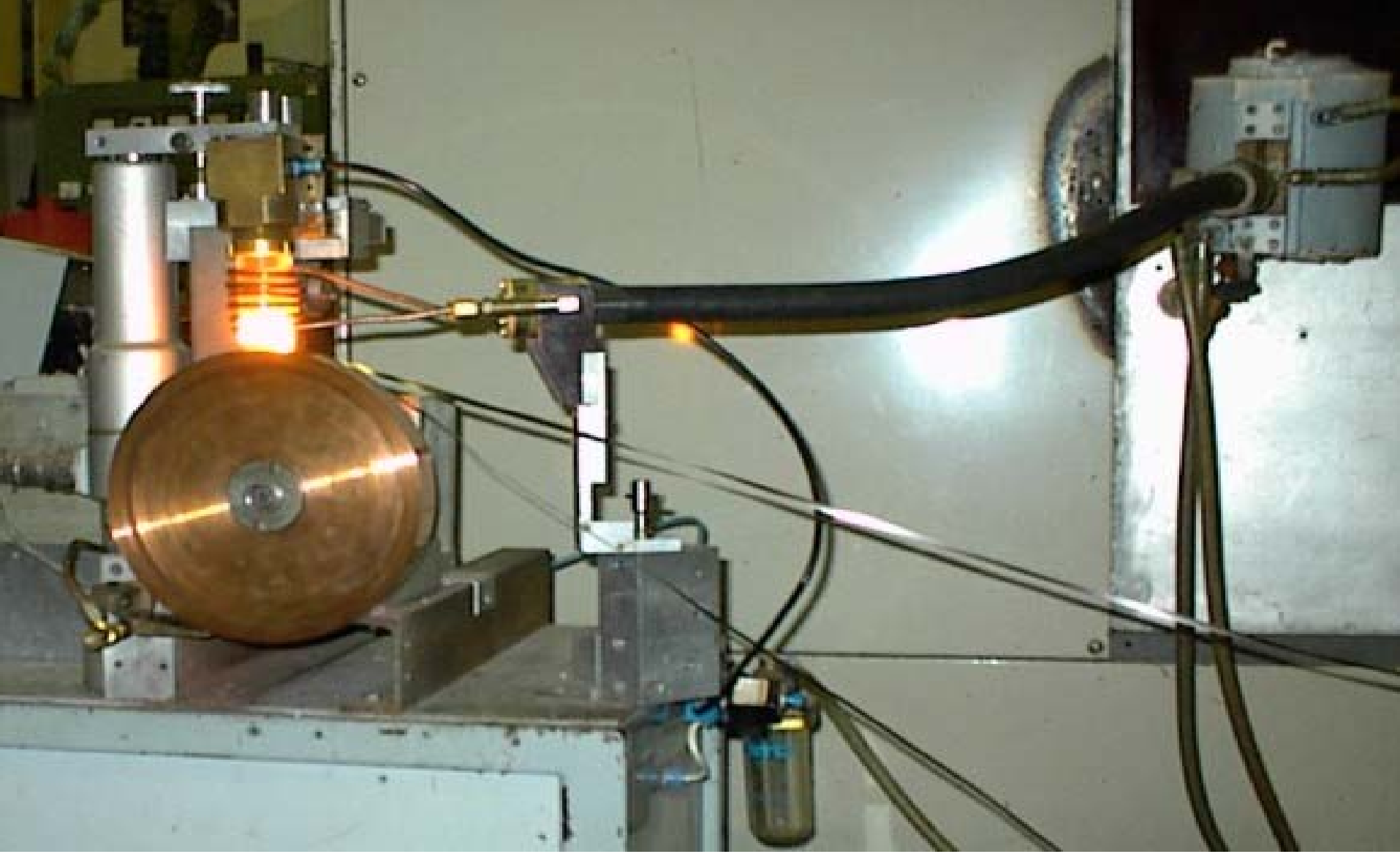
A fémüveg: olyan fémötvözet, mely rendezetlen szerkezettel rendelkezik. Míg a fématomok normál esetben sorrendbe vagy kristályokba rendezik magukat, a fémüveg atomjai rendezetlenül helyezkednek el, úgy, mint a folyadékban vagy az üvegben.



A kristályos fémötvözetekben az atomok a szemcséknek nevezett tartományokban helyezkednek el, és a szemcse-határok képezik a gyengébb pontokat. A fémüvegek ugyanakkor nem rendelkeznek ilyen határfelületekkel, így sokkal erősebbek; az amorf fém kopásállósága is sokkal jobb (pl. magnófej)

fémüveg gyártása : foly. N_2-el hűtött forgó Cu-hengerre rácsapatják az olvadékot → a fém eredetileg ≈1000 °C-os hőmérséklete ≈1/100-1/1000s alatt szobahőmérsékletre csökken → 10^4K/s hűtűsi seb. elérhető. Tiszta fémekre ≈ 10^5K/s kellene, de bizonyos ötvözetre (eutektikus) ≈ 10^3K/s is elég (de biz. többkomponensű ötvözetekre már normál hűtési seb-nél is kapható amorf, makroszkópikus méretben)

így csak igen vékony szalagokat lehet gyártani: végtermékként a tárcsáról percenként nagyjából 2000 méter, üveges állapotú fémből álló szalagot kapnak



Kísérleti gyorshűtő berendezés. A kristályos fém ötvözetet egy kvarcüveg csőben indukciós fűtéssel megolvasztják, majd felülről nyomást alkalmazva fúvókán át a gyorsan forgó vörösréz hengerre spriccelik → a szalag legördülési sebessége ≈ 30 m/s

a fémüveg előnyei:
- nincsenek kis kristályszemcsék, amelyek közötti határfelületeken a törések elkezdődhetnek,
- kisebb repedések és bemaródások nem gyengítik észrevehetően,
- rugalmas kötésszerkezet miatt törés nélkül hajlíthatók,
- a korrozív hatású anyagok csak nehezen támadják meg őket,
- annyira könnyű mágnesezni, hogy még a Föld gyenge mágneses mezeje is képes erre,
- nagy szakítószilárdság

hátrányai:
- csak egy-két fizikai formában, például szalagként, vezetékként vagy porként lehet előállítani,
- körülményes az előállítása,

felhasználási területei:
- számítógépiparban (gyorsan mágnesezhető fémek az információtárolásnál),
- transzformátorokban (a vasmagot másodpercenként 50-szer átmágnesezik → vasveszteség),
- protézisekben vagy pacemaker-ekben,
- nagy kopásállóságot igénylő alkalmazásokban (pl. magnófej)

A fémüvegek vastagítására tett kísérletek:

- 1977-ben a világon elsőként képesek voltak a lökéshullámos sajtolásos eljárással üveges állapotú fém porát egy tömbbé alakítani. A robbanás mindössze a másodperc néhány milliomod részéig tartott, ami nem volt elég a por felmelegítéséhez és megolvasztásához. Így aztán a szilárd anyag nem alakult át kristályos módosulattá, hanem üveges állapotú maradt.

- nagy fématomokat - pl. lantán - adnak hozzá az ötvözethez → drámaian csökkentheti a kristályosodás folyamatát. A nagy atomok ugyanis zavarják a kristályképződést, ezzel lehetővé teszik, hogy az ötvözeteket üveggé lehessen fagyasztani.
  cirkónium, titánium, réz és **nikkel** "nagy" atomok, valamint berillium "kis" atomok ötvözésével létrehoztak egy fémüveget ami rugalmasabb, mint az acél, és 400 fokon már alakítható. De az üveghez hasonlóan hihetetlenül törékeny volt.

Az elmúlt évek során sikerült előállítani **platina, réz, nikkel és foszfor** üveges elegyét, mely nem törik. Amikor erőt alkalmaztak, számos nyírósáv alakult ki, ám mindegyik apró és vékony maradt. Az új üveg majdnem 60 százalékban platinából áll → igen drága a tömeges gyártáshoz.

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

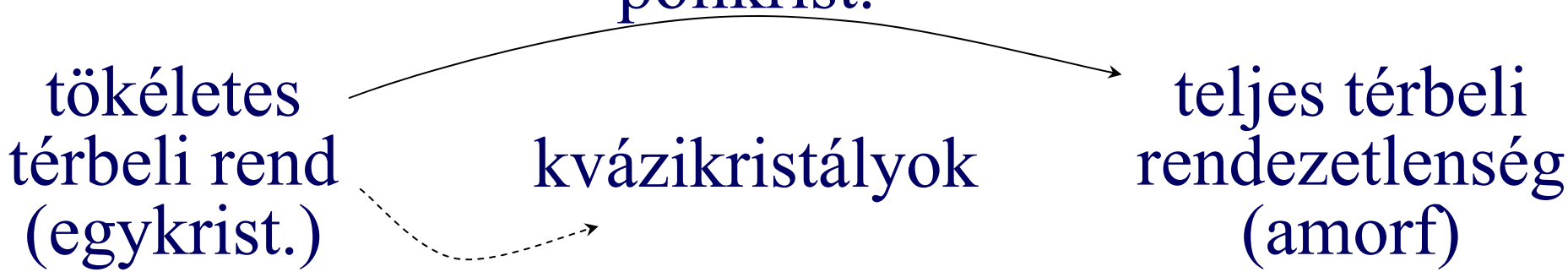
rend és rendezetlenség között :

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 μm – 1-2 cm),
hengerelt lemez (0,1 μm)
mágn. anyagok is : sok kis domén
v. 1 nagy domén (ez az igazi erős mágnes)

technikai anyagok ált. polikrist.



ha egyre kisebb darabokra vágjuk fel (jobbra megyünk)

ha egyre kisebb darabokra vágjuk fel (jobbra megyünk előbbi ábrán) hogyan vált. a kül. fiz.-i tul.-k:

pl. a doménméret csökken → ??? } elmúlt ~15 év
szemcseméret csökken → ??? } kutatások

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

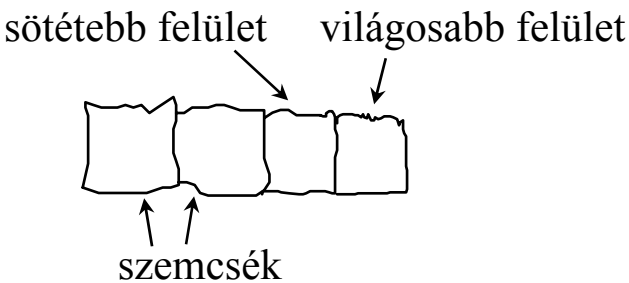
kvázikristályok :
szabályos, de nem periodikus rend (Penrose, Penrose-csempézés)
1980-as évek közepénsikerült is csinálni, röntgennel vették észre

ld. Kittel: Szilárdtestfizika

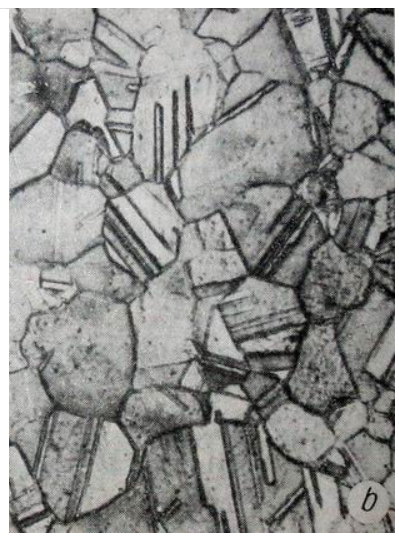
atomok közti táv. ≈Å

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)

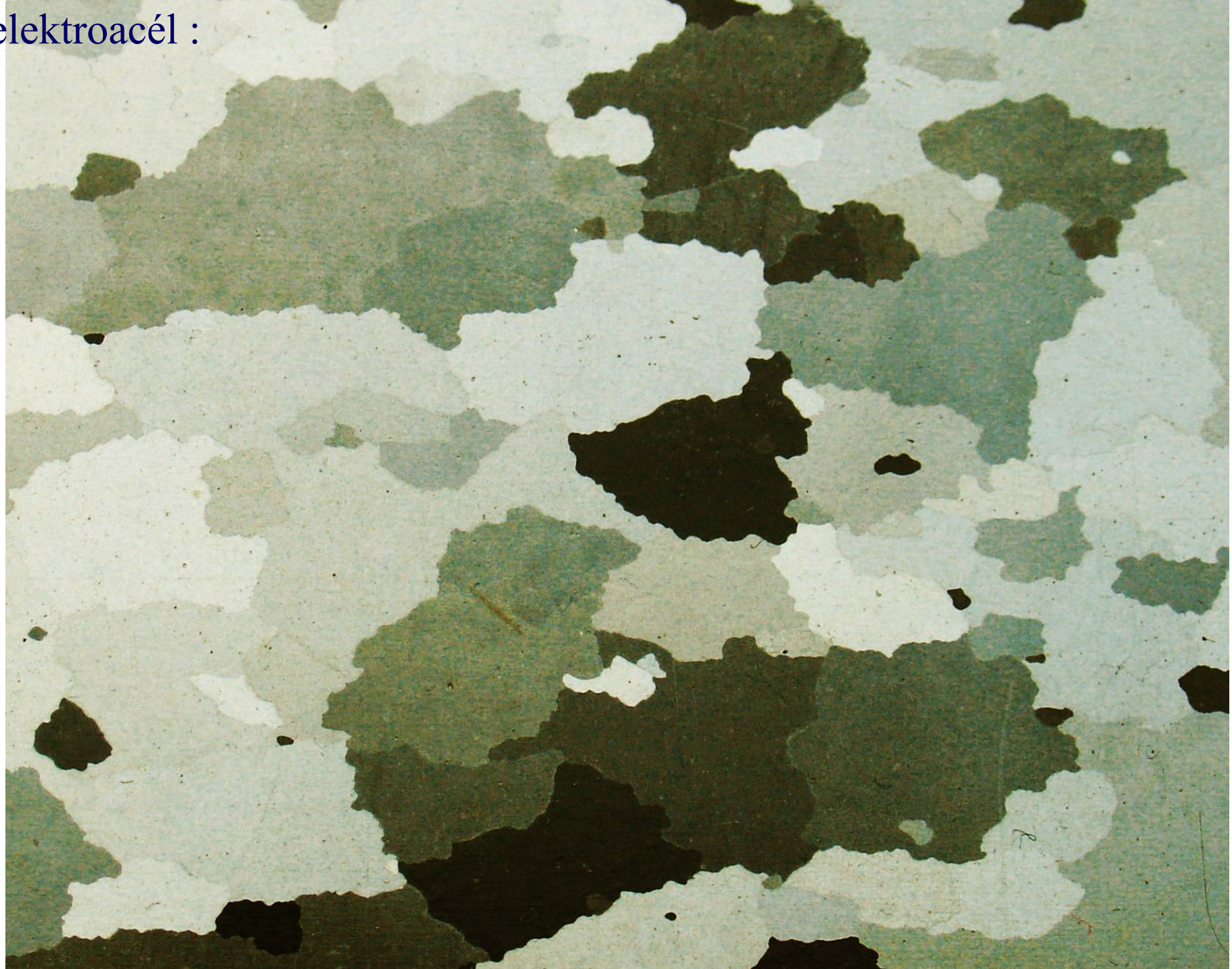


18% Cr, 8% Ni, kevés C, acél

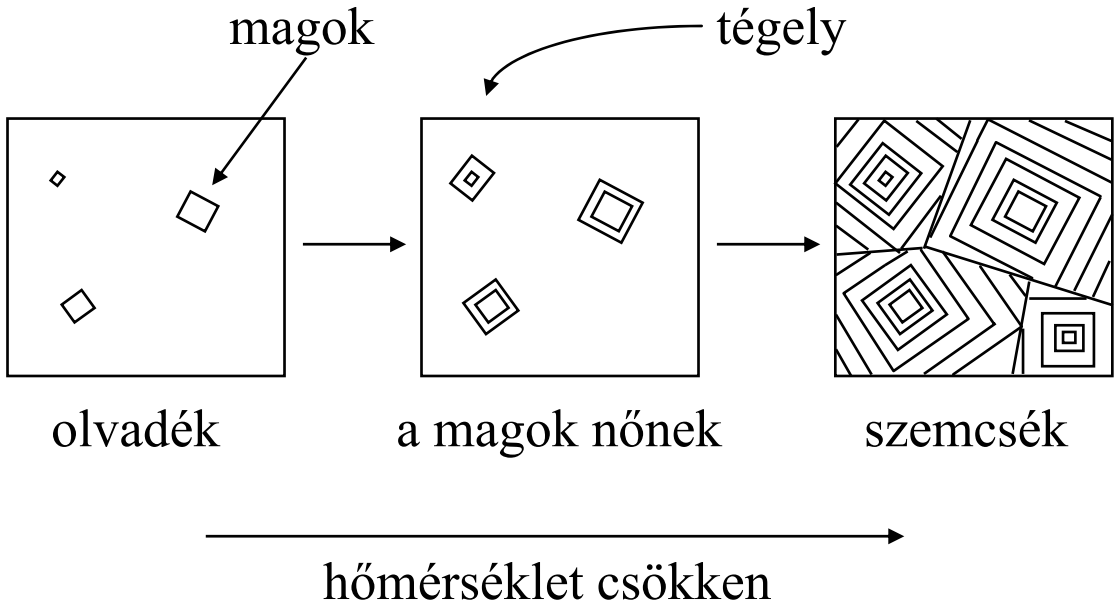


63% Cu, 37% Zn

elektroacél :



kialakulása :



a polikrist. szerk. nemegyensúlyi → 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 = 1cm → 1mm → 0,1μm → atomi átmérő

elvi határ, amorf szerk. lenne ⟶

hogy változnak közben a fizikai tul.-k

⤵

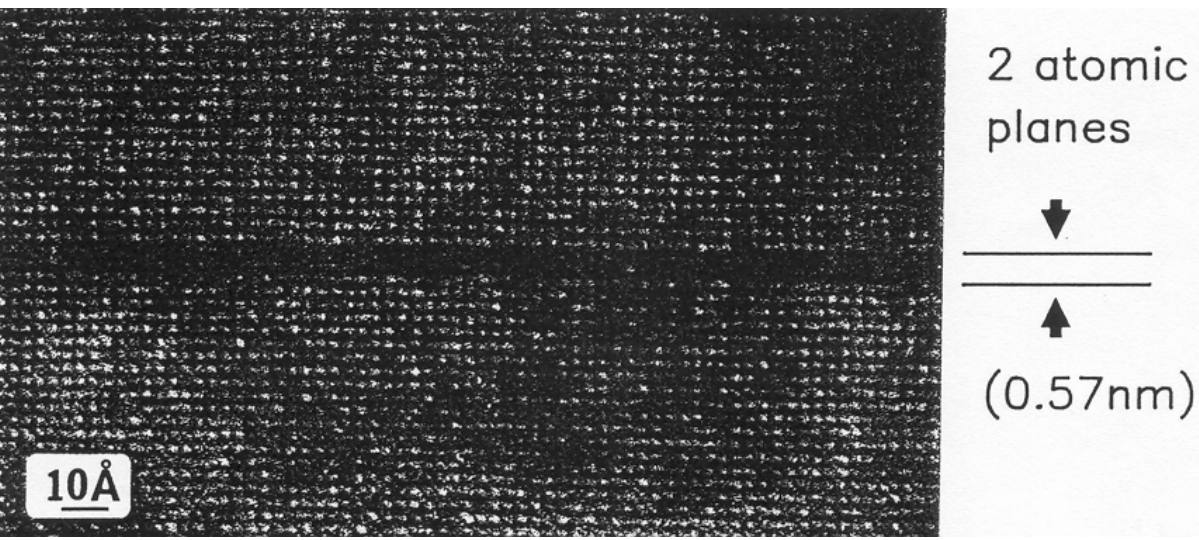
anyagtudomány és -technológia

a cm-es tartománytól lefele haladva (kb. 100 nm-ig) a szemcseméretttel a krit. nyírófeszültség (és ált. a mech.-i tul.-k) javul

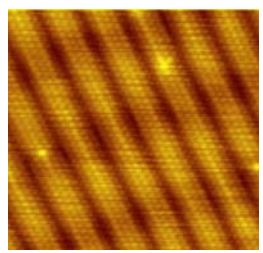
mi van még kisebb szemcsék esetén ? :

meddig lehet csökkenteni a szemcseméretet ?

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



100 nm-ről még lehet csökkenteni a szemcseméretet (d)

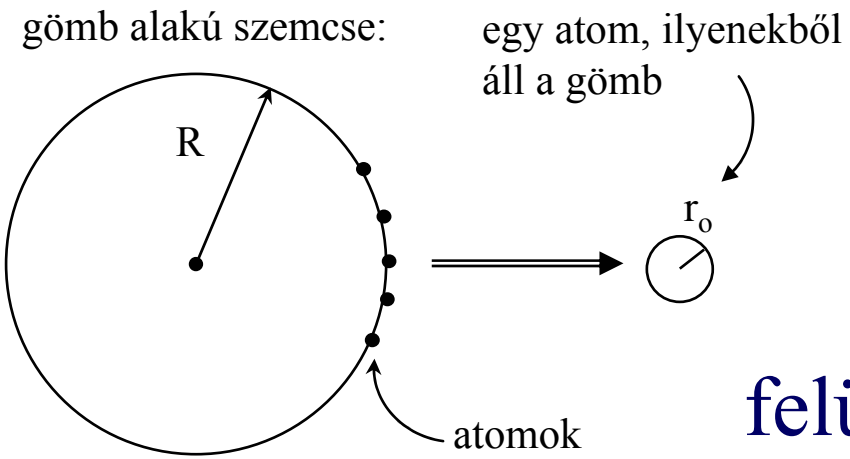


Au 100

ha d > 100 nm → egy-egy krisztallit még „elég nagy”

→ sok atom a tf.-ban, kevés a felületén (~ %) →

→ 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)



összes atomok száma a szemcsében :

$$N = \frac{\frac{4}{3}R^3\pi}{\frac{4}{3}r_o^3\pi} \qquad \left(= \frac{\text{gömb térfogata}}{\text{egy atom térfogata}}\right)$$

felületi atomok száma :

$$N_f = \frac{4R^2\pi}{4r_o^2\pi}$$

itt a nevezőben csak a felét kellene venni, mert a felületen levő atomok felületeinek csak a külső fele kell, de nagyságrendi becsléshez így is megfelelő

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

$$\frac{N_f}{N} = C \cdot R^{-1} = C' \cdot N^{-\frac{1}{3}}$$

$C \approx$ const. $\approx r_0$

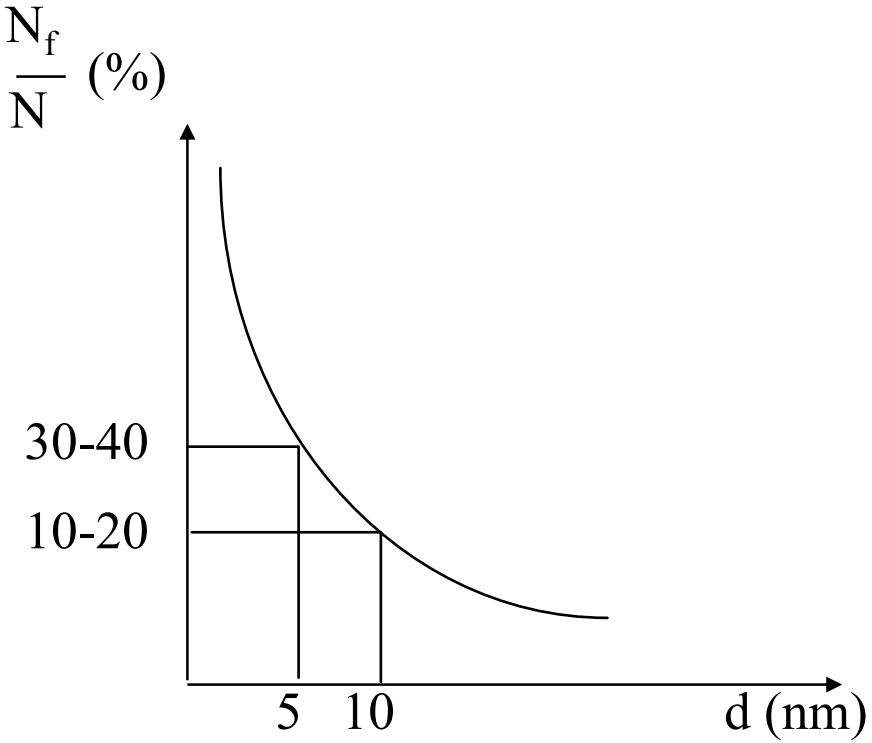
$C' \approx 1$ ($R \approx N^{1/3}$)

ha (reális anyagban) $N = 6 \cdot 10^{23}$ 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), $r_0 \approx 0{,}2\text{-}0{,}5$ 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 O_2 marad a térben)

levegőre kivéve tovább oxidál

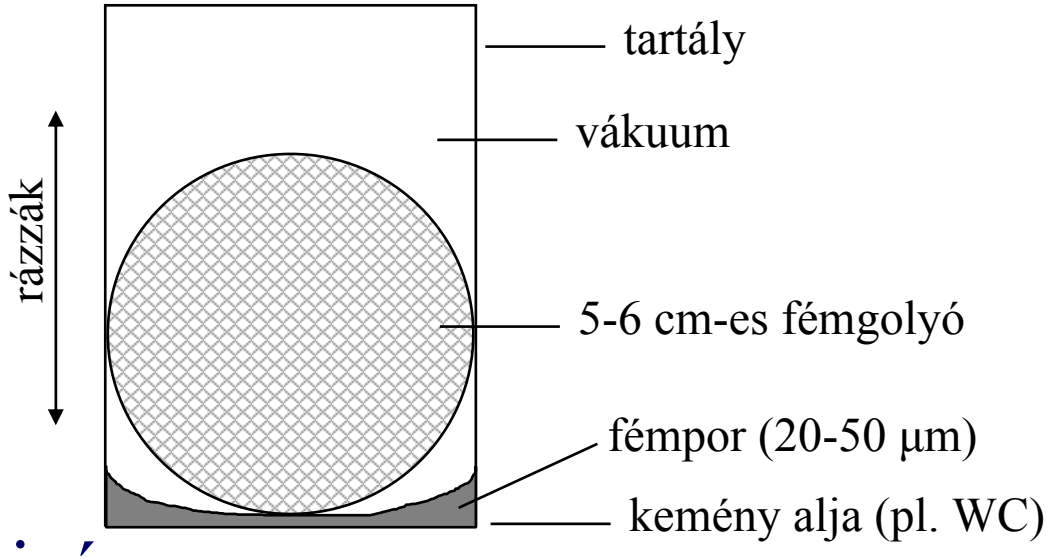
(kiderült, h. ezek jogosak)

más technológiák :

erős mech.-i deformáció (probl.: felkeményedik)

deformáció golyósmalommal

golyósmalom :

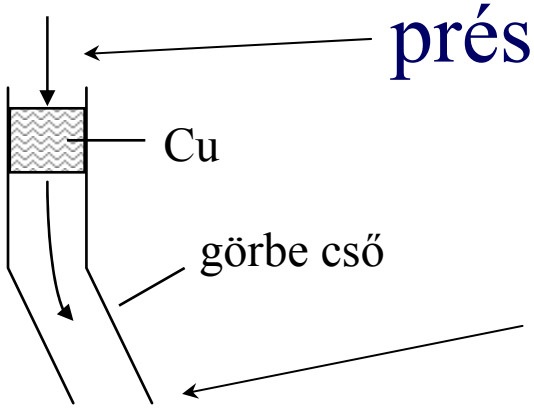


tiszta fémeket is lehet
nincs oxidáció
nem lesz porózus
de : kevés anyagmennyiség

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

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

ötvözeteket egészen amorf szerk.-ig lehet deformálni



préselés több 100 tonnával, több ciklusban

itt nanokrist. Cu jön ki

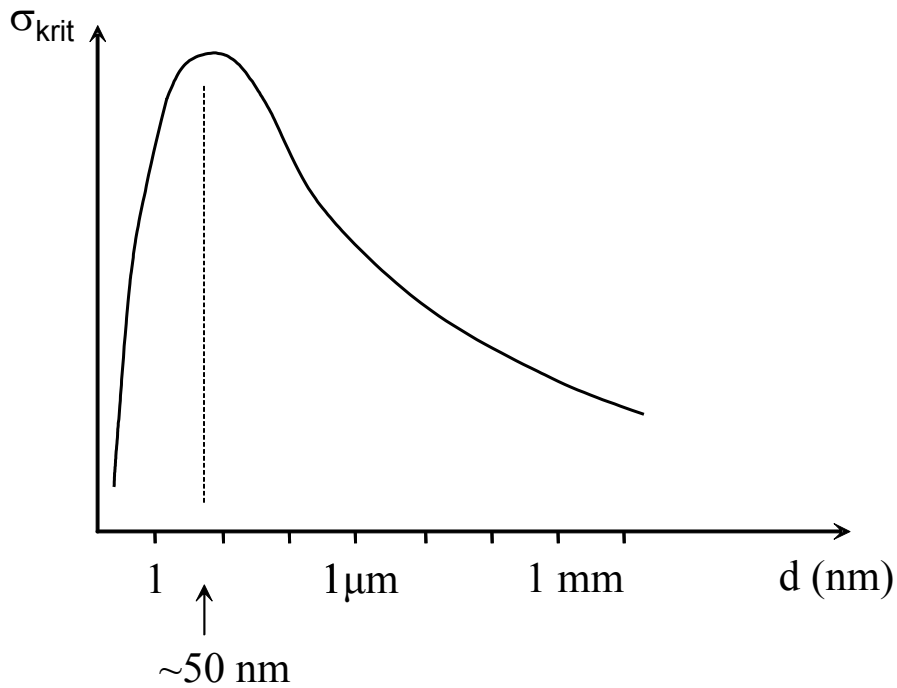
egyéb deformációs lehetőségek :

hengerlés, csavarás, préselés, kalapálás

fontos új tulajdonságok:

- mágnesség
- mechanikai
- katalízisben is haszn.
- naptejben nanoméretű TiO_2 szemcsék (jó UV-visszaverő képesség)

pl. : krit. nyírófeszültség:
(ami fölött az anyag maradó alakvált.-t szenved)

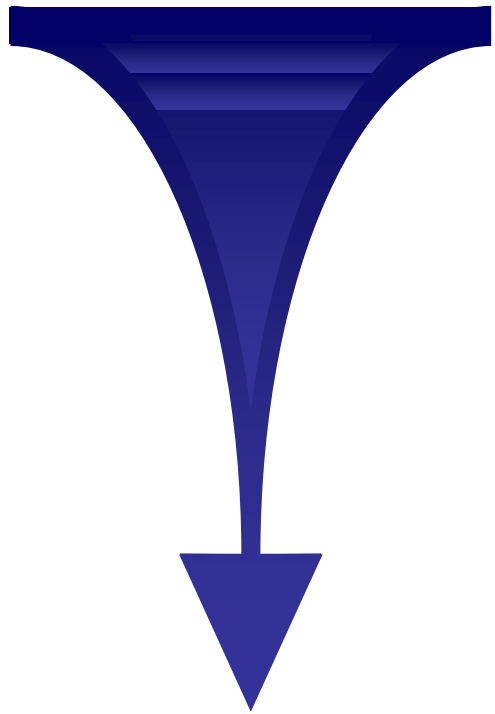


pl. kerámia motorok

ezt a részt kiegészíteni

mágneses tul.-k :

befejezni …



KRISTÁLYTIPUSOK, a DIFFRAKCIÓ ALAPJAI

szilárdtest = ?

atomi skálán rendezett (kristályos) (szabályos atomi elrendeződés) ⟷ atomi skálán rendezetlen (amorf)

természetben is előfordul,

pl. NaCℓ ⟶

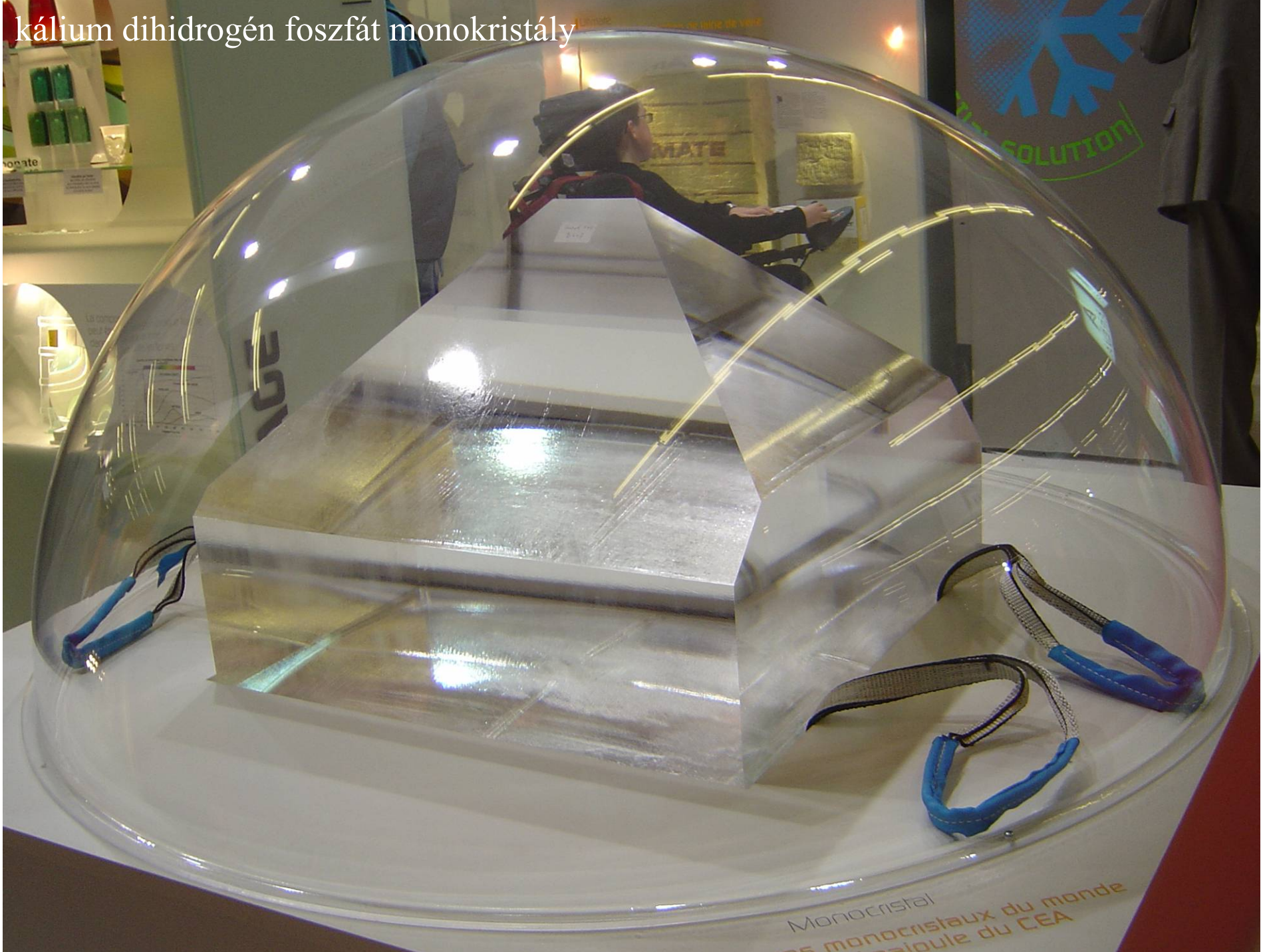
gyémánt

apatit

NaCl

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

kálium dihidrogén foszfát monokristály



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**

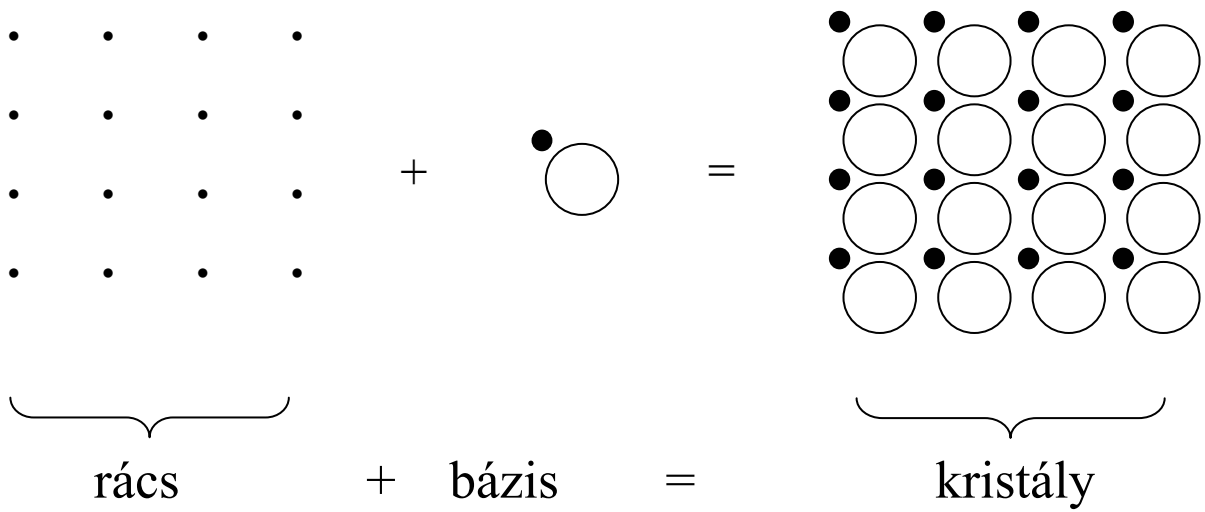
kristály = cellák végtelen ismétlődése

krisztallográfia = krist.-k szerk.-nek tanulmányozása
geológia és fizika határterülete
alakzatok (építőkövek) tárgyalása

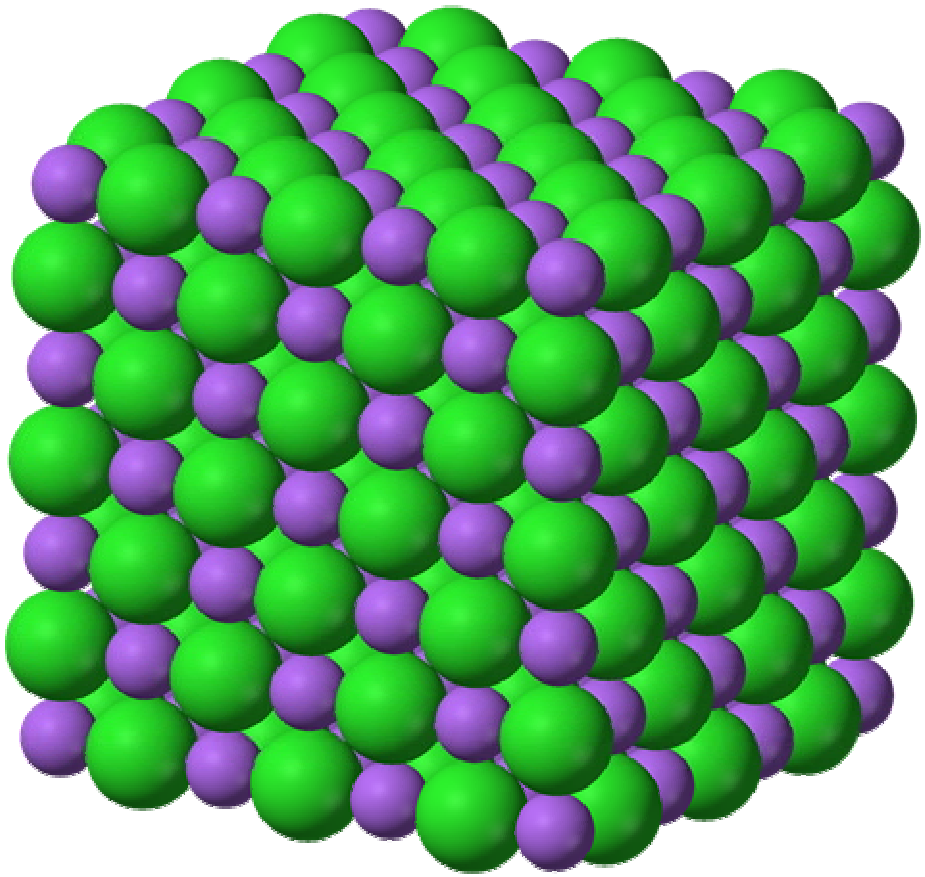
atomok helyei = rácspontok (geom.-i rács)

krist. = geom.-i rács + a rácspontokban atomok v. ionok, v. atomcsoportok
ez a krisztallográfia egyik alapötlete

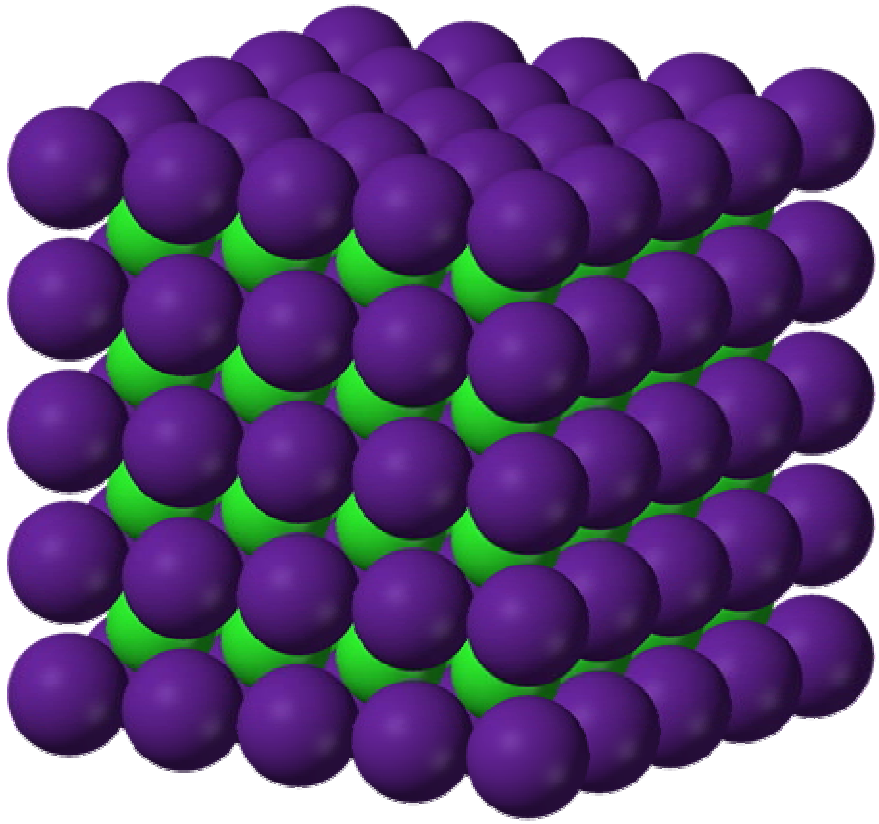
periodikus ponthalmaz (=rács) + bázis = kristály



NaCl:



CsCl:



hányféle ilyen szabályos ponthalmaz létezhet 2D v. 3D – ban ? → ez egy geometriai kérdés

periodikus rács def.-ja :

periodikus, ha adott vektorral eltolva önmagával fedésbe kerül :

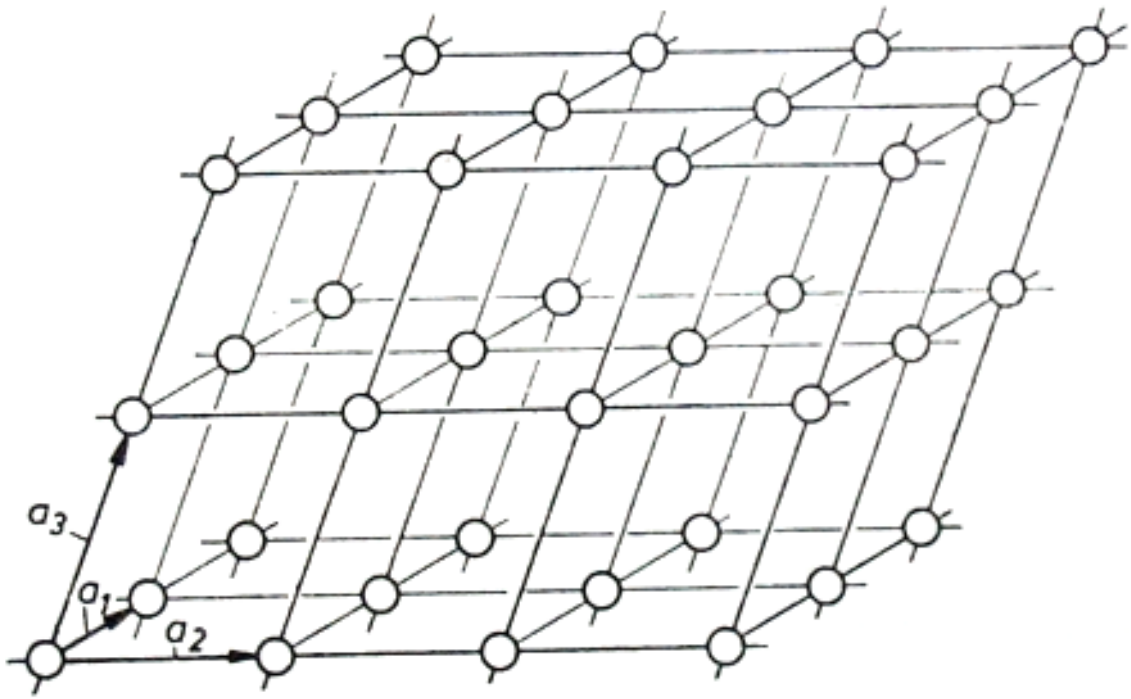
$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T} \quad \text{ahol} \quad \vec{T} = \sum_i n_i \vec{a}_i$$

transzlációvektor

$\vec{a}_i$ = az adott per. rács alapvektorai

$n_i \in Z$

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

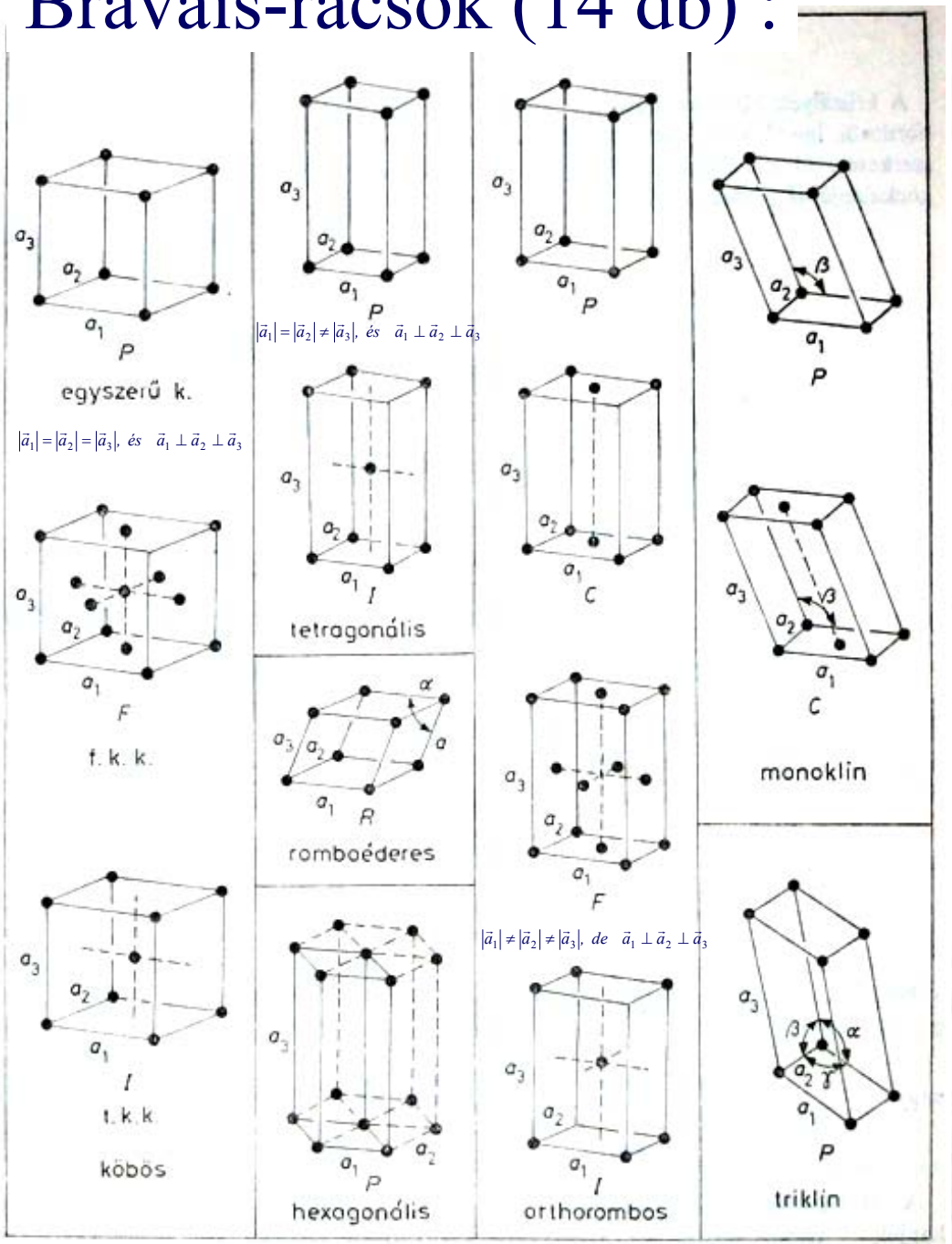
elvileg 32 db ilyen 3D periodikus szerk. ∃, amelyek egymástól vmilyen tul.-ban kül.-nek

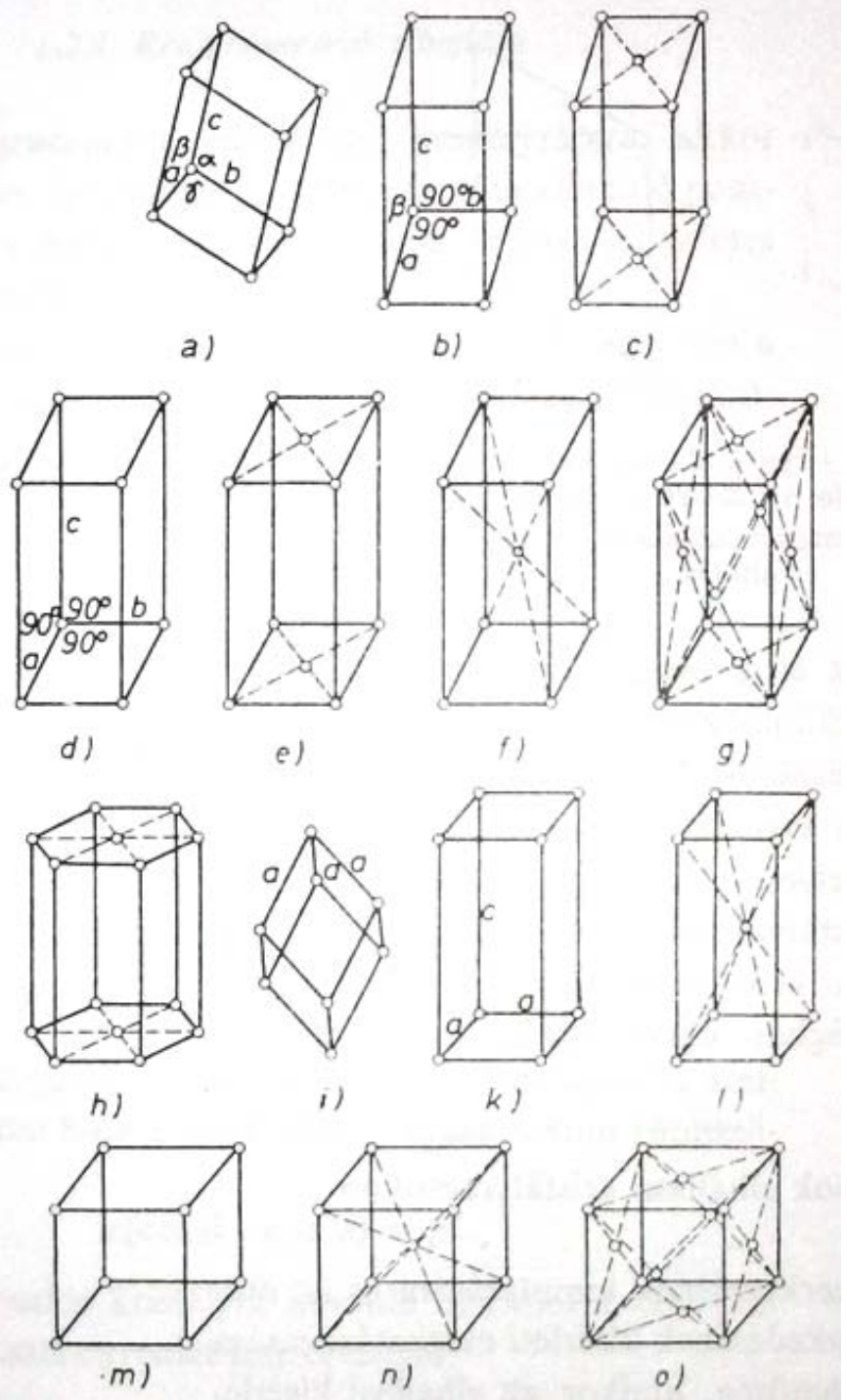
a krisztallográfusok már korábban laírtak 14 kül. fajta rácsot. Ezek o. cellák lehetnek, amiknek lapközépen, térközépen, is lehetnek rácspt.-jai
a 32 kül. rácsokat egymásba tolva megkaphatjuk az egyéb cellákat a 14-ből → Bravais-rácsok

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. :

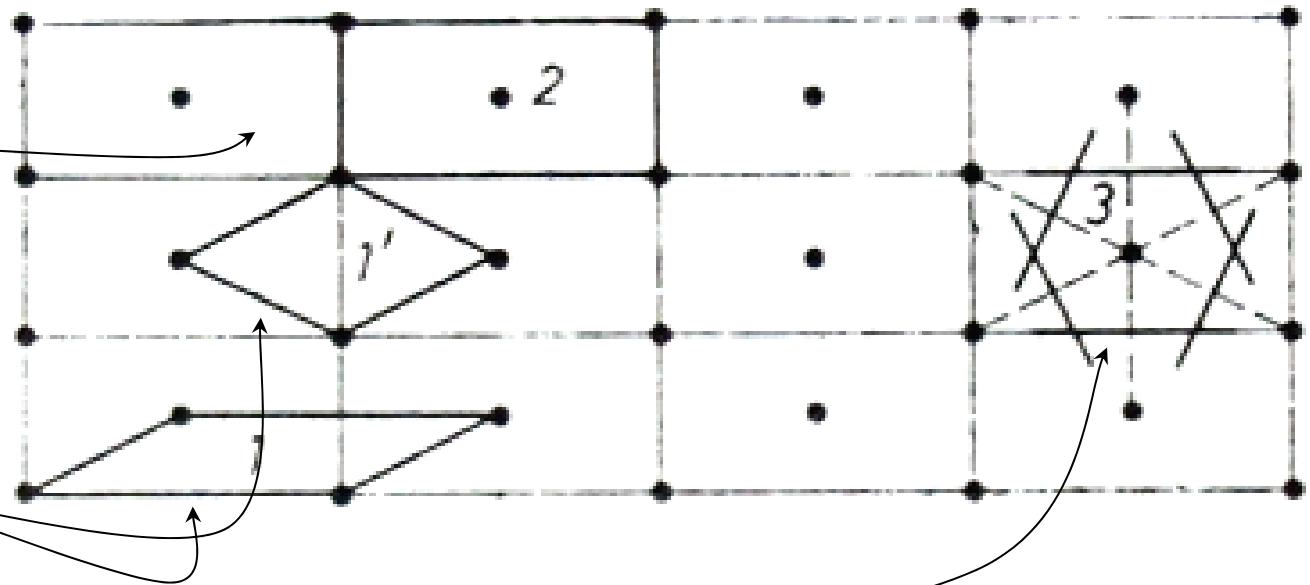
Bravais-rácsok (14 db) :





köbös :	Cu, Ni, Fe, V, Cr, Pb
tetragonális :	In, Sn 13°C-161°C
ortorombos (rombos) :	Ga, U
romboéderes :	Hg, Bi, As
monoklin (egyhajlású) :	S
hatszöges (hexagonális) :	grafit, Cd, Mg, Zn
triklin :	Se, Te

hagyományos elemi cella



primitívek

Wigner-Seitz-cella : egyetlen rácspt.-t tartalmaz, és jól jellemzi a rács szimmetriáját is

kristálytani síkok és irányok, Miller-indexek :

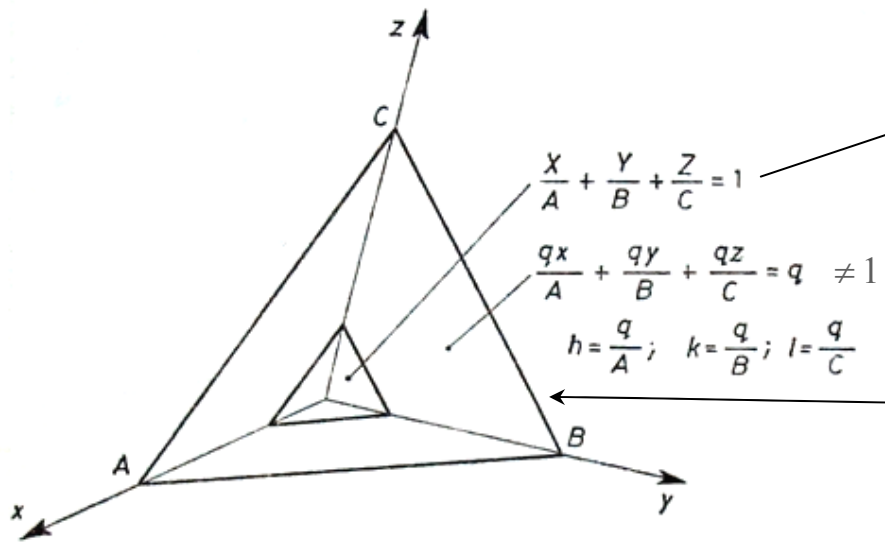
pl. :

- a Fe T_{szoba}-n tkk, úgy törik, h a törési felület gyakran az elemi cella vmelyik kockalapjával $\|$,

- az Al fkk, akkor viseli a a legnagyobb terhelést, ha az azt okozó erő iránya $\|$ az elemi cella testátlójával,

- a Fe-ban a $\vec{B}$ akkor a legnagyobb adott külső $\vec{H}$ térerőnél, ha $\vec{B}$ és $\vec{H}$ $\|$ az elemi cella vmelyik élével

az ilyen jellemzések helyett → Miller-indexek :



$\frac{X}{A} + \frac{Y}{B} + \frac{Z}{C} = 1$

$\frac{qx}{A} + \frac{qy}{B} + \frac{qz}{C} = q \neq 1$

$h = \frac{q}{A}; \quad k = \frac{q}{B}; \quad l = \frac{q}{C}$

$h'x + k'y + \ell'z = 1$ (h', k' és ℓ' ≠ egész)

$h'qx + k'qy + \ell'qz = q$

$hx + ky + \ell z = q$ ← nem az eredeti sík, hanem pl. ez,

$\left[h = h'q\left(= \frac{q}{A}\right),\ k = k'q,\ \ell = \ell'q\right]$

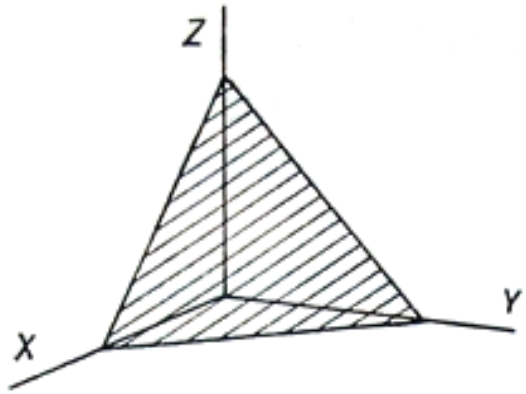
de az egymással $\|$ síkok egyenértékűek

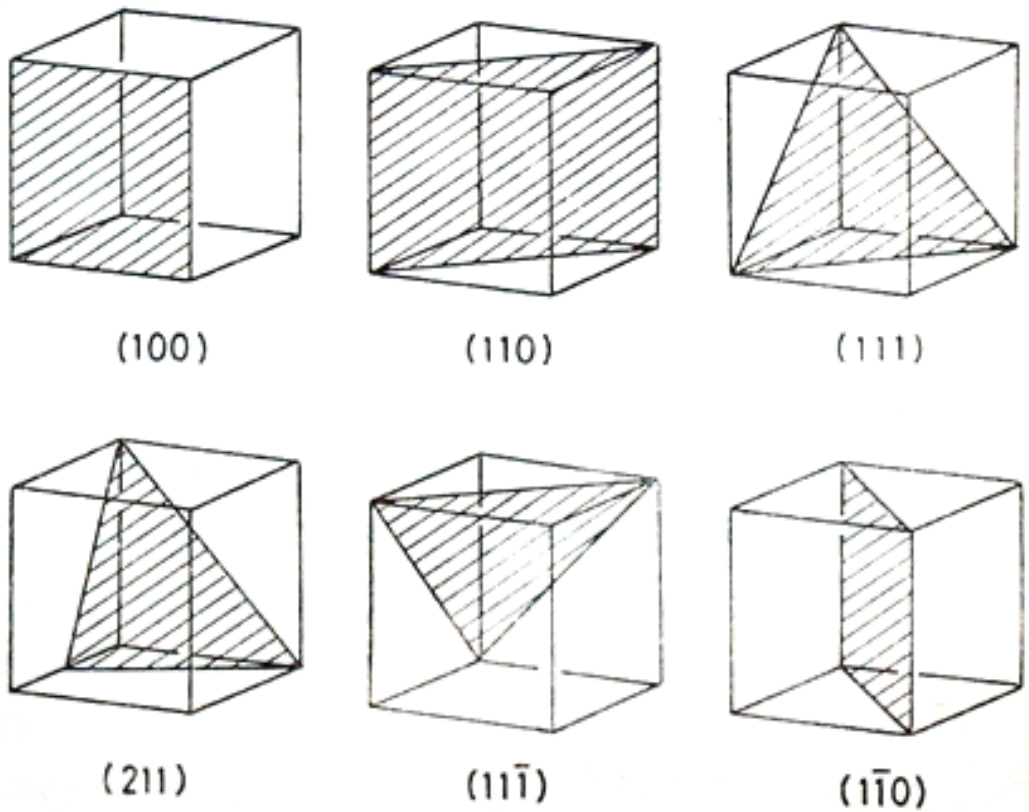
(hkℓ) egy síksereget jelöl

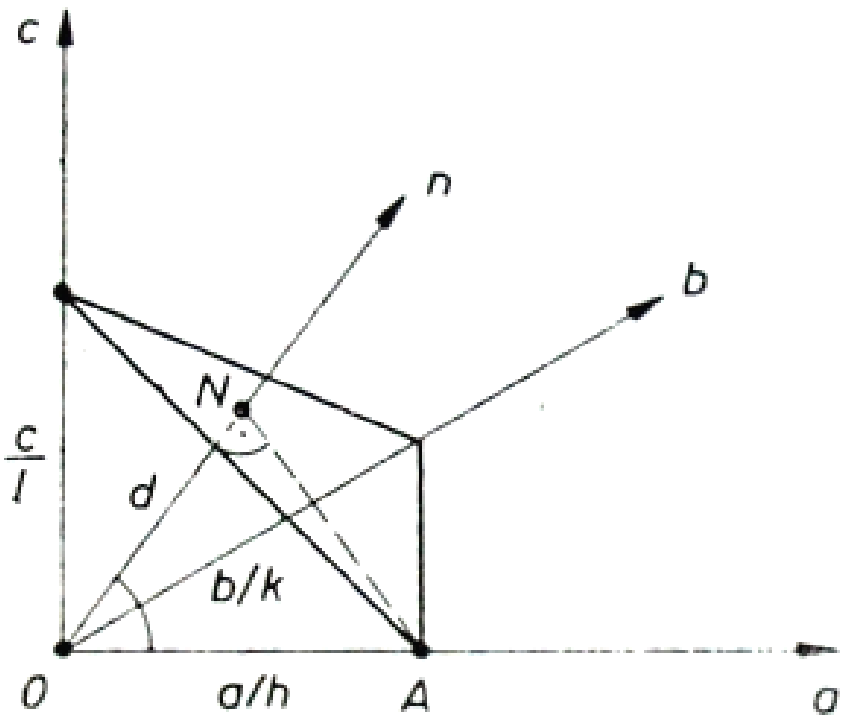
(hkl)

pl. :
- a Fe törési felülete az elemi cella vmelyik kockalapjával ∥ → (100), (010), (001) …

→ $\{100\}$ – azonos tulajdonságú síksereg







kristálytani adatok :

koordinációs szám

atomátmérő

térkitöltés

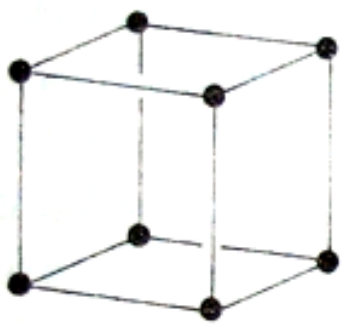
a krist. legnagyobb hézagainak nagysága

elemi cellában levő atomok száma

a legszorosabb illeszkedésű sík és irány

egyszerűbb elemi cellák :

(elég gyakoriak)

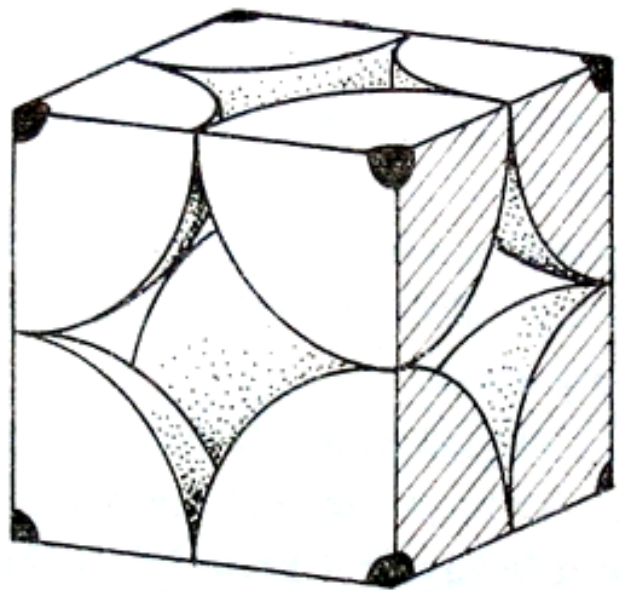


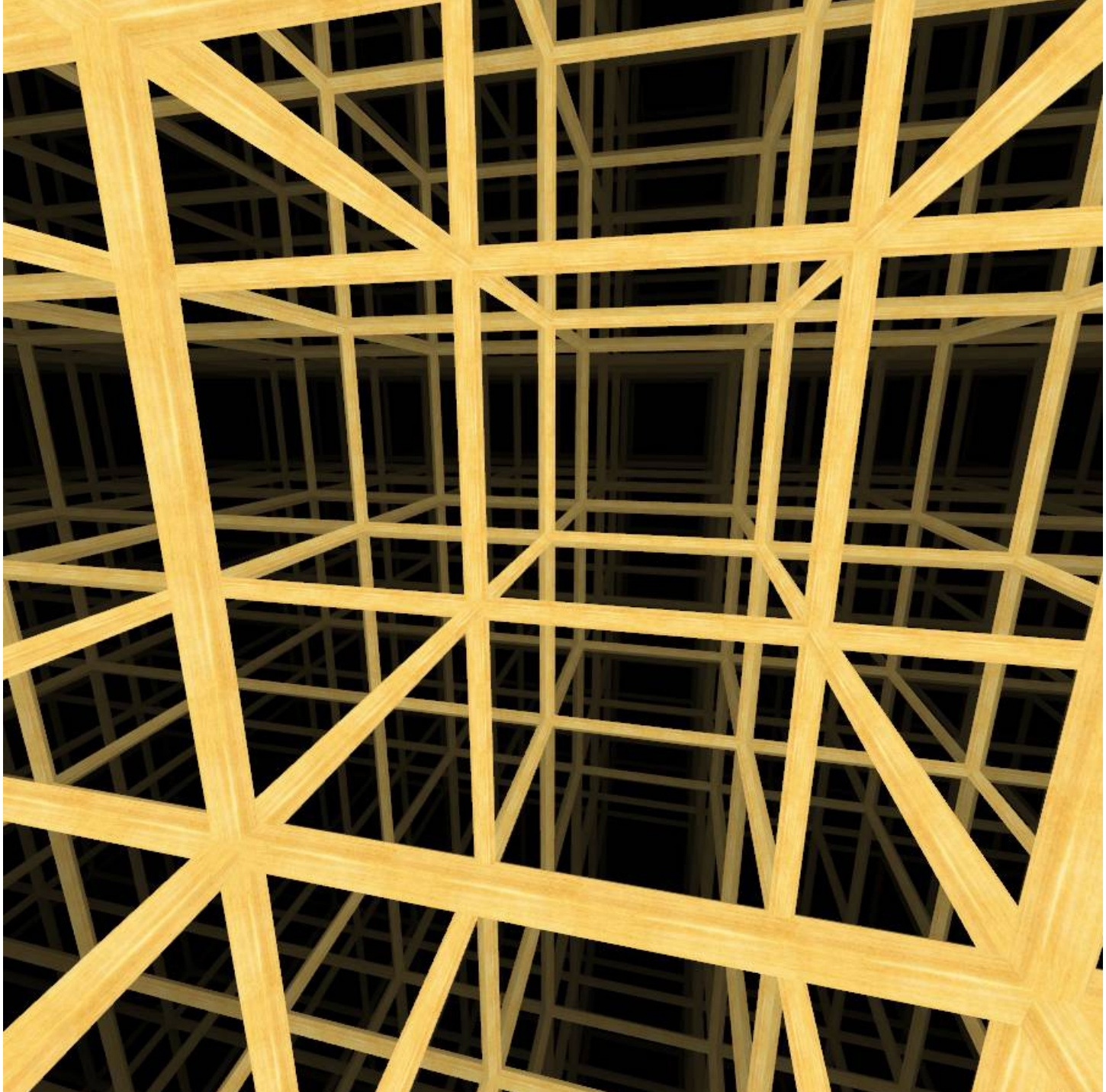
egyszerű köbös :

$$V_{atom} = \frac{d^3\pi}{6} = 0.52d^3$$

$$\text{térkitöltés} = \frac{V_{atom}}{V_{kocka}} = \frac{0.52d^3}{a^3} = 0.52$$

1 atom ↔ 1 kocka



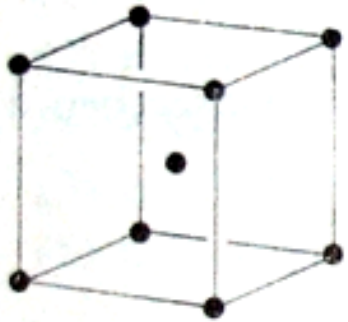


térben középpontos kockarács :

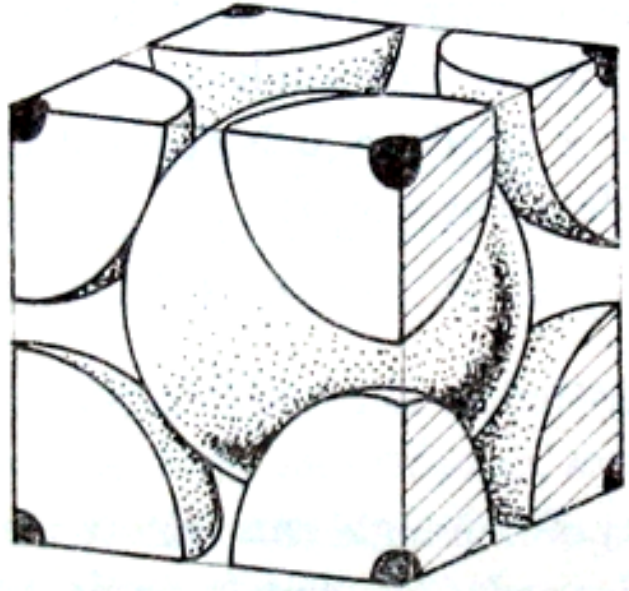
(tkk; bcc)

pl. Fe : 911°C alatt (α-Fe)
1392 °C felett (δ-Fe)
Na, K, Ba, W, Cr, Mo, …

térkitöltés = 0.68



2 atom ↔ 1 kocka

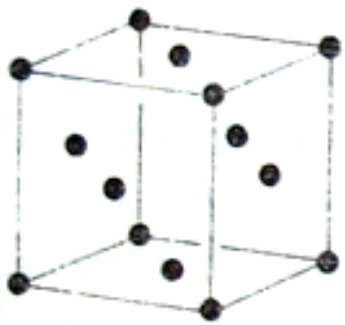


felületen középpontos kockarács :

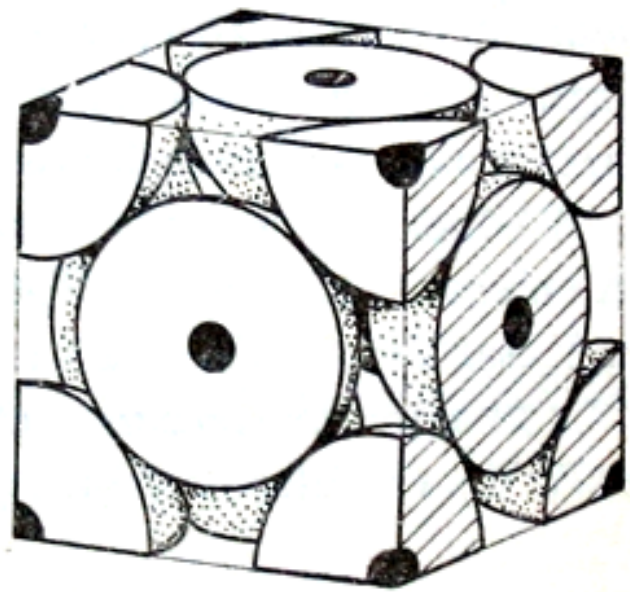
(fkk; fcc)

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

térkitöltés = 0.74

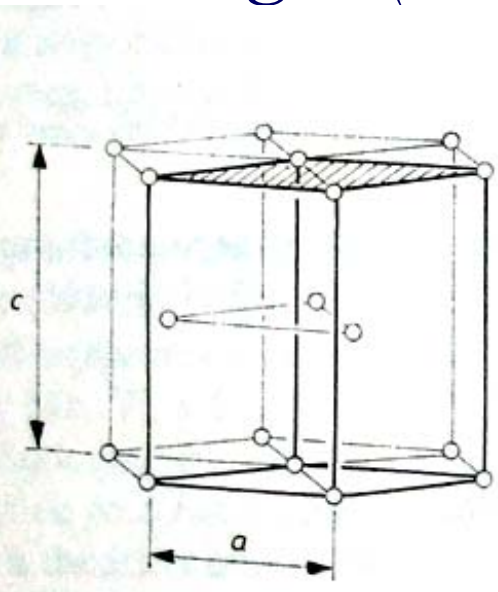


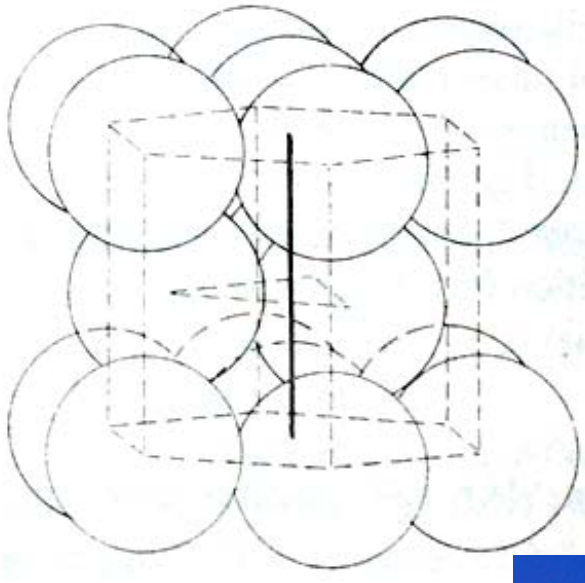
4 atom ↔ 1 kocka

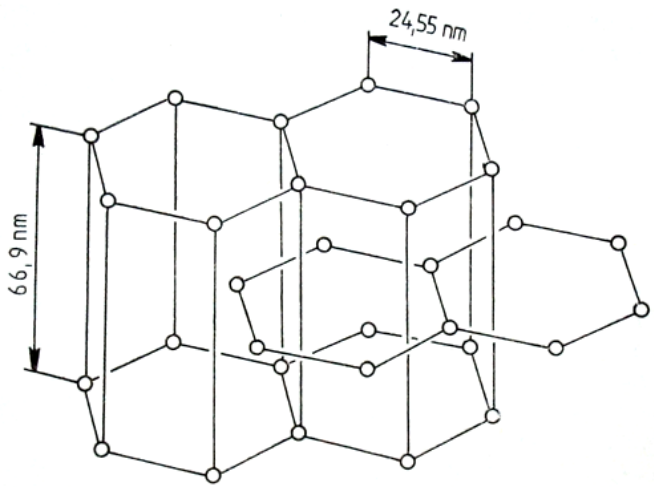


hatszöges (hexagonális) rács :

pl. Be, Mg, Zn, Cd, …



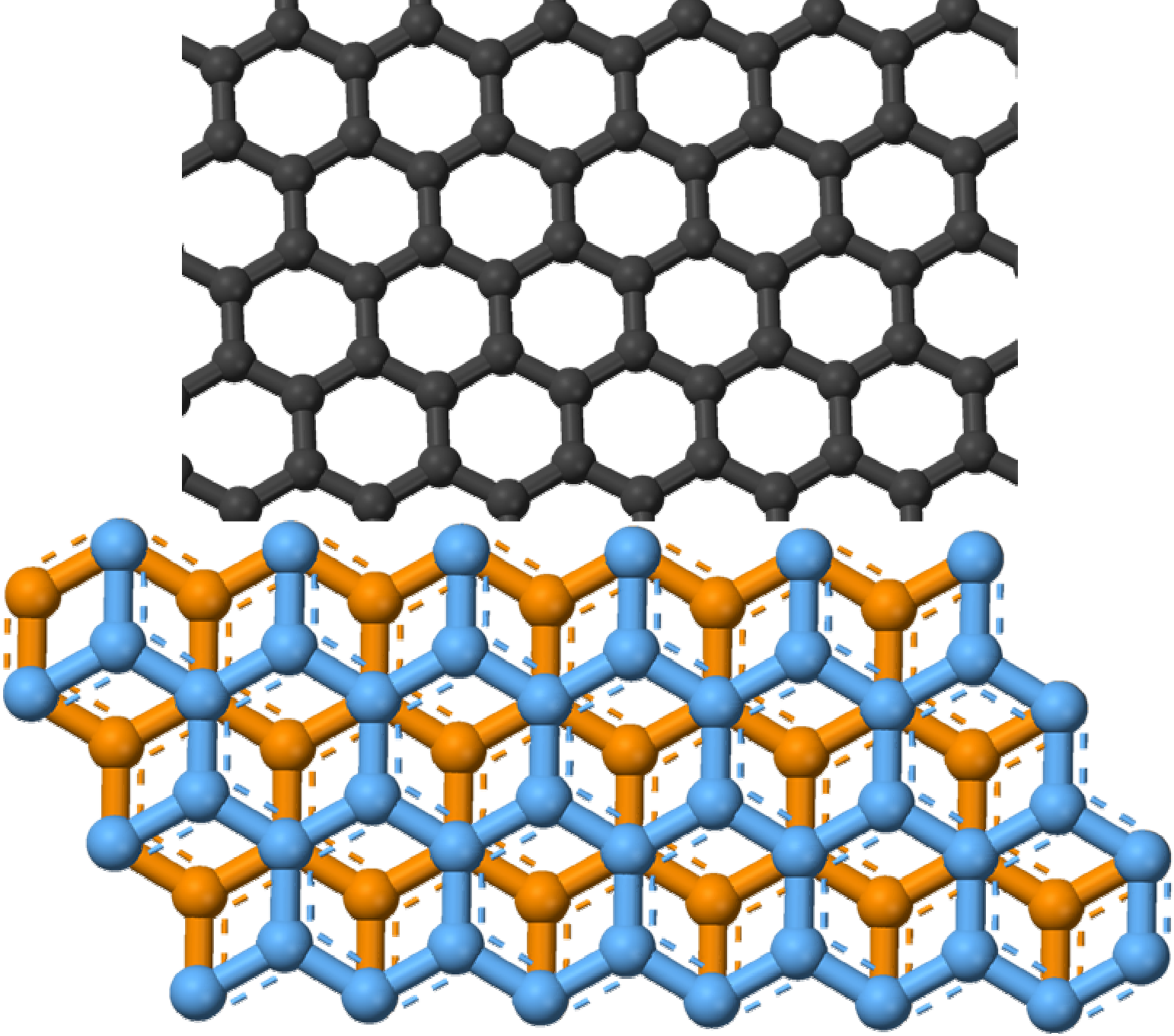


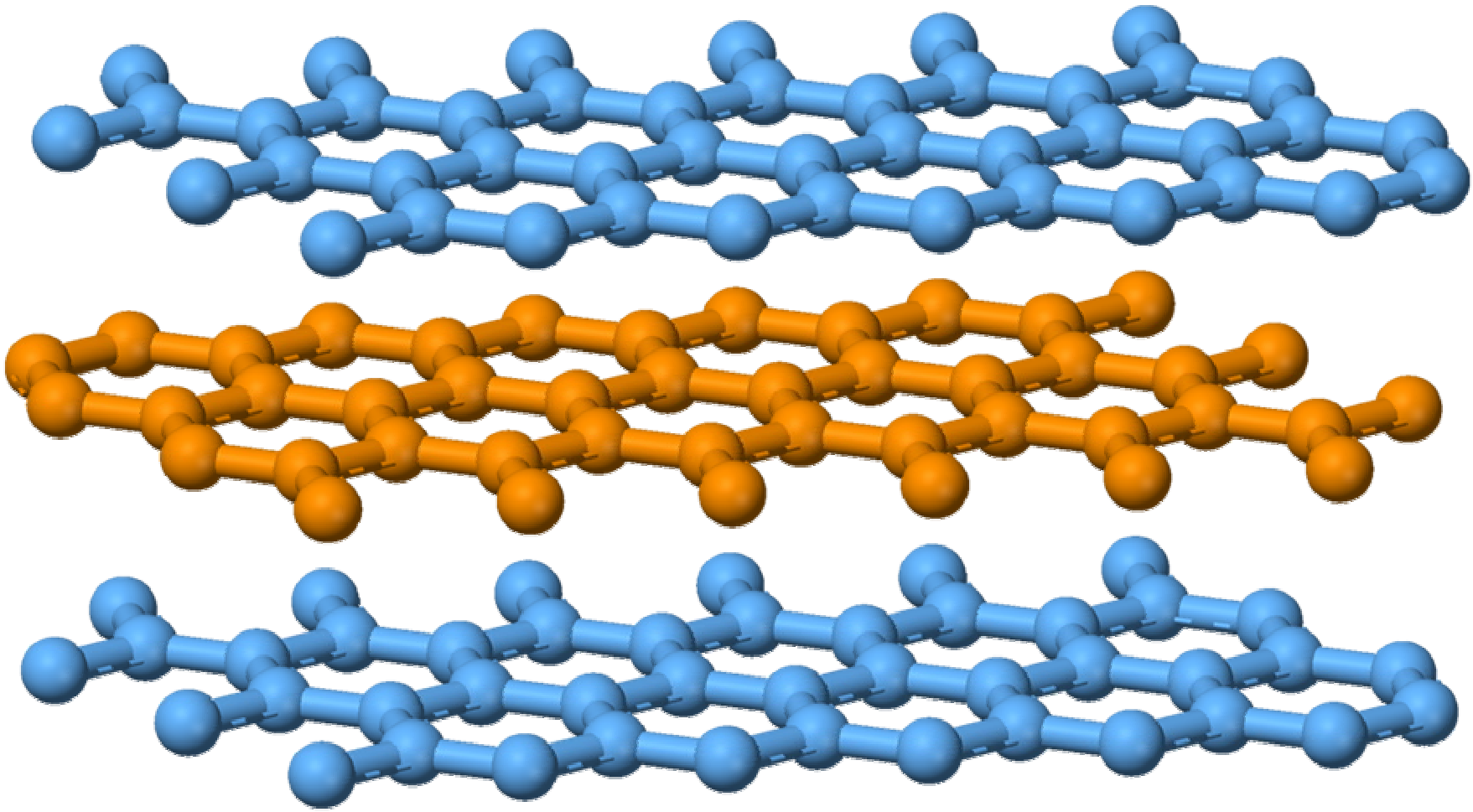


grafit

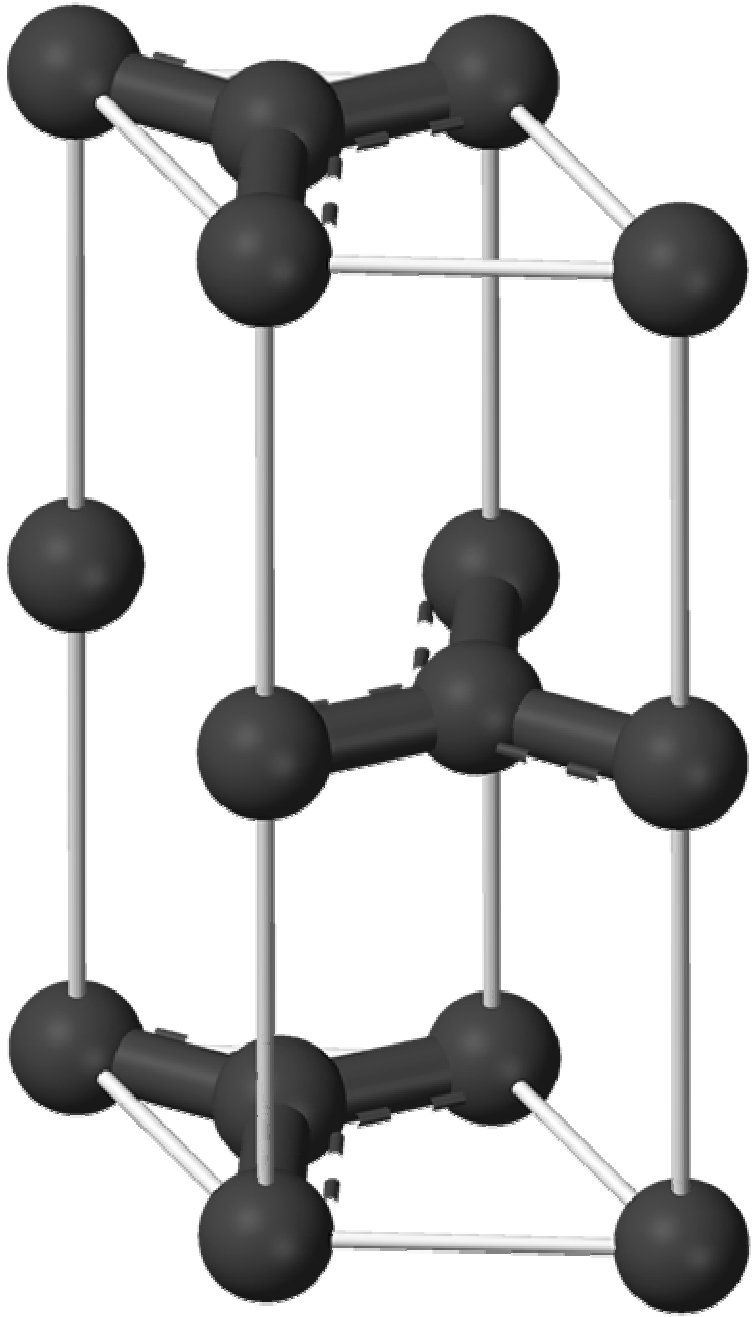
(hkℓ) ⟶ (hkiℓ), ahol h+k=-i

grafit:

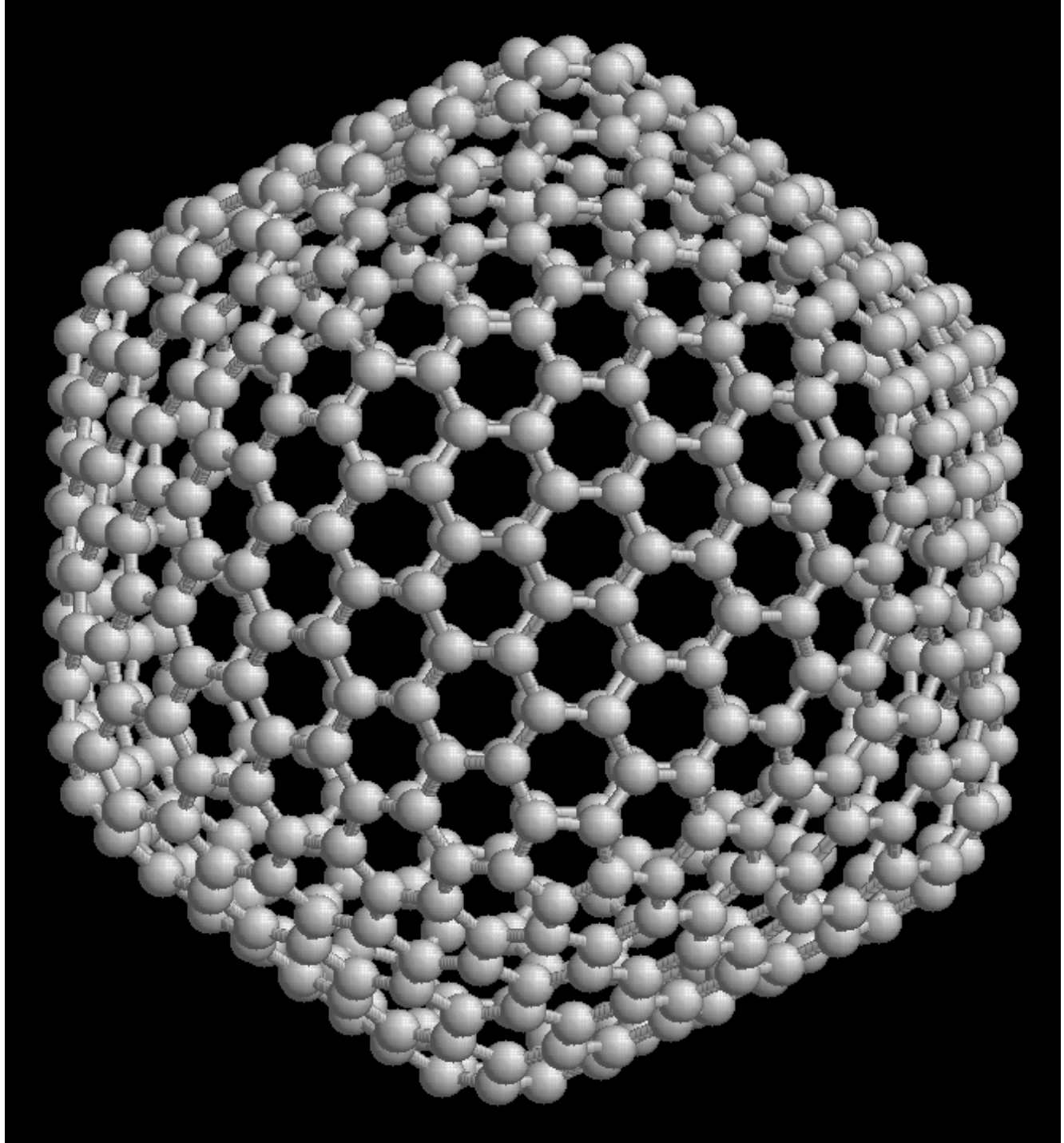




grafit egységcella:

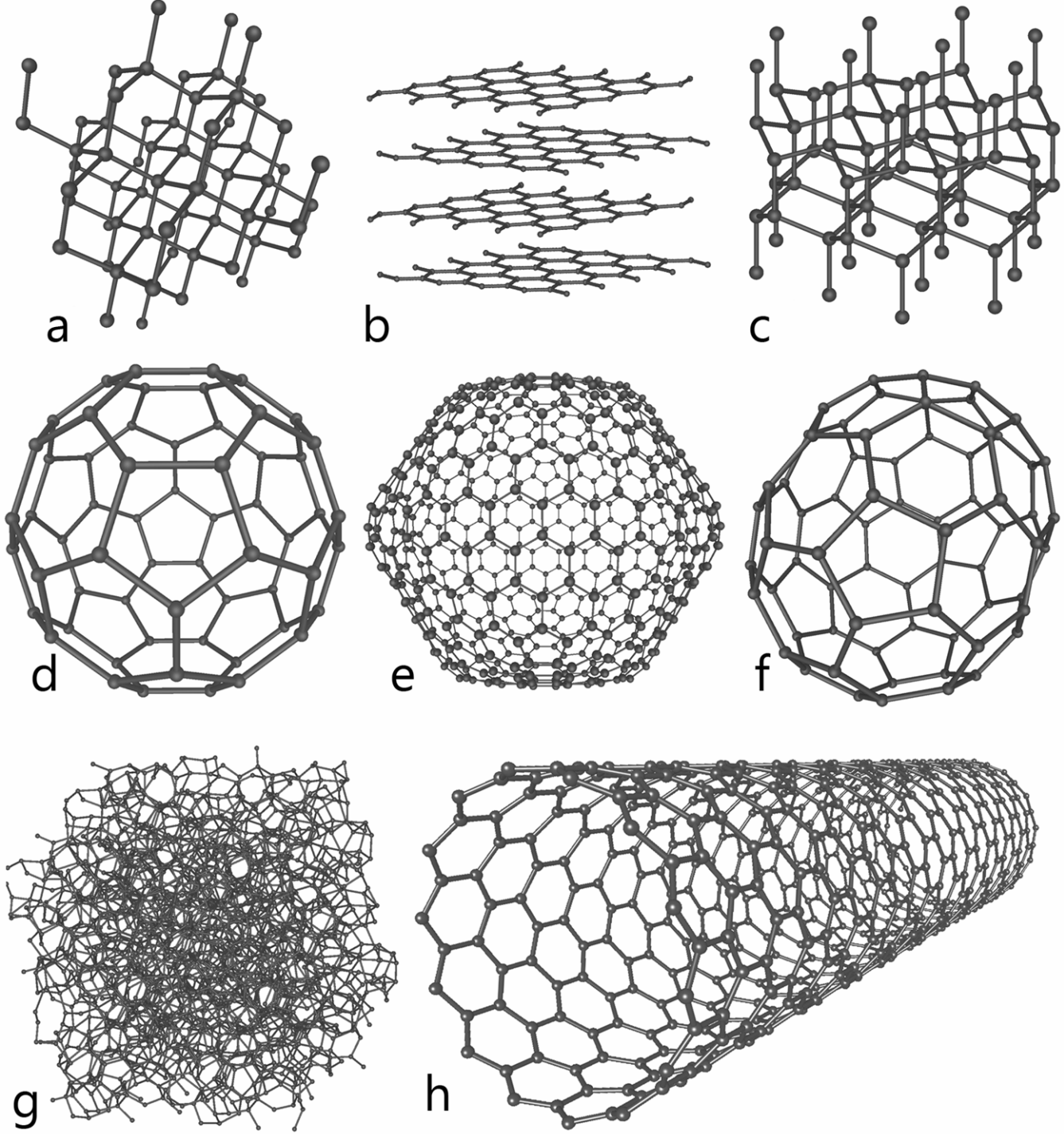


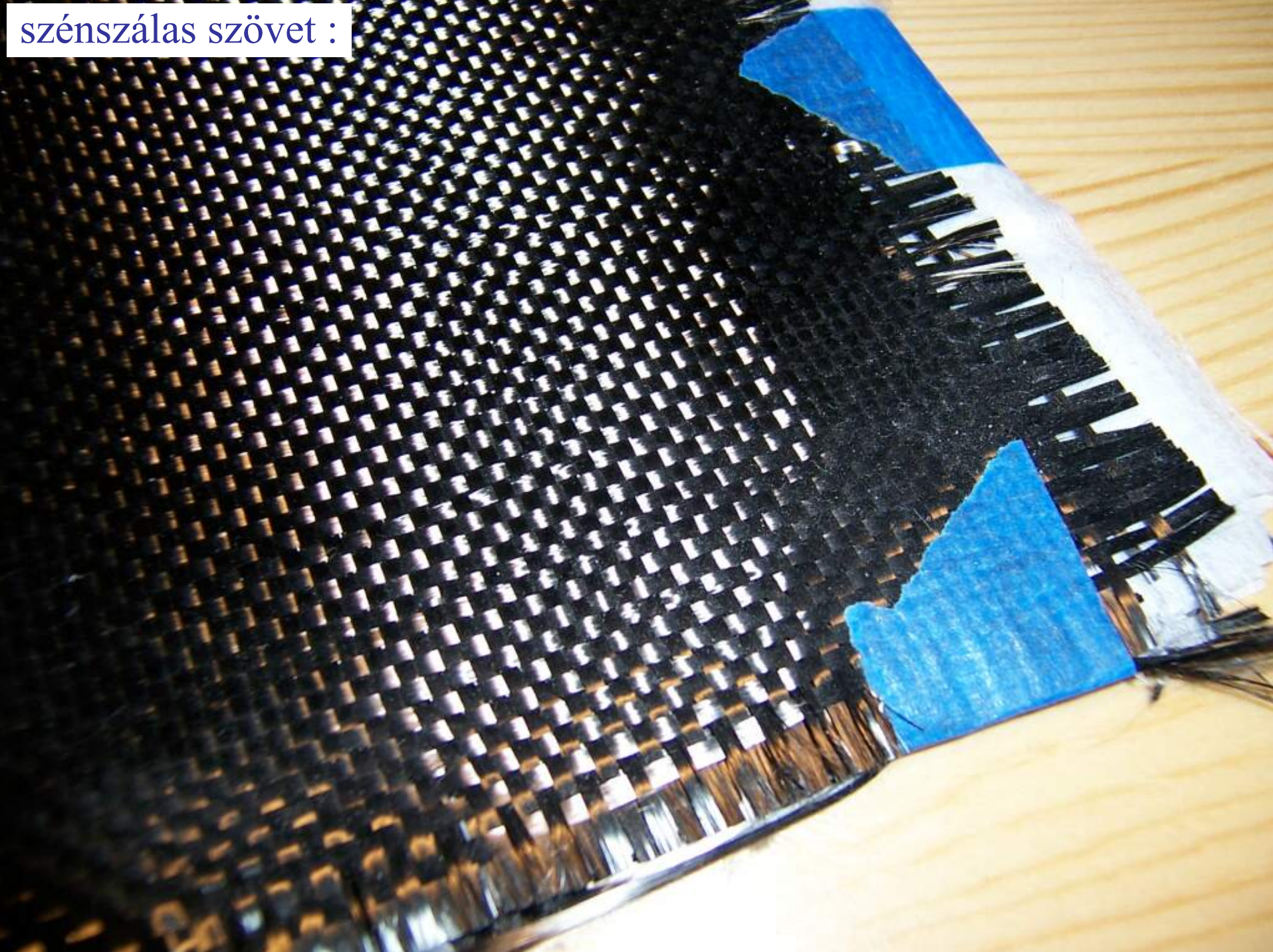
fullerén:
(540)



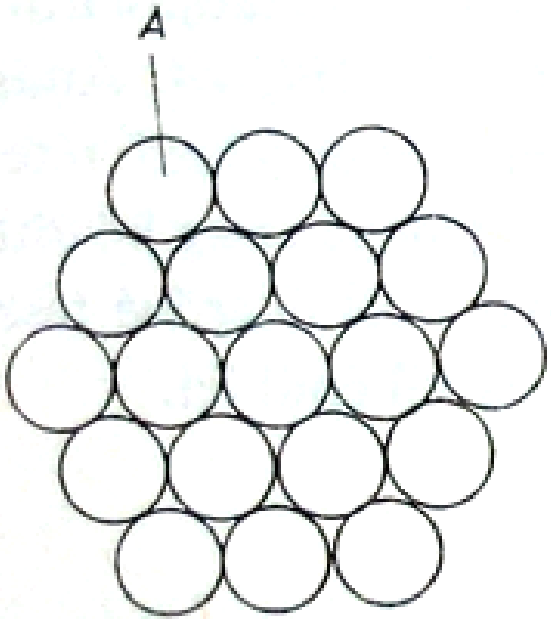
szén módosulatok:

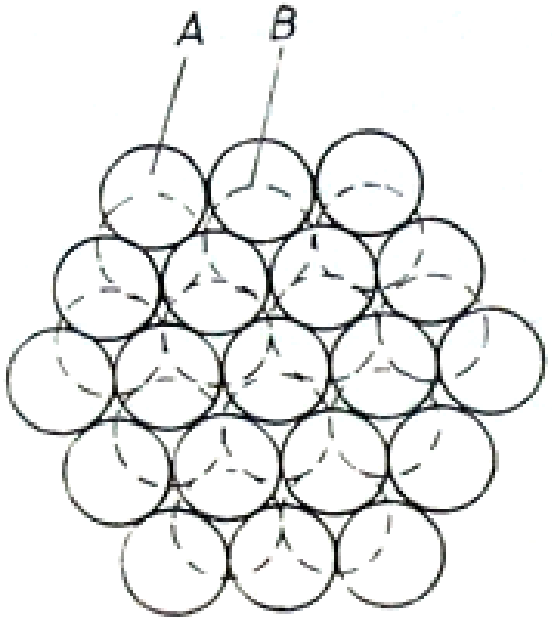
a) gyémánt
b) grafit
c) lonsdaleite
d) C60 (Buckminsterfullerén vagy buckyball)
e) C540
f) C70
g) amorf szén
h) egyfalú szén nanocső vagy buckytube



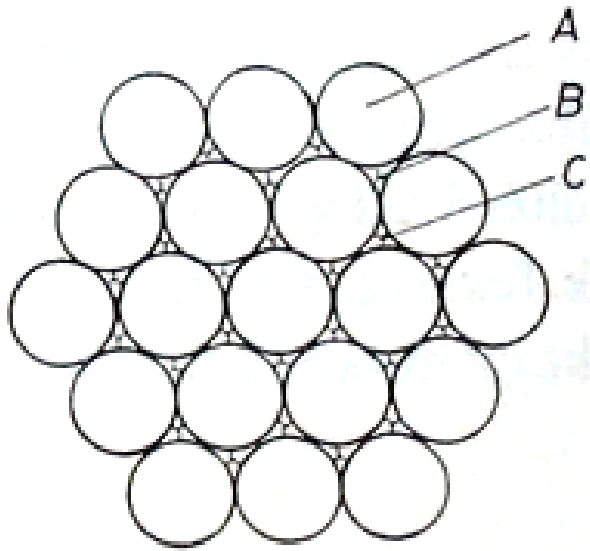

szénszálas szövet :

rétegződési rend :





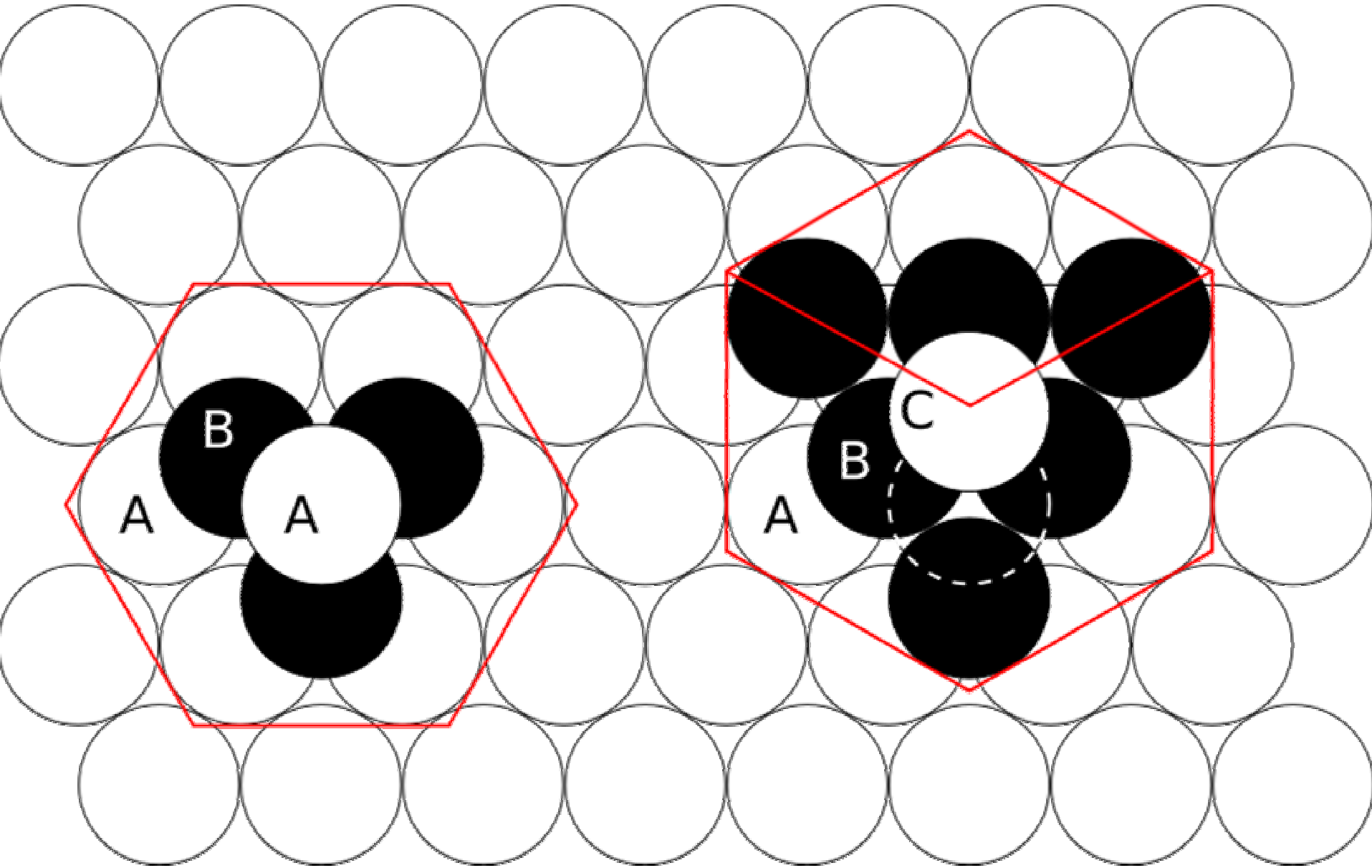
hatszöges

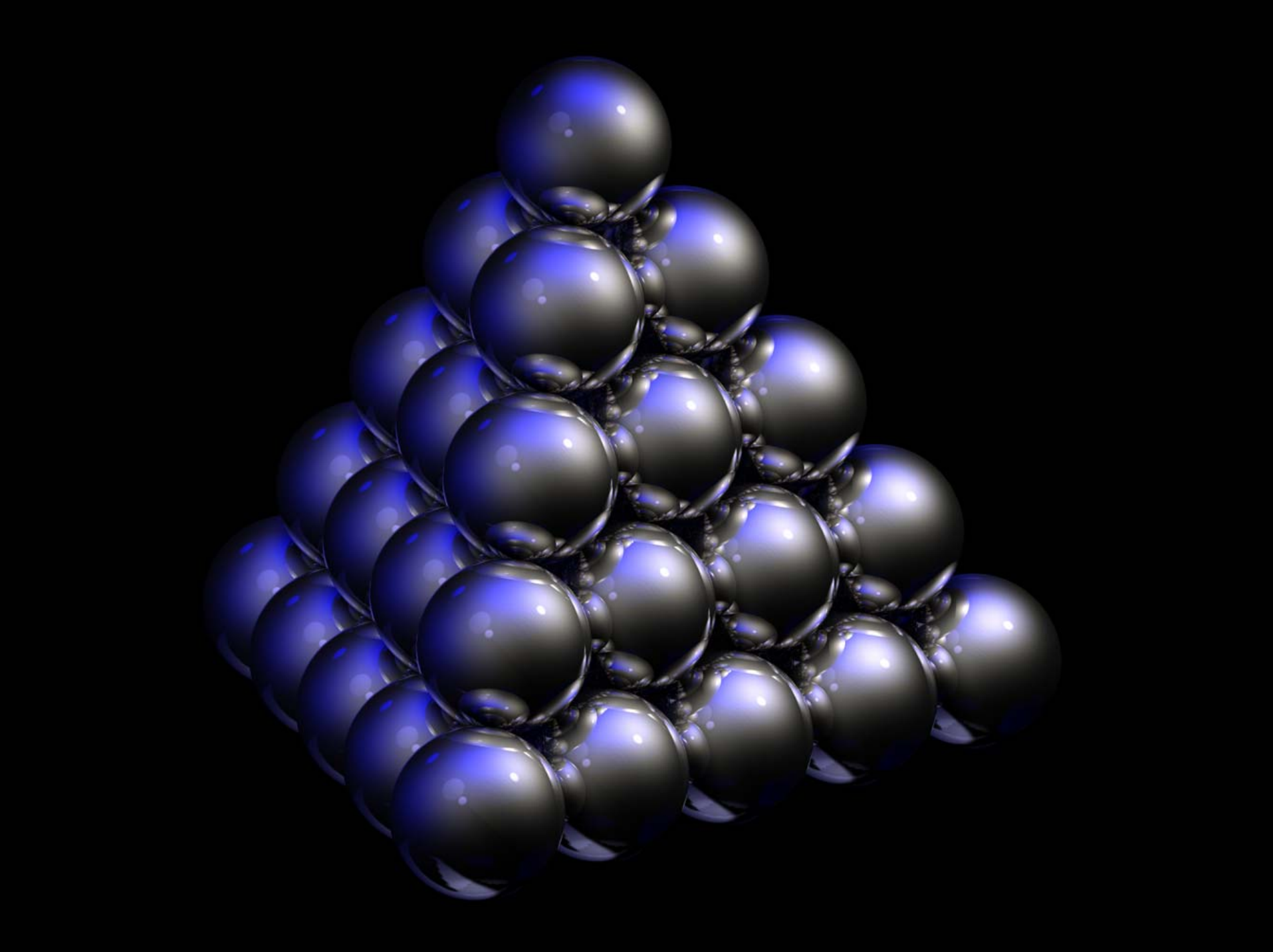


fkk

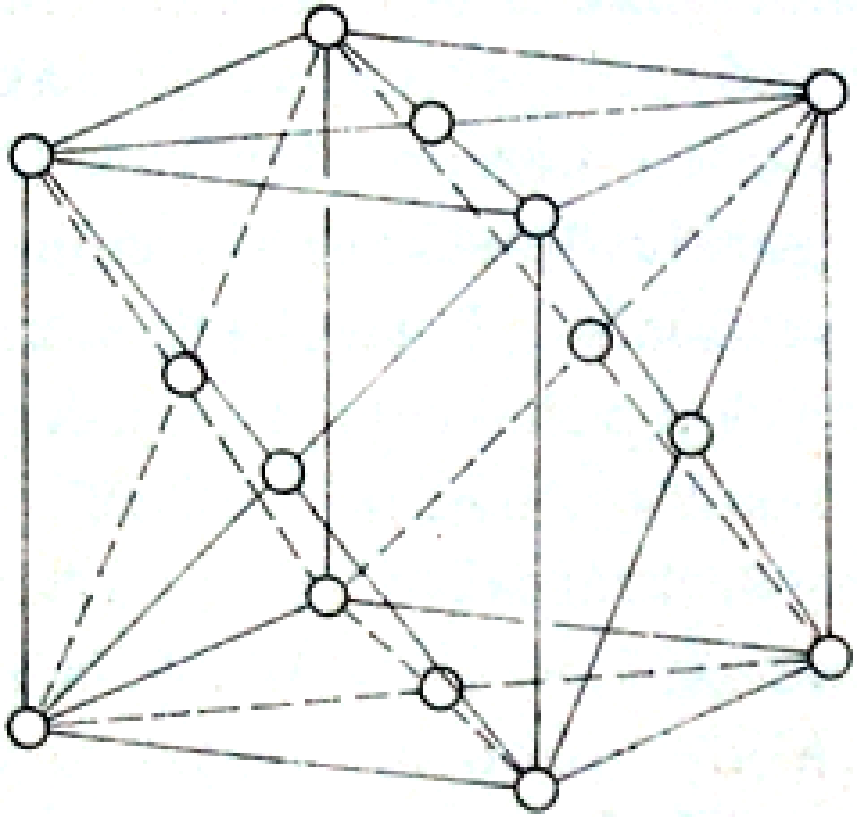
vagy másik ábrán:

szoros pakolás:

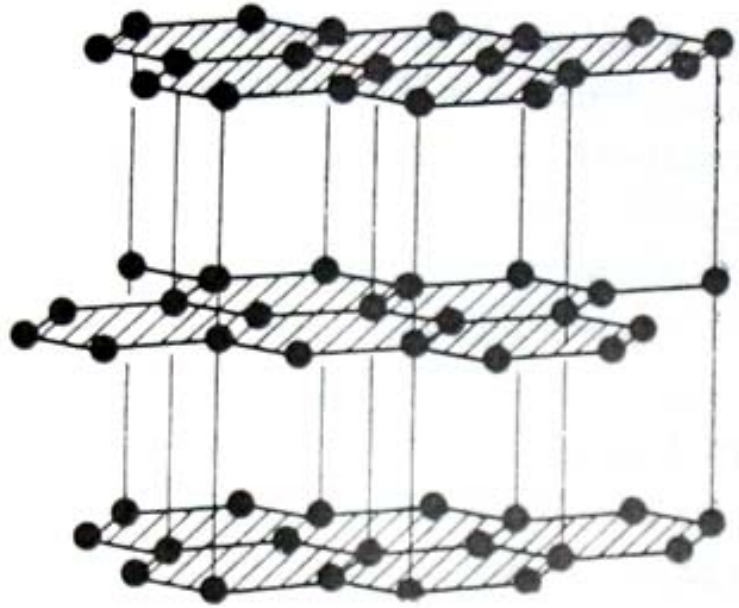




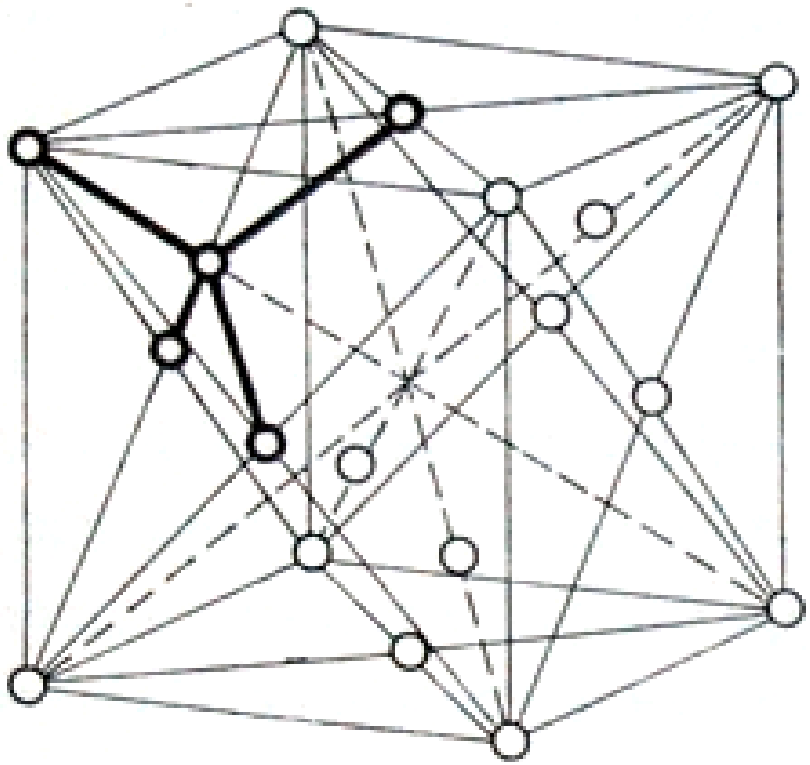
pl. : Pb



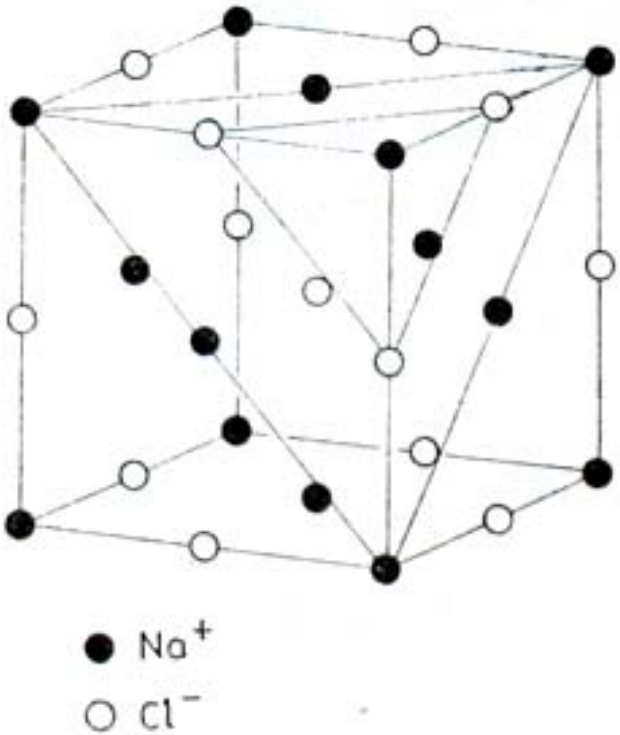
grafit

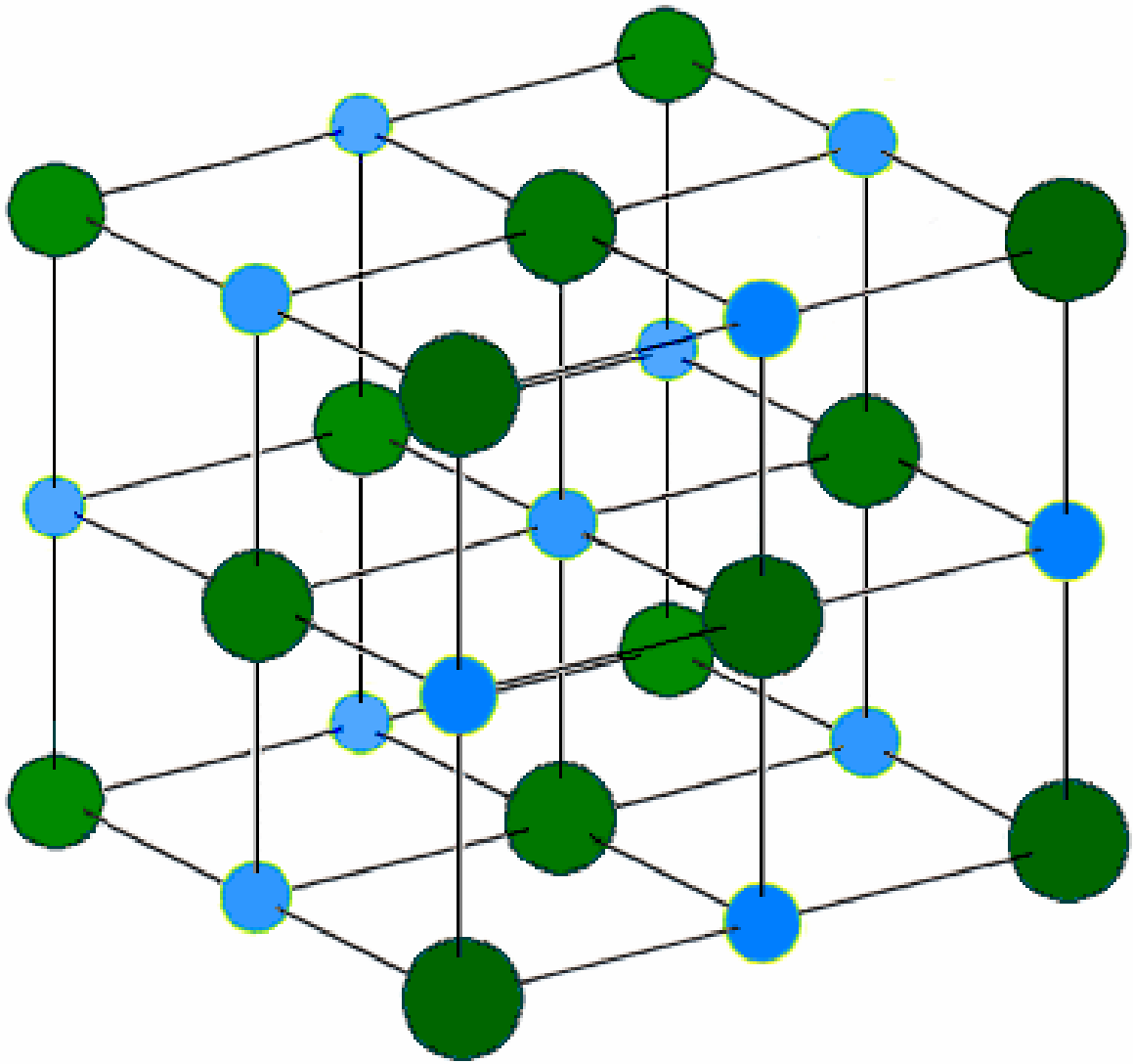


gyémánt



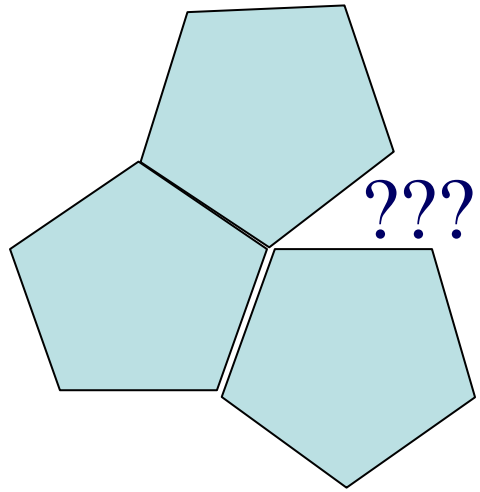
NaCℓ





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

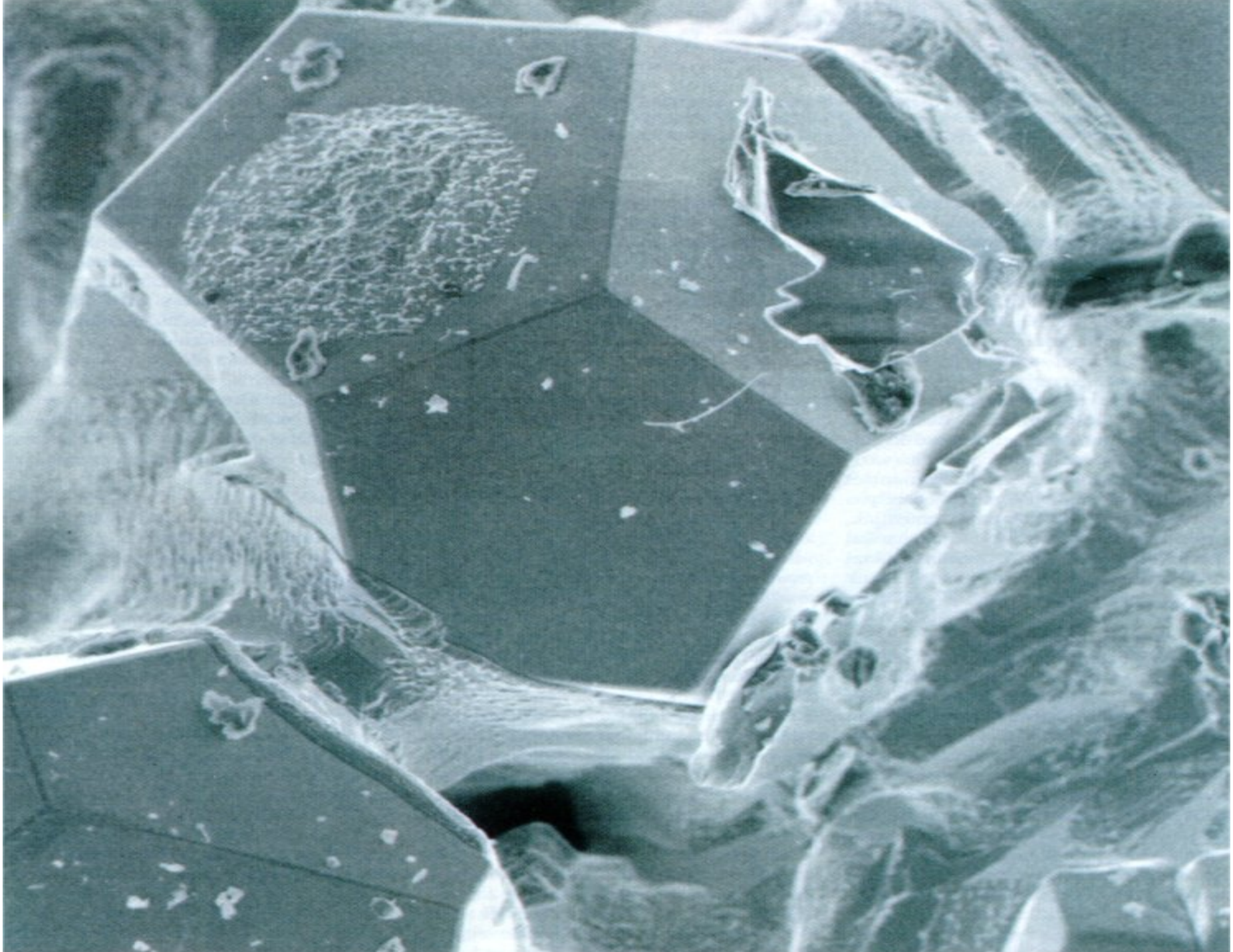
de : pl. ⬟-el nem lehet ! ⟶



de : ⬟+⧫ → lehet ⟶ szabályos de **nem** periodikus

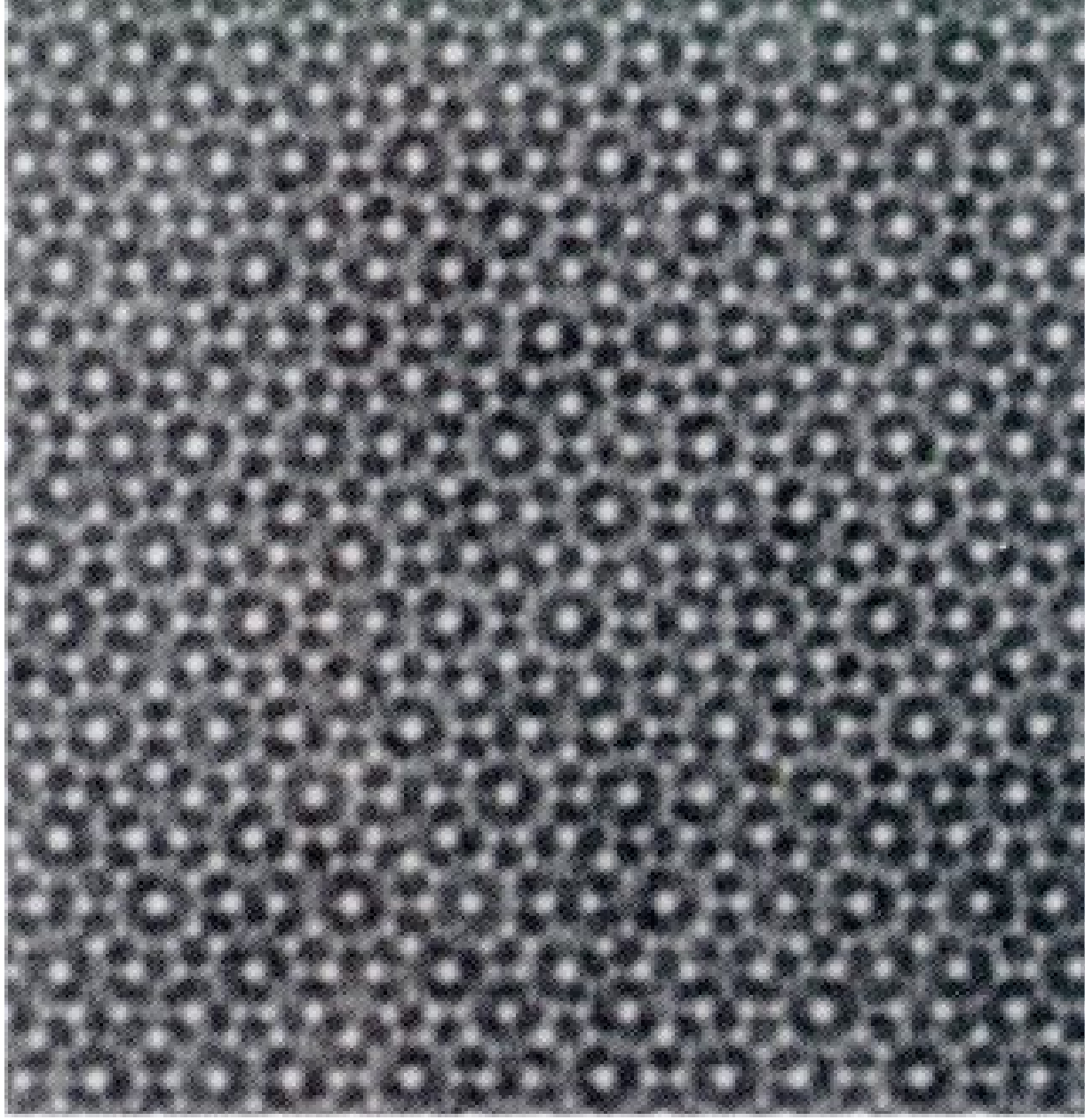
= **kvázikristály** (kb 20 éve, egyes fém ötvözetek)
5 v. 7-fogású szimm.

a természet főleg az egyszerűbb (=periodikus) szerk.-ket szereti



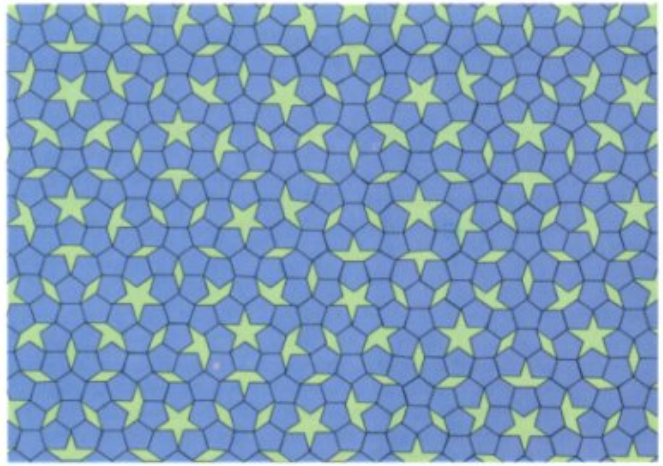
A KVÁZIKRISTÁLYT szokatlan szimmetriája különbözteti meg a többi alakzattól. Ez az anyag dodekaéderes alakot vehet fel, vagyis olyan szemcséket képezhet, amelyeknek tizenkét, szabályos ötszög alakú oldaluk van (előző dia). A dodekaéderes szemcse ötfogású szimmetriával rendelkezik, vagyis az egyik oldalán átbocsátott képzeletbeli tengely körül a kör ötödrészével elforgatva önmagába megy át.

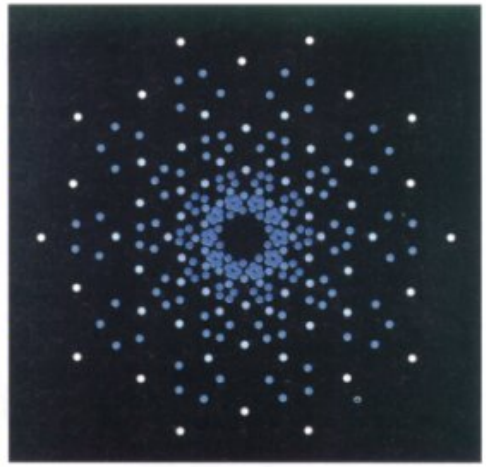
A jobb oldali képen bemutatott szemcse alumíniumból, rézből és vasból áll, s körülbelül 130 mikrométer átmérőjű. A TEM felvételen, amely több atomréteg metszetét ábrázolja, szintén ötfogású szimmetria figyelhető meg. →



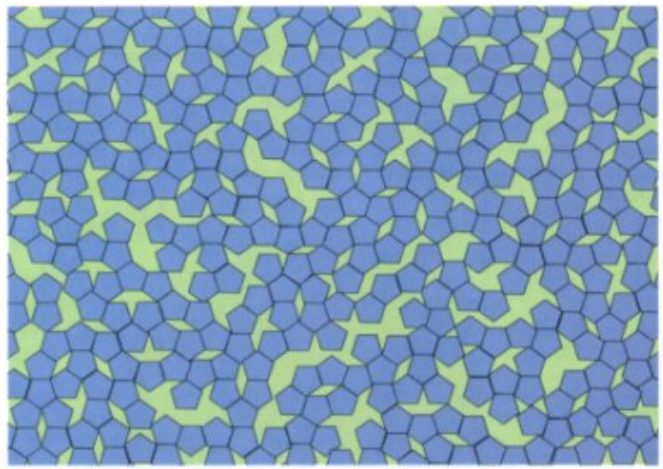
HÁROM MODELL a kvázikristályok szerkezetének és diffrakciós mintázatának értelmezésére:

A *Penrose-modell*-t egy kváziperiodikus rács szemlélteti *(balra fent)*. A rács ötszögekből, rombuszokból, csillagokból és „hajókból” áll, amelyeket sajátos szabályok szerint raktak ki.



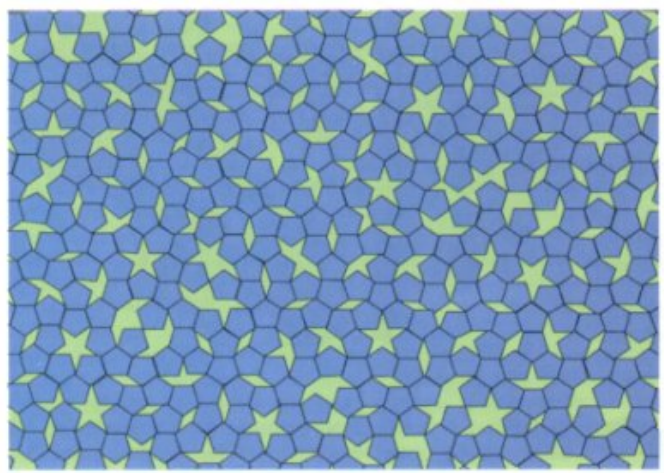


Az *üvegmodell*-ből adódik a balra középen látható szerkezet, amely véletlenszerűen egymás oldalához ragasztott ötszögekből áll.

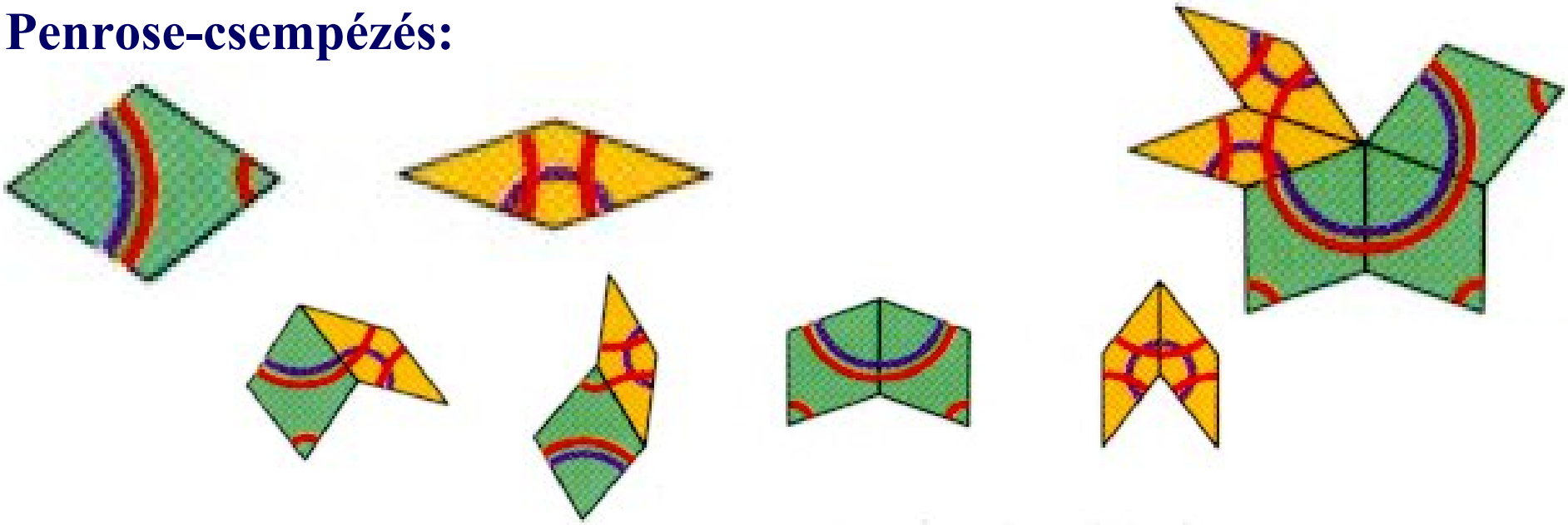


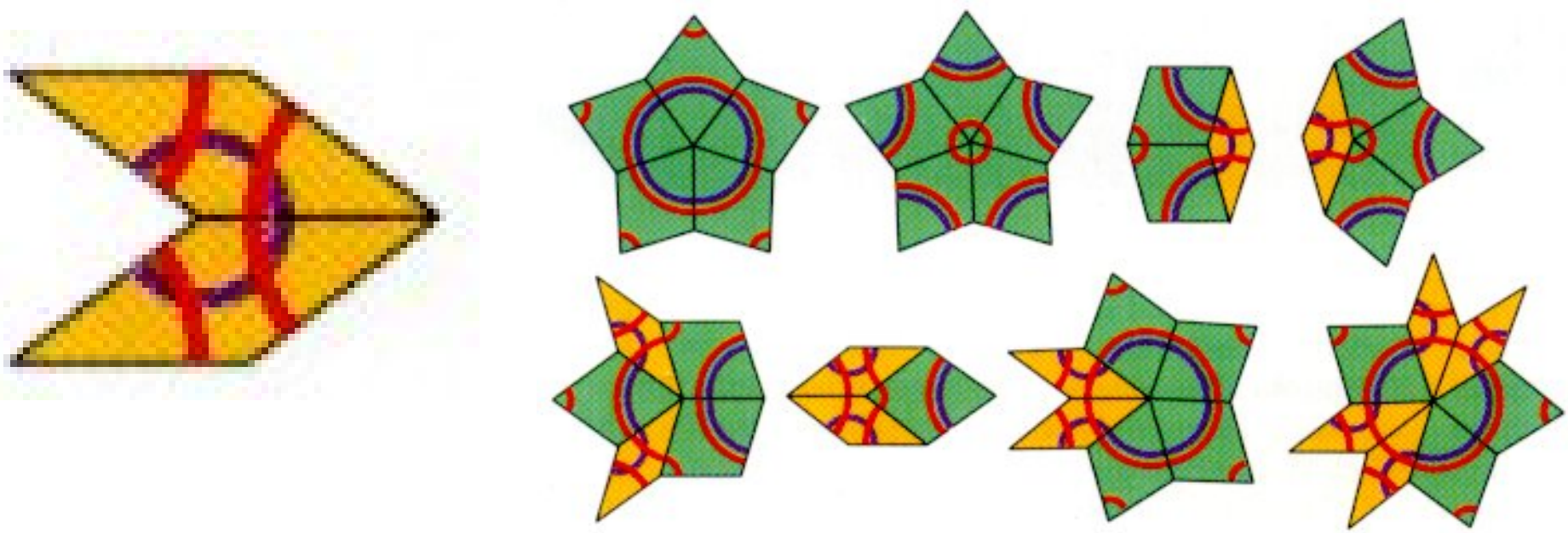
A *véletlenszerű csempék modellje (balra lent)* a Penrose-modellhez hasonlít, de annál „szabálytalanabb”, mert olyan beépülési hibákat feltételez, amelyeket a Penrose-modell illesztési szabályai tiltanak.

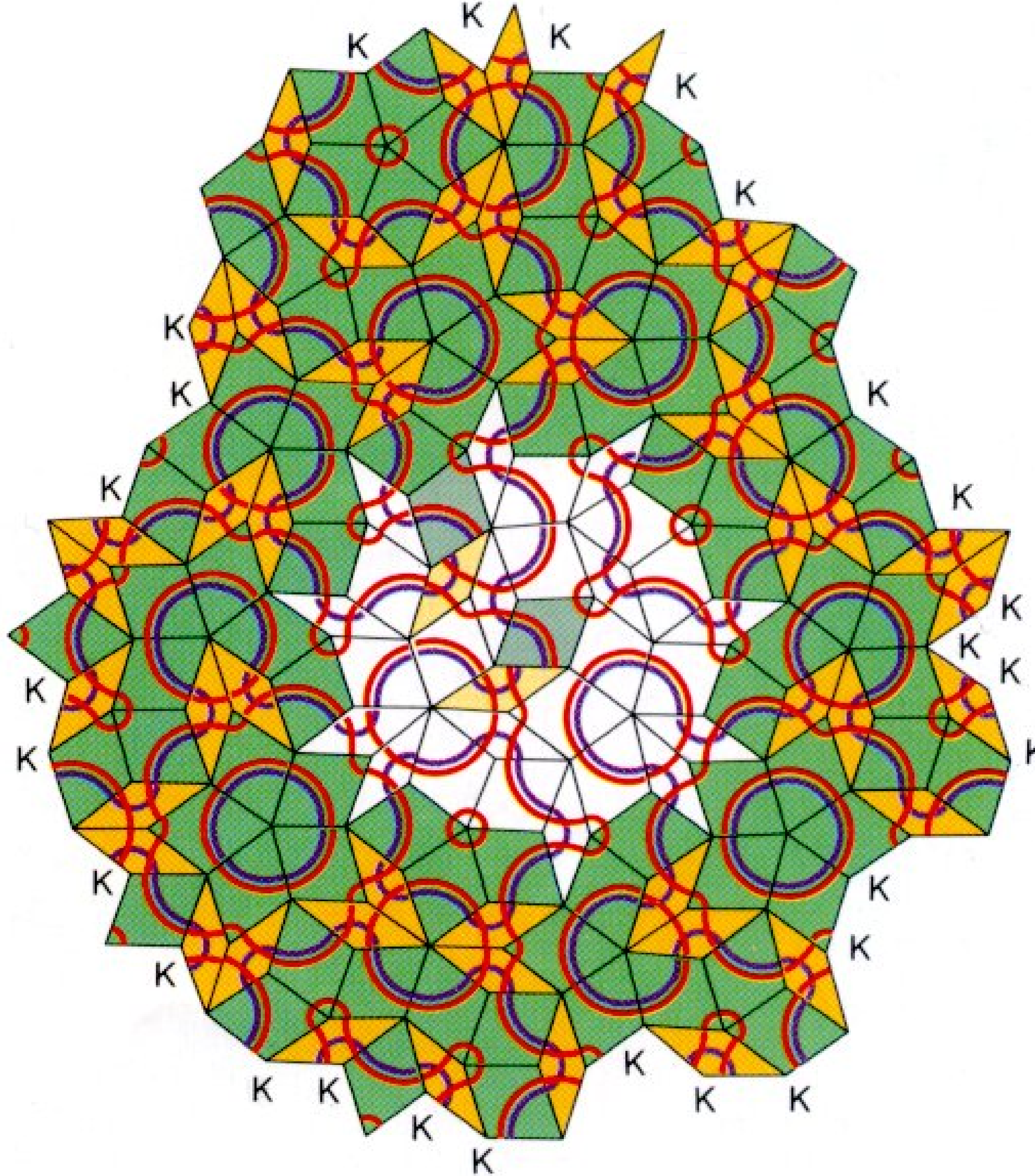
Mind a Penrose-, mind pedig a véletlenszerű csempézési modell éles diffrakciós csúcsokat eredményez.

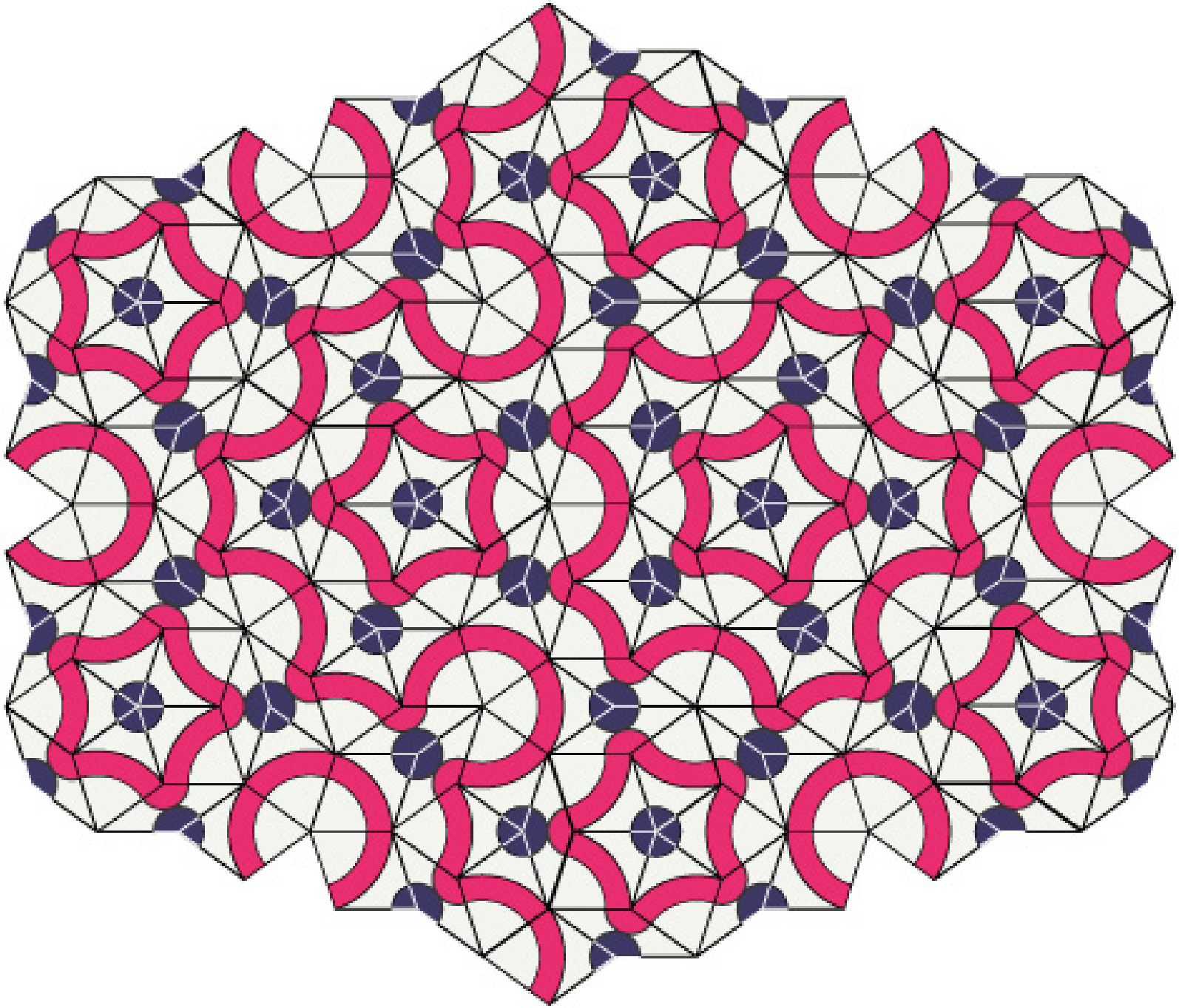


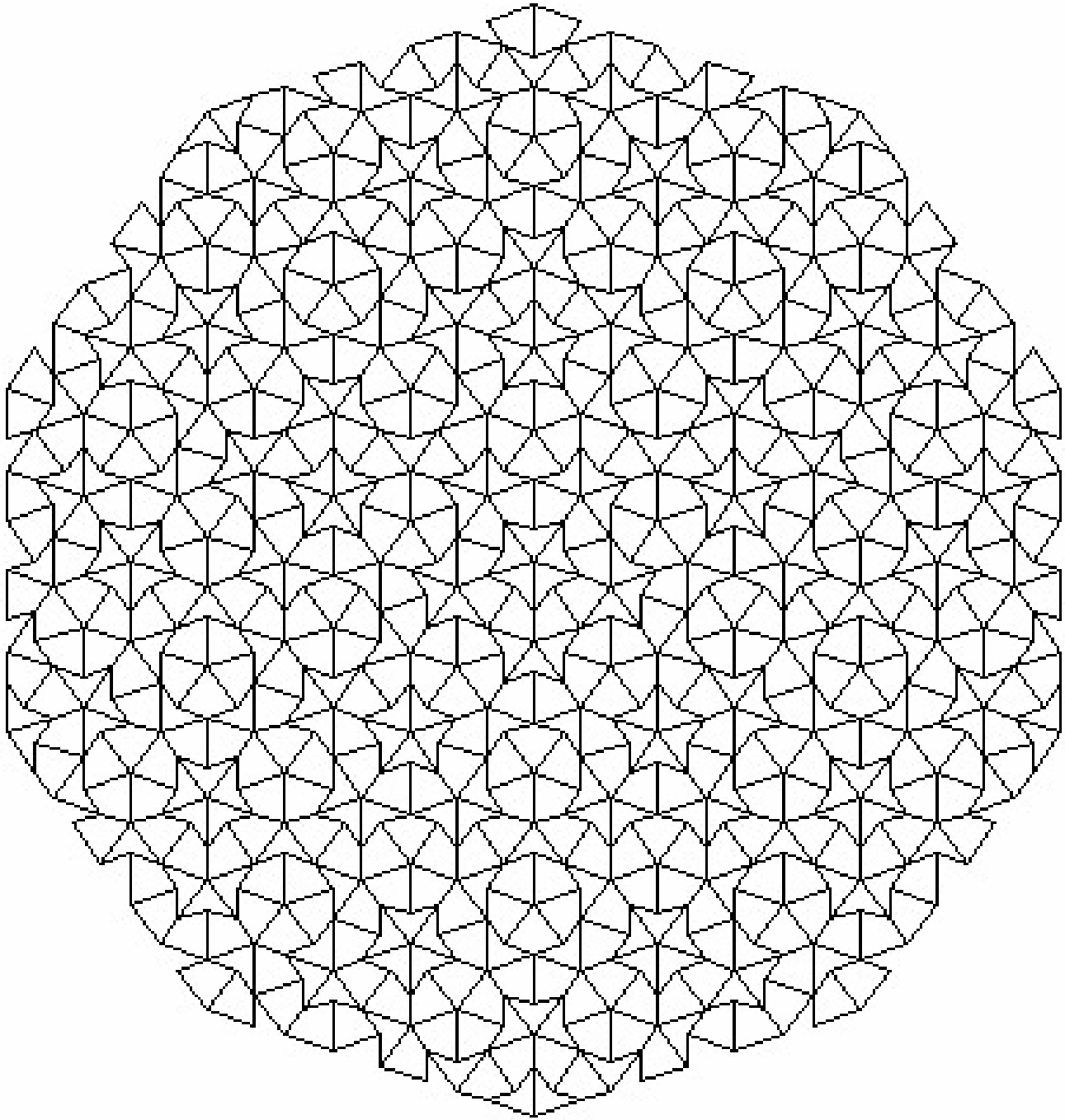
Penrose-csempézés:






K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K
K





„csempézés”:

periodikus függvények a kristályban : $f(\vec{r}+\vec{T})=f(\vec{r})$

reciprokrács :

a krisztallográfiában egy Bravais-rács reciprok rácsa a $\vec{k}$ vektoroknak olyan halmaza, amelyekre $e^{2\pi i\vec{k}\vec{r}}=1$ vagy $\left(e^{i\vec{k}\vec{r}}=1\right)$ az összes rácspontokba mutató $\vec{r}$ helyvektorokra

a reciprok rács maga is egy Bravais-rács, és a reciprok rács reciproka maga az eredeti rács

egy végtelen, 3D rácsra, amit az $\vec{a}_1,\ \vec{a}_2,\ \vec{a}_3$ elemi rácsvektorok feszítenek fel, a reciprok rács elemi rácsvektorai :

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

vagy $\vec{b}_1=2\pi\dfrac{\vec{a}_2\times\vec{a}_3}{\vec{a}_1\cdot\vec{a}_2\times\vec{a}_3}$

ahol $V_a=\vec{a}_i\cdot\vec{a}_j\times\vec{a}_k$ az elemi cella térfogata

a rec.rácstér (tetsz.) pt.-jaiba mutató vektorok hullámszám vektorok:

$$\vec{k} = \frac{1}{hullámhossz} \qquad \left[\frac{1}{m}\right]$$

a reciprokrács pontjai is periodikus rácsot alkotnak

a reciprokrács $\forall$ vektora $\perp$ a direkt rács síkjainak egy sorozatára

a rec.rács egységcellájának tf.-a fordítva arányos a direkt rács egységcellájának tf-val (vagy: a rec. rács elemi vektorának hossza fordítva arányos a direkt térbeli síkok távolságával)

a rec.rács egységcellája nem feltétlenül paralellepipedon

a rec.rács Wigner-Seitz celláját **Brillouin-zóna-**nak nevezik

a reciprok rács (a Brillouin-zóna határa) fontos szerepet játszik a periodikus szerkezetek leírásában (pl. röntgen (n^o, e^-) diffrakció),

hullámok viszaverődésénél, szórásánál: a határon történik a szóródás, a beeső és diffraktált röntgen-foton hullámszámai közötti kül. pontosan egy $\vec{k}$ vektor

a kristályról kapott diffrakciós kép a reciprok rácsot képezi le, és abból lehet következtetni a direkt rácsra (az atomok elhelyezkedésére)

pl: egyszerű köbös rendszer, ahol az egységcella élhossza a:

→ a rec. rácsa is egyszerű köbös: $b = \frac{1}{a}$ vagy $b = \frac{2\pi}{a}$

pl: fcc rács: → a rec. rácsa egy bcc rács lesz

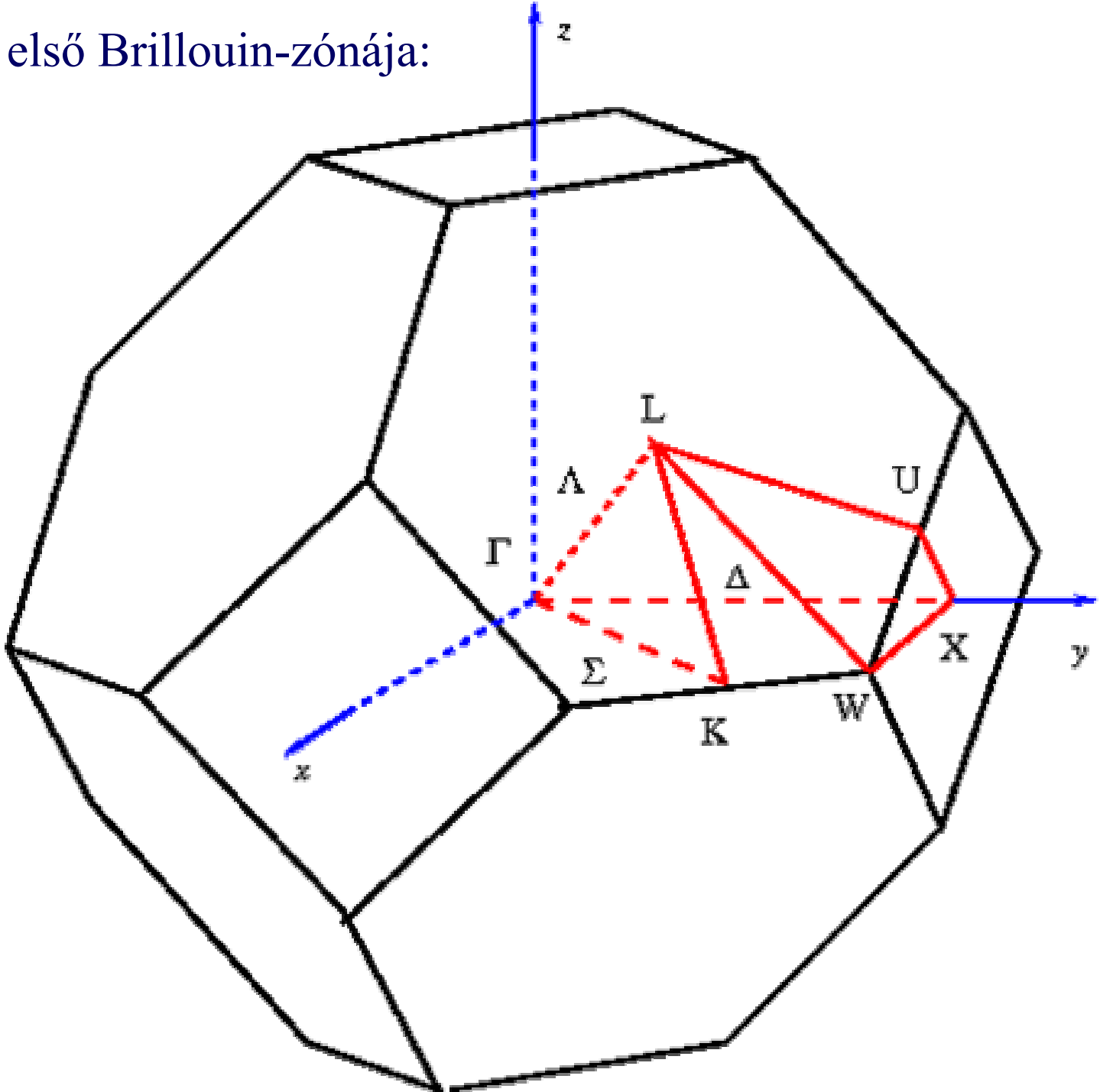
pl: bcc rács: → a rec. rácsa egy fcc rács lesz

első Brillouin-zóna szerepe:

részecske/hullám (pl. e^-) viselkedésének leírása periodikus közegben: az első zónabeli viselkedése jellemző az egész kristályra (ld. köv. old.)

további Brillouin-zónák: nem összefüggő, de azonos tf.-ú, egymás után az origótól egyre távolabb

pl: az fcc rács első Brillouin-zónája:



Bloch-tétel :

a periodicitás nem csak az atomok elhelyezkedésére vonatkozik : nemcsak a rácspt.-k – beli tulajdonságok egyeznek meg, hanem az egész rácstér tulajdonságai :

pl. egy periodikus potenciáltérben mozgó e^- hullámfüggvénye a Bloch-hullám:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

= rácsperiódus szerint modulált síkhullám

síkhullám; periodikus potenciál

azaz $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ 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 !

(pl. az e^- energiaértékei)

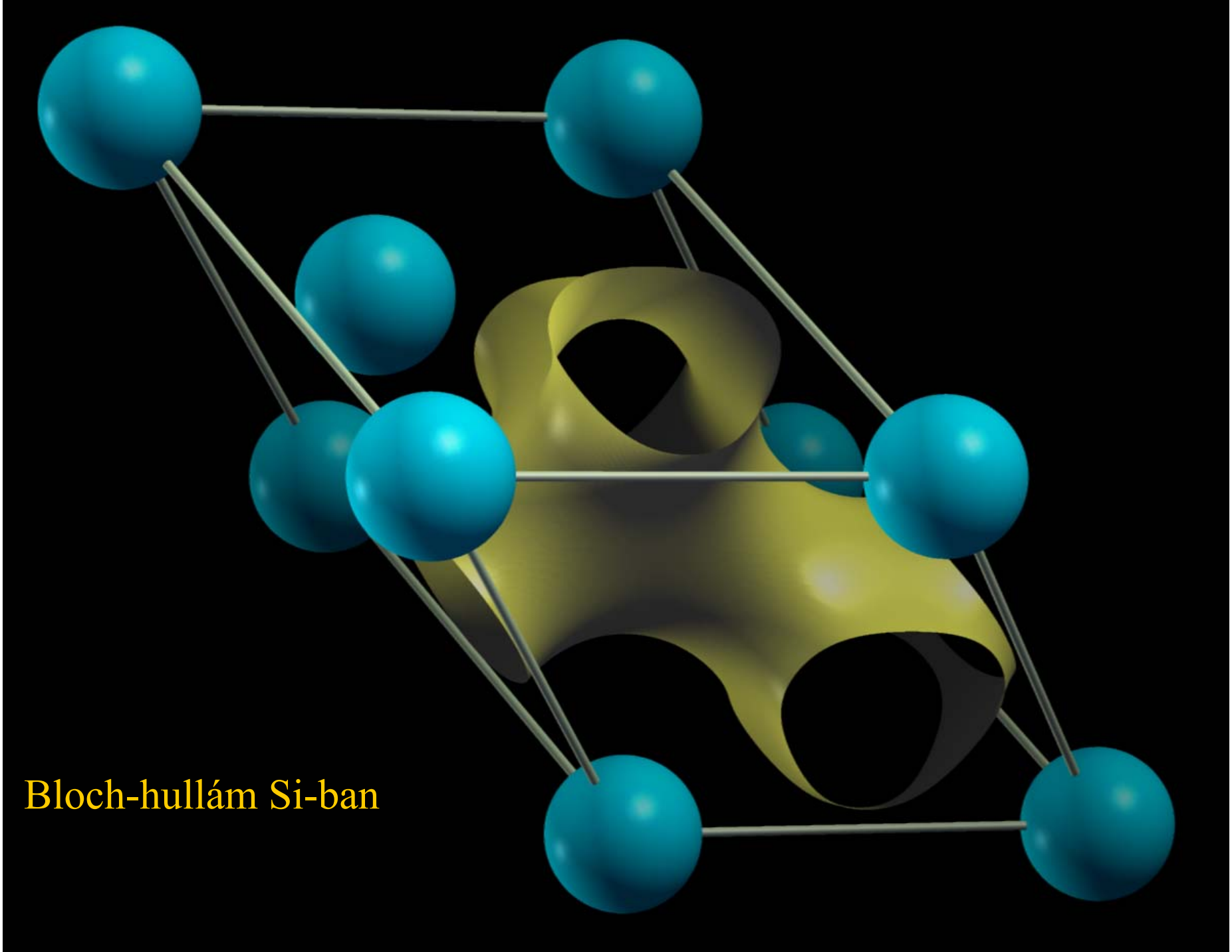
Born-Kármán határfeltétel :

annyi db $\vec{k}$ vektor van a krist.-ban, ahány elemi cella

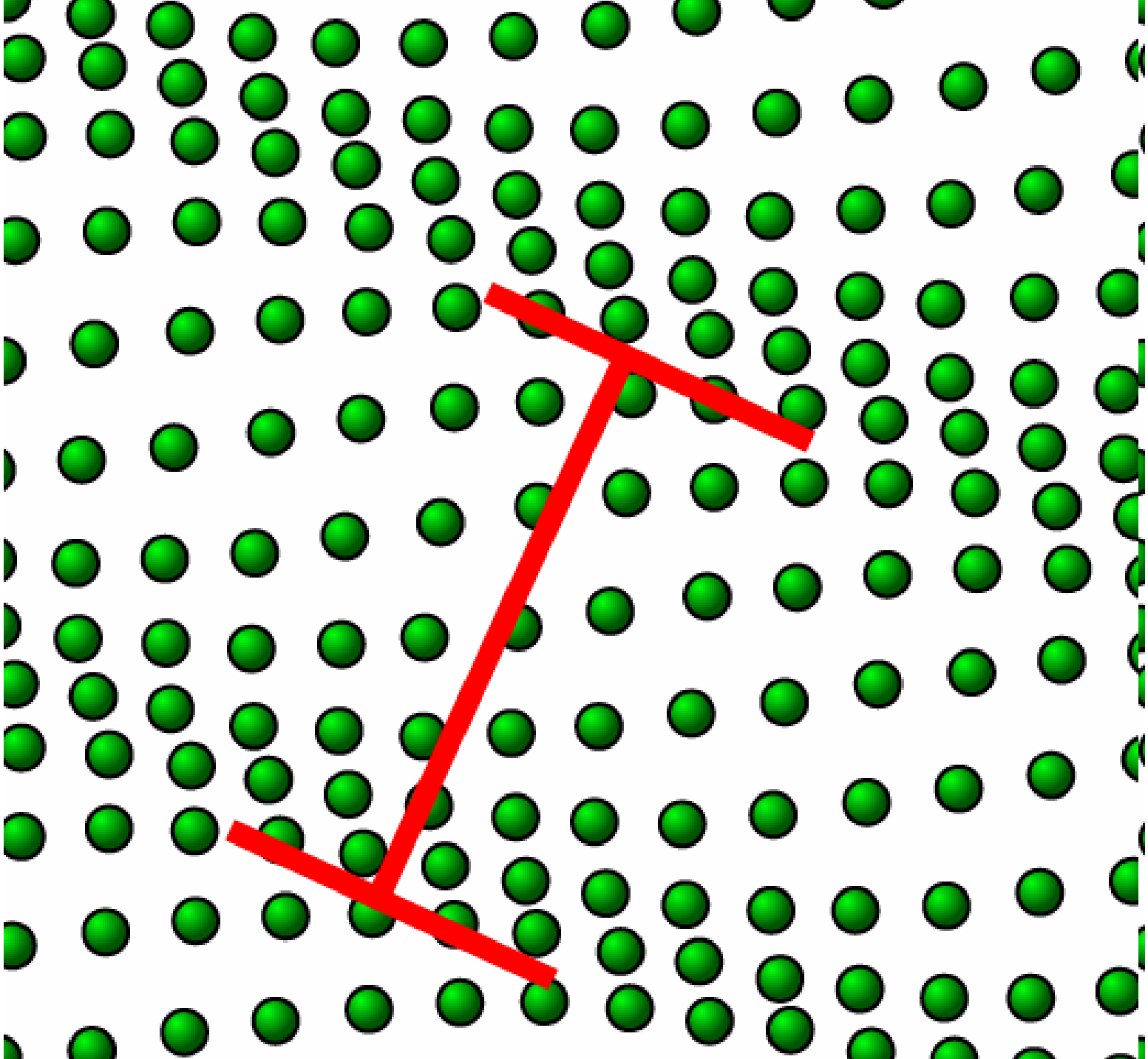
a rácsbeli tulajdonságok a rácsperiodicitás szerint változnak

(ld. K. Kreher: 53- old.)

pl. elektron hullámfüggvénye,…

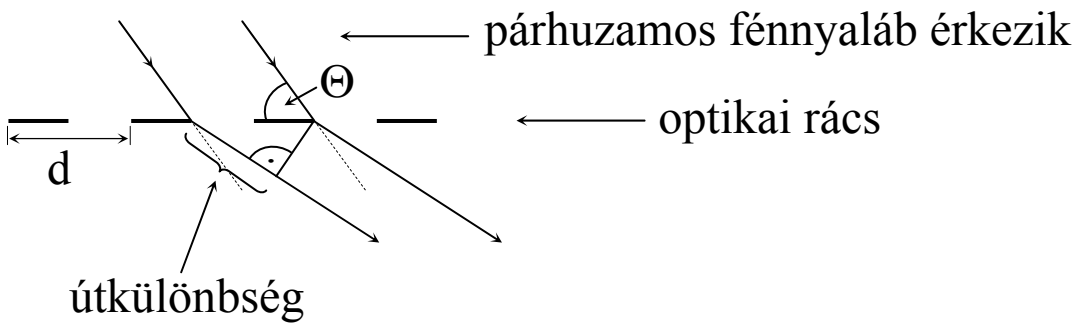

Bloch-hullám Si-ban

„rács-hullám”



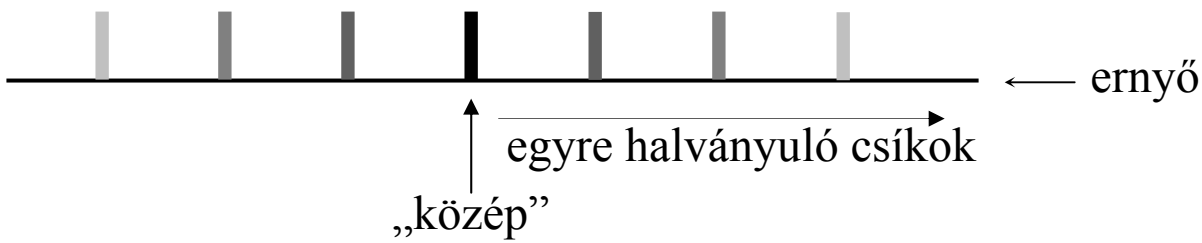
Röntgen, röntgensugarak (~ 1900), röntgen-diffrakció : → krisztallográfia

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



$$2d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda$$

Bragg

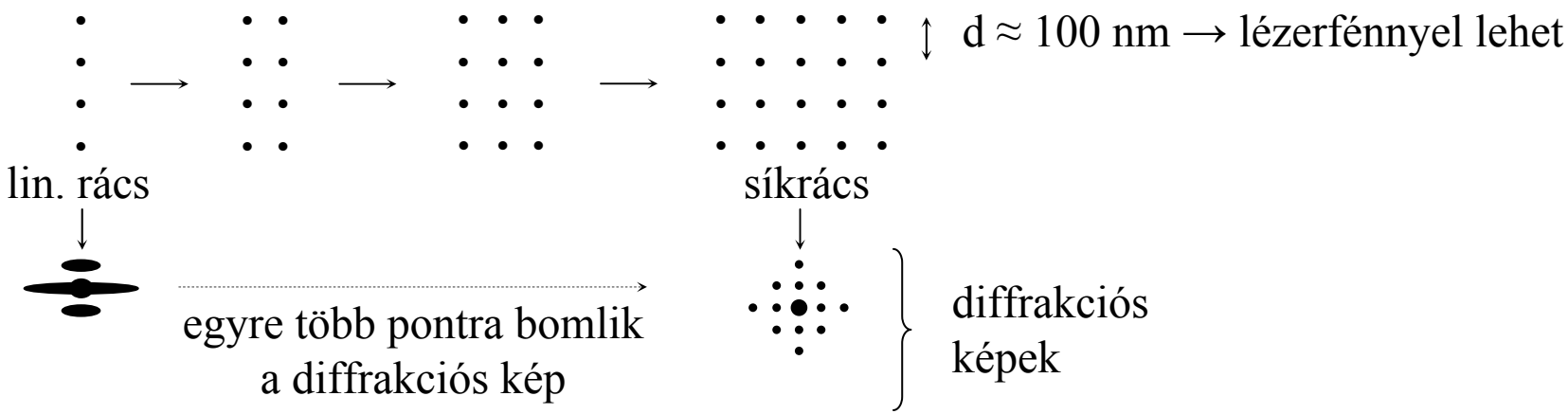


látható fény : $\lambda \approx 300$ nm
$n = 1$
$2\sin\Theta \approx 1$

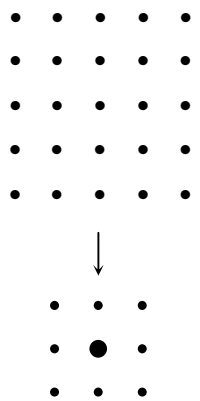
$d \approx \lambda$ → elhajlás

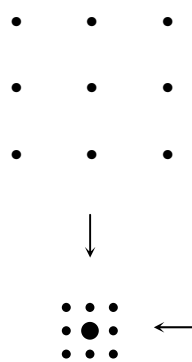
TEM → $d \approx 0{,}1\text{-}0{,}2$ nm → röntgensug.

X-sug. volt az első eszköz krist. vizsg.-ra



atomok közti táv. hatása az elhajlási képre :

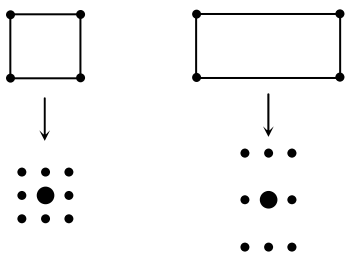


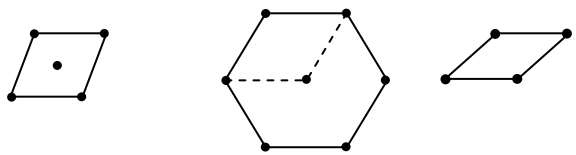


← a Na és a W is bcc rácsok, de a W 10-szer nagyobb, mint a Na atom, más a rácsállandó

← a diffrakciós mintázat fordítva változik a valódi szerkezet-beli síkok távolságával

azonos sűrűségű rácspt.-k, de más szimmetria :



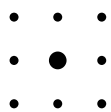


az elhajlási képből egyértelműen lehet következtetni a valódi cellára

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 : H_2 molek, $BaTiO_3$
sok —‖— : kristályos fehérjék (akár több 100ezer atom)

nem periodikus szerk. diffr. képe :



kristály diffrakciós képe

amorf szerkezet diffrakciós képe

pl. melegítés → periodicitás romlik

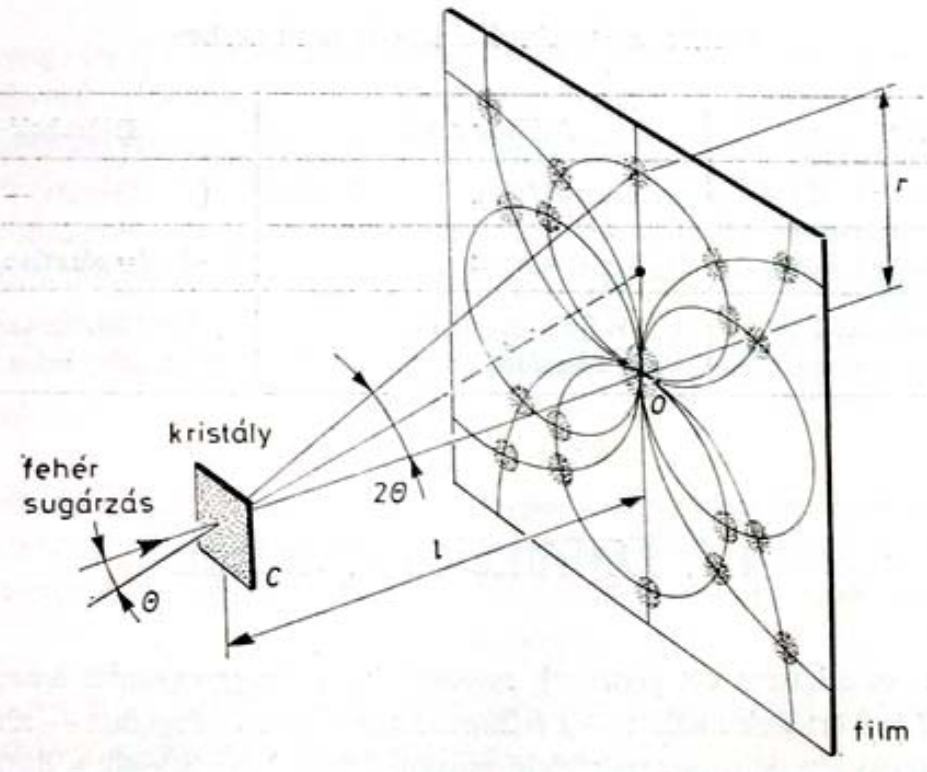
A röntgendiffrakciós mérés célja: a kristály pontos szerkezetének, azaz
- az elemi cella paramétereinek
- a cellában elhelyezkedő atomok pozícióinak meghatározása.

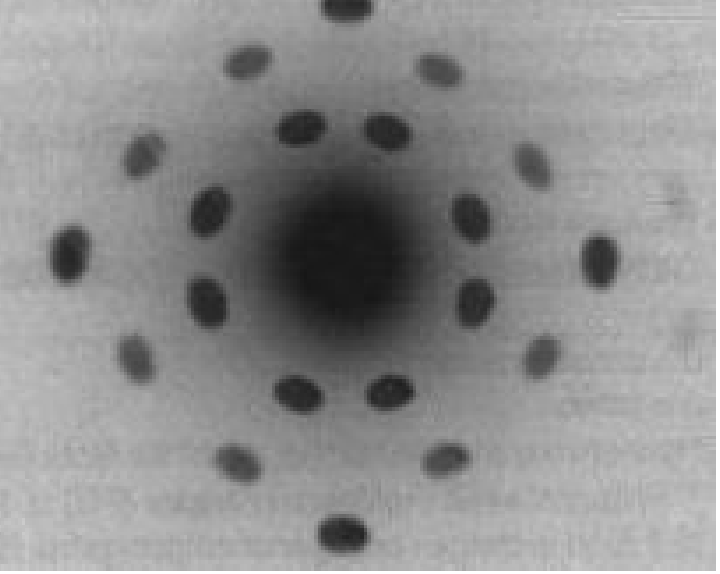
röntgendiffrakciós eljárások :

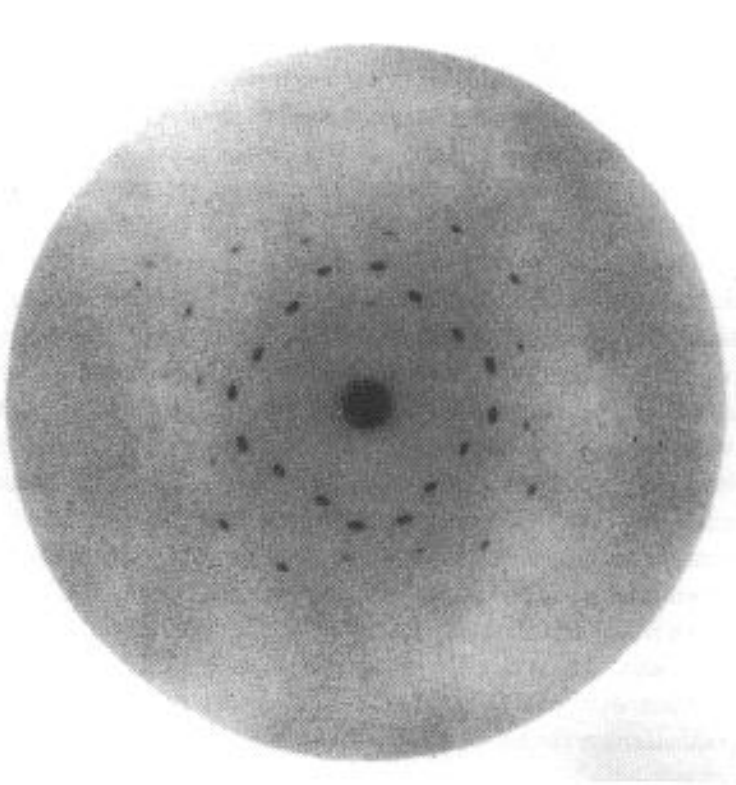
adott λ, d, Θ; ZnS ernyő, film, kamera

Laue-módszer :

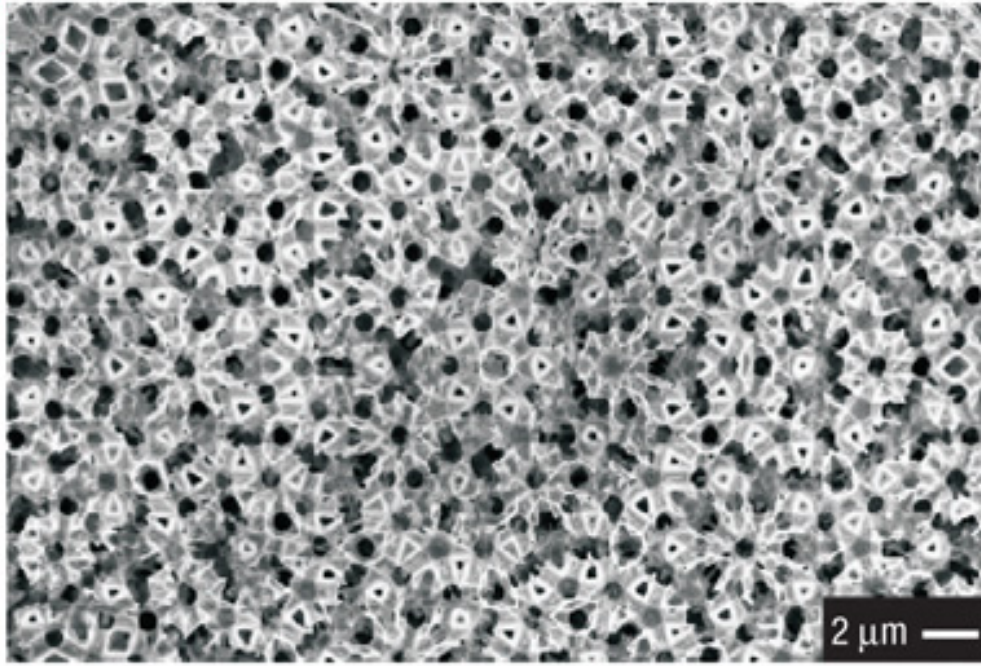
egykristályok orientációjának meghatározására :
folyt. X-sug. esik a krist.-ra → a nyalábra ⊥ filmen/ernyőn ellipszis alakú nyomok (pontok)



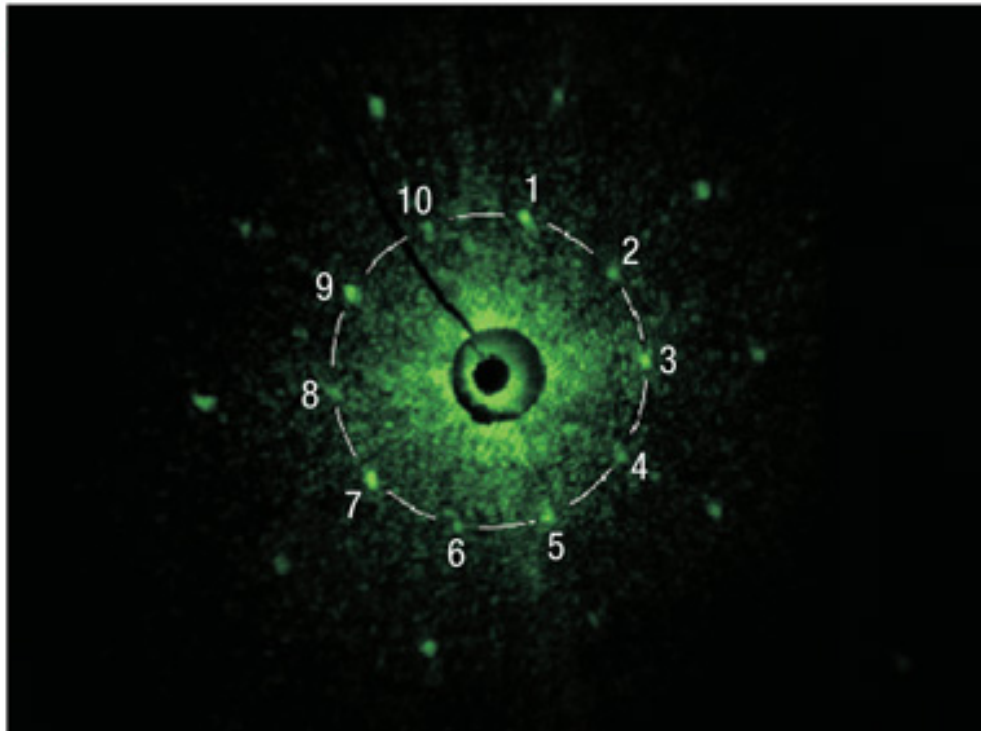


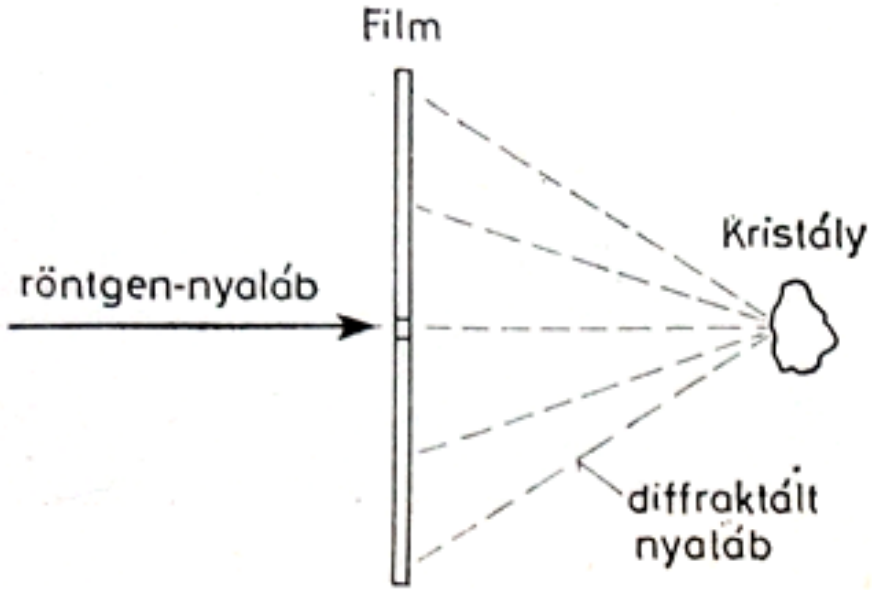


a



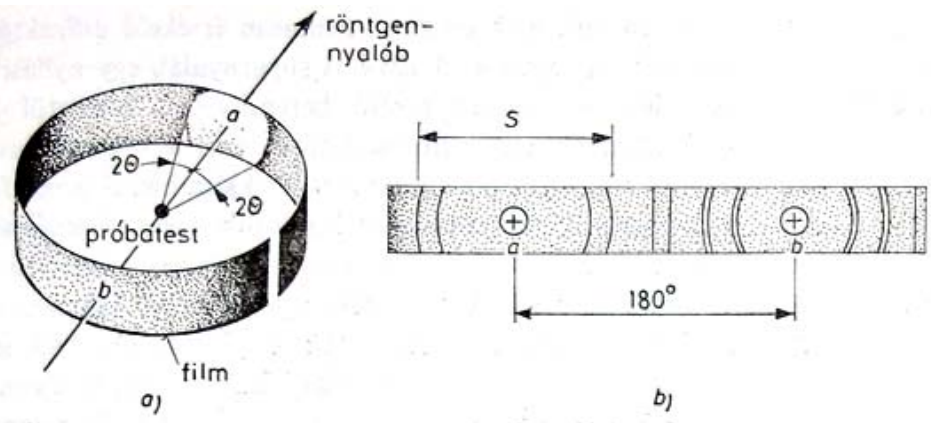
b

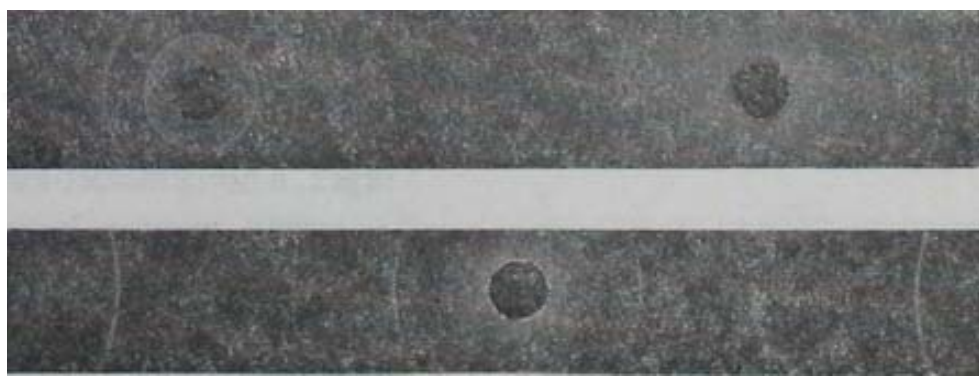


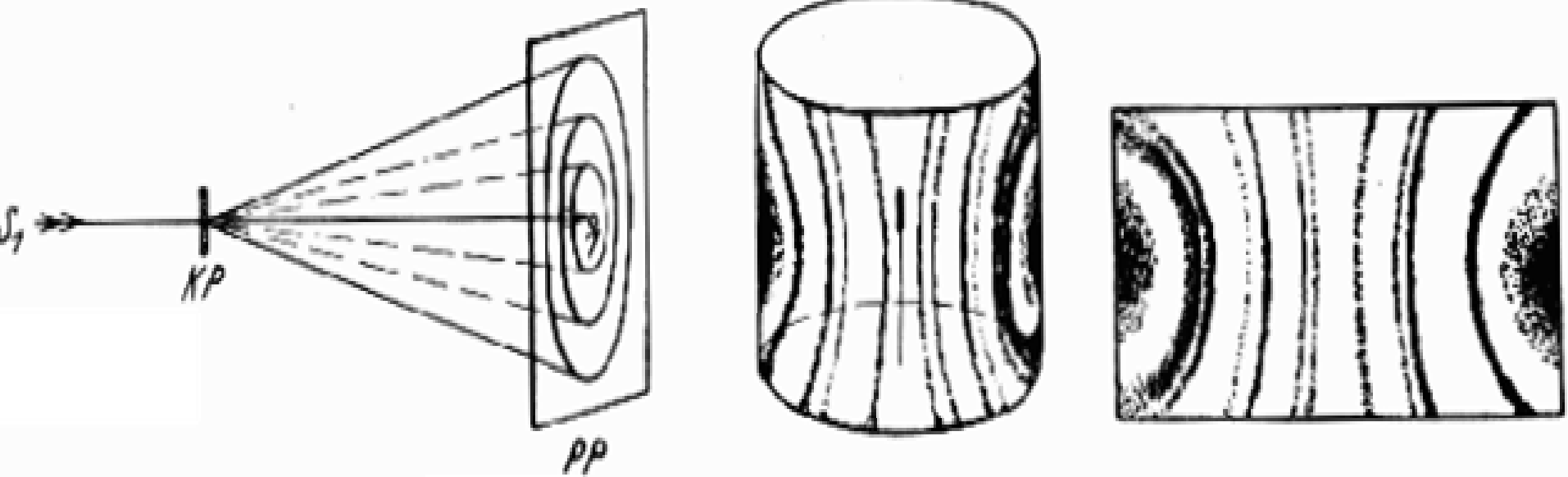


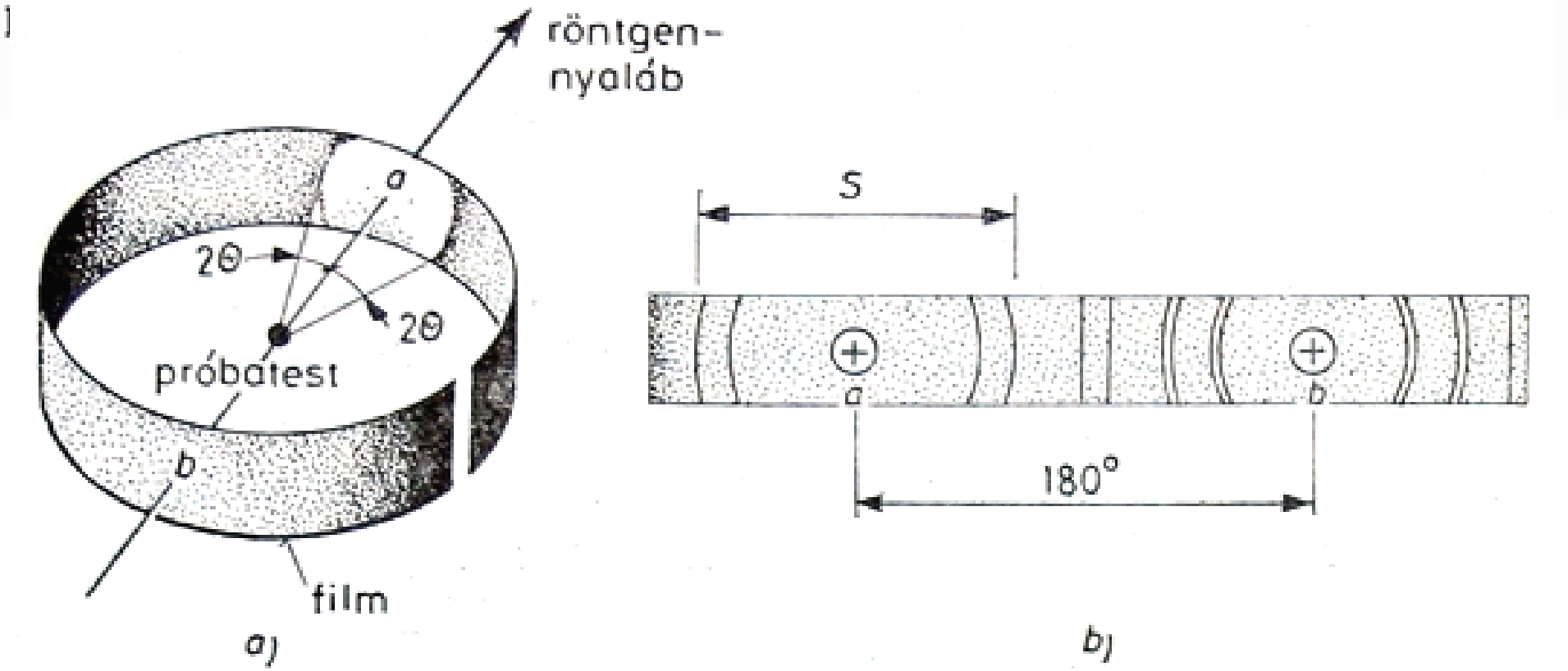
Debye-Scherrer-módszer :

porok vizsgálatára (elemi cella meghatározása) :
henger alakú film, benne a por, monokromatikus λ → folytonos, kör alakú metszetek a filmen



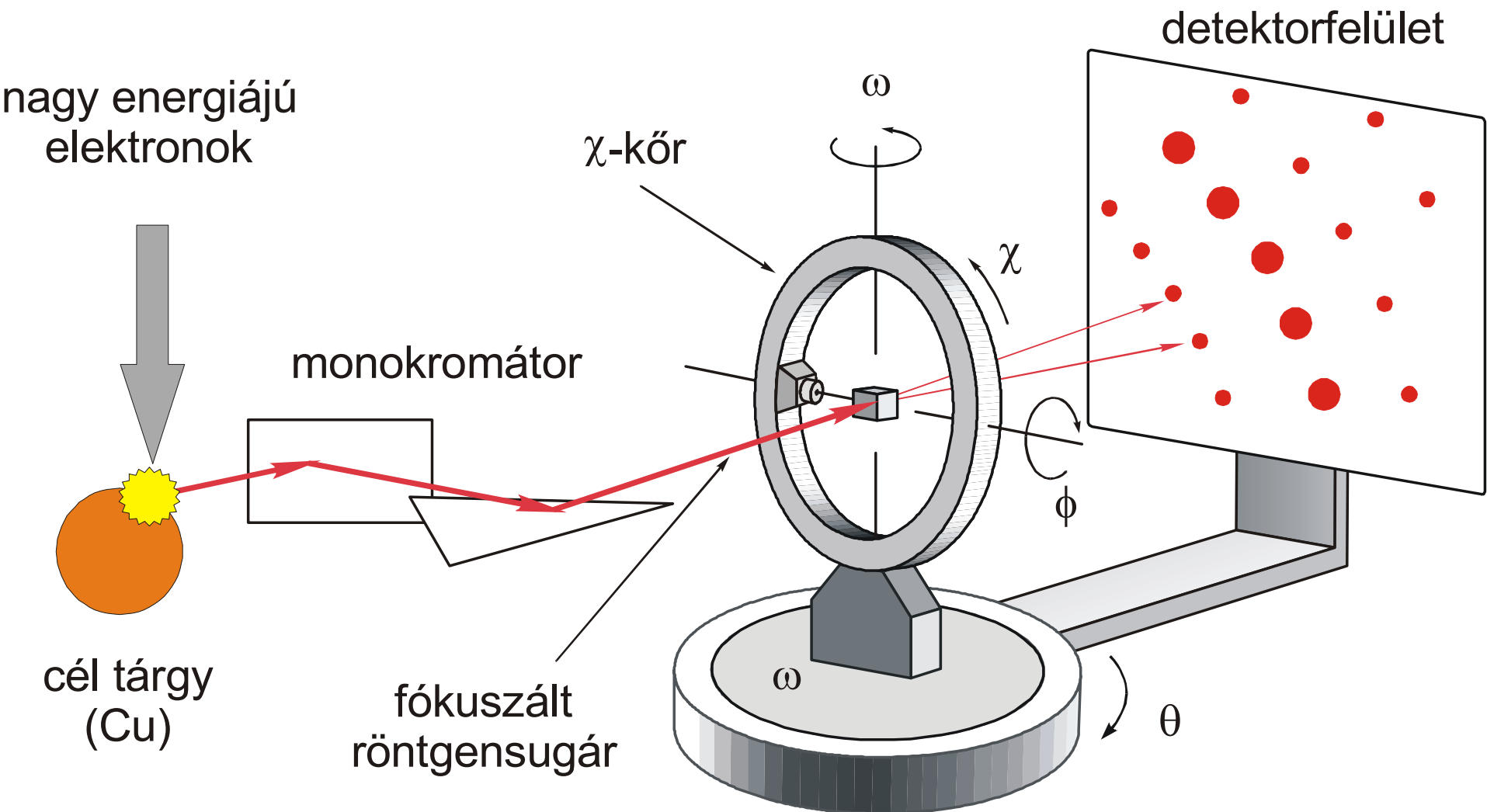



KP
pp


röntgen-
nyaláb
a
2Θ
2Θ
próbatest
b
film
a)
S
a
b
180°
b)

forgókristályos módszer :

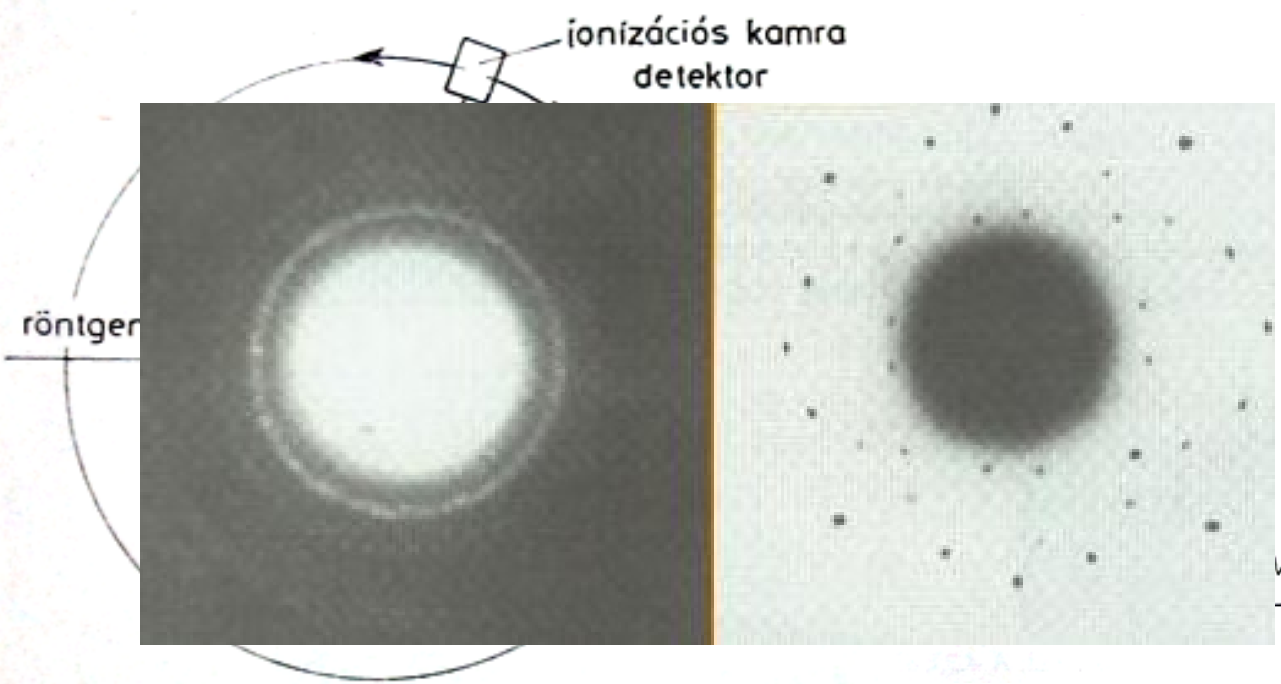
egykristályok elemi cella paramétereinek és az atomi pozíciók meghatározására :
monokromatikus X-sug. esik a krist.-ra

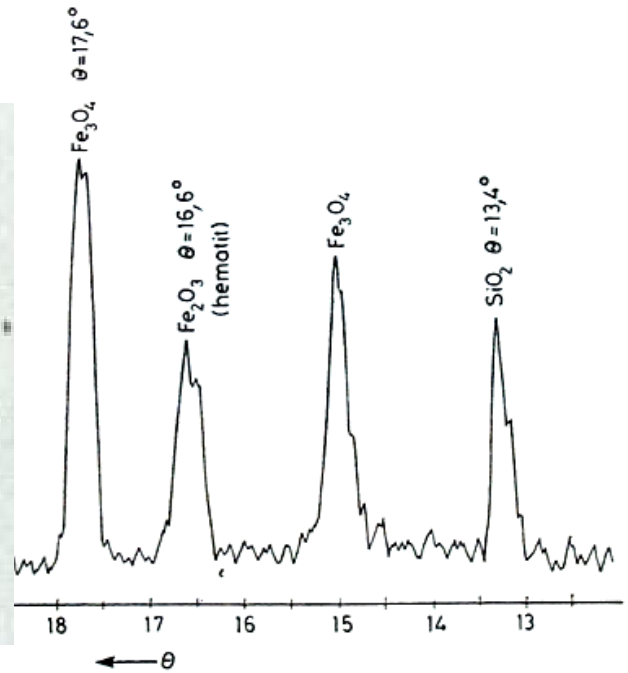


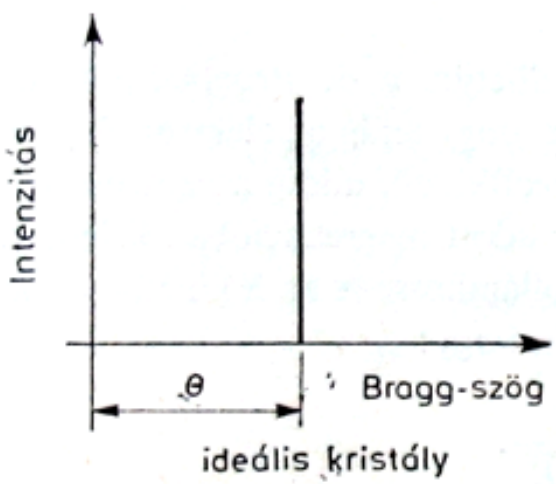
diffraktométeres módszer :

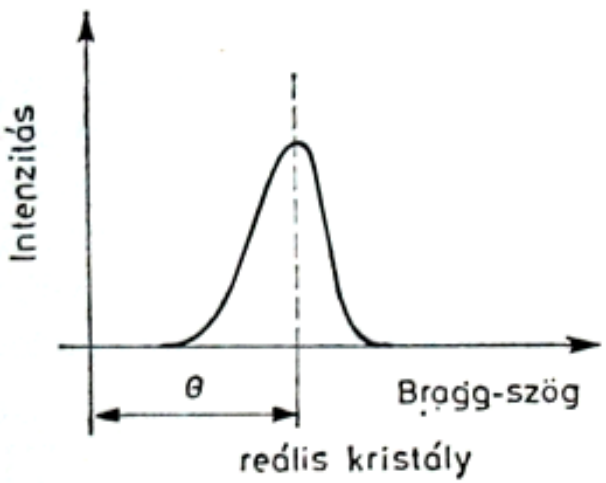
egykrist., porok vizsgálatára is :

nyaláb – kristály – detektor → Θ fgv.-ben ábr. az intenzitást









a diffraktált nyaláb intenzitása :

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

de :

szórási tényező : az egyes atomok milyen mértékben szórják a X-sug.-t

szerkezeti tényező : az atomok hol helyezkednek el a rácsban

nem minden intenzitás max. egyforma !

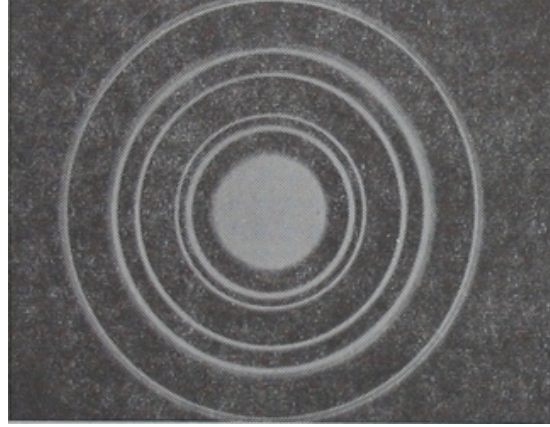
röntgensugarak elnyelődése :

abszorpció

ld. : Prohászka, vagy Kreher könyvben…

neutron- és elektrondiffrakció :

hasonlóan a röntgendiffr.-hoz…



elektrondiffr.-t ld. később a TEM-nél

neutrondiffr. előnye :

$m_{neutron} >> m_{elektron}$ → már kis energiánál is kicsi hullámhossz :

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

E = 0.1 eV → **λ ≈ 0.1 nm**

könnyű atomok helye is kimutatható

valamint : a n^o 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

(„Izgő-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)

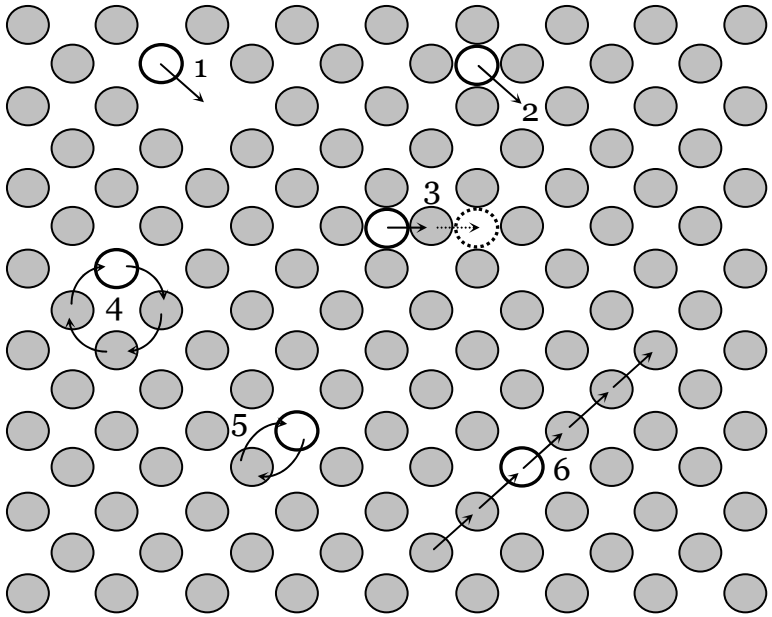
2) Mikor rendezetlen illetve irányított a mozgás?

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

3) Gyakorlati alkalmazások, példák

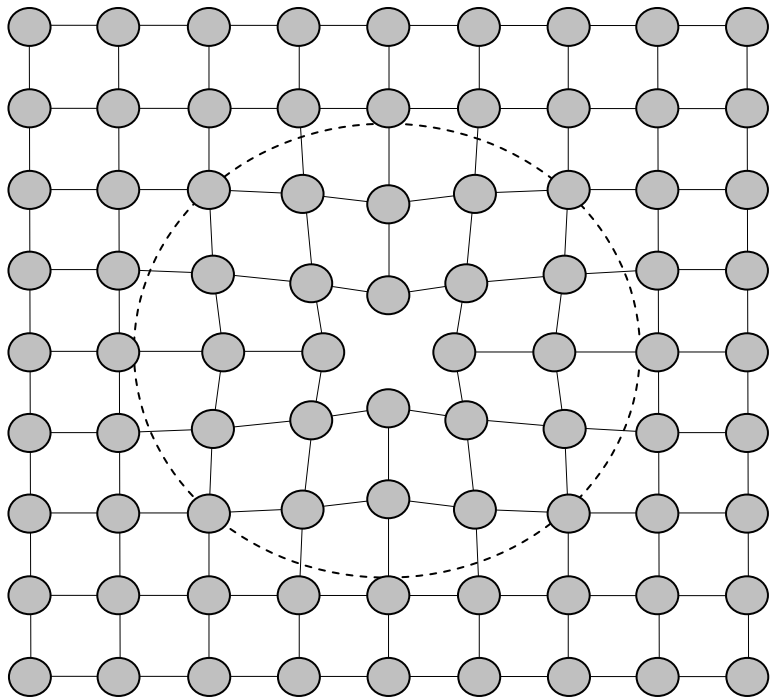
1) mechanizmus:

diffúziós mechanizmusok :

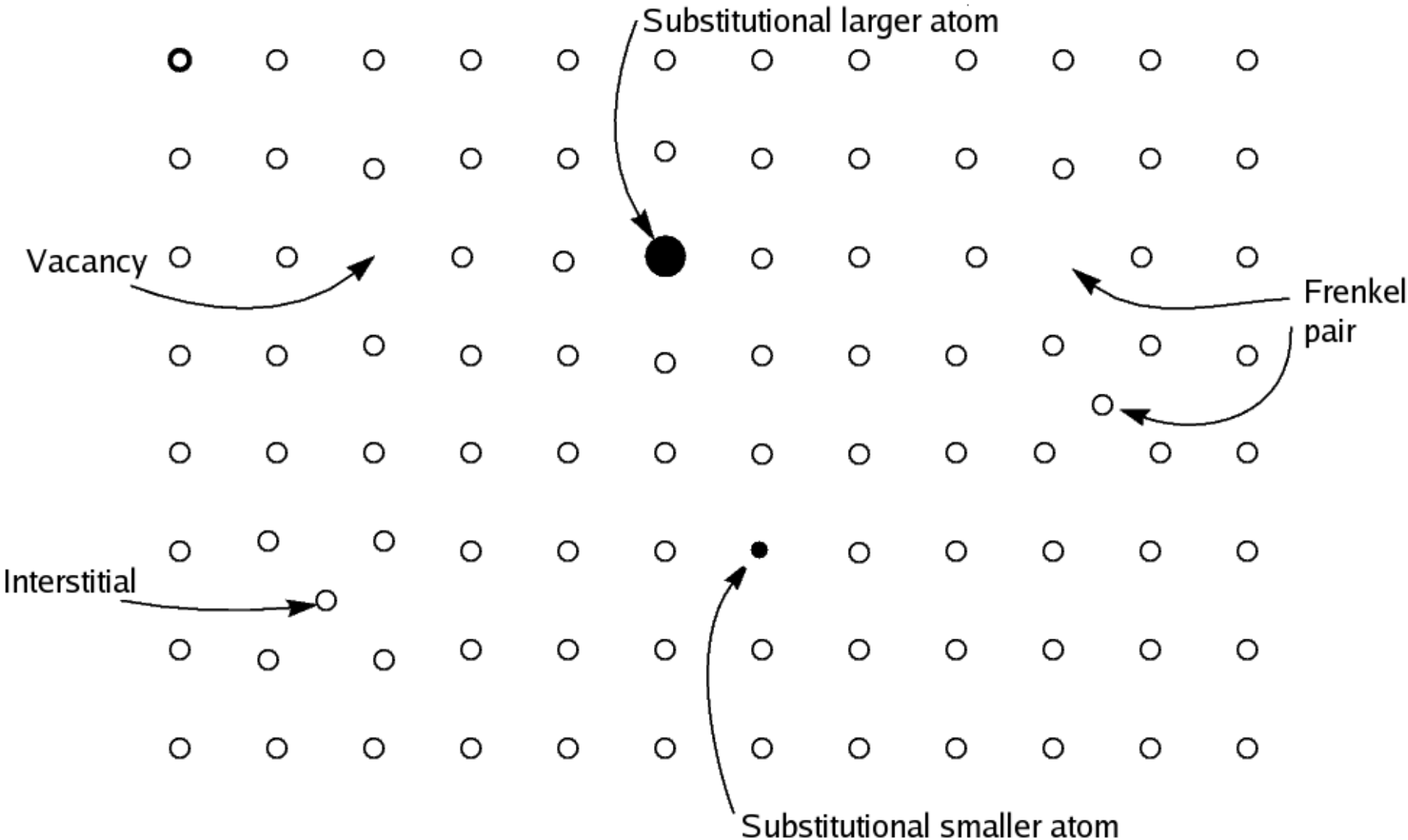


Kirakós számjáték:
16 hely 15 kocka,
azaz egy hely üres

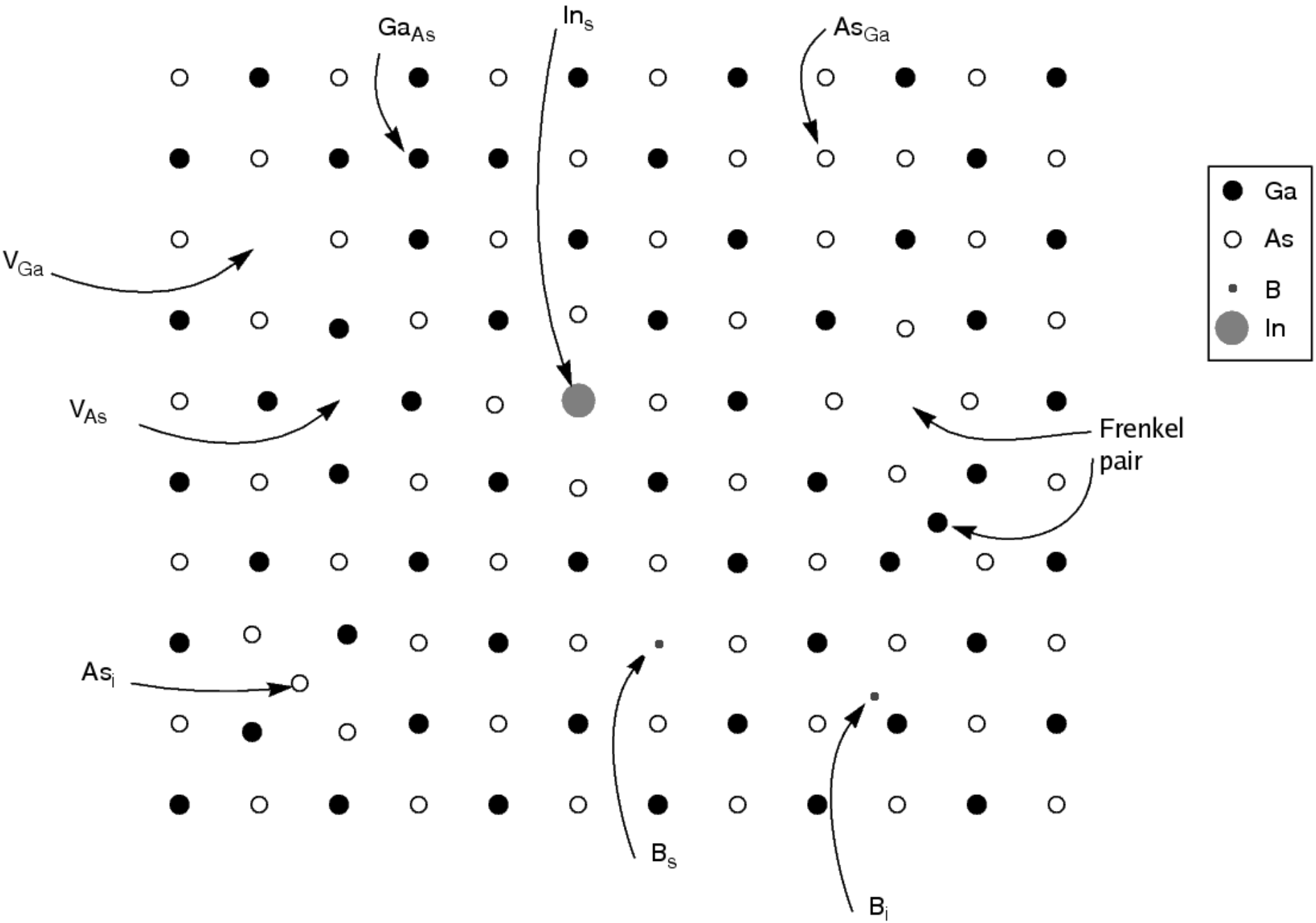
vakancia



hibafajták :


Substitutional larger atom
Vacancy
Frenkel pair
Interstitial
Substitutional smaller atom

hibafajták összetett szerkezetekben:



vakanciák keletkezése:

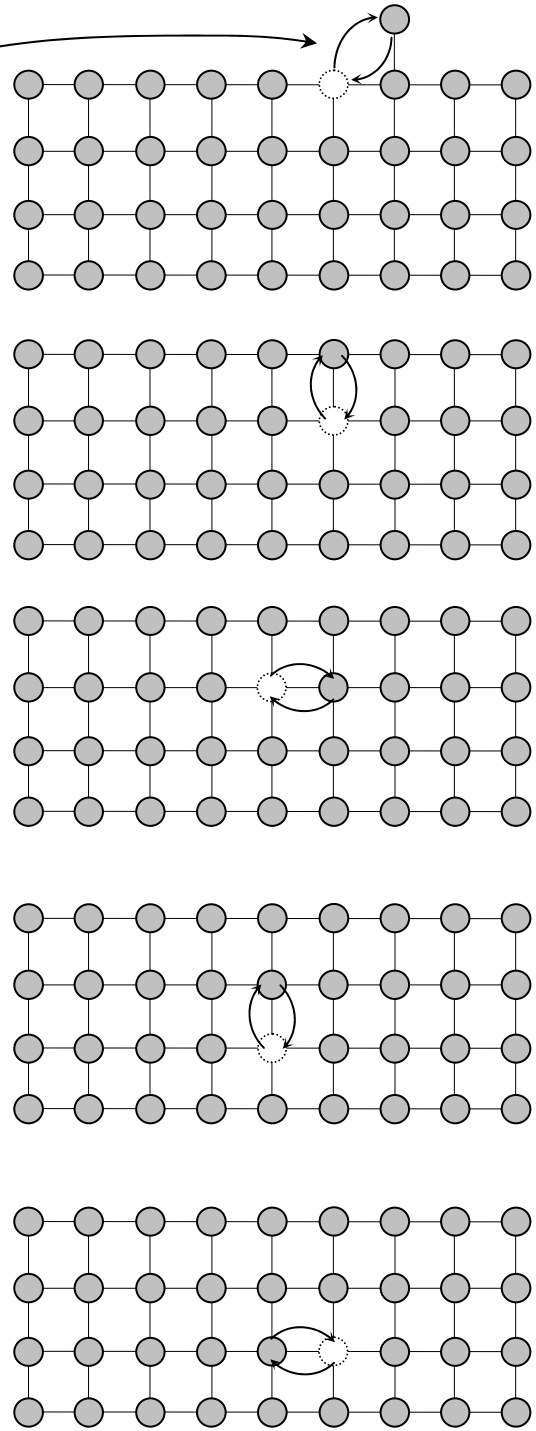
képződési energia $E_k \approx E/2$,

számuk : $c=n/N \sim \exp(-E_k/kT)$

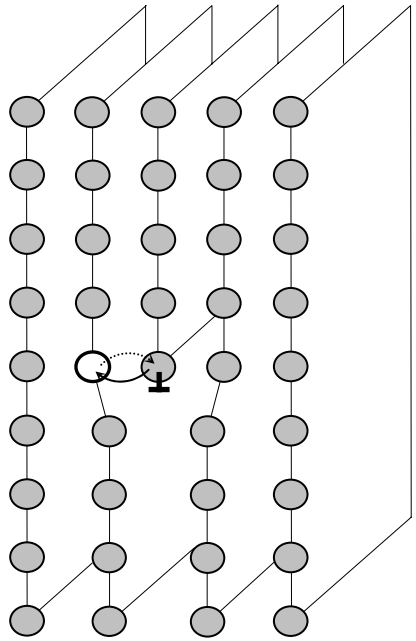
$$e^{-\frac{E_k}{kT}}$$

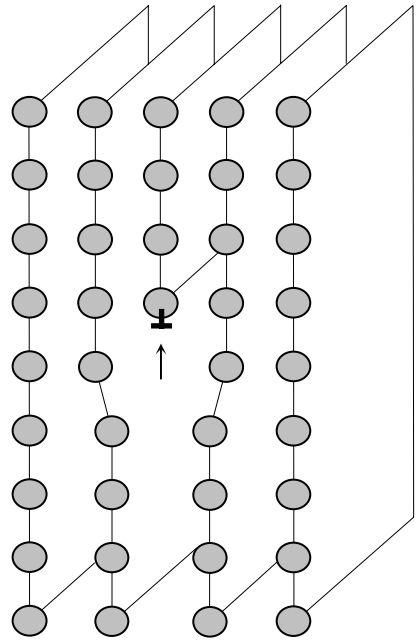
$c(T_{olv})=0.0001=0.01\%$

és mozgása



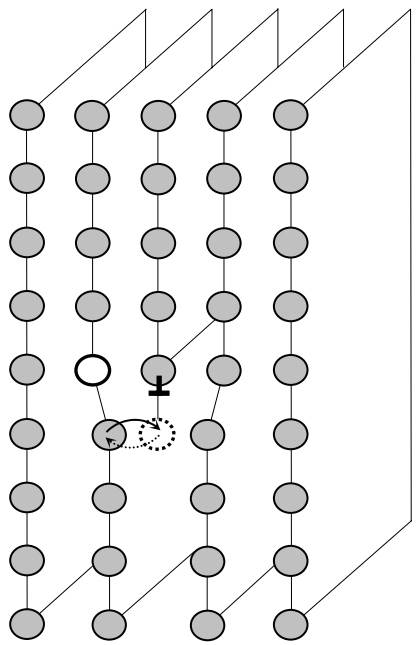
mozgó diszlokációk mint vakancia források és nyelők :

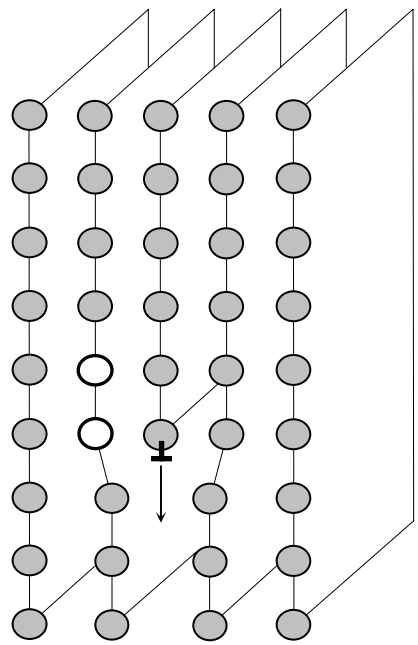


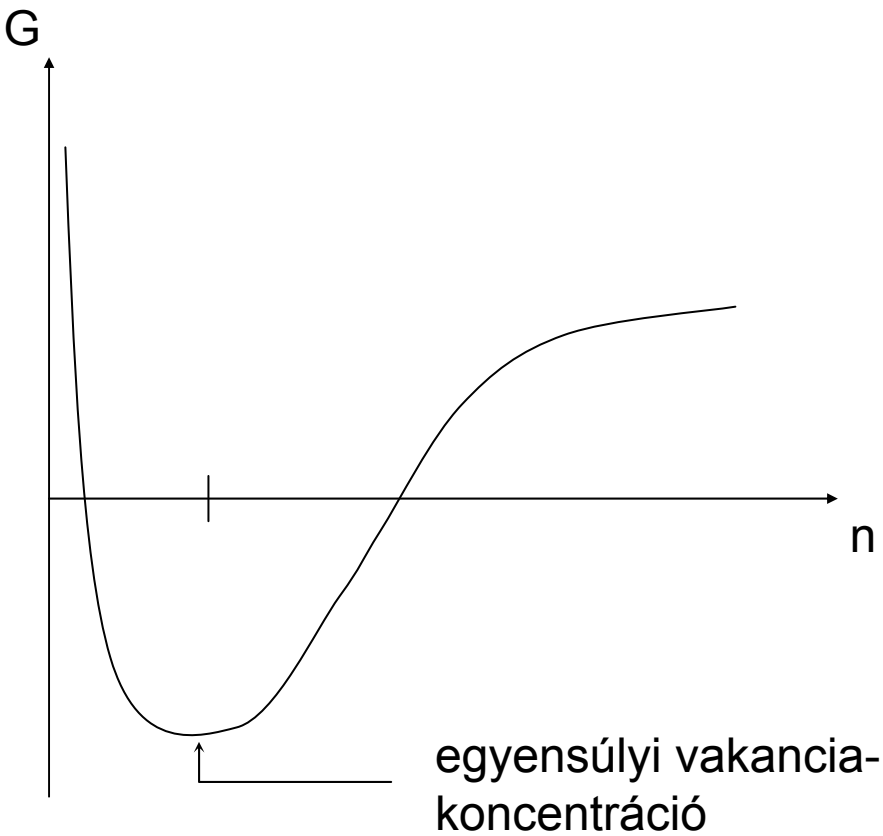


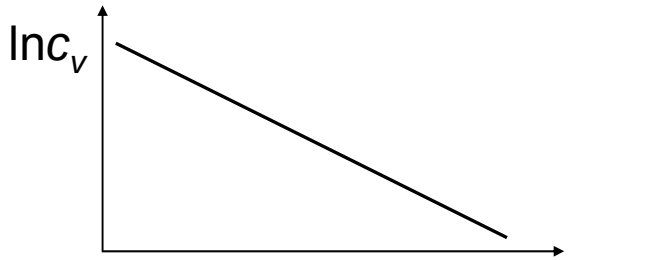
pl. W-t hirtelen 2000 ^{o}C-ra felmelegítve hogy tudja „összeszedni” a megfelelő számú vak.-t;

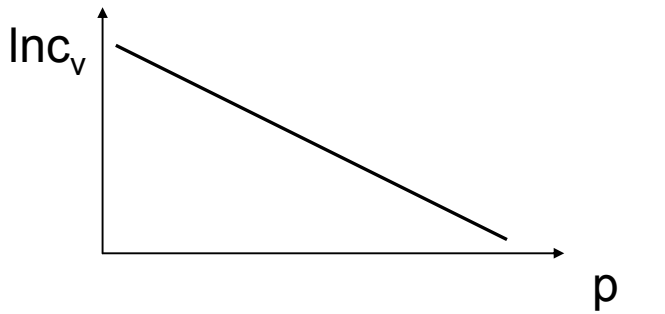
vagy hirtelen lehűtve hogy szabadul meg tőlük ? :



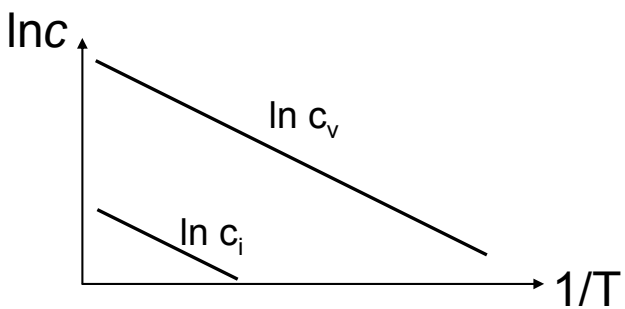


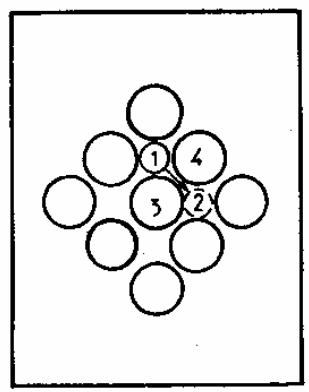






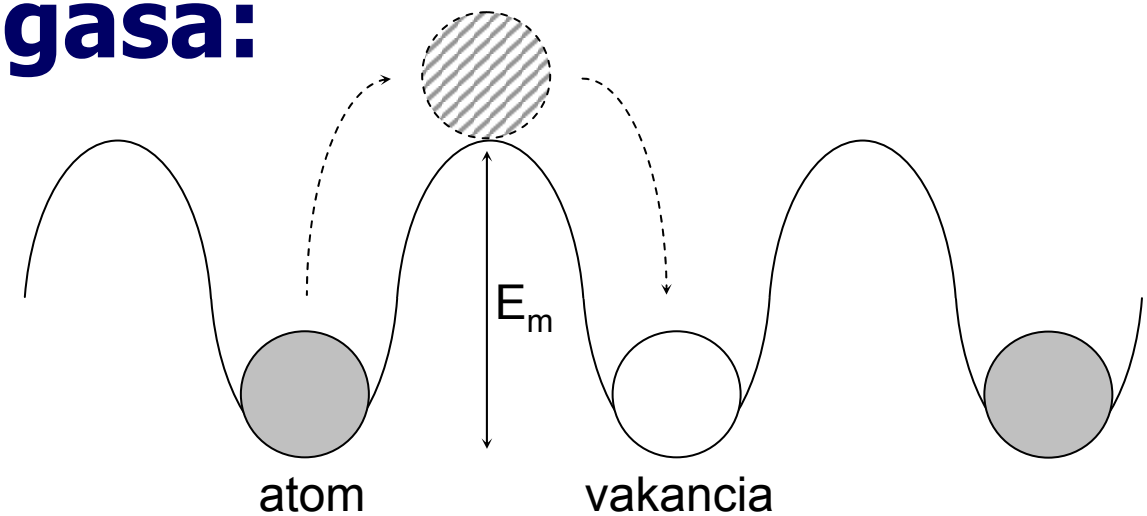
rácsközti atom





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

Vakanciák mozgása:



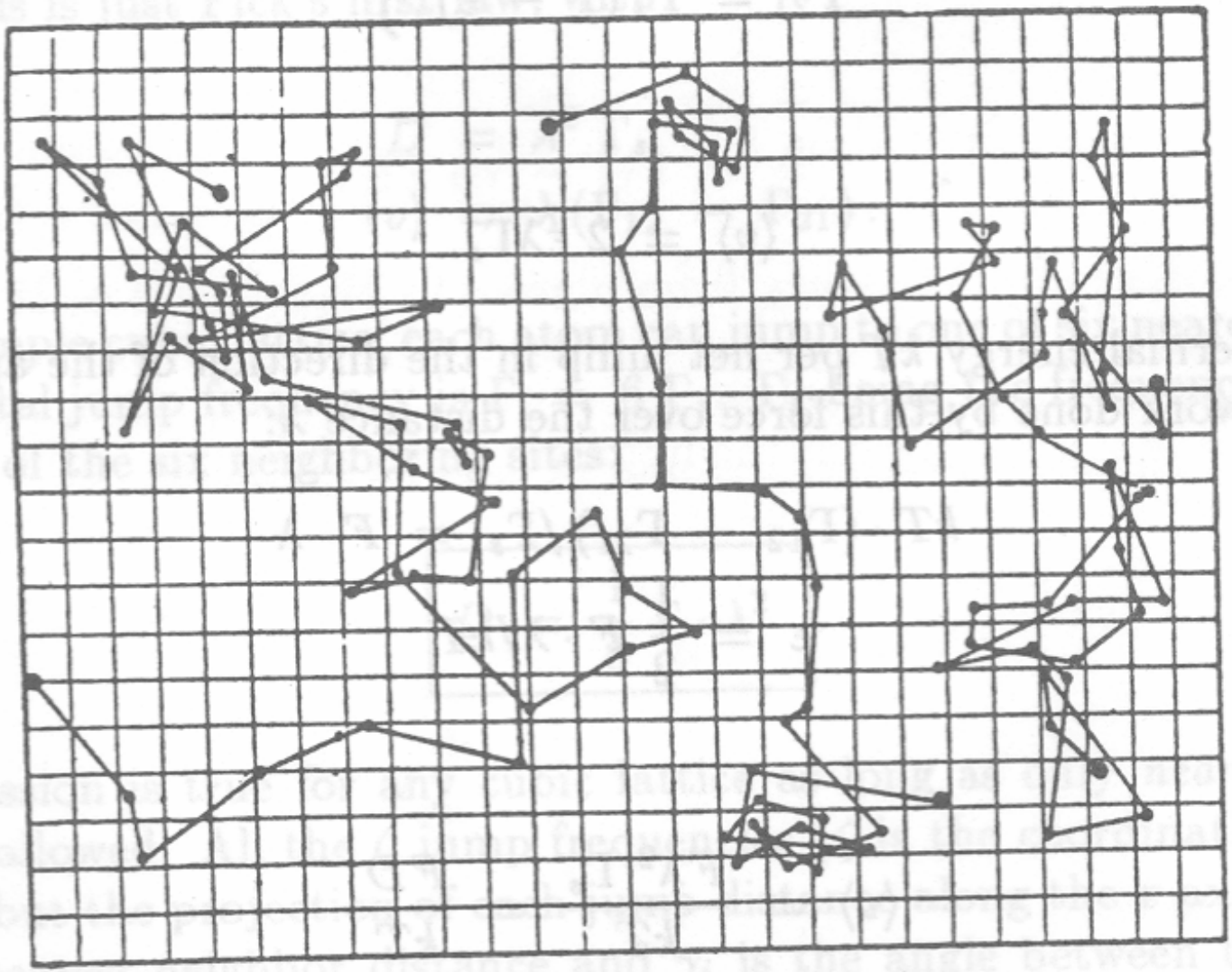
$\omega \sim \nu \cdot \exp(-E_m/kT) \rightarrow \omega(T_{olv}) = 100$millió/s

Véletlen bolyongás (Brown-mozgás):
vakancia mozgása

$\underline{\mathbf{R}}^2 = 6a^2\omega t = D_v \cdot t \rightarrow$ Einstein (100 éve)

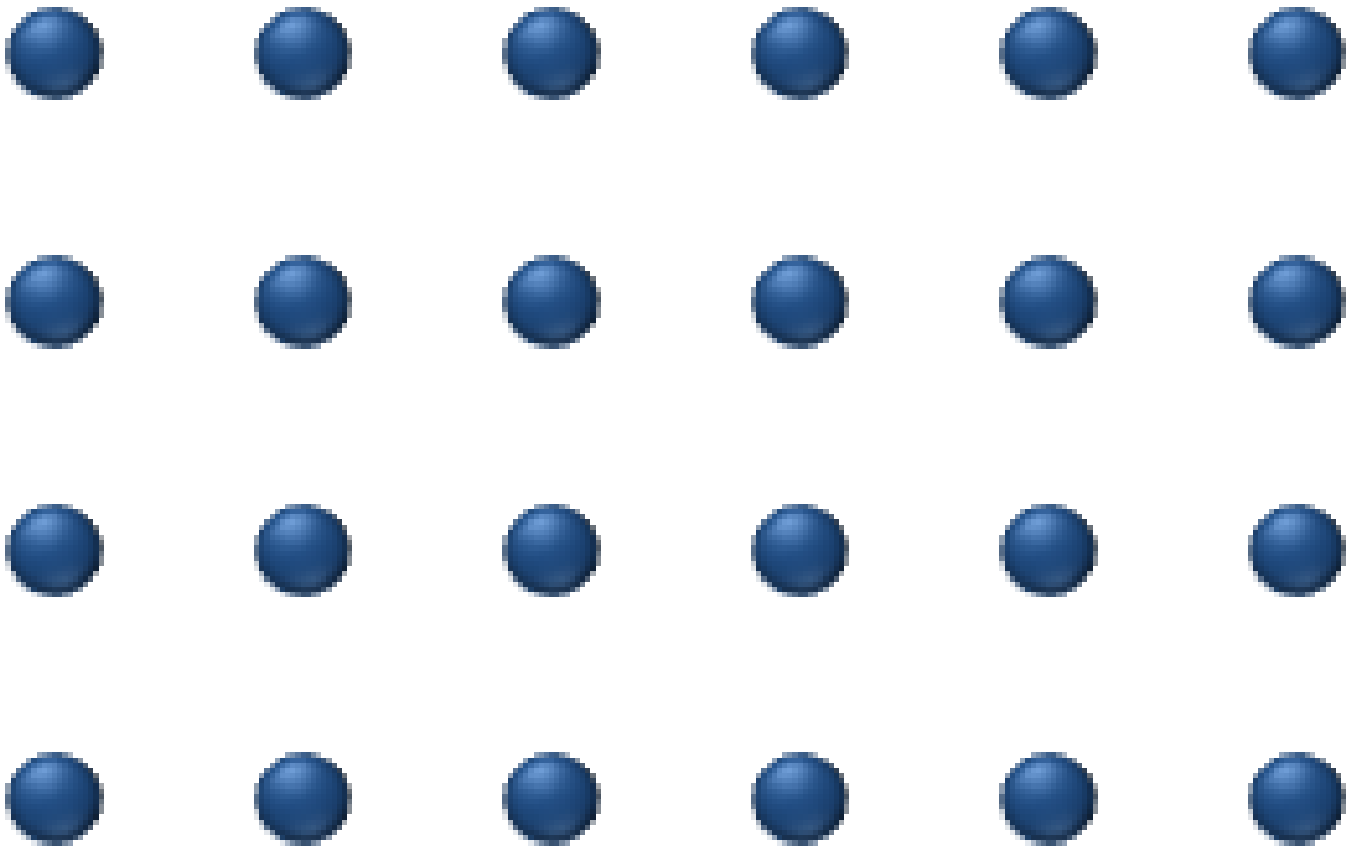
Atomok mozgása: $\mathbf{D_a = c_v \cdot D_v}$

bolyongás :



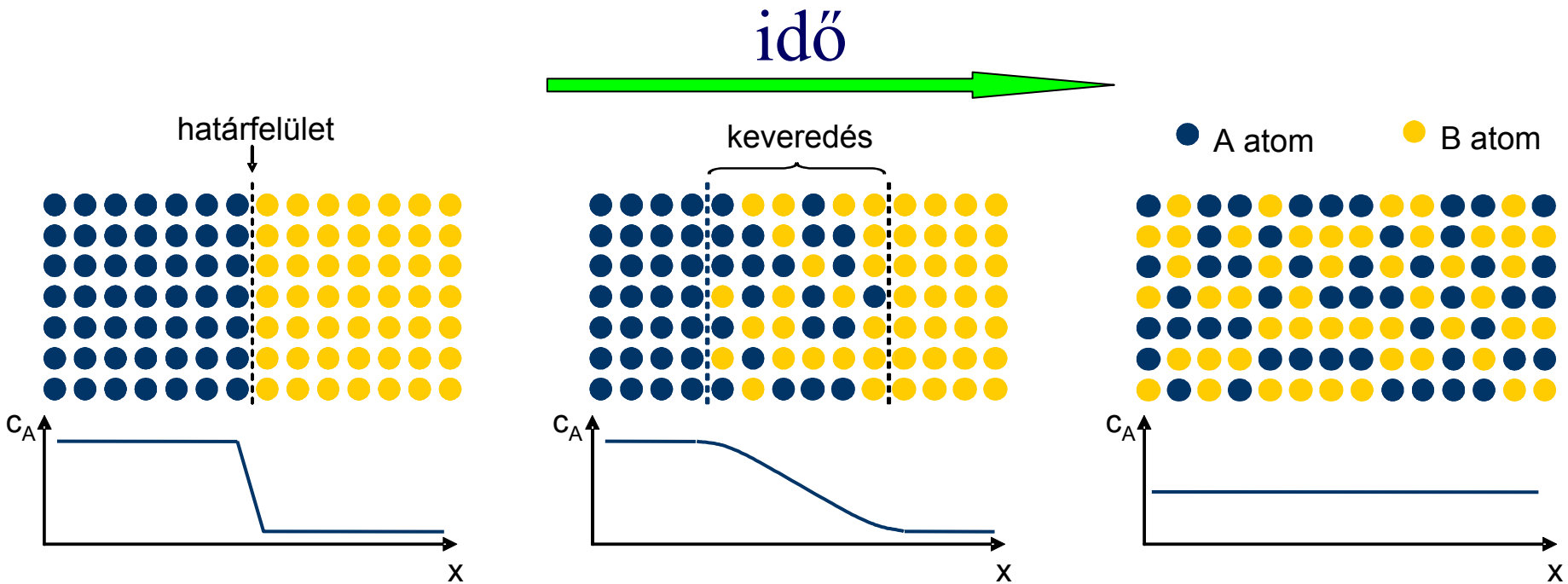
II.2. — Brownian motion of gamboge particles in an aqueous emulsion, pro-

interstíciós atom mozgása:



2) mikor irányított?

ha pl. a koncentráció nem egyenletes: ha inhomogenitások vannak

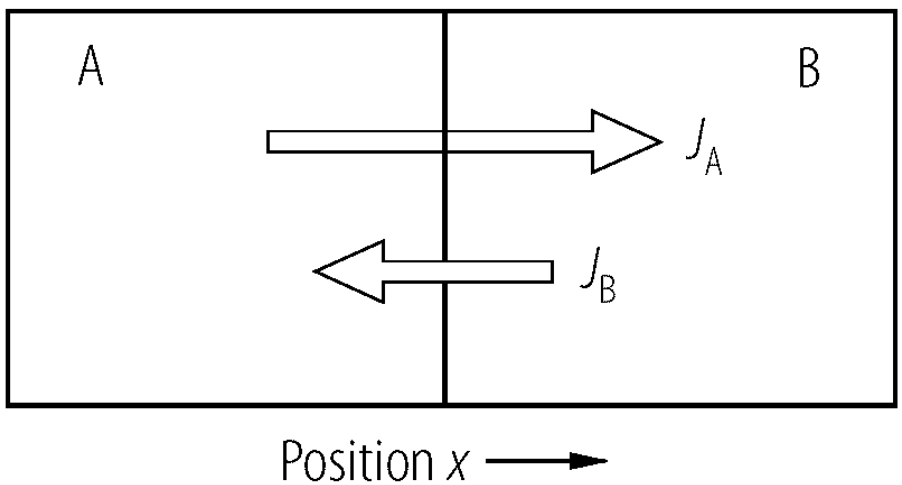


a diffúzió az atomok irányított bolyongása: keveredés

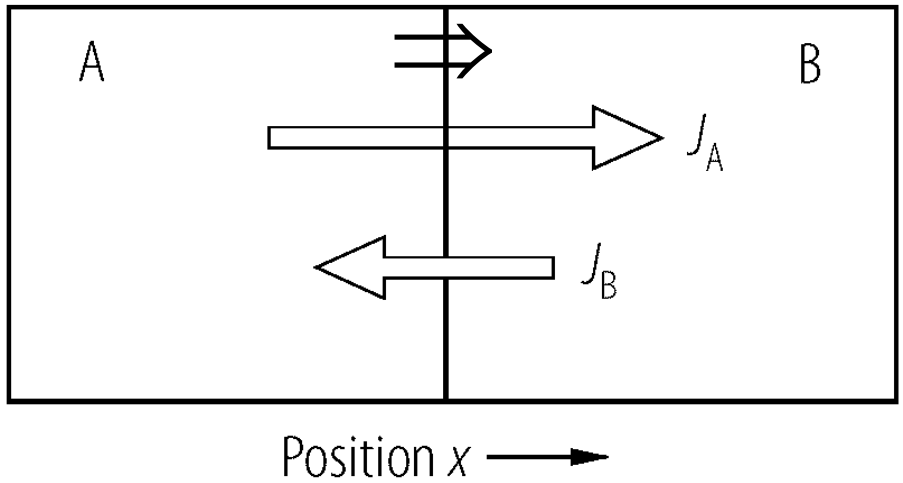
(tinta-víz, Cu-Ni, KCℓ-KBr)

az áram :

$$J=-(D\cdot \mathrm{grad}\rho)$$ Fick I. (150 éve)

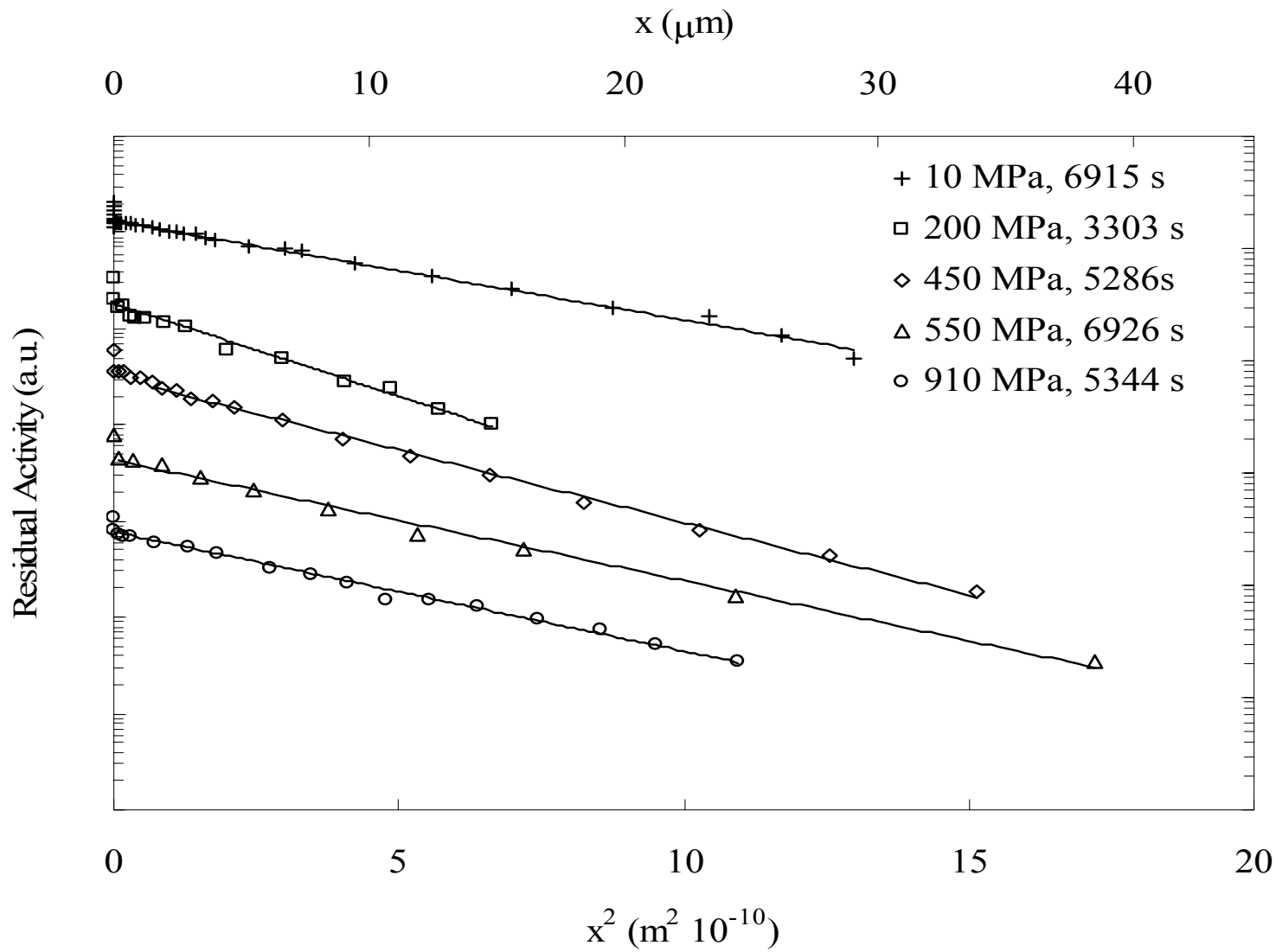


keveredés:

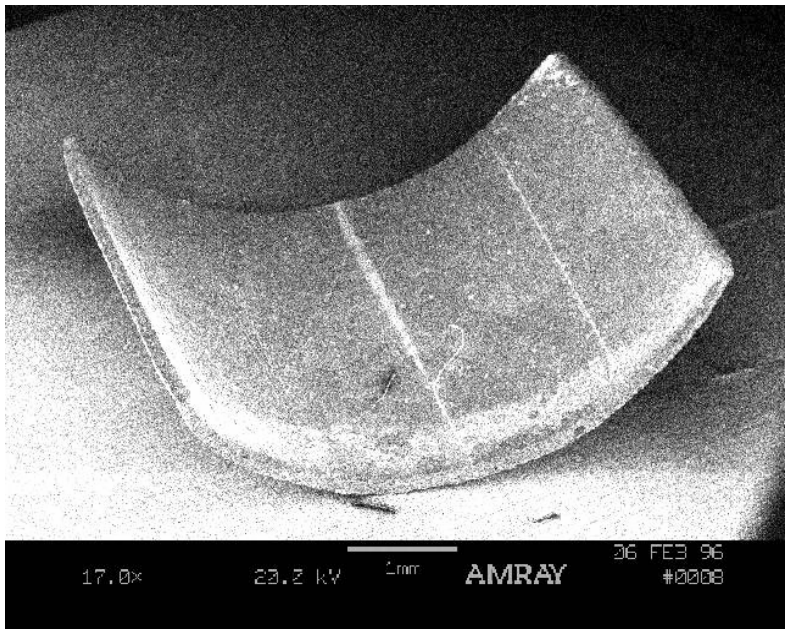


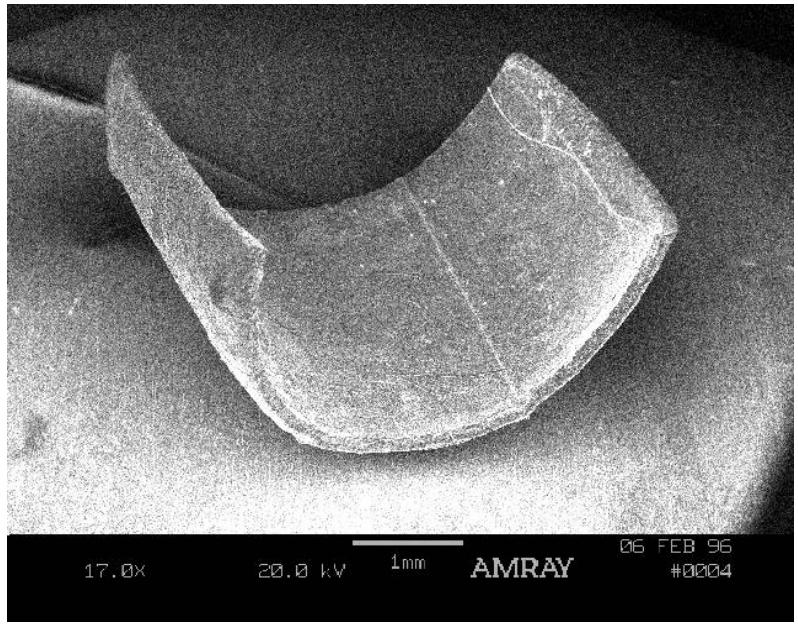
feszültségek: a jobb oldal tágulna a bal összehúzódna
Üregek képződhetnek
szilárd vegyületek képződhetnek

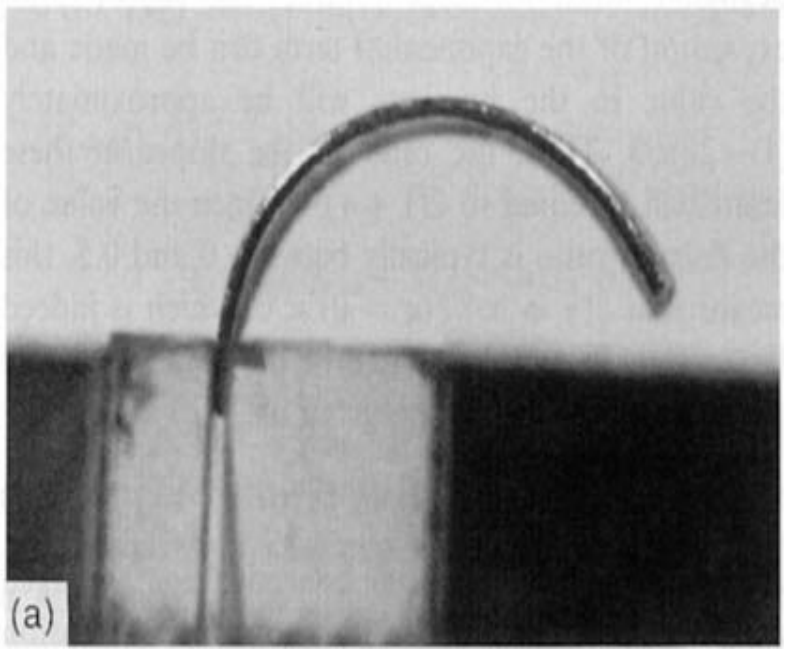
3) gyakorlati példák
a) D mérése

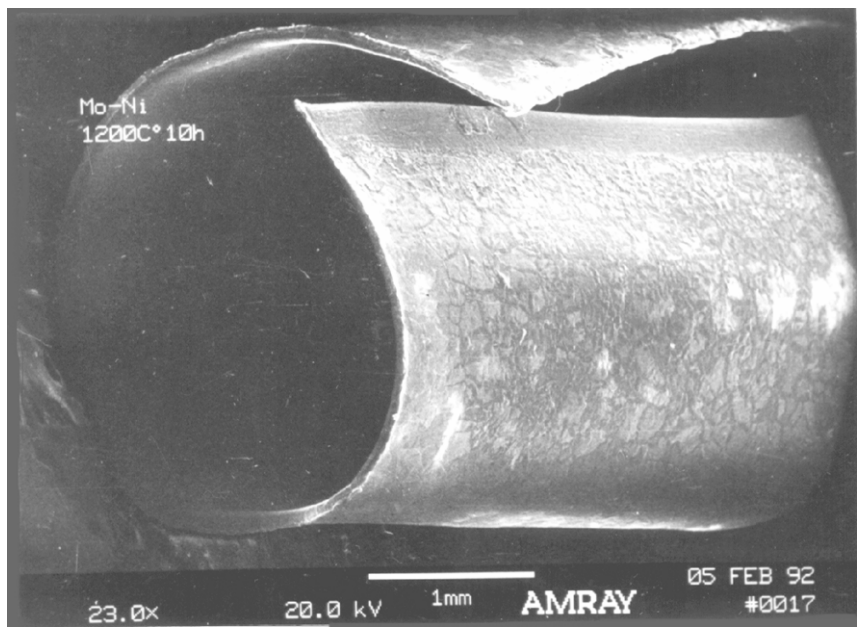


b) deformáció keveredés során :

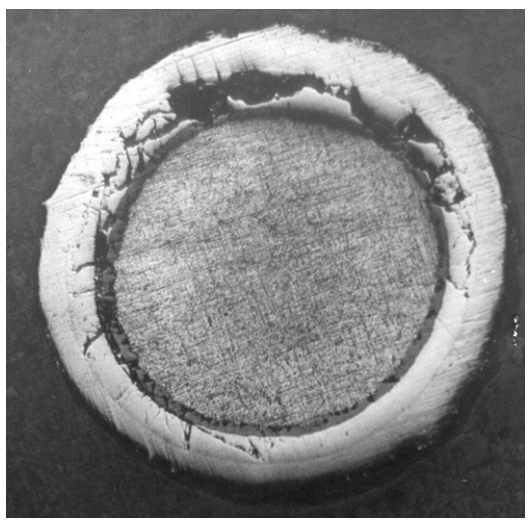


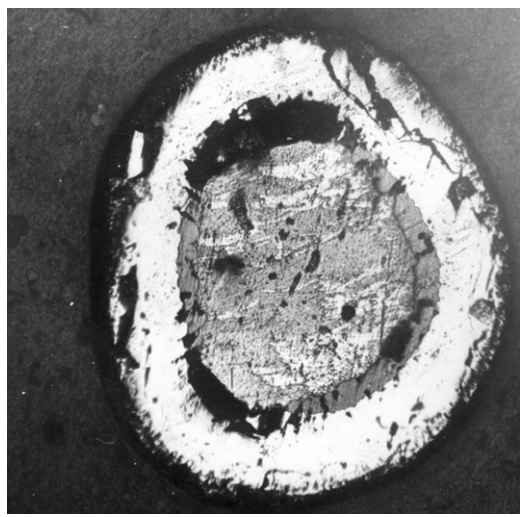




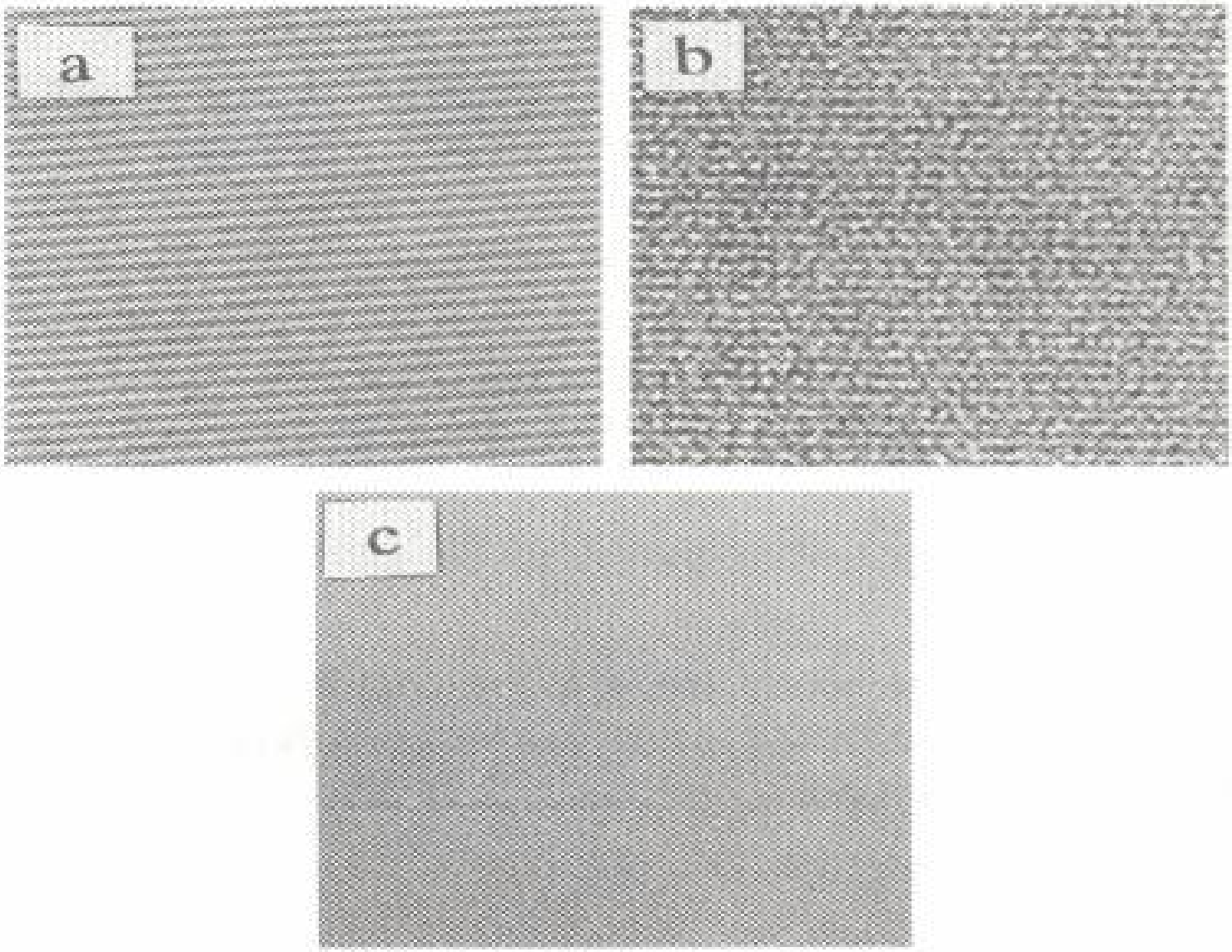


c) szilárdtest reakciók :

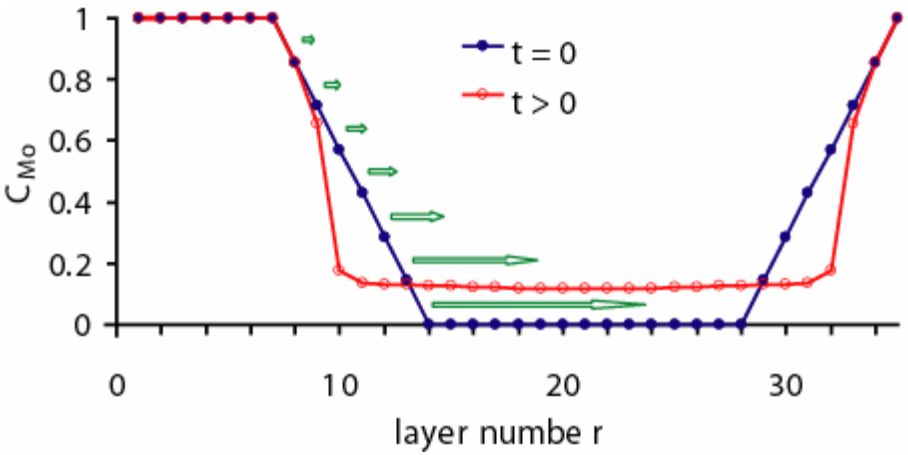


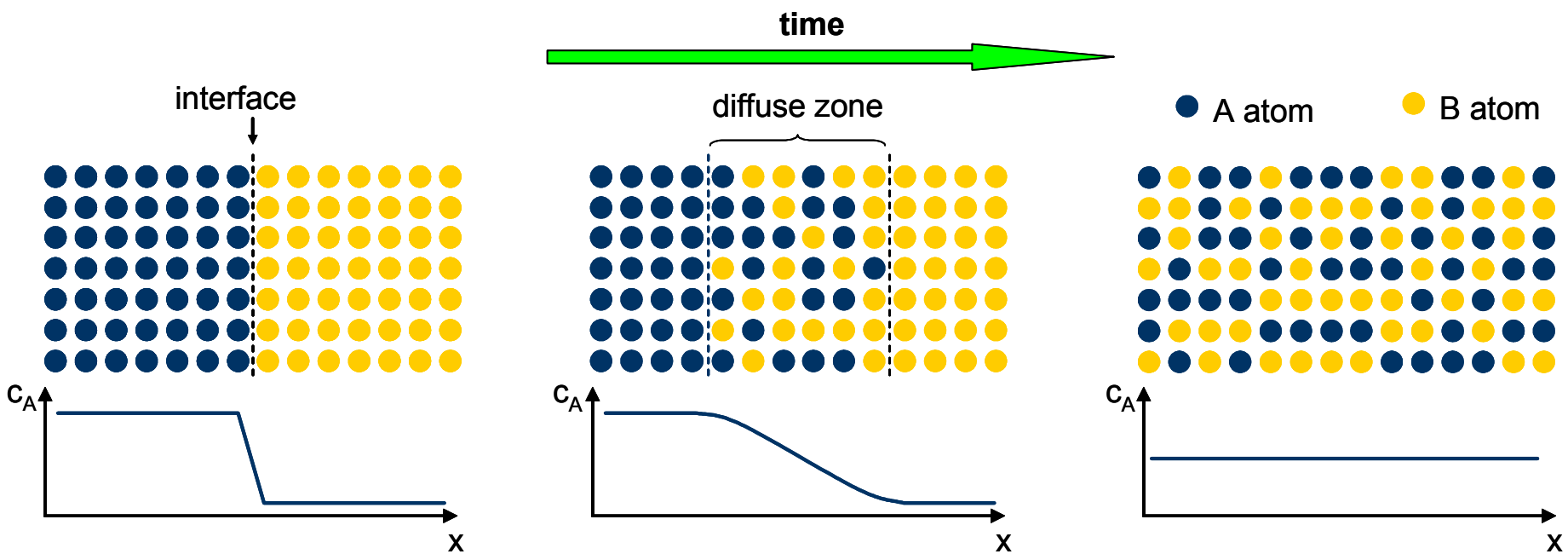


d) keveredés → elromlik az éles profil :

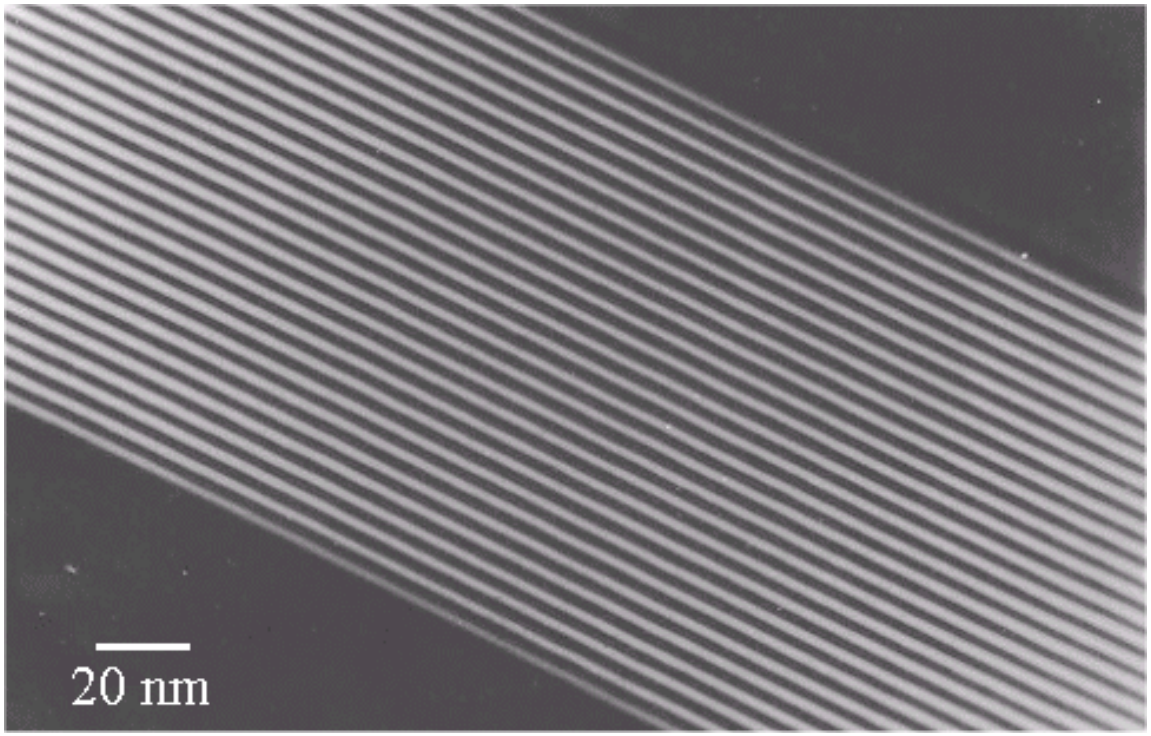


e) Élesedés: lineáris profilra J állandó, ha D kontans, de ha D függ c-től :





pl. multirétegek kiélesedése :



alkalmazások :

Röntgen, neutron tükrök

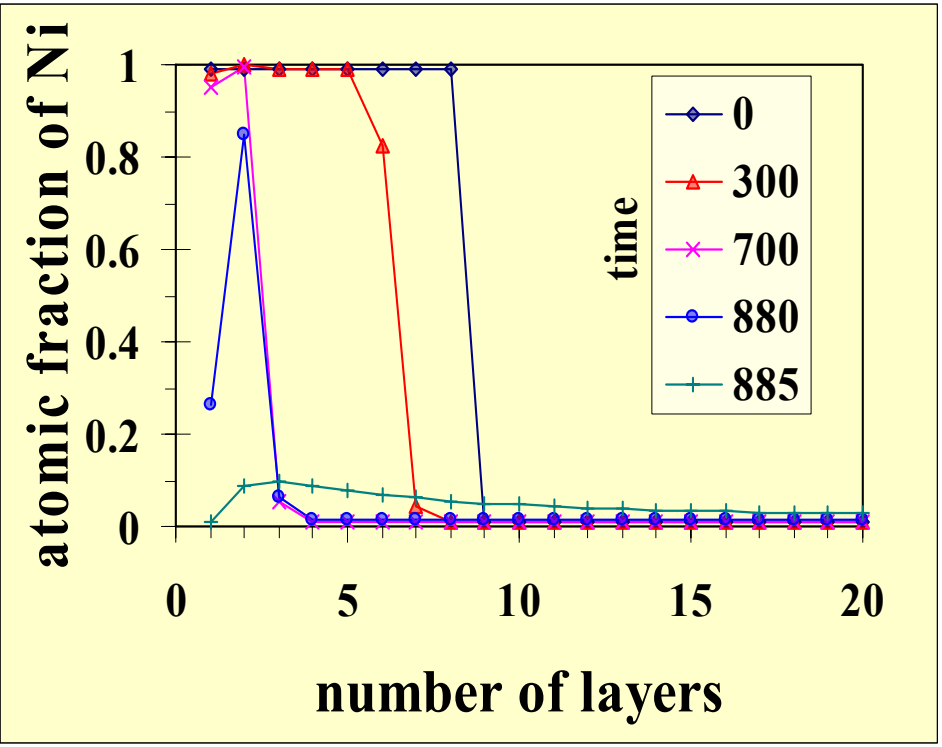
Új olvasófejek, stb.

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

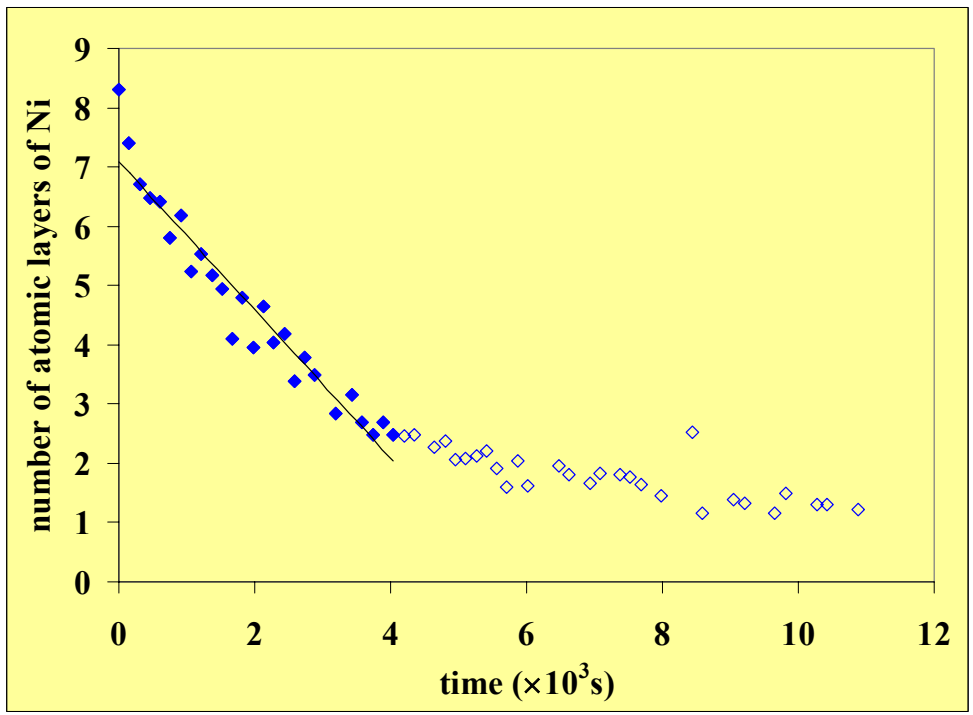
$\mathbf{R^2} \sim t$, azaz $v \sim 1/t^{1/2}$

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

De a diszkrét jelleg miatt ez nem helyes



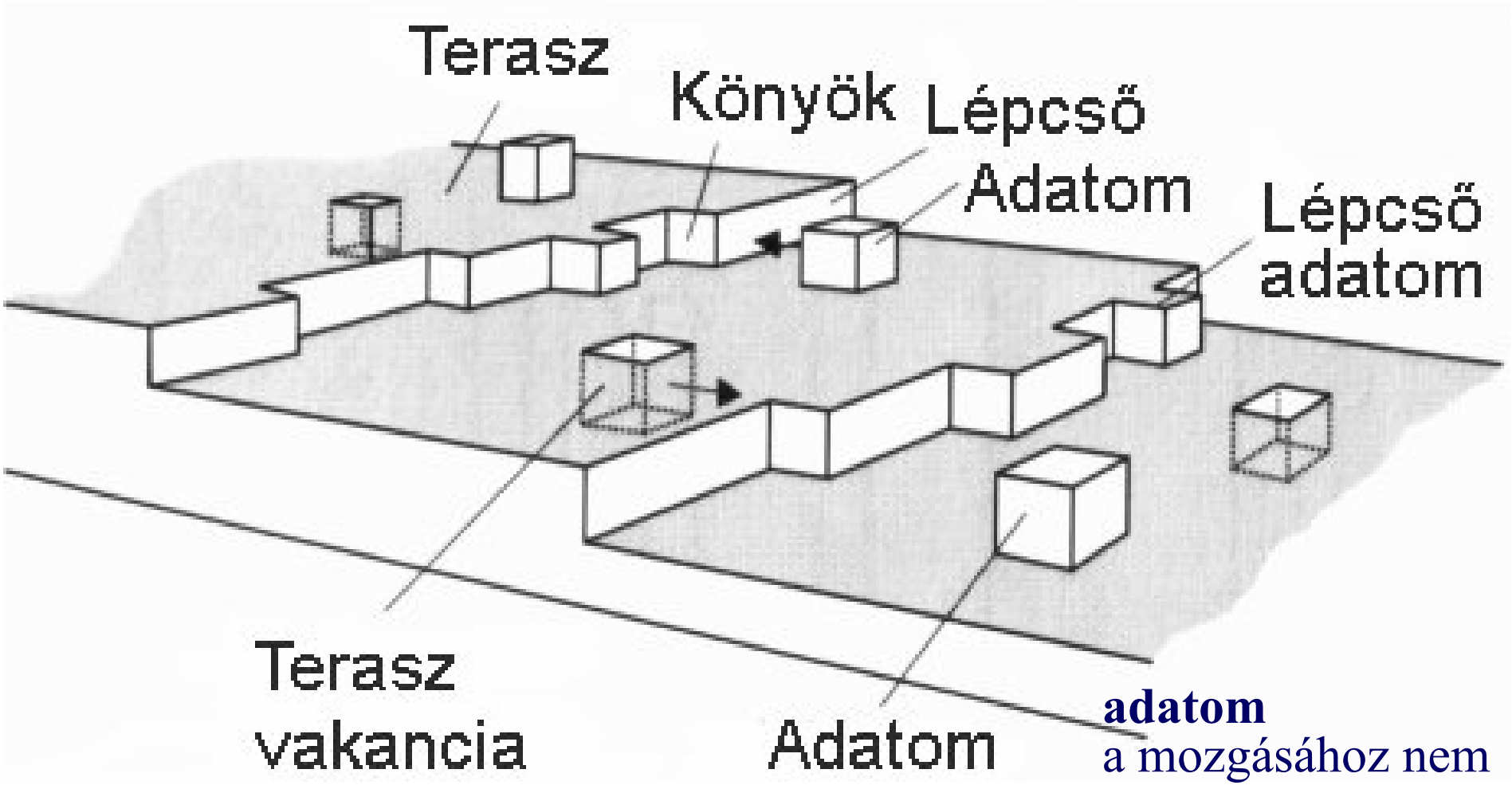
Az eltolódás lineáris



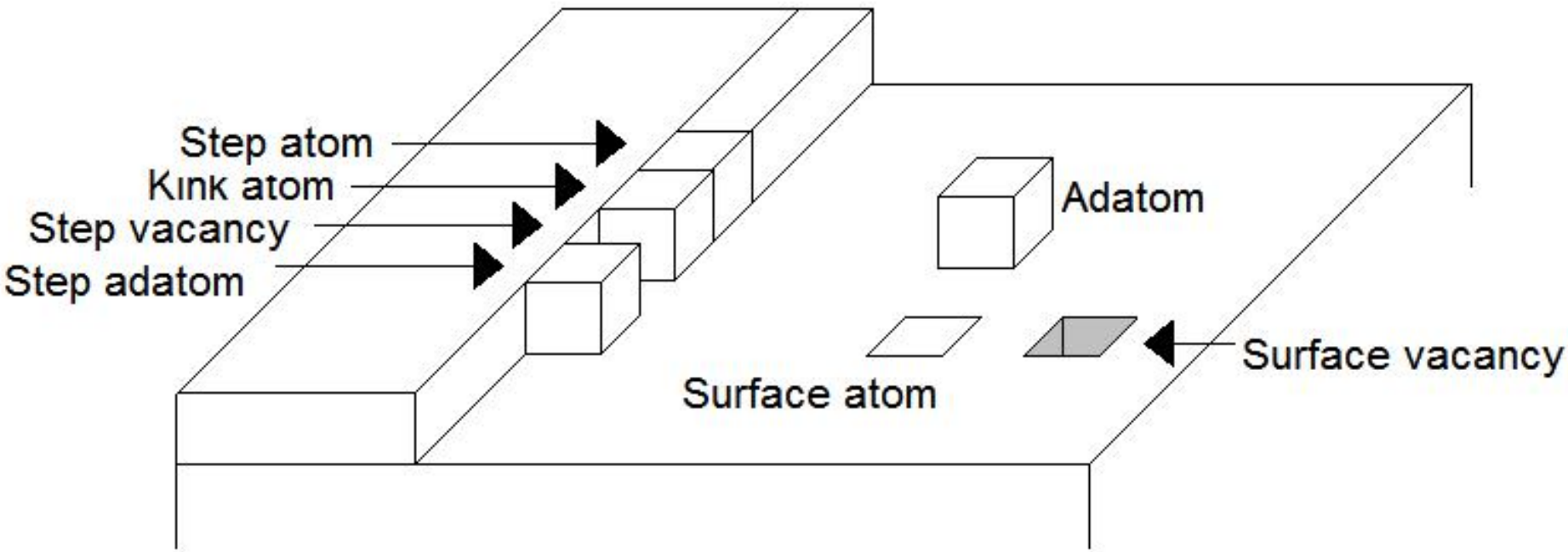
atomok mozgása a felületen : (2D hiba)

(= felületi difúzió)

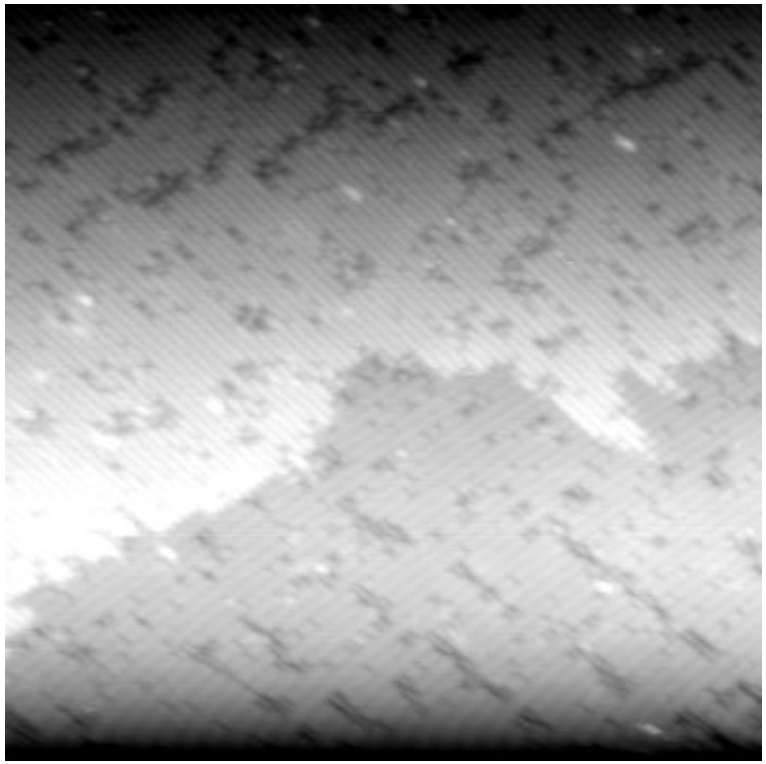
felület :



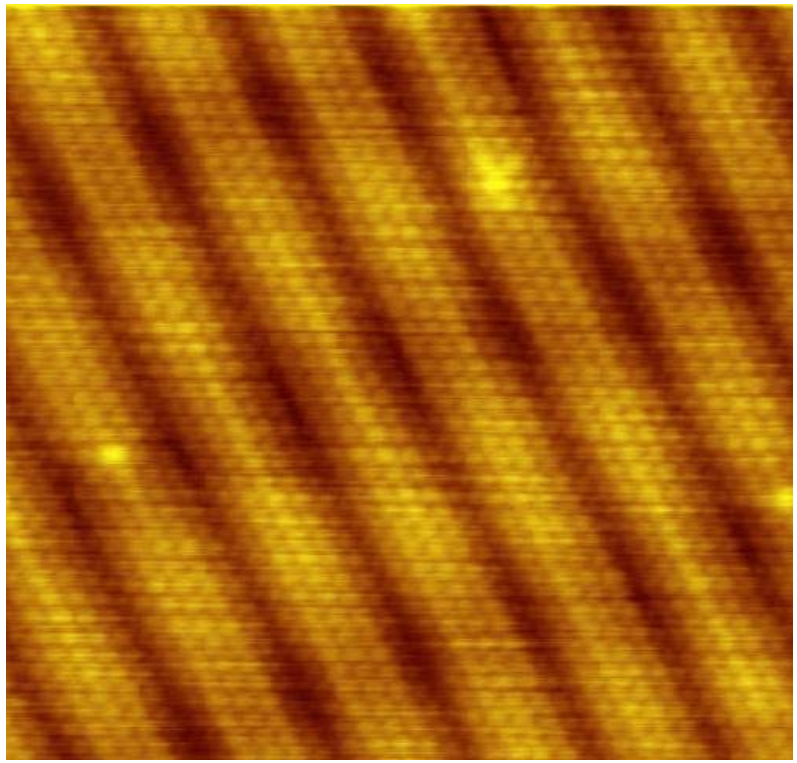
adatom
a mozgásához nem kell vakancia !


Step atom
Kink atom
Step vacancy
Step adatom
Adatom
Surface vacancy
Surface atom

pl.: tiszta Si felület



Au felület



adatom mozgása :

$$D_a = D_o \cdot e^{-\frac{Q_a}{RT}}$$

$$D_o \approx \frac{1}{4} \cdot \nu \lambda_u^{\,2}$$

aktiválási energia
univ. gázállandó
hőmérséklet
frekvencia
egy ugrás hossza

ha pl. megkarcoljuk a felületet → „begyógyul”

eredő anyagáramlás esetén :

$$\mathbf{D_M = D_a \cdot c_a}$$

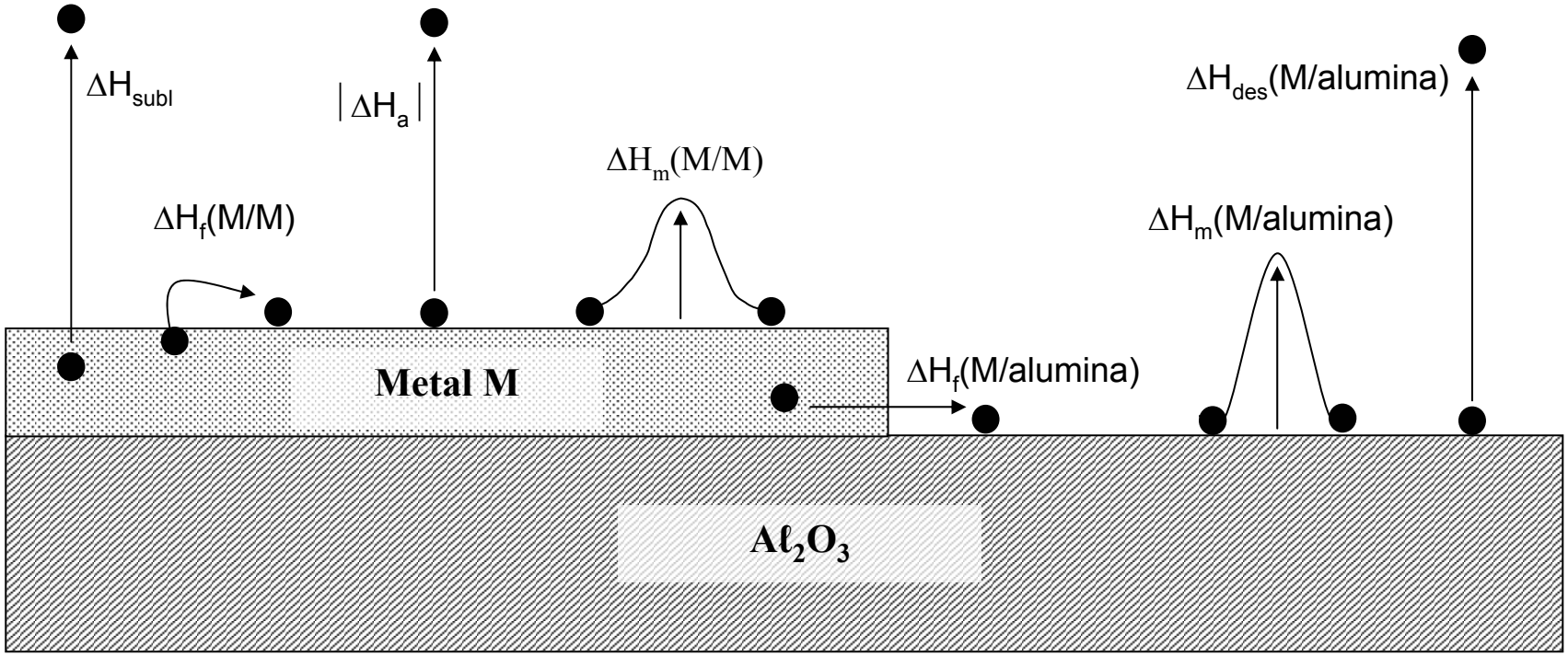
adatom beeshet a csapdákba (adszorb. szennyezőkhöz csatolódik, beesik egy felületi vakanciába,…)

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…



$$\lambda_s = \sqrt{D_a \cdot \tau}$$

adatom képződése : $c_a \approx e^{-\frac{\Delta H_f}{RT}}$

adatom mozgása : $D_a = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_m}{RT}}$

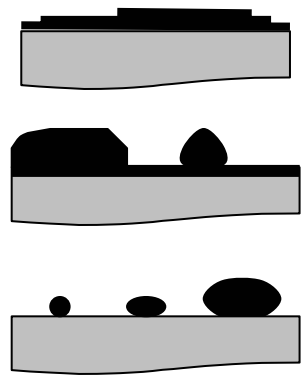
anyagtranszport : $D_M = D_a \cdot c_a \approx e^{-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{RT}}$

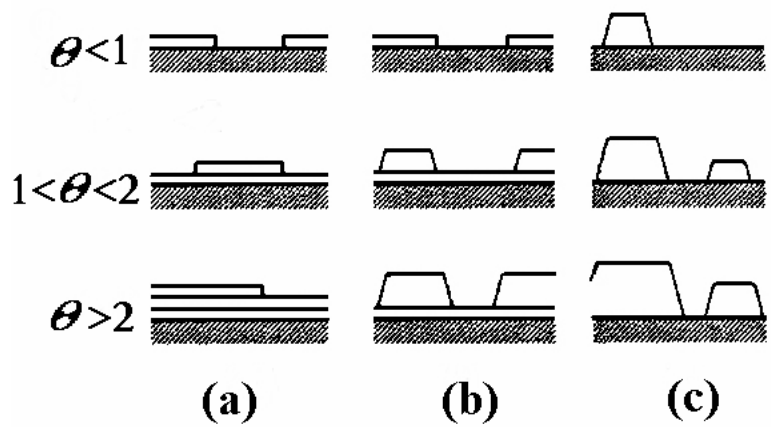
hasonlóan fém adatom $A\ell_2O_3$ vagy más felületen is

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 :

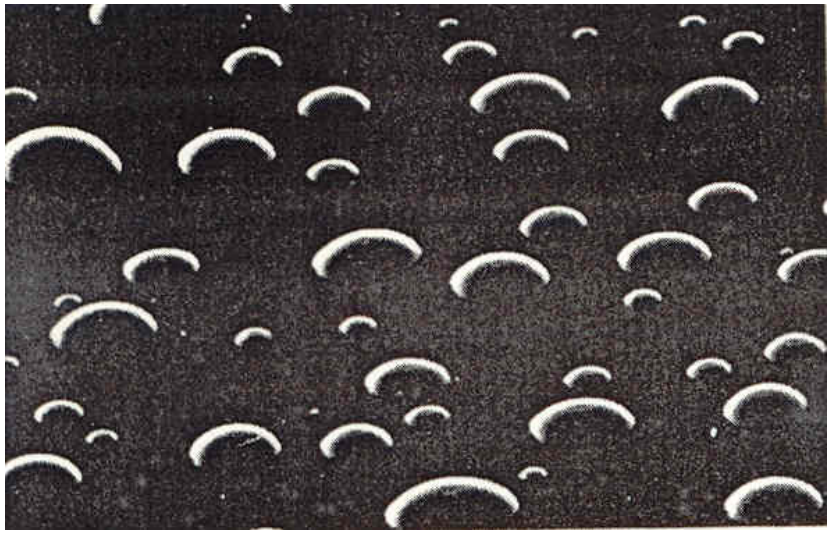
1. Frank-van der Merve – féle kétdimenziós réteg-réteg utáni növekedés. A felületre beérkező atomok, molekulák erősebben kötődnek a hodozóhoz mint egymáshoz – az adhéziós erő nagyobb mint a kohéziós erő. Ilyen a félvezető anyagok növekedése.
2. Volmer-Weber mechanizmus esetén egy folytonos réteg alakul 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.





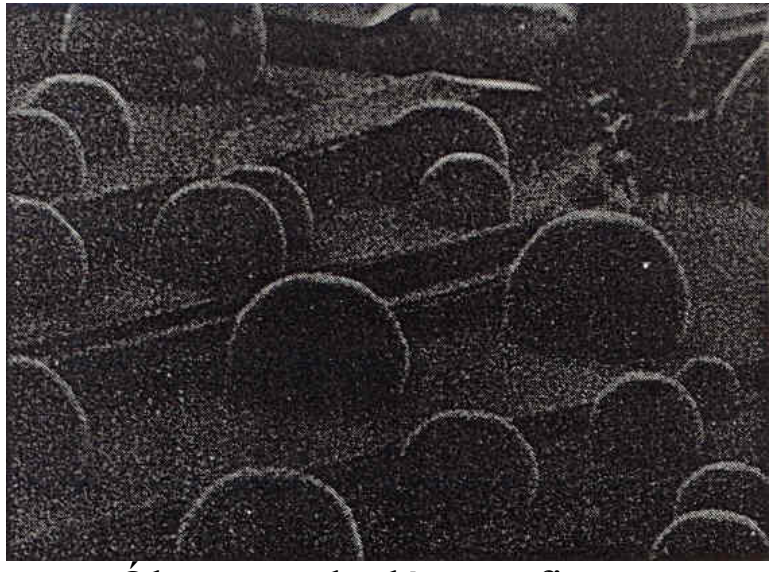
Θ a monorétegek száma

pl. : Stranski-Krastanov :



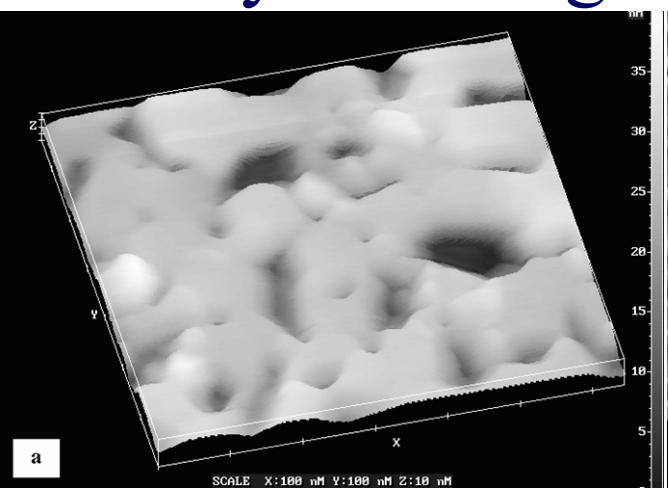
Ólom növekedése germánium hordozón

Volmer-Weber :

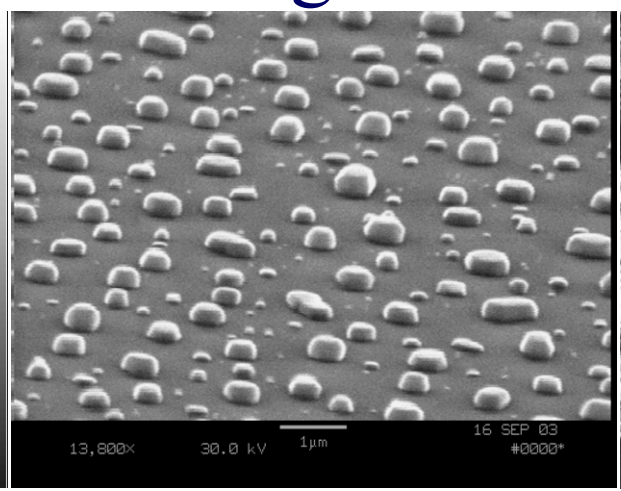


Ólom növekedése grafiton.

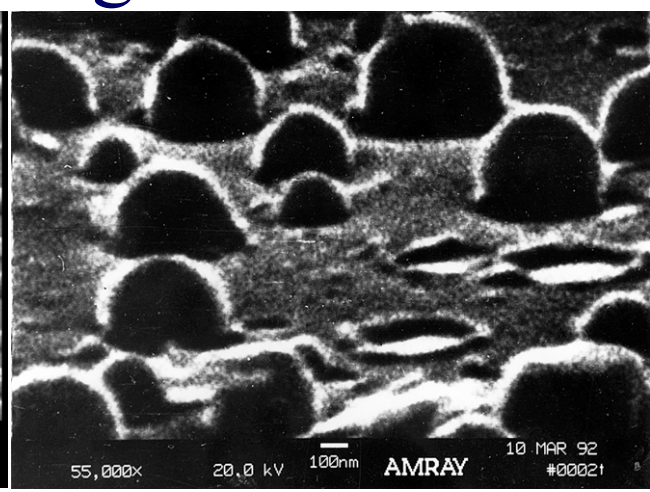
vékony fémrétegek lehetséges morfológiaváltozásai :



AFM kép, üregek keletkezése vékony Au rétegben zafíron, $650 \times 650 nm^2$



SEM kép, Au klaszterek $SrTiO_3$ hordozón néhány perc hőkezelés után 950 ^oC-on

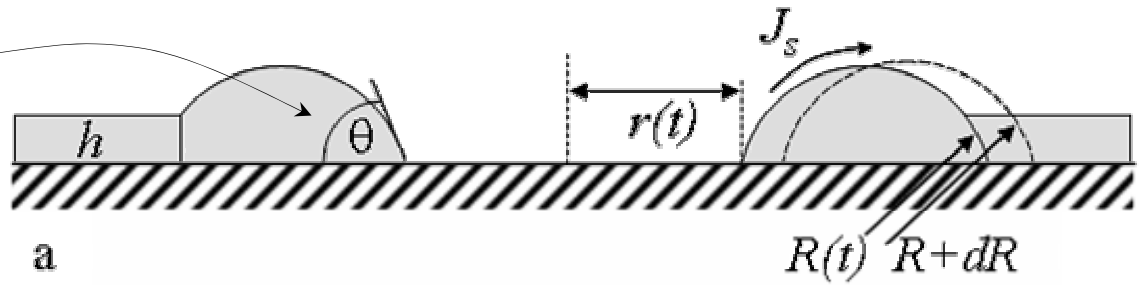


SEM kép, Ni klaszterek $A\ell_2O_3$ hordozón hosszú hőkezelés után 900 ^oC-on

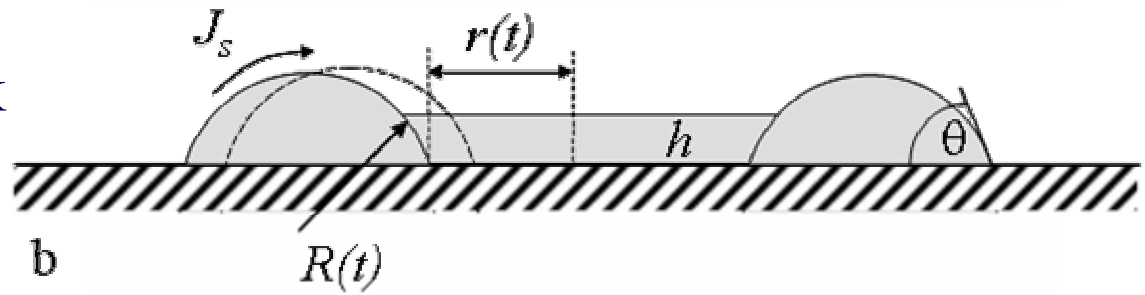
üregek növekedése :

szemcsehatároknál el tud kezdődni

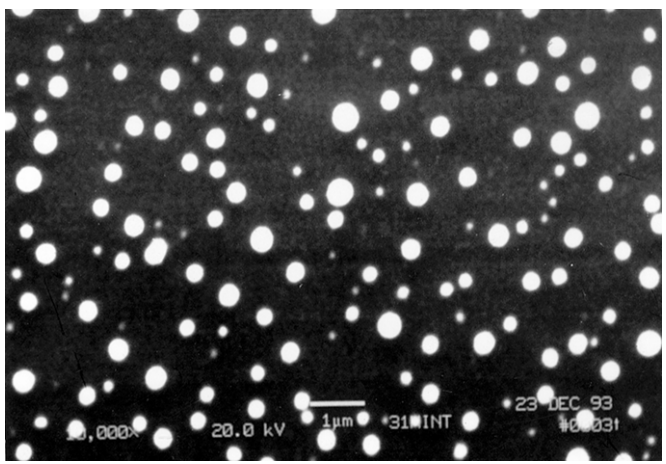
θ = nedvesítési szög / illeszkedési szög

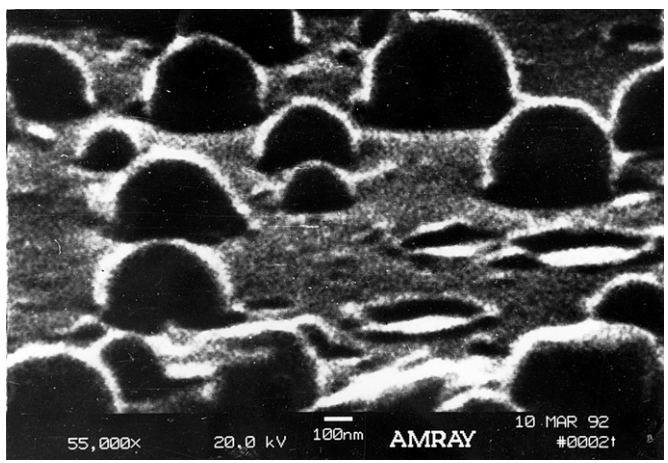


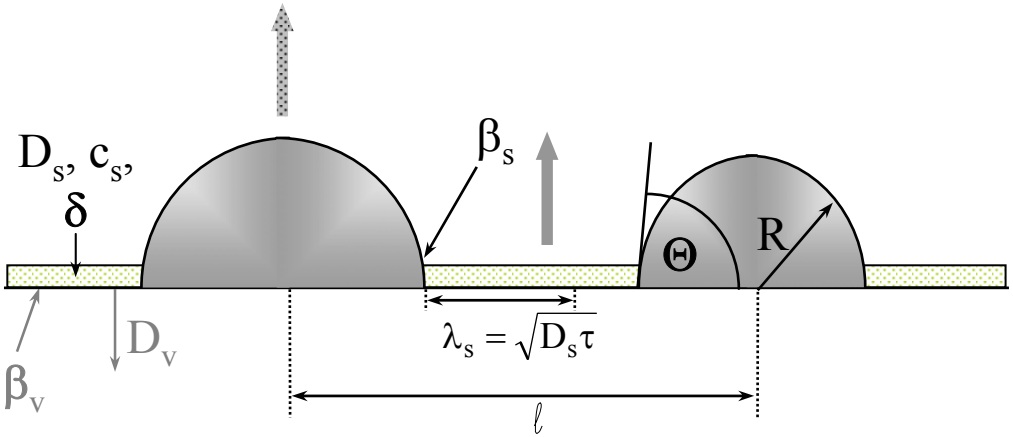
ha már a különálló szigetek kialakultak :



szigetek alakja halad az egyensúlyi alak (= energia-minimum) felé







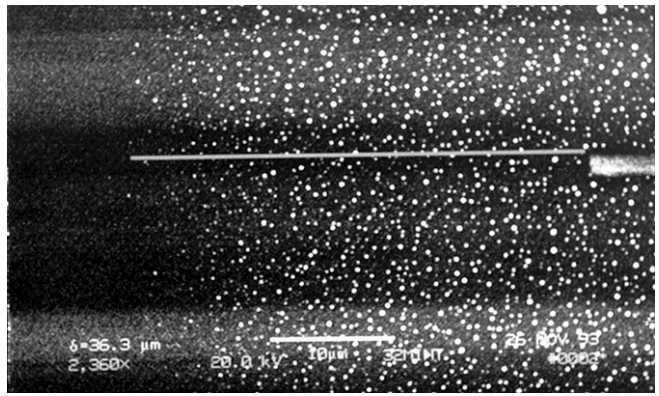
$$H_{eff}(t) = \frac{2\pi\varphi(\Theta)N_s\langle R^3\rangle}{3}$$

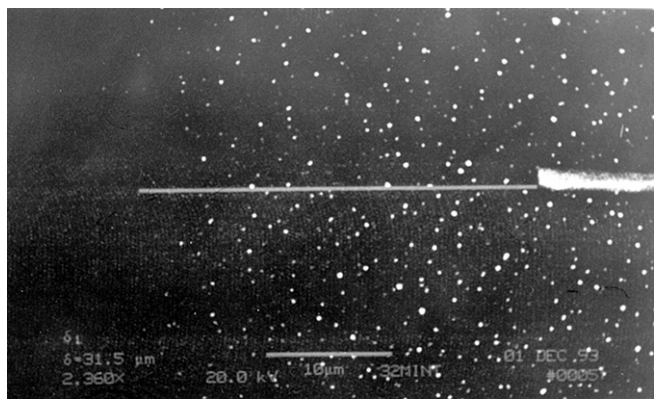
párolgás :

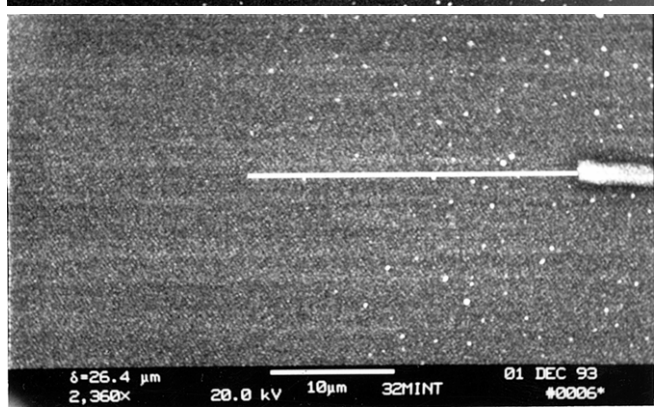
$$\frac{dH_{eff}}{dt} = -\alpha_{eff} I_0 \omega$$

$$\frac{H_{eff}(t)}{H_0} = \left(\frac{I_M(t)}{I_0}\right)^{3/2}$$

(SEM) (AES)







meghatározhatók :

λ_s D_M β_s Q_{des}

felületi Ostwald-érés :

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

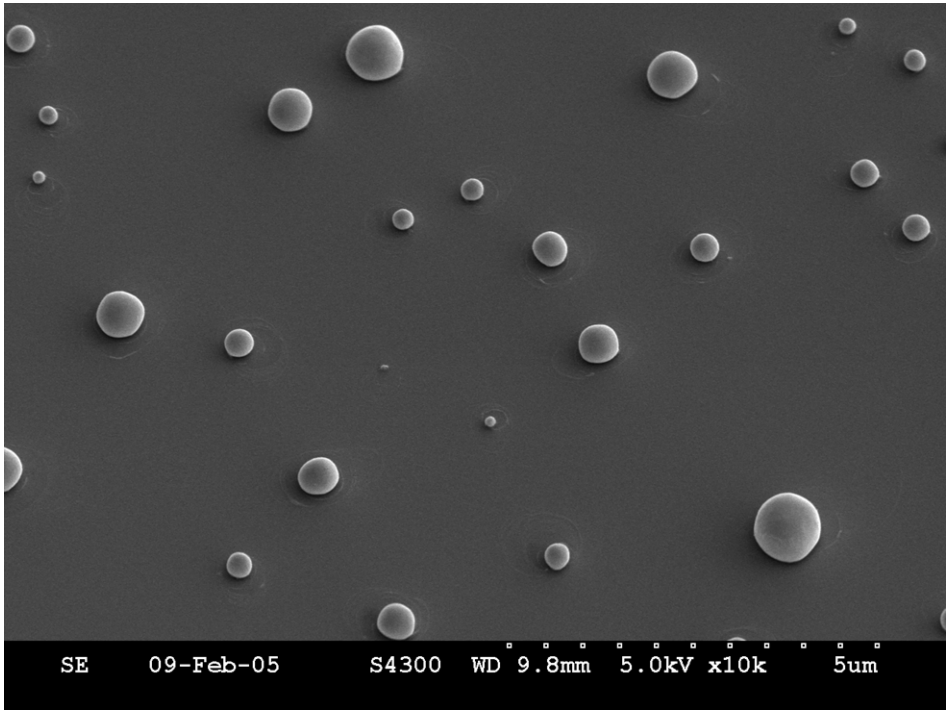
$$\frac{R^4(t)}{R^4(0)} = 1 + \frac{8D_s'\gamma\omega^2 n_0}{45 \cdot R^4(0) \cdot \ln(L)\varphi(\Theta)kT} t$$

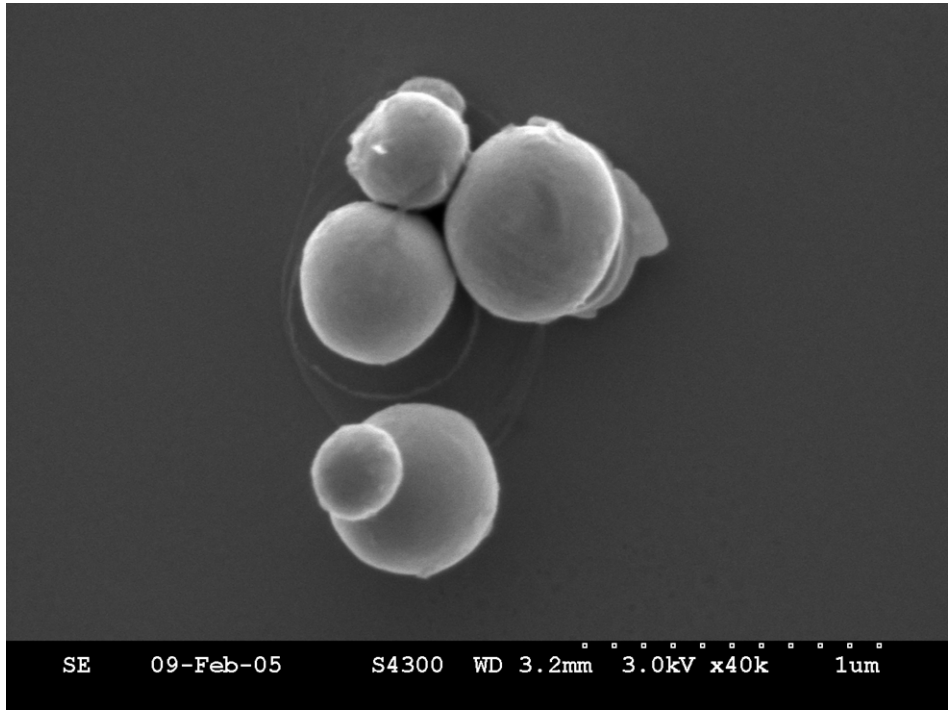
$$\frac{R(t)}{R(0)} = \frac{I_M(0)}{I_M(t)}$$ (AES)

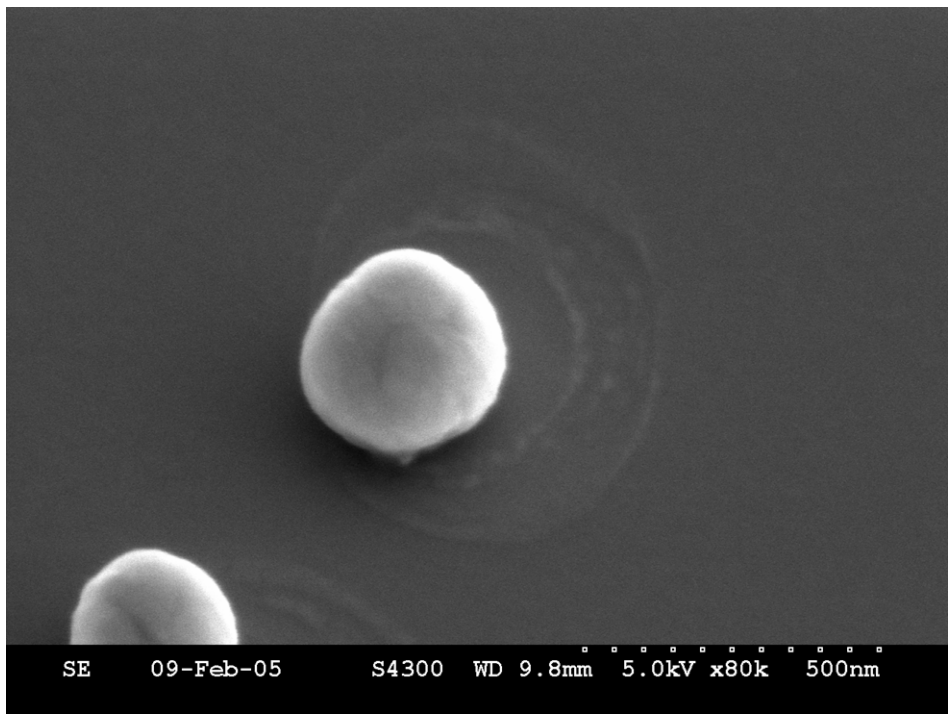
meghatározható : D_M

alkalmazások :

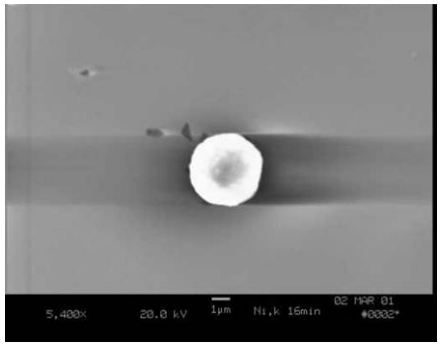
1. elektromos kontaktusok stabilitása félvezetőkön (pl. Au Si-on)
2. katalizátorok gyártása és a szerkezet stabilitása
3. magashőmérsékletű szupravezetők gyártásánál…

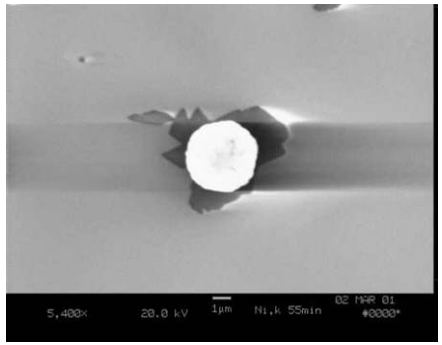

SE 09-Feb-05 S4300 WD 9.8mm 5.0kV x10k 5um

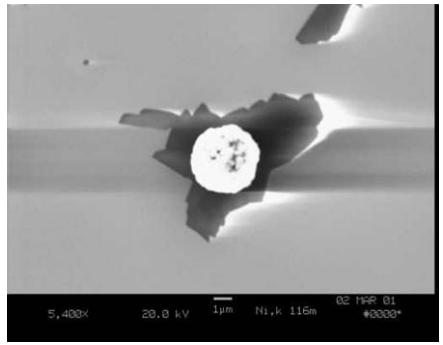

SE 09-Feb-05 S4300 WD 3.2mm 3.0kV x40k 1um

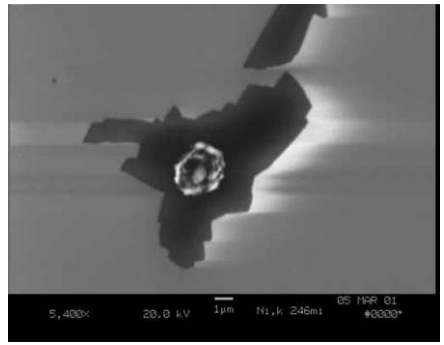

SE 09-Feb-05 S4300 WD 9.8mm 5.0kV x80k 500nm

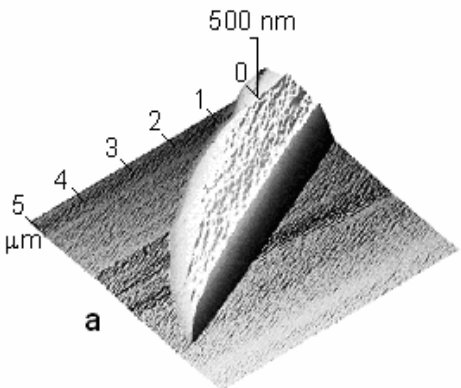
felületi reakcióréteg kialakulása :

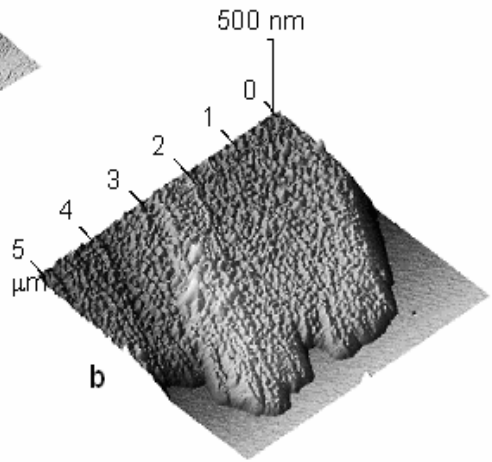






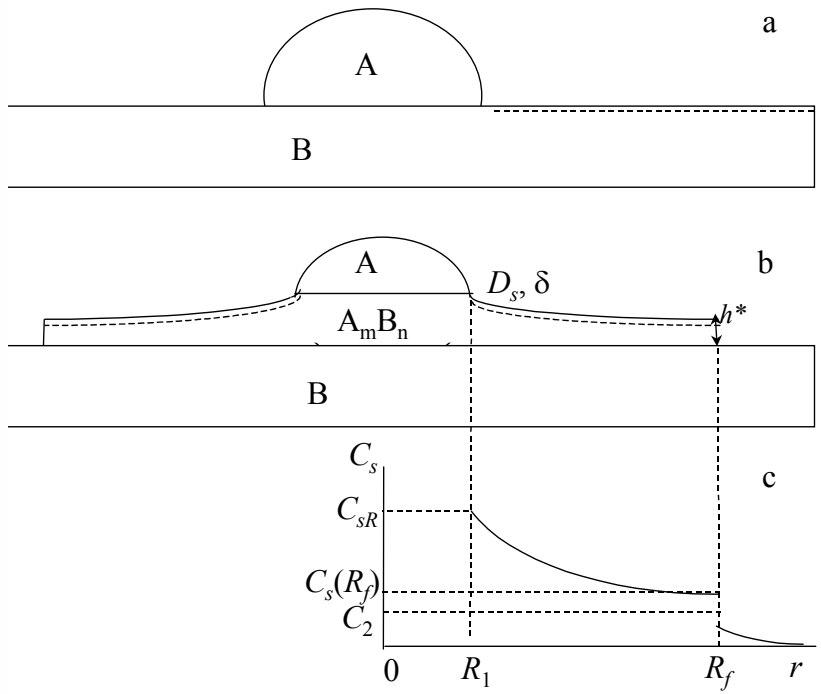






AFM

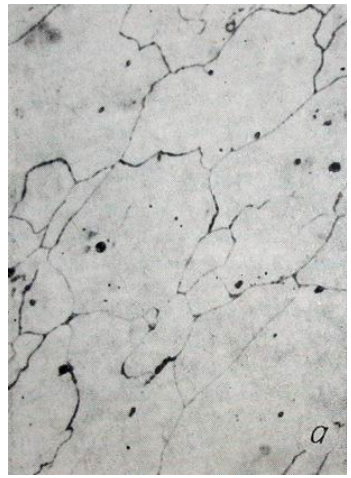
a - $T = 1030°C$; $t = 3705$ min; b - $T = 1070°C$; $t = 1060$ min

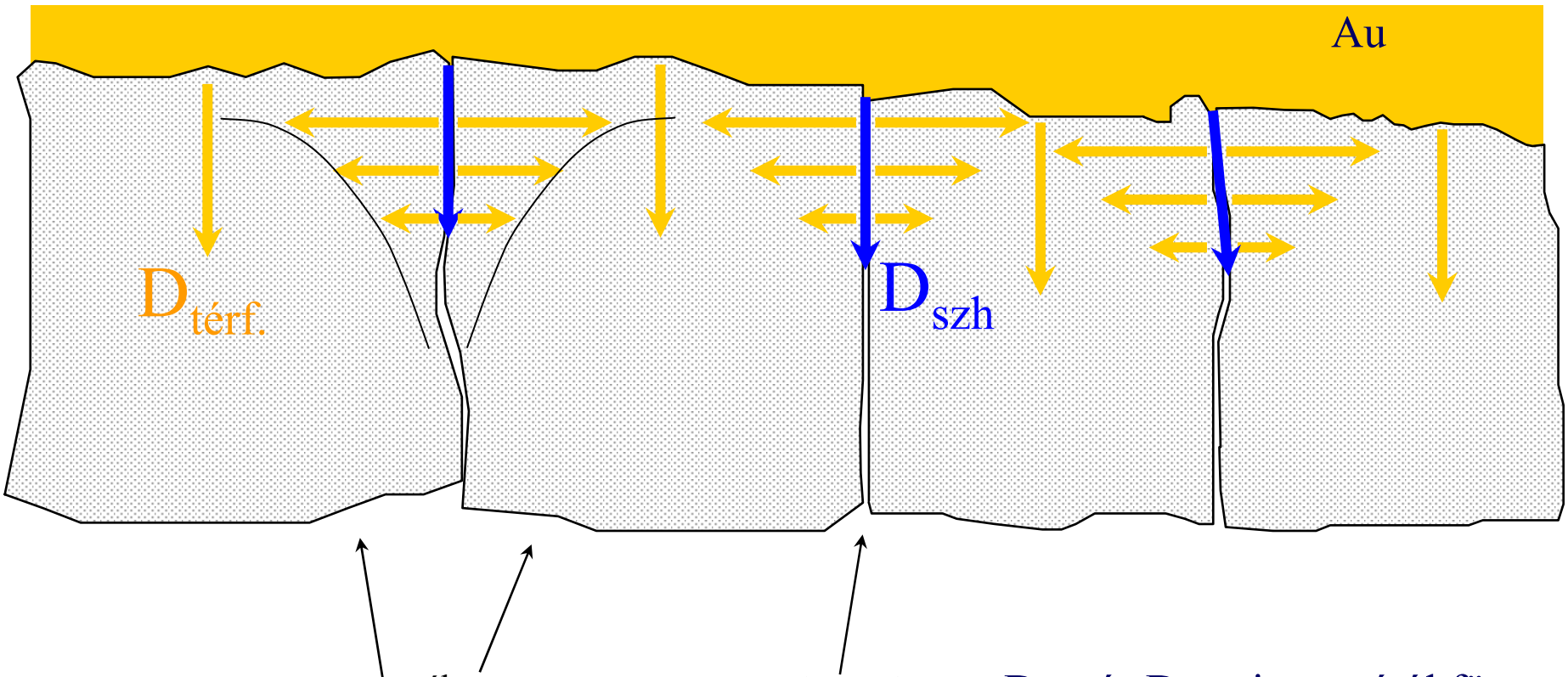


szemcsehatár diffúzió :

a reális anyagok polikristályosak

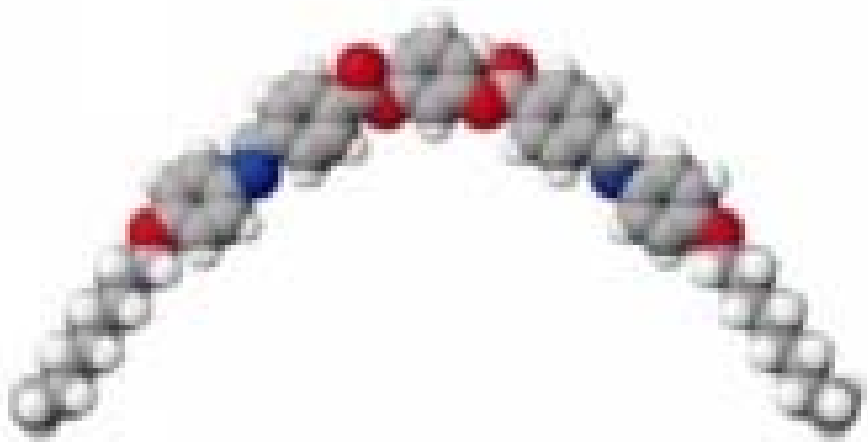
szemcsehatárok



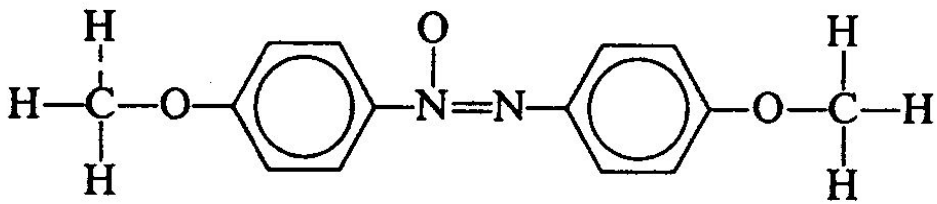


$D_{térf.}$ és D_{szh} viszonyától függ a kialakuló konc.-eloszlás

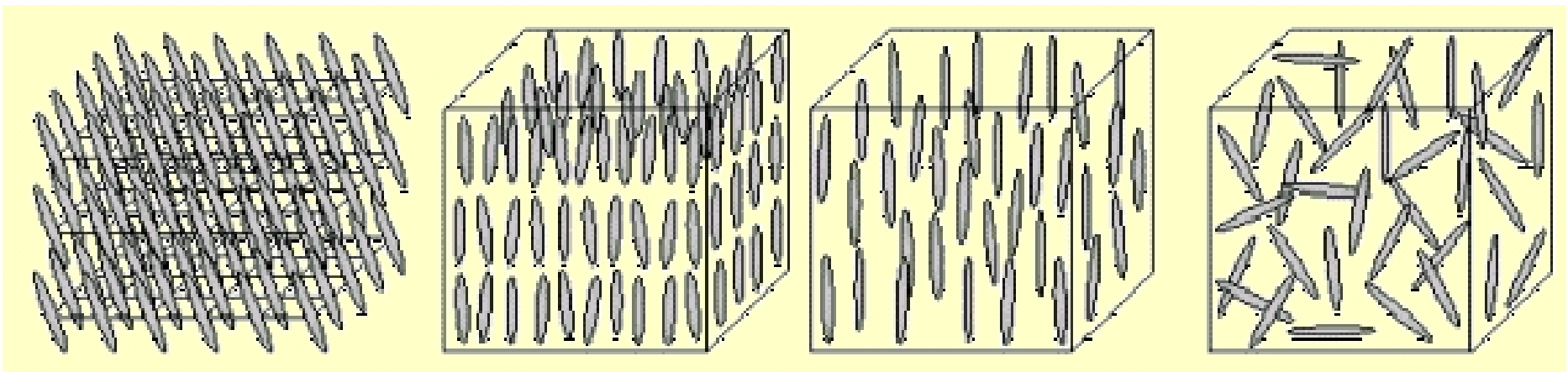
Folyadékkristályok



Folyadékkristályok: Olyan anyagok, amelyek ugyan folyékonyak, de sok fizikai tulajdonságuk a kristályokéhoz hasonlóan anizotróp. Ezen anyag molekulái általában hosszúak, hossztengelyük irányában kettőskötés rendszerük miatt merevek, nagy permanens dipólmomentumuk van, és a láncvégeken könnyen polarizálható csoportok helyezkednek el. Ezek a hosszúkás molekulák hosszú távú rend kialakítására képesek úgy, hogy azért a rendszer folyékonysága megmarad

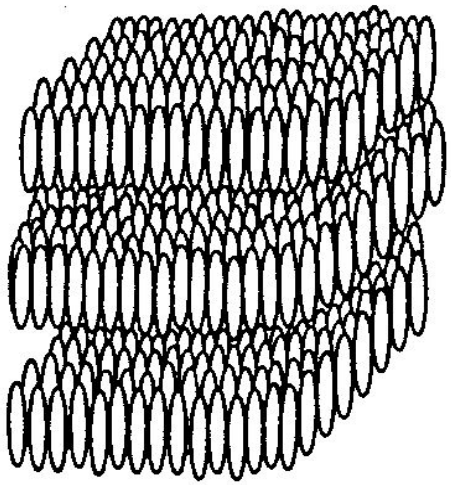


Folyadék kristályokra jellemző szerkezetű p-azoxi-anizol molekula

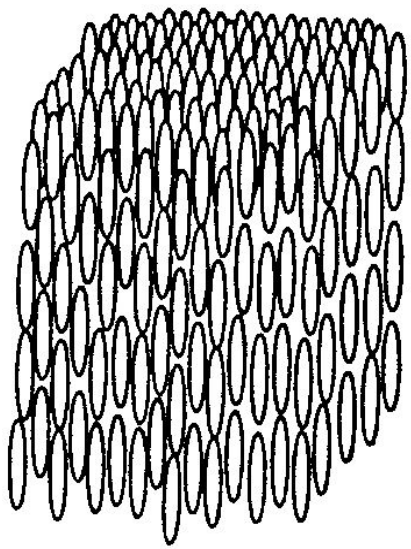


Az ábra soron a kristályos állapotból a folyékony állapotba való átmenet látható a folyadékkristály anyagok esetén.
A két középső állapot megfelelő hőmérséklettel illetve elektromos terekkel érhető el .

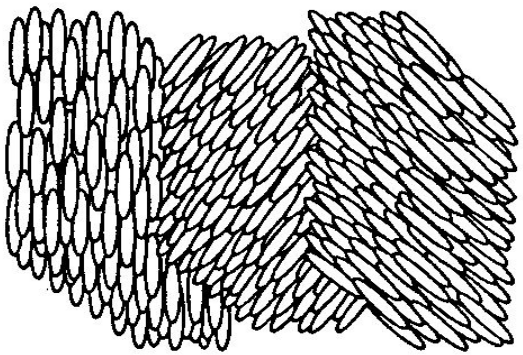
A folyadékkristályok három osztályát ismerjük:



1. A szimmetrikus rendszerekben a molekulák síkokban rendeződnek. A síkon belül a molekulák tengelyei párhuzamosak egymással, azonban a molekulák egymásközti távolságai a síkon belül, és a síkok közti távolságok véletlenszerűek. A síkok egymáshoz képest könnyen el tudnak mozdulni, ettől folyékony az anyag

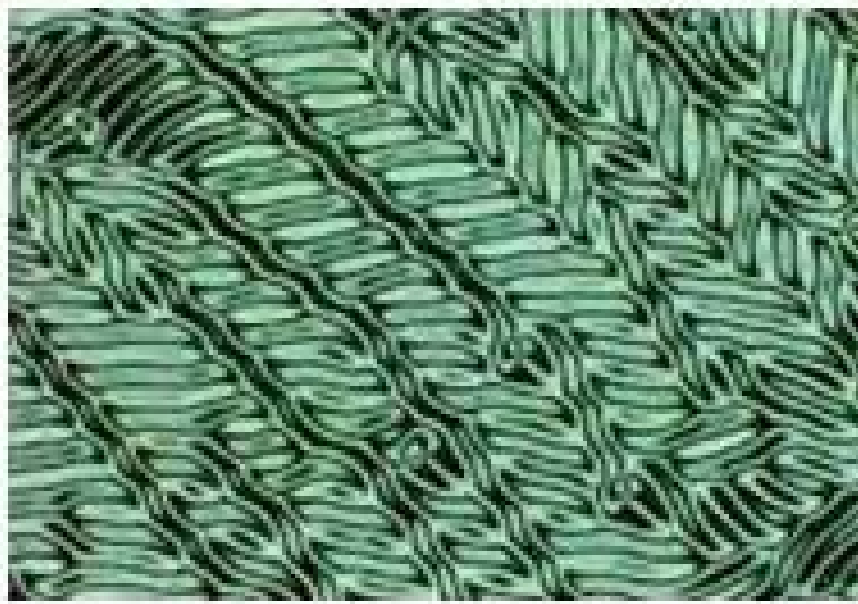


2. A nematikus rendszerekben is párhuzamosan állnak a molekulák, nem alkotnak azonban síkokat, vagyis az irány szerinti rendezettség nem jár együtt a tömegközéppontok elhelyezkedésének részleges rendezettségével



3. A koleszterikus anyagokban a molekulák síkokba rendeződnek, egy síkon belül párhuzamosak egymással, két szomszédos síkban fekvő molekulák iránya azonban már nem azonos, de nem is véletlenszerű. A tengelyek iránya több síkra kiterjedően periodikus

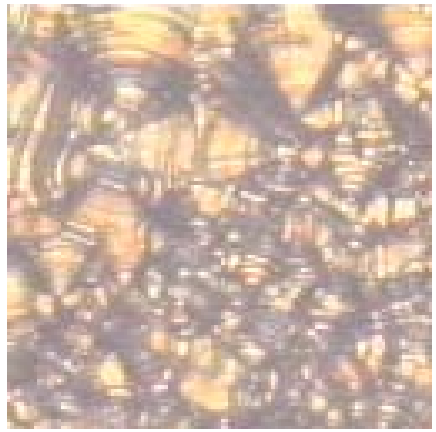
A folyadékkristály-kijelzők kisebb-nagyobb méretben számos fontos mindennapi használati tárgyunkon felbukkannak, például óráinkon, mobiltelefonjaink, számítógépeink (notebook) kijelzőin. Ma már a nagy képernyős televíziók megjelenítői is a folyadékkristályok működésén alapulnak.



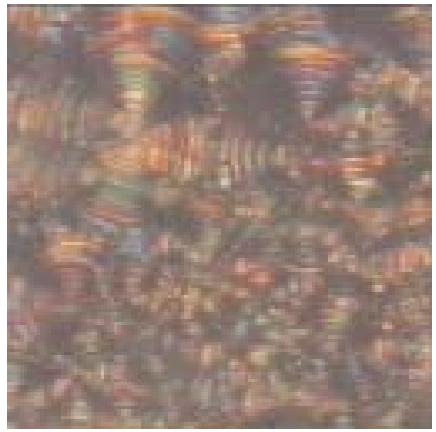
A folyadékkristályok különbözőképpen viselkednek pl. hőmérséklet és elektromos tér hatására:

a) U=0 V

b) U=20 V

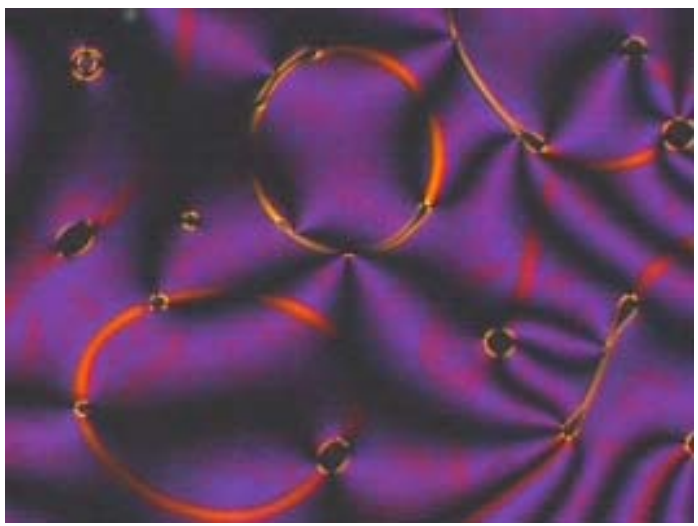


c) U=30 V

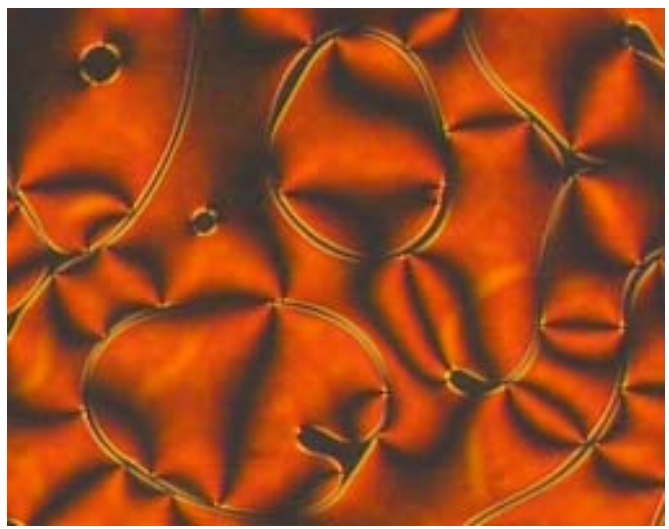


d) U=45 V

A kettős törés változása különböző erősségű térben, T=80 °C



80 °C



60 °C

Folyadékkristályok felhasználási területei:

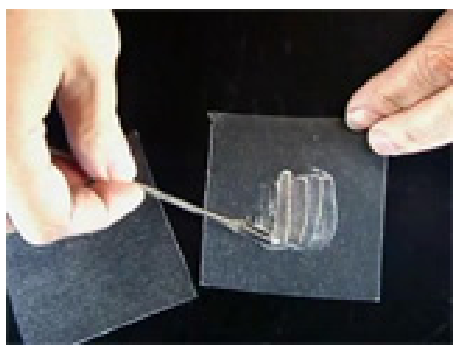
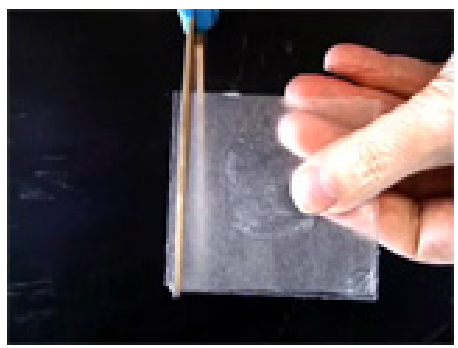
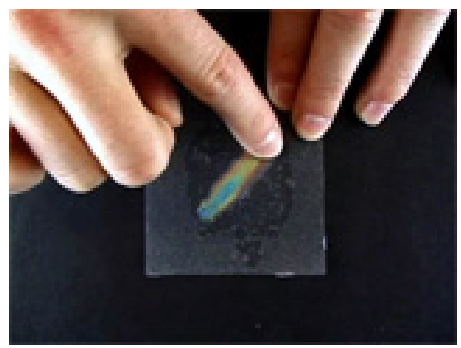
- Hőmérsékletmérés folyadékkristályokkal:

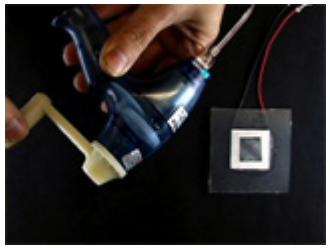
Az ún. koleszterikus folyadékkristályok színe változik a hőmérséklettől függően. Melegítésre az anyagok színe a vöröstől az ibolyáig változhat. Vannak olyan anyagok, amelyek 2-3 °C hőmérséklet-változásra a teljes színskálán keresztül változtatják a színüket, másoknál ehhez 10-20 °C hőmérséklet-változás kell

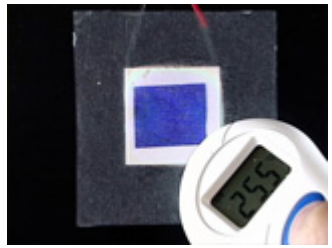
pl. 32-36 °C hőmérséklettartományban érzékeny folyadékkristály-anyaggal készült fólia színei

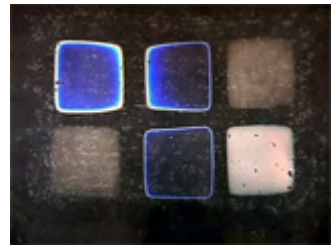
vörös	32,8 °C alatti hőmérséklet,
sárga	33,5 °C,
zöld	34,3 °C,
világoskék-ibolya	34,4-36 °C.

Előállítása: A koleszterikus folyadékkristályok viselkedédének bemutatása hőmérséklet hatására:

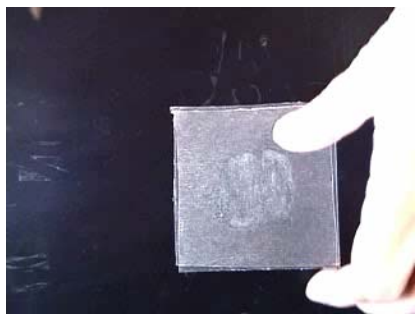


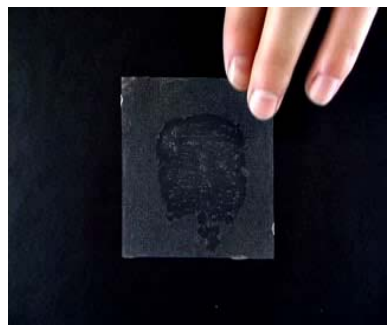


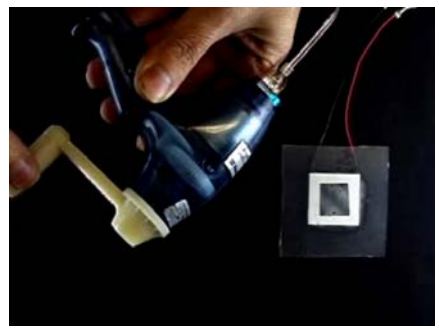


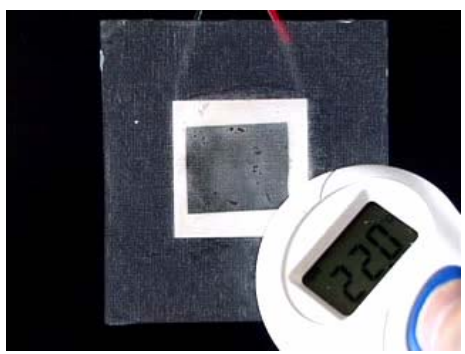
A képekhez tartozó videók megtekinthetők a következő honlapon a képekre kattintva :http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/LC_prep/text2.html

A képekhez tartozó videók:





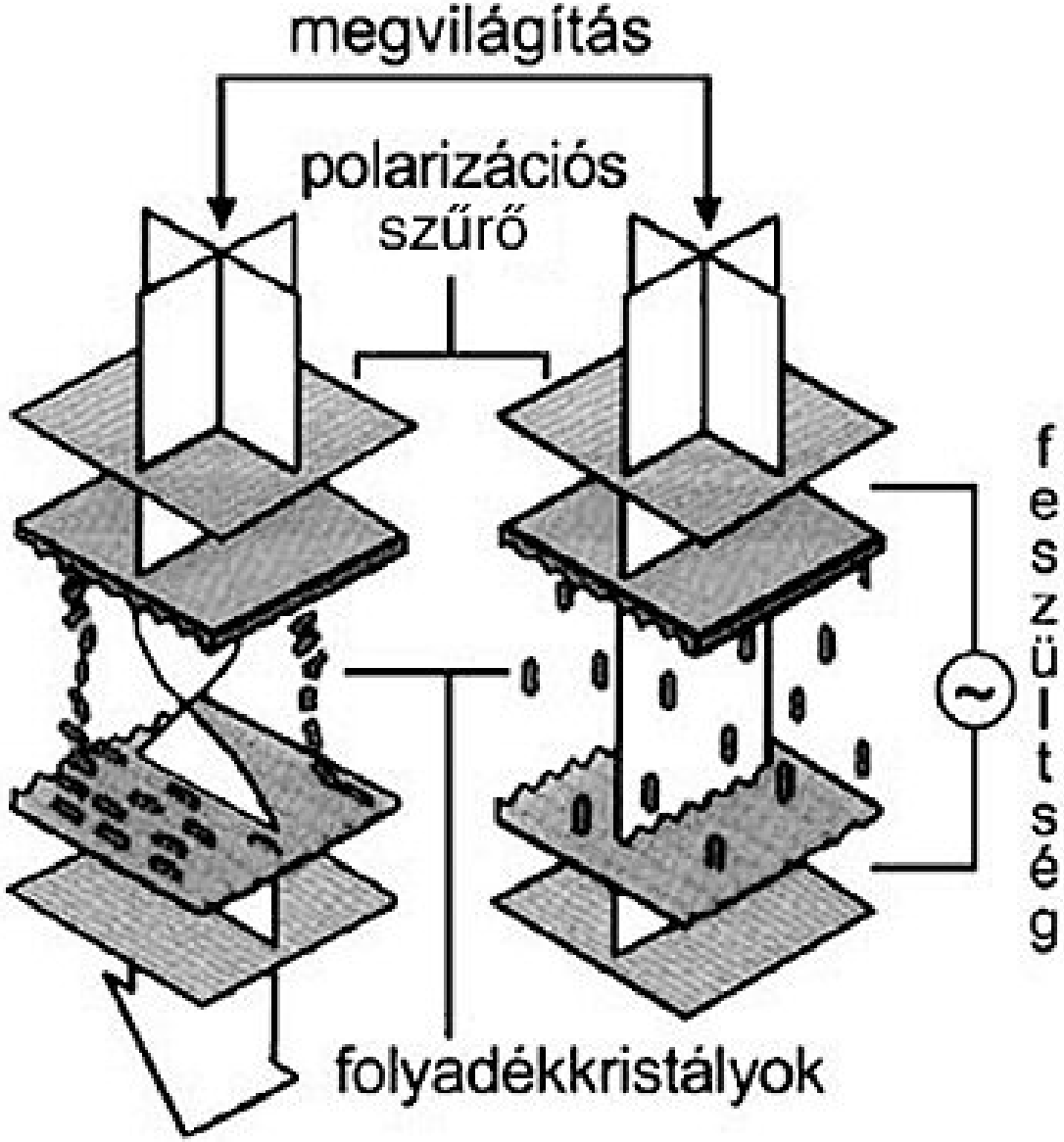




- Folyadékkristályos kijelzők:

. Ha egy folyadékkristály-réteget barázdás üveglapok közé teszünk, akkor a molekulák a barázdák mentén helyezkednek el. Ha az egyik lapot 90 fokkal elforgatjuk, a laphoz közeli molekulák újra elrendeződnek, és merőlegesek lesznek a másik laphoz közeli molekulákra. A két lap között a kristályrács többi része negyedfordulatnyi csavart ír le. Az így kapott lapka a rajta áthaladó fény polarizációs síkját 90 fokkal elforgatja. A kijelzőkben használt folyadékkristályok molekuláinak egyik vége egy kissé pozitív, a másik egy kissé negatív töltésű. Ha az üveglapokra egy kis feszültséget kapcsolunk, a molekulák ennek megfelelő helyzetet vesznek fel, és a folyadékkristály már nem forgatja el az áthaladó fény polarizációs síkját. Ha a feszültséget lekapcsoljuk, a rács visszatér az előző állapotba.

A kijelző készítésekor az üveglapokat olyan lineáris polarizációs szűrőkkel egészítik ki, amelyek egymással derékszöget zárnak be. A beérkező fényt az első szűrő polarizálja, a folyadékkristály 90 fokkal elforgatja, majd a fény áthalad a második szűrőn, és kilép a másik üveglapon. Ha feszültséget kapcsolunk a kijelző elektródájára, a beérkező fény anélkül halad át a folyadékkristályon, hogy az elforgatná a polarizációs síkot, ezért nem tud áthatolni a második polarizációs szűrőn. Az eredmény: az elektródák által lefedett felületen a kijelző elfeketedik.

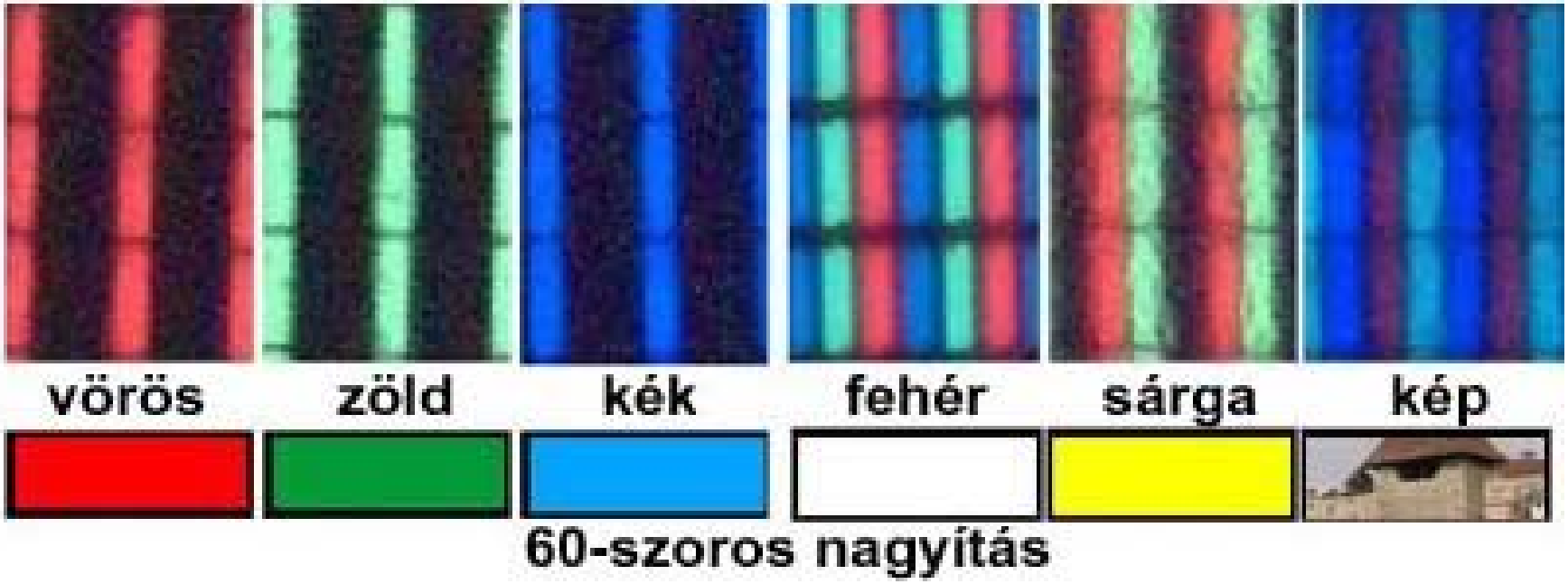


TFT monitor:

Az aktív mátrixos LCD-k vékony tranzisztorrétegre (thin film transistors -TFT) alapulnak.
Lényegében a TFT-k apró tranzisztorokból és kondenzátorokból állnak, amelyek üveglapon vannak elrendezve. Egy pixel megcímzéséhez áramot kell vezetni az adott sorba és oszlopba, így csak az azok találkozásánál található kondenzátor kap töltést. A kondenzátor megtartja töltését a következő frissítési ciklusig. Ha elég óvatosan vezéreljük a folyadékkristályba juttatott feszültséget, akkor elérhetjük, hogy az ne teljesen egyenesedjen ki, így kevesebb fényt kisugározva szürkés színt kaphatunk. A legtöbb kijelző pixelenként 256 különböző erősségű fény kibocsájtására képes.

Egy színes LCD-nek három - vörös, zöld és kék szűrőjű - alpixelre van szüksége ahhoz, hogy egy színes pixelt alkosson.

Mivel egyenként 256 különböző erősségű fényt képesek kibocsátani, így rövid számolgatás után 16.8 millió színhez jutunk. Egy 1024*768-as kijelző üveglapján 2.359.296 tranzisztorra van tehát szükség. Ha ezen tranzisztorok bármelyike meghibásodik, akkor a képernyőn hibás pixel jelenik meg. Ennek előfordulási esélye eléggé nagy, így a TFT gyártó cégek nagy többsége 7 ilyen pixel alatt nem is cseréli be újonnan vásárolt kijelzőnket

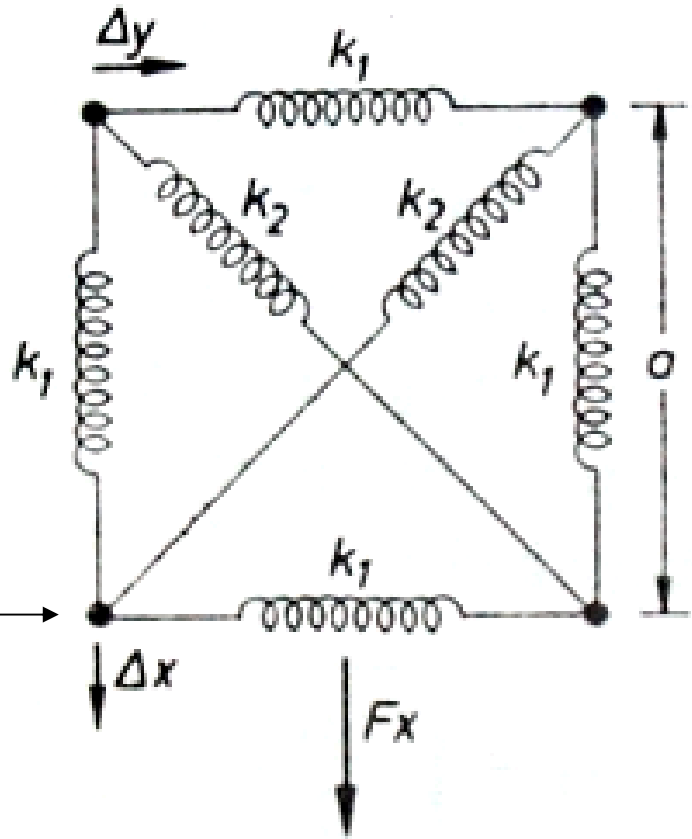


Amikor egy pixelhez tartozó folyadékkristálylánc kicsvarodásához a pixelt feszültség alá helyezzük, a szomszédos pixelek is kisebb-nagyobb mértékben kicsvarodnak, amitől a képek enyhén életlenek, illetve homályosak lesznek.

rugalmas tulajdonságok :

lineáris rúgók

atomok, ionok



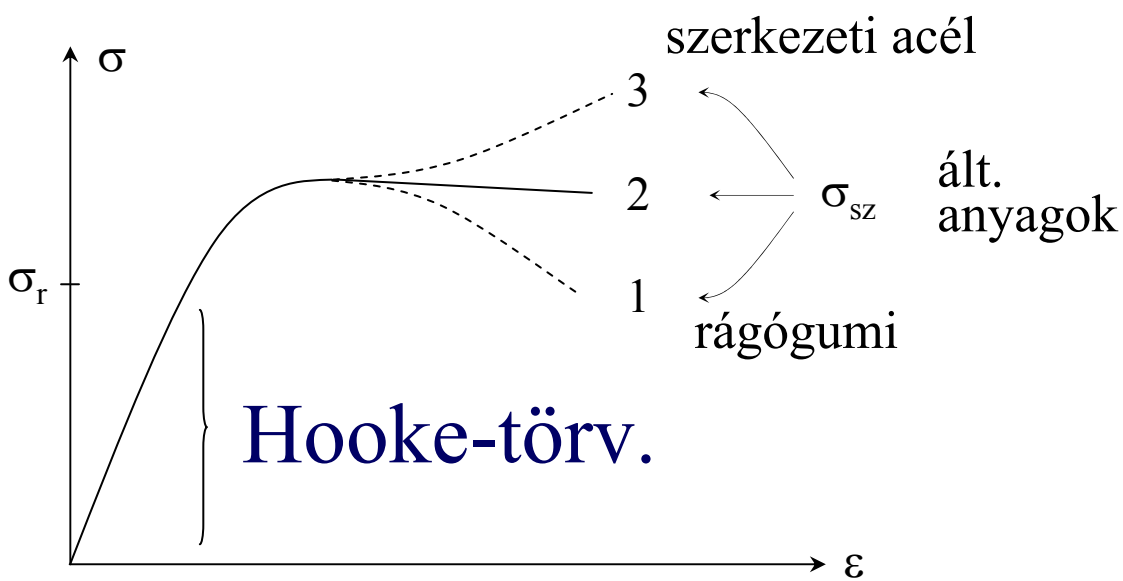
Hooke-törv. érv.

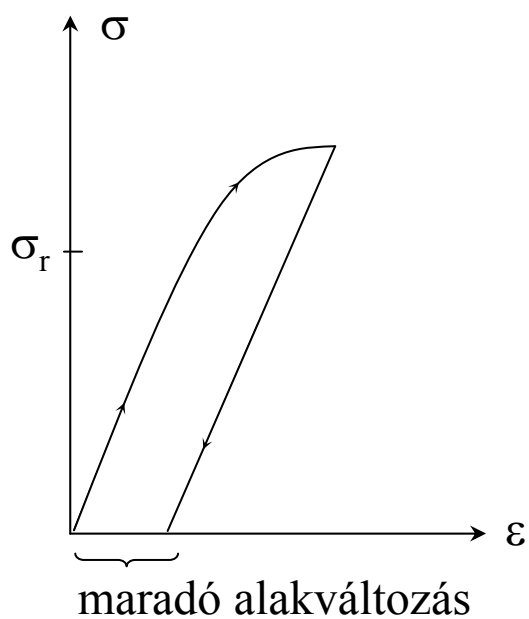
képlékenység és diszlokációk :

⟷ **vonalhibák szerepe**

(= 1D hibák)

$$\sigma = \frac{F}{A} \qquad \varepsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell} = \frac{1}{E} \cdot \frac{F}{A}$$

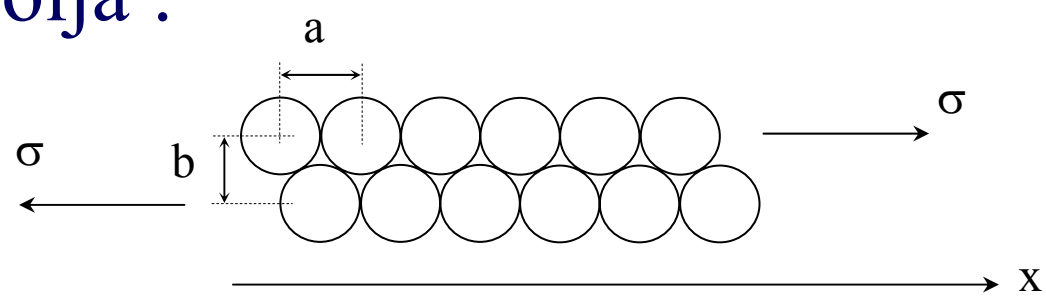




kilágyított (= átkristályosított) anyagok meglepően képlékenyek

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 :

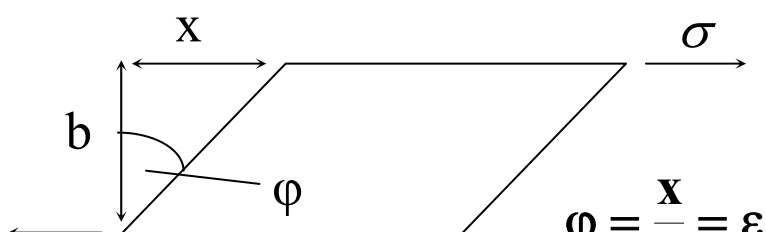


$$\sigma(x) = \sigma_k \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$$

ha $x << a$ → $\sigma(x) \approx \sigma_k \cdot \frac{2\pi x}{a}$

de szigorúan nézve nem igaz !

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



$$\varphi = \frac{x}{b} = \varepsilon$$

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

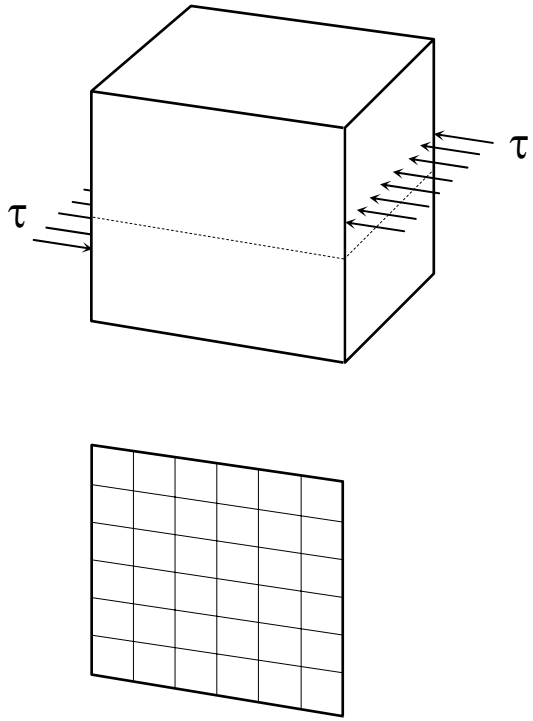
de : kísérletekből G – t meg lehet mérni, és 2-4 nagyságrenddel kisebbnek adódott

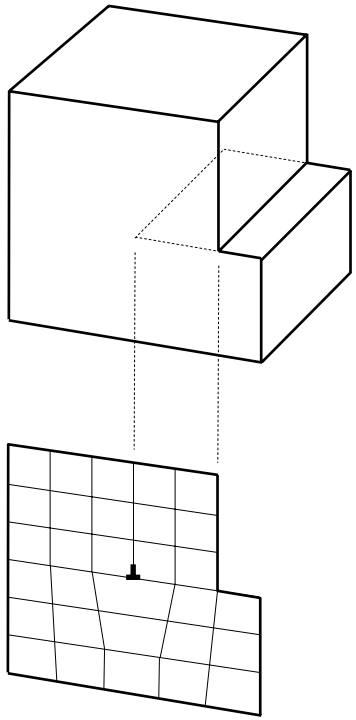
oka : reális anyagban mindig vannak hibák :
vonalhibák = diszlokációk (Taylor, Orowan, Polányi 1934)
ezeknek köszönhető !!!

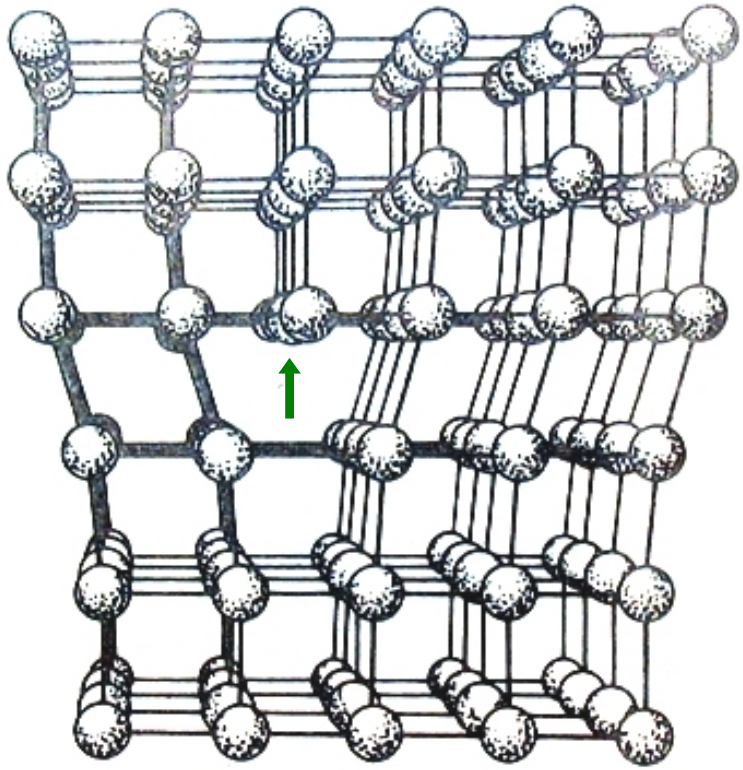
éldiszlokáció

csavardiszlokáció

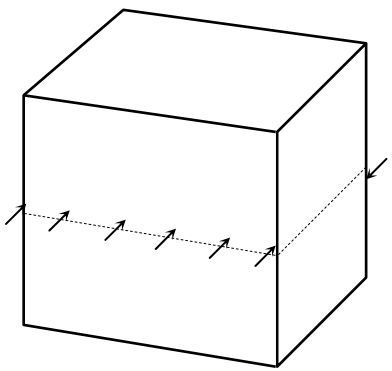
éldiszlokáció :

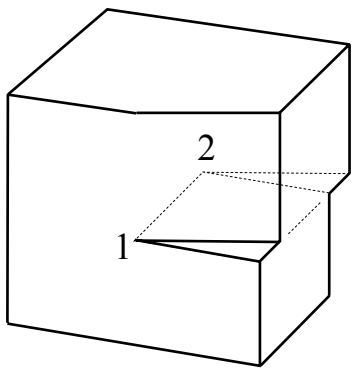


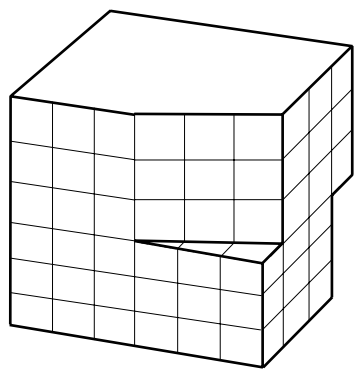




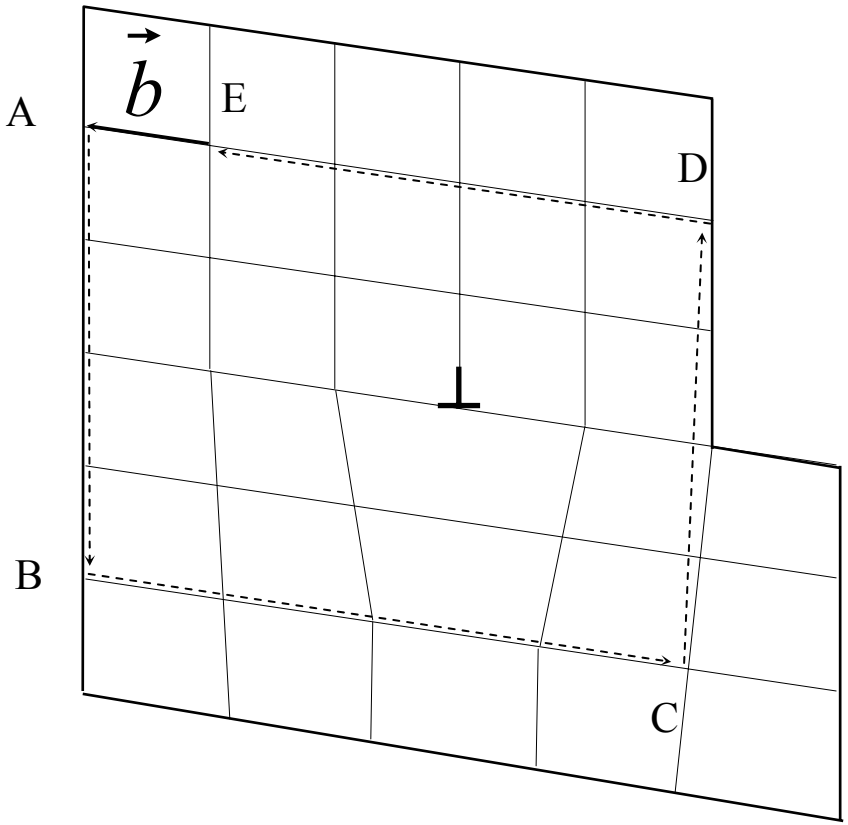
csavardiszlokáció :



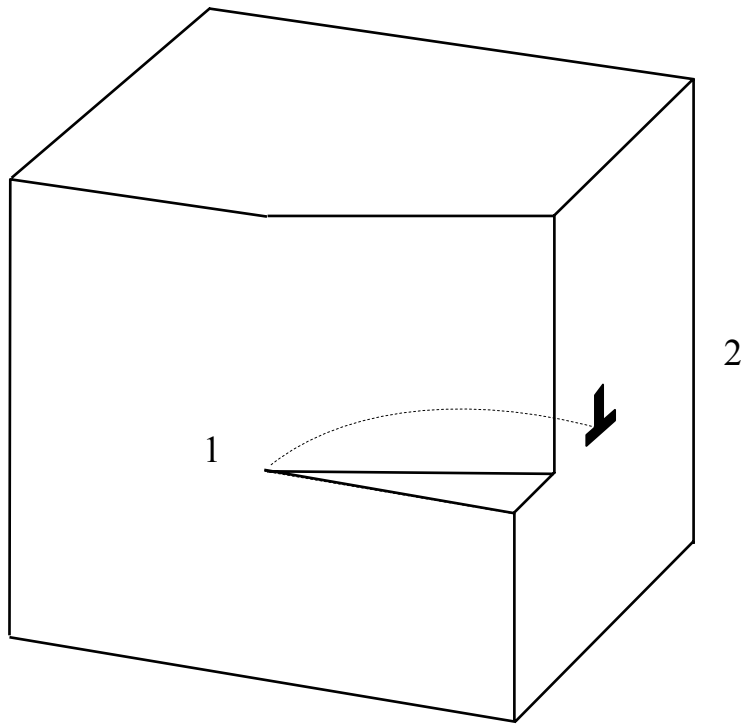




diszlokációk jellemzése : Burgers-vektor :



reális diszl.-k :
e kettő keveréke



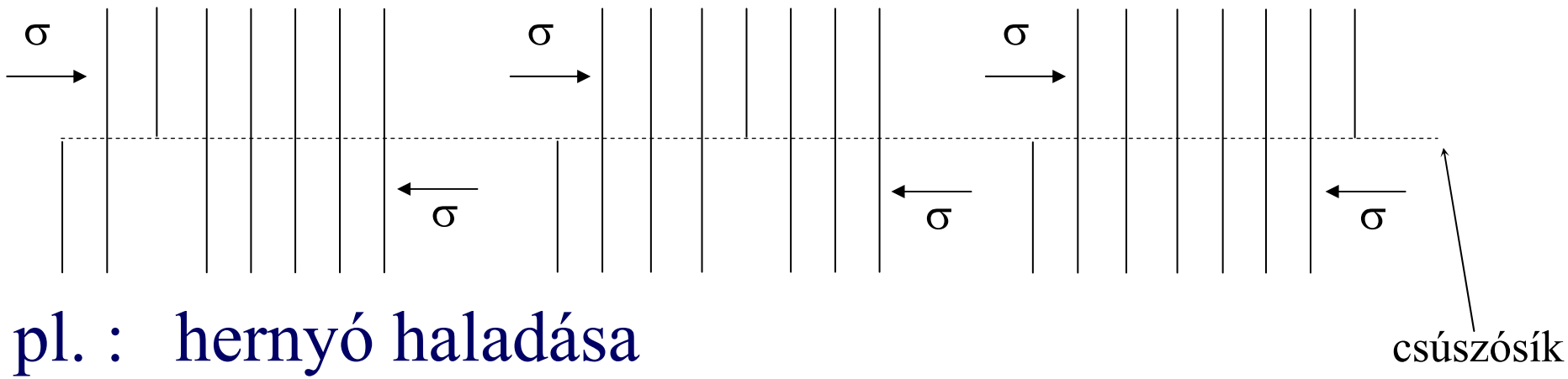
diszlokáció → többlet energia

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

a diszl.-k kölcsönhathatnak egymással !!! :

⊥ és ⊤ → vonzás
⊥ és ⊥ → taszítás

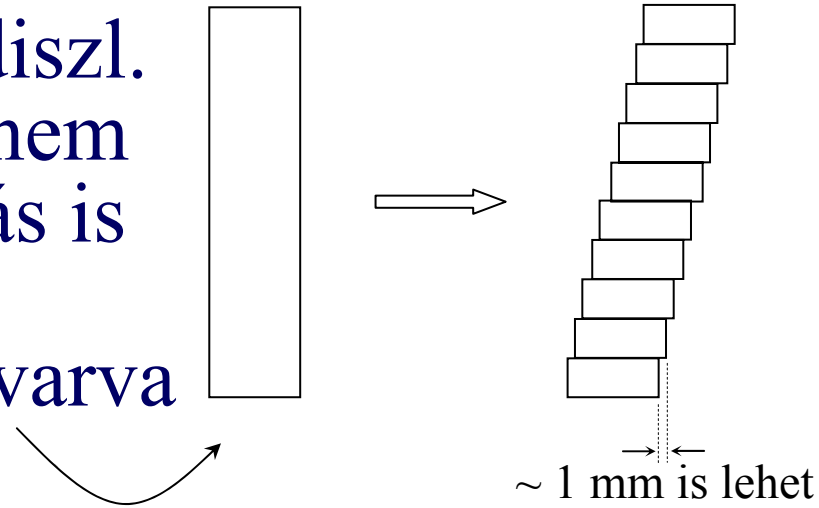
mostmár a képl. alakvált. :



pl. : hernyó haladása
szőnyeg húzása

vagyis nem az összes atom ugrik át egyszerre

de a valóságban nem csak 1 diszl. fut végig a csúszó-síkban, hanem több 1000 atomnyi elmozdulás is lehetséges :
pl. Cu drótot sokszor megcsavarva



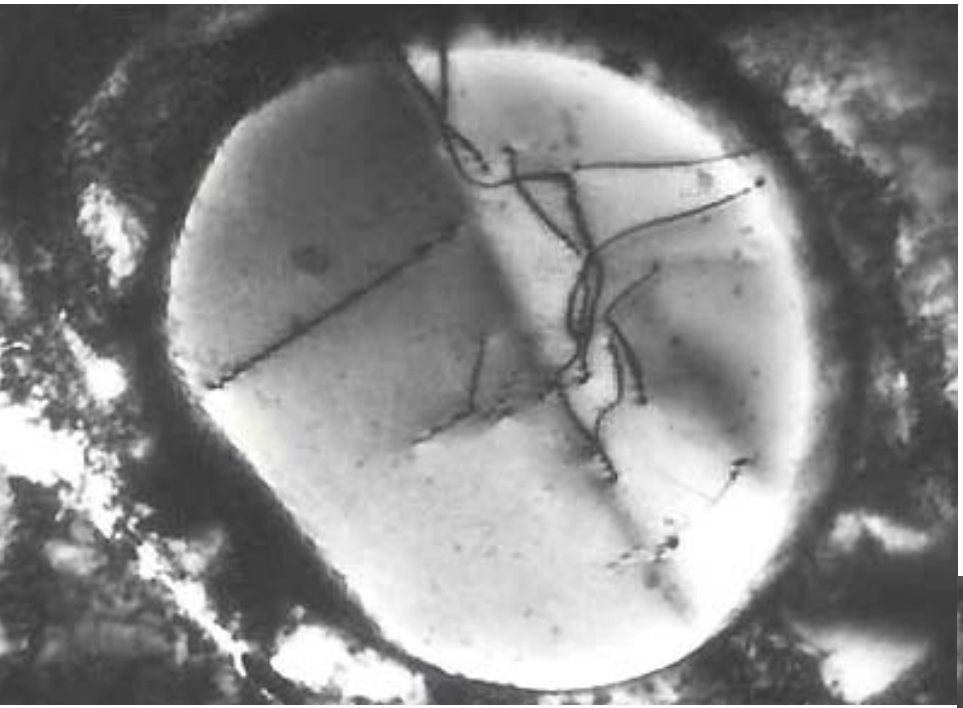
magyarázat :

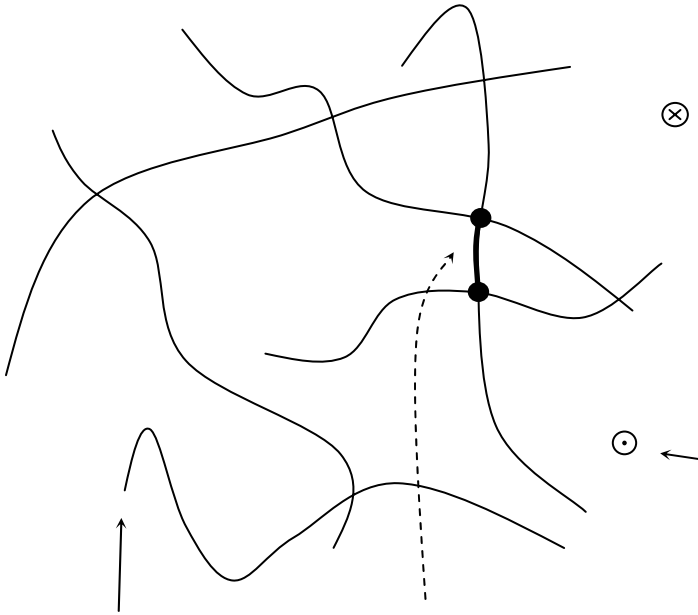
Frank-Read forrás :

egy erősen alakított anyagban sok diszl. kell h. legyen
$10^8 – 10^{12}$ db/cm^2 (pl. hengerelt lemez)
reális anyagokban még idegen fázisok, egyéb szennyezők is vannak

1950-es évektől tudták észlelni

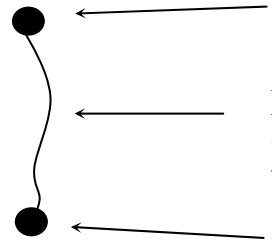
diszlokációk TEM-képe:





diszlokációk
a csúszósíkban

a diszlokáció-metszéspontok
közötti diszlokáció-darab két
vége rögzítve van



zárvány

köztük egy diszlokáció-vonal
(= határfelülettől határfelületig
terjed) megakad, rögzítve van

zárvány

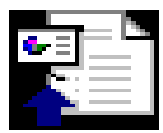
a csúszósíkra merőleges
diszlokációk

$$F = \tau \cdot bx$$

$$\tau = \frac{2Gb}{x}$$

$$F = \tau \cdot bx = 2Gb^2$$

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

→ σ_{krit} nagyon kicsi, 1000-10000-szer kisebb $\sigma_{krit,elméleti}$ - nél

ha tele van zárványokkal → a diszl.-k megakadhatnak rajtuk

→ σ_{krit} sokkal nagyobb, de még mindig kisebb $\sigma_{krit,elméleti}$ - nél

ha sűrűbben vannak az akadályok, σ_{krit} nagyobb lesz :

$$\sigma_{krit} \approx \frac{1}{\ell}$$

ℓ = akadály-távolság

→ hogyan lehet jó anyagot csinálni ? :

1. egyetlen diszl. se legyen → hibamentes Si-ban
2. sok akadályt kell bevinni

$\sigma_{krit} = \sigma_{krit,elvi}$
v. tűkristályban is

↓

σ_{krit} nő

pl. ötvözéssel : Aℓ-Mg-Si ötvözetben Mg_2Si kiválások (pl. ajtókilincs)

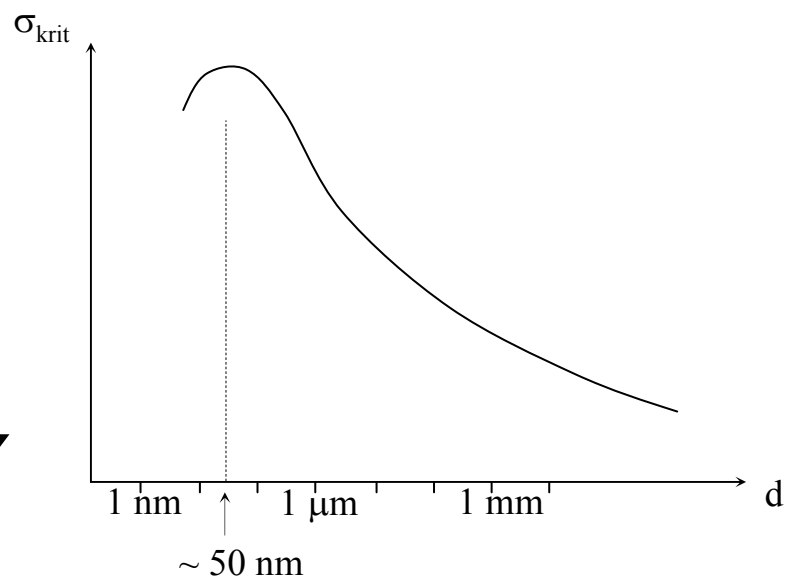
3. deformációval sok diszl.-t keltünk → akadályozzák egymást

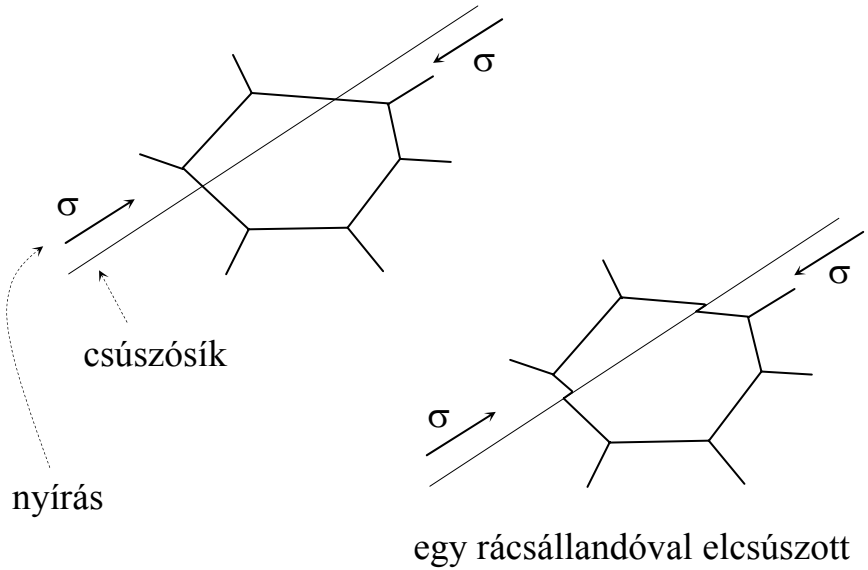
szemcsehatárok szerepe :

↓

kis szemcséknél ezek is akadályok lesznek :

σ_{krit} nő, ha d csökken





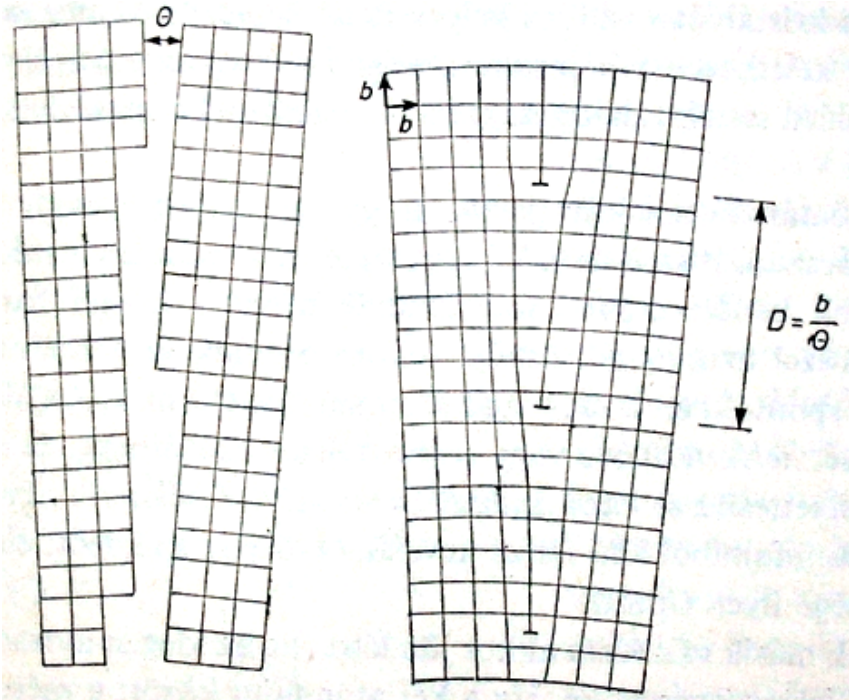
nano méretű szemcséknél:

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

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

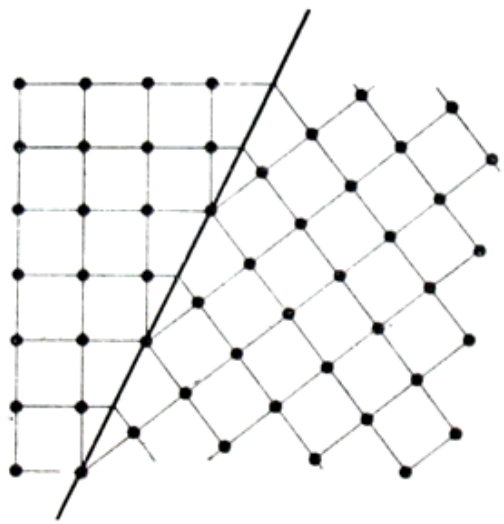
2D hibák: szemcsehatárok, felületek :

szemcsehatárok szerkezete :

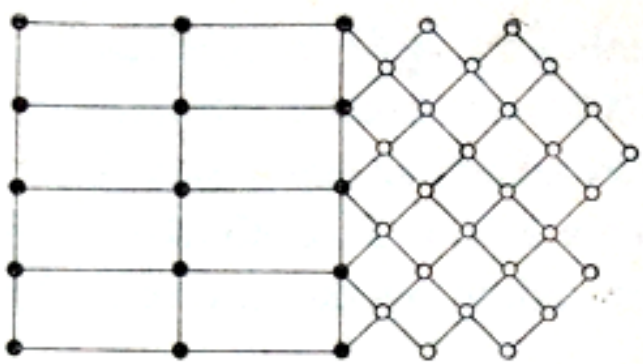


← sz.h.-k elképzelése diszlokációkkal

ikerhatár :

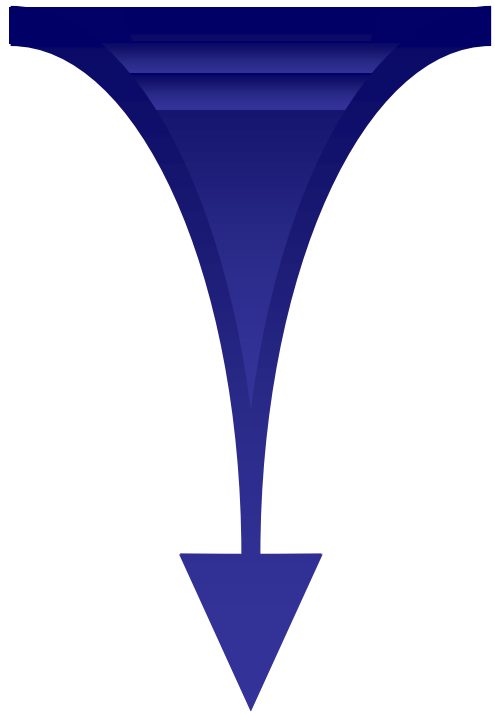


koherens fázishatár :



3D hibák: kiválások, üregek :

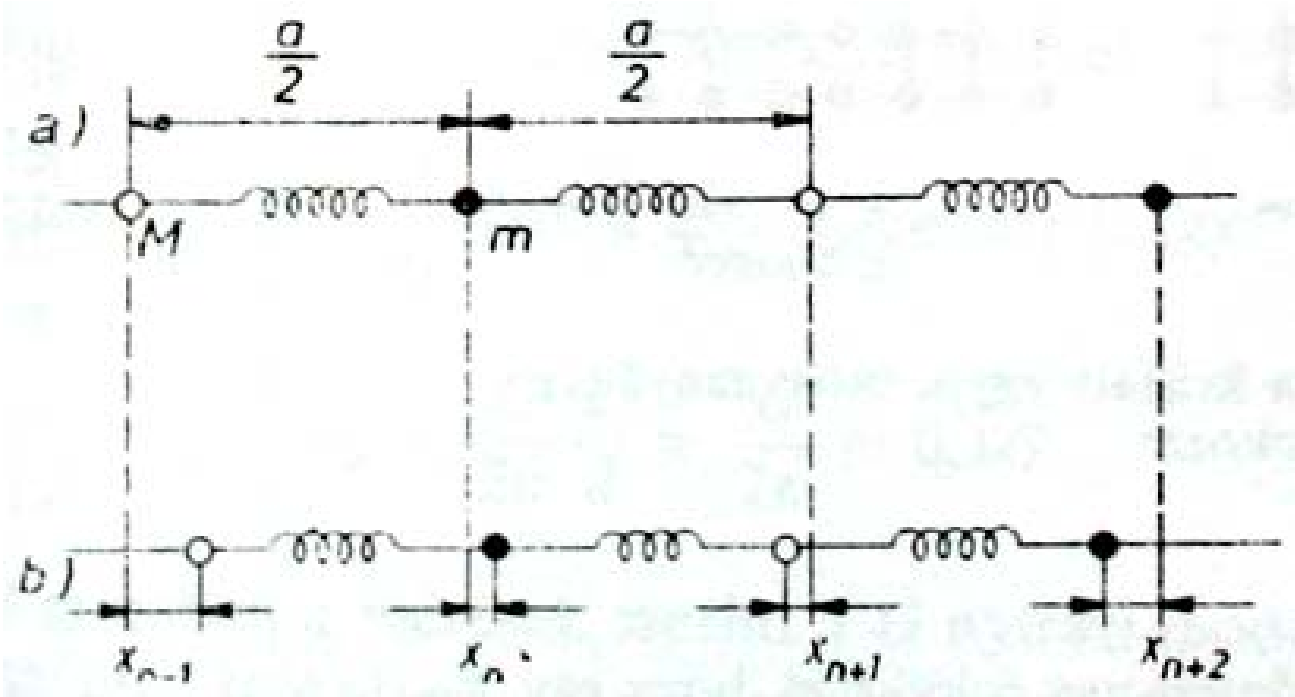
szerepüket ld. fentebb



RÁCSREZGÉSEK :

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

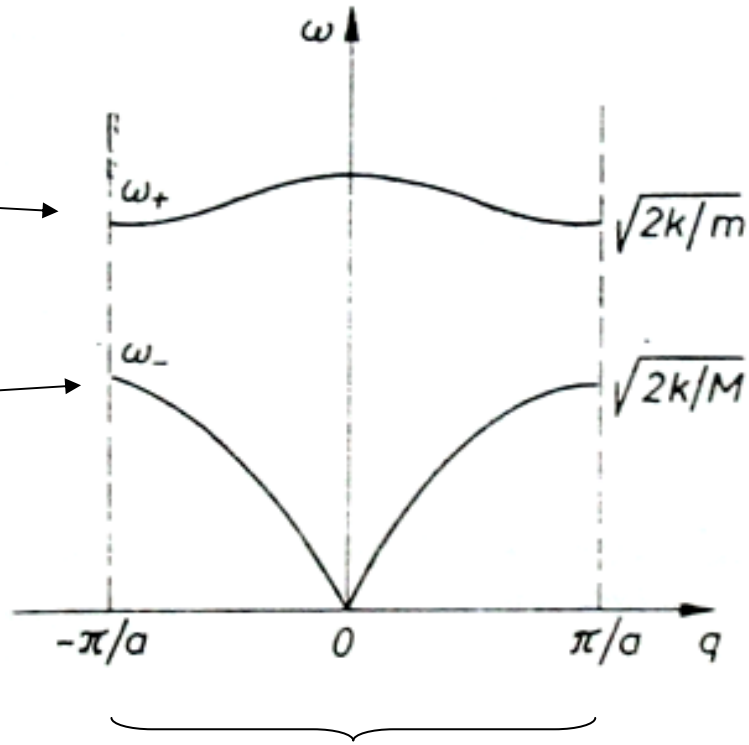
1D, 2 atomos lánc, modell :



a létrejövő sajátrezgési frekv.-k :

optikai ág

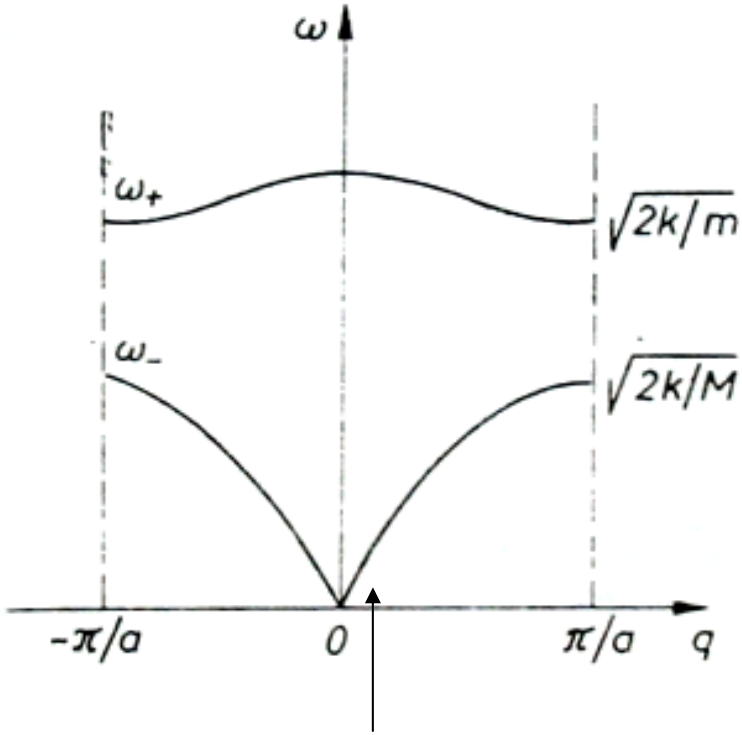
akusztikus ág



rácsperiódus szerint modulált görbét kapunk

1. Brillouin-zóna (ld. fentebb)

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



ha az atomok elektr. töltöttek, akkor az ellentétesen rezgő szomszédok változó dipólmomentumot hoznak létre

⬇

kölcsön tud hatni (= el tud nyelni) elektromágn. hullámokat

= optikai ág

kis q értékeknél $\omega \sim q$, és $\nu = c/\lambda$

$= 2\pi\nu$ $= 2\pi/\lambda$

⬇

$c = \omega/q$

= akusztikus ág

hang terj. szilárd testekben

3D kristályokra hasonlóan, csak bonyolultabb

fény és anyag kölcsönhatása :

fény = foton (= részecske) → ütközik a kristállyal

↓

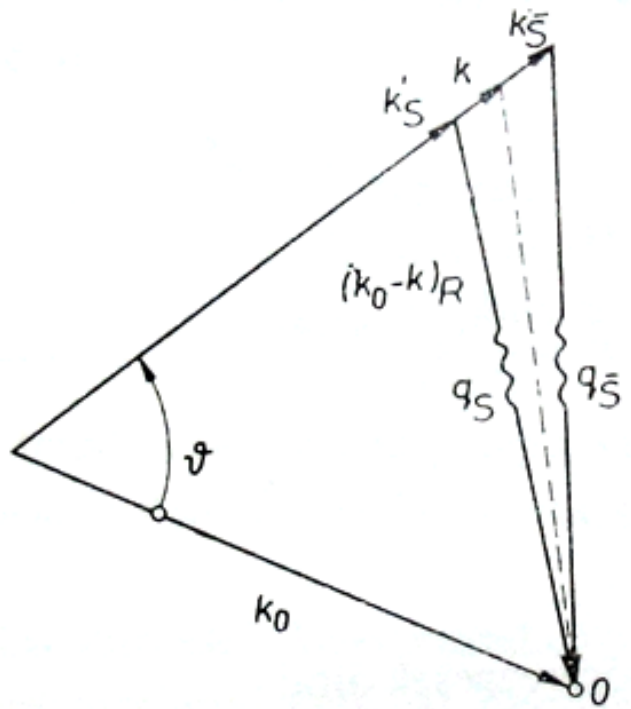
energia- és impulzus csere

↓

a kristálynak megvált. a rezgésállapota = fononok keletkeznek v. semmisülnek meg

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

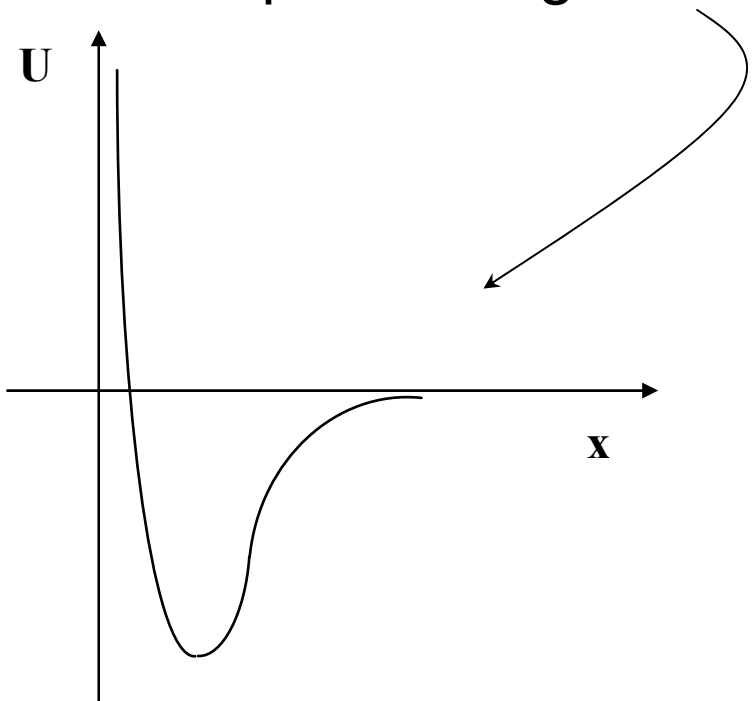
korábban volt

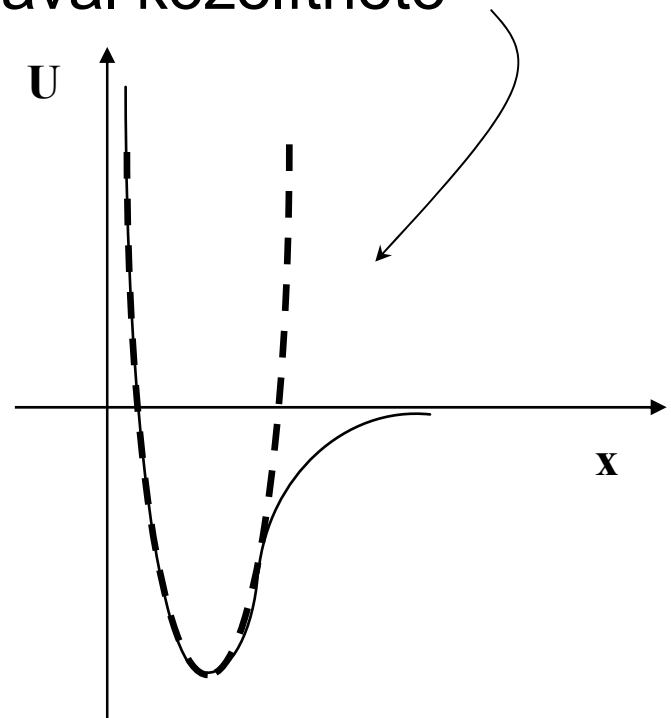


fajhő :

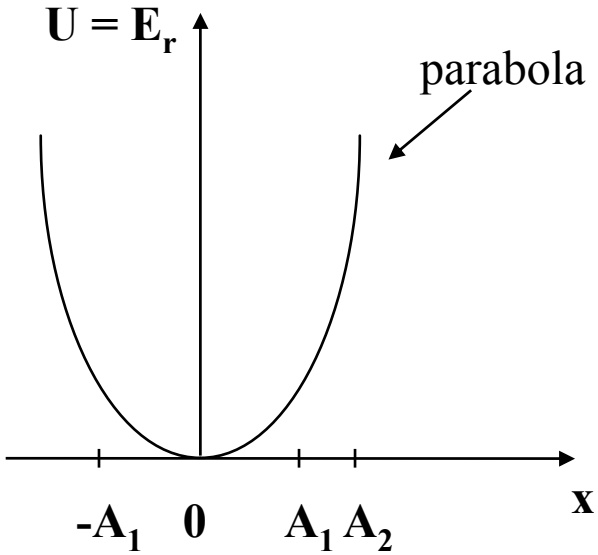
„ismétlés”:

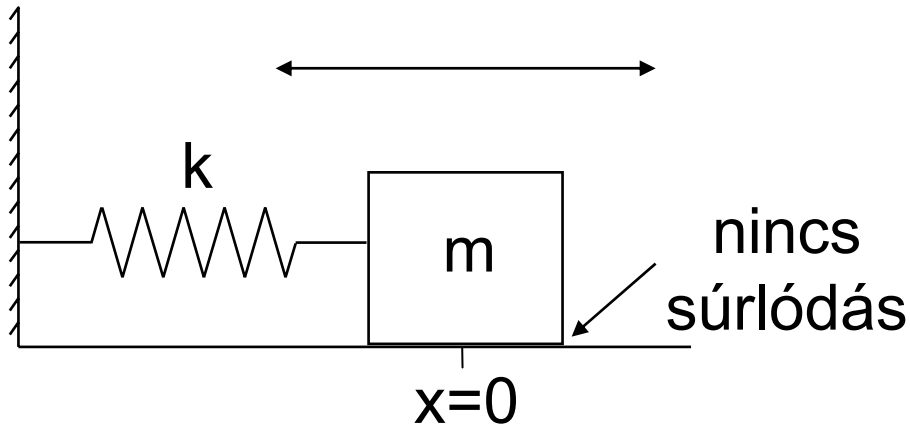
1. kristályban az atomok elrendeződése szabályos („tojástartó”), de az egyensúlyi helyzet körül rezegnek,
2. ha növ. a hőmérsékletet, → rezgés egyre intenzívebb = nő a rezg. amplitudója, DE a frekv. (ν) nem vált.
3. az atomok potenciál-gödre parabolával közelíthető





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





k = állandó ➡ ν = áll.

ez a harmonikus rezgés:

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

$$U = \frac{1}{2} k x^2$$

$U = \frac{1}{2} k x^2$ → a max. rezgési energia: $\frac{1}{2} k A^2$

A – ra nincs korlát (tesz. lehet)

↓

tetsz. energiája lehet

mivel $\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$ (és ν = áll. ha k = áll.) → ν független a kitéréstől

melegítéskor ν áll. marad, csak *A* nő (tetsz. lehet)

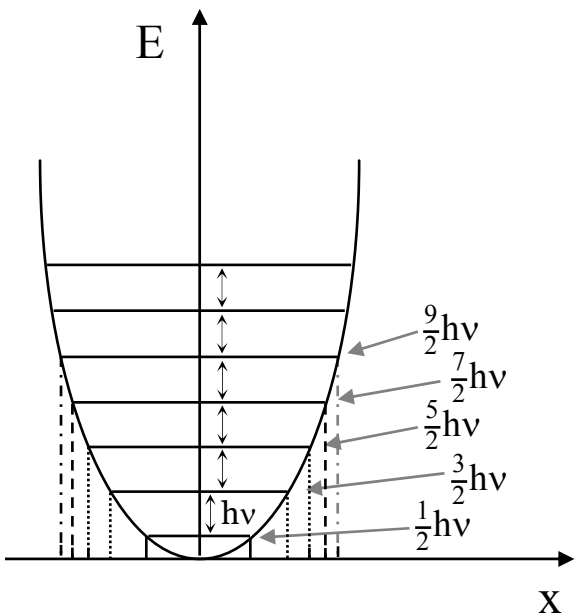
4. atomi oszcillátor esetén (nem klasszikus eset):

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

(egyirányú rezgés esetén !)

$$E = h\nu\left(\frac{1}{2} + n\right)$$

(és ha n = 0 → $E = \frac{1}{2}h\nu$ nullponti energia !)



melegítéskor az amplitudó nem folytonosan nő, hanem szakaszosan, de ν = áll.

de eddig egyetlen atomról (rezgésről) beszéltünk !

valós eset: **N** db atom ($N \sim 6 \cdot 10^{23}$)
és minden atom 3 független rezgés lineáris kombinációja

csatolt rezgő rendszer
3N a lehetséges szabadsági fokok száma (3N kül. frekv. lehet)

ekkor a kristály teljes rezg. energiája:

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

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

N ~ $6 \cdot 10^{23}$ ⟶ $E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} + n_i \right) h \nu_i$ nehéz kiszámolni ! (de elvileg megtehető)

c_v:

az a hőmennyiség, ami ahhoz kell, hogy a kristály hőmérsékletét 1 ^{o}C-al megnöveljük:

$$c_v = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

$U = E_{pot} + E_{kin}$ ⟵ belső energia

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

a kristály nem tud tágulni (nincs tágulási munkavégzés)

$$c_v = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \left(= \frac{\partial U}{\partial T} \right)$$ ⟶ 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}

$\Delta Q = \Delta U = \Delta E_{rezg}$

$$c_v = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\Delta E_{rezg}}{\Delta T} \qquad \left(= \frac{\partial E_{rezg}}{\partial T} \right)$$

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

c_v kiszámolható !

Einstein (1900-as évek elején) :

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

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

Boltzman-faktor: $e^{-\frac{E_i}{kT}}$

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**

$$e^{-\frac{E_i}{kT}} < 1$$

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

- 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

$$\overline{E} = \frac{\sum_i E_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}; \quad i = 0 \ldots \infty \quad (n_i = 0 \ldots \infty)$$

kiszámolva:

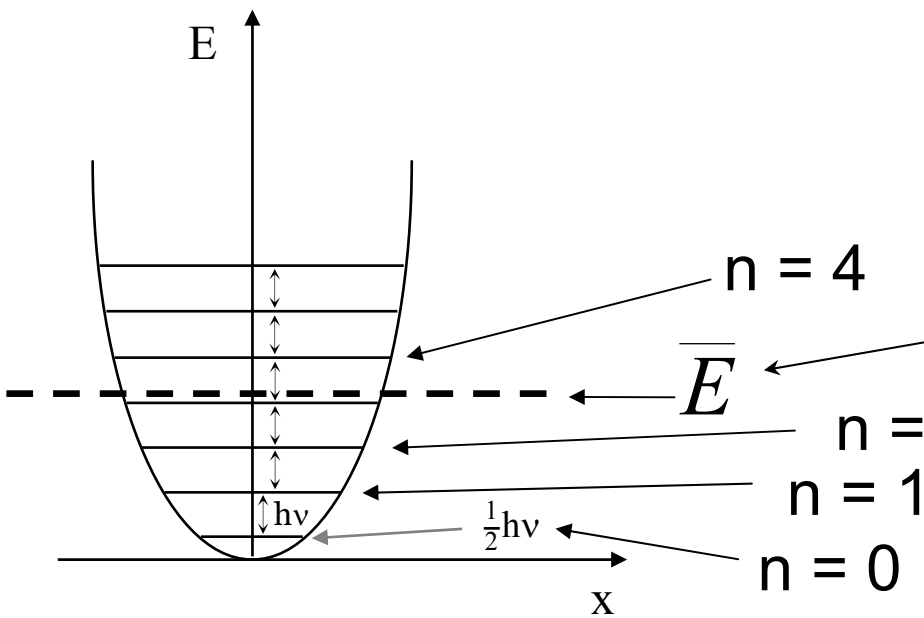
$$\overline{E} = h\nu\left(\frac{1}{2} + \overline{n}\right), \; ahol \; \overline{n} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

átlagos oszcillátor betöltési szám (nem feltétlenül egész !)

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

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1}$$

adja az n = n(T) hőmérs.-függést



$$\bar{E} = h\nu_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1} \right)$$

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

$$c_v = \frac{\Delta \left(U / N \right)}{\Delta T} \quad \left(= \frac{\partial \left(U / N \right)}{\partial T} \right) \quad = \frac{\Delta \left(E_{rezg} / N \right)}{\Delta T}$$ ahol

$$E_{rezg} = 3Nh\nu_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1} \right)$$

$$\Delta \left(E_{rezg} / N \right) = \Delta \left(3 \frac{h\nu_E}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1} \right)$$ (csak T változik !)

$$\Delta\left(E_{rezg}/N\right) = \Delta\left(3\frac{h\nu_E}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}}-1}\right)$$

magas hőmérsékleten :

sorfejtés : $e^{\frac{h\nu_E}{kT}} = e^{x} \approx 1 + x + \ldots\ldots$

ha x<<1, azaz ha T nagy
vagyis $kT >> h\nu_E$

$$e^{\frac{h\nu_E}{kT}} = 1 + \frac{h\nu_E}{kT} + \ldots\ldots$$

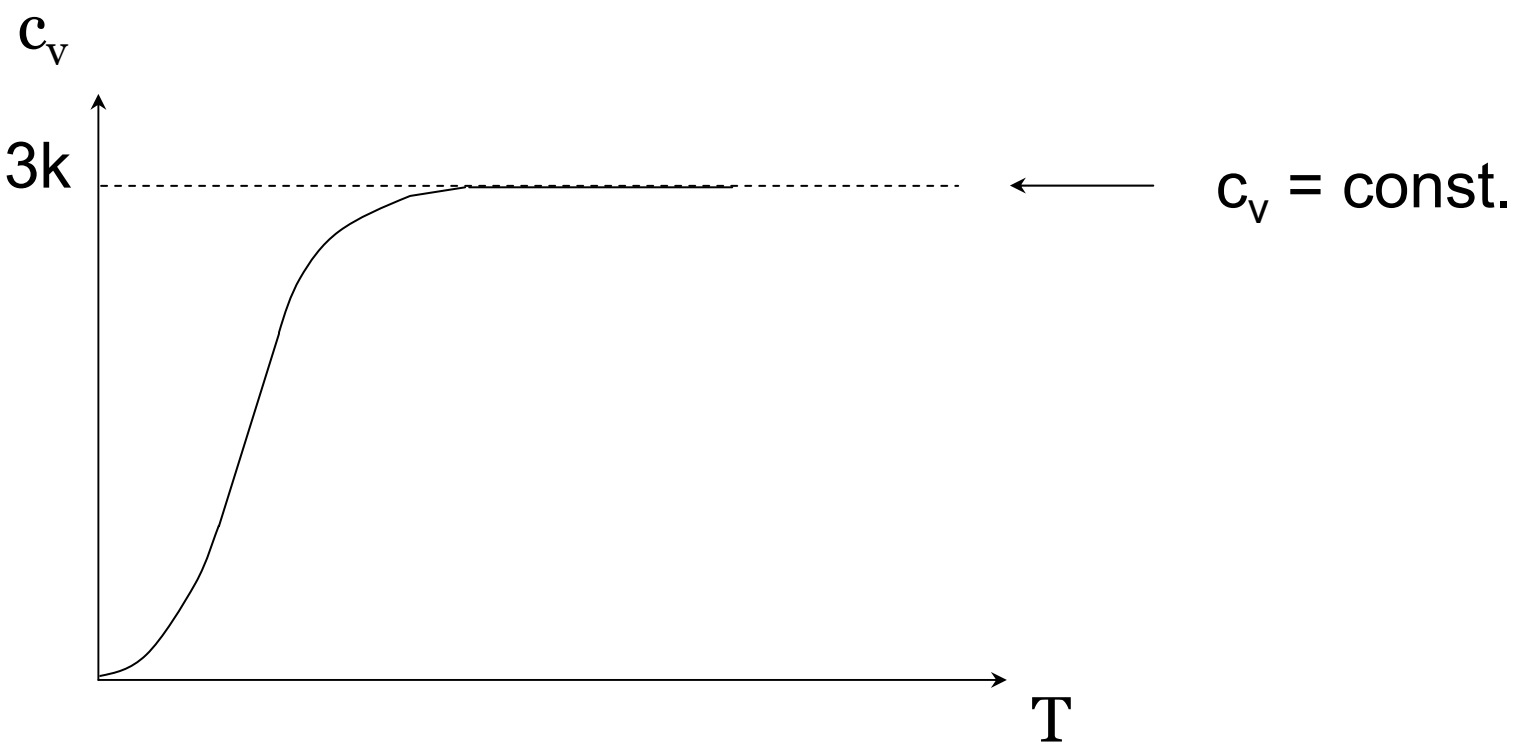
$$\Delta\left(E_{rezg}/N\right) = \Delta(3kT) = 3k\Delta T \longrightarrow \mathbf{c_v = 3k}$$

Dulong-Petit szabály
(D-P)

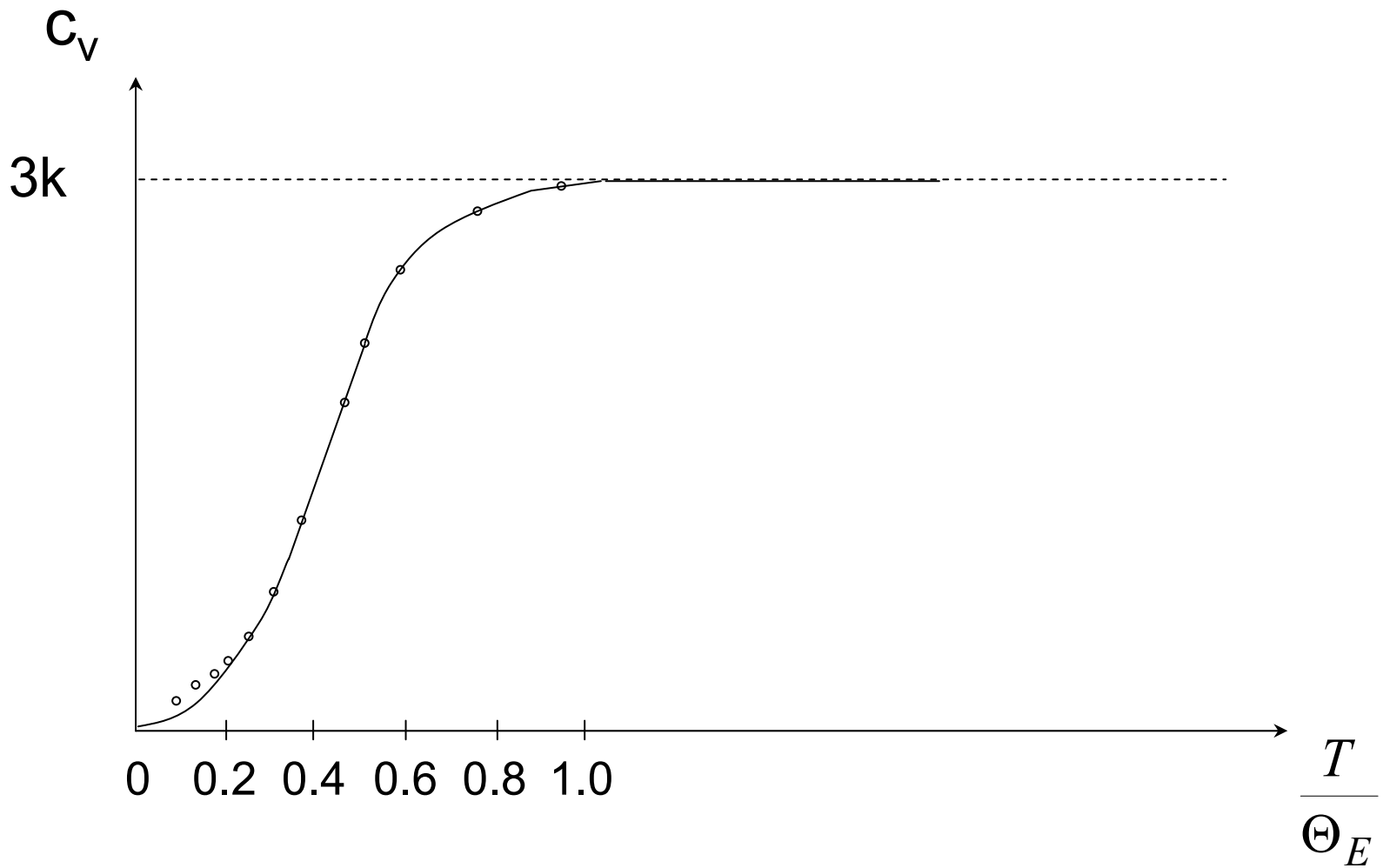
azaz a szilárdtestek fajhője
magas hőm.-en konstans kell, hogy legyen

de alacsony hőmérsékleten :

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



Einstein kísérlete gyémánton:



$$\Theta_E := \frac{h\nu_E}{k}$$ ← Einstein – hőmérséklet

Θ_E kiszámolható a $T/\Theta_E = 1$ – ből

Θ_E kiszámolható a $T/\Theta_E = 1$ – ből, ebből pedig

$\nu_E \cong 10^{12}$ 1/s

nagyon alacsony hőmérsékleten ($T << \Theta_E$) :

$$\Delta\left(E_{rezg}/N\right) = \Delta\left(3\frac{h\nu_E}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}}-1}\right) = \Delta\underbrace{\left(3h\nu_E \cdot e^{-\frac{h\nu_E}{kT}}\right)}$$

$e^x >> 1$

$x >> 1$

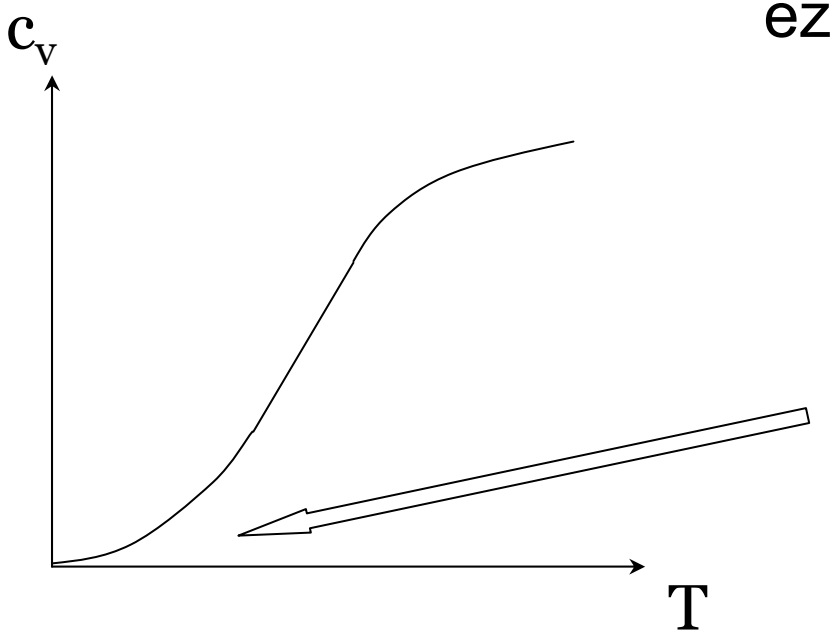
ezt a megváltozást már nem egyszerű kiszámolni !

az eredmény :

$$\frac{\Delta\left(E_{rezg}/N\right)}{\Delta T} = \frac{\partial\left(E_{rezg}/N\right)}{\partial T} = 3k\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\Theta_E}{T}}$$

ez a két tag „egymás ellen dolgozik”

T ⟶ 0 esetén :



$$\left(\frac{1}{T}\right)^2 \longrightarrow \infty$$

ha T → 0

$$e^{-\frac{1}{T}} \longrightarrow 0$$

de ez gyorsabban tart 0 - hoz

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: ν_i – eloszlás van

→ alacsony T-re $\mathbf{c_v \sim T^3}$ (ha $T << \Theta_D$) adódott

↓

jobb egyezés a kísérleti adatokkal

hővezetés :

rácsrezgések + elektronok járuléka

↓

fémekben jelentős

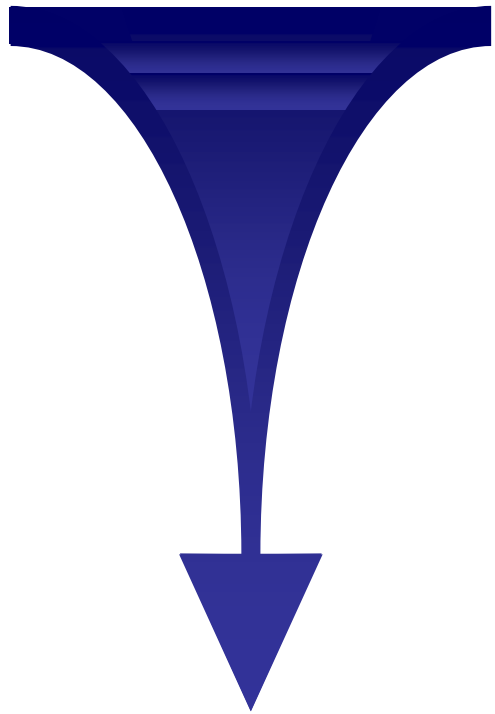
$$j = -K \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

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 ≈ 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 ∀ e^- ugyanígy mozog

egyetlen e^- mozgása 1D rácsban:

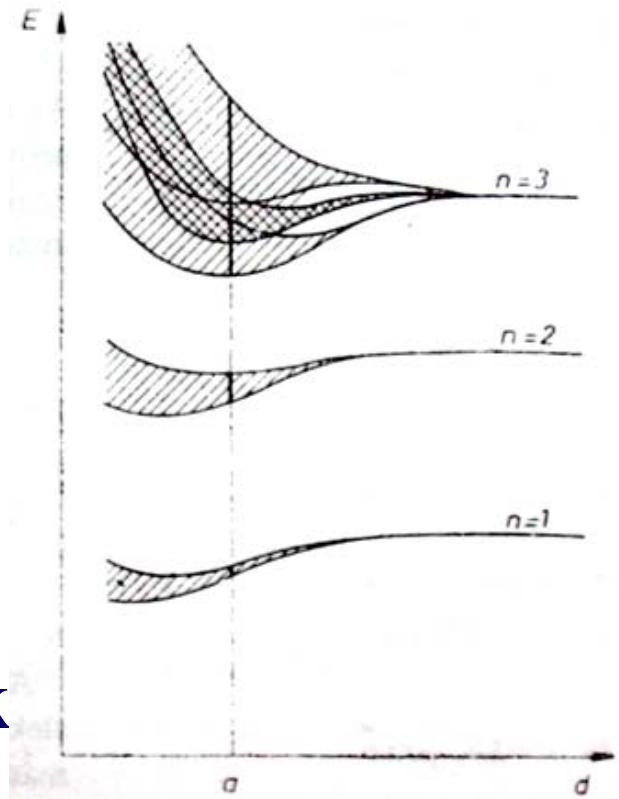
kvantummech. leírás kell

↓

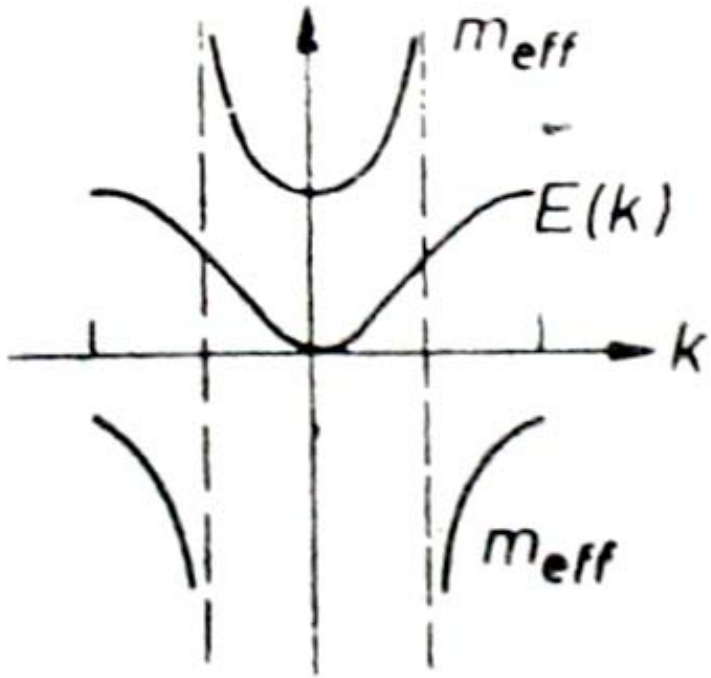
az e^- hullámfgv.-e egy rácsperiódus szerint modulált síkhullám (= Bloch-fgv.)

↓

energiasávok – köztük tiltott sávok



effektív tömeg :



$m_{eff} \neq m_{e^-}$

$m_{eff} < 0$ is lehet → az ilyen e^- fordítva mozog a krist.-ban

a rácspotenciál miatt van

3D esetben bonyolultabb …

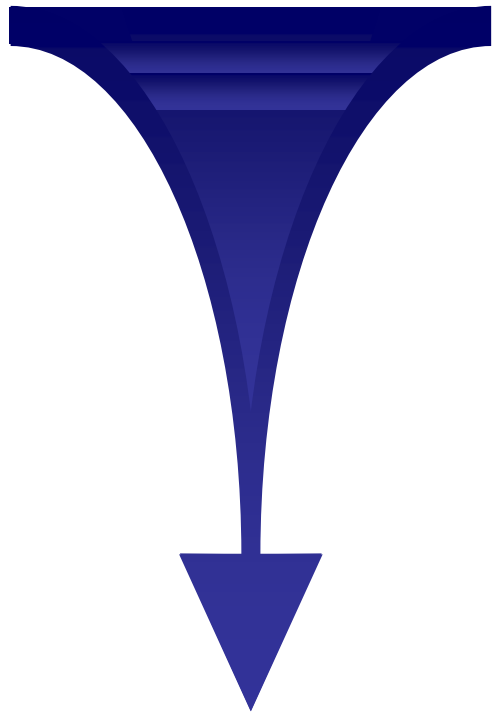
az elektronok fajhője :

= a fajhő elektronoktól származó járuléka

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

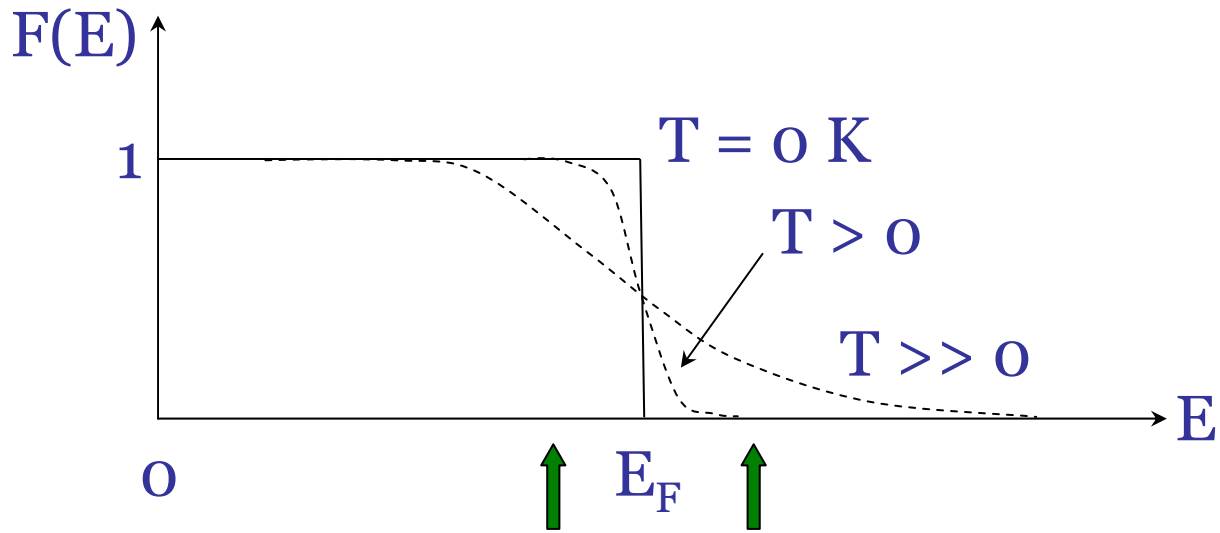
fémekben a vezetési e^- - k fajhője nagyon kicsinek adódik szobahőm.en

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



ELEKTROMOS VEZETŐ-KÉPESSÉG :

termikus egyensúlyban:
az e^- – k mozgása rendezetlen → $v_{drift} = 0$
(térbeli- és sebességbeli eloszlás)



$$F(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

elektronok ütközhetnek → E és impulzus csere lehet, de a mozg. marad kaotikus

külső el. tér bekapcsolásakor :

külső el. tér (E) bekapcsolásakor :

e^- – k egy darabig gyorsulnak, majd eredő v_{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

$j_e \sim v$

amikor $e \cdot E = K \cdot v$ ⟶ $a = 0$ lesz, azaz v_{drift} = áll.

$$\left(m \cdot a = e \cdot E - K \cdot v\right)$$

$$v_d = \frac{e \cdot E}{K}$$

K = „közegellenállási-” v. „surlódási együttható”

de K = ???

$$[K] = \frac{tömeg}{idő}$$ dimenziójú ⟶ $$[K] = \frac{m}{\tau}$$

$$v_d = \frac{eE \cdot \tau}{m}$$

de m, τ = ???

t = 0 – ban E = 0, v_d = 0

$$m \cdot \frac{dv}{dt} = e \cdot E - K \cdot v$$

$v = v_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$ 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

áramsűrűség = $j_e = n_e \cdot e \cdot v_d$

tf. egys.-ben levő e^- – k száma

Ohm – törv. :

$$j_e = \sigma E, \qquad \sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m}$$

fajlagos vez.képesség

vagy :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{n_e e^2 \tau}$$

mitől és hogy függ τ ?

τ ki is mérhető pl fajlagos ellenállás (vezetőképesség) mérésével
ha n_e ismert, akkor τ kiszámítható:

fémekben $\tau \approx 10^{-14}$ s szobahőm.-en

τ stat. fizikai jelentése :
szabad repülés közben (két ütközés között) eltelt idő

↓

szabad úthossz = $\ell = v_e \cdot \tau$

↑

egy részecske seb.-e ← mekkora ?

$\mathbf{v_e \approx v_F}$

(v_F értéke E_F – ből kapható)

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

de :
a rácspontok $\approx 10^{-8}$ cm – re vannak egymástól

min ütköznek az e^- – k ?

(az e^- – k rácsperiódus szerint modulált síkhullámok)

válasz :

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

kvalitatív kép :

A = hatáskeresztmetszet
N = konc.

$$\ell = \frac{1}{N \cdot A}$$

$$\tau = \frac{1}{N \cdot A \cdot v_F}$$

ha többféle szórócentrum is van :

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

eredő τ :

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{sz}}$$

τ_r : rácsrezg.-k
τ_{sz} : szennyezők

fémekben N = konst.
félvezetőkben nem !

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

$$\left(\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{n_e e^2 \tau}\right)$$

Matthiessen-szabály

$\rho_{sz} \sim c_{sz}$, de fgtl. T – től

$\rho_r \sim n_r = f(T)$, hőm.-függő, mert a rácsrezgések száma :

$$n_r = \sum_1^{3N} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \ldots\ldots \quad \text{ha } kT >> h\nu$$

$$\longrightarrow n_r = \sum_1^{3N} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{kT}{h\nu} \sum_1^{3N} N_i$$

tehát magas T-en $n_r = \frac{kT}{h\nu} \sum_1^{3N} N_i$ → $n_r \sim T$

↓

$\rho \sim T$

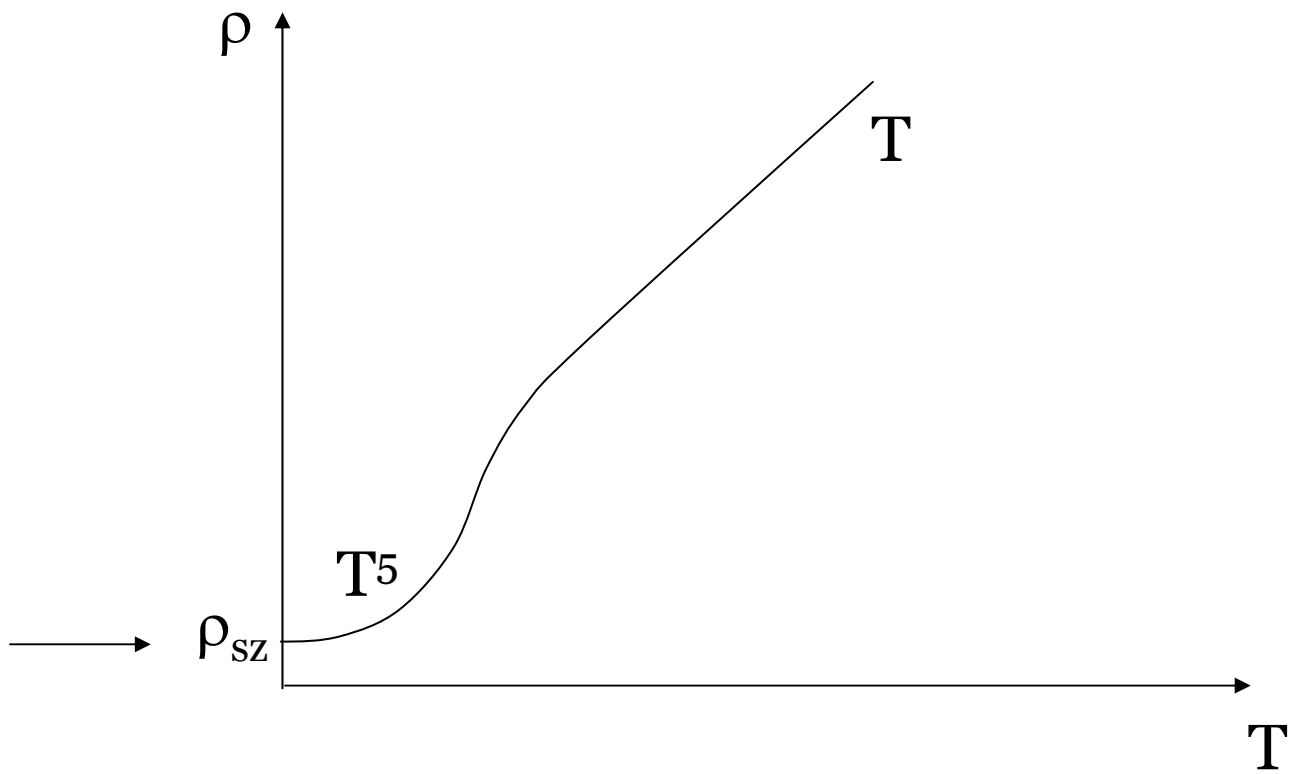
alacsony hőm.-en :

$$n_r = \sum_1^{3N} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$ nehéz kiszámolni

az eredmény : ρ T^5 – el változik :

$T \rightarrow o$ → $\rho \rightarrow o$

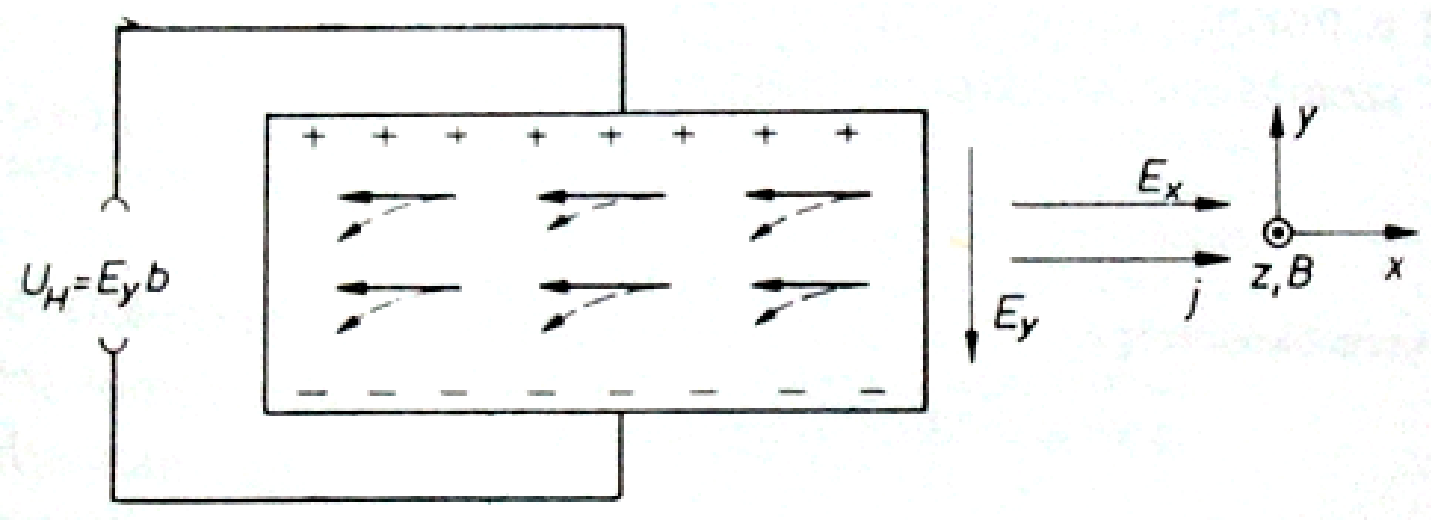
az ellenállás hőm.-függése :



szennyezés miatti
maradó ellenállás

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

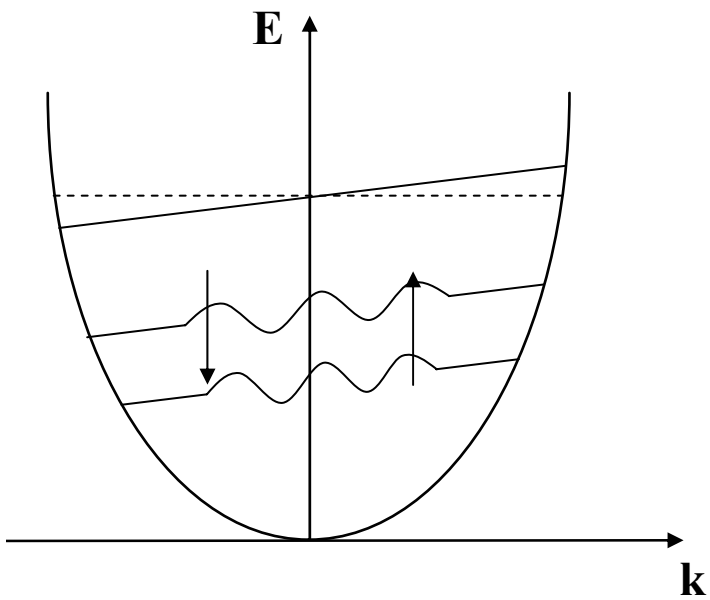
Hall-effektus :



SZUPRAVEZETÉS :

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

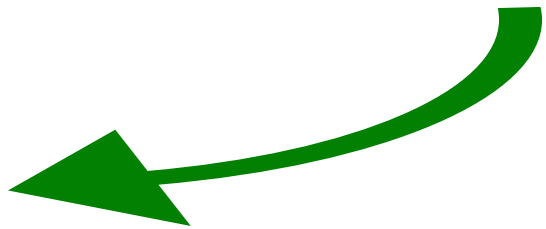
az e^- – k párokba rendeződnek : **Cooper – párok**



(-v) (+v)

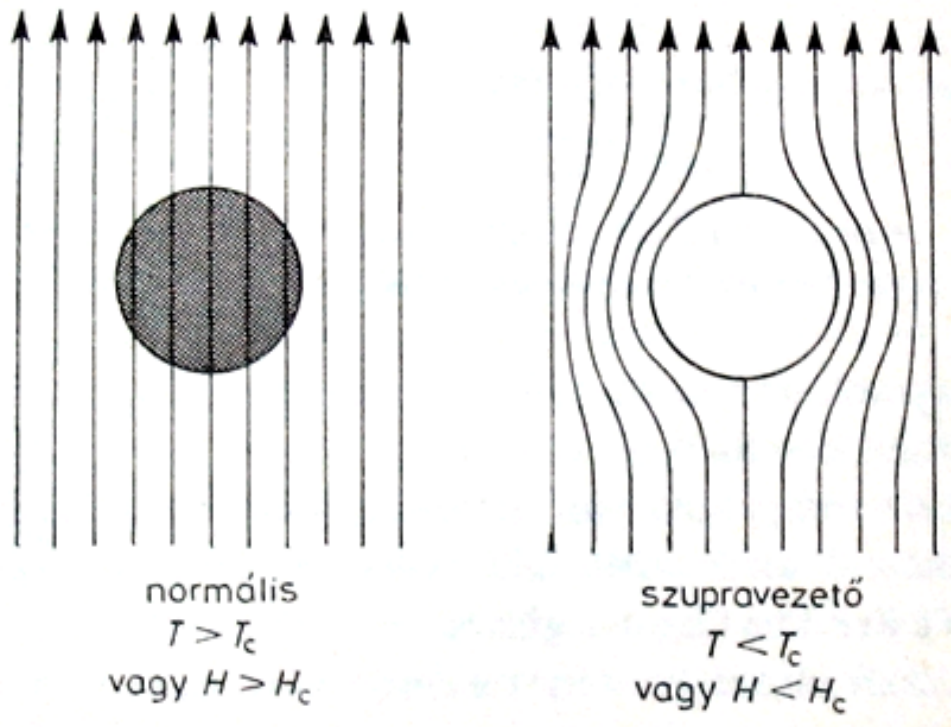
Cooper – párok makroszkópikus számban
mindegyiknek ugyanakkora az E – ja
egy +k (↑ spín) és egy –k (↓ spín) e^- áll párba

$\mathbf{v_p = 0}$ → $\mathbf{p = 0}$ → $\lambda = \infty$



a pár nem tud kölcsönhatásba
lépni a ráccsal

nincs szórás a kis akadályokon



Meissner-effektus

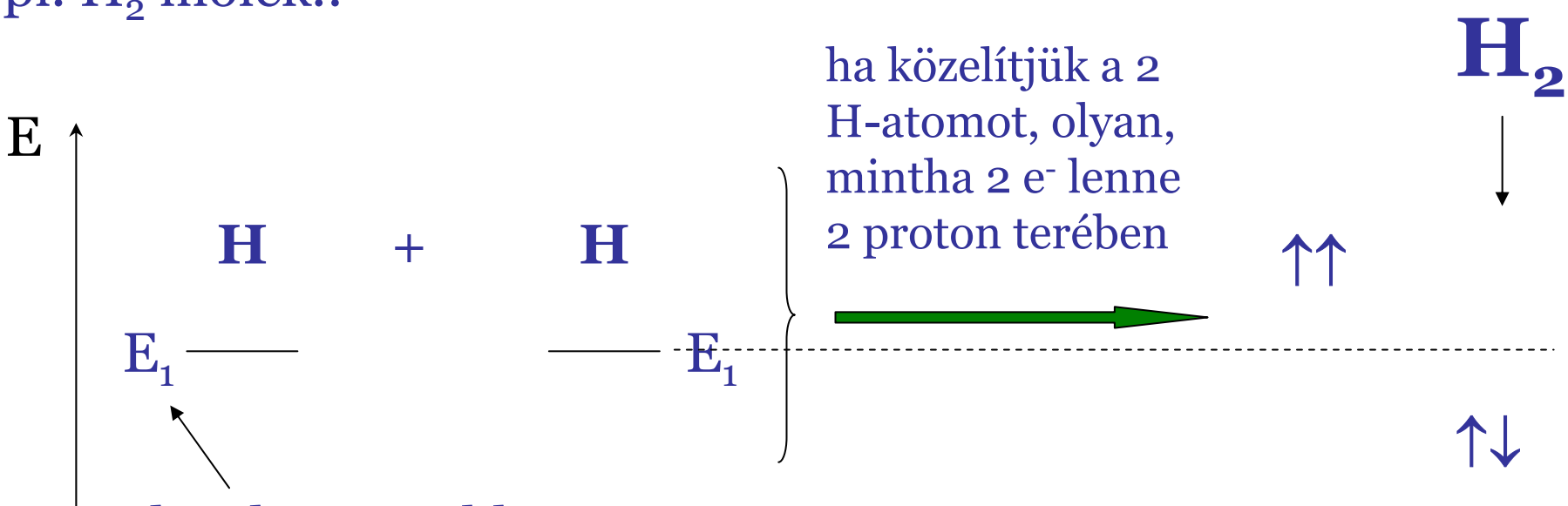
ideális diamágnes

FÉLVEZETŐK :

Feynmann – modell :

atomi állapotokból indulunk ki

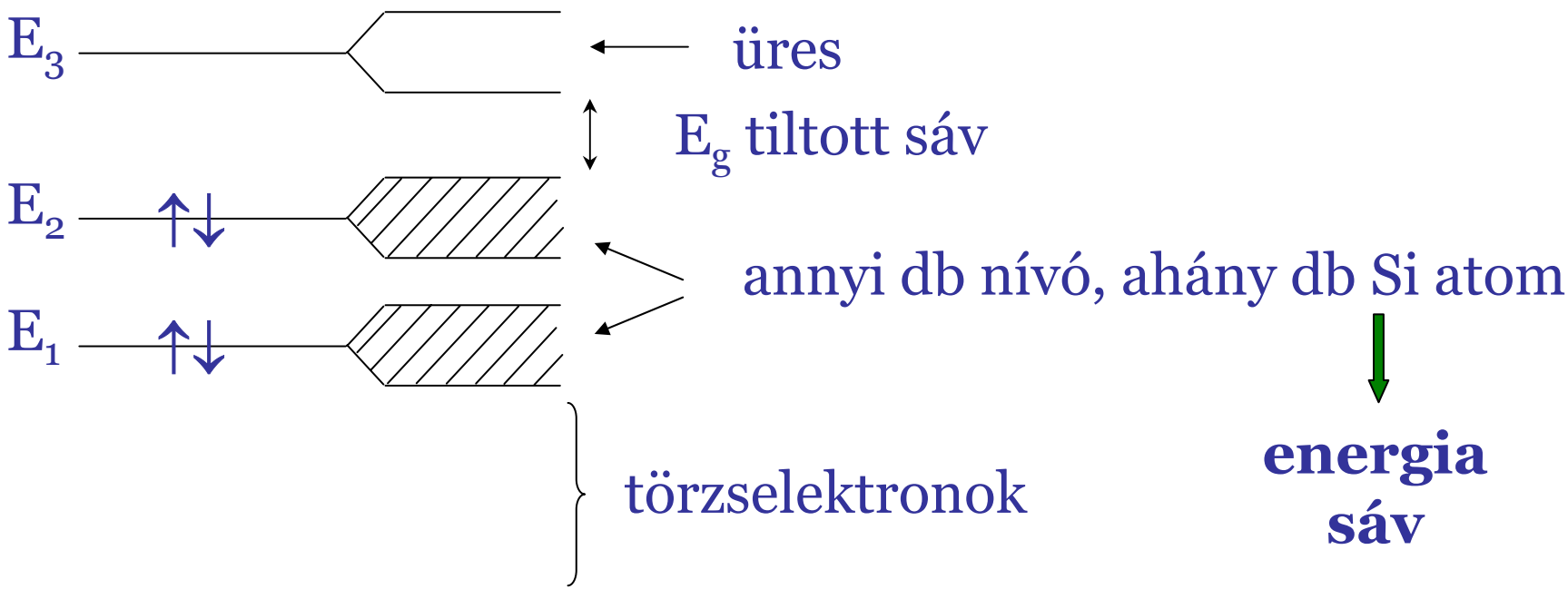
pl. H_2 molek.:



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

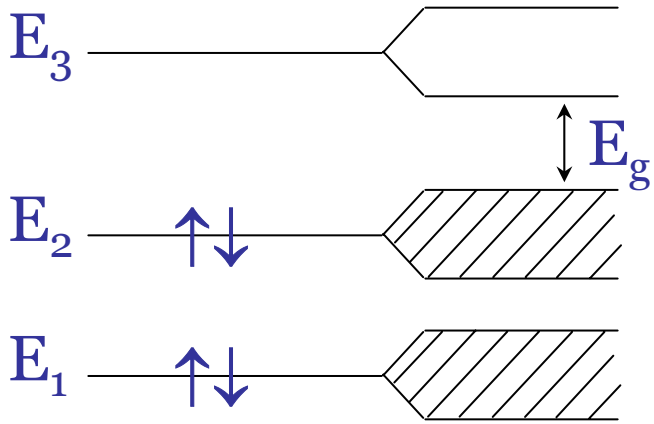
ált. – an :
ha N atom → **minden szint N – felé hasad**
(Feynman)

Pl. Si – ban :
4 db e^- → legalább 2 db E – nívón helyezkednek el



tiltott sáv :

kristályban sokkal keskenyebb, mint egyetlen atomban



félvezetőben $E_g \approx 1$ 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 $E_g \approx 4\text{-}5$ eV (pl. gyémánt)

tehát **E – sáv szerk.** alakul ki

$$\ell = \frac{1}{N \cdot A}$$

$$\tau = \frac{1}{N \cdot A \cdot v_F}$$

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

↓

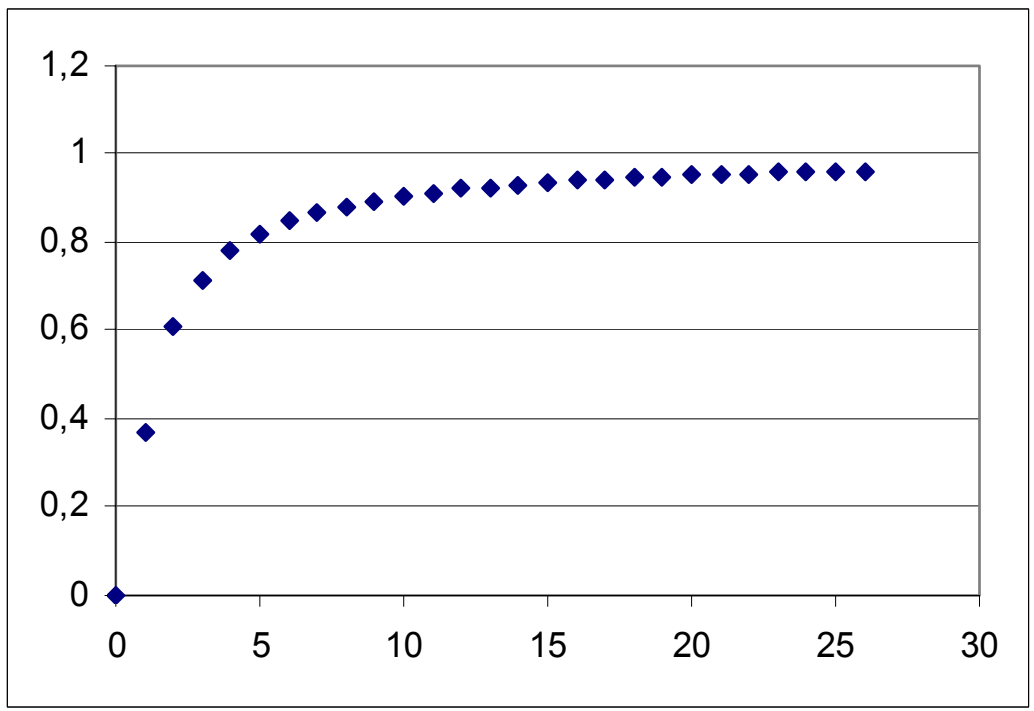
$E_F = E_g/2 \approx 0.5$ eV > kT = 0.2 eV

(szobahőm.-en)

$$N \approx \frac{1}{e^{\frac{E_g - E_F}{kT}} - 1} \approx e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

(Boltzman – faktor)

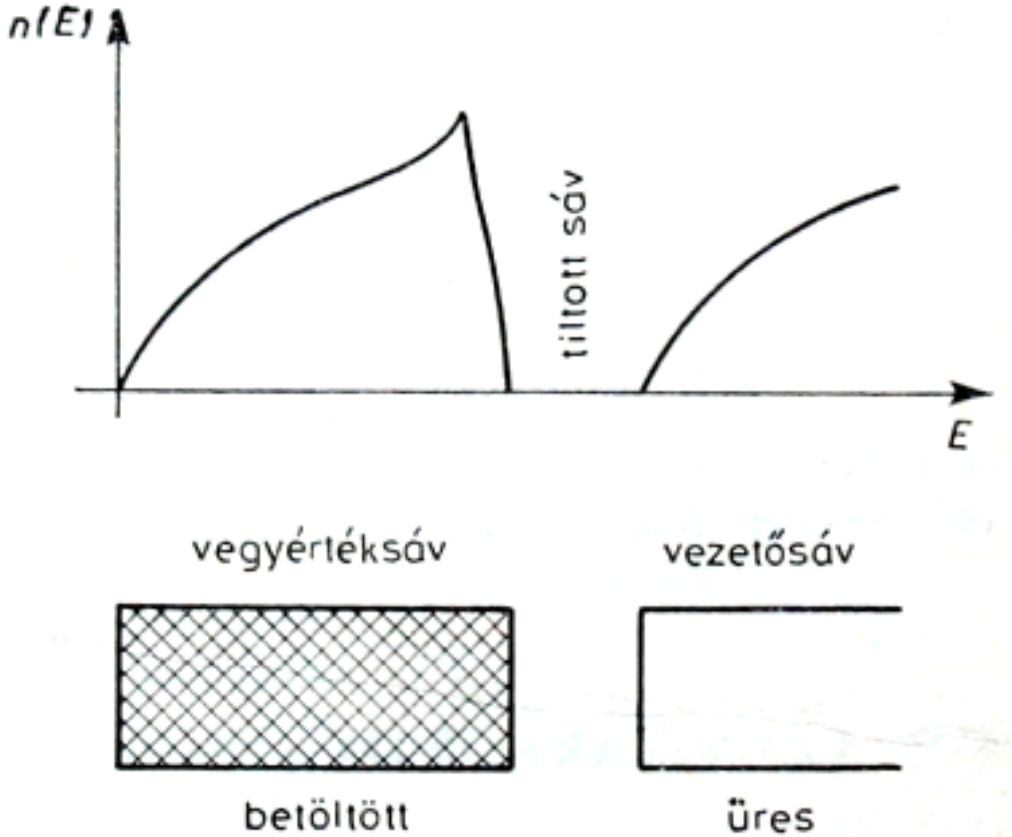
tiszta félvezetőre σ exp. nő T – vel szobahőm. közelében
(mert a szabad töltéshordozók száma nő)



E_F = 1

T	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

ideális szerkezeti félvezető :



szennyezett félvezetők :

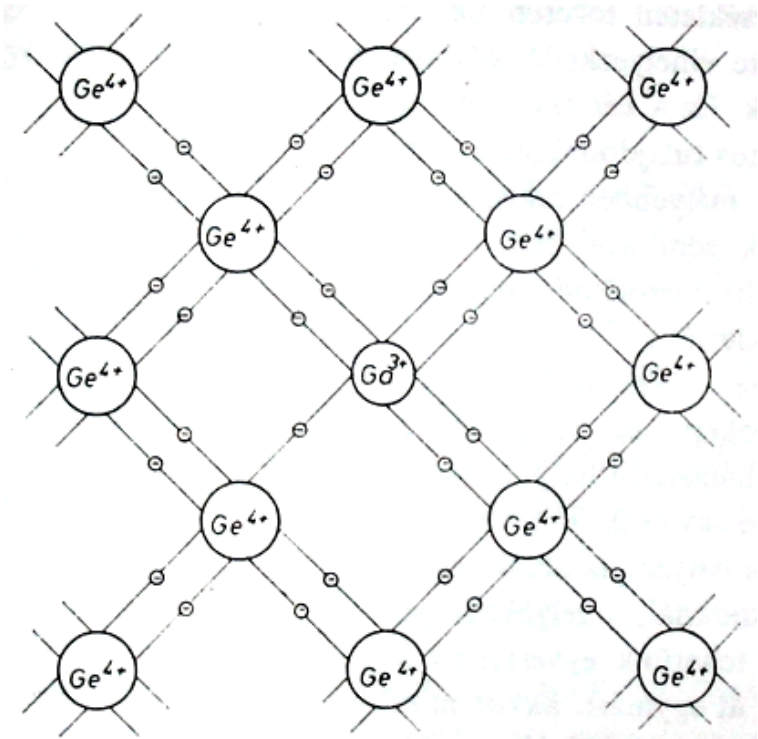
a 4 vegyértékű Si – ba 3 v. 5 vegyértékű szennyezőt tesznek

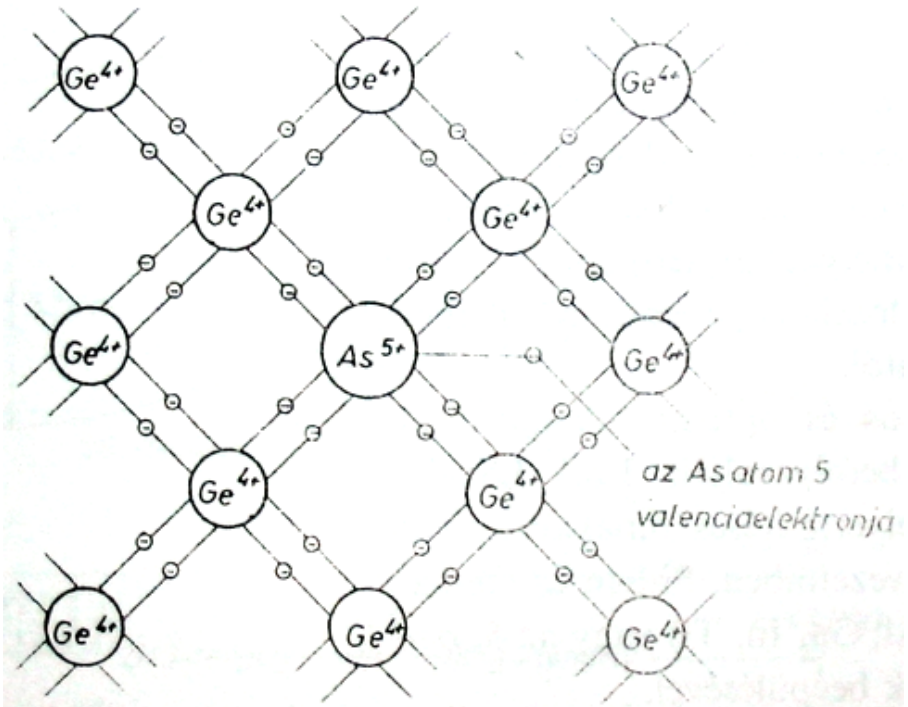
pl. P, Sb, As – 5 vegyérték → csak 4 e^- vesz részt kötésben

↓

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

3 vegyértékű szennyező :

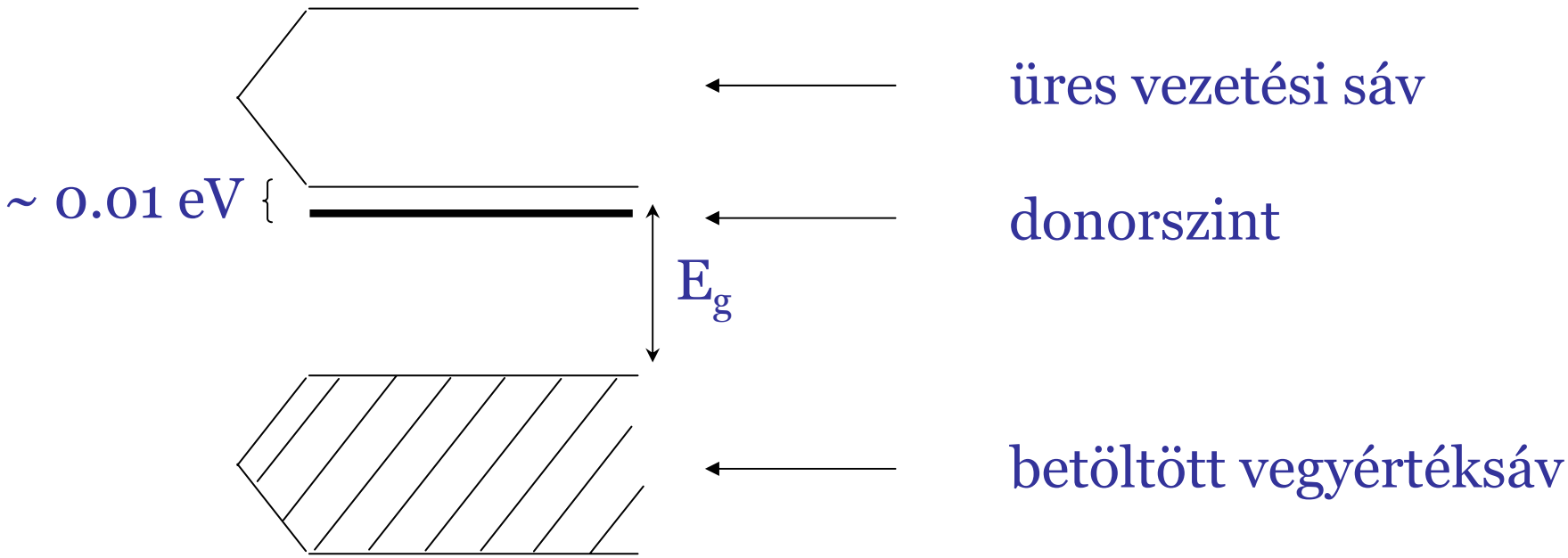




gyenge kötés + néhány század eV → felkerül a vez. sávba

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

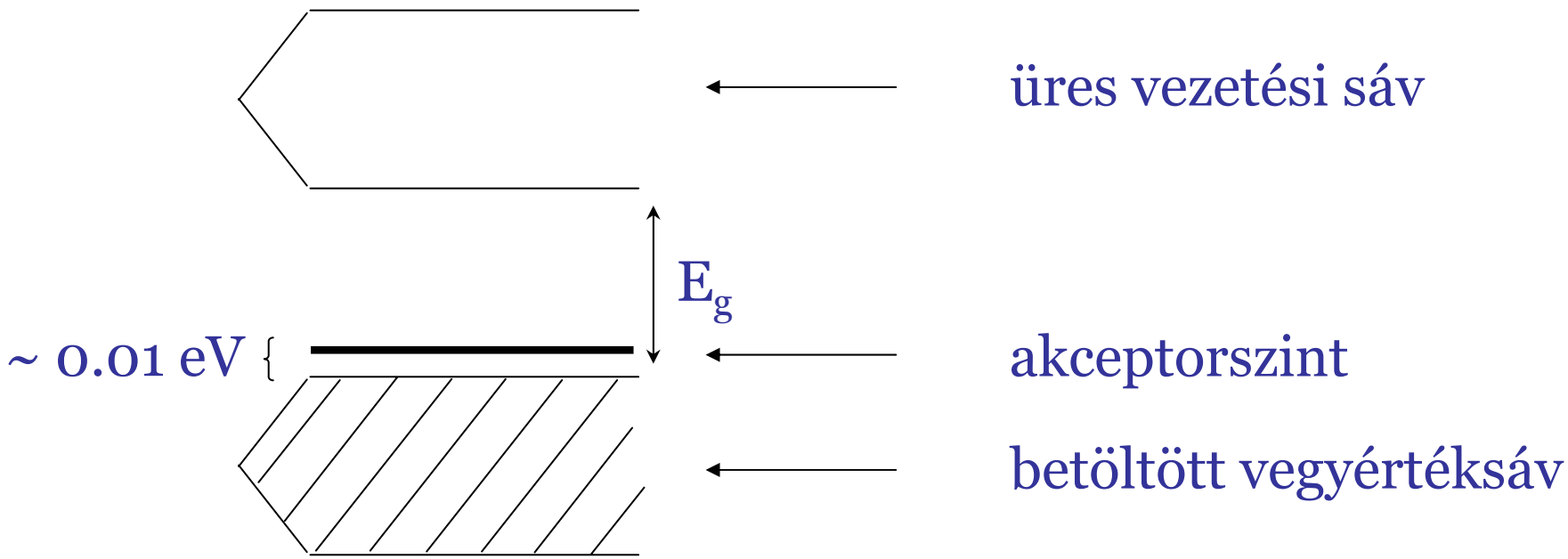
n-tipusú félvezető :



negatív töltéshordozó (e^-) – többlet van

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

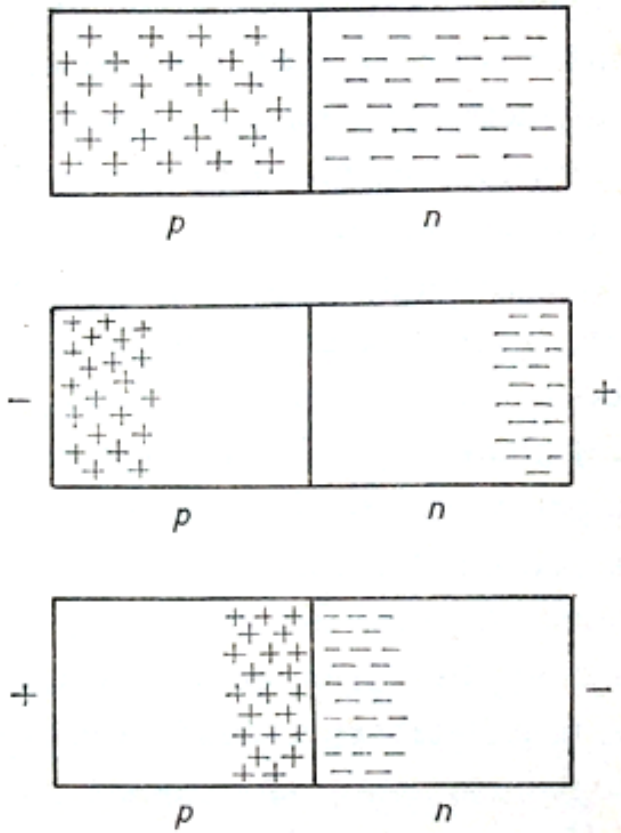
p-tipusú félvezető :



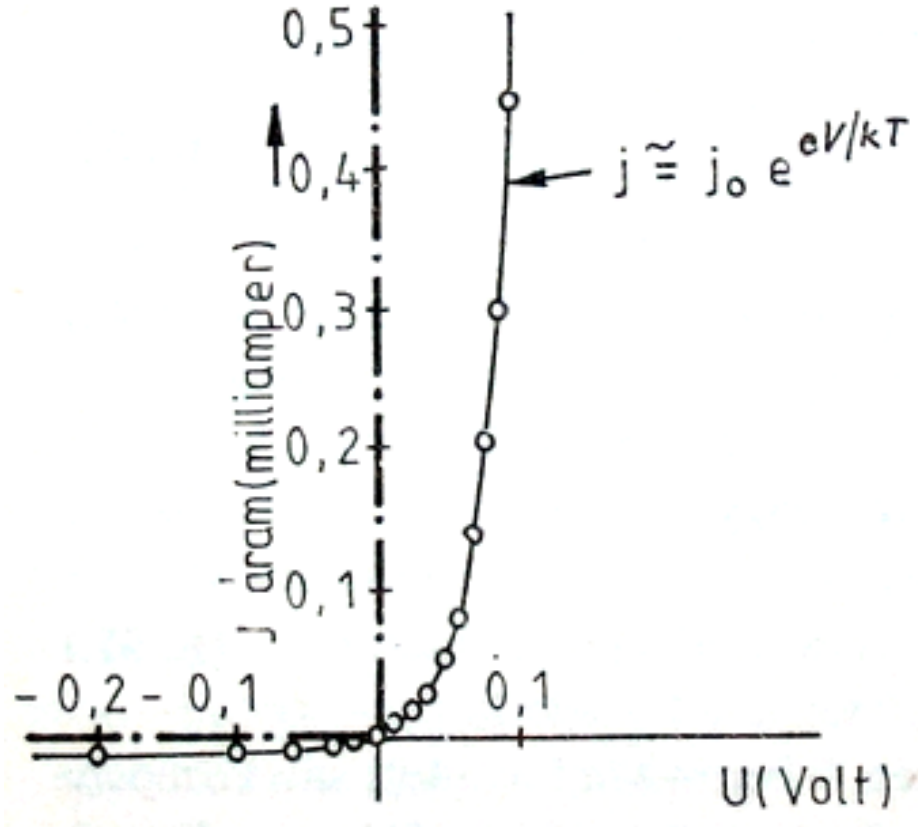
pozitív töltéshordozó (lyuk) – többlet van

gyengébb T-függés → jobban szabályozható

p-n átmenet :

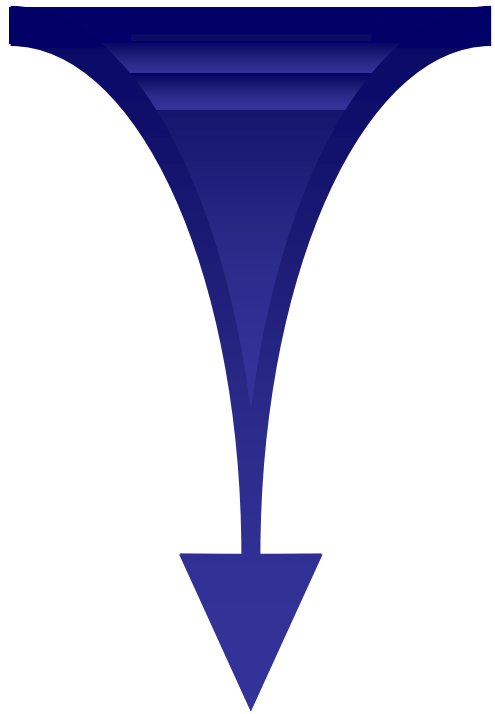


egyenirányító dióda jelleggörbéje :



tranzisztorok :

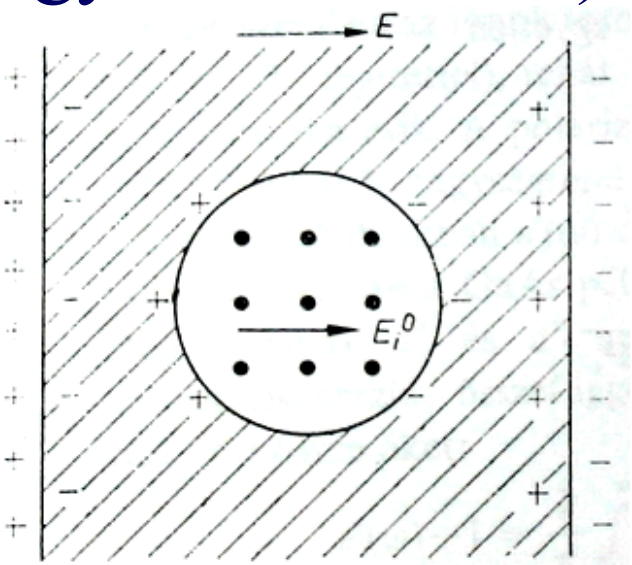
erősítés, …



DIELEKTROMOS TULAJDONSÁGOK, PIEZOELEKTROMOSSÁG :

dielektr. állandó → **sztatikus**
függ a frekv.-tól

az elektr. tér a szigetelő (= dielektrikum) belsejében más (nagyobb v. kisebb) :

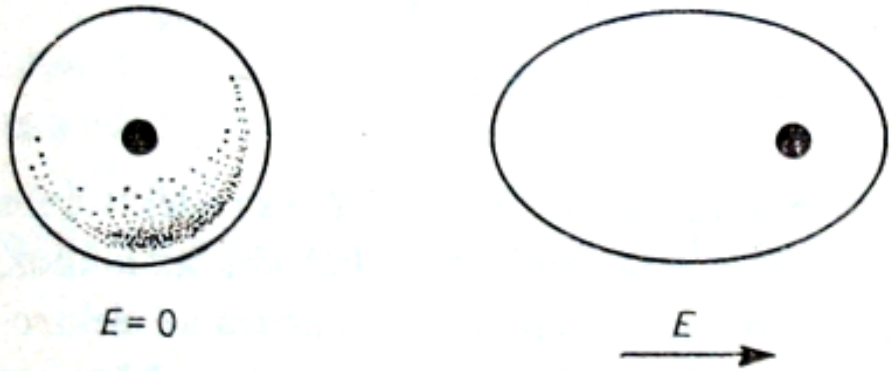


polarizáció tipusai :

1. elektronpolarizázió
2. ionos polarizáció
3. orientációs polarizáció

elektronpolarizáció :

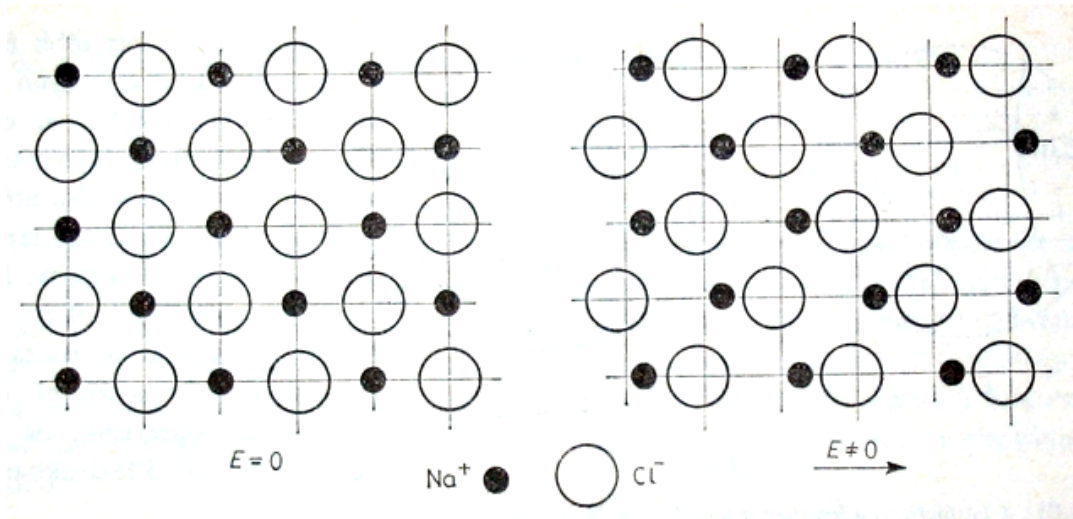
∀ anyagban, ∀ hőm.-en,
igen nagy frekv.-ig



ionos polarizáció :

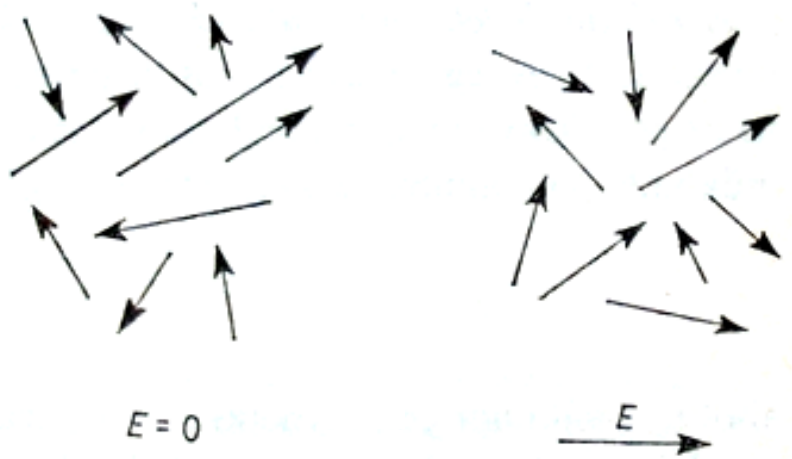
ionkrist.-ban : a + és – ionok
a tér hatására elmozdulnak →
dipólok lesznek

+ e^- - pol. is fellép !



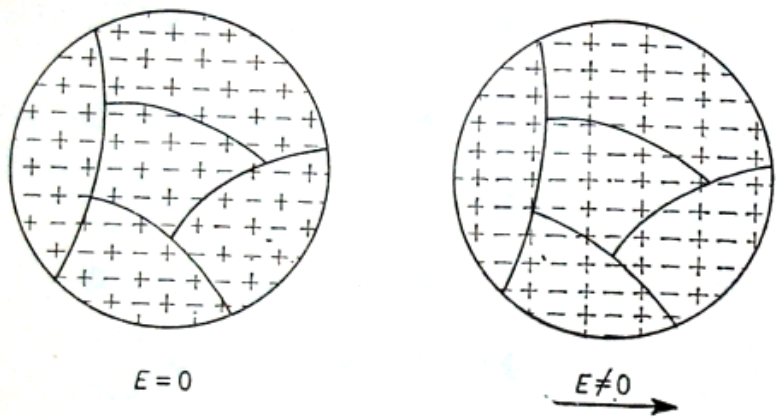
orientációs polarizáció :

már megvan a dipól.momentum az anyagban, csak össze-vissza → kifelé semleges;
külső E-térben a tér irányába fordulnak → eredő dipólmomentuma lesz, DE : a magas hőmérs. „elrontja”



esetleg *tértöltési polarizáció :*
külön

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



szigetelőket jellemezni lehet : dielektromos állandó
veszteségi tényező
átütési szilárdság

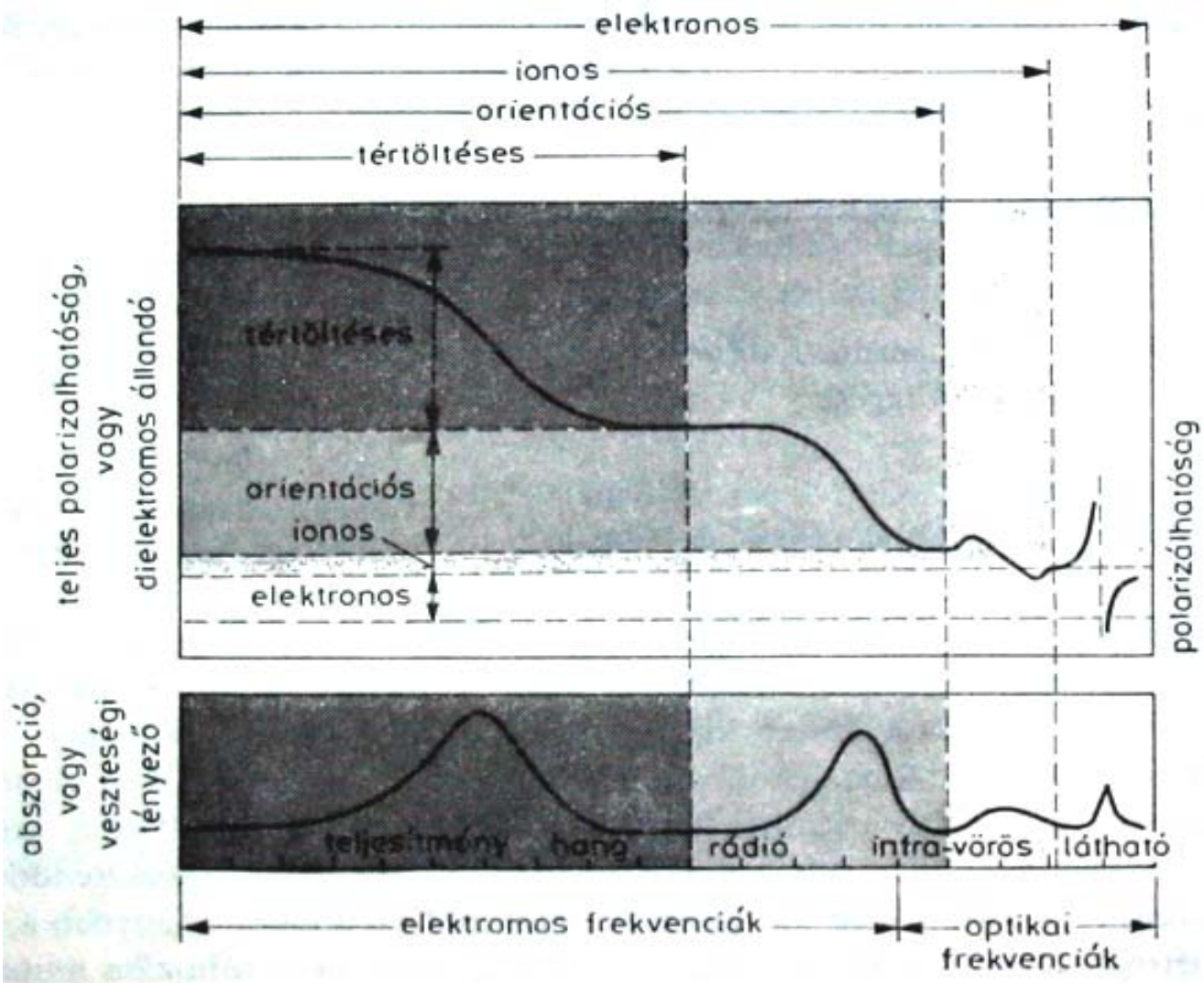
dielektromos állandó, ε_r :

kondenzátor lemezei közé szigetelőt tolva →
megváltozik a kapacitása :

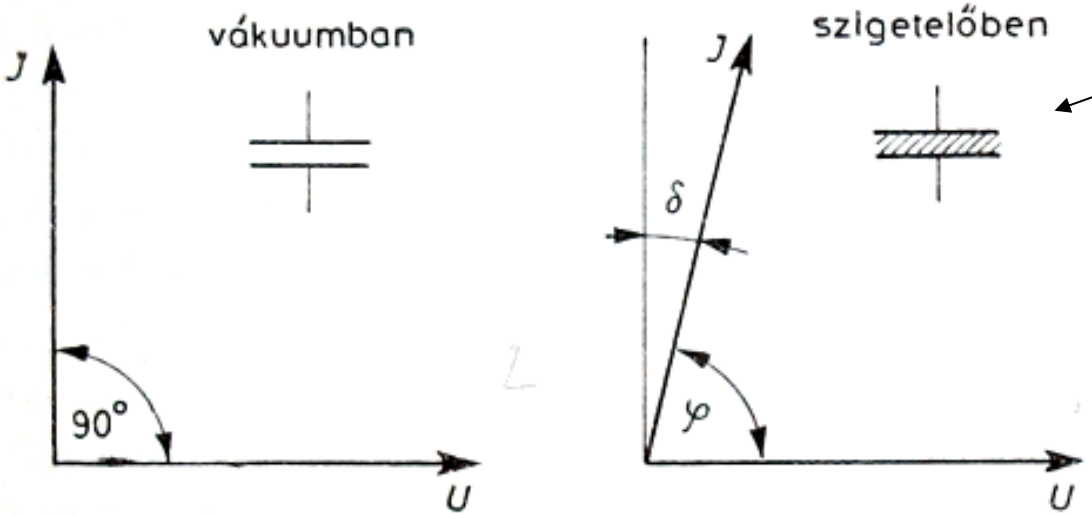
$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_{\text{szigetelő}}}{\varepsilon_{\text{vákuum}}}$$

= relatív diel. áll.

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



energiaveszteség van



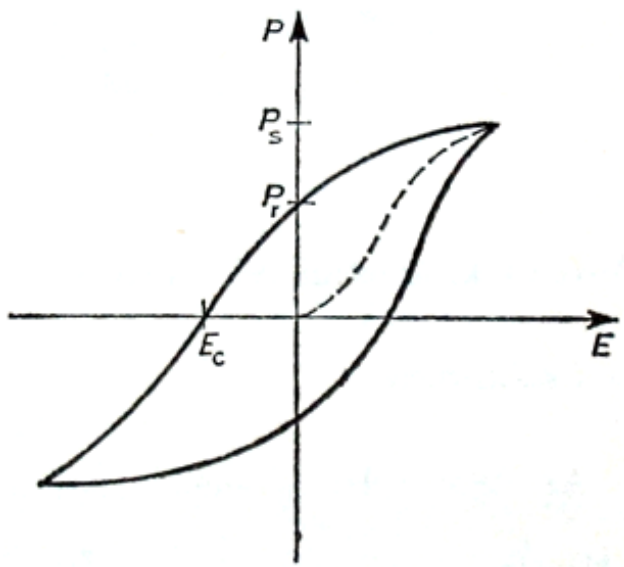
kondenzátor szigetelővel és nélküle

veszteségi tényező = tgδ
minél kisebb, annál jobb

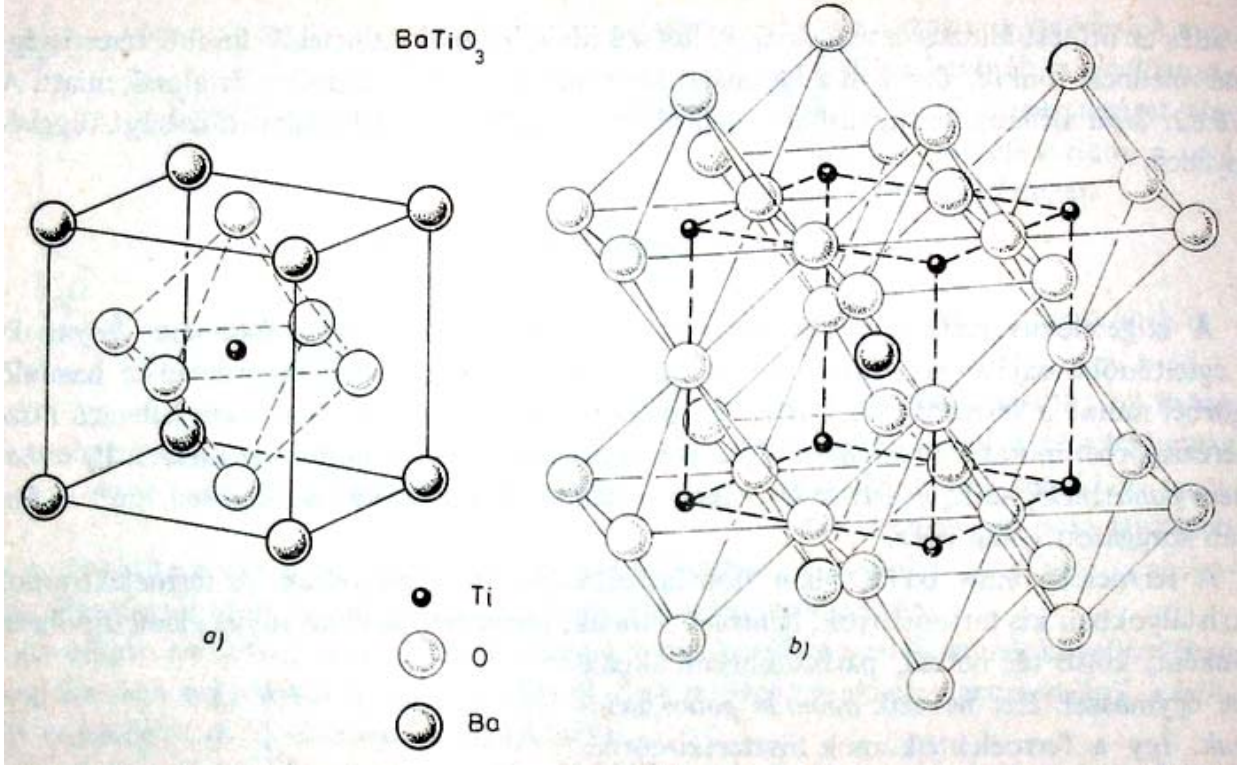
átütési szilárdság : nagy külső E-tér esetén néhány e- a vezetési sávba kerül → vezetni fog

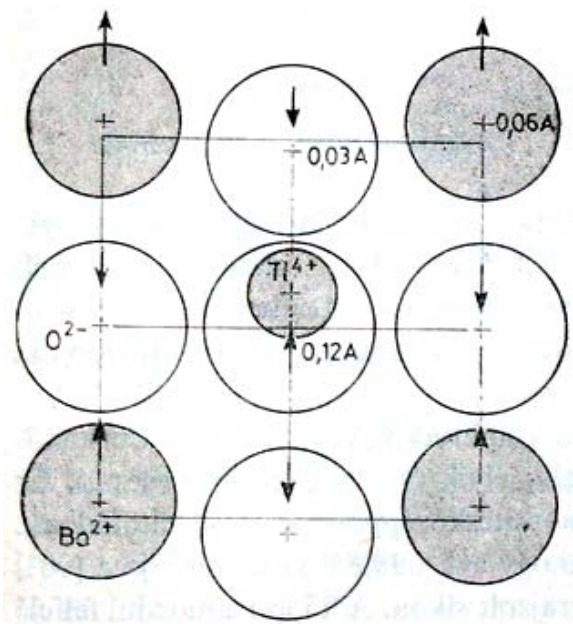
ferroelektromosság :

mint a ferromágnesség



ilyen pl. a $BaTiO_3$

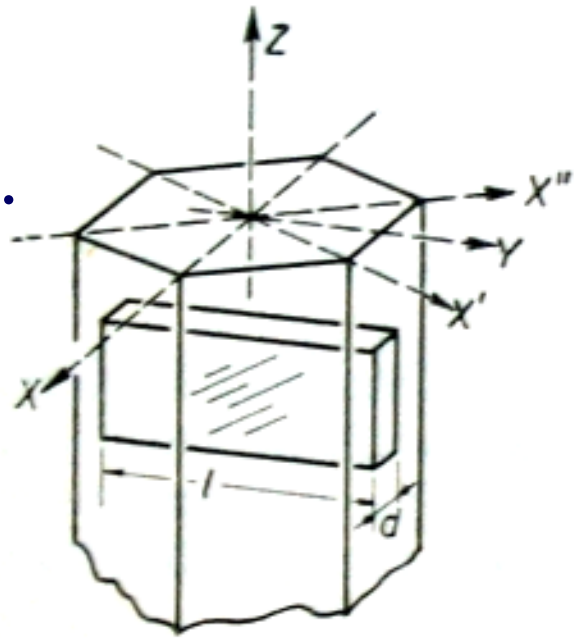

$BaTiO_3$
Ti
O
Ba
a)
b)

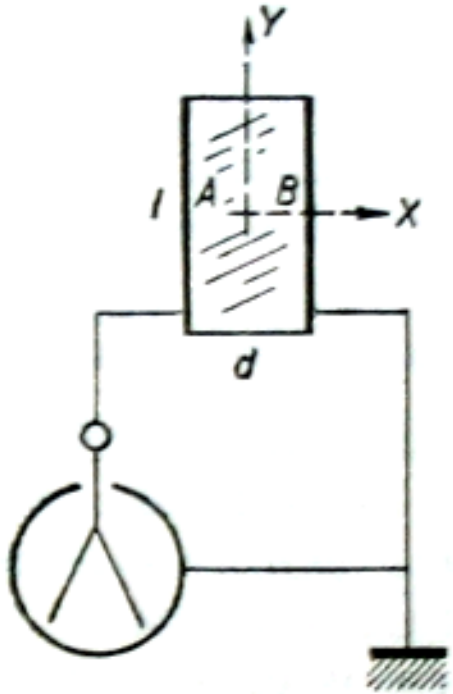

0,03A
0,06A
Ti^{4+}
O^{2-}
0,12A
Ba^{2+}

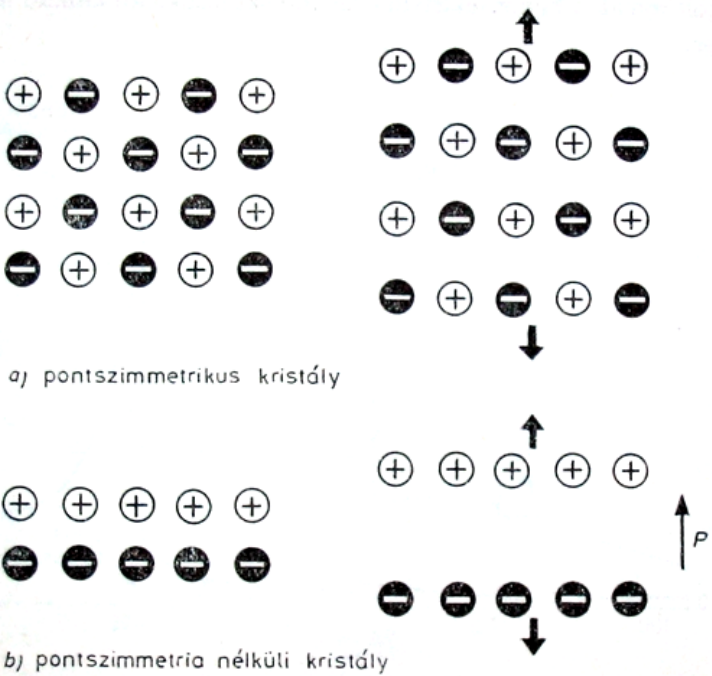
piezoelektromosság :

alkalmazások:
mérlegek, STM, AFM,…

ld. később…

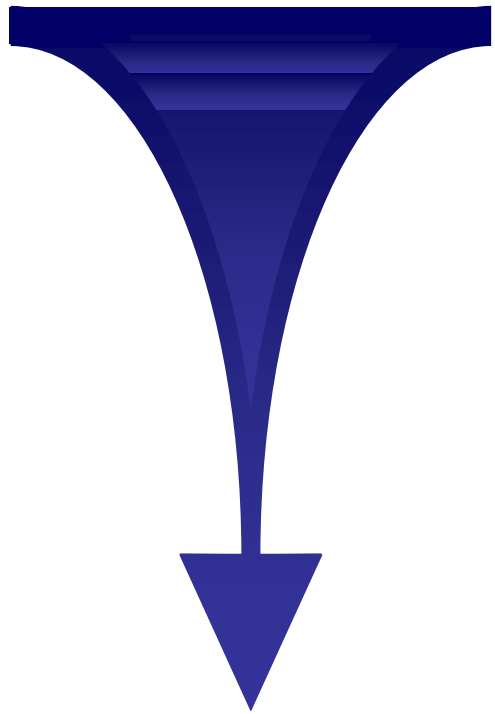






mechanikai feszültség hatására a krist. szemközti lapjain elektr. töltések jelennek meg

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 ($\vec{H}$) → mágneses indukció ($\vec{B}$) :

$$\vec{B} = \mu\vec{H} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

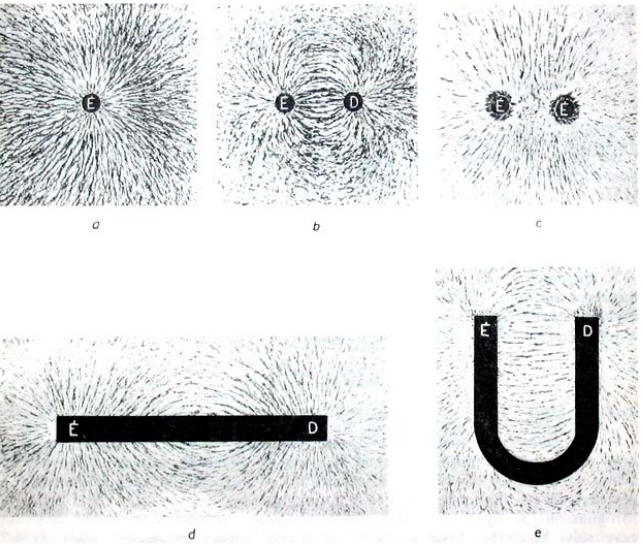
az anyagban kialakuló mágneses momentum

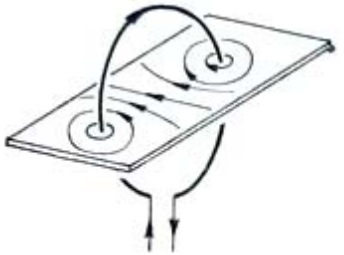
μ = mágn. permeabilitás

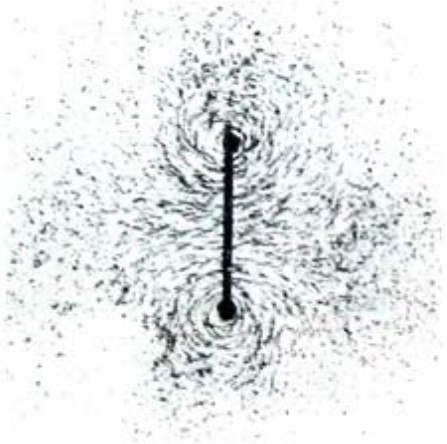
$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi$$

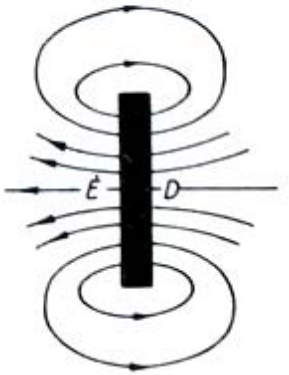
diamágnes $\chi < 0$, és/vagy $\mu_r < 1$
paramágnes $\chi > 0$, és/vagy $\mu_r > 1$
ferromágnes $\chi >> 0$, és/vagy $\mu_r >> 1$

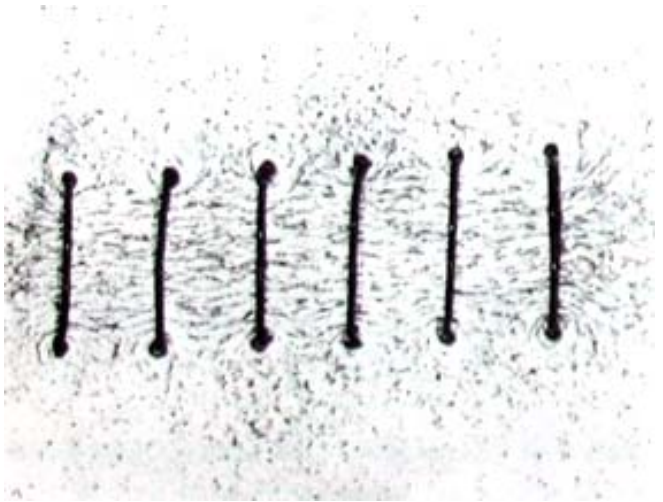
rúdmágnes = köráram → dipólmomentum

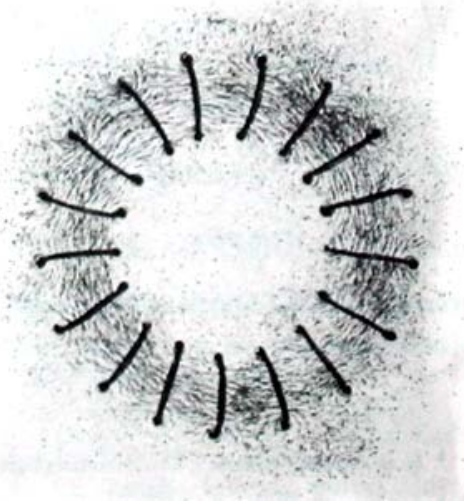






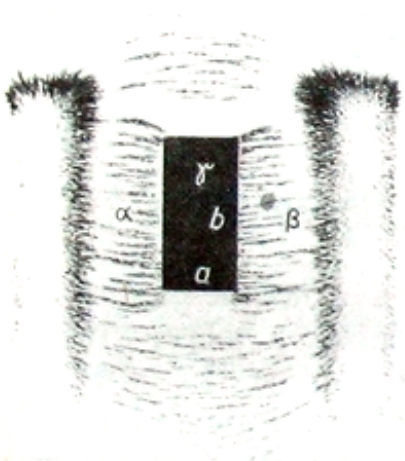


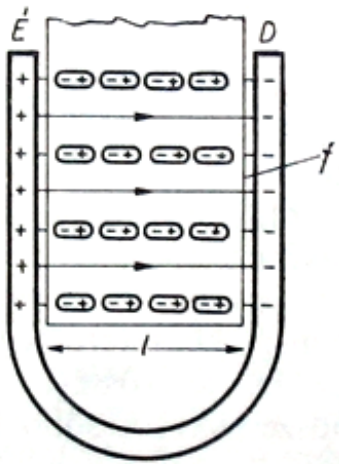




Ferromágneses

Fe, Ni, Co, bizonyos ötvözetek





Paramágneses

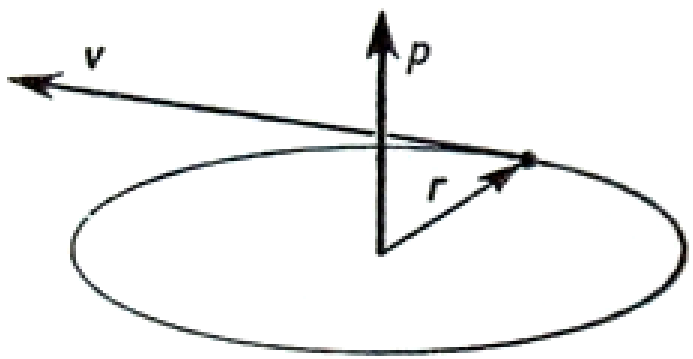
Bizmut, higany, réz, víz, etilalkohol, nitrogén, hidrogén

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 → 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

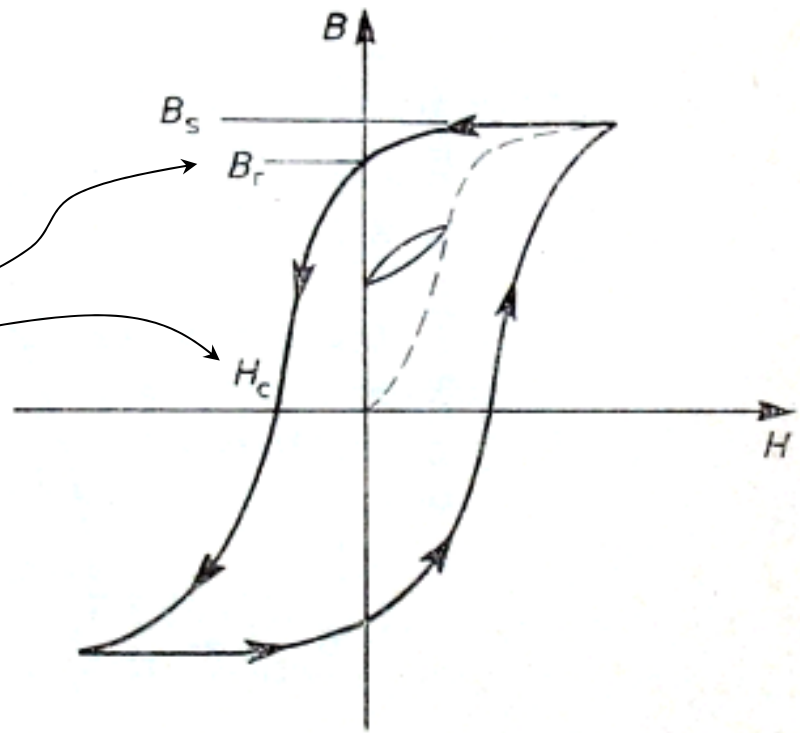
mágn. momentumok igyekeznek befordulni a külső tér irányába, de a hőmozgás meg igyekszik ezt elrontani

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 :



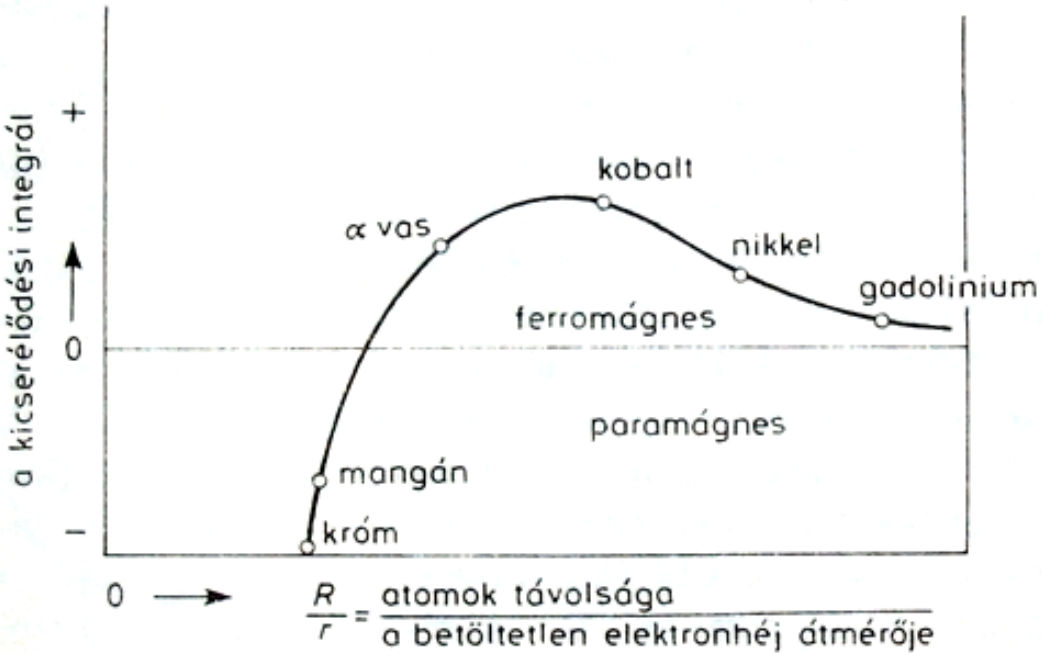
remanens indukció

koercitív erő

hiszterézisgörbe

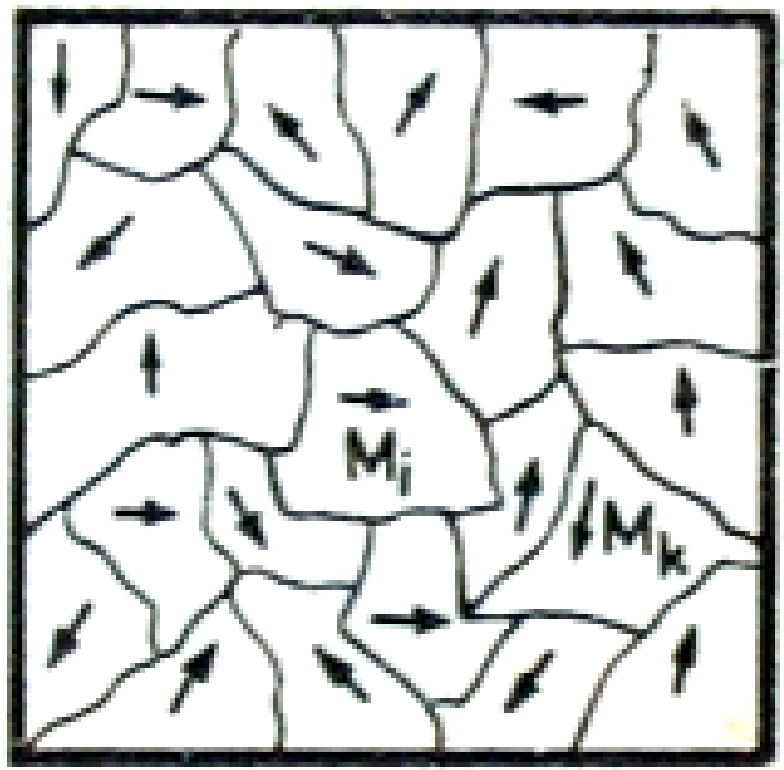
a területe a felszabaduló hővel arányos

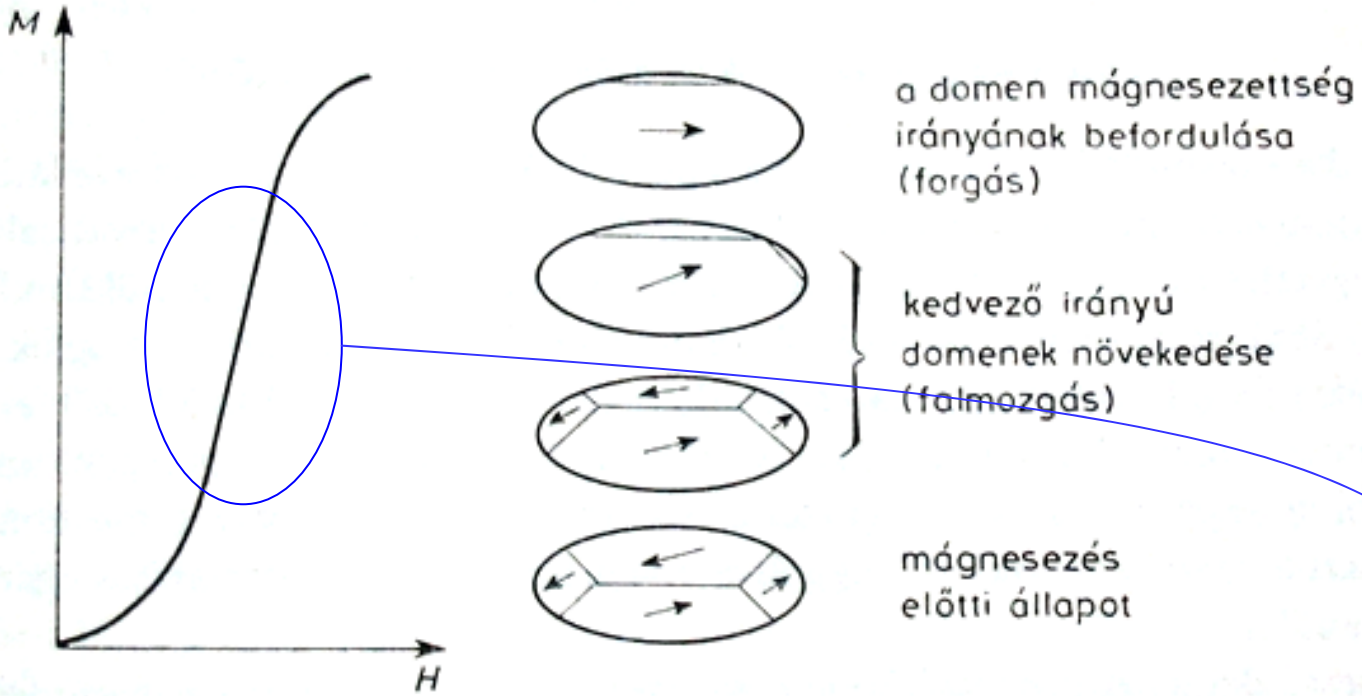
a mágn. momentumokat egy kvantummech.-i energia teszi egyirányúvá (kicserélődési kölcsönhatás) :

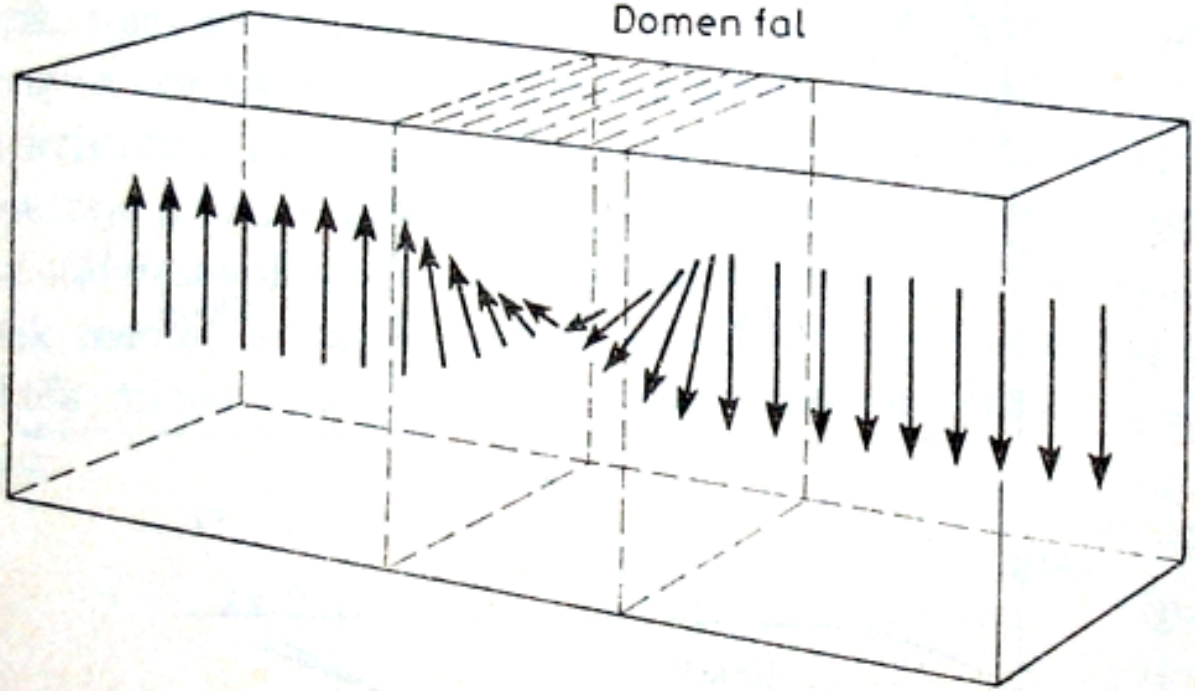


Heussler-ötvözetek
(ferromágn., de az alkotói nem azok)

doménszerkezet :







Barkhausen-zaj

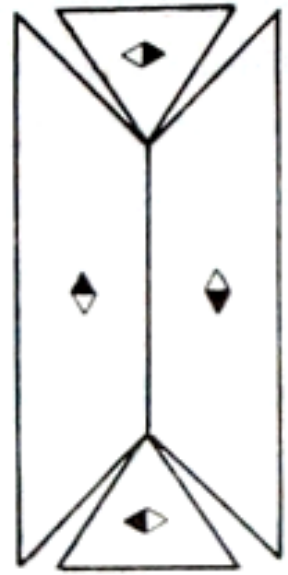
↓

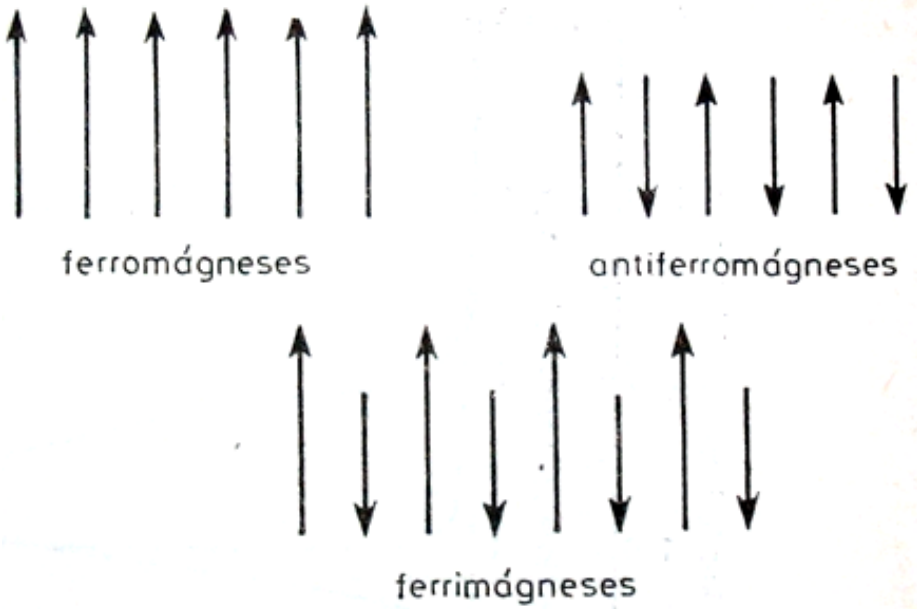
anyagvizsgálat

falmozgás könnyű v. nehéz :

keménymágnesek, lágymágnesek

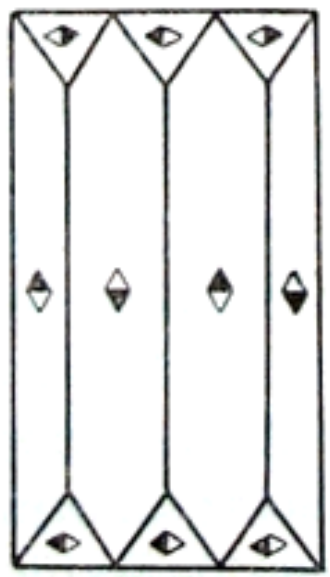
→ alkalmazások : permanens mágnesek, vincseszter író/olvasófej, patkómágnes, transzformátor és villanymotor vasmag, stb …

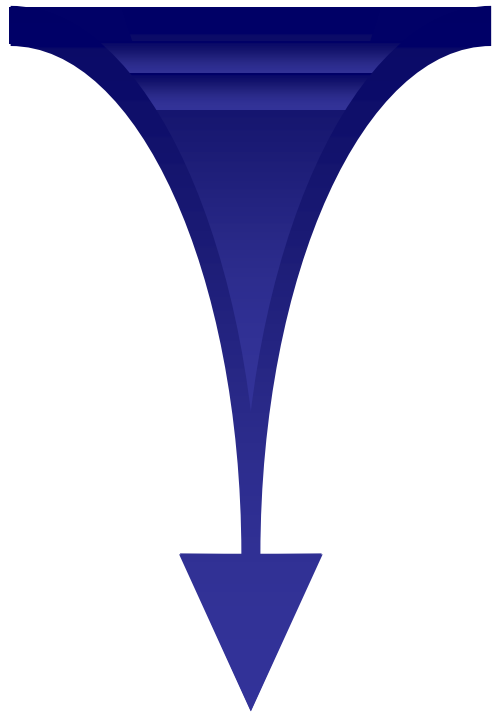




magnetostrikció :

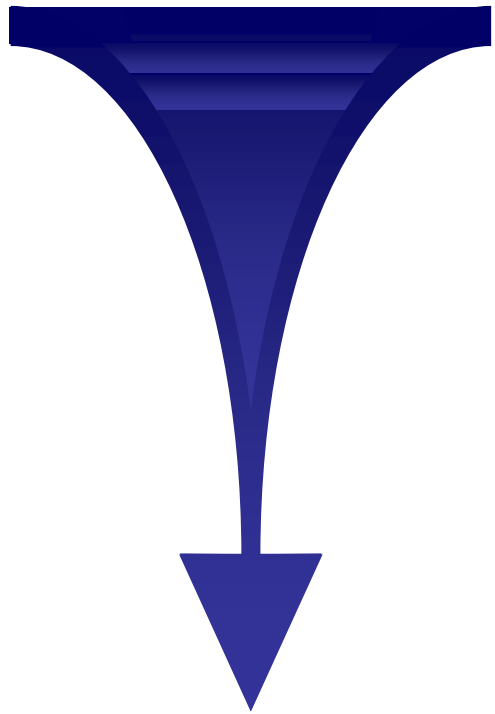
mágn. térben a ferromágnesek mérete → megvátozik





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)

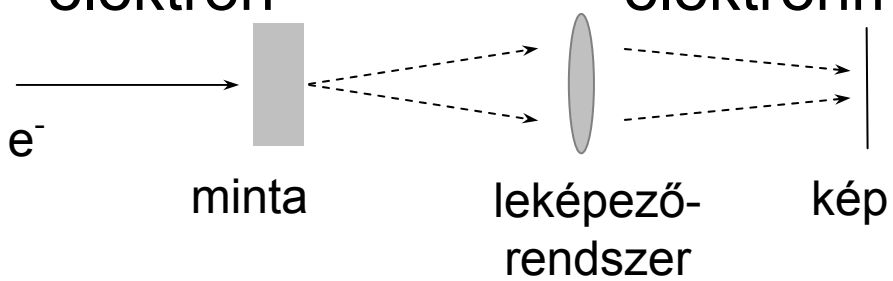
Hold pályasugara ~ 1 m $\longleftrightarrow$ 1 m ~ 1 nm (10^9)

élet (proteinek, vírusok)

technológia:
1 atom $\longrightarrow$ 1 vezető szál
1 elektron $\rightarrow$ 1 bit
(nagyon drága)

Mikroszkópia

képalkotás { fény ⇢ optikai mikroszkópia
elektron ⇢ elektronmikroszkópia:



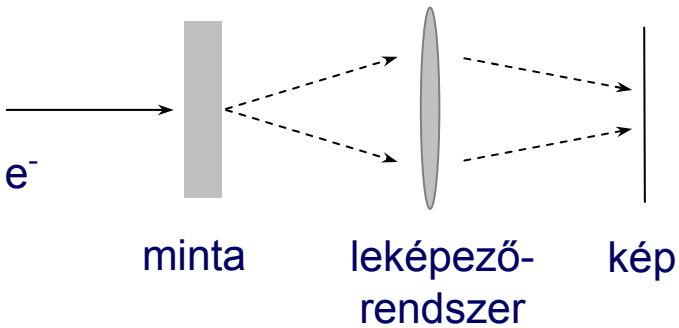
leképezések képalkotásnál:

	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:

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

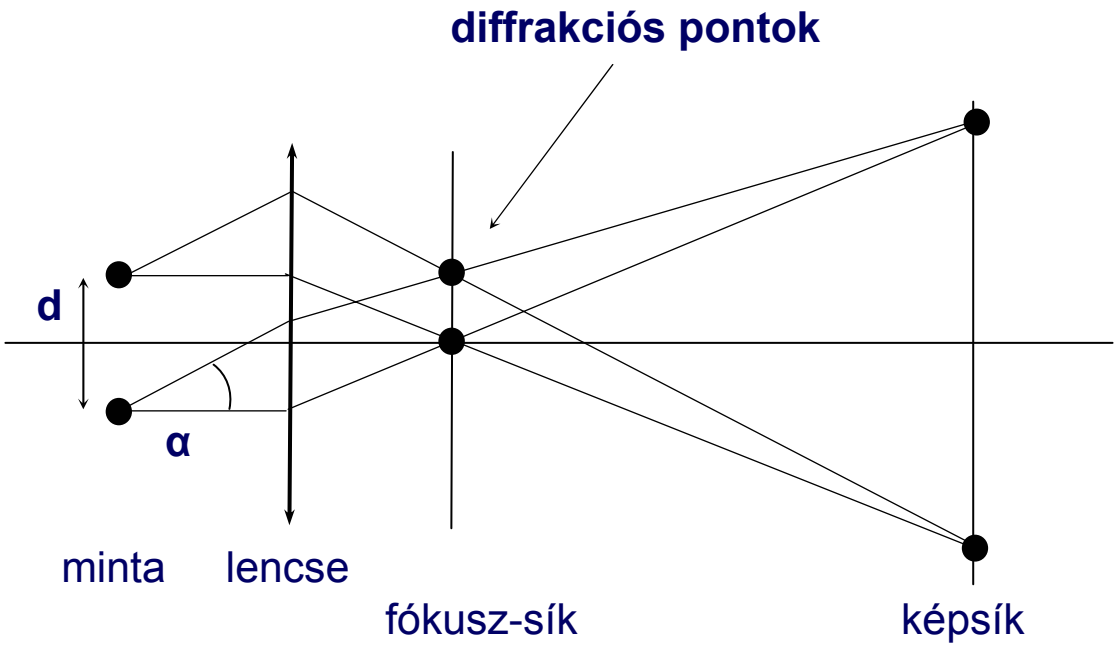
fénymikroszkóp: d ≥ 250 nm

d javítható:
- **λ csökk.-vel**
- **num.apertura növ.-vel**

elektron: hullám - részecske dualitás

elektronhullám

elektronhullám



fénymikroszkóp: d ≥ 250 nm

!!!

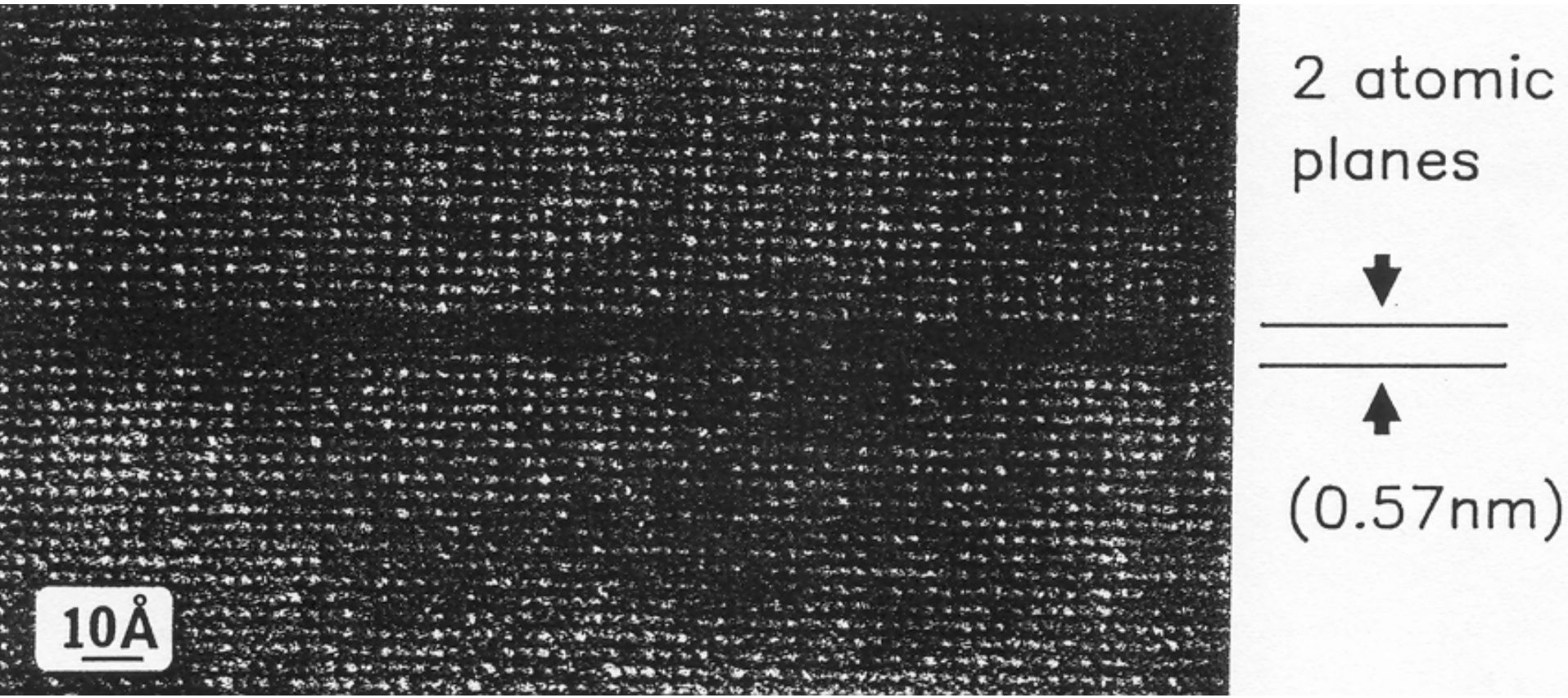
elektronmikroszkóp: 100 kV:

v = 1.5 × 10^8 m/s (fényseb. fele !)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$$

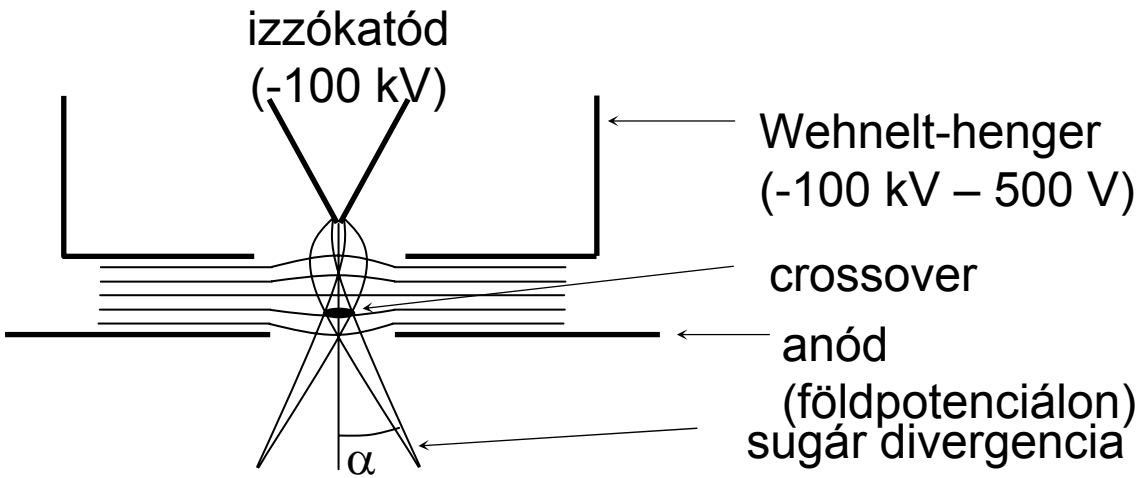
elvileg 10^{-3} nm feloldás
gyakorlatilag „csak” 0.2 nm

elvileg 10^{-3} nm feloldás
gyakorlatilag „csak” 0.2 nm → atomi feloldás :



TEM részei: elektronforrás, kondenzorrendszer
objektívlencse, vetítő rendszer
mintatartó, vákuumrendszer

elektronágyú:



katód: termikus W, LaB_6, téremissziós (W)
crossover mérete: 20 μm – 5 nm

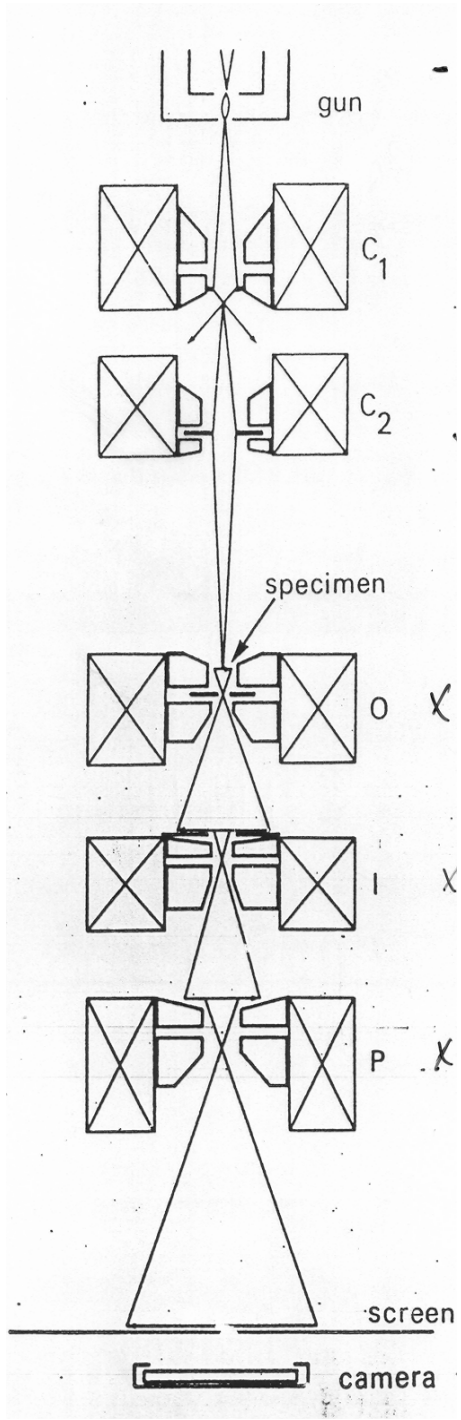
nagyfeszültség (stabilitás !)
lencseáramok (stabilitás !)
vákuum (10^{-3} – 10^{-8} Pa)
blendék (aperturák)
a minta az OL belsejében van
speciális mintakészítés (vékonyítás, replika, leúsztatás)

katód: termikus W hajtű v. közvetett fűtésű hegy, LaB_6, 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 nm-nél kisebb vastagságú mintán tudnak keresztül hatolni. A mintákat vékonyítani kell.



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

elektronnyaláb fókuszálása

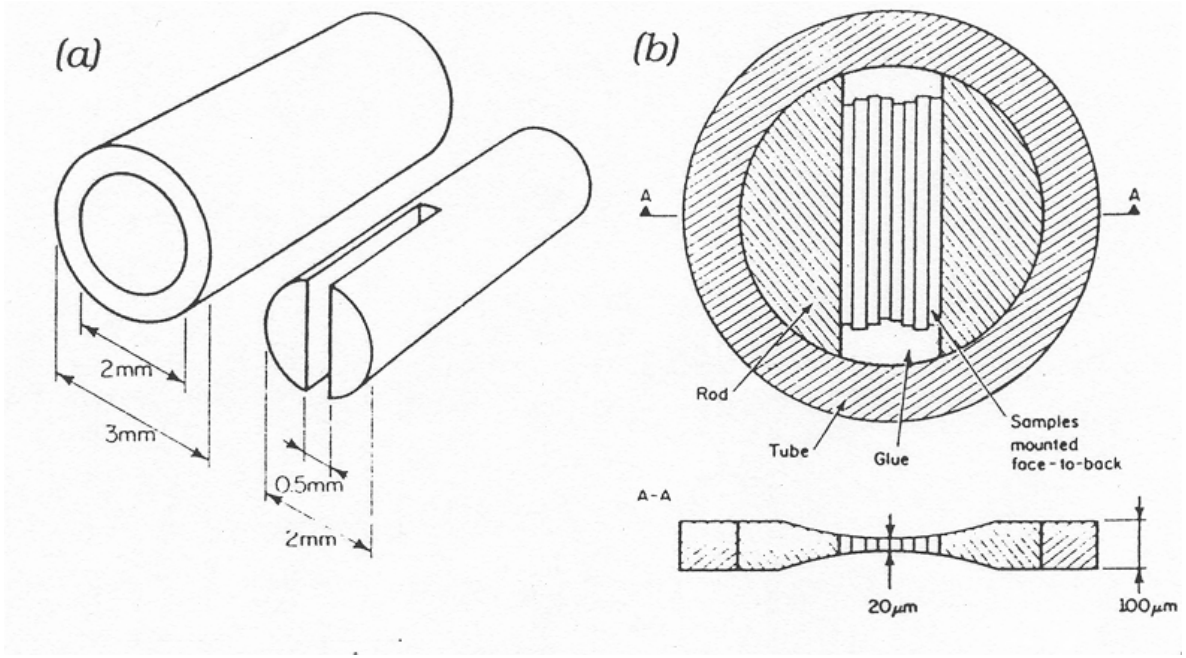
minta helye
x20

x50-500000

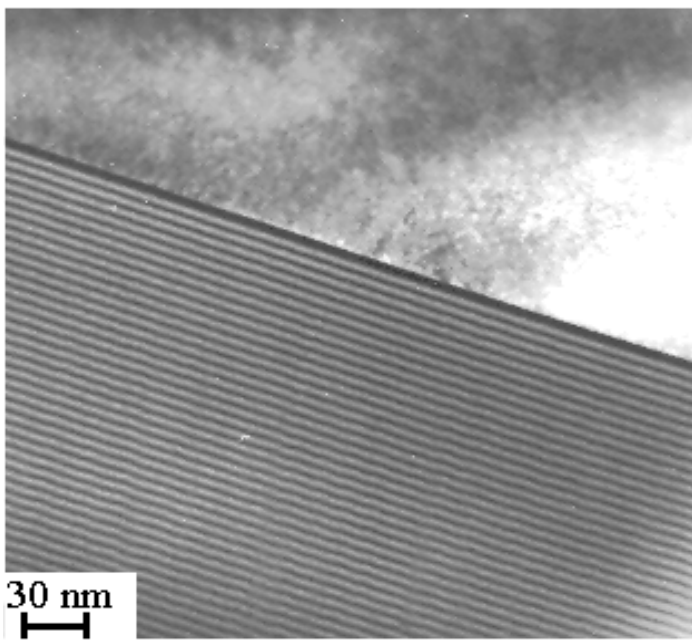
x10

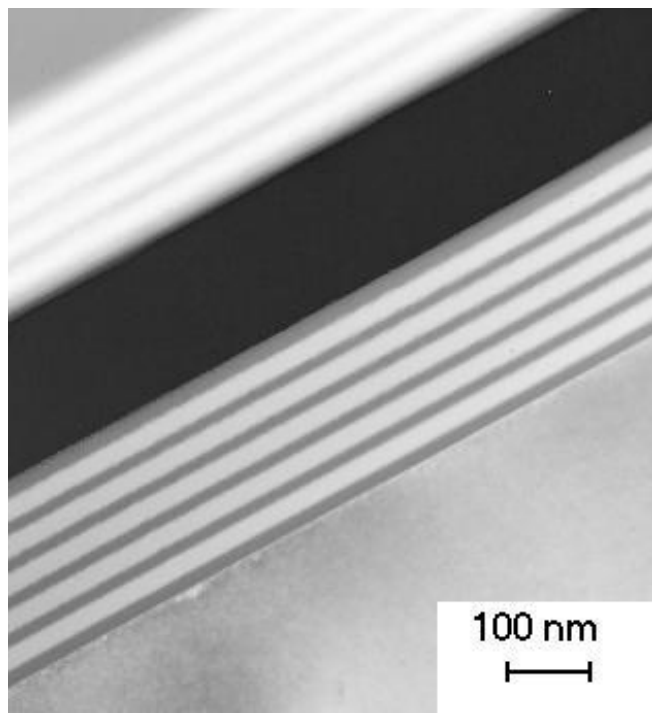
kép

Mintaelőkészítés transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatra



Amorf Si-Ge multiréteg transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele



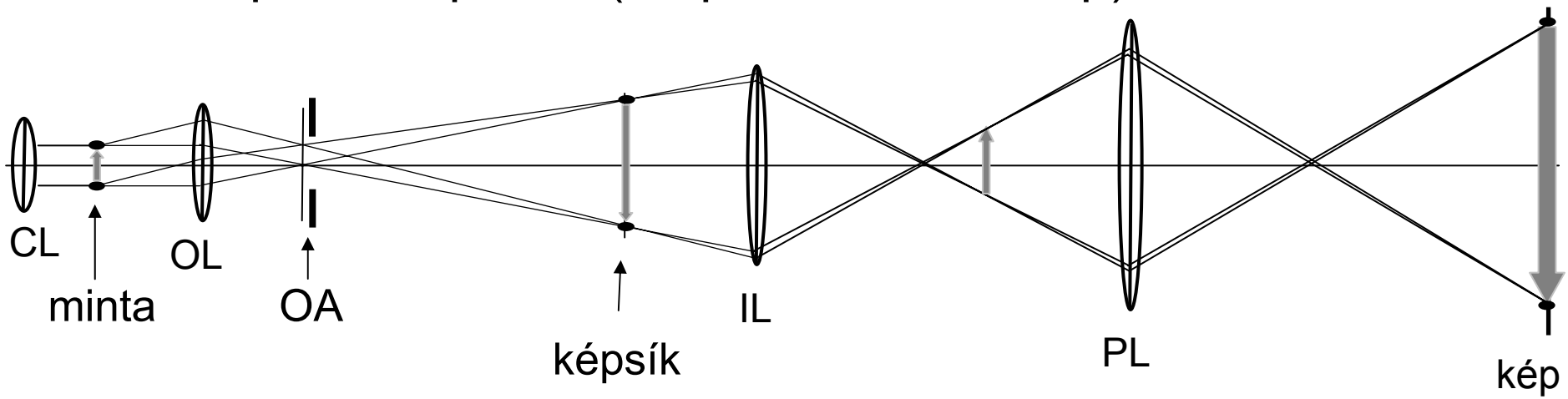


képalkotás: 2 különböző leképezési mód

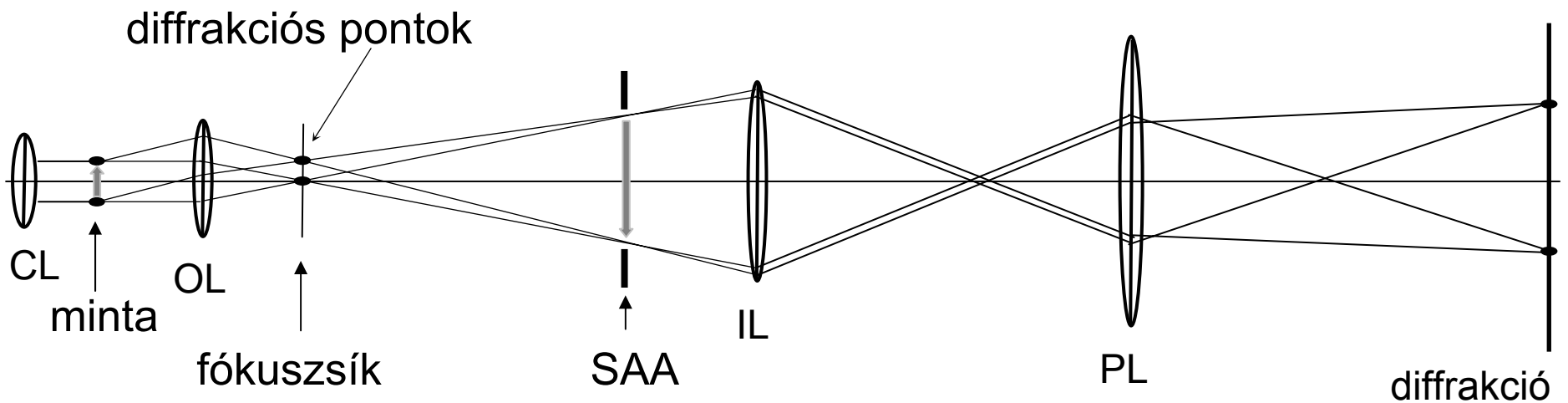
- mikroszkópos
- diffrakciós

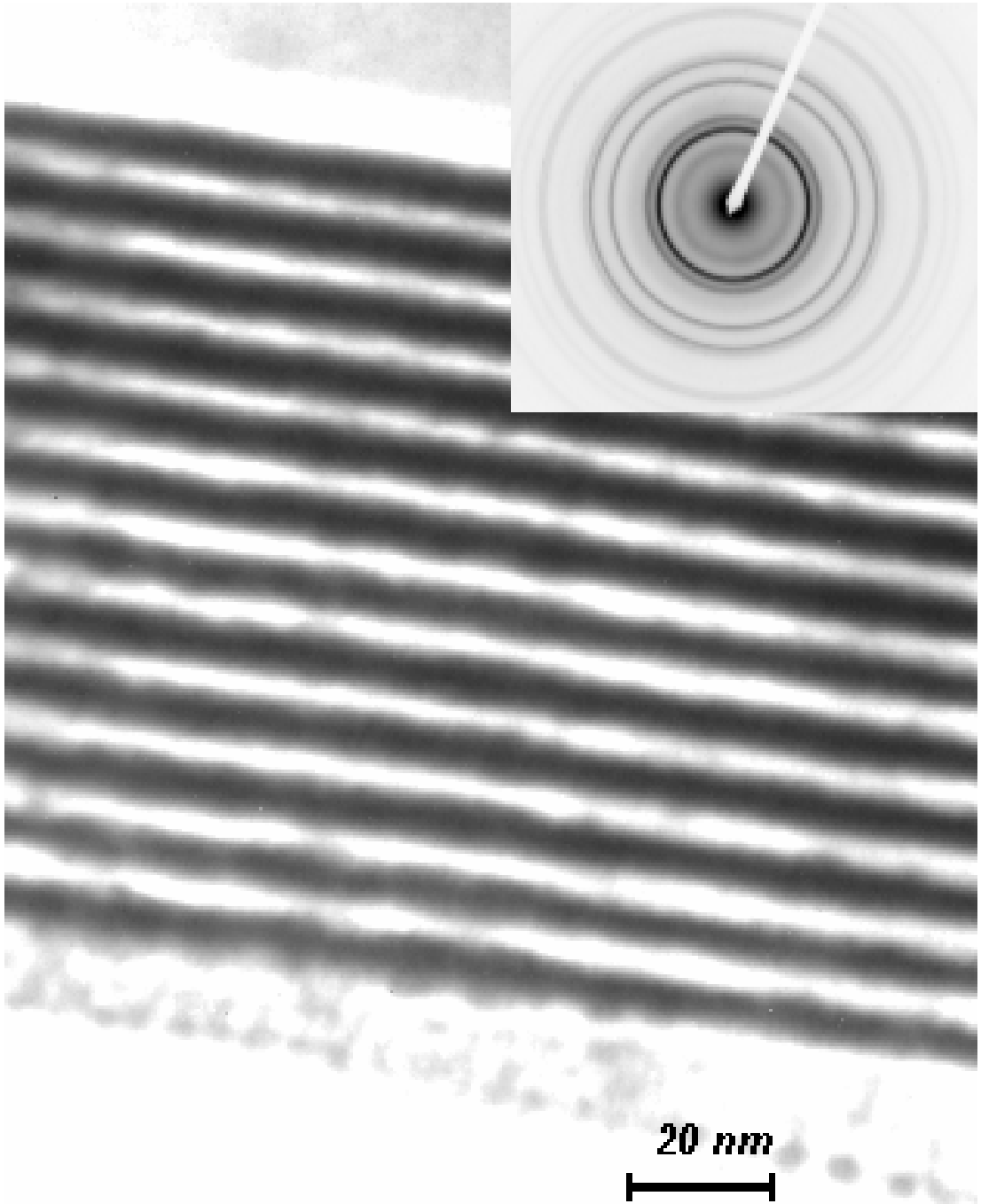
} leképezés

mikroszkópos leképezés (~ optikai mikroszkóp):



diffrakciós leképezés:




20 nm

a vékony mintát átvilágítja a nyaláb

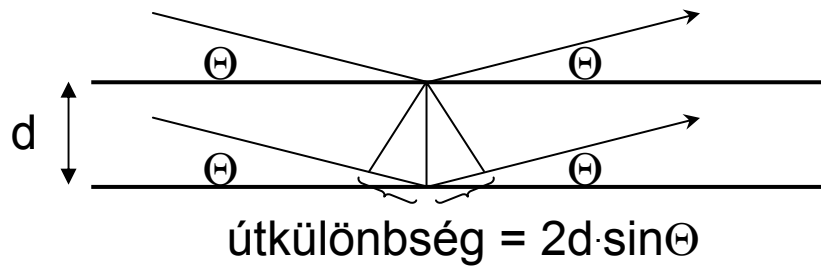
TEM: megvilágító rendszer kevésbé jó, az OL és vetítőrendszer nagyon jó minőségű, felbontóképességet a num. apertura hat. meg (λ és a nyalábdivergencia);

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:

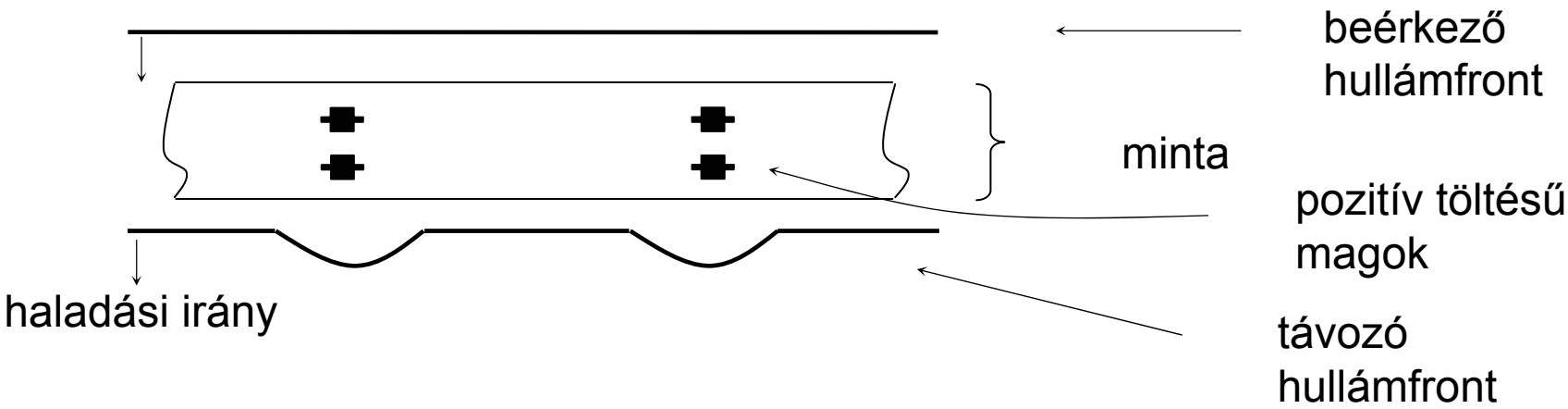


BRAGG: ha **$2d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda$**, akkor a szórt hullámok erősítik egymást ⟹ interferencia-maximumok = difrakciós kép

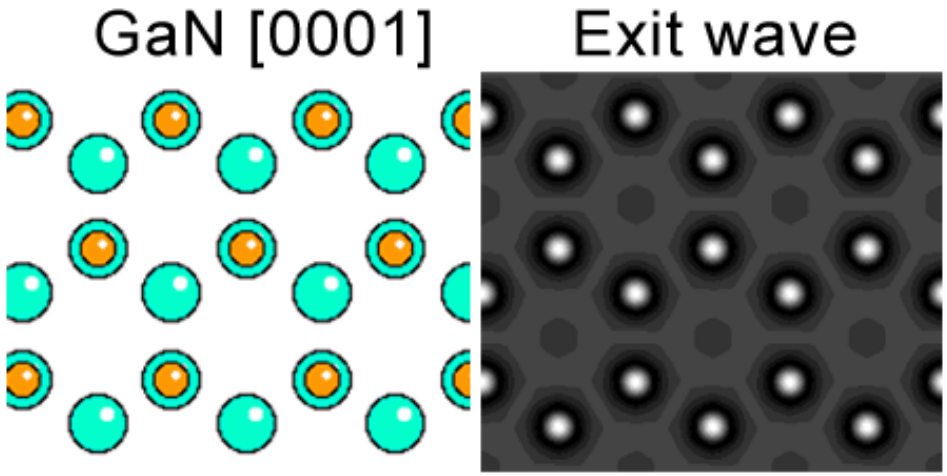
kristályos és amorf anyagok

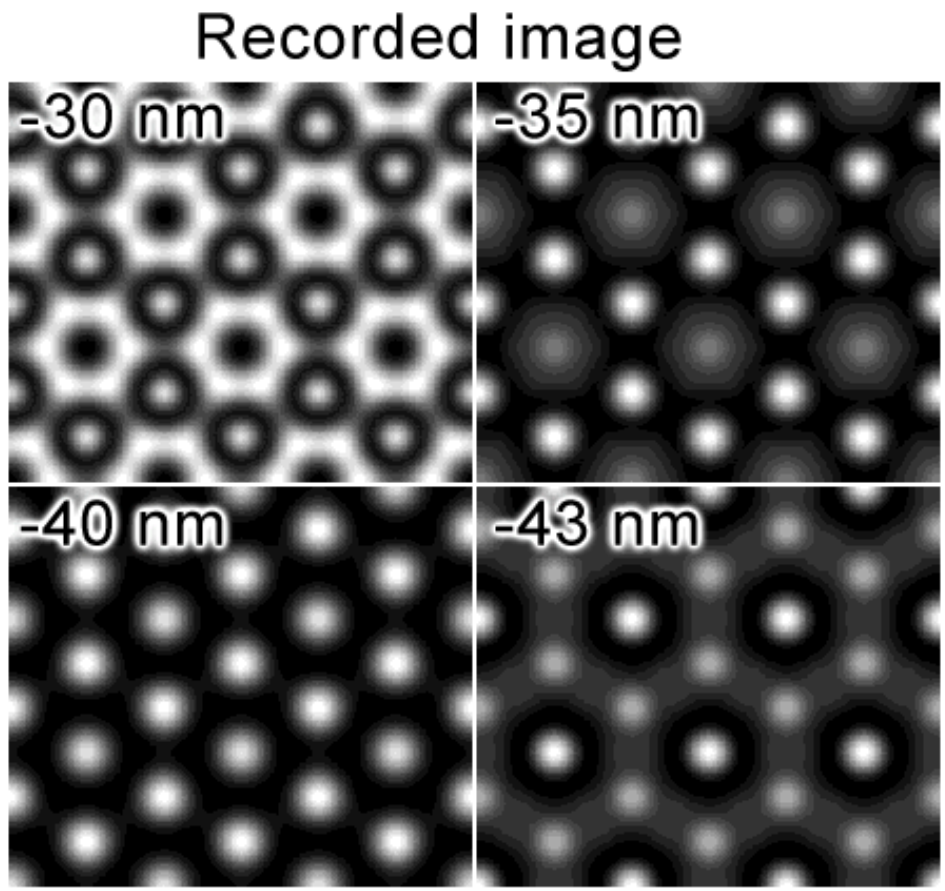
HREM :

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 sötét-világos foltok mit ábrázolnak ?
⟹ szimuláció, ha megegyezik a látott és szimulált kép, elfogadjuk


GaN [0001]
Exit wave


Recorded image
-30 nm
-35 nm
-40 nm
-43 nm

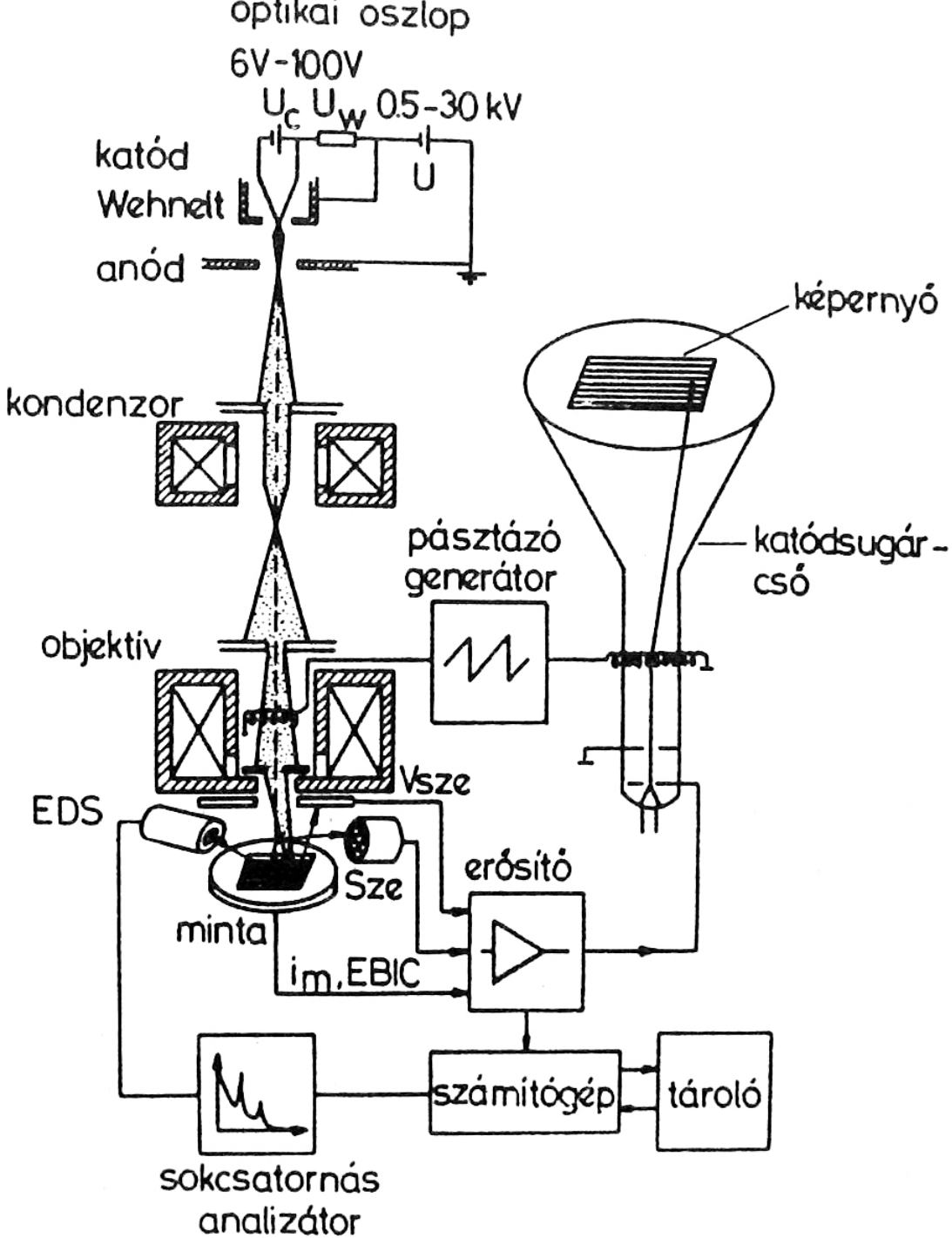
AEM :

egy speciális TEM, különböző analitikai feltétekkel (röntgen-analizátor, 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

SE (E < 50 eV) → topográfia
BSE (E > 50 eV) → topo + compo
mintaáram → compo
X (karakterisztikus és folytonos) → compo
egyéb jelek (AE, fény, hő, stb)
mágneses kontraszt
csatornahatás → kristályszerkezet

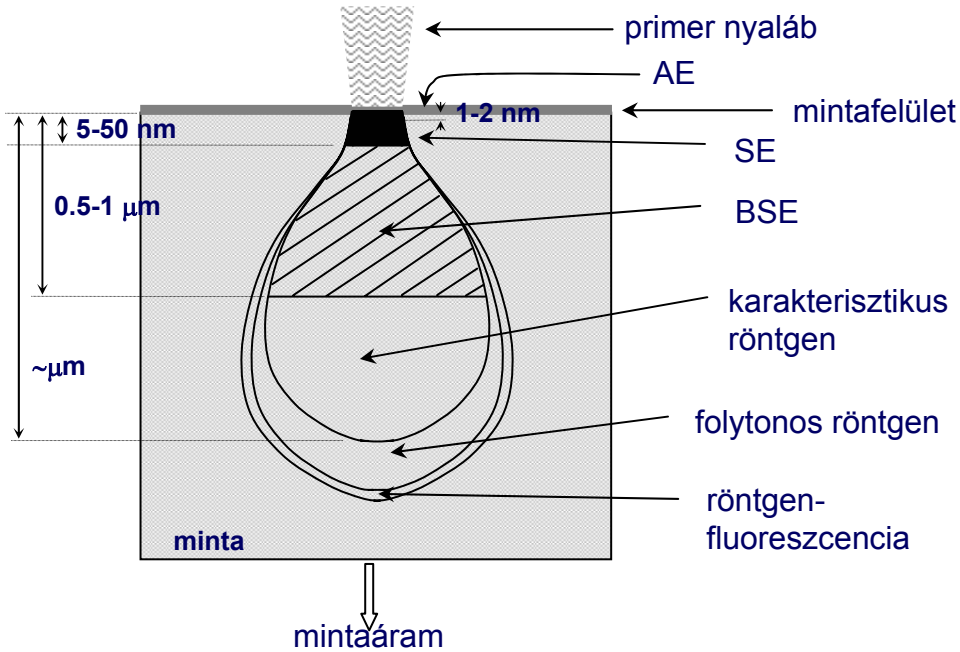
gyorsítófesz. 10-30 kV (max 50 kV)

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.) :

minőségi analízis: $\nu = 2.48 \cdot 10^{15}(Z-1)^2$

karakterisztikus
folytonos

WDS
EDS

menyiségi analízis:

$$k = \frac{\text{nettó röntgen intenzitás a mintán mérve}}{\text{nettó röntgen intenzitás az etalonon mérve}}$$

plusz korrekciók !

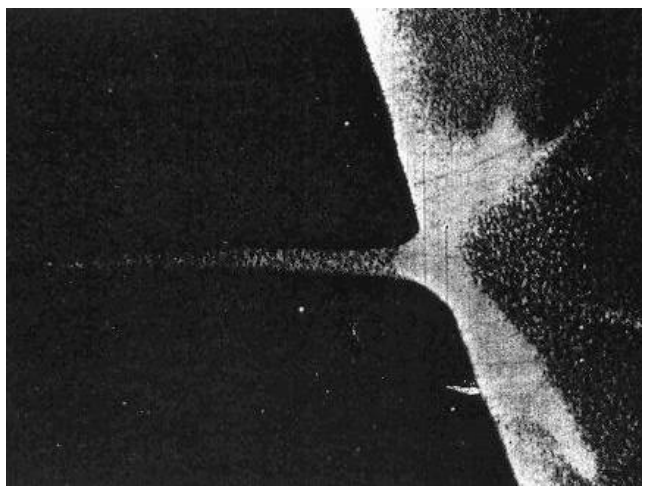
etalon nélküli analízis

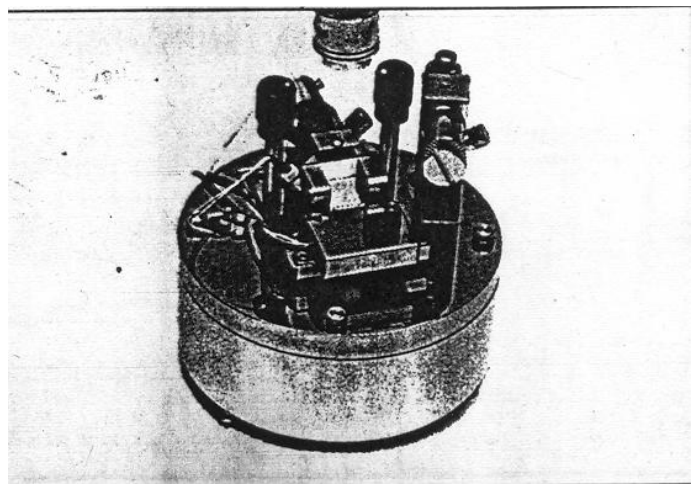
STM : (Scanning Tuneling Microscopy, STM)

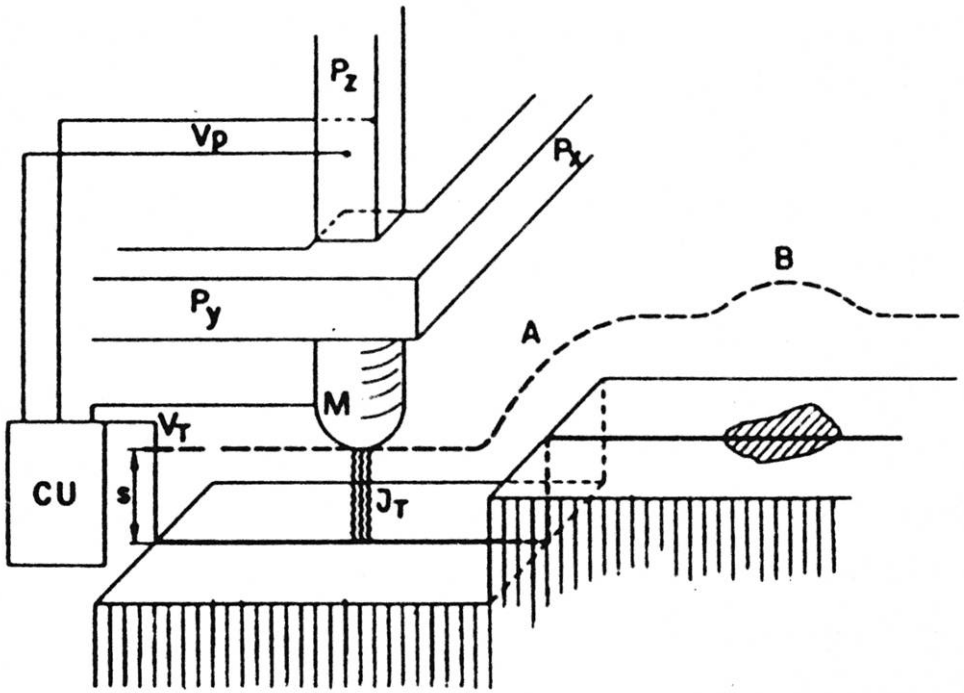
Működési elve :

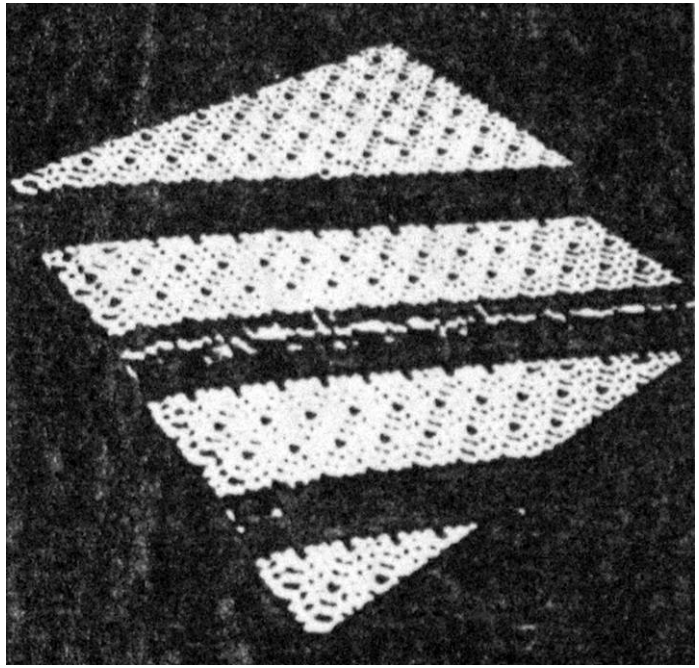
a kvantummechanikai alagúteffektuson alapszik. Szilárdtestekben az elektronok hullámfüggvénye, ami az elektronok megtalálási valószinűségével is egyenlő, exponenciálisan csökken a felületen a vákuum irányába. A csökkenés hossza tipikusan 0.2 nm. Ha két elektromos vezető ennél közelebb van egymáshoz (de 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 :





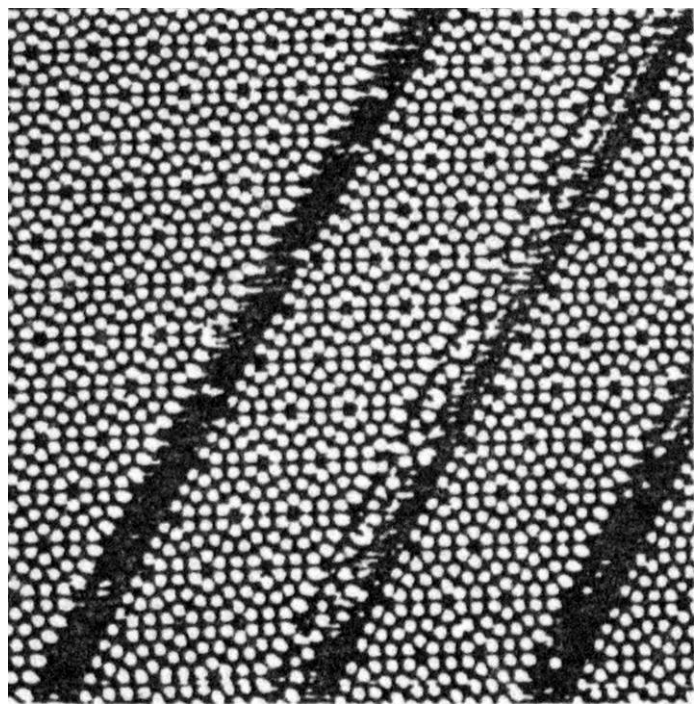




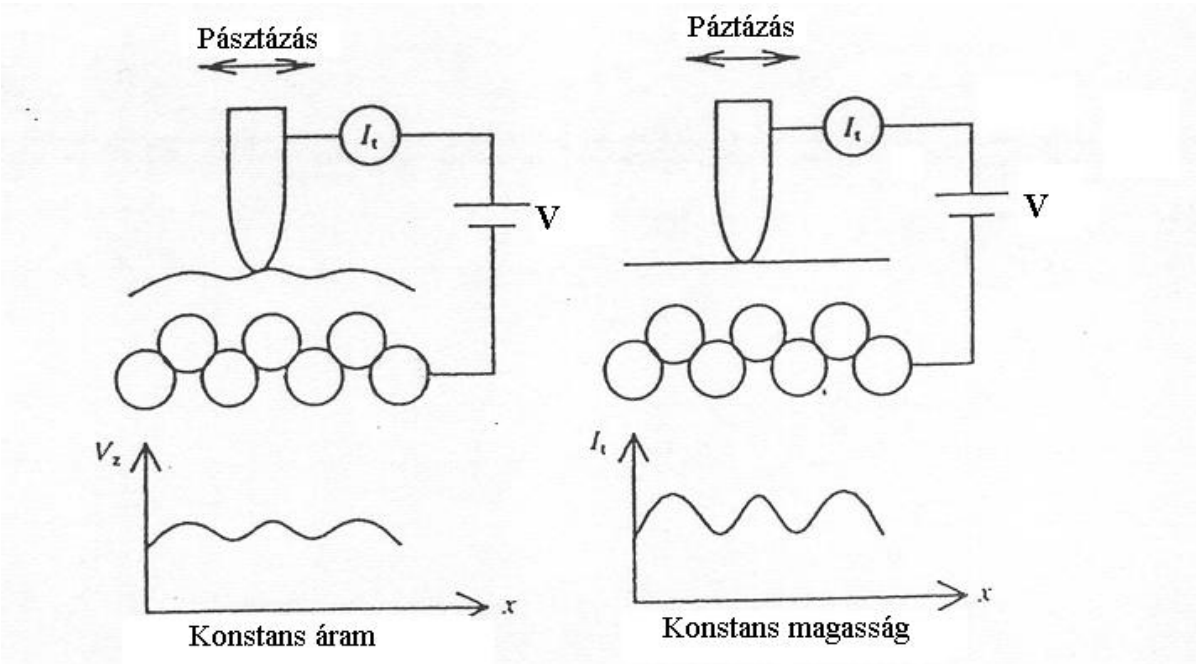
leképezés pásztázással: egy tűvel letapogatjuk a felületet

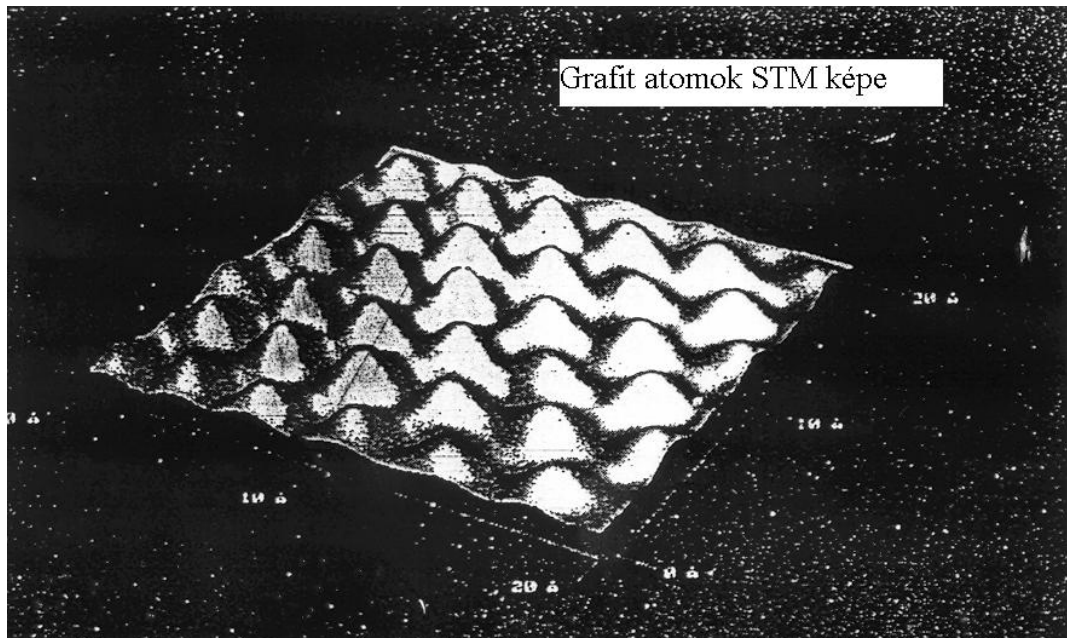
a minta és tű közé feszültséget kapcsolunk
a tű közelít a felülethez, figyeljük, hogy mikor indul meg az áram: alagúteffektus
I ~ nA, és exponenciálisan csökken a felülettől távolodva → nagyon preciz mozgatás kell: piezoelektromos kristályok (kerámiák)

konstans áram vagy állandó magasság üzemmód



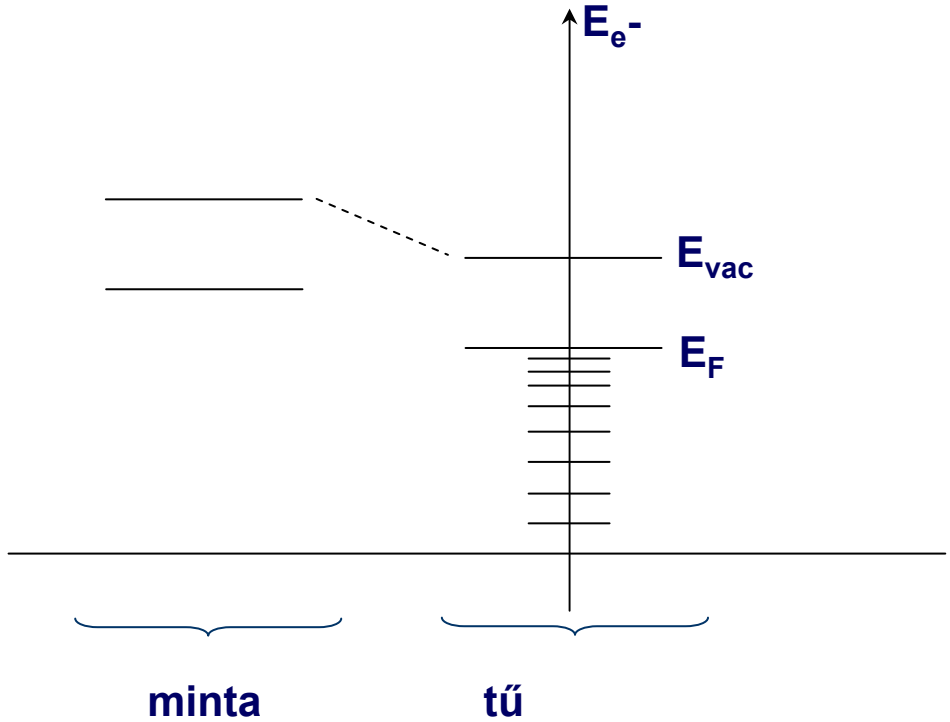
konstans áram vagy állandó magasság üzemmód :





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

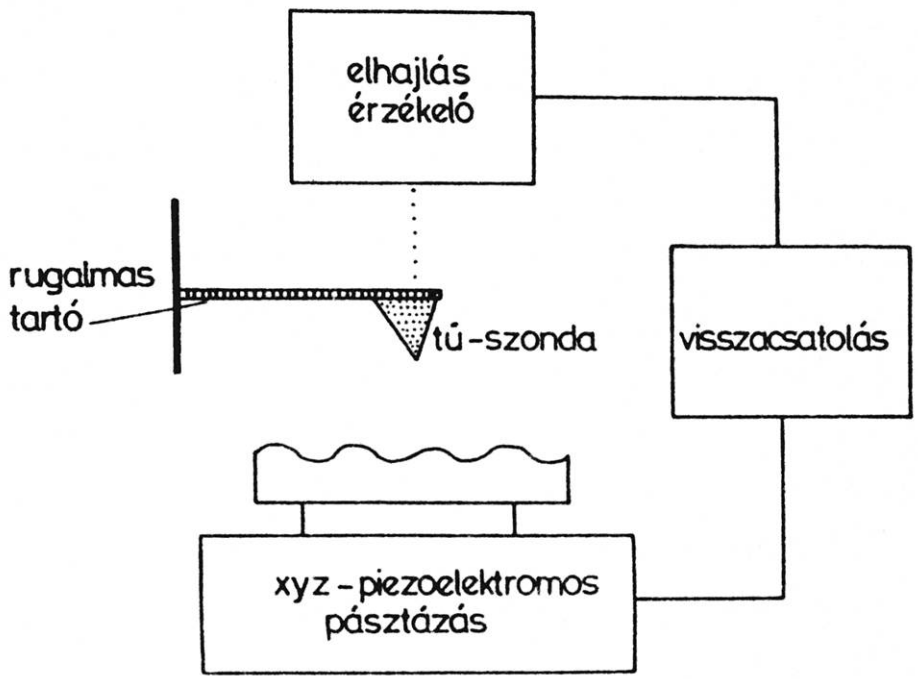
STM csak vezető v. félvezető mintákhoz jó
egyéb mintákhoz AFM :

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

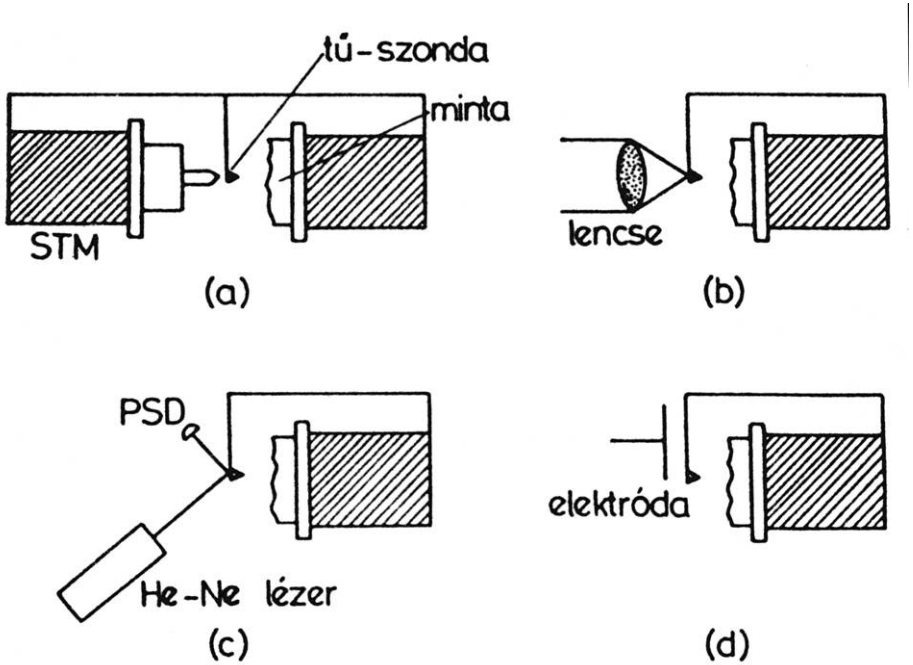
vékony tartókaron (kis „rúgón”) levő atomi hegyességű tűvel (ált. mindkettő Si) tapogatjuk végig a felületet
a tű hegye és a minta atomjainak elektronfelhői átfednek, taszítják egymást, ezt érzékeli a tű
a tű érintkezhet a felülettel (kontakt üzemmód) vagy nagyon közel mozoghat a felülethez (nonkontakt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

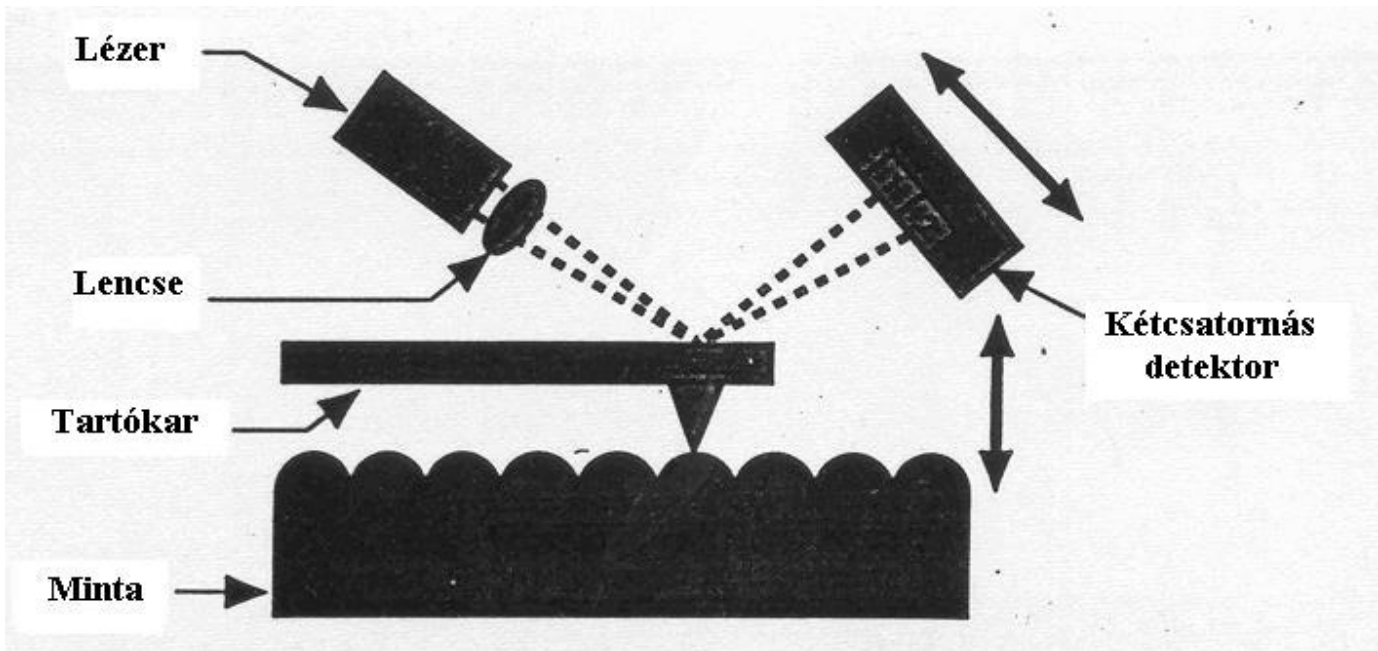


tű és minta is deformálódik (a tű súlya miatt), felbontás rosszabb mint STM-nél

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

a tű elmozdulásának detektálása :



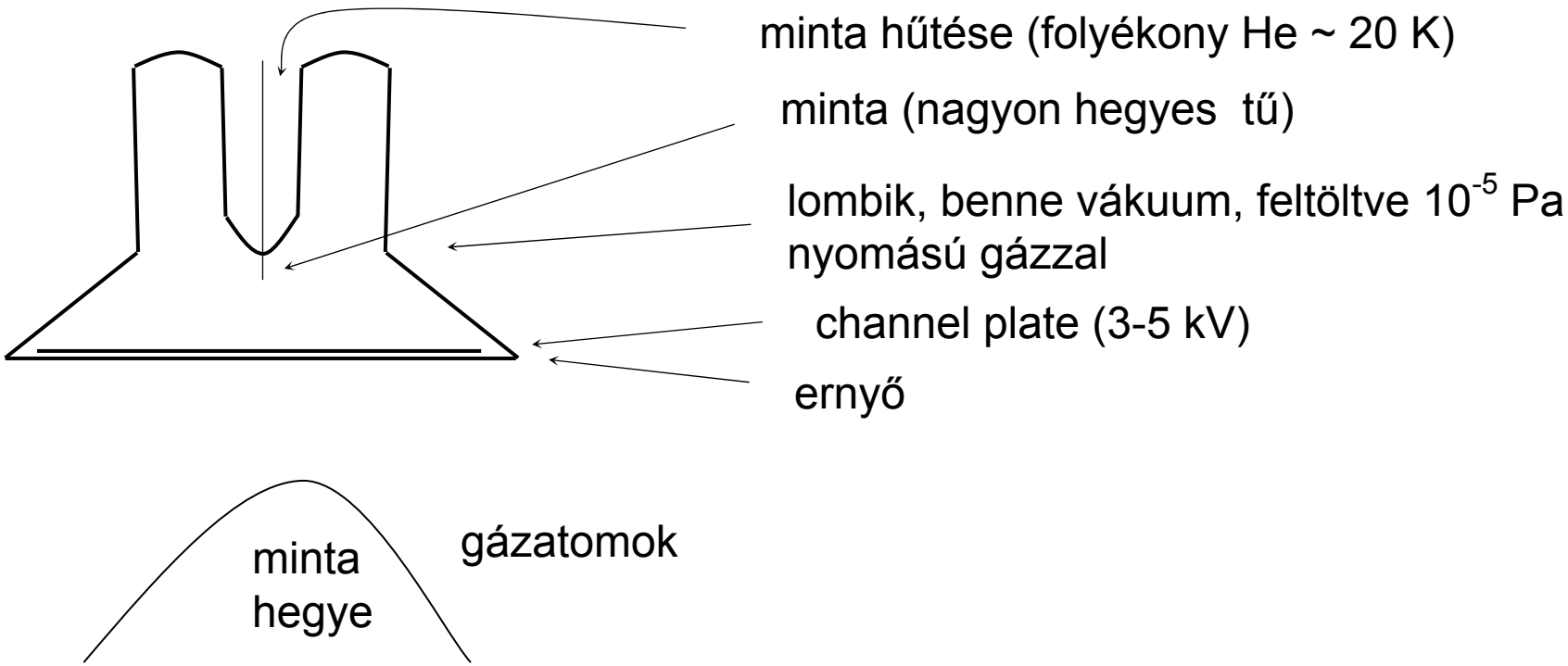


AFM továbbfejlesztései:

- **mágneses erő mikr.,**
- **elektrosztatikus mikr.,**
- **hőmikroszkóp**

FIM :

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



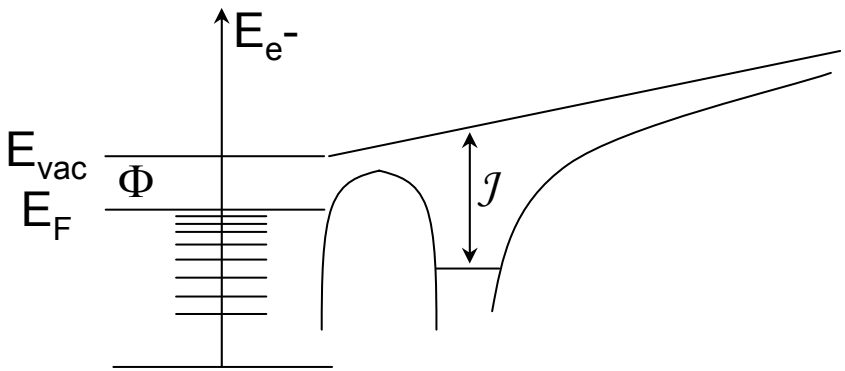
töltött tűhegy gázmolekulákat vonz magához vagy elpattannak vagy rátapadnak a felület azon pontjaira, ahol a legnagyobb a térgradiens (ahol kiálló atomok vanak a felületen)

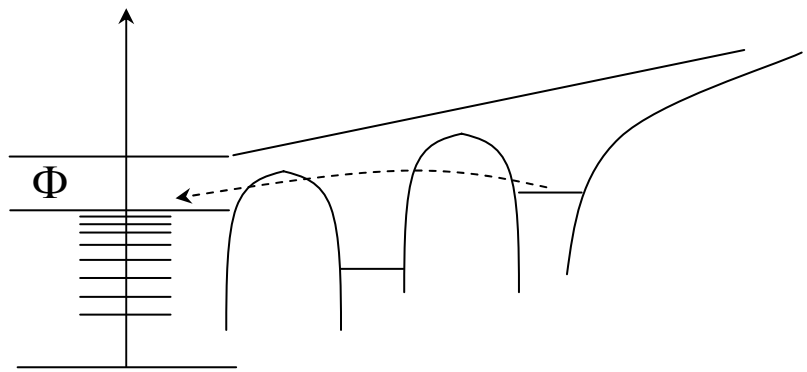
ezután a gázatom egy e^- - t lead a tűnek (ionizálódik), utána eltaszítódik és a felületre merőlegesen repül az ernyőig:
a kép a mintafelület közvetlen leképezése

használható még pl atomok felületen való mozgásának in-situ vizsgálatára

nagyítás **~** milliószoros

térionizáció:



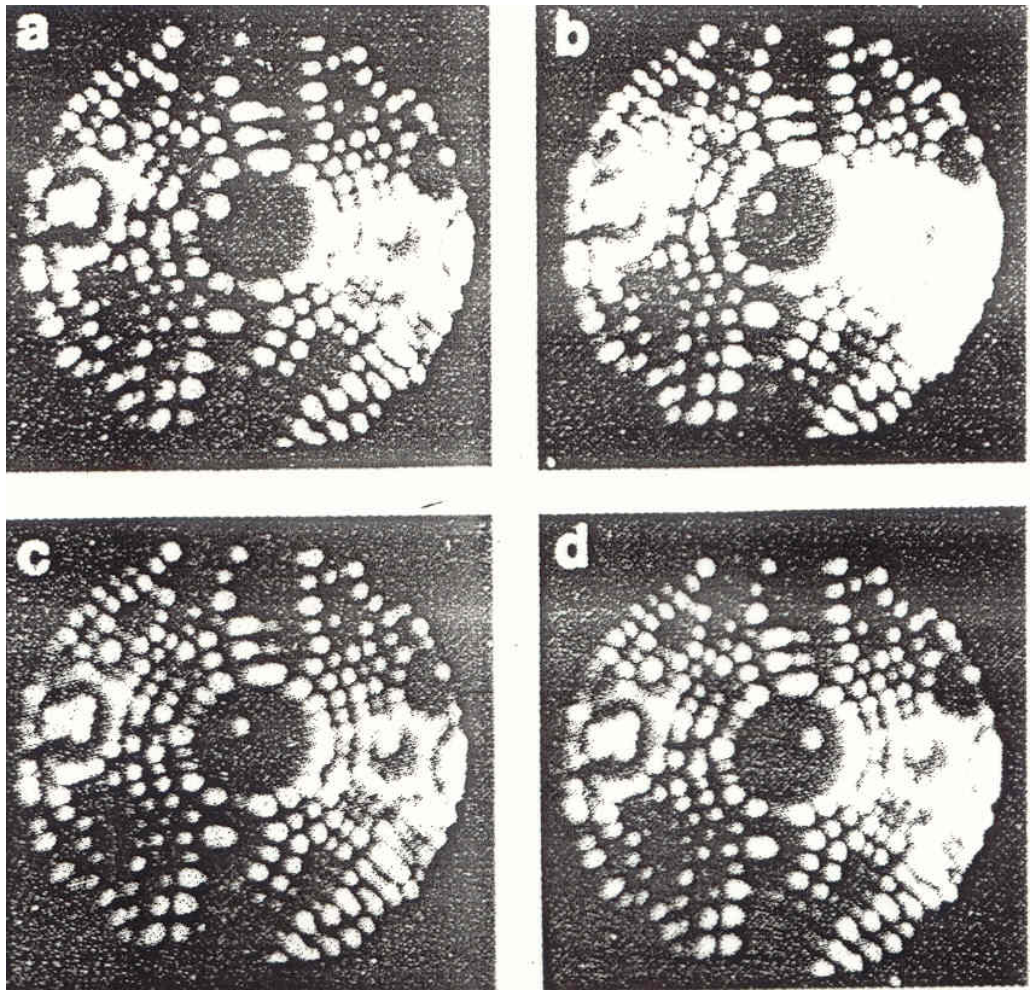


alagúteffektussal ionizálódhat

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

elektronspín rezonancia (ESR) :

kiegészíteni

magmágneses rezonancia (NMR) :

kiegészíteni

Mössbauer-spektroszkópia :

kiegészíteni

fémek fizikája

kiegészíteni

műanyagok fizikája

kiegészíteni

faanyagok fizikája

kiegészíteni

optoelektronikai eszközök

kiegészíteni