KONDENZÁLT ANYAGOK FIZIKÁJA

Dr. Fábián László Krekic Szilvia Dr. Nánai László





EFOP-3.4.3 -16-2016-00014 projekt

SZTE, TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR FIZIKAI INTÉZET

KONDENZÁLT ANYAGOK FIZIKÁJA

SZERZŐK

DR. FÁBIÁN LÁSZLÓ

adjunktus, SZTE TTIK tudományos munkatárs, MTA SZBK

KREKIC SZILVIA

PhD hallgató, MTA SZBK

DR. NÁNAI LÁSZLÓ professor emeritus, SZTE TTIK

LEKTORÁLTA

DR. KOVÁCS ATTILA

adjunktus tanulási eredményalapú szemléletet vizsgáló lektor

DR. SZÖRÉNYI TAMÁS

ny. egyetemi tanár szakmai lektor

Technikai szerkesztő:

DAJKA RITA tudományos segédmunkatárs SZTE TTIK

© Szerzők, 2018

Szegedi Tudományegyetem Cím: 6720 Szeged, Dugonics tér 13. www.u-szeged.hu www.szechenyi2020.hu



Előszó

Az alkotó közösség nevében tisztelettel köszöntöm az olvasót. Ez a jegyzet elsősorban azért jött létre, hogy közvetlen segítséget nyújtson a "Kondenzált anyagok fizikája" alapkurzus (BSc) hallgatóinak. A jegyzet célja az előadásokon elhangzott anyag rendszerezése, ill. egyes esetekben bővebb tárgyalása.

A kurzus tematikája tanévről tanévre változik, ebben a jegyzetben azokat a témaköröket érintjük, amelyek az eddigiek alapján az alapkurzus törzsanyagát képezik. Az adott szemeszter anyaga – az előadó döntése alapján – ettől eltérő is lehet, ezért e jegyzet tanulmányozása nem helyettesíti az előadásokon való részvételt.

Egyes fejezetekhez ellenőrző kérdések és feladatok is kapcsolódnak, melyek megoldásával a hallgatók ellenőrizhetik az elsajátított tudásukat. Az irodalomjegyzékben elérhető anyagok elsősorban a témában való alaposabb elmélyülést szolgálják.

E segédanyag és az előadások anyagának tanulmányozása során a hallgatók megismerkednek a szilárd anyagok alapvető makroszkopikus és mikroszkopikus tulajdonságaival, ill. ezek kapcsolatával, az anyagszerkezet alapjaival. A jegyzet alapvető fontosságú kérdéseket tárgyal a későbbiekben sorra kerülő szilárdtest- ill. félvezető-fizikai kurzusok anyagához.

A kurzus sikeres teljesítése ill. e jegyzet alapos tanulmányozása során a hallgató

- megismeri a szilárdtestfizika meghatározó összefüggéseit, törvényszerűségeit és a kapcsolódó matematikai, informatikai módszereket,
- képes lesz a tudományterületen megszerzett tudását alapvető gyakorlati problémák megoldására alkalmazni, eredményeit számításokkal alátámasztani,
- önállóan fejleszti szakterületi ismereteit, elkötelezett lesz új kompetenciák elsajátítására.

A szerzők köszönetet mondanak az SZTE TTIK Fizikai Intézete vezetőségének a jegyzet elkészítéséhez nyújtott erkölcsi és anyagi támogatásért.

Szeged, 2018

Prof. Dr. Nánai László professor emeritus SZTE TTIK

Jelen dokumentum a Szegedi Tudományegyetemen készült az Európai Unió támogatásával. Projekt azonosító: EFOP-3.4.3-16-2016-00014

Tartalomjegyzék

Előszó		i	
Tartalomjegyzékii			
1.	A kémiai kötés	1	
2.	Rácsszerkezet	20	
3.	Szerkezetvizsgálat		
4.	Reális kristályok	54	
5.	Rácsrezgések	65	
6.	Mechanikai tulajdonságok		
7.	Szilárd testek fajhője		
8.	Elektron sávszerkezet		
9.	Elektromos tulajdonságok		
10.	Mágneses tulajdonságok		
11.	Optikai tulajdonságok		
12.	Szupravezetés		
13.	Félvezetők		
14.	Ajánlott irodalom		

1. A kémiai kötés

Célkitűzés: Az első fejezetben az atomok közti kölcsönhatások alapjait tárgyaljuk. Áttekintjük az alapvető kötési formákat, azok fizikai hátterét és néhány szemléletes példán mutatjuk be ezek alkalmazását, ill. a természetben való előfordulásuk okait.

Szükséges előismeretek: A fejezet számottevő része megértéséhez elegendőek a középiskolai kémiai ismeretek. A hibrid kötések megértésének alapja az atomok elektronszerkezetének ismerete, az egyes atomi pályák elektronokkal való feltöltésének modellje. Az alapvető kötések bonyolultabb tulajdonságai, ill. az azokból következő molekulapályák kialakulása túlmutat e fejezet határain, a jelenségek részletesebb megértéséhez ajánljuk az idevonatkozó kvantummechanika, ill. atom- és molekulafizika kurzusok tananyagát.

A kémiai kötések tulajdonságait tárgyaló fejezet elsajátításával az olvasó

- ismeri az atomok közt fellépő alapvető kölcsönhatásokat és a kötések hátterében álló fizikai jelenségek alapján osztályozza ezeket
- szemlélteti és magyarázza a fontosabb kötések kialakulását, megfelelő adatok alapján képes atom/ionsugarak, kötési energiák számolására
- *elfogadja és magáévá teszi az anyagszerkezet kémiai szemléletű leírását.*

A fejezetben bemutatott kristályszerkezetek többsége az American Mineralogist Crystal Structure Database adatai alapján, a JMol szoftver segítségével készült.

A szilárd testek tulajdonságait alapvetően befolyásolja az, hogy az őket alkotó atomok, molekulák hogyan kapcsolódnak egymáshoz, melyek azok a fizikai jelenségek, amelyek az atomokat többé-kevésbé rendezett térbeli szerkezetben tartják. Az első fejezetben megismerkedünk a négy alapvető kötéstípus tulajdonságaival, a kialakulásuk mögött rejlő fizikai jelenségekkel és az egyes osztályokba tartozó anyagok tulajdonságaival.

Ha két szabad atomot egymáshoz közelítünk, a belső, betöltött elektronhéjak nem változnak, viszont ezek az atomok a külső héjak betöltöttségétől függően kölcsönhatásba lépnek egymással, ami az elektronszerkezetüket is megváltoztatja. A későbbiekben tárgyalt kötéstípusok közül egy kivételével mindegyikben az atomok valamilyen elektrondelokalizáción keresztül hatnak kölcsön egymással.

A delokalizáció mértékétől (vagy hiányától) függően is osztályozhatjuk a kötéseket. Megfelelő körülmények közt a nemesgázok, ill. szerves molekulák is alkothatnak kristályokat. Tekintettel a nemesgázok inert voltára, ezeket a kristályokat első közelítésben nem elektrosztatikus erők tartják össze, hiszen elektromosan semlegesek, elektronszerkezetük gömbszimmetrikus, a mag pozitív töltését az elektronfelhő teljesen kompenzálja. Hogy ezek a kristályok mégis létezhetnek, az ún. *van der Waals*-erők (*Johannes Diderik van der Waals, 1837-1923*) a felelősek, melyek egyszerű magyarázatára a későbbiekben kerítünk sort. A

¹

pozitív és negatív töltések közt fellépő elektrosztatikus kölcsönhatás dominanciája az *ionos kötés* esetén a legjelentősebb. Amennyiben a kapcsolódó két atom elektronegativitása közti különbség kicsi, *kovalens kötés* jön létre, mely a két atom külső elektronhéján levő elektronok "megosztása" miatt alakul ki, az elektronok a két atom közti térrészben lokalizálódnak. Amennyiben az atomokról leszakadó elektronok egyik kötésben levő atomhoz sem rendelhetők, hanem az adott térfogatban teljesen delokalizált módon, viszonylag szabad mozgásra képesen helyezkednek el, akkor *fémes kötésről* beszélünk.

1.1. Molekulakristályok (van der Waals-kötés)

Molekulakristályoknak nevezzük az azonos molekulákból (pl. fehérjékből) felépülő térbeli szerkezetet, melynek alapvető építőkövei közt első rendben nincs számottevő kölcsönhatás. A fent említettek miatt kondenzált fázisban a nemesgáz-atomok is így kapcsolódnak össze, ezért ezeket *nemesgáz kristályoknak* is nevezik.

A nemesgázok teljesen betöltött külső elektronhéjjal rendelkeznek, elektronsűrűségeloszlásuk gömbszimmetrikus, ionizációs energiájuk nagy. Az ezek atomjaiból felépülő kristályok átlátszók, elektromosan szigetelők, kristályszerkezetük az esetek többségében szorosan illeszkedő köbös. Vizsgáljuk meg, mi tartja össze az amúgy elektromosan semleges, állandó dipólmomentummal nem rendelkező nemesgáz atomokat, hogy azok megfelelő körülmények közt képesek stabil térbeli szerkezetet kialakítani!

A magok körüli elektroneloszlás dinamikus jelenség, tehát időben változik. Ha két gömbszimmetrikus elektronfelhővel rendelkező magot közelítünk egymáshoz, az A mag körül fluktuáló elektroneloszlás egy időben változó, nem zérus dipólmomentumot jelent. Ez a dipól a B mag gömbszimmetriáját torzítja; a B atom helyén levő, A dipóltól származó térerősség a B polarizálhatóságán keresztül indukál egy nem zérus dipólmomentumot, és ennek a két indukált dipólnak a kölcsönhatása okozza a vonzóerőt. A perturbáció-számítás alapján megmutatható, hogy ez a másodrendű tag a *Hamilton-operátorban* mindig negatív, tehát tényleg vonzó kölcsönhatásról van szó. Megjegyezzük, hogy *van der Waals-erők* alatt néha szokás megkülönböztetni a **dipól-dipól** (*Keesom-erő*), a **dipól-indukált dipól** (*Debye-erő*) és az **indukált dipól-indukált dipól** (*London-erő*) kölcsönhatásokat. A fentiek alapján ezek elképzelését az olvasóra bízzuk.

Megmutatható, hogy a *van der Waals*-erőből származó potenciális energia a két atom távolságának hatodik hatványával fordítottan arányos, itt az *a* alsó index az *attractive*, azaz vonzó kölcsönhatásra utal.

$$U_a: -\frac{A}{r^6}.$$

Bizonyítható továbbá, hogy egy pusztán elektrosztatikus erőkkel kölcsönható rendszer nem lehet stabil; a kristályszerkezetet megtartva, az egyes atomokat egymástól végtelen távolságra távolítva a rendszer még *0 K*-en is önmagába omlik. Kell tehát még lennie egy rövid hatótávolságú taszító erőnek, ami megakadályozza ezt az összeomlást.

A stabil egyensúlyhoz szükséges taszító erő a *Pauli-féle kizárási elvből* (*Wolfgang Ernst Pauli, 1900-58*) következik, ennek szükségességét Pauli még a kvantummechanika kidolgozása előtt felismerte. A Pauli-elv kimondja, hogy egy rendszerben két elektron nem tartózkodhat ugyanabban a kvantumállapotban, azaz nem lehet őket ugyanazzal a 4 kvantumszámmal jellemezni. Az elméletet Pauli 1925-ben elektronokra dolgozta ki, majd 1940-ben bővítette ki minden fermionra. Tekintsünk most két azonos, alapállapotú atomot, amelyek külső héján egyegy elektron tartózkodik és közelítsük ezeket egymáshoz. Amikor az "elektronfelhők" átfedődnek (a megfelelő elektron-hullámfüggvények átfedési (*overlap*) integrálja nem zérus), a Pauli-elv szerint a két elektron közül az egyiknek egy magasabb energiaszintre kell gerjesztődnie, ami legegyszerűbb esetben csak egy elektron spin átfordulása, de ehhez is megfelelő mennyiségű energia szükséges. Mivel ez az energia az alapállapotú atomok számára nem áll rendelkezésre, a két atom taszítani fogja egymást, megakadályozva az elektronfelhők átfedését.

Ezt a taszító potenciált empirikusan felírhatjuk egy karakterisztikus hossz bevezetésével, vagy hatványfüggvényként, mindkettő egyszerűen kezelhető analitikusan. Az egyes esetekben a *van der Waals-kötés* teljes energiája a következőképp adódik (az *r* index a kölcsönhatás taszító (*repulsive*) voltára vonatkozik):

karakterisztikus hossz (ρ) bevezetésével:	$U_r: B\exp\left(-\frac{r}{\rho}\right),$
hatványfüggvényként:	$U_r: \ {B\over r^n},$

mi a továbbiakban az utóbbit használjuk. Megjegyezzük, hogy az *n* kitevőnek elég nagynak kell lennie, hogy a taszító kölcsönhatás rövid hatótávolságát megfelelően visszaadja, ez jellemzően 11-12 körüli érték. Technikai okok miatt, a számítások optimalizálására a 12-es kitevőt használják leggyakrabban, mert a vonzó kölcsönhatásban szereplő r^{-6} kiszámítása után ez már egy négyzetre emeléssel megkapható. A fenti kölcsönhatásokból felépülő potenciál a jól ismert *Lennard-Jones-potenciál* (vagy L-J, (12,6), (6,12) potenciál, utalva a kitevőkre) (*Sir John Edward Lennard-Jones, 1894-1954*) melynek általános alakja:

$$U_{tot}\left(r\right) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right].$$
(1.1)

Hangsúlyozzuk, hogy ez egy, a kísérleti adatokra jól illeszthető, könnyen kezelhető, de végeredményben empirikus formula. A rövid hatótávolságú taszító és a hosszabb hatótávolságú vonzó kölcsönhatás összegeként kialakuló (1.2) *Lennard-Jones-potenciált* az *1.1 ábrán* láthatjuk.



Az (1.1)-ben szereplő ε és σ paraméterek kapcsolatba hozhatók a statisztikus fizikából ismert *viriál-együtthatókkal*, tehát a gázfázisú állapotegyenletből meghatározhatók. A részletes levezetést, ill. a paraméterek közti összefüggéseket itt helyhiány miatt nem tárgyaljuk.

Szemléletesebb paraméterekkel is felírhatjuk az *L-J potenciált* a következő alakban:

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right], \qquad (1.2)$$

ahol r_m a szomszédos atomok közti egyensúlyi távolság, ε pedig a *kohéziós energia*. Ezeket a paramétereket az *1.1. ábra* szemlélteti. Az (1.2) alakú kifejezésben az egyensúlyi távolság (a potenciál minimuma) egyszerű számolással $r_m = \sigma \cdot 2^{1/6} \approx 1.12\sigma$ -nak adódik.

Mivel a fenti potenciál semmiféle kikötést nem tartalmaz az egyes atomok közt kialakuló kötések orientációjára (gömbszimmetrikus), a nemesgáz kristály *per se* a legstabilabb, legkompaktabb formát igyekszik felvenni, amely általában valamilyen szoros illeszkedésű térszerkezetet jelent, mint a lapcentrált köbös (*FCC*, *Face Centered Cubic*) vagy a hatszöges (*HCP*, *Hexagonal Close Packed*) kristályszerkezet.

A fentiekben láttuk, hogy a gázfázisban kapott eredményekből következtethetünk a kristály atomjait összetartó erőkre. Az eddigiekben nem használtuk fel azt a tényt, hogy azonos atomokból álló *kristályról* beszélünk, tehát a köztük lévő egyensúlyi távolság állandó, feltételezhetünk egy 3D transzlációs szimmetriát. Kapunk-e plusz információt az anyagról e tulajdonság figyelembe vételével?

A következőkben meghatározzuk az *N* azonos nemesgáz-atomból álló molekulakristály energiáját, az egyes atomok kinetikus energiáját elhanyagolva. A kristály teljes energiája az egyes atomok által "érzett" potenciális energia összege. Az egyes (1) szerinti párkölcsönhatásokat összegezve a keresett energia:

$$E = \sum_{i \neq j} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{6} \right],$$

ahol r_{ij} az atomok egymástól való egyensúlyi távolsága. Gáz fázisban ezek a távolságok tetszőleges értéket felvehetnek, azonban a kristályban erre mondhatunk egy minimális értéket, amelyet itt jelöljünk r_0 -lal. Ez a távolság két közvetlen szomszédos atom távolsága, amely pl. lapcentrált köbös kristály esetén az elemi cella lapátlójának fele. A lényeg, hogy az összes páronkénti távolság tartalmazza ezt egy szorzófaktor formájában. Vezessük be az $r_{ij} = r_0 p_{ij}$ jelölést, amivel az energia kifejezése az

$$E = \sum_{i \neq j} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_0 p_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_0 p_{ij}} \right)^6 \right] = \frac{1}{2} N 4\varepsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right]$$
(1.3)

alakot ölti. Az A_{12} és A_6 paraméterek az adott kristályszerkezetre jellemző, a választott referencia-atomtól független állandók:

$$A_n = \sum_j \left(\frac{1}{p_{ij}}\right)^n.$$

Két szomszédos atom közti egyensúlyi távolság a potenciál minimumánál van, ami megkapható az energia r szerinti deriváltjaként:

$$\frac{dE}{dr_0} = 12N\varepsilon\sigma^6 r_0^{-7} \left[-2A_{12}\sigma^6 r_0^{-6} + A_6 \right] = 0,$$

amiből a keresett távolság

$$r_0 = \sigma \left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{\frac{1}{6}}.$$
 (1.4)

A szerkezetfüggő A_n paramétereket kiszámolva a lapcentrált köbös rácsra pl. $r_0 = 1.09\sigma$ adódik, ami jó egyezést mutat a kísérleti eredményekkel.

Az (1.4)-ben kapott értéket visszahelyettesítve (1.3)-ba, megkaphatjuk az egyetlen atomra vonatkozó kohéziós energiát, melynek (-1)-szerese szükséges ahhoz, hogy egyetlen nemesgáz atomot kiszakítsunk a rácsból. Itt ε a párkölcsönhatásra jellemző energia, ε_0 pedig az N atomból álló rácsban elhelyezkedő atom kohéziós energiáját jelöli:

$$\varepsilon_0 = -\frac{A_6^2}{2A_{12}}\varepsilon. \tag{1.5}$$

Látható tehát, hogy nemesgázoknál a rácsszerkezet ismeretében a gáz állapotban mért σ és ϵ paraméterekből egyszerűen meghatározható a szilárd fázisú anyag legközelebbi szomszédos atomjainak távolsága és a kohéziós energia, melyekből egyéb, pl. rugalmas tulajdonságokra is következtethetünk.

1.2. Az ionos kötés

Az előzőekben láttuk, hogy elektromosan semleges atomok közt hogyan jöhet létre olyan kölcsönhatás, mely elég erős ahhoz, hogy ezeket az atomokat egy rendezett térbeli szerkezetben tartsa. A következőkben az *alkáli-halogenidek* példáján keresztül vizsgáljuk az olyan kötést, amelyben az egyik résztvevő változó mértékben elektront ad át a másiknak.

Az alkálifémek (I. főcsoport elemei) közös tulajdonsága, hogy ionizációs energiájuk alacsony, tehát egyetlen valencia-elektronjuktól viszonylag könnyen megszabadulnak. A halogének (VII. főcsoport) betöltetlen külső elektronhéjjal rendelkeznek, ahonnan csak egyetlen elektron hiányzik a stabil nemesgáz-szerkezet eléréséhez, ezen elemek elektronaffinitása nagy.

Egy szabad Na atom ionizálásához 5.14 eV energia szükséges. Ha egy szabad Cl atom felvesz egy elektront, akkor az atom elektronaffinitása miatt felszabadul 3.64 eV-nyi energia. Mérésekből tudjuk, hogy a NaCl kristályban a molekulánkénti kohéziós energia 7.9 eV, tehát a kristályban a NaCl molekula energiája mintegy 6.4 eV-tal alacsonyabb, mint a két külön álló szabad atom energiája. Ha egy Na+ és Cl- iont közelítünk egymáshoz, a (csak a távolságtól függő, gömbszimmetrikus) vonzó Coulomb-energia:

$$E_{Coul} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r} \, .$$

Az előző alfejezetben említett taszító kölcsönhatás itt is fellép és a stabil kötéshosszat itt is a vonzó és a taszító potenciálok összegének minimuma határozza meg. Az ionos kötéssel kapcsolódó molekulákhoz teljesen hasonló az *ionos kristályok* kialakulása, a kristályrácsban minden negatív iont pozitív ionok vesznek körbe, és viszont. Példaként tekintsük a *NaCl-szerkezetet*, (*ld. 1.2. ábra*), ahol a Na⁺ és Cl⁻ ionok ionsugara rendre *95 pm* és *181 pm*.



1.2. ábra - Az NaCl-szerkezet két FCC rács egymásba tolásával adódik.

A kristályrács tehát felváltva tartalmaz pozitív és negatív ionokat, a rend kedvéért megjegyezzük, hogy az a) és b) ábrákon a zöld gömbök a kationokat (Na⁺), a lila gömbök az anionokat reprezentálják. A 2. *fejezetben* részletesen tárgyaljuk a kristályrácsokat, addig elégedjünk meg a következő, rövid leírással. Az *FCC (Face Centered Cubic)* szerkezetű anyagokat úgy képzelhetjük el, hogy az atomok egy kocka 8 csúcsában helyezkednek el, továbbá a kocka minden oldallapjának közepén (*face center*) is van egy atom. Magyarul ez a lapcentrált köbös szerkezet. Belátható, hogy az a) ábrán látható szerkezet előállítható két olyan FCC rács félig egymásba tolásával, ahol az egyik rácsban csak Na⁺, a másikban csak Cl⁻ atomok vannak. Egy adott kationnak 6 db legközelebbi, tőle azonos távolságra levő anion szomszédja van, ezt a számot az adott atom *koordinációs számának* nevezzük.

A *CsCl-szerkezethez* képzeljünk el két egyszerű kockát, amelyek csak a csúcsokban tartalmaznak atomokat, az egyik pl. csak Cs+, a másik csak Cl- ionokat (*1.3. ábra*). Az egyik kockát toljuk bele úgy a másikba, hogy oldalaik párhuzamosak legyenek és az egyik csúcsa a másik középpontjába kerül. Az így kialakuló szerkezet a kétféle atomot tartalmazó *CsCl*-szerkezet. Ebben a szerkezetben az atomok koordinációs száma 8.



1.3. ábra - A CsCl-szerkezet két egyszerű köbös rács egymásba tolásával adódik.

A cinkblende szerkezet a szfaleritokról kapta nevét, ezek általában kadmium, higany, cink és vas szulfidjai, szelenidjei és telluridjai. A cinkblende szerkezetet az *1.4. ábra* mutatja. Két, a különböző ionokat (szürke és sárga gömbök) tartalmazó FCC rácsot fedésbe hozunk, majd az egyiket a testátló negyedével eltoljuk a másik testátlójának vonalán. Ebbe a kristályszerkezetbe tartozik több, a félvezetőiparban használt anyag is, pl. GaAs, InP, CdTe... Egy ion legközelebbi szomszédjai tetraéderes elrendezésben helyezkednek el, a koordinációs szám 4.



1.4. ábra - A cinkblende (ZnS) szerkezet.

1.2.1. A Madelung-energia

Az ionos kristályokban a kohéziós energiának csak elhanyagolható részét (kb. 1-2%) adja a van der Waals-kölcsönhatás energiája, a kölcsönhatás javarészt elektrosztatikus eredetű. Ezt az elektrosztatikus energiát nevezik *Madelung-energiának* (*Erwin Madelung, 1881-1972*).

Jelöljük U_{ij} -vel az *i*-edik és a *j*-edik ionok közti kölcsönhatásból származó energiát. A taszító potenciált most írjuk fel exponenciális alakban, tehát a teljes energia

$$U_{ij} = \lambda \exp\left[-\frac{r_{ij}}{\rho}\right] \pm \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q^2}{r_{ij}},$$
(1.6)

ahol a kölcsönhatás erősségére és hatótávolságára jellemző λ és ρ paramétereket mérésekből határozhatjuk meg. Az *i*-edik ionnal kapcsolatos energiák összege az (1.6) párkölcsönhatások összege:

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij} \ .$$

A NaCl szerkezetben ez az összeg független attól, hogy az *i*-edik ion pozitív vagy negatív, valamint a referencia ion kristályban való helyzetétől is, ha az nincs a felület közelében. Ismét bevezetjük az $r_{ij} = p_{ij}R$ mennyiséget, ahol R a közvetlen szomszédok távolsága. Ezzel (a felületi effektusokat elhanyagolva) a 2N ionból (N ionpárból) álló kristály teljes *rácsenergiája*:

$$U_{tot} = NU_i = N \left(z \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\alpha q^2}{R} \right), \tag{1.7}$$

ahol R az ionok közvetlen szomszédainak távolsága, az

$$\alpha = \sum_{j \neq i} \frac{(\pm)}{p_{ij}} \tag{1.8}$$

paraméter pedig az ún. *Madelung-állandó*, melynek a fent említett szerkezetekre számított értékét az *1.1 táblázat* tartalmazza. Hangsúlyozzuk, hogy az állandó értéke függ attól, hogy a számolásokban a közvetlen szomszédok távolságát, a rácsállandót, vagy valamilyen egyéb fontos távolságot használunk. Az *1.1 táblázat* értékei egységnyi töltésre és a szomszédos ionok távolságára vonatkoznak.

Szerkezet	α
NaCl	1.74757
CsCl	1.76268
ZnS	1.6381

1.1. táblázat -Néhány rácstípus Madelung-állandója (Kittel alapján).

Mivel a fenti összegben a *Madelung-energia* negatív előjellel szerepel, ha referencia ionnak negatív ion választunk, akkor a pozitív ionokhoz tartozó tagok pozitív, míg a negatívokhoz tartozók negatív előjellel jelennek meg. Ebben az esetben a Madelung-állandó is pozitív lesz.

A CsCl-szerkezet *Madelung-állandója* nagyobb abszolút értékű, mint a NaCl-szerkezeté, tehát ezek alapján a szerkezet stabilabb, a tapasztalat szerint mégis kevesebb anyag kristályosodik CsCl-szerkezetben, mint NaCl-ban. Ennek oka, hogy a közvetlen szomszédok száma a CsCl-szerkezetben (8) több, mint a NaCl-szerkezetben (6), így a taszító potenciálok járuléka magasabb. A szerkezet stabilitásának vizsgálatakor a kvantumos hatásokat éppúgy figyelembe kell venni, mint az elektrosztatikus kölcsönhatást, csak ezután mondhatunk bármit is az ionok elrendeződése által favorizált szerkezetről.

3D-ben az összeg kiszámítása bonyolult és a sor lassan konvergál, úgynevezett feltételesen konvergens sor. *Madelung* módszerét *Paul Peter Ewald* (1888-1985) és H. M. *Evjen* tökéletesítették a gyorsabb konvergencia érdekében. Előbbi egy indirekt rácson (*ld. 2. fejezet*) alapuló módszer, míg a második a kölcsönhatás multipólus sorfejtésében megjelenő magasabb rendű tagok gyorsabb konvergenciáját használja ki.

Az Evjen-módszer lényege, hogy a referencia ion körül elektrosztatikusan semleges kockákra végezzük el az összegzést, ezzel kiküszöbölve a ponttöltések közti kölcsönhatás lassú konvergenciáját. Példaként nézzük az *1.5. ábrát*, ahol a NaCl kristály egy rácsállandónyi oldalélű köbös részét ábrázoltuk.



1.5. ábra – A NaCl-szerkezet a központi Cl- ion első, második és harmadik szomszédainak távolságával és a határfelületi ionok relatív súlyával

Tekintsük a központi Cl⁻ iont, ennek legközelebbi szomszédai a lapközepeken elhelyezkedő 6 db Na⁺ ion, melyek fél rácsállandónyi távolságra vannak. Említettük, hogy a *Madelung-állandó* értéke függ attól, hogy számításoknál a rácsállandót, a közvetlen szomszédok távolságát vagy valamilyen egyéb karakterisztikus hosszt veszünk alapul. Itt a közvetlen szomszédok távolságát (d_1) használjuk, tehát a továbbiakban minden távolságot ezzel fejezünk ki. A második legközelebbi szomszédok az oldalélek felezőpontjában található 12 db Cl⁻ ion, melyek $d_2 = d_1\sqrt{2}$ távolságra vannak a referencia iontól. A harmadik legközelebbi szomszédok a csúcsokban elhelyezkedő Na⁺ ionok (8 db), melyekre $d_3 = d_1\sqrt{3}$. A térfogat töltéssemlegességét parciális töltések bevezetésével oldjuk meg. Minden lapcentrált töltést 1/2, az éleken elhelyezkedőket 1/4, a csúcsokban levőket pedig 1/8 súllyal vesszük figyelembe. Kiszámolható, hogy így a referencia ionnal együtt a kockában, ill. annak felületén elhelyezkedő töltések összege zérus. Ennek szemléletes jelentése, hogy pl. egy csúcsban levő töltés tulajdonképpen 8 kis kockához tartozik, hiszen a rács minden irányban a végtelenségig folytatható. A fenti távolságokkal és parciális töltésekkel felírva a *Madelung-állandót*:

$$\alpha = \sum_{j \neq i} \frac{(\pm)}{p_{ij}} = 6\frac{1}{2}\frac{1}{1} - 12\frac{1}{4}\frac{1}{\sqrt{2}} + 8\frac{1}{8}\frac{1}{\sqrt{3}} = 1.4560.$$

A következő közelítésekben a referenciaion körüli 2, 3, stb. rácsállandónyi kockákat felvéve az összeg az eredeti értékhez konvergál. Papíron számolva a nehézséget a megfelelő ned rendű szomszédok számának megállapítása okozza, gyakorlatilag a 3 rácsállandónyi kockára az Evjen-módszer már pár százalékon belül pontos eredményt szolgáltat. Vállalkozó kedvű programozók a "brute force" módszerrel kiszámolhatják a NaCl-szerkezet *Madelungállandóját* az

$$\alpha = -\sum_{(i,j,k\neq 0)} \frac{\left(-1\right)^{i+j+k}}{\sqrt{i^2 + j^2 + k^2}}$$

összeg határértékeként, ahol $(i, j, k \neq 0)$ azt jelenti, hogy a számhármas mindegyik tagja egyszerre nem lehet 0, azaz a referencia iont kihagyjuk az összegzésből. Bátrabbak próbálkozhatnak a CsCl és a cinkblende szerkezet számolásával is.

1.2.2. Az ionsugarak hatása a szerkezetre

Mint fentebb láttuk, a CsCl-szerkezet *Madelung-állandója* elvileg stabilabb elrendezést ad, mint a NaCl-szerkezeté, mégis kevesebb anyagot találunk, melyek a CsCl-szerkezetben kristályosodnak. A minimális energiájú szerkezetet az elektrosztatikus kölcsönhatás mellett kvantumos effektusok (pl. Pauli-elv) is befolyásolják. Mint a következőkben látni fogjuk, az ionos rács esetén a térszerkezet kialakításában fontos szerepet kap a rácsot alkotó ionok sugara is.

Röntgenkrisztallográfiás mérésekkel meghatározható egy kristály rácsállandója. Az ionos kristályok modellezésénél gyakori a *"hard sphere*" felfogás, amely az ionokat merev gömböknek tekinti, tehát az elektronfelhők átfedése nem megengedett. Pl. SC (*simple cubic*) rács esetén a rácsállandó megadja két legközelebbi, azonos ion távolságát, ami kétszerese a kation (vagy anion) sugarának. Ez a módszer csak abban az esetben ad jó eredményt, ha az egyik ion sugara sokkal kisebb a másikénál (pl. *LiI*), ezáltal az előbbi befér az egyébként egymást érintő nagyobb gömbök közé. A *hard sphere* modell segítségével most megvizsgáljuk, hogy az egyes szerkezeteket kialakító ionok sugarai közt milyen összefüggést találhatunk, amik az adott szerkezet stabilitását befolyásolják.

Az *1.3. ábrán* láthattuk már a CsCl-szerkezetet, amit két egyszerű köbös rács által alkot. Vizsgáljuk meg, hogy milyen lehet az anion-kation sugarak aránya úgy, hogy az ellentétes töltésű ionok érintsék egymást, de az azonos töltésű ionok ne fedjenek át. Geometriai megfontolásokból ekkor egyrészt az a oldalélű kocka éle (a rácsállandó) nagyobb vagy egyenlő, mint a nagyobb ion sugarának kétszerese, másrészt a testátló a sugarak összegének kétszerese. Kevés kivétellel feltehetjük, hogy az anion sugara nagyobb, mint a kationé.

$$2r_{-} \le a \text{ és}$$
$$2(r_{+} + r_{-}) = a\sqrt{3},$$

amiből a $p = r_{-} / r_{+}$ arányra azt kapjuk, hogy

$$p \le 1.366 = \frac{1}{\sqrt{3} - 1}.$$

Fontos mérőszáma egy szerkezetnek az atomok/ionok illeszkedése, azaz az elemi cella kompaktsága, tömörsége. Ez a – gyakran APF-fel (*Atomic Packing Factor* v. egyszerűen csak *packing*) jelölt – szám mondja meg, mekkora az elemi cellában az atomok által elfoglalt térfogat és a cella térfogatának hányadosa. Nézzük meg, hogy a fenti szerkezetre ez hogyan számolható, mi az optimális ionsugár-hányados (ahol az APF a legnagyobb) és mennyi ekkor az APF. Az elemi cellában van egy ion középen, ill. 8 db ellentétes töltésű a csúcsokban, melyek azonban csak 1/8-ad részben tartoznak a kiszemelt cellába, összesen tehát egy anion és egy kation van:

$$APF = \frac{V_{ion}}{V_{cella}} = \frac{\frac{4\pi}{3} \left(r_{+}^{3} + r_{-}^{3}\right)}{\frac{8\sqrt{3}}{9} \left(r_{+} + r_{-}\right)^{3}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{2} \frac{1+p^{3}}{\left(1+p\right)^{3}}.$$

Egyszerűen kiszámolható, hogy ennek minimuma akkor van, amikor a két ionsugár megegyezik, a minimum értéke pedig

$$APF_{\min} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68.$$

Hasonló számítással NaCl-szerkezetre jóval tágabb intervallumot kapunk, az ionsugarak aránya

$$p \le 2.414 = \frac{1}{\sqrt{2} - 1}$$

A *packing* minimuma ismét egyenlő ionsugaraknál van, értéke $APF_{min} = \pi / 6 = 0.524$.

Az alábbiakban a Pauling-féle ionsugarakkal számolunk, melyek Na⁺-ra, Cs⁺-ra és Cl⁻-ra rendre *95, 169 és 181 pm*. Tegyük fel, hogy a CsCl egyszerű köbös és lapcentrált rácsban is kristályosodhat. Ekkor egyszerű számolással adódik, hogy a kétféle szerkezetben az ionok térkitöltésének aránya:

$$\frac{APF_{SC}}{APF_{FCC}} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \approx 1.3.$$

Ha feltesszük, hogy a NaCl egyszerű köbös szerkezetben kristályosodik úgy, hogy az ellentétes töltésű ionok érintik egymást a testátló mentén, akkor kiderül, hogy a rácsállandó kisebb, mint a negatív ionok sugarának kétszerese, tehát a nagyobb sugarú azonos ionok átfednének. A stabil szerkezetben ezért a rácsállandót a nagyobb ionok sugara határozza meg és az ellentétes töltésűek nem érintkeznek. Ekkor a térkitöltés aránya a kétféle szerkezetben:

$$\frac{APF_{SC}}{APF_{FCC}} = \frac{1}{4} \frac{(1+p)^3}{p^3} \approx 0.886 \,.$$

A fentiekből látható, hogy a CsCl kristályban az ionsugarak aránya ugyan megengedné a NaCl-szerkezetet is, azonban a térkitöltés, vagyis a kristály kompaktsága inkább az egyszerű köbös rácsot favorizálja. Ugyanígy a NaCl kristály esetén az arány az FCC szerkezetet részesíti előnyben. Megjegyezzük, hogy a szerkezet predikciójára az ionsugarak arányán alapuló *hard sphere* megközelítés nagyon gyenge feltétel, az ionsugarak függnek a koordinációs számtól, és pl. a spin-állapottól is, valamint előfordulhat olyan eset is, ahol a kation nagyobb. Pl. a valóságban sokkal több NaCl-szerkezetben kristályosodó anyag létezik, mint az a geometria alapján várható lenne.

Példaként, a NaCl anion/kation ionsugár-hányadosára 1.44-et kapunk, tehát valóban a NaCl-szerkezetben kristályosodik. Ugyanezek az értékek a CsCl-ra 0.92-re, a ZnS-re pedig 2.49-re adódnak.

1.3. A kovalens kötés

A kémiai kötés még az ionok közti kölcsönhatás esetén sem következik be teljes elektrontranszferrel. Az alkáli halogének közti nagy elektronegativitás-különbség azt eredményezi, hogy az elektronsűrűség erősen az anion felé tolódik. Ha a kötésben részt vevő két atom elektronegativitása közti különbség nem számottevő, akkor új elektronállapotok jönnek létre, ami azt eredményezi, hogy az elektronsűrűség a két atom közti térrészben nagy lesz, létrehozva ezzel egy erős, irányított, ún. *kovalens kötést*.

A kötés részletes kialakulását, a mögöttes kvantummechanikai jelenségeket itt nem tárgyaljuk, erre vonatkozóan javasoljuk a megfelelő kurzusok anyagát.

1.3.1. Az elektronegativitás

Linus Carl Pauling (1901-94) vezette be az atomok *elektronegativitását*, ami azt fejezi ki, hogy az adott atom mennyire vonzza az elektronokat. Két, A és B atom közti kovalens kötés erősebb, mint ahogy azt az A-A és B-B molekulák kötéserősségéből feltételezhetnénk. Pauling ezt az extra energiát az elektronegativitások közti különbségből adódó, részleges ionos kölcsönhatásnak tulajdonította. A *Pauling-féle elektronegativitás* definíciója:

$$\left|\chi_{A}-\chi_{B}\right|=\left(eV\right)^{-1/2}\sqrt{E_{d}\left(AB\right)-\left[E_{d}\left(AA\right)+E_{d}\left(BB\right)\right]/2},$$
(1.9)

ahol $E_d(ij)$ az i-j atomokból álló kétatomos molekula disszociációs energiája. Referenciaként a hidrogén szolgál, melyre $\chi_H = 2.20$. Ez alapján pl. kiszámolható a hidrogén-bromid esetén a hidrogén és a bróm elektronegativitásának különbsége. Tudjuk, hogy A H-H kötés disszociációs energiája $E_d(AA) = 4.52 \ eV$, a Br-Br kötésé $E_d(BB) = 2.00 \ eV$, a H-Br kötésé pedig $E_d(AB) = 3.79 \ eV$, amiből a két elektronegativitás különbségére $|\chi_A - \chi_B| = 0.73$ adódik. Mivel a (1.8) definíció szimmetrikus a két heteroatomos molekulára nézve, némi "kémiai intuíció" szükséges ahhoz, hogy eldöntsük, melyik atom az elektronegatívabb. A HBr pl. vízben H⁺ és Br⁻ ionokra disszociál, tehát ebben az esetben a Br a nagyobb elektronegativitású, de több esetben ezt nem egyszerű eldönteni. Egy kémiai kötés ionos vagy kovalens voltát az elektronegativitások közti különbség dönti el, kb. 1.7-es különbségnél a kötés 50-50%-ban ionos/kovalens, efölött az ionos karakter dominál.

Ahogy az elemek legtöbb fizikai-kémiai tulajdonsága periodicitást mutat, az elektronegativitásnál is megtalálható ez (*1.6. ábra*). Alapvetően elmondhatjuk, hogy minél közelebb van az elektron a maghoz, annál jobban érzi a vonzó kölcsönhatást, annál nagyobb az elektronegativitás. Az atomsugarat a magtöltés, az elektronhéjak és az árnyékolás határozzák meg. Egy perióduson belül a magtöltés nő, viszont az elektronok csak ugyanarra a pályára kerülhetnek, tehát az elektronegativitás nő. A következő periódusban egy új elektronhéj jelenik meg, az elektronok távolabb kerülnek a magtól, így csökken az elektronegativitás. A betöltött héjakon levő elektronok árnyékolása miatt az effektív magtöltés csökken.



1.6. ábra - Az elektronegativitás periodicitása. Az értékek főcsoportok szerint növekednek.

1.3.2. A σ-kötés

A kovalens típusok közül a σ -kötés a legerősebb. A kötés a két atomot összekötő tengelyre nézve forgásszimmetrikus, kialakulhat két atomi s-pálya, vagy *s-p*, *p-p*, *p-d* és *d-d* pályák átfedésével is (1.7. ábra).



1.7. ábra –A σ-kötés kialakulása atomi pályák átfedésével

1.3.3. A π-kötés

A π -kötés akkor jön létre, ha egy-egy atomi pálya két nagy elektronsűrűségű térrésze fedi egymást (*1.8. ábra*). Az atomokat tartalmazó szimmetriasíkban az elektronsűrűség zérus. Valamivel gyengébb, mint a σ -kötés, pl. a C=C kettős kötés (*egy* σ - *és egy* π -*kötés*) kötési energiája kisebb, mint két σ -kötés energiája. Az atomi *d-pályák* szintén kialakíthatnak π -kötést, ez pl. a többszörös kötésű fém-fém molekulákban fordul elő.



1.8. ábra – A π -kötés kialakulása atomi p- és d-pályák átfedésével

1.3.4. Hibridizáció

A molekulákban, szilárdtestekben az atomok a környezetükben atomokkal kötéseket képeznek, általában egyszerre többel is. A kovalens kötés tulajdonságai alapján egy atom annyi kötést tud létrehozni, ahány párosítatlan elektron van az egyes energiaszintjein. Az alapállapotú szén elektronszerkezete pl. $1s^22s^22p^2$, tehát elvileg 2 kovalens kötés kialakítására képes. Némi energia árán egy 2s-elektron egy üres 2p pályára kerül, így az elektronszerkezet $1s^22s^12p^3$ lesz. Bár a szabad atomok esetén ez egy magasabb energiállapot, az energiabefektetés megtérül az új kötések létrehozásával (*1.9a*) *ábra*).

Az így kialakuló sp³ *hibrid molekulapályák* tetraéderesen helyezkednek el az atom körül (*1.9b*) *ábra*) és pl. a metán esetén a hidrogének 1s-pályáival alkotnak σ -kötést. Hasonlóan alakulnak ki 1 s- és 2 p-pályából az sp², ill. 1 s- és 1 p-pályából az sp hibrid pályák, melyek rendre a molekulákban található kettős és hármas kötésért felelősek. A hibrid pályák csak σ -kötéseket képesek kialakítani, a hibridizációból kimaradó p pályák felelősek a további π -pályák kialakításáért.



1.9. ábra – Az sp³ hibrid molekulapálya energiája és kialakulása.

A kovalens kötésű szilárdtestek atomjai tehát irányított kötésekkel kapcsolódnak, ahol az elektronok térben erősen delokalizáltak és nem tudnak hozzájárulni az elektromos vezetéshez. A kovalens kötésű kristályok legtöbbje ezért szigetelő vagy félvezető. Attól függően, hogy mely atomi elektronpályák hibridizálódnak, különböző irányítottságú kötések lehetségesek, amelyek nagyban befolyásolják a kristályok szerkezetét. Néhány kovalens kötés kötési energiáját a *1.2. táblázat* tartalmazza.

Kötés	Energia [eV]
H-H	4.48
N-N	1.65
C-C	3.58
Si-Si	2.3
Ga-As	1.63
Ga-P	1.78
Si-C	3.17

1.2. táblázat – Néhány kovalens kötés energiája

1.4. A fémes kötés

Sok esetben a betöltetlen elektronhéjakon levő elektronok száma meghaladja a kovalens kötésben részt vevő elektronok maximális számát, ezek az elektronok nem lokalizáltak. A fennmaradó elektronok kitöltik a pozitív töltések által elfoglalt teret, létrehozva a *fémes kötést* (*1.10. ábra*).

Az ionos kötéssel ellentétben itt a szabad elektronokat nem köti meg egy nagy elektronegativitású atom, szabadon mozoghatnak a magok közt. Ezek az elektronok vesznek részt az elektromos vezetésben is, ezért őket *vezetési elektronoknak* nevezzük. Olyan elemektől várunk fémes viselkedést, melyeknél a külső elektronok eltávolítása nem kerül nagy energiába. Az elektronok eltávolításához befektetett energiát kompenzálnia kell valamilyen energiacsökkenésnek, hogy a keletkező állapot stabilabb legyen a kiindulásinál.

Az energiacsökkenés egyrészt a kváziszabad elektronok kinetikus energiájából adódik, amely kisebb, mint az atomhoz kötött elektronoké. A potenciális energiára vonatkozólag elmondhatjuk, hogy kb. ugyanannyi szabad elektron van, mint azonos töltésű pozitív ion, tehát elvileg az elektronoknak kb. zérus potenciált kellene "érezniük". A Pauli-elv és az elektronok közti taszító Coulomb-erő ezt módosítja, az elektronok igyekeznek elkerülni egymást, tehát átlagosan egy negatívabb, vonzó potenciált éreznek, ami újabb energiacsökkenéshez vezet.



1.10. ábra – A fémes kötés a kristályrácsban elhelyezkedő pozitív ionokkal és a delokalizált elektronfelhővel

A fémek általában a szorosan pakolt szerkezeteket (ld. később) preferálják. Egyrészt a fémes kötés nem irányfüggő, másrészt a szoros pakolás elősegíti az elektron-hullámfüggvények jobb átfedését, maximalizálva a delokalizáltságot, ami nagyobb energianyereséggel jár. Ezek a szerkezetek maximalizálják a koordinációs számot is.

A fémes kötés gyengébb, mint a kovalens vagy ionos kötés, energiája néhány *eV*. Erősebb kötés van az átmeneti fémek esetén, ahol az *s*- és *p*-elektronok delokalizált vezetési elektronokká válnak, a *d*-elektronok pedig kovalens kötésben vesznek részt.

1.4.1. A hidrogénkötés

A hidrogénatom kis mérete miatt még ionos kötésben is csak két atom tud szorosan elhelyezkedni a proton körül. A nagy ionizációs energia miatt a hidrogén különleges kötést képes létrehozni két, nagy elektronegativitású atommal (*pl. F, N, O*), az ún. *hidrogénkötést*. Ekkor a proton a két atom közti két egyensúlyi helyzet közt oszcillál.

A vízben két oxigénatom közti távolság 2.9 Å, az egyensúlyi helyzetek kb. 1 Å-re vannak a két atomtól. A hidrogén és a közelebbi oxigén közti kötés kovalensnek tekinthető, de erősen poláros, ezért a távolabbi atommal is kapcsolatot tud létesíteni, ahol a kötéshossz kb. 1.8-2 Å. Ezen az oldalon a kötés gyengébb, erre utal a hidrogénkötés O - HL H jelölése. A kötés erőssége néhány tized eV.

A hidrogénkötés fontos szerepet játszik a fehérjék stabilitásában, az α -hélix C=O és N-H csoportjai közt kialakuló hidrogénkötések nagyban hozzájárulnak a hélix szerkezetének fenntartásában. A polipeptid láncban minden C=O csoport a tőle 4 aminosavval korábbi N-H csoporttal létesít hidrogénkötést (*1.11. ábra*), így a kis kötési energia ellenére a H-kötések nagy száma számottevő mechanikai stabilitást eredményez.



1.11. ábra – H-kötések az α-hélix polipeptid láncában (Wikipedia)

1.5. Ellenőrző kérdések

- 1. Melyek az elsődleges kötések? Jellemezze őket!
- 2. Milyen kölcsönhatás a domináns az ionos kötésben?
- 3. Mi a különbség a másodlagos (van der Waals) kötések fajtái közt?
- 4. Definiálja a Madelung-energiát és -állandót!
- 5. Jellemezze a NaCl- és CsCl-szerkezeteket!
- 6. Milyen atomi tulajdonságok befolyásolják az elektronegativitást?
- 7. Magyarázza meg az elektronegativitás periodicitását okozó fizikai paraméterek hatását!
- 8. Ismertesse a hibridizáció jelenségét!
- 9. Milyen elemek alkotnak várhatóan fémes kötést?
- 10. Mi a különbség a fémek és az átmeneti fémek közt?

1.6. Mintafeladatok

1. Egy *a* rácsállandóval jellemzett végtelen lineáris láncban felváltva követik egymást +*q* és –*q* töltések. A kis hatótávolságú taszító potenciált elhanyagolva határozzuk meg a Madelung-állandót a közvetlen szomszédok távolságára vonatkoztatva!

Megoldás:

A Madelung-energia:

$$E_M = -\alpha \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q^2}{R},$$

ahol *R* a közvetlen szomszédok távolsága, ami esetünkben a/2. Egy -q töltésű iont választva referenciának, ettől jobbra és balra is van egy +q töltésű ion *R* távolságra, ugyanígy egy-egy -q töltésű ion 2R távolságra, stb. Az elektrosztatikus kölcsönhatásból származó energia így:

$$E_{M} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{q^{2}}{R} 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - L \right] = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{q^{2}}{a} 4 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - L \right].$$

Figyelembe véve, hogy

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n}, \quad x \in (-1,1],$$

az x=1 helyettesítéssel a fenti kifejezés a következő alakba írható:

$$E_{M} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{q^{2}}{a} 4\ln 2 = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{q^{2}}{R} 2\ln 2, \text{ amiből}$$
$$\alpha = 2\ln 2$$

2. Egy ionos párkölcsönhatást leíró potenciál:

$$U_{ij}=\frac{A}{r^9}-\frac{B}{r},$$

a disszociációs energia E_d , az egyensúlyi távolság r_0 . Számoljuk ki az A és B paramétereket!

Megoldás:

Az egyensúlyi helyzet a potenciál minimumánál van, ami egyben a disszociációs energia is:

$$\frac{dU}{dr} = r^{-2} \left(-9Ar^{-8} + B \right) = 0 \implies B = 9Ar^{-8},$$
$$E_d = \frac{A}{r_0^9} - \frac{9A}{r_0^9} = -8\frac{A}{r_0^9},$$

tehát

$$A = \frac{E_d r_0^9}{8}, \quad B = \frac{9E_d}{8} r_0.$$

1.7. Gyakorló feladatok

- 1. Számoljuk ki a Madelung-állandót abban az esetben, amikor a mintapéldában +2q és -2q töltésekből áll a lánc.
- 2. A Lennard-Jones-potenciált alapul véve számítsuk ki a Ne-kristály lapcentrált köbös és tércentrált köbös kristálybeli kohéziós energiáinak hányadosát. A megfelelő rácsösszegek:

$$C_{12}(FCC) = \sum_{j} p_{j}^{-12} = 12.13188; \quad C_{6}(FCC) = \sum_{j} p_{j}^{-6} = 14.45392$$
$$C_{12}(BCC) = \sum_{j} p_{j}^{-12} = 9.11418; \quad C_{6}(BCC) = \sum_{j} p_{j}^{-6} = 12.2533$$

- 3. Határozzuk meg a cinkblende szerkezetre vonatkozó maximális ionsugár-arányt. Feltehetjük, hogy az anion sugara nagyobb, mint a kationé.
- 4. Hogyan változik az ionok közti egyensúlyi távolság, ha a taszító potenciál változatlan, de az iontöltések megkétszereződnek?
- 5. Az Evjen-módszer segítségével határozzuk meg a gyémánt-szerkezet Madelungállandóját a második legközelebbi szomszédokat figyelembe véve.
- 6. Mennyi energia szabadul fel, amikor egy Na és Cl atom NaCl molekulává kapcsolódik össze? A Na ionizációs energiája 5.14 eV, a klór elektron affinitása 3.62 eV, a NaCl-ban a kötéshossz 236 pm. A Pauli-féle taszító potenciáltól tekintsünk el.

2. Rácsszerkezet

Célkitűzés: Feladatunk annak meghatározása, hogy a szilárd testek milyen formában jelenhetnek meg a természetben. Az ideális (végtelen kiterjedésű) kristályokra jellemző transzlációs invarianciát feltételezve meghatározzuk az alapvető szimmetria-tulajdonságokat, ill. az ezekből következő, a valóságban ténylegesen realizálódó szerkezeteket.

Szükséges előismeretek: A fejezet megértéséhez középszintű térgeometriai, ill. vektoralgebrai ismeretekre van szükség.

A rácsszerkezet alapjainak elsajátítása után az olvasó

- tudja a rácsszerkezet leírására használt alapvető fogalmakat, szimmetriaelemeket és műveleteket. Geometriai jellemzőik alapján csoportosítja az alapvető kristályszerkezeteket
- felismeri egy kristályszerkezet geometriáját és szimmetriáit, ezek alapján meghatározza az anyag egyes fizikai tulajdonságait
- érdeklődik a komplexebb vegyületek szerkezete iránt
- rácsszerkezetek adatait tartalmazó adatbázisok alapján képes eredményei ellenőrzésére és kritikus szemléletére, a hibák javítására

Az előző fejezetben megismerkedtünk az atomokat, molekulákat összetartó erőkkel, milyen fizikai törvények, jelenségek miatt alakulhatnak ki pl. a többatomos molekulák. A következőkben azt vizsgáljuk, hogy ezen erők hatására milyen *hosszú távú rendezettséggel* rendelkező struktúrák alakulhatnak ki a természetben. Itt szigorúan a matematikailag végtelen kiterjedésű, periodikus szerkezeteket *(egykristály)* tárgyaljuk, a valódi kristályokban fellépő hibák, szerkezeti anomáliák a *4. fejezetben* kerülnek előtérbe. Jelen fejezetben az atomok geometriai elrendeződéseinek alapvető típusaival ismerkedünk meg, valamint megtanulunk "tájékozódni" a végtelen rácsban.

2.1. Kristályrács és –szerkezet

Az ideális kristály azonos szerkezeti elemek térbeli ismétlődése. Ezek legegyszerűbb esetben (elemi kristályok esetén) önálló atomok/ionok, de pl. a röntgen-diffrakciós fehérjeszerkezet-meghatározáshoz növesztett kristályok esetén maguk a több ezer atomból álló fehérjemolekulák rendeződnek periodikus struktúrába, ekkor a kristályrács egy-egy rácspontjában egy egész fehérje foglal helyet. Rögtön az elején felhívjuk a figyelmet arra, hogy a *kristályrács* nem azonos a *kristályszerkezettel*! A *kristályrács* bizonyos szimmetria-műveletekkel önmagába vihető, térben periodikusan elhelyezkedő rácspontokból álló matematikai absztrakció, míg maga a *kristályszerkezet* ezekbe a rácspontokba helyezett atomokból, molekulákból, stb. álló, ún. *bázis*, tehát:

kristályszerkezet = kristályrács + bázis

Ideális kristályok esetén a térbeli kristályrácsot három *bázisvektor* alapján definiálhatjuk. A lehetséges rácsokra vonatkozó alapvető feltétel, hogy a rács bármely $\mathbf{\dot{r}}$, ill. bármely másik

$$\mathbf{\hat{r}}' = \mathbf{\hat{r}} + p\mathbf{\hat{a}}_1 + q\mathbf{\hat{a}}_2 + r\mathbf{\hat{a}}_3; \quad p, q, r \in \mathbf{\check{r}}$$
(2.1)

helyvektorú pontjából a rács minden szempontból azonosnak látszik, a rács bármely (1) alakú transzlációja során az önmagába megy át. Az \mathbf{a}_i vektorok a bázisvektorok, melyek megválasztása egyáltalán nem egyértelmű (2. *ábra*). A bázisvektorok által kifeszített térrész a kristályrács elemi cellája, melynek tiszta (2.1) alakú transzlációjával előállítható az egész kristály. A minimális hosszúságú bázisvektorokat *primitív rácsvektoroknak* (pl. a 2.1. *ábrán* a bal alsó vektorpár), az általuk kifeszített minimális térfogatú térrészt *primitív elemi cellának* nevezzük. A primitív elemi cella fontos tulajdonságai, hogy

- cellánként egy atomot (bázist) tartalmaz,
- minimális területtel/térfogattal rendelkezik ($V = |\mathbf{\hat{a}}_1 \cdot (\mathbf{\hat{a}}_2 \times \mathbf{\hat{a}}_3)|$)

Egy primitív rácsvektorokból álló vektor-hármasból bármikor alkothatunk egy lineárisan független új hármast, melyek együtthatói egészek, de ez nem feltétlenül lesz primitív. A nem primitív rácsvektorok egész együtthatós lineáris kombinációjával nem érhető el a rács minden pontja. A gyakorlatban a számolások megkönnyítése érdekében, valamint szimmetria-okok miatt eltérhetünk a primitív elemi cella használatától.



2.1. ábra – Különböző bázisvektor-párok választása 2D-ben. Az alsó sorban az első vektorpár egy primitív elemi cellát definiál

A fentebb említett transzlációs szimmetria kizárólagos használata végtelen sok lehetőséget biztosít a rács felépítésére vonatkozóan, hiszen bármilyen hosszúságú és egymással tetszőleges szöget bezáró vektorokat választhatnánk. Ebben az esetben viszont a rács csak inverziós szimmetriával rendelkezhet. Léteznek azonban olyan speciális rácsok, melyek a 2.1. ábrán látható, ún. ferdeszögű ráccsal ellentétben nem csak inverziós, hanem magasabb rendű szimmetriával rendelkeznek, a következőkben ezeket tekintjük át.

2.2. Szimmetriaelemek és -műveletek

Egy végtelen kiterjedésű kristályt szimmetrikusnak nevezünk, ha létezik olyan művelet, amellyel a kristályt önmagával fedésbe hozhatjuk. Ilyen *szimmetriaműveletek* lehetnek pl. a *forgatás, tükrözés, eltolás,* a megfelelő *szimmetriaelemek* pedig azok a *tengelyek, síkok* vagy *inverziócentrumok,* amelyekre vonatkozólag a műveleteket végrehajtjuk.

a) Inverzió

Az inverzió pontra *(inverziós centrum, a szimmetriaelem)* való tükrözés. Ez minden, az inverziós centrumra vonatkoztatott $\mathbf{\dot{r}}$ helyvektort átvisz $-\mathbf{\dot{r}}$ -be.

b) Forgatás

Megmutatható, hogy a transzlációs invarianciát figyelembe véve a rács csak olyan, egy pontja körüli $2\pi/n$ szögű elforgatásokra lehet invariáns, melyekre *n* csak az (1,2,3,4,6) értékek valamelyikét veheti fel. Ez kapcsolatban van azzal a ténnyel, hogy a sík csak szabályos három-, négy- és hatszögekkel fedhető le hézagmentesen. Az n=1 eset az identitás-operátor, ezt külön nem szoktuk a forgatásokhoz sorolni. Azt a szimmetriatengelyt, mely körül a $2\pi/n$ szögű elforgatás történik *n-fogású* vagy *n-ed rendű* tengelynek nevezzük és C_n -nel jelöljük. A 2.2. *ábrán* egy szabályos hatszög szimmetriatengelyeit láthatjuk. Ha a legmagasabb szimmetriával jellemzett forgástengely egyedüli, akkor principális vagy *főtengelynek* nevezzük.



2.2. ábra – A hatszög 2-, 3- és 6-fogású szimmetriatengelyei

c) Tükrözés

A tükrözések szimmetriaeleme két dimenzióban a tükörtengely, három dimenzióban a tükörsík. Ha a főtengelyt tartalmazza a tükörsík, akkor függőleges, ha a főtengely merőleges a síkra, akkor vízszintes tükörsíkról beszélünk, ezek jelölése rendre σ_v és σ_h . A σ_d -vel jelölt, ún. dihedrális sík a főtengelyre merőleges két C_2 tengely szögfelezője (2.3. ábra)



2.3. ábra - Függőleges (a), vízszintes (b) és dihedrális (c) tükörsíkok

d) Csavartengely és csúszótengely/csúszósík (screw axis és glide line/plane)

Térben további két speciális szimmetriaművelet létezik, melyek egy forgatás és eltolás, ill. tükrözés és eltolás kombinációjával adódnak. Egy *n-ed rendű csavartengely (screw axis)*

egy tengely körüli *n*-ed rendű forgatás és a tengellyel párhuzamos eltolás egymásutánja (2.4. *ábra*).

Mivel a $2\pi/n$ szögű forgatást és az eltolást *n*-szer végrehajtva a rács az eredeti állapotába kell, hogy kerüljön, a transzláció mértékére a következő feltétel érvényes:

$$n\mathbf{t} = p\mathbf{T}, \quad p \in \mathbf{J},$$

ahol **T** a kristálysíkok távolsága, **t** pedig az egyes $2\pi/n$ szögű elforgatásokat követő eltolás nagysága. A csavartengely jelölése n_p , ami azt jelenti, hogy egy *n*-ed rendű forgatást és eltolást *n*-szer végrehajtva a rács a csavartengellyel párhuzamosan *p* rácsállandóval tolódik el. Az n_p forgatva tolások közül csak a p = 0, 1, K, n-1-ek függetlenek.



2.4. ábra – A csavartengely demonstrációja egy 42 tengelyre. Az egymástól $\mathbf{\hat{T}}$ távolságra levő síkokkal rendelkező kristályt egy 2 $\pi/4$ szögű elforgatás és egy $\mathbf{\hat{t}}$ eltolás szorzatának 4 egymásutánja önmagába viszi úgy, hogy az eredeti síkokat a $\mathbf{\hat{T}}$ távolság kétszeresével tolja el.

Tekintsünk egy primitív négyszöges (2.5*a*) *ábra*) rácsot egy kétatomos bázissal. A rácsra jellemző vízszintes tengelyű tükörszimmetria automatikusan előállítja a *b*) *ábrán* látható mintázatot. Az egyéb tükörsíkok hatását az egyértelműség kedvéért nem ábrázoltuk.





Ha most egy *nem primitív*(!), centrált négyszöges rácsot nézünk, akkor a 2.6. *ábrán* látható helyzet alakul ki. A centrált rács miatt az A bázis az A'-vel jelzett molekulát generálja, ami az eredeti A molekula rácsszimmetria-generálta tükörképének (B) eltolásával és egy köztes

síkra (pontozott vonal) való tükrözésével szintén előállítható. A pontozott vonallal jelölt tükörsíkot *csúszósíknak* nevezzük, maga a szimmetriaművelet neve pedig *csúsztatva tükrözés*.



2.6. ábra – A csúszósík ábrázolása. A rácsszimmetria miatt kialakuló A' molekula az A-nak rácsgenerelta tükörképe egy köztes csúszósíkra való tükrözésével és egy további eltolással állítható elő

Egy molekula vagy végtelen rács szimmetriaműveletei csoportot alkotnak, tehát két szimmetriaművelet szorzata (egymás utáni alkalmazása) szintén egy megengedett művelet, azaz a rácsot önmagába viszi. Minden művelet legalább egy pontot helyben hagy, a fentiek miatt ezen a ponton kell átmennie minden szimmetriatengelynek és –síknak; praktikus okokból célszerű ezt a pontot az origónak választani. A rács egy pontját helyben hagyó, de a rácsot egyébként önmagába vivő szimmetriaműveletek csoportját a rács *pontcsoportjának* nevezzük. A felsorolt szimmetriákat figyelembe véve térben összesen 32 pontcsoport létezik.

Egy adott rács pontcsoportja csak magának a rácsnak a szimmetriáját veszi figyelembe. Ha a rácspontokba többatomos bázist helyezünk, akkor az így kialakuló ún. *tércsoportok* száma már 230-ra nő. A bázis atomjainak mágneses dipólmomentumára vonatkozó megszorításokat, szimmetriákat figyelembe véve összesen 1651 ún. *mágneses v. színes (fekete-fehér) tércsoport* létezik, melyek figyelembe veszik egy mágneses spin átfordulását is.

Mint említettük, a rácspontokban a valóságban a legtöbb esetben nem egyetlen atom, hanem atomcsoportok vagy – akár több ezer atomból álló – molekulák helyezkedhetnek el, a rácspont egy "elkent" elektronfelhő valamely pontjára esik. A primitív cella csak a rács szimmetriáját veszi figyelembe, a bázisét nem. Ha azt szeretnénk, hogy a bázis minden egyes atomja és elektronja ugyanabban a cellában legyen, akkor az ún. *Wigner – Seitz-cella* használata szükséges. Egy rácspont köré rajzolt WS-cella a tér azon pontjait tartalmazza, melyek közelebb vannak a kiszemelt rácsponthoz, mint bármely másikhoz. Ebből adódik a szerkesztés menete is: megrajzoljuk a kiszemelt rácspontot és első, második, stb. szomszédait összekötő egyenesek felező merőlegeseit (az ábrán szaggatott vonalak). A felező merőlegesek (térben síkok) által bezárt térrész a WS-cella (2.7. *ábra*).



2.7. ábra – A Wigner – Seitz-cella szerkesztése. Szaggatott vonalakkal az egyes atomokat összekötő szakaszok felező merőlegeseit jelöltük

A primitív rácsvektorok relatív irányítása nem mindig tükrözi a rács szimmetriáját. Ilyen esetben előnyösebb hosszabb, de a szimmetriát tükröző vektorokat választani. A 2.8. *ábrán* választott \mathbf{a}_1 és \mathbf{b} rácsvektorok által kifeszített téglalap már jól mutatja a rács tükörszimmetriáját. Ezt a négyszöges, nem primitív elemi cellát *hagyományos elemi cellának*, vagy a rács *Bravais-cellájának* nevezzük.



2.8. ábra – A középpontos négyszöges rács elemi és hagyományos Bravais-cellája

2.3. Bravais-rácsok két- és három dimenzióban

Tekintsünk egy kétdimenziós Bravais-rácsot. Ha létezik egy, a rács síkjára merőleges szimmetriatengely, akkor a transzlációs szimmetria miatt végtelen, ezzel párhuzamos tengely létezik. Azonban a rács transzlációs invarianciája miatt nem létezhet tetszőleges $2\pi/n$ szögű forgástengely. Az alábbiakban megkeressük azokat a lehetséges forgatásokat, melyek az eltolással együtt is önmagába viszik a rácsot.

Vegyünk egy forgástengelyt a primitív elemi cellában. A koordináta-rendszer megfelelő választásával elérhetjük, hogy a rövidebb primitív rácsvektor ($\frac{1}{a}$) az x irányba mutasson (2.9. *ábra*).



2.9. ábra – Egy primitív rácsvektor elforgatása

Ekkor a $C(\varphi)$ és $C(-\varphi) = C^{-1}(\varphi)$ forgatásokat elvégezve a következő vektorokat kapjuk:

$$\mathbf{\ddot{a}}' = C(\varphi)\mathbf{\ddot{a}} = a(\cos\varphi, \sin\varphi, 0)$$
$$\mathbf{\ddot{a}}'' = C^{-1}(\varphi)\mathbf{\ddot{a}} = a(\cos\varphi, -\sin\varphi, 0)$$

Ha a *C* forgatás a rács egy szimmetriája, akkor mindkét így kapott vektor egy-egy rácspontba mutat. A transzlációs szimmetria miatt $\mathbf{\dot{a}}' + \mathbf{\dot{a}}''$ is egy rácspontba mutat és egyirányú $\mathbf{\dot{a}}$ -val. Mivel $\mathbf{\dot{a}}$ a legrövidebb rácsvektor volt, ezért ez a vektor $\mathbf{\dot{a}}$ egész számú többszöröse: $2\cos\varphi = n$, tehát azok a forgatások, melyek a transzlációs invarianciát nem sértik, csak

$$\varphi = 0, \pm \frac{\pi}{3}, \pm \frac{\pi}{2}, \pm \frac{2\pi}{3}, \pi$$

szögűek lehetnek. A lehetséges transzlációs és rotációs szimmetriákat figyelembe véve a lehetséges kétdimenziós Bravais-rácsok primitív elemi celláit a 2.10. ábrán tüntettük fel, a rácsvektorokra és az általuk bezárt szögekre vonatkozó megszorításokkal együtt. A középpontos négyszöges rácsnál a hagyományos és a primitív elemi cellát is ábrázoltuk.



2.10. ábra – A lehetséges kétdimenziós Bravais-rácsok

Mivel minden Bravais-rács rendelkezik inverziós szimmetriával, a krisztallográfiai pontcsoportoknál a térben létező 230 pontcsoport közül csak azok jöhetnek szóba, amelyek szintén tartalmazzák az inverziót, mint szimmetria-műveletet. További megszorításokat kapunk

a lehetséges forgástengelyek és tükörsíkok kapcsolatát figyelembe véve. A rács transzlációs és rotációs szimmetriái végül 32 lehetséges pontcsoportra szűkítik a kört, melyek térben 7 kristályrendszert és összesen 14 Bravais-rácsot eredményeznek, melyek a 2.11. ábrán láthatóak.

A 2.11. ábrán látható hét kristályrendszer tulajdonságait az alábbiakban foglaljuk össze. Zárójelben közöljük az angol elnevezést, a jelölést és a pontcsoportot; P primitív, I tércentrált, F lapcentrált és C ún. alaplapon centrált rácsokat jelentenek.



2.11. ábra – A 14 térbeli Bravais-rács (http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/archivos_03/bravais-en.jpg)

- *Háromhajlású (triclinic, aP, C_i):* a három bázisvektor iránya és nagysága tetszőleges, ebből csak a primitív létezik.
- Egyhajlású (monoclinic, mP és mC, C_{2h}): a három bázisvektor hossza tetszőleges, de egyikük (az ábrán a b) merőleges a másik kettő által kifeszített síkra. Az alaplapon centrált rács a négyszöges oldalai közepén is tartalmaz rácspontot.
- *Rombos (orthorombic, oP, oC, oI, és oF, D*_{2h}): a primitív elemi cella téglatest, különböző hosszúságú, de egymásra páronként merőleges bázisvektorokkal. Primitív, tércentrált, lapcentrált és alaplapon centrált Bravais-rácsok léteznek.
- *Négyzetes (tetragonal, tP és tI, D*_{4h}): az elemi cella egy négyzet alapú hasáb, csak primitív és tércentrált rácsok léteznek.
- Hatszöges (hexagonal, hP, D_{6h}): két primitív rácsvektor egyenlő és egymással 120°os szöget zárnak be. A harmadik bázisvektor tetszőleges hosszúságú lehet, de merőleges a másik kettő által kifeszített síkra. A későbbiekben további, ún. szoros pakolású hatszöges rácsokkal is megismerkedünk.
- *Romboéderes (rhombohedral (trigonal), hR, D_{3d}):* a hatszöges rács centrált változata, de annál alacsonyabb szimmetriával.
- *Köbös (cubic, cP, cI és cF, O_h):* az elemi cella kocka, primitív, tércentrált és lapcentrált változatok léteznek.

Az alábbiakban részletesen foglalkozunk a köbös és hatszöges rendszerekkel, ill. az ún. gyémántráccsal.

2.4. Egyszerű kristályrendszerek

2.4.1. A köbös rendszer

A számolások szempontjából egyszerű példa a köbös rendszer, melynek két különböző képviselőjével már a kötések tárgyalásánál találkoztunk, név szerint a NaCl- és CsCl szerkezetekkel.

A Bravais-cella ebben az esetben egy kocka, három képviselője van a kristályrendszernek: az egyszerű köbös (*simple cubic, SC*), a tércentrált- (*body-centered cubic, BCC*) és a lapcentrált köbös rács (*face-centered cubic, FCC*). Egyszerű köbös rácsban eddig csak az α -Po az egyetlen ismert elem. A Bravais-rács primitív, egyetlen atomot tartalmaz (1/8 *atomot a kocka 8 csúcsában*), a térkitöltési tényező 0.52. Az atomok koordinációs száma 6.

A BCC rács Bravais-cellája nem primitív, 2 atomot tartalmaz, a koordinációs szám 8, a térkitöltési tényező 0.68. Az alrendszer néhány elemi képviselője: Li, Na, K, Rb, Ba, V, Cr és Fe. A primitív rácsvektorok a 2.12. ábrán láthatók.

Az FCC rács kitüntetett szerepet játszik a köbös rendszerben, az atomok koordinációs száma 6, egy hagyományos elemi cella 4 atomot tartalmaz.



2.12. ábra – A tércentrált köbös rács primitív elemi cellájának bázisvektorai

Az FCC szerkezetben kristályosodó elemek néhány képviselője: Ag, Pt, Ni, Ca, Kr,... A primitív egységcella a 2.13. ábrán látható.



2.13. ábra – Az FCC rács primitív elemi cellája.

2.4.2. A hatszöges rendszer

A rács primitív cellája a 2.14. *ábrán* látható pirossal, $|\mathbf{\ddot{a}}| = |\mathbf{\ddot{b}}|$, az általuk bezárt szög 120°

és **c** merőleges az **a** és **b** vektorok által meghatározott síkra. A primitív hatszöges rács térkitöltési tényezője (*APF*) mintegy 20%-kal kisebb, mint az FCC rácsé, ez az oka annak, hogy természetes körülmények között egyetlen atom sem kristályosodik ebben a szerkezetben.



2.14. ábra – A hatszöges rács primitív elemi cellája a bázisvektorokkal

A primitív rácsnál érdekesebb az ún. szoros pakolású hatszöges rács (*Hexagonal Close-Packed, HCP*), mely egyike az atomok közti legszorosabb illeszkedést biztosító elrendezésnek (2.15. ábra). A rács hatszöges elrendezésű síkok egymásra pakolásával állítható elő. A második

réteget ("B") úgy helyezzük el, hogy az atomok az első ("A") sík "lyukaiba" illeszkedjenek. A harmadik ("C") sík elhelyezésére így két lehetőségünk van; pl. a harmadik sík atomjai kerülhetnek közvetlenül az első sík atomjai fölé, azaz a harmadik sík megegyezik az elsővel, a síkok sorrendje így (ABABAB...). Másik lehetőség, hogy a harmadik sík atomjai a "B" sík által szabadon hagyott lyukak fölé kerülnek, ekkor az ABCABC... sorrendet kapjuk. Az előző a 2.16. ábrán látható HCP, a második lehetőség a már megismert köbös FCC rácsot adja. Az FCC rács testátlójára merőleges síkok hatszöges szerkezetét láthatjuk a 2.17. ábrán.



2.15. ábra – Hatszöges síkok egymásra rétegzésével kialakuló HCP és FCC rácsok (Hofmann)

Több, mint 30 elem kristályosodik a szoros pakolású hatszöges rács valamelyik változatában, mint pl. a Be, Cd, Co, He, Ti, Zn, stb.



2.16. ábra – A HCP szerkezet (Sólyom)

A hatszöges síkok különböző periodikus ismétléseivel egyéb érdekesebb és bonyolultabb szerkezetek is kaphatók, melyekkel a jegyzet terjedelme miatt nem foglalkozhatunk.



2.17. ábra – Hatszöges síkok az FCC rácsban (Sólyom)

2.4.3. A gyémánt- és cinkblende szerkezet

Az FCC rácson alapuló, kétatomos bázist tartalmazó szerkezetek közül e jegyzetben csak kettőt említünk részletesen. Mind a gyémántrács, mind a cinkblende-szerkezet két FCC rács részleges egymásba tolásával alakul ki. A gyémánt szerkezet esetén mindkét FCC rács azonos, míg a cinkblende szerkezet esetén a két rács különböző atomokat tartalmaz, így alakul ki a kétatomos bázis. Tipikus példák a negyedik főcsoportban levő elemek, pl. gyémánt, Si, Ge, melyeknél a kovalens kötéseket a tetraéderes szimmetriájú sp³ hibrid pályák létesítik.

A szerkezet úgy képzelhető el, hogy két, egymást fedő FCC rács közül az egyiket a testátló mentén annak negyedével eltoljuk (2.18. ábra). A koordinációs szám 4, a Bravais-cella 8 atomot tartalmaz.



2.18. ábra – A gyémánt szerkezet a tetraéderes kötésekkel

A cinkblende szerkezet annyiban tér csak el a gyémánttól, hogy a bázis atomjai különbözőek, azaz a két FCC rácsot más-más atomok alkotják (2.19. ábra). Cinkblende szerkezetben kristályosodik több, a mikroelektronikában alkalmazott félvezető, mint pl. a GaAs, GaP, InP, InAs, ZnS, stb.



2.19. ábra – A cinkblende (ZnS) szerkezet

2.5. Irányok és síkok a rácsban

A végtelen rácsban való tájékozódás érdekében az irányokat és az egyes kristálysíkokat jelölnünk kell. Az irányokat szögletes zárójelbe tett számhármas jelöli, mely megegyezik az adott iránnyal párhuzamos rácsvektor tengelyekre vonatkozó komponenseinek arányával. A negatív számokat felülvonással jelöljük és mindig a legkisebb *egész* arányú számokat használjuk! A 2.20*a*) *ábrán* a kocka testátlója irányába mutató irányt jelöltük. A *b*) *ábra* az (1/2, 1/2, 1) vektorral párhuzamos irány képzését mutatja be, melynek a fentiek szerinti jelölése [112].



2.20. ábra - a) A kocka testátlójának, ill. b) az (1/2,1/2,1) vektornak megfelelő [112] irányok a rácsban

A kristálysíkok jelölésére az ún. *Miller-indexeket (William Hallowes Miller, 1801-1880)* használjuk. Ezek a kerek zárójelbe tett számhármasok a következőképpen határozhatók meg:

- Határozzuk meg rácsállandó-egységekben a sík tengelymetszeteit.
- Vegyük az így kapott számok reciprokát, majd azokat a legkisebb egész számokat, melyek aránya megegyezik a reciprokok arányával. Az így kapott (*hkl*) számhármas az adott sík Miller-indexe.

Pl. ha a sík tengelymetszetei: 4, 1, 2, akkor a megfelelő reciprok értékek 1/4, 1, 1/2, az ugyanilyen arányú legkisebb egész számok pedig (142). A végtelenbeli metszéspont indexe 0,
ez egy, az adott tengellyel párhuzamos síkot jelöl. A 2.21. ábrán néhány síkot és azok Millerindexeit tüntettük fel.



2.21. ábra – Síkok Miller-indexei a köbös rácsban

2.6. Ellenőrző kérdések

- 1. Ismertesse a rácsszerkezet leírására használt alapvető fogalmakat!
- 2. Példákon keresztül mutassa be az alapvető szimmetriaelemeket és -operátorokat!
- 3. Rajzolja le a kétdimenziós Bravais-rácsokat és jellemezze őket!
- 4. Mi a Wigner Seitz-cella és hogyan szerkeszthetjük meg?
- 5. Sorolja fel a 7 kristályosztályt és jellemezze őket!
- 6. Hogyan befolyásolja az ionsugarak aránya a kialakuló szerkezetet?
- 7. Hogy definiáljuk az irányokat a kristályban?
- 8. Hogyan adható meg egy rácssík a Miller-indexekkel?
- 9. Ismertesse a gyémánt- és a cinkblende szerkezeteket!
- 10. Mi a különbség a kovalens és a fémes kötésű kristályok térkitöltése közt?

2.7. Mintafeladatok

1. Határozzuk meg a térkitöltési tényezőt (APF) a lapcentrált köbös rácsban, az atomokat egymást érintő, azonos sugarú merev gömböknek tekintve (*ld. hard sphere model*)!

Megoldás:

Egy *a* rácsállandójú lapcentrált köbös rácsban az atomok úgy érinthetik egymást, ha az őket képviselő gömbök sugarának négyszerese megegyezik a kocka lapátlójával:

$$r = a \frac{\sqrt{2}}{4}.$$

Az FCC rács elemi cellánként 4 atomot tartalmaz, ebből máris felírhatjuk a térkitöltési tényezőt, amely az atomok által elfoglalt térfogat és az elemi cella térfogatának hányadosa:

$$APF_{FCC} = \frac{V_{atom}}{V_{cella}} = \frac{4 \cdot \frac{4\pi}{3} r^3}{a^3} = 4^2 \cdot \frac{\pi}{3} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{4^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74.$$

A kapott érték egyébként a lehetséges maximum, ami egymást érintő gömbökkel elérhető, ezért is hívják az FCC rácsot szoros pakolású köbös rácsnak.

2. Az FCC szerkezetben kristályosodó arany sűrűsége $\rho = 19300 kg \cdot m^{-3}$, az atomi tömeg 197 g/mol. Határozzuk meg a szoros pakolású síkok közti távolságot!

Megoldás:

Köbös rácsban a szomszédos (h k l) síkok távolsága:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

ahol *a* a rácsállandó, tehát először ezt kell meghatároznunk. A sűrűséget felírhatjuk a következő képpen:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4\frac{M}{N_A}}{a^3},$$

ahol figyelembe vettük, hogy az FCC rács elemi cellánként 4 atomot tartalmaz. Ebből a rácsállandót kifejezve, majd felhasználva, hogy az FCC rács szoros pakolású síkjai az (1 1 1) Miller-indexekkel jelöltek, a síkok távolságára 0.235 nm adódik.

2.8. Gyakorló feladatok

- 1. Határozzuk meg a térkitöltési tényezőt HCP (Hexagonal Close Packed) rácsban!
- 2. Bizonyítsuk be, hogy köbös rácsban a (h k l) sík merőleges a [h k l] irányra!
- 3. Határozzuk meg köbös rácsban az (1 1 1) és az (1 1 0) síkok által bezárt szöget!
- 4. A hard sphere modell alapján határozzuk meg az ideális c/a arányt a HCP szerkezetben!
- 5. A gyémántban a kovalens kötés hossza 154 pm. Mennyi a gyémánt sűrűsége?

3. Szerkezetvizsgálat

Célkitűzés: Az alapvető kristályszerkezetek ismeretében rátérhetünk ezek kísérleti meghatározásának egyik alapvető, a diffrakción alapuló módszerére. Jelen fejezetben az elektromágneses sugárzás periodikus struktúrákon való szóródását, ill. ennek jelentőségét vizsgáljuk a kristályszerkezet-meghatározásban. Bár végig a röntgensugarakra koncentrálunk és velük példálózunk, eredményeink a kvantummechanikából jól ismert részecske-hullám kettősség miatt a neutron- és elektron-diffrakcióra is ugyanúgy érvényesek. A fejezet végén röviden megvizsgáljuk a különböző módszerek előnyeit és hátrányait.

Szükséges előismeretek: A röntgensugárzás keletkezése, ill. tulajdonságainak megértéséhez szükséges az atomok felépítésének ismerete, melyet részletesen a megfelelő atomfizika (héjfizika) kurzus tárgyal. A diffrakció részletes elméleti tárgyalását a hallgatók a fizikai optika tantárgykörén belül hallgatják. Ezeken kívül természetesen felhasználjuk az előző fejezetben megismert kristályszerkezetek legfontosabb jellemzőit is.

E fejezet elsajátításával az olvasó

- ismeri a diffrakció jelenségét és az ezen alapuló alapvető szerkezetmeghatározási módszereket, ezek előnyeit és hátrányait
- megfelelő adatok ismeretében alkalmazza a Bragg-feltételt egyszerű szerkezetek geometriájának meghatározására
- érdeklődik bonyolultabb felépítésű kompozit anyagok szerkezeti felépítése iránt
- javaslatot ad egy adott probléma megoldására felhasználható optimális szerkezetvizsgálati módszert illetően

A modern szilárdtestfizika egyik legrégebbi szerkezetvizsgálati módszerei közé tartoznak az elektromágneses sugárzás elhajlásán alapuló módszerek. *Johannes Kepler (1571-1630)* már 1611-ben felismerte, hogy a hópelyhek a vízmolekulák speciális hatszöges elrendeződésének köszönhetik alakjukat. A XVII-XIX. században többen vizsgálták az ásványok szimmetriáit, többek közt ekkor született meg *William Hallowes Miller* előző fejezetben megismert jelölésrendszere is, valamint a krisztallográfia egyéb alapvető eredményei.

A Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) által 1895-ben felfedezett "X-sugarak" természete eleinte vita tárgya volt a fizikusok közt, végül Max Theodore Felix von Laue (1879-1960) 1912-es kísérlete volt a végső érv amellett, hogy a röntgensugárzás az elektromágneses sugárzás egyik fajtája.

3.1. A röntgensugarak tulajdonságai

A $100 \ eV - 10 \ MeV$ -ig terjedő energiájú röntgensugarak csak energiában és hullámhosszban különböznek a rádió-, fény- és gamma sugaraktól, hullámtermészetet mutatnak

1 pm-től *10 nm*-ig terjedő hullámhosszal. A kvantumelmélet szerint az elektromágneses hullám részecskék, *fotonok* összességének is tekinthető, melyek energiája arányos a frekvenciával

$$E=hv$$
,

ahol $h = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$, a Planck-állandó. Az anyaghullámra vonatkozó de Broglie összefüggés kapcsolatot teremt a hullámhossz és az impulzus közt:

$$\lambda = \frac{h}{p}.$$

Az anyagban terjedő elektromágneses hullám sebessége csökkenhet, de a foton sohasem lehet nyugalomban, nyugalmi tömege nincs. A *100 kV*-nál kisebb feszültséggel gyorsított *elektronokra* a relativisztikus tömegnövekedés elhanyagolható, ennél nagyobb energiáknál a megfelelő

$$\left(\frac{E}{c}\right)^2 - p^2 = \left(m_e c\right)^2$$

relativisztikus formula alkalmazandó.

3.1.1. Röntgensugárzás előállítása

A röntgensugárzás részletes tárgyalásához az olvasót az atomfizika kurzus megfelelő fejezetéhez irányítjuk, most csak az alapvető tulajdonságokat tekintjük át. A megfelelően nagy (néhány 10 kV) feszültség hatására a katódból az anódba csapódó elektronok gyorsan veszítenek mozgási energiájukból. Az elektronáram veszít energiájából, tehát egy folytonos spektrumú sugárzást kapunk. Megjegyzendő, hogy a becsapódó elektron mozgási energiája kb. 1%-ban alakul röntgensugárzássá, a többi hőveszteség. Amikor egy elektron éppen teljesen elveszíti az összes energiáját, akkor maximális energiájú (minimális hullámhosszúságú) sugárzást kapunk. A gyorsítófeszültség függvényében a legrövidebb hullámhosszú határ (*SWL, Shortest Wavelength Limit*):



3.1. ábra – A röntgensugárzás tipikus spektruma

Amikor egy megfelelő kinetikus energiájú elektron az anód egy atomjának belső héjáról kilök egy elektront, az atom gerjesztett állapotba kerül, egy lyukat hagyva az elektronhéjban. A karakterisztikus röntgensugárzás akkor keletkezik, amikor egy magasabb energiájú héjon tartózkodó elektron betölti ezt a lyukat és az atom alapállapotba kerül. Ekkor a keletkező sugárzás energiája megegyezik a két elektronhéj közti energiakülönbséggel. Mivel ez az energia szoros kapcsolatban áll a céltárgy anyagával, ill. az egyes elektronhéjakkal, ezt *karakterisztikus* sugárzásnak nevezzük. Molibdén és réz targetek röntgen-emissziós spektrumát láthatjuk a *3.1. ábrán.*

A karakterisztikus röntgensugárzás hullámhosszát megadó ún. Moseley-törvény (*Henry Gwyn Jeffreys Moseley, 1887-1915*) a Z rendszámú céltárgyra vonatkozóan:

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - S_M)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right),\,$$

ahol *R* a Rydberg-állandó ($R = 1.0973 \times 10^7 m^{-1}$), *S_M* az árnyékolási tényező (ami a K α vonalra 0 és a K β vonalra 1). Az n_1 és n_2 értékek a belső és a külső héjakra vonatkoznak (K:1, L:2, M:3,...).

3.1.2. Röntgen-abszorpció

A mintára érkező sugárzás a magokat körülvevő elektronfelhőn szóródik, nem feltétlenül a beérkező sugárzás irányába. A karakterisztikus sugárzást keltő fotoelektromos abszorpciótól eltekintve is csökken az intenzitás, az anyagban terjedő sugárzás intenzitását a jól ismert

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

képlet segítségével kaphatjuk meg, ahol μ az anyag lineáris abszorpciós együtthatója, ami egyrészt függ a sugárzás hullámhosszától, másrészt az anyag állapotától, sűrűségétől is. Szokás bevezetni a csak az anyagra jellemző, ún. tömegabszorpciós együtthatót (μ/ρ) is.

A sugárzás elnyelődése növekvő energiával csökken, de az abszorpciós spektrum bizonyos hullámhosszaknál éles töréseket mutat. Ezek az ún. *abszorpciós élek* megfelelnek az egyes héjak közti átmeneteknek (*3.2. ábra*).



3.2. ábra – A röntgensugárzás abszorpciója

3.2. A reciprokrács

A szilárdtestfizika egyik alapvető koncepciója a *reciprokrács*, melynek szerepe a jelenségek leírásában a későbbi fejezetekben is rendkívüli fontos lesz.

Tekintsünk egy f(x) = f(x+a) periodikus függvényt. Ez Fourier-sorba fejthető, ami felírható komplex alakban:

$$f(x) = \sum_{k} f_{k} \exp\left[2\pi i \frac{k}{a} x\right].$$

Láttuk, hogy az ideális kristályszerkezet invariáns a Bravais-rács vektorainak lineáris kombinációjából adódó minden olyan \mathbf{T} eltolásra, melyre

$$\mathbf{\hat{T}} = n_1 \mathbf{\hat{a}}_1 + n_2 \mathbf{\hat{a}}_2 + n_3 \mathbf{\hat{a}}_3, n_i \in \mathbf{\check{}} ,$$

tehát a kristály lokális fizikai tulajdonságai (pl. elektronsűrűség) is periodikus függvényekkel írhatóak le. A fenti kifejtésben szereplő $2\pi k / a$ pontok az 1D kristály *reciprokrácsa*, amit szokás még *k-térnek* is nevezni. Ez az a tér, ahol egy térbeli függvény Fourier-transzformáltját reprezentáljuk.

Három dimenzióban a Fourier-kifejtésben szereplő pontok egy-egy vektort határoznak meg, melyek halmaza a reciprokrács. Ezek a hullámvektorok olyan síkhullámokat adnak, melyeknek periodicitása megegyezik a Bravais-rácséval. Tekintsünk egy tetszőleges $\mathbf{\hat{R}}$ rácsvektort, ekkor

$$e^{i\mathbf{\vec{k}}(\mathbf{\vec{r}}+\mathbf{\vec{R}})} = e^{i\mathbf{\vec{k}r}}, \text{ azaz}$$
$$e^{i\mathbf{\vec{k}R}} = 1.$$

A reciprokrács azoknak a k vektoroknak a halmaza, amelyekkel az adott Bravais-rács minden rácsvektorára $e^{i\vec{k}\vec{R}} = 1$.

A *k-térben* minden reciprokrács-vektor előállítható a primitív reciprokrács-vektorok lineáris kombinációjával:

$$\mathbf{\dot{k}} = k_1 \mathbf{\dot{b}}_1 + k_2 \mathbf{\dot{b}}_2 + k_3 \mathbf{\dot{b}}_3, \quad k_i \in \check{\ } \ ,$$

ahol

$$\mathbf{\hat{b}}_{1} = 2\pi \frac{\mathbf{\hat{a}}_{2} \times \mathbf{\hat{a}}_{3}}{\mathbf{\hat{a}}_{1} \cdot (\mathbf{\hat{a}}_{2} \times \mathbf{\hat{a}}_{3})}, \quad \mathbf{\hat{b}}_{2} = 2\pi \frac{\mathbf{\hat{a}}_{3} \times \mathbf{\hat{a}}_{1}}{\mathbf{\hat{a}}_{1} \cdot (\mathbf{\hat{a}}_{2} \times \mathbf{\hat{a}}_{3})}, \quad \mathbf{\hat{b}}_{3} = 2\pi \frac{\mathbf{\hat{a}}_{1} \times \mathbf{\hat{a}}_{2}}{\mathbf{\hat{a}}_{1} \cdot (\mathbf{\hat{a}}_{2} \times \mathbf{\hat{a}}_{3})}$$

és érvényes az $\mathbf{\hat{a}}_{i}\mathbf{\hat{b}}_{j} = 2\pi\delta_{ij}$ összefüggés. A reciprokrács Wigner – Seitz-celláját Brillouinzónának (*Léon Brillouin, 1889-1969*) nevezzük.

3.3. Szórás periodikus struktúrán

Az alábbiakban a periodikus rácson való elhajlás fizikai alapjaival foglalkozunk. Optikai tanulmányainkból tudjuk, hogy a rácsállandó nagyságrendjébe eső hullámhosszúságú sugárzás a rácson elhajlik. A Huygens – Fresnel-elv alapján a rács minden "kivilágított" pontja elemi hullámforrásként viselkedik és a szórási képet ezen elemi hullámok interferenciája adja. Visszautalunk optikai tanulmányainkra, ahonnan tudjuk, hogy egy periodikus rés-szerkezet (rács) elhajlási képe megőrzi az egyetlen rés esetén tapasztalt burkolót, de a rések számának növekedésével a burkoló alatti elhajlási rendek egyre sűrűbbek és élesebbek lesznek (*3.3. ábra*).



3.3. ábra – Hullám elhajlása periodikus struktúrán

A szilárd testekben az atomi kötéshosszak angströmi nagyságrendbe esnek, ezért a megfelelő energiájú röntgensugárzás, a nagyenergiájú elektronsugarak ill. a termikus neutronok kiváló lehetőséget nyújtanak a szerkezetvizsgálatra, hiszen ezek de Broglie hullámhossza megegyezik az atomi távolságokkal. A kristályszerkezet által produkált szórási képre két különböző, de egymással ekvivalens magyarázatot *Max Theodor Felix von Laue (1879-1960)* és *Sir William Henry Bragg (apa, 1862-1942)* ill. *Sir William Lawrence Bragg (fiú, 1890-1971)* adtak, akik 1914-ben (Laue, a kristályok által okozott röntgendiffrakció felfedezése) és 1915-ben (Bragg-páros, a NaCl, ZnS és gyémánt szerkezetének meghatározása) a tudományterületen végzett kiemelkedő munkásságukért Nobel-díjat kaptak. L. Bragg máig a legfiatalabb Nobel-díj nyertes (25 év).

Az alábbiakban csak egyszeres reflexiókat veszünk figyelembe, ami legtöbb esetben megfelel a valóságnak. Számolásainkban csak a rugalmas, tehát energiaveszteség nélküli szórásokra szorítkozunk.

3.3.1. A Bragg-feltétel

Bragg az egymást követő atomi síkokról visszaverődő sugárzás interferenciáját vizsgálta (3.4. *ábra*). Az S₀, ϑ szögben az 1-es és 2-es síkokra beérkező (*a krisztallográfiai beesési szög nem egyezik meg az optikából ismert beesési szöggel!*) sugárzás két elemi nyalábja két szomszédos (*hkl*) síkban levő atomról szóródik.



3.4. ábra - A Bragg-feltétel

Az S₁ irányban reflektált nyaláb akkor észlelhető, ha ebben az irányban a két elemi hullám konstruktívan interferál, azaz a köztük lévő útkülönbség

$$2d_{hkl}\sin\vartheta = n\lambda, \quad n \in \check{}$$
.

Ez a már atomfizikából is jól ismert Bragg-feltétel.

3.3.2. A Laue-feltétel

Laue nem az egyes kristálysíkokról, hanem az atomokról visszaverődő sugárzás interferenciáját vizsgálta (3.5. *ábra*).



3.5. ábra – A Laue-feltétel

Tekintsünk egy λ hullámhosszú, **h** irányban beérkező sugárzást, amely egymástól az **h**_n rácsvektorral elválasztott két atomról szóródik. Ekkor a két elemi nyaláb közti útkülönbség:

$$\Delta s = \mathbf{\hat{R}}_{n} \cdot \mathbf{\hat{n}} - \mathbf{\hat{R}}_{n} \cdot \mathbf{\hat{n}}',$$

a köztük lévő fáziskülönbség pedig ennek megfelelően:

$$\Delta \varphi = \mathbf{\hat{R}}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{\hat{k}} - \mathbf{\hat{R}}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{\hat{k}}',$$

azaz a konstruktív interferencia feltétele:

$${}^{\mathbf{\Gamma}}_{\mathbf{R}_{\mathbf{n}}} \cdot \left({}^{\mathbf{\Gamma}}_{\mathbf{k}} - {}^{\mathbf{\Gamma}}_{\mathbf{k}}\right) = 2\pi m \,.$$

Korábban láttuk, hogy ha egy tetszőleges rácsvektor szorzata egy másik vektorral 2π egész számú többszöröse, akkor az utóbbi szükségszerűen egy reciprokrács-vektor, tehát

$$\mathbf{k}^{1} - \mathbf{k}^{1} = \mathbf{G}$$

Azt kaptuk tehát, hogy a konstruktív interferencia feltétele az, hogy a beérkező és visszavert nyalábok hullámszámvektorának különbsége megegyezzen egy reciprokrács-vektorral. Tudjuk továbbá, hogy a

$$\mathbf{\dot{G}}_{hkl} = h\mathbf{\dot{b}}_1 + k\mathbf{\dot{b}}_2 + l\mathbf{\dot{b}}_3, \quad h, k, l \in \mathbf{\check{a}}$$

reciprokrács-vektor merőleges a (hkl) síkra. Könnyen belátható, hogy ekkor

$$\mathbf{\ddot{G}} \perp \left(\mathbf{\ddot{k}} - \frac{\mathbf{\ddot{G}}}{2} \right).$$

Mivel rugalmas szórásról beszélünk, a beérkező és visszavert hullámok hullámszámvektorának abszolútértéke megegyezik, tehát a *3.6. ábra* alapján:



3.6. ábra – Szórási geometria

$$\left| \mathbf{\hat{G}}_{hkl} \right| = 2 \left| \mathbf{\hat{k}} \right| \sin \vartheta = m \frac{2\pi}{d_{hkl}},$$

ami átrendezés után megfelel a Bragg-feltételnek.

Az egyes kristályrendszerek két legközelebbi (*hkl*) síkja közti d_{hkl} távolság elemi geometriai módszerekkel kiszámolható, az alábbiakban csak egy összegző táblázatot közlünk (3.7. *ábra*).

Cubic:	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	
Tetragonal:	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	
Hexagonal:	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$	
Rhombohedral:		
$\frac{1}{l^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin(h^2 + k^2)}{(h^2 + k^2)^2}$	$\frac{n^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)\cos^2 \alpha - \cos \alpha}{2(1 - 2)^2 (k - 2)^2}$	
$\frac{d^2}{dt} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k}{b}$	$\frac{(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^2 \alpha)}{2}$	V = volume of unit cell
	$2 + \frac{c}{c^2}$	$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha.$
Monoclinic: $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{d}{d^2}\right)$	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \bigg)$	$S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta,$
Triclinic: $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11} h)$	$k^{2} + S_{22}k^{2} + S_{33}l^{2} + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$	$S_{33}=a^2b^2\sin^2\gamma,$
		$S_{12} = abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma),$
		$S_{23} = a^2 b c (\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha),$
		$S_{13} = ab^2 c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta).$

3.7. ábra – Két legközelebbi (hkl) sík távolsága

3.3.3. Az Ewald-szerkesztés

Paul Ewald 1913-ban publikált egy szemléletes, a Laue-feltételen alapuló geometriai megközelítést a várható szórási irányok meghatározására (*3.8. ábra*).



3.8. ábra – Az Ewald-szerkesztés

A reciprokrácsba(!) berajzoljuk a beeső nyaláb \mathbf{k} vektorát úgy, hogy a végpontja(!) egy rácspontra essen. A vektor kezdőpontjából, mint középpontból egy $|\mathbf{k}|$ sugarú kört rajzolunk. A lehetséges szórási irányok (a \mathbf{k}' vektor irányai) azok lesznek, ahol egy másik rácspont a körön fekszik. Látható, hogy ekkor egyértelműen teljesül a Laue-feltétel.

3.4. Kísérleti módszerek

Az egyes mérési módszerek különböznek az alkalmazott sugárzás (mono- v. polikromatikus), ill. a szükséges minták szempontjából is. A kísérleti elrendezés lentebb látható geometriája egyaránt érvényes a röntgen-, elektron- és neutron diffrakcióra is, természetesen a nyalábfókuszáló és detektáló egységek különböznek a sugárzás természetéhez igazodva (*3.9. ábra*).

A röntgenforrás után a nyalábot kollimálják, majd diafragmákon keresztül a mintára irányítják. A visszavert sugárzást a mintatartó körül elmozdítható detektor, vagy detektorok sokasága észleli. Modern berendezésekben a minta forgatását a detektor automatikusan követi a megfelelő szögelfordulással (*3.10a*) *ábra*). A széles spektrumú röntgensugárzást monokromátorokkal tudjuk szabályozni, amik megfelelő tulajdonságokkal rendelkező kristályokat tartalmaznak. A megfelelő hullámhosszúságú sugárzást az egyes kristálysíkokról szelektíven visszaverődő nyalábok szolgáltatják. A *3.10b*) *ábrán* példaként egy réz-oxid nanohuzalon készült röntgendiffrakciós mérést eredményét mutatjuk be.



3.9. ábra – Tipikus röntgendiffrakciós mérési elrendezés



3.10. ábra – A SuperNova röntgen-diffraktométer (Rigaku) és egy tipikus diffrakciós mérés eredménye a diffraktáló síkok jelölésével

3.4.1. A Laue-módszer

Az eredeti, 1912-es módszernél Laue egykristályt (CuSO₄) használt, melyet polikromatikus röntgennyalábbal sugárzott be. Ekkor a kristály egyetlen helyzetében több síkra is teljesülhet a Bragg-feltétel, hiszen most egy folytonos spektrumunk van. Ebben az esetben az Ewald-szerkesztés az alábbiak szerint végezhető el (3.11. *ábra*):



3.11. ábra – Az Ewald-szerkesztés polikromatikus sugárzás esetén

- felvesszük a $\hat{\mathbf{k}}$ vektort úgy, hogy végpontja egy kiválasztott reciprokrács-pontba essen
- a minimális ill. maximális hullámhosszaknak megfelelő k_{max} és k_{min} sugarakkal olyan köröket rajzolunk, amelyek egymást belülről a kiválasztott pontban érintik, középpontjaik így \mathbf{k} meghosszabbításán lesznek (fekete ill. piros pontok az ábrán)

• mivel a hullámhossztól függően $k_{\min} \le |\mathbf{k}| \le k_{\max}$, ezért minden olyan irányban lehetséges szórás, melyekre a \mathbf{k}' vektor végpontja a satírozott területen belül található rácspontokra esik.

3.4.2. A Debye – Scherrer- vagy pormódszer

Másik lehetséges módszer, melyet *Peter Joseph William Debye (1884-1966)* és *Paul Hermann Scherrer (1890-1969)* dolgoztak ki, hogy monokromatikus sugárzást használunk, de nem egykristályt, hanem finom porrá őrölt anyagot, ún. *polikristályt*. A porban véletlenszerűen elhelyezkedő egykristályok esetén a Bragg-feltétel más-más síkra fog teljesülni, így a detektoron koncentrikus gyűrűket figyelhetünk meg (*3.12. ábra*).



3.12. ábra – A Debye – Scherrer-módszer

3.4.3. A forgókristályos módszer

Monokromatikus sugárzás alkalmazásával is lehetséges diffrakciót mérni egykristályokon, erre alkalmasak a goniométeres berendezések (*3.13. ábra*).

Itt a kristály három, egymásra páronként merőleges tengely körül forgatható, valamint a mérni kívánt 29 szög is állítható. A pormódszerrel kapott Debye-gyűrűkkel ellentétben itt diszkrét pontok jelennek meg az ernyőn (nagy felületű detektoron), az egyes elhajlási rendeknek megfelelően.



3.13. ábra – A négykörös goniométeres diffraktométer elve

3.5. A szórt intenzitás

A 3.10b) ábrán láthattuk, hogy az egyes kristálysíkokról szórt sugárzás csak a Braggfeltételnek megfelelő, diszkrét szögeknél jelentkezik, de nem beszéltünk még a csúcsok intenzitásáról.

3.5.1. Atomi szórástényező (alaktényező)

A röntgensugárzás az atom elektronjaival hat kölcsön, azokkal rugalmasan ütközve (*ld. Thomson-szórás*) szóródik (jelen tárgyalásunkban az amúgy kis szerepet játszó rugalmatlan (*Compton-*)szórástól eltekintünk). Az x tengely mentén érkező röntgennyaláb az origóba helyezett elektronról koherensen szóródik, a 3.14. ábra mutatja egy P pontban mérhető szórt intenzitást, melyre



3.14. ábra – A Thomson-szóráshoz

A magányos atom elektronjairól szórt sugárzás szintén interferál, az egyes elektronokról szóródó fotonok nincsenek fázisban egymással. A beérkező röntgennyaláb szórásának szög szerinti eloszlását a *3.15. ábra* mutatja.



3.15. ábra – Az atomi szórástényező

A szórt sugárzás $\mathbf{\hat{S}}$ iránya, ill. az atom elektronsűrűsége függvényében a szórástényező felírható:

$$f\left(\mathbf{\tilde{S}}\right) = \int_{atom} \rho\left(\mathbf{\tilde{r}}\right) \cdot e^{-i2\pi \mathbf{\tilde{S}r}} d\mathbf{\tilde{r}} .$$

Ez $\vartheta=0$ irányban egyenlő az atom elektronjainak számával és néhány elemre a 3.16. *ábrán* látható. Az atomi szórástényező a Z rendszámmal növekszik, a ϑ szöggel pedig csökken, értékei a periódusos rendszer elemeire megtalálhatóak a megfelelő táblázatokban (*pl. International Tables for X-ray Crystallography*).



3.16. ábra – Az atomi szórástényező néhány elemre

3.5.2. A szerkezeti tényező (structure factor)

A kristály az elemi cellák periodikus összessége, tehát a szórási intenzitás meghatározásához ismernünk kell az elemi cella egyes atomjairól történő szórások fázisviszonyait. A következőkben csak egy alap megközelítést adunk, a téma részletes kifejtése meghaladja mind e jegyzet terjedelmét, mind pedig a BSc képzés követelményeit.



3.17. ábra – Többatomos bázissal rendelkező elemi cella és az atomok frakcionális koordinátái

Legyen az *A* atomunk az origóban, a *B* pedig az (x,y,z) helyen, ami a rácsállandókra vonatkoztatva kifejezhető az (u,v,w) frakcionális koordinátákkal, u=x/a, v=y/b, w=z/c (3.17. *ábra*). Ez tetszőleges elemi cellára érvényes. Megmutatható, hogy ekkor az *A* és *B* atomokról szórt sugárzás közti fáziskülönbség a (hkl) reflexióra vonatkozóan:

$$\phi = 2\pi \left(hu + kv + lw\right).$$

Ha *A* és *B* különböző elemek, akkor nem csak a fázisban, hanem az amplitúdóban is különbségek lesznek. A szórt hullám az elemi cella összes atomjára (*j*) való összegzéssel kapható meg. Az így kapott összeget nevezzük *szerkezeti tényezőnek (structure factor)*,

$$F_{hkl} = \sum_{j} f_{j} e^{2\pi i \left(hu_{j} + kv_{j} + lw_{j}\right)},$$

ami a kristály (*hkl*) síkjáról való szórás intenzitásával az $I = |F|^2$ kapcsolatban van. A szerkezeti tényező tehát általában egy komplex szám, amely az elemi cellában található atomokról szórt sugárzás amplitúdóját és fázisát tartalmazza.

A szerkezeti tényező gyakorlati hasznát a következő alfejezetben vizsgáljuk meg.

3.5.3. Szisztematikus kioltások (FCC)

Az elemi cella tartalmától függően az egyes síkokról való visszaverődések intenzitása különböző bonyolultságú lehet. A kristályszerkezetek alapjainál említettük, hogy az egyes rácspontokban akár több ezer atomból álló molekulák, pl. fehérjék is helyet foglalhatnak. Nyilván az ilyen esetekben kapott szórási kép vagy a szórt intenzitás szögeloszlásából számított szerkezet meghatározása igen összetett matematikai, fizikai és számítástechnikai probléma elé állítja a kutatókat.

A következőkben megvizsgáljuk, hogy milyen alapvető tulajdonságokat mondhatunk egy FCC rácsban kristályosodó elem esetén kapott szórási intenzitásokról. Az FCC rács felépíthető a *3.18. ábrán* látható primitív elemi cella transzlációjával, ahol a 4 bázisatom relatív koordinátái rendre (0,0,0), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0), (0,1/2,1/2).



3.18. ábra – Az FCC rács elemi cellája

A szerkezeti tényezőt ebben az esetben a következőképp számolhatjuk:

$$F_{hkl} = f \left[1 + e^{2\pi i (h/2 + l/2)} + e^{2\pi i (h/2 + k/2)} + e^{2\pi i (k/2 + l/2)} \right] = f \left[1 + e^{i\pi (h+l)} + e^{i\pi (h+k)} + e^{i\pi (k+l)} \right].$$

Mivel a *h*, *k*, *l* indexek egészek, ezért a fenti kifejezésben az exponenciális tagok értéke (+1) vagy (-1), a paritásoktól függően. Könnyen belátható, ahhoz, hogy különböző eredményeket kapjunk, két lehetőség van, nevezetesen a *h*, *k*, *l* indexek paritása megegyezik vagy sem. Ha *h*, *k* és *l* paritása megegyezik, akkor a fenti összegben mindegyik tag 1, így $F_{hkl} = 4f$. Ha bármelyik paritása különbözik a többitől, akkor az összeg nulla lesz. Kaptuk tehát, hogy az FCC rácsban csak olyan (*hkl*) síkokról történő reflexiók figyelhetők meg, melyekre *h*, *k* és *l* paritása megegyezik.

Tegyük fel, hogy a (001) síkra beérkező nyaláb egy adott beesési szögre a Bragg-feltétel teljesülése esetén maximális intenzitás ad. Az FCC rácsnál a köztes síkok miatt ekkor pontosan fél hullámhossz az útkülönbség a 2'-1' és a 2'-3' nyalábok közt, kioltják egymást, tehát erről a síkról nem kapunk szórt sugárzást. A BCC és az FCC rácsok szórási intenzitásait hasonlítja össze a 3.19. ábra.



3.19. ábra – A Cu (FCC) és a Fe (BCC) szórási intenzitásai

A fentiekhez hasonlóan számítható ki az egyszerű és a tércentrált köbös rács szerkezeti tényezője is, amit gyakorlás képpen az olvasóra bízunk.

3.5.4. Különböző atomok az elemi cellában

A 3.18. ábra jobb oldalán a BCC rácsban kristályosodó vas szórási spektrumát láthatjuk. Az előző fejezetekben tárgyaltuk a CsCl-szerkezetet, ami látszólag hasonló egy BCC rácshoz, de valójában felépíthető egy kétatomos bázisú egyszerű köbös rácsként. A rácsot alkotó bázis Cs atomja a (0,0,0), míg a Cl atom az (1/2, 1/2, 1/2) relatív koordinátájú helyen van (3.20.*ábra*).



3.19. ábra – A CsCl-szerkezet

A szerkezeti faktor:

$$F_{hkl} = f_{Cs} e^{2\pi i (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + f_{Cl} e^{2\pi i (h/2 + k/2 + l/2)} = f_{Cs} + f_{Cl} e^{\pi i (h+k+l)} = f_{Cs} \pm f_{Cl},$$

tehát a (*hkl*) síkról szórt intenzitás az egyes atomi alaktényezők összegével vagy különbségével egyenlő, a h+k+l összeg paritásától függően. Ez a gyakorlatban egy további információt jelent az egyes csúcsok azonosításakor. Könnyen belátható, hogy ez az érték (pontosabban az ebből kapott intenzitás) független attól, hogy a Cs vagy a Cl atomot helyezzük az origóba.

Amint korábban említettük, a NaCl szerkezete megkapható két FCC rács egymásba tolásával. Kiszámolható, hogy erre a rácsra

$$F_{hkl} = 4 \left(f_{Na} \pm f_{Cl} \right),$$

attól függően, hogy a *h*, *k*, *l* indexek mindegyike(!) páros vagy páratlan. Ha most a Na^+ ionokat kicseréljük K^+ -ra, akkor néhány csúcs eltűnik, hiszen a K^+ és a Cl^- izoelektronos ionok, a fentiek alapján az alaktényezőjük megegyezik, tehát a fenti különbség zérus lesz. Az izoelektronos atomok megkülönböztetése, ill. ezáltal az ilyen atomokat tartalmazó vegyületek szerkezetmeghatározása egyéb trükköket kíván.

Végezetül megjegyezzük, hogy az egyes síkokról szórt sugárzás intenzitását befolyásolja még az abszorpció, a rács hőmozgása (Debye – Waller-faktor) (*Ivar Waller, 1898-1991*), a sugárzás polarizációja, a mérőberendezés geometriája ill. a síkok multiplicitása is, melyekre itt részletesen nem térünk ki.

3.6. Az egyes sugárzások előnyei/hátrányai

Bár a fejezetben végig a röntgenszórás tulajdonságairól, mechanizmusáról beszéltünk, a sugárzás fajtájától független megállapítások egyaránt érvényesek a neutron- és az elektron-

diffrakcióra is. A következőkben az egyes módszerek közti eltéréseket tárgyaljuk, felsorolás szerűen.

3.6.1. Röntgen vagy neutron?

- A neutronok behatolási mélysége sokkal nagyobb (*cm-dm*), mint a röntgensugárzásé (μm-mm), tehát a neutronszórásos kísérletekhez nagyobb mintára van szükség. Ez főleg a biológiai eredetű mintáknál (pl. fehérjék) okozhat problémát, melyeket elég nehéz kristályosítani.
- A neutronok a magokról szóródnak, ezért a szórási intenzitás nem csökken ϑ -val.
- A szórt röntgensugárzás intenzitása a rendszámmal arányosan növekszik, míg a neutronoké szabálytalanul *(3.21. ábra)*.
- A neutronok sokkal érzékenyebbek a könnyű elemekre (pl. H, N, O, F, C,...), de néhány elem erősen abszorbeálja őket (pl. B, Cd, Ir, Hg,...), míg pl. a V teljesen átlátszó számukra (mintatartó!).



3.20. ábra – A röntgen- és neutronszórás hatáskeresztmetszete néhány elemre

• A neutronok saját mágneses momentummal rendelkeznek, melyek kölcsönhatnak az anyaggal, ezáltal pl. rendezett mágneses szerkezetek vizsgálatára is alkalmasak.

3.6.2. Röntgen vagy elektron?

- Az elektronnyalábot rendkívül erősen gyengíti az anyag, ezért vékony mintára van szükség és a méréseket általában nagy vákuum alatt végzik.
- Az elektronnyaláb könnyen fókuszálható, legtöbbször mikro-egykristályokat alkalmaznak a méréseknél.
- Az elektronszórás intenzitása erősen csökken 29-val, ezért főleg kisszögű mérésekre használják (±4°).
- Míg a röntgenszórásnál a csúcsok helyzete és intenzitása nagy pontossággal megkapható, az elektronok erősen kölcsönhatnak a ráccsal, ezáltal nehezítve a szerkezet meghatározását.

3.7. Ellenőrző kérdések

- 1. Ismertesse a röntgensugárzás keltésének módját/módjait, a sugárzás tulajdonságait!
- 2. Adja meg a reciprokrács vektorainak előállítását a direkt rács elemi vektoraiból.
- 3. Mi a Brillouin-zóna?
- 4. Mi az elvi különbség Bragg- és Laue-diffrakcióra vonatkozó megközelítése közt?
- 5. Ismertesse az Ewald-szerkesztést monokromatikus és polikromatikus sugárzás esetén!
- 6. Ismertesse a három alapvető szórási kísérletet, sugárforrás, tulajdonságok, szórási kép szempontjából.
- 7. Mi az atomi szórástényező és a szerkezeti tényező?
- 8. Az anyag mely tulajdonságával van kapcsolatban az atomi szórástényező zérus eltérülésnél vett értéke?
- 9. Hogyan adható meg az elemi cellánként több atomot tartalmazó kristály szerkezeti tényezője?
- 10. Hasonlítsa össze az egyes sugárforrások előnyeit/hátrányait!

3.8. Mintafeladatok

1. Az FCC szerkezetű réz rácsállandója *360 pm*. Határozzuk meg azt a maximális hullámhosszat, amely a szorosan pakolt síkokról még ad diffrakciót!

Megoldás:

FCC rácsban a szoros pakolású (1 1 1) síkok távolsága $d_{hkl} = a / \sqrt{3} = 207.8 \ pm$. A maximális hullámhossz értékét akkor kapjuk, ha a Bragg-egyenletben n=1-et és merőleges beesést alkalmazunk, amiből $\lambda_{max} = 0.416 \ nm$.

2. A tércentrált köbös vas rácsállandója 0.29 nm. Az (1 1 0) síkról neutronokat alkalmazva 2 szórási csúcsot figyelhetünk meg. Számoljuk ki a neutronok minimális energiáját, amellyel ez elérhető. Milyen "hőmérsékletű" neutronok dominálnak az alkalmazott sugárzásban?

Megoldás:

Két szomszédos rácssík távolsága $d_{110} = a / \sqrt{2} = 0.205 nm$, amiből a Bragg-feltételt alkalmazva (figyelembe véve, hogy maximum 2 diffrakciós csúcs jelenik meg) a sugárzás maximális hullámhosszára $\lambda_{max} = d$ -t kapunk. Ebből nemrelativisztikus esetben a minimális energiára

$$E = \frac{p^2}{2m} = \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 \frac{1}{2m} = 3.12 \times 10^{-21} J$$

adódik. A klasszikus ekvipartíció-tételt felhasználva a termikus neutronok hőmérséklete kb. *150 K*.

3.9. Gyakorló feladatok

- 1. Cu kristályra monokromatikus sugárzás esik. $T_1 = 293 K$ -en egy adott elhajlási rendhez tartozó maximum $\mathcal{G}_1 = 47.75^{\circ}$ -nál van, ugyanez a csúcs $T_2 = 1273 K$ -en $\mathcal{G}_2 = 46.60^{\circ}$ -nál észlelhető. Mekkora az anyag lineáris hőtágulási együtthatója?
- 2. Mutassuk meg, hogy *tetszőleges* rácsban a (*h k l*) sík merőleges a reciprokrács [*h k l*] irányára!
- 3. Milyen (*h k l*) Miller-indexű síkokról kapunk szórást BCC rács esetén?
- 4. Milyen (*h k l*) Miller-indexű síkokról kapunk szórást gyémántrács esetén?
- 5. Bizonyítsuk be a szövegben a NaCl kristály szerkezeti tényezőjére adott összefüggést!
- 6. Egy 405 pm rácsállandójú köbös kristály (1 1 1) síkjára azzal $\mathcal{G} = 88^{\circ}$ szöget bezáró, 50 keV maximális energiájú röntgensugárzás esik. Milyen elhajlási rendeket figyelhetünk meg, ha a 200 pm-nél nagyobb hullámhosszú sugárzásból kapott jeleket elhanyagoljuk?

4. Reális kristályok

Célkitűzés: Az előző fejezetekben áttekintettük azokat az alapvető tulajdonságokat, törvényeket, melyek segítenek eligazodni a periodikus, ideálisan végtelennek tekintett rácsban. Bár a későbbi tárgyalásaink során is ragaszkodunk az ideális kristályhoz, tudni kell, hogy a valóságban ilyen nem létezik; a legjobban kontrollált, laboratóriumi körülmények közt sem tudunk olyan kristályt előállítani, mely minden szempontból megfelel az ideális kristály fogalmának. Az alábbiakban az alapvető kristályhibák kialakulását tárgyaljuk, ill. a valódi szerkezet eltéréseit az ideálistól.

Szükséges előismeretek: Jelen fejezet, fenomenológia jellegét tekintve nem kíván különösebb előképzettséget. Az egyszerű matematikai-fizikai megfontolásokat tartalmazó részeknél részletezzük a matematikai alapokat, habár azok a hallgatók számára egyéb kurzusok keretein belül már ismertek.

A fejezet anyagának elsajátításával az olvasó

- ismeri a kristályokban előforduló rácshibákat és ezek jellemzőit, dimenziójuk szerint osztályozza őket
- szemlélteti az alapvető hibák okozta rácstorzulásokat és számszerű közelítést ad a fontosabb ponthibák előfordulási arányának nagyságrendjére
- vizsgálatai során szem előtt tartja a valódi kristályok ideálistól eltérő voltát és az ebből adódó fizikai tulajdonságokat

Az ideális kristály szerkezete az elemi cellák tetszőleges, szimmetriamegtartó transzportját betartva, önmagát teljesen leképező rendszer, ezért végtelen kiterjedésű. A valós, reális kristály már a véges határfelületei miatt is hibás szerkezet. A rácshibákat azért nevezzük hibáknak, mert az ideális rács tökéletes periodicitását megbontják. Az atomok nem azokon a helyeken lesznek, melyet a tökéletes rács megkívánna, ezért a rács a hiba helyén torzul.

Vannak azonban más okai is annak, hogy a kristályban hibák keletkezhetnek. Adott hőmérsékleten a rácspontokban levő atomok, ionok, molekulák stb. hőmozgást végeznek, szabadsági fokonként átlagosan kT/2 energiával, ahol k a Boltzmann állandó, T pedig az abszolút hőmérséklet. Egy adott részecske aktuális energiája lehet sokkal több is, mint a fentebb említett átlagos energia, ezért megeshet, hogy a részecske kötése felszakad és az tovább vándorol, maga mögött egy üres rácspontot hagyva. Vándorlása, migrációja során befogódhat egy rácsközi helyen, vagy eljutva a kristály felületére ott megtapadhat.

A kristály a növekedés során idegen atomokkal is szennyeződhet. A növekedés nem szigorúan egyenletes módja (pl. termikus ingadozások), a növekedés iránya, sebessége változhat; megbontva a kristály szimmetriáját akár néhány atomi távolságon belül, de akár makroszkopikus tartományokban is. A hőmozgás és a koncentráció-gradiens (idegen atomok, atomhiányok stb.) miatt szegregációs, koagulációs centrumok, aggregátumok, zárványok, repedések, stb. jöhetnek létre. Célszerű ezért a hibák osztályozását dimenziós bázisra alapozni.

Ez alapján megkülönböztethetünk nulldimenziós ponthibákat, egydimenziós vonalhibákat, kétdimenziós felületi hibákat és háromdimenziós térfogati hibákat.

4.1. Ponthibák

Ebbe a csoportba az ún. vakanciák, intersticiális (rácsközi) atomok ill. ionok és szubsztitúciós (helyettesítéses) atomok tartoznak. Ide soroljuk még az ún. színcentrumokat is: pl. egy anion rácslyuk hozzá kötődő elektronnal. A ponthibák rácstorzító hatásai a távolság inverz harmadik hatványával csökkenek, tehát gyorsan lecsengenek. Általánosan ponthibának tekinthető a kristályszerkezet periodicitásának bármilyen, legfeljebb néhány atomtávolságra kiterjedő sérülése (4.1. ábra).

- *vakancia:* egy atom hiánya egy rácspontban
- (saját) interstíció: rácsközi helyre beépülő (azonos) atom
- *szubsztitúció:* rácspontba beépülő, az anyagot alkotó atomoktól különböző atom

Ezen hibák képződését illetően meg kell jegyeznünk, hogy a folyamat során a kötések felbontása endoterm, míg új kötések kialakulása exoterm folyamat.

Pl. ha egy atom egy belső helyről külső helyre vándorol, akkor több kötés bomlik fel, mint amennyi kialakul, ezért ez összességében endoterm folyamat. A kiszabadult atom környezetében levő atomok rezgése intenzívebb lehet, tehát jobban hozzájárul a rendezetlenség kialakulásához. Ionos kristályok esetében nem szabad megfeledkeznünk az elektrosemlegesség megmaradásáról sem, emiatt az anion-kation vakanciák jobbára párosan képződnek.



4.1. ábra - A vakanciák és saját helyettesítő atomok rácstorzító hatása

Abban az esetben, ha az anionok és kationok tendenciózusan a felületre vándorolnak Schottky-hibáról (*Walter Hans Schottky*, 1886-1976) beszélünk (4.2. ábra). Elhelyezkedhetnek teljesen random módon is, de az ellenkező töltés miatt igyekeznek klaszterekbe tömörülni. Amennyiben az anionok és kationok intersticiális helyeken maradnak, Frenkel-hibákról (*Yakov Il'ich Frenkel, 1894-1952*) beszélünk. Jellemző a közeli párképződés az ellentétes töltések miatt. A Schottky- és Frenkel-nomináció az utóbbi időben nem ionos kristályok esetében is elfogadottá vált.



I.2. ábra – Schottky- és Frenkel-hibák ionos rácsban. Eltérő színnel az eltérő töltésű ionokat jelöltük

Az 4.1. *ábrán* látható, hogy a hibák jól lokalizált rácstorzulást okoznak, kis kiterjedéssel. A torzulás miatt fellépő (mechanikai, elektromos stb.) potenciálváltozások erősen kihathatnak a makroszkopikus tulajdonságokra is.

Színcentrumok, vagy F-centrumok általában alkáli-halogenid kristályokban alakulnak ki, mely esetben egy rácsbeli anionvakancia helyén kialakuló stabil elektronállapotot egy vagy több párosítatlan elektron foglal el. Az ilyen elektronok jellemzően a látható tartományba eső fény elnyelésére és kibocsátására képesek, így ha az anyag színtelen volt, az F-centrumok jelenléte azt színessé teszi. Minél több az anyagban a színcentrum, annál intenzívebb a jelenség, annál erősebb az anyag elszíneződése.

Színcentrumok természetes kristályokban is létrejönnek, kimondottan a fém-oxidokra jellemzőek. A kristály melegítésével a termikusan gerjesztett ionok elmozdulhatnak a rácsban elfoglalt helyükről és ha ezt egy anion teszi, miközben elektronokat hagy hátra, színcentrum jöhet létre (4.3. ábra).



4.3. ábra - Tipikus színcentrum-konstrukció.

Ennek megfelelően a színcentrumok keltésének egy módja a kristály melegítése a kristályban található anionban gazdag környezetben. Például *NaCl* kristályban úgy kelthetünk F-centrumokat, ha azt fémes *Na*-ban gazdag közegben hevítjük. Ekkor a Na⁺ beépül a kristályba és Cl⁻ vakanciák jönnek létre a nagy nátriumtöbblet miatt. Az így létrejött vakanciák elektronokat fognak be, hogy csökkenhessen a Cl⁻ hiánya miatti pozitív töltés lokális túlsúlya, azaz színcentrum jön létre. Színcentrumok ionizáló sugárzás hatására is létrejöhetnek. Az F-centrumokon tartózkodó elektronok jellemzően paramágneses tulajdonságúak, így vizsgálatuk egy lehetséges módja az EPR-en (elektron paramágneses rezonancia) alapuló mérés.

H-centrumnak nevezzük azt a némiképp az F-centrum ellentétének tekinthető rácshiba típust, amikor a rácsba egy intersticiális (rácsközi) halogén atom épül be. Ha egy H-centrum és egy F-centrum (például diffúzió során) találkozik, egymást semlegesítik, a két hibahely eltűnik. Ez a folyamat a rács optikai gerjesztésével (pl. lézerrel) elősegíthető.

4.1.1. Schottky-hibák

Számítsuk most ki a Schottky-hibák egyensúlyi koncentrációját (a vakanciák számát) egy adott hőmérsékleten. Legyen E_s az az energia, amely ahhoz szükséges, hogy egy atomot (pozitív iont) a rácspontból a kristályrács belsejéből a felületre, egy másik megfelelő rácspontba vigyünk (Schottky-hiba). Legyen továbbá N a kristályrácsban lévő összes pozitív ionok száma, n pedig a létrejött pozitív vakanciák száma.

A vakanciák megjelenésének következtében a szabadenergia változása:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \, ,$$

ahol ΔU a belső energia, ΔS pedig az entrópia megváltozása. Azon eseteknek (módoknak) a száma, ahányféleképpen eltávolíthatunk *N* ionból *n*-et, a következő kifejezéssel adható meg:

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{(N-n)!n!}.$$

A Boltzmann-képlet, ill. a Stirling formula felhasználásával az entrópiaváltozás:

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{N!}{(N-n)!n!} \right) = L = k \left[N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n \right]$$
(4.1)

Figyelembe véve az előbbieket, a szabadenergia változására kapjuk:

$$\Delta F = nE_s - kT \left[N \ln N - (N - n) \ln (N - n) - n \ln n \right]$$
(4.2)

Az n legvalószínűbb értéke termodinamikai szempontból a következő feltételből adódik:

$$\frac{\partial \left(\Delta F\right)}{\partial n}=0\,,$$

tehát állandó hőmérsékleten teljesülnie kell a következő feltételnek:

$$E_s - kT\ln\frac{N-n}{n} = 0,$$

amiből az következik, hogy

$$\frac{N-n}{n}=e^{\frac{E_s}{kT}}.$$

Feltehetjük, hogy a majdnem ideális makroszkopikus anyagban az atomok száma sokkal nagyobb, mint a rácshibák száma, azaz N? n. Ekkor a Schottky-hibák száma:

$$n = N e^{\frac{E_s}{kT}}.$$
(4.3)

Példa: Legyen, $E_s = 1 \text{ eV}$, T = 1160 K, ekkor a vakanciák (Schottky-hibák) aránya:

$$\frac{n}{N} = \exp\left[-\frac{1.6 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 1160}\right] = 4.56 \times 10^{-5}.$$

Általánosan elfogadott vélemény, hogy a rácslyuk-pár és a rácslyuk-hármas gyorsan diffundál a rácsban. A Schottky-típusú rácslyuk-pár keletkezése biztosítja a kristály felületén a töltések semlegességét.

A továbbiakban kiszámítjuk a Schottky típusú rácslyuk-pár koncentrációját (*n*). Az *n* darab ellentétes előjelű lyukakból álló rácslyuk-pár képződési módozatainak a száma:

$$\left(\frac{N!}{(N-n)!n!}\right) \times \left(\frac{N!}{(N-n)!n!}\right).$$

Az előbbi kifejezésben az első tényező jelenti azon módozatok számát, ahogyan az N számú pozitív ionból kiválasztható n, a második tényező pedig azon módozatok száma, ahogyan kiválasztható n negatív ion a N számú azonos típusú ionból. Ezen lehetőségek számát felhasználva a Boltzmann képlet alapján az entrópia változására kapjuk:

$$\Delta S = 2k \ln\left(\frac{N!}{(N-n)!n!}\right).$$

Így az entrópiaváltozás kifejezésében megjelenik egy 2-es tényező, ezért a rácslyuk-párok koncentrációjára

$$n = Ne^{-\frac{E_P}{2kT}}$$

adódik, ahol *E_P* a rácslyuk-pár képződési energiája.

Alkáli-halogenidek esetén a Schottky-hibák, míg az ezüst-halogenidek esetén a Frenkelhibák a jellemzőek.

4.1.2. Frenkel-hibák

Számítsuk ki most a Frenkel-típusú hibák koncentrációját. Legyen E a Frenkel-típusú hiba képződési energiája, N a pozitív rácspontok száma, N' az intersticiális (rácsközi) helyek száma. Az entrópia növekedésére írhatjuk:

$$\Delta S = k \left(\ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + \ln \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \right).$$

Az előzőekhez hasonló számolást követve kapjuk, hogy a Frenkel-hibák koncentrációja:

$$n = \sqrt{NN'}e^{-\frac{E}{2kT}}.$$

A kristályrácsot alkotó építőelemek termikus rezgése miatt úgy a Schottky-, mint a Frenkel-hibák mozognak (diffúziós folyamatban vesznek részt) a kristályrácsban.

A vakanciák koncentrációja és természete vizsgálható a sűrűség és az ionos vezetőképesség mérésével. Megjegyezzük, hogy a Schottky-hibák csökkentik a kristály sűrűségét, mert térfogat-növekedéssel járnak. A Frenkel-hibák keletkezése – első közelítésben – nem változtatja meg a kristály térfogatát, így sűrűsége is változatlan marad.

Ha pl. KCl-ot CaCl₂-dal szennyezzük, akkor a Ca²⁺ ionok a K⁺ ionok helyét foglalják el és megjelenik egy K⁺ vakancia, ez a sűrűség csökkenéséből adódik. Amennyiben nem jelenne meg a vakancia, a sűrűség nőne ($m_{Ca} > m_K$).

Az alkáli- és ezüst-halogenidekben az elektromos vezetőképesség – egészen az olvadáspontig – rendszerint ionos. Ez a tény a töltéstranszport és az elektródokon kiváló anyagmennyiség összehasonlítása alapján állapítható meg. Az a tapasztalat, hogy a *Faraday-törvény* jól teljesül, ami kiválóan alkalmas annak eldöntésére, hogy a vezetés ionok vagy elektronok közvetítésével jön létre.

A rácshibák keletkezésének és mozgásának a vizsgálatára az ionos vezetőképesség mérése a legegyszerűbb eszköz. Ezen mérések alapján az alábbi következtetések vonhatók le:

a. alkáli halogenidek

Adott, nem túl magas hőmérsékleten az ionos vezetőképesség egyenesen arányos a kétvegyértékű adalék mennyiségével. Mivel főleg egy- és nem kétvegyértékű kationok válnak ki a katódon, ezért valószínű, hogy kation rácslyukak keletkeznek, amelyek lényeges szerepet játszanak a diffúziós folyamatban. Megjegyezzük, hogy egy rácslyuk adott irányú diffúziója a megfelelő ionnak az ellentétes irányú diffúzióját jelenti.

Magasabb hőmérsékleteken, amelyek a kétvegyértékű ionok mennyiségétől függnek, a vezetőképesség független lesz a kétvegyértékű adalék mennyiségétől. Ez a tény arra utal, hogy már sajátvezetési folyamat lépett fel.

b. ezüsthalogenidek esete

Ezüsthalogenidek esetén a kétvegyértékű kationok jelenléte az ionos vezetőképesség csökkenéséhez vezet, mivel a kétvegyértékű ionok jelenléte többlet kation vakanciát jelent, amely viszont csökkenti az egyensúlyi intersticiális ionok koncentrációját, amelyek a vezetést biztosítják.

A rácshibák képződéséhez szükséges energia a kristály fajhőjéhez többlet járulékot szolgáltat, így növeli azt. Az ellentétes előjelű rácslyuk-párok jelenléte elektromos dipólmomentumra vezet és így ez a dielektromos állandó növekedését eredményezi. A félvezető kristályok esetén a vakanciák természetétől függően a félvezető lehet n vagy p típusú, így különböző hőkezelésekkel elérhető – melyek változtatják a vakanciák természetét – hogy egy n típusú félvezető p típusúvá váljék és fordítva.

Termodinamikai és statisztikus fizikai megfontolások alapján mind a Schottky, mind a Frenkel hibák koncentrációja a hőmérséklet és a hibaképződés energiájának ismeretében viszonylag pontosan megadható.

4.2. Vonalhibák

A vonalhibákat diszlokációknak is nevezhetjük, és két csoportba sorolhatjuk: éldiszlokációk és csavardiszlokációk (4.4. ábra).



4.4. ábra – Él- (A) és csavardiszlokáció (B).

Az éldiszlokációt úgy képzelhetjük el, mintha a kristálysíkok közé egy részleges (fél) síkot csúsztatnánk. A szerkezeten belül egy síkvégződés van, az ilyen típusú hiba nagyon gyakori. A legjobb minőségű, elektronikai alkalmazásokra növesztett Si és Ge kristályokban is a sűrűségük eléri a 100/cm²-t.

A csavardiszlokáció a kristály növekedésekor fellépő nyírófeszültség miatt alakul ki, mintha valamely félsík mentén a kristály egyik fele a másikhoz képest elcsavarodna.

A diszlokációkat az ún. *Burgers-vektorral (Johannes Martinus Burgers, 1895-1981)* jellemezhetjük. A feltételezett diszlokációtól távoli pontból kezdve elemi rácsvektor lépésekkel körbejárjuk azt úgy, hogy minden tengelyen pozitív irányban ugyanannyi rácspontot lépünk, mint negatív irányba. Ha a kristályban nincs diszlokáció, akkor a végpont meg fog egyezni a kezdőponttal. Ellenkező esetben a kezdőpontból a végpontba mutató vektor a Burgers-vektor, amely jellemzi a diszlokációt. A Burgers-vektor éldiszlokációnál merőleges,

csavardiszlokációnál párhuzamos a diszlokációvonallal (4.5. ábra). A gyakorlatban az él és csavardiszlokációk kombinált esetei is fellépnek.



4.5. ábra – A Burgers-vektor él- és csavardiszlokációk esetén

4.3. Felületszerű, kétdimenziós hiba

Ide tartoznak a kristály felületi részecskéi (nem lezárt kötések), rétegződési hibák, szemcsehatárok.

Rétegződési hiba esetén a rácsszerkezetben található néhány atomsornyi más rácstípus (4.6. ábra).



A szemcsehatár hiba (klaszter) azért alakul ki, mert a kristályosodás egyszerre több pontból és több irányban indul meg. A más-más orientációk összenövekedése során

rendezetlenség alakul ki. Ha a krisztallitok elhajlása 30°-nál kisebb, akkor kisszögű szemcsehatárról beszélünk, ellenkező esetben nagyszögű hibáról van szó (4.7 ábra). Ikerhatás (*twinning*) az, amikor két krisztallit egymásnak tükörképe, ezért az őket elválasztó sík atomjai mindkét krisztallithoz tartoznak (4.8 ábra).



4.7. ábra – A különböző orientációjú klasztereket elválasztó szemcsehatárok



4.8. ábra – Japán kvarc ikerkristály

4.4. Háromdimenziós hibák

A fázishatár az anyag különböző kémiai összetételű vagy halmazállapotú tartományait választja el egymástól, így például fázishatárnak nevezzük a többfázisú fémötvözetekben az egyes szövetelemek tartományainak határfelületeit.

Zárvány esetében a kristályban bármilyen idegen anyag lehet, pl. más kristály, gáz- vagy folyadékbuborék, üreg, állati vagy növényi eredetű maradvány (4.9 ábra), stb.



4.9. ábra – Zárvány (borostyán)

4.5. A rácshibák mozgása

A rácshibák (diszlokációk) mozgásra képesek (diffúzió, öndiffúzió), ha az atomok kötései felszakadnak az őket körülvevő síkban, és az éleknél újakat alakítanak ki. Az az energia, ami az egyszeres kötések felszakításához kell, kevesebb, mint amennyit az összes kötés felbontása igényel az atom teljes síkjában. Sőt ez az egyszerű modell rámutat, hogy a diszlokációk mozgásához, amit az anyag plasztikussága is mutat, kisebb feszültség kell, mint a tökéletes kristályban.

A diszlokációk környékén a rácstorzulás miatt jelentős nagyságú feszültségi energia halmozódik fel. A képlékeny alakváltozás az atomokat összetartó belső erők legyőzésével valósítható meg. Amennyiben a csúszás (transzláció) síkjában diszlokáció található, akkor ez az aktivizálódott térrész eléri azt az energiaszintet, amely az elcsúszáshoz szükséges. A képlékeny alakváltozás folyamán a diszlokációk megsokszorozódnak (akár 10¹⁵ m⁻² nagyságrendig), emiatt gátolják egymás mozgását. A felhalmozódott feszültségi energia az alakított fémben alakítási keményedést okoz, megváltozik a fém mechanikai tulajdonsága és szemcseszerkezete is.

4.6. Ellenőrző kérdések

- 1. Osztályozza a rácshibákat dimenziójuk szerint!
- 2. Ismertessen néhány ponthibát, tulajdonságaikat és az ideális rácsra gyakorolt hatásaikat!
- 3. Magyarázza meg a Schottky- és Frenkel-hibák kialakulását!
- 4. Ismertesse a vakanciák számának hőmérséklet-függésére vonatkozó levezetést!
- 5. Mi a színcentrum?
- 6. Ismertesse a Burgers-vektort!
- 7. Sorolja fel az él- és csavardiszlokációk tulajdonságait!

4.7. Mintafeladatok

1. Határozzuk meg a legkönnyebben hasadó síkot az In-ban (FCC szerkezet)!

Megoldás:

Megmutatható, hogy az FCC rács $(1 \ 1 \ 1)$ síkja mentén a legnagyobb a síkbeli atomsűrűség (megfelel a hatszöges elrendezésnek), tehát ebben a síkban a legerősebb az atomok közti vonzó kölcsönhatás. Hasítás során ez a sík marad a legnagyobb valószínűséggel egyben, tehát a hasadás az $(1 \ 1 \ 1)$ sík mentén történik a legkönnyebben.

2. Rézben egy vakancia keletkezéséhez szükséges energia *1 eV*. Becsüljük meg a réz relatív sűrűségváltozását az olvadáspont (*T=1356 K*) és *0 K* között!

Megoldás:

Tegyük fel, hogy *0 K*-en a kristály *N* darab *M* tömegű atomból épül fel, térfogata *V*. Ezzel a sűrűség:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{NM}{V}$$

T abszolút hőmérsékleten a vakanciák száma:

$$n = N \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

tehát ekkor a kristály már csak *N-n* atomot tartalmaz. A térfogatváltozást elhanyagolva a relatív sűrűségváltozás:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{n}{N} = -\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = -1.935 \times 10^{-4}$$

4.8. Gyakorló feladat

1. Fémekben alacsony hőmérsékleten a ponthibák a szórás miatt további ellenállásnövekedést okozhatnak, mely arányos a hibák számával. Az alábbi táblázat megadja az ellenállás relatív megváltozását annak függvényében, hogy a fémet milyen hőmérsékletről hűtöttük le 78 *K*-re. Számoljuk ki a vakanciák keltéséhez szükséges energiát!

Temp (K)	920	970	1020	1060	1220
Rel. vált. (%)	0.41	0.7	1.4	2.3	9.0

5. Rácsrezgések

- Célkitűzés: Eddigi tárgyalásaink során a kristályszerkezetet egzakt, pontosan meghatározott koordinátákkal jellemezhető pontokban helyet foglaló atomok, molekulák összességének tekintettük. A következőkben elrugaszkodunk a merev rács koncepciójától, bár a szerkezetre vonatkoztatott korábbi következtetéseink továbbra is érvényben maradnak. Jelen fejezet célja annak a vizsgálata, hogy milyen kis mechanikai deformációk, rezgések, hullámok létezhetnek az előzőekben felépített ideális kristályszerkezetben. Megvizsgáljuk a mechanikai hullámok terjedését kontinuum esetben, ill. diszkrét rácsban, a rács kollektív rezgéseit elemi normálrezgések összegeként fogva fel. Egyszerű, idealizált rácsok példáján keresztül meghatározzuk a normálrezgések frekvenciaspektrumát, illetve ezek alapján bevezetjük a rács elemi mechanikai gerjesztésének kvantumát, a fonont.
- Szükséges előismeretek: Az alábbi tárgyalásban igyekeztünk a minimálisra szorítani a megértéshez szükséges matematikai, ill. fizikai ismereteket. A rácsrezgések leírásakor alapvető mechanikai ismereteket feltételezünk. A normálrezgések, a kvantálás témakörét sokkal részletesebben pl. a megfelelő elméleti mechanika kurzus tematikája tartalmazza.

Az alábbi tananyag elsajátítása után az olvasó

- érti a periodikus struktúrák dinamikájának klasszikus mechanikai tárgyalására használt matematikai/fizikai módszereket
- ismereteit felhasználva megvizsgálja egyszerűbb rácsok dinamikáját és megoldja a mozgásegyenleteket
- elfogadja és érti a rezgések tárgyalására használt klasszikus és kvantumos megközelítéseket

A szilárdtestfizika célja, hogy az anyag mikroszkopikus szerkezetéből a makroszkopikus mechanikai, elektromos, optikai, stb. tulajdonságokra következtessen. Ismeretes, hogy még a klasszikus mechanikai háromtest-problémát leíró newtoni mozgásegyenleteknek is csak speciális esetekben van analitikus megoldása. Esetünkben egyrészt az anyagot alkotó atomok száma 10^{23} -os nagyságrendbe esik, másrészt atomi méretskálán a klasszikus fizika érvényét veszti, így pl. az egy vasdarab összes atommagjára és elektronjára vonatkozó klasszikus mozgásegyenletek megoldásának értelme sem lenne. Az atomok nagy száma ellenére a kristályok szimmetriáit kihasználva mégis tudunk olyan viszonylag egyszerű modelleket alkotni, melyek eredményei jól magyarázzák az anyag makroszkopikus tulajdonságait.

Alapvetően még mindig maradunk az 1. fejezetben megismert hard sphere modellnél, csak a magok rezgéseivel foglalkozunk, elhanyagolva az elektronok mozgásának hatását. Bár ez elsőre abszurdnak tűnhet, a későbbiekben ismertetett **Born – Oppenheimer-** vagy *adiabatikus közelítés* alapján ezt megtehetjük (*Max Born, 1882-1970; Julius Robert Oppenheimer, 1904-1967*). A rácsrezgések tárgyalásánál a *harmonikus közelítést* alkalmazzuk,

hátulütői ellenére már ez a közelítés is nagyon sok jelenséget megmagyaráz a szilárd testek tulajdonságai közül.

5.1. Az adiabatikus közelítés

Adiabatikus folyamatnak nevezzük azt a folyamatot, amikor egy rendszerre ható perturbáció olyan lassan változik, hogy a rendszernek van ideje alkalmazkodni a megváltozott feltételekhez. Ilyenkor a rendszer mindig az adott pillanatbeli Hamilton-operátorához tartozó sajátállapotban marad. Szemléletes példa erre egy vízszintes csúszkára függesztett inga. Ha a felfüggesztési pontot lassan mozgatjuk, az inga tud alkalmazkodni a változáshoz és szépen leng tovább, ha viszont "rángatjuk" a felfüggesztési pontot, kaotikus mozgást figyelhetünk meg.

Az adiabatikus közelítés részletes levezetése magokból és elektronokból álló rendszerre megtalálható bármelyik molekulafizika tankönyvben, itt csak a főbb vonásokat ismertetjük. A Hamilton-operátorban szereplő potenciális energia alapvetően három tagra bontható, a magmag, elektron-elektron ill. mag-elektron kölcsönhatásokat leíró tagokra. A problémát a magelektron kölcsönhatást kifejező tag okozza, ezzel egy csatolt differenciálegyenlet-rendszert kapunk, melynek egzakt megoldása még numerikus módszerekkel is nehézkes.

A közelítés lényege az a felismerés, hogy a proton tömege kb. *1836*-szor nagyobb az elektronénál, a hidrogénnél nehezebb magoknál ez az arány még nagyobb. Ezt azt jelenti, hogy bármilyen kicsi magmozgást az elektronok azonnal tudnak követni, így a magok helyzetének változását az elektronok adiabatikus folyamatként érzékelik. Az elektronok hullámfüggvényét a magok helyzete, mint paraméter függvényében oldjuk meg. Egy adott magkonfigurációra megoldva az elektronokra vonatkozó Schrödinger-egyenletet, kiszámolható az elektronoktól származó energia, ill. az elektroneloszlás. A magok az ebből az eloszlásból származó potenciált érzik, így kiszámolható a rendszer teljes energiája is. Minden egyes lehetséges magkonfigurációra elvégezve ezt, megkapjuk a rendszer potenciális energia felületét (*PES*), amiből az optimális, minimális energiájú konfiguráció megkapható.

Ezzel a módszerrel tehát szétválaszthatjuk a magok és elektronok mozgását, ez pl. a molekularezgések és kémiai reakciók kvantummechanikai tárgyalásánál lehet hasznos, ill. használják is.

5.2. A harmonikus közelítés

A másik hasznos, gyakran használt közelítés a *harmonikus közelítés*. Az 1. fejezetben tárgyaltuk az atomok kölcsönhatását leíró Lennard-Jones-potenciál (*ld. 1.1. ábra*) néhány egyszerű tulajdonságát. Mivel az atommagok kitérése a rácsállandóhoz képest kicsi, a LJ-potenciált az r_m egyensúlyi helyzet közelében közelíthetjük egy másodfokú potenciállal (5.1. *ábra*).

A kristályban a párkölcsönhatást leíró potenciált az egyensúlyi a helyzet körül sorba fejtve:

$$V(r) = V(a) + (r-a)\frac{dV}{dr}\Big|_{r=a} + \frac{1}{2}(r-a)^2 \frac{d^2V}{dr^2}\Big|_{r=a} + L$$
(5.1)

A konstans tag pl. a kristály teljes energiájának számolásakor fontos, de most elhagyhatjuk. Az elsőrendű tag az egyensúly miatt zérus, marad a másodfokú tag, ez a *harmonikus közelítés*.



5.1. ábra – A Lennard-Jones és a harmonikus potenciál.

5.3. Rugalmas hullámok kristályokban

A hang terjed az anyagban, tehát lehetségesek a rácsállandónál sokkal nagyobb hullámhosszú mechanikai rezgések. Mivel a rácsállandó elhanyagolható a hullámhosszhoz képest, az anyag diszkrét szerkezete eltűnik, kontinuumként viselkedik.

Vizsgálatainkhoz tekintsük a 5.2. *ábrán* szereplő egyenletes keresztmetszetű, izotróp, homogén rudat.



5.2. ábra -Homogén rúd megnyúlása

A rúd valamilyen külső hatásra megnyúlik a hossztengelye mentén. Az x és az x+dx szakasz *relatív megnyúlása*:

$$\varepsilon = \frac{du}{dx} \tag{5.2a}$$

a rúdban ébredő feszültség az egységnyi keresztmetszetre ható erő számértéke:

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{5.2b}$$

Írjuk fel a mozgásegyenletet az x és x+dx közti szakaszra:

$$A\left[\sigma\left(x+dx\right)-\sigma\left(x\right)\right] = \rho A dx \frac{\partial^2 u}{dt^2}.$$
(5.3)

Felhasználva a Young-modulus (*Thomas Young*, 1773-1829) definícióját, amely a feszültség és a relatív megnyúlás hányadosa, valamint (5.2a) és (5.2b) segítségével a mozgásegyenletből kapjuk a jól ismert *hullámegyenletet*:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = E \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \qquad (5.4)$$

melynek síkhullám megoldásai az

$$u(x,t) = A \exp[i(kx - \omega t)]$$
(5.5)

alakban írhatóak fel. Ezt a megoldást visszahelyettesítve a hullámegyenletbe, megkaphatjuk a hullámterjedés sebességét:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \,.$$

A fenti levezetés egydimenziós, homogén, izotróp közegre, longitudinális hullámok terjedésére vonatkozik. A nyújtást és a feszültséget leíró paraméterek általános esetben tenzorok, az általános alkalmazásuk megtalálható bármelyik elméleti mechanika tankönyv rugalmasságtannal foglalkozó részében. Bár a kristályok is anizotrópok, a részletes elméletre itt nem térünk ki. Diszperzív közegben a hullám *csoportsebessége*

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}.$$
(5.6)

Ahogy fent már említettük, a rácsállandóhoz képest nagy hullámhosszakra (kis k) a közeg kontinuumként tekinthető. Ahogy a k hullámszám növekszik, a kristályrács diszkrét volta egyre jobban érvényesül, a hullámok szóródnak a rácsatomokon, ezért a csoportsebesség csökken. A 5.3. ábrán láthatjuk az $\omega(k)$ ún. diszperziós relációt a kontinuum és a diszkrét, periodikus esetben. A hang terjedési sebessége az anyagban a csoportsebesség k=0-nál vett meredeksége. Példaként az 5.1. táblázatban feltüntettük néhány anyag tulajdonságait a számolt és mért hangsebességekkel együtt.


5.3. ábra – A diszperziós reláció kontinuum és diszkrét esetben

Anyag	Szerkezet	Legközelebbi szomszédok távolsága (Å)	Sűrűség ρ (kg/m³)	Young- modulus E (10 ¹⁰ N/m ²)	Számolt sebesség (m/s)	Mért sebesség (m/s)
Na	BCC	3.71	970	0.52	2320	2250
Cu	FCC	2.55	8966	13.4	3880	3830
A	FCC	2.86	2700	7.35	5200	5110
Pb	FCC	3.49	11340	4.34	1960	1320
Si	Gyémánt	2.35	2330	10.1	6600	9150
Ge	Gyémánt	2.44	5360	7.9	3830	5400
NaCl	NaCl	2.82	2170	2.5	3400	4730

5.1. táblázat – Néhány anyag rugalmas paraméterei

A harmonikus potenciál szimmetrikus az egyensúlyi távolságra nézve. A hőmérséklet emelésével az energia csak egy magasabb rezgési nívóra kerül, a két atom közti távolság várható értéke nem változik, ezért a harmonikus közelítés nem alkalmas pl. a hőtágulás magyarázatára, ehhez a potenciálhoz további, anharmonikus tagokat is figyelembe kell vennünk.

5.4. Lineáris lánc rezgései

A rácsrezgések tanulmányozásánál a legegyszerűbb, mégis sok fontos tulajdonságot leíró modell a lineáris lánc. A továbbiakban megvizsgáljuk az azonos atomokból és a kétféle atomból álló láncok rezgéseit.

Ha figyelembe vesszük, hogy a K rugóállandójú rugóerőből származó potenciál

$$V(x) = \frac{1}{2}Kx^2,$$

ahol x az egyensúlyi helyzetből való kitérés, akkor (5.1)-ből kapható, hogy egy dimenziós esetre

$$K = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \bigg|_{x=a}.$$
(5.7)

Az egyensúlyi helyzetéből (x_0) kitérített tömegpontra ható erőt kétféleképp felírva az egydimenziós (*egységnyi keresztmetszetű*) lineáris lánc Young-modulusát kifejezhetjük a lánc mikroszkopikus szerkezetére vonatkozó paraméterekkel:

$$|F| = E\varepsilon = E\frac{x_0 - a}{a} = K(x_0 - a), \text{ amiből}$$

$$E = Ka.$$
(5.8)

5.4.1. Egyatomos lánc

Vegyük az 5.4. ábrán látható, N azonos atomból álló, a rácsállandóval jellemzett egydimenziós láncot. Az ábra felső részén mindegyik atom az egyensúlyi helyzetében van, az alsó részen egy adott időpillanatban a kitéréseket ábrázoltuk. Az atomokat m tömegű tömegpontoknak tekintjük, a szomszédos atomokat K rugóállandójú rugók kötik össze. Csak a közvetlen szomszédok közti rugalmas kölcsönhatást vesszük figyelembe. Vizsgáljuk a láncon terjedő *longitudinális* hullámokat. Legyen az *n*-edik mag egyensúlyi koordinátája x_n , egy adott időpillanatban az egyensúlyi helyzettől való kitérése pedig u_n .

A tömegpontra a saját és a szomszédos magok kitérésétől függő rugalmas erők hatnak, a mozgásegyenlete:

$$m\frac{d^{2}u_{n}}{dt^{2}} + K(2u_{n} - u_{n-1} - u_{n+1}) = 0$$
(5.9)

A megoldást síkhullám alakban keressük, az atomok egyensúlyi helyzetük körül azonos amplitúdóval harmonikus rezgőmozgást végeznek:



5.4. ábra – Az egyatomos lineáris lánc

Felhasználva, hogy a lánc egymástól egyenlő *a* távolságra levő atomokból áll, az *n*-edik atom egyensúlyi koordinátája $x_n^0 = an$, pillanatnyi helyzete pedig $x_n = x_n^0 + u_n$ alakban írható fel. Ezzel az (5.9) mozgásegyenlet átírható a következő alakba (az időfüggő $\exp(-i\omega t)$ tényezőt elhagyva):

$$-m\omega^2 + K\left(2-e^{-ika}-e^{ika}\right) = 0,$$

amiből a jól ismert

$$\sin^2\frac{\varphi}{2} = \frac{1-\cos\varphi}{2}$$

trigonometrikus azonosság felhasználásával az egyatomos lineáris lánc diszperziós függvénye:

$$\omega^2 = \frac{4K}{m} \sin^2 \frac{ka}{2} \tag{5.10}$$

Vizsgáljuk meg, milyen értékeket vehet fel a k hullámszám. Képzeljük el, hogy az Natomos láncból egy teljes kört alkotunk. Ekkor az n-edik atom kitérése minden pillanatban megegyezik az n+N-edik atom kitérésével (5.5. *ábra*), azaz $u_n = u_{n+N}$, amiből a

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{p}{N}; \quad p \in \check{}$$
(5.11)

ún. periodikus határfeltételre juthatunk.



5.5. ábra – A periodikus határfeltétel

Arra jutottunk, hogy a *k* hullámszám nem lehet akármilyen, a periodikus határfeltétel (*vagy Born – von Karman határfeltétel, Kármán Tódor (Theodore von Kármán), 1881-1963)* által megszabott értékeket vehet csak fel. Vajon létezhet-e végtelen számú *k* hullámszámmal jelzett hullám? Tekintsük a $k' = k + \frac{2\pi}{a}$ hullámszámmal jelzett rezgést:

$$u_{n,k'} = A \exp\left[i\left(k'x_n^0 - \omega t\right)\right] = A e^{-i\omega t} e^{i\left(k + \frac{2\pi}{a}\right)an}.$$

Ekkor

$$u_{n,k'} = A e^{-i\omega t} e^{ikan} e^{i2\pi n} = u_{n,k} ,$$

tehát ebben az esetben minden atom kitérése ugyanaz, mint a k hullámszámmal jelölt esetben, azaz k periodicitása $2\pi / a$.

Valóban, ha ábrázoljuk az atomok kitérését ebben a két esetben, láthatjuk, hogy a rácspontokban a két függvény értéke megegyezik, tehát a két hullám a mi szempontunkból azonosnak tekinthető (5.6. ábra). Mivel a kristályszerkezet csak diszkrét rácspontokban értelmezhető, a hullám kitéréséről nincs értelme beszélni ezeken a helyeken kívül. Könnyen belátható, hogy a legrövidebb hullámhosszú rezgés hullámhossza, ami még éppen terjedhet a kristályban, éppen a rácsállandó kétszerese, ekkor a szomszédos atomok éppen ellentétes fázisban rezegnek. Ennél kisebb hullámhosszú rezgés mindig helyettesíthető egy olyannal, aminek hullámhossza nagyobb 2a-nál és ugyanazt a kitérést okozza a rácspontokba helyezett atomokon. A fentieket felhasználva *k* maximális értékére kaphatunk információt:



5.6. ábra – Két megfelelő hullámhosszúságú rezgés ugyanazt a kitérést eredményezi a rácspontokban

A fenti képletben az abszolút érték arra utal, hogy negatív k értékek is lehetségesek, ebben az esetben a megoldás egy balra haladó hullámot ír le. A lehetséges k hullámszámokkal jellemzett, ún. *rezgési módusok* száma az N azonos atomból álló lineáris láncra (5.11) és (5.12)ből tehát pontosan N, a lánc egy tetszőleges rezgése leírható ezen módusok lineáris kombinációjaként.



Az 5.3 alfejezetben kiszámoltuk az E Young-modulussal rendelkező, ρ sűrűségű anyagban terjedő hanghullám (longitudinális hullám) terjedési sebességét. Ha a hullámhossz sokkal nagyobb a rácsállandónál, akkor a (4.10)-ben szereplő *sin* közelíthető az argumentumával, ekkor

$$\omega = \sqrt{\frac{4K}{m}} \frac{ka}{2} = \sqrt{\frac{K}{m}} ka \,,$$

amivel a hangsebesség:

$$v_s = \frac{\omega}{k} = a \sqrt{\frac{K}{m}} \,.$$

Felhasználva továbbá a Young-modulusra kapott (5.8)-at:

$$\sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\frac{Ka}{\rho}} = a\sqrt{\frac{K}{m}} \implies \rho = \frac{m}{a}$$

A makroszkopikus tulajdonságok és a harmonikus közelítésben használt egyszerű lineáris modell összevetéséből helyesen kapjuk vissza az "1D sűrűséget".

A fent használt lineáris lánc modell persze nem lehet tökéletes. A közvetlen szomszédok közti kölcsönhatás leginkább csak nemesgáz-kristályok esetén érvényesül, de a diszperziós reláció egyéb esetekben is hasonlóan néz ki, különösen a módusok számát és a Brillouin-zóna határán eltűnő csoportsebességet illetően.

5.4.2. Kétatomos lánc

A rezgési módusok új tulajdonságait tárja fel a kétatomos lineáris lánc (5.8. ábra) vizsgálata. Tekintsünk egy M_1 és M_2 tömegű tömegpontokat felváltva tartalmazó láncot. Ebben az esetben a rácsállandó a két azonos tömegű atom közti egyensúlyi távolság, a rugóállandó minden szomszédos atom közt K.



5.8. ábra - A kétatomos lineáris lánc

Jelöljük az *n*-edik M_1 tömegű atom pillanatnyi kitérését u_n -nel, az *n*-edik M_2 tömegű atomét pedig v_n -nel. A mozgásegyenletek az egyatomos lánchoz hasonlóan írhatóak fel:

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -K \left(2u_n - v_n - v_{n-1} \right)$$
(5.13a)

$$M_{1}\frac{d^{2}v_{n}}{dt^{2}} = -K(2v_{n}-u_{n}-u_{n+1})$$
(5.13b)

A megoldásokat ismét síkhullám alakban keressük, viszont megengedjük, hogy a különböző tömegű atomok különböző amplitúdóval rezegjenek. Ezt az indokolja, hogy ugyanaz a rugó a különböző tömegű atomokat nem egyformán mozgatja. A *5.8. ábrából* következően:

$$u_{n}(t) = u \exp\left[i(kna - \omega t)\right]$$
$$v_{n}(t) = v \exp\left[i\left(k\left(n + \frac{1}{2}\right)a - \omega t\right)\right].$$

Ezeket a megoldásokat visszahelyettesítve (5.13a) és (5.13b)-be, a megfelelő egyszerűsítéseket elvégezve a következő egyenletrendszert kapjuk u -ra és v -re:

$$u\left[2K - \omega^2 M_1\right] - v \cdot 2K \cos\frac{ka}{2} = 0$$
(5.14a)

$$u \cdot 2K \cos \frac{ka}{2} - v \left[2K - \omega^2 M_2 \right] = 0$$
 (5.14b)

Itt felhasználtuk a

$$\cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}$$

azonosságot.

Az egyenletrendszer megoldását a szokásos módon, a determináns zérussá tételével kaphatjuk meg, amivel ω^2 -re egy másodfokú egyenletet kapunk:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2K (M_1 + M_2) + 2K^2 (1 - \cos ka) = 0.$$
 (5.15)

A megoldás:

$$\omega_{\pm}^{2} = \frac{K}{M_{1}M_{2}} \left[\left(M_{1} + M_{2} \right) \pm \sqrt{\left(M_{1} + M_{2} \right)^{2} - 4M_{1}M_{2}\sin^{2}\frac{ka}{2}} \right].$$
 (5.16)

Fontos megfigyelés, hogy a Brillouin-zóna határán a csoportsebesség mindkét esetben eltűnik, ennek oka, hogy itt a Bragg-reflexió miatt állóhullámok alakulnak ki.

Az $\omega_{\pm}(k)$ függvényeket az 5.9. *ábrán* ábrázoltuk. Jól látható, hogy a két ág közt egy, a két tömeg arányától függő szakadás található a frekvenciaspektrumban.



5.9. ábra – A kétatomos lineáris lánc diszperziós függvényei

Az 5.10. ábrán több különböző tömegarányra ábrázoltuk az akusztikus és optikai ágak menetét. Amint a két tömeg aránya eléri az *1*-et, az akusztikus és optikai ágak közti *gap* eltűnik, pontosabban maga az optikai ág tűnik el, hiszen ebben az esetben a kétatomos láncunk megfelel egy, az eredeti rácsállandó felével rendelkező egyatomos láncnak. Ekkor a *kiterjesztett* Brillouin-zóna ábrázolásban az optikai ág (szaggatott vonal) megfelel az akusztikus ág folytatásának, aminek a deriváltja $\pm \pi / a$ helyett $\pm 2\pi / a$ -nál tűnik el.



5.10. ábra - Az akusztikus és optikai ágak különböző tömegarányok esetén.

Vizsgáljuk meg az (5.16) megoldásokat a hosszúhullámú esetben, azaz amikor ka = 1. A gyök alatt szereplő $\sin^2(ka/2)$ -t a félszögekre vonatkozó azonossággal átírva, majd a

$$\cos x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-1\right)^n}{\left(2n\right)!} x^{2n} = 1 - \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} - L$$

sorfejtést másodrendben alkalmazva (5.15) a következő alakra egyszerűsíthető:

$$M_{1}M_{2}\omega^{4} - 2K(M_{1} + M_{2})\omega^{2} + K^{2}k^{2}a^{2} = 0,$$

melynek közelítő megoldásai:

$$\omega_{+}^{2} \approx 2K \frac{M_{1} + M_{2}}{M_{1}M_{2}}$$
 (5.17a)

$$\omega_{-}^{2} \approx \frac{K}{2(M_{1} + M_{2})} k^{2} a^{2}$$
 (5.17b)

Ezeket visszahelyettesítve a mozgásegyenletekbe, ω_+ esetén a kétféle atom amplitúdójára

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1}$$

adódik, tehát ebben az esetben a szomszédos atomok ellentétes fázisban rezegnek, tömegközéppontjuk helyzete nem változik. Ha a két atom töltése ellentétes, akkor pl. fényhullám elektromos terének hatására gerjesztődhet ilyen mozgás, ezért ezt az ágat *optikai ágnak* nevezzük. Az ω esetben az u és v kitérések egyenlők, a rezgések megfelelnek egy hosszúhullámú akusztikus rezgésnek, ezért ennek az ágnak a neve *akusztikus ág*.

5.5. 3D rácsrezgések, fononok

Az egydimenziós rács rezgéseinek tanulmányozásakor kényelmesnek, ugyanakkor célravezetőnek tűnt csak a lineáris lánc longitudinális rezgések vizsgálata. A tisztán

longitudinális ill. transzverzális rezgések feltételezése csak magas szimmetriával rendelkező (pl. köbös) szerkezetek, ill. olyan irányok esetén lehetséges, ahol az adott síkban az atomok együtt mozognak. Köbös kristályok esetén a rezgés lehet tisztán longitudinális ill. transzverzális pl. az [100], [110] vagy az [111] irányokban, ami egyben a *k*-térben is meghatározza az irányokat (*5.11. ábra*). Az ábrán az [110] irányban a diszperziós összefüggés a Brillouin-zóna határán túl is ábrázolva van.

Általánosan, egy 3D kristályszerkezetben terjedő hullámnak mind longitudinális, mind transzverzális karaktere is van és a mozgásegyenleteknek figyelembe kell vennie ezeknek a hullámokra a hullám terjedési sebességét és a kristály mechanikai tulajdonságait is. A feltüntetett egyatomos kristály diszperziós spektruma egy longitudinális és két transzverzális ágat mutat.



5.11. ábra – Az FCC rácsban kristályosodó ólom diszperziós spektruma rugalmatlan neutronszórás alapján, a Brillouin-zóna középpontjától különböző irányokban (*Blakemore*)

A 3D rácsrezgések szigorú matematikai levezetése túlmutat e jegyzet határain, az érdeklődő olvasónak javasoljuk a megfelelő elméleti mechanikai és elméleti szilárdtestfizikai jegyzetek tanulmányozását (*pl. Szilárdtestfizikai alapismeretek, szerk. Hevesi Imre, JATEPress, Szeged 2012*).

Általános esetben egy elemi cellánként *r* atomot tartalmazó kristály atomjainak mozgásegyenlete a következő gondolatmenetet követve írható fel. A rezgésektől származó rugalmas energia harmonikus közelítésben:

$$U\left(\mathbf{L}, \mathbf{u}_{nj}, \mathbf{L}\right) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{nj,mi} \sum_{\alpha,\beta} C_{nj,mi}^{\alpha\beta} u_{nj}^{\alpha} u_{mi}^{\beta},$$

ahol $\prod_{n_j}^{\mathbf{r}}(t)$ az *n*-edik cella *j*-edik (*j* = 1,K ,*r*) atomjának kitérése a *t* időpillanatban, α , β az *x*, *y*, *z* komponensekre való összegzési indexek, a *C* mátrixelemek pedig a párkölcsönhatásokat jelképező "rugóállandók". Ezzel az *nj*-vel jelölt atomra ható erő:

$$F_{nj}^{\alpha} = -\sum_{mi} \sum_{\beta} C_{nj,mi}^{\alpha\beta} u_{mi}^{\beta},$$

amiből a mozgásegyenletek:

$$M_j \mathbf{x} = F_{nj}^{\alpha}$$

A megoldásokat az egydimenziós esethez hasonlóan normálkoordináták bevezetésével kaphatjuk meg a

$$\det \left| D_{ji}^{\alpha\beta} \left(\stackrel{\mathbf{r}}{\mathbf{q}} \right) - \omega^2 \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0$$

szekuláris egyenlet megoldásával, ahol

$$D_{ji}^{\alpha\beta}\left(\mathbf{\hat{q}}\right) = \frac{1}{\sqrt{M_{i}M_{j}}} \sum_{m} C_{nj,mi}^{\alpha,\beta} e^{-i\mathbf{\hat{q}}\left(\mathbf{\hat{r}}_{n}-\mathbf{\hat{r}}_{m}\right)}$$

az ún. *dinamikai mátrix*, $\mathbf{\hat{r}}_{n}$ az *n*-edik elemi cella helyvektora. Az egyenlet 3*r* számú valós ω értéket szolgáltat, ezeket az $\omega_{\kappa}(\mathbf{\hat{q}}), \kappa = 1, 2, K, 3r$ függvényeket *ágaknak* nevezzük. Ezek közül 3 darab az $\omega(0) = 0$ pontot tartalmazza, ezek az *akusztikus ágak*. A többi 3(*r*-1) ágnál q=0 esetén véges, nullától különböző sajátfrekvenciát kapunk, ezek az *optikai ágak*. Az atomok elmozdulás-vektorai általános esetben:

$$\mathbf{\overset{\mathbf{f}}{u}}_{nj} = \frac{1}{\sqrt{M_{j}}} \sum_{\mathbf{q},\kappa} A_{\kappa} \begin{pmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{\overset{\mathbf{f}}{e}}_{j} \begin{pmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix} e^{-i\omega_{\kappa} \begin{pmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix} t + i\mathbf{\overset{\mathbf{f}}{q}}\mathbf{r}_{n}}.$$
(5.18)

A rács rezgései tehát polarizált síkhullámok szuperpozíciójaként írhatók le, a polarizáció létezéséről pl. infravörös abszorpciós kísérletekből kaphatunk bizonyítékot. A rezgések polarizációs vektorainak meghatározása bonyolult, csak ismert szimmetriájú kristályszerkezetek esetén tudjuk elvégezni. Legegyszerűbb esetben a kristály elemi cellája csak egy atomot tartalmaz, ekkor 3 akusztikus ág van. Hosszúhullámú esetben a diszkrét rács kontinuumként viselkedik, az akusztikus rezgések felbonthatók két transzverzális és egy longitudinális hullám szuperpozíciójára. Kis q esetén a diszperziós reláció közel lineáris, meredeksége az anyagban érvényes hangsebességet adja. Anizotrop közegben a rezgési módusok terjedési sebessége függ a terjedés irányától is.

Az egydimenziós esetben láthattuk, hogy az első Brillouin-zónába eső módusok száma megegyezik a kristály elemi celláinak számával. Ezt három dimenzióban a

$$\rho\left(\mathbf{\stackrel{r}{q}}\right) = \frac{V}{\left(2\pi\right)^3}$$

módussűrűséggel fejezhetjük ki, ahol *V* a kristály térfogata. Valódi kristályban ez a módusszám olyan nagy, hogy a megengedett módusokat a Brillouin-zónában kvázifolytonosnak vehetjük.

Megfelelő koordináta-transzformációval mind a kinetikus, mind a potenciális energia diagonalizálható, ekkor a normál-koordinátákkal felírt Hamilton-függvényből származtatható Hamilton-féle mozgásegyenletek megoldásai a *3rN* számú normál módusok lesznek. A kristály minden rezgése felírható ezen normál módusok szuperpozíciójaként. A Hamilton-függvényből megfelelően származtatott Hamilton-operátorral a probléma kvantummechanikai tárgyalása hasonlóan végezhető, mint a harmonikus oszcillátor esetén. A rezgések kvantálása szintén a megszokott módon történik, a harmonikus oszcillátornak megfelelően egy rezgés energiája csak

 $h\omega_{\kappa}({\bf q}^{\rm r})$ egész számú többszöröse lehet, azaz minden rezgési módushoz $n_{\kappa}({\bf q}^{\rm r})$ számú, $h\omega_{\kappa}({\bf q}^{\rm r})$ energiájú virtuális részecske tartozik. A rácsrezgések kvantálásával megjelenő kvázirészecskéket *fonon*oknak nevezzük. Mivel egy $(\kappa, {\bf q}^{\rm r})$ állapotban tetszőleges számú kvázirészecske tartózkodhat, a fononok a Bose – Einstein statisztikát követik, tehát *bozonok*. A kvantált rácsrezgések a szilárdtestfizika több területén hasznosnak bizonyulnak, ahogy azt a későbbiek során néhány problémán keresztül látni fogjuk.

5.6. Ellenőrző kérdések

- 1. Vezesse le a rugalmas közegben terjedő longitudinális mechanikai hullámra vonatkozó sebességet!
- 2. Definiálja a csoportsebességet!
- 3. Mi a fizikai jelentősége az $\omega(k)$ diszperziós függvény k=0-ban vett meredekségének?
- 4. Írja fel az egyatomos lineáris lánc mozgásegyenletét!
- 5. Mi a periodikus, vagy Born von Karman határfeltétel?
- 6. Periodikus határfeltétel mellett hány rezgési módust különböztethetünk meg az egyatomos lineáris láncban?
- 7. Írja fel a kétatomos lineáris lánc mozgásegyenletét!
- 8. Mekkora az első Brillouin-zóna kiterjedése $|\mathbf{k}|$ függvényében, és miből származik ez a határ?
- 9. Mitől függ a tiltott frekvenciasáv nagysága az akusztikus és optikai ágak közt?
- 10. Hogy alakul az akusztikus és optikai ágak száma *p* atomot tartalmazó primitív egységcella esetén?

5.7. Mintafeladatok

1. Tekintsünk egy azonos tömegű atomokból álló, végtelen egydimenziós rácsot. Egy atom és *l*-edik szomszédja közti "rugóállandó" K_l . Írjuk fel az *n*-edik atom mozgásegyenletét és határozzuk meg a diszperziós összefüggést!

Megoldás: A fentiekben tárgyalt egyatomos lánchoz hasonlóan felírhatjuk a mozgásegyenletet, csak jelen esetben a két szomszédos atom helyett a távolabbi szomszédoktól származó kölcsönhatást is figyelembe kell venni:

$$m\frac{d^{2}u_{n}}{dt^{2}}=-\sum_{l}K_{l}\left(2u_{n}-u_{n-l}-u_{n+l}\right).$$

A megoldásokat ismét

$$u_n(x,t) = A \exp\left[i\left(kx_n^0 - \omega t\right)\right]$$

alakban keressük, ahol $x_n^0 = an$, ezzel a mozgásegyenletünk (az időfüggő tényezőt elhagyva):

$$-m\omega^2 e^{ikan} = -\sum_l K_l \Big[2e^{ikna} - e^{ika(n-l)} - e^{ika(n+l)} \Big],$$

amiből

$$\omega^2 = \frac{2}{m} \sum_{l} K_l (1 - \cos(kal)).$$

2. A GRÜNEISEN-PARAMÉTER. A Grüneisen-paraméter a kristály térfogatváltozásának a fononspektrumra gyakorolt hatását fejezi ki, egyik definíciója:

$$\gamma_i = -\frac{V}{\omega_i} \frac{d\omega_i}{dV},$$

ahol ω_i egy normálmódus frekvenciája.

Számoljuk ki a Grüneisen-paramétert egy *L* hosszúságú, *a* rácsállandójú lineáris láncban, a legközelebbi szomszédok kölcsönhatását figyelembe véve. Tegyük fel, hogy a potenciál

$$U(x) = U_0 + \frac{1}{2}\kappa x^2 + \lambda x^3$$

alakú, ahol x=d-a, d a legközelebbi szomszédok távolsága.

Megoldás:

1D-ben a Grüneisen-paraméter alakja: $\gamma = -\frac{L}{\omega} \frac{d\omega}{dL}$.

Egydimenziós láncra a diszperziós függvény egy $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m}$ frekvenciával arányos, célunk e frekvencia meghatározása a lánc hosszának függvényében. Az *L* hossz *L*'-re való megváltoztatásához egy kis ΔF erőt alkalmazunk. Ekkor az új kölcsönhatási potenciál:

$$U = U_0 + \frac{1}{2}\kappa x^2 + \lambda x^3 + \Delta F \cdot x,$$

az új egyensúlyi távolság pedig kis erő esetén $a' = a + \Delta x_0$. A lánc teljes hosszváltozása ebből $\Delta L = N \cdot \Delta x_0$. Az új visszatérítő erőt a potenciál második deriváltja adja meg:

$$\kappa' = \frac{d^2 U}{dx^2} = \kappa + 6\lambda \Delta x_0,$$

az új frekvencia pedig

$$\omega_0' = \sqrt{\frac{\kappa'}{m}} = \omega_0 \left(1 + \frac{3\lambda \Delta x_0}{\kappa} \right).$$

Az utolsó lépésnél felhasználtuk a $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2}$ közelítést. A Grüneisen-paraméter értékére kapjuk tehát, hogy

$$\gamma = -\frac{3\lambda a}{\kappa}$$

5.8. Gyakorló feladatok

- 1. Mutassuk meg, hogy a kétatomos lánc diszperziós összefüggéséből levezethető csoportsebesség mind az akusztikus, mind az optikai ágra eltűnik a Brillouin-zóna határain.
- 2. A réz FCC rácsban kristályosodik, a hagyományos egységcella oldalhossza $a_0 = 3.61$ Å. Mekkora a $\mathbf{\dot{k}} = 0.5 \mathbf{\dot{G}}_{100}$ hullámszám-vektorhoz tartozó hullámhossz?
- 3. Az FCC rácsban kristályosodó rézben az [110] irányban terjedő hang sebessége 4000 m/s. Becsüljük meg a rugóállandót, ha tudjuk, hogy a hagyományos egységcella oldalhossza $a_0 = 3.61$ Å, a réz tömegszáma A=63.55.
- 4. Számoljuk ki egy lineáris lánc sajátfrekvenciáit abban az esetben, amikor az x=0 helyen levő *m* tömegű atomot egy *M* tömegűre cseréljük (izotóp). Ebben az esetben az *n*. atom kitérését az

$$s_n = s_0 e^{-k(\omega)|n| - i\omega t}$$

ún. lokalizált módus írja le. A szomszédos atomok közti csatolást egy K rugóállandójú rugó biztosítja. Vizsgáljuk a 0 < M < m esetet, ábrázoljuk a lokalizált módus ω / ω_0 frekvenciáját (ω_0 a homogén lánc sajátfrekvenciája) az M/m relatív tömeg függvényében!

5. Egyatomos, kétdimenziós négyzetes rácsot vizsgálunk. A rácsállandó *a*, az atomok tömege *m*. A négyzetek oldalai mentén a rugóállandó k_1 , az átlók mentén k_2 . Csak a legközelebbi atomok közti kölcsönhatást vesszük figyelembe. Mekkora a $\mathbf{k} = (\pi / a, 0)$ módus frekvenciája? (A mozgásegyenletek teljes megoldása nem szükséges a válaszhoz!)

6. Mechanikai tulajdonságok

Célkitűzés: Az alábbiakban a szilárd testek deformációival foglalkozunk, a fejezet nagy része már ismert kell legyen előzetes mechanikai tanulmányokból. Megvizsgáljuk a testre ható mechanikai feszültségek makroszkopikus tulajdonságait és ezekre az atomok közti kölcsönhatások alapján próbálunk magyarázatot adni.

Szükséges előismeretek: A fejezetben ismertetett jelenségek többsége alapozó mechanika kurzus keretein belül már tárgyalásra került. Az anizotrop deformációk leírására alapvető tenzoralgebrai ismeretek szükségesek.

A tananyagrész megtanulásával az olvasó

- felismeri az anyag mikroszkopikus szerkezete és makroszkopikus mechanikai tulajdonságai közti összefüggéseket
- ismert mechanikai feszültségek ismeretében képes az anyag deformációinak leírására
- magáévá teszi az anyag tömbi tulajdonságainak a mikroszkopikus jelenségekkel való magyarázatát

6.1. Alapvető mennyiségek, fogalmak

A szilárdtest egységnyi felületére ható erő, pontosabban az erő felületre merőleges komponense számértékileg megegyezik a *feszültséggel (\sigma, stress)*, melynek mértékegysége a nyomáshoz hasonlóan Nm^{-2} . Az erő irányától függően megkülönböztetünk húzó- és nyomóerőt. A feszültség hatására a test deformálódik, ennek legegyszerűbb formája a *relatív megnyúlás (\varepsilon, strain)*, mely dimenzió nélküli mennyiség, vagy a mérnöki irodalomban gyakran *m/m*. A feszültség hatására a test a húzóerő irányában megnyúlik, a legtöbb esetben a másik két dimenzió irányában összehúzódik, amint ezt a későbbiekben látni fogjuk. A fenti alapvető mechanikai mennyiségeket szemléletesen a *6.1. ábra* mutatja.



6.1. ábra – Feszültség hatására létrejövő deformáció. A deformáció előtti alakot szaggatott vonalakkal jelöltük.

A *nyírófeszültség* (τ) számértéke az egységnyi felületre érintőlegesen ható erő, a deformációt az α szöggel jellemezhetjük (6.2. *ábra*).



6.2. ábra – A nyírófeszültség

Tekintsünk egy tipikus feszültség-megnyúlás görbét (6.3. *ábra*). A megnevezéssel ellentétben itt a tengelyeket felcseréltük, tehát a megnyúlás függvényében ábrázoltuk a feszültséget. Ezt felfoghatjuk úgy, mintha az anyagban ébredő feszültséget vizsgálnánk egy adott megnyúlás hatására, mint pl. egy rugónál.



Az ábrán különböző tartományokat különíthetünk el. Kis relatív megnyúlásokra (tipikusan 1% körüli érték) a deformáció *rugalmas*, azaz a feszültség megszűnte után a test visszanyeri eredeti alakját. Ebben a tartományban a megnyúlás a feszültség lineáris függvénye és a továbbiakban alapját képezi különböző rugalmas állandók definíciójának. Egy bizonyos σ_{γ} feszültség (vagy ε_{γ} megnyúlás) elérése után a deformáció plasztikussá válik, a feszültség megszűnte után az anyag nem nyeri vissza eredeti állapotát, csak kicsit húzódik össze. Egy bizonyos megnyúlás után az anyag törik, ami érthetően a görbe végét jelenti...

Az ábrán láthatóan a rugalmas deformáció tartománya elég kicsi. A plasztikus deformáció tartománya anyagról-anyagra változhat, pl. az üveg és az öntött vas a rugalmas tartomány végén

egyből törik; ezeket az anyagokat törékenynek (*brittle*) nevezzük. Azok az anyagok, melyek plasztikus deformációt mutatnak a törés előtt, a nyújtható, képlékeny (*ductile*) anyagok.

A következőkben a feszültség-megnyúlás görbe három fő tartományát tárgyaljuk.

6.2. Rugalmas deformáció

A rugalmas deformáció tartománya elég szűk, mégis ez jelenti a technikai alkalmazások lényegét. A rugalmas deformáció határának meghatározásán kívül azt is fontos tudni, mennyire ellenálló az anyag a mechanikai behatásokkal szemben. Ezek a tulajdonságok a következőkben tárgyalt makroszkopikus rugalmas állandókon keresztül kerülnek bevezetésre. Látni fogjuk, hogy ezek a paraméterek az atomok közti kötések tulajdonságaival szoros összefüggésben vannak.

6.2.1. A rugalmassági állandók

A kis deformációk lineáris viselkedése lehetőséget ad néhány rugalmassági állandó definíciójára. A legegyszerűbb, a már elemi mechanikából is ismert *Young-modulus*, amely a feszültség és a relatív megnyúlás hányadosa:

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{A} \frac{l}{\Delta l}.$$
(6.1)

Ennek értéke a feszültség-megnyúlás görbe kezdeti szakaszának meredeksége, mértékegysége a feszültséggel megegyező Pa vagy Nm^{-2} .

A Young-modulus bevezetése hasonló a Hooke-törvényhez (*Robert Hooke, 1635-1703*), amely egy rugószerű választ ad a megnyúlásra, ami ekvivalens a

$$\sigma = Y\varepsilon$$

kifejezéssel.

Az erő a fenti képlet felülettel való szorzásával kapható:

$$F = \frac{YA}{l} \Delta l ,$$

tehát a megszokott "rugóállandó" YA/l. A Young-modulus használatának előnye abban mutatkozik meg a hagyományos rugóállandóval szemben, hogy csak az anyagtól függ, a szerkezet geometriájától nem.

Az egységnyi felületre ható nyíróerő (τ) (*ld. 6.2. ábra*) függvényében felírhatjuk a *nyírási modulust* is:

$$G = \frac{\tau}{\alpha}.$$
 (6.2)

Amennyiben a testre minden irányból azonos feszültség hat (*pl. hidrosztatikai nyomás*), definiálhatjuk a *kompressziós modulust*, ami a *kompresszibilitás* (β) inverze:

$$K = -\Delta p \cdot \frac{V}{\Delta V}.$$
(6.3)

kifejezéssel adható meg és a nyomásváltozásra történő relatív térfogatváltozás reciprokát adja meg. Mértékegysége szintén *Pa*.

6.2.2. A Poisson-szám

A 6.1. ábrán láthatóan, ha egy testre húzó(nyomó)erő hat, az erő irányában történő megnyúlás nem az egyetlen következmény. A test az erő irányára merőleges irányokban szintén hosszváltozást szenved, ezt a változást írja le a Poisson-hányados (Siméon Denis Poisson, 1781-1840). Ha a húzóerő az l_1 irányban hat és ott Δl_1 hosszváltozást okoz, akkor az erre merőleges két irányban bekövetkező relatív hosszváltozásra érvényes a

$$\frac{\Delta l_2}{l_2} = \frac{\Delta l_3}{l_3} = -\nu \frac{\Delta l_1}{l_1} = -\nu \varepsilon.$$
(6.4)

összefüggés, ahol v a Poisson-hányados.

Mivel izotrop testről beszélünk, a $\Delta l_2 / l_2$ és $\Delta l_3 / l_3$ relatív hosszváltozások megegyeznek. A definícióban szereplő negatív előjel biztosítja az anyag "normális" viselkedését, azaz a hosszirányú megnyúlást oldalirányú kontrakció kíséri. Léteznek negatív Poisson-hányadossal rendelkező mesterséges anyagok is, melyek egyirányban történő összenyomás hatására a másik két irányban is kontrakciót szenvednek.

A fenti egyenletben szereplő Poisson-szám nem vehet fel akármilyen értéket, általában -*1* és 0.5 között van. A negatív határérték ritkasága miatt nem olyan fontos. A felső határértéket annak szem előtt tartásával határozhatjuk meg, hogy egy test az egyik irányból történő összenyomás hatására nem növelheti térfogatát, ill. nyújtás hatására nem csökkentheti azt.

Használjuk a 6.1. ábra jelöléseit, melyekkel a térfogatváltozás:

$$\Delta V = \left(l_1 + \Delta l_1\right) \left(l_2 + \Delta l_2\right) \left(l_3 + \Delta l_3\right) - l_1 l_2 l_3.$$

Feltételezhetjük, hogy az l_1 irányban való nyújtás miatt bekövetkező hosszváltozások kicsik, tehát a fenti szorzatban a változások többszörös szorzatait tartalmazó tagokat elhanyagolhatjuk. Ekkor a végeredmény:

$$\Delta V = (1 - 2\nu) \cdot \Delta l_1 \cdot l_2 \cdot l_3.$$

A "normálisan" viselkedő anyag térfogata nyújtás hatására nem csökken, amiből:

$$0 \le 1 - 2\nu \quad \Rightarrow \quad \nu \le \frac{1}{2}.$$

A Poisson-szám és az anyag viselkedése közötti összefüggéseket láthatjuk a *6.1. táblázatban*. A sötétebb kékkel satírozott eset irreális.

A legtöbb anyagra a Poisson-szám 0.2 és 0.4 között van. A guminak kb. 0.5 a Poissonszáma, gyakorlatilag ideális összenyomhatatlan anyagnak tekinthető. A mindennapi életben tapasztalható előny és érdekesség, hogy parafa dugó Poisson-hányadosa kb. 0, tehát egyirányú nyújtás vagy összenyomás hatására a másik két irányban nincs hosszváltozás. Ez teszi lehetővé, hogy a parafadugót vissza tudjuk dugni az üvegbe.

Ν	Mi történik?		
V > 0 5	Nyújtófeszültség: térfogatcsökkenés		
V > 0.5	Nyomófeszültség: térfogatnövekedés		
v = 0.5	Nincs térfogatváltozás, összenyomhatatlan test		
1 0	Nyújtófeszültség: térfogatnövekedés		
-1 < V < 0.5	Nyomófeszültség: térfogatcsökkenés		

6.1. táblázat – Az anyag viselkedése a Poisson-arány függvényében

Megmutatható, hogy az egyes anyagi állandók közt fennállnak a következő összefüggések:

$$G = \frac{Y}{2(1+\nu)} \text{ és}$$
(6.5)

$$K = \frac{Y}{3(1-2\nu)}.\tag{6.6}$$

6.2.3. Mikroszkopikus megközelítés

Az anyag rugalmas deformációja magyarázható az atomok közti távolság megváltozásával. Az atomok közti egyensúlyi távolság egybe esik a kölcsönhatást leíró potenciál minimumával, ebben a távolságban az atomok közt ható erő (a potenciál negatív gradiense) zérus. Összenyomás hatására az atomok közti távolság csökken és egy taszítóerő ébred, mely igyekszik visszatéríteni őket az egyensúlyi helyzetbe. A feszültség megszűnése után az atomok visszatérnek egyensúlyi helyzetükbe.

A fenti gondolatmenet megmagyarázza a deformáció rugalmas mivoltát, de miért lineáris? A potenciált az egyensúlyi helyzet közelében sorba fejtve:

$$\phi(x) = \phi(a) + \frac{\phi'(a)}{1!}(x-a) + \frac{\phi''(a)}{2!}(x-a)^2 + \frac{\phi'''(a)}{3!}(x-a)^3 + L$$

Az első konstanst tagot elhagyhatjuk, a második tag zérus az egyensúlyi helyzetben. A rugalmas deformációért a harmadik tag felelős. Ez mondja ki, hogy az egyensúlyi helyzet közelében a potenciál arányos az elmozdulás négyzetével, azaz az erő lineárisan függ az elmozdulástól. Ebből a tagból azt is megállapíthatjuk, hogy az erőállandó itt arányos a potenciál görbületével. A negyedik és magasabb rendű tagokat általában elhanyagoljuk.

Megfelelően nagy (*x-a*) kitérésekre a Taylor-sor harmadrendű tagjánál nem állhatunk meg, ami azt eredményezné, hogy a Young-modulus is függene a kitéréstől. A tapasztalat szerint ez nem következik be, a legtöbb szilárd anyagnál a plasztikus deformáció már a relatív megnyúlás kb. 1%-a körül jelentkezik, mielőtt a magasabb rendű tagok járuléka számottevő lenne.

A 6.4. ábra mutatja néhány anyag Young-modulusát. Látható, hogy az anyag atomjai közt lévő kötések hogyan befolyásolják a rugalmassági állandót. A fémek és ötvözetek tipikusan a 10-300 GPa tartományba esnek. Az átmeneti fémeknél ez az érték nagyobb, köszönhetően a lokalizált *d*-elektronoknak. Az sp² és sp³ hibrid kötések a grafitban és a gyémántban extrém magas rugalmassági állandót eredményeznek. Látható, hogy a grafit két helyen is szerepel a táblázatban, a hatszöges elrendezésű síkokra merőleges irányban jóval lazább a szerkezet.

A polimerek rugalmassági állandója kicsi, hiszen a megnyújtásukhoz nem feltétlenül szükséges az atomi távolságok változása, elég csak "kitekeredniük" (*unfolding*).



6.4. ábra – Néhány anyag Young-modulusa (Hofmann)

6.3. Plasztikus deformáció

A következőkben tárgyalandó plasztikus deformációk mikroszkopikus eredete már nem teljesen magyarázható az ideális kristályra vonatkozó tulajdonságokkal.

6.3.1. A rugalmassági határ

A gyakorlati alkalmazásoknál fontos annak ismerete, hogy milyen feszültségnél következik be a plasztikus deformáció. Ennek vizsgálatához egy kristály nyíróirányú igénybevételét vizsgáljuk (6.5. *ábra*).

Az *a*) ábra egy hatszöges elrendezésű kristály két rétegét mutatja, a két réteg távolsága *a*, az egy sorban levő atomok egyensúlyi távolsága *b*. A felső rétegre egy τ feszültség hat, ennek hatásásra a réteg elcsúszik. Kis elmozdulásokra:

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{x}{a}\right) \approx \frac{x}{a}.$$

A definíció alapján:

$$\tau = G\alpha = \frac{Gx}{a}.$$

Kis szögekre (elmozdulásokra) a feszültség megszűnte után a réteg visszatér az eredeti egyensúlyi állapotába. Ahogy a feszültség nő, a rétegek elcsúsznak egymáson, egy instabil egyensúlyi állapot lesz az x = b/2, majd egy újabb stabil egyensúlyi helyzet az x = b elmozdulások esetén. Ebben az esetben az atomok ugyanúgy helyezkednek el, mint az eredeti állapotban, de a kristály már deformációt szenved.



6.5. ábra – Két atomi sík csúszása egymáson (Hofmann)

Ezek a lapján a feszültség az elmozdulás periodikus függvénye, a periódus pedig b:

$$\tau = C \sin\left(2\pi \frac{x}{b}\right),\,$$

ahol *C* a maximális feszültség, amely a folyamat során fellép, egyben az a feszültségérték, mely elválasztja a rugalmas deformációt a plasztikustól. Kis elmozdulásokra:

$$C \cdot 2\pi \frac{x}{b} = \frac{Gx}{a},$$

amiből

$$C=\tau_{Y}=\frac{Gb}{2\pi a}\,.$$

Egyéb meggondolások alapján kaphatunk egy becslést a nyírófeszültség nagyságrendjére, mely szerint $\tau_{\gamma} \approx 0.1Y$, azonban ez az érték jelentősen különbözik a kísérletileg mérttől. Alumíniumra $Y \approx 70$ GPa, míg $\tau_{\gamma} \approx 30$ MPa. A probléma az, hogy tökéletes kristályt feltételeztünk. Még a feszültség-megnyúlás görbe kvalitatív analíziséhez is szükségünk van a rácshibák feltételezésére.

6.3.2. A rácshibák szerepe a plasztikus deformációban

A diszlokációk jelenléte magyarázatot ad arra, hogy miért sokkal kisebb a plasztikus deformációhoz szükséges feszültség, mint ami a fenti számolásból adódik.



6.6. ábra – Éldiszlokáció egy extra fél atomi síkkal (lent, balról a 4. sor) (Hofmann)

Éldiszlokáció jelenléte esetén a határfeszültség hamarabb elérhető, hiszen két atomi sík elcsúszásakor egyszerre csak egy sor kötést kell felszakítani, nem két sík közti összes kötést (6.7. *ábra*). Mivel éldiszlokációt mindig tartalmaz a kristály, a rugalmas és plasztikus deformáció közti határfeszültség az az érték, amelynél a diszlokáció mozogni kezd, ami sokkal kisebb a fent számítottnál.



6.7. ábra – Éldiszlokáció vándorlása nyíróerő hatására (Hofmann)

A fentiek alapján az anyag rugalmassági határa növelhető, ha valahogy megakadályozzuk a diszlokációk mozgását. Ezt általában szennyezésekkel érik el, a diszlokációk környékén kialakuló extra térbe könnyen beépülnek a szennyező atomok, melyek egyúttal korlátozzák is a diszlokáció mozgását (6.8. *ábra*). Ennek gyakorlati jelentősége pl. a vas szénnel való szennyezése (acél), illetve a berillium, amely a rézben akadályozza a diszlokációk mozgását.



6.8. ábra – Az éldiszlokációt rögzítő ponthiba (Hofmann)

A diszlokációk és ponthibák jelenléte már lehetőséget ad a plasztikus deformáció tartományának részletes jellemzésére.

A rugalmassági határ elérése után a diszlokációk által segített csúszás következik be, ezt a tartományt *könnyű csúszásnak* nevezzük. Itt nagyobb elmozdulásokhoz kisebb feszültségre van szükség, a görbe lapos. A következő szakasz a *felkeményedés*, itt a görbe meredeksége valamivel nagyobb. Ennek megértéséhez tekintsük a következő folyamatot: ha megszűnik a feszültség, az anyag most már csak kisebb összehúzódást szenved (*ld. szaggatott vonal*), miközben visszaáll egyensúlyba, ami nem ugyanaz, mint az eredeti. A feszültség újabb alkalmazásakor ismét rugalmasan tágul a görbe eléréséig, de az új plasztikus szakasz már magasabb feszültségértéknél következik be, mint az első nyújtás során, innen adódik a felkeményedés elnevezés.

Nagyobb megnyúlásoknál az anyagban található diszlokációk száma növekszik, amik végül egymás mozgását akadályozzák, tehát a görbe meredekebb lesz. A felkeményedés jelenségét az anyag edzésére is alkalmazzák.

Nemcsak a kristályhibák, hanem a hőmérséklet is fontos szerepet játszik az anyagok mechanikai tulajdonságaiban. Magasabb hőmérsékleten a szabadenergia kifejezésében az entrópia nagyobb szerepet kap, ezért a kristályhibák száma növekszik, hogy minimalizálja az energiát. Ezen felül a diszlokációk mozgásához szükséges aktivációs gát is könnyebben átugorható.

6.4. Törés

A feszültség-megnyúlás görbe vége előtt a feszültség kissé csökken. Ez a *nyakasodás*, amikor az anyag elvékonyodik valahol a két pont közt, ahol a feszültség hat. A csökkenő keresztmetszet miatt a lokális feszültség még jobban nő, ez a pozitív visszacsatolás vezet végül a töréshez.

Eddig a képlékeny anyagokról beszéltünk, melyek nagyjából követik a *6.3. ábrán* bemutatott feszültség-megnyúlás görbét. Mi a helyzet az olyan anyagokkal, amelyek a rugalmassági határ elérése után azonnal törnek? Ez a jelenség más mechanizmuson alapul. Ez a fajta törés összefüggésben van az anyagban jelen levő apró repedésekkel, melyek végénél a feszültség sokkal nagyobb, mint az átlagos anyagbeli feszültség. Ha az anyag nem képes a feszültséget plasztikus deformációval csökkenteni, akkor itt is egy önerősítő folyamat megy végbe, miáltal a repedés tovább terjed az egész anyagban és bekövetkezik a törés.

A hőmérsékletnek itt is fontos szerepe van. Olyan anyagok, melyek alacsony hőmérsékleten törékenyek, magas hőmérsékleten képlékenyek is lehetnek, hiszen a diszlokációk mozgásához kisebb energia szükséges. Erre egy példa az üveg, ami alacsony hőmérsékleten törékeny, magas hőmérsékleten pedig annyira képlékeny, hogy pl. fújással is formálható.

6.5. Egykristályok rugalmas állandói

A következőkben az egykristályok kis deformációja esetén érvényes összefüggéseket tekintjük át. A polikristályok izotropok, deformációjuk leírásához kevesebb rugalmas állandó szükséges, de az alábbiakban közölt összefüggések alapvető jelentőségűek.

A kristályok rugalmas tulajdonságai általában anizotropok, a deformáció és a feszültség kapcsolata még a magas szimmetriájú köbös kristályban is attól függ, hogy a feszültség iránya hogy viszonyul a kristálytani tengelyekhez. A kristály anizotrop tulajdonságait tenzorok segítségével írhatjuk le.

6.5.1. Deformációs komponensek

Általánosan egy test lokális deformációját 6 mennyiséggel jellemezhetjük. Ha az elemi cella $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ tengelyei által bezárt szögek α, β, γ , akkor deformációt a feszültség hatására létrejövő $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta \alpha, \Delta \beta, \Delta \gamma$ változásokkal írhatjuk le. Ez a deformáció jellemzésére ugyan egy jó meghatározás, viszont nem derékszögű tengelyek esetén a használatuk nehézkes. Kényelmesebb, ha a deformációt az ugyancsak hat $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}$ paraméterrel írjuk le, melyek definícióit az alábbiakban tárgyaljuk.

Rögzítsünk a deformálatlan testhez három, *egymásra páronként merőleges, egységnyi* hosszúságú $\mathbf{\dot{f}}, \mathbf{\ddot{g}}, \mathbf{\dot{h}}$ tengelyt. Tegyük fel, hogy kis deformáció után a tengelyek iránya és hossza úgy változott meg, hogy ugyanarra a kezdőpontra vonatkoztatva:

$$\mathbf{\hat{f}}' = (1 + \varepsilon_{xx})^{\mathbf{\hat{f}}} + \varepsilon_{xy}^{\mathbf{\hat{f}}} \mathbf{\hat{g}} + \varepsilon_{xz}^{\mathbf{\hat{h}}} \mathbf{\hat{h}},$$

$$\mathbf{\hat{g}}' = \varepsilon_{yx}^{\mathbf{\hat{f}}} + (1 + \varepsilon_{yy})^{\mathbf{\hat{g}}} + \varepsilon_{yz}^{\mathbf{\hat{h}}} \mathbf{\hat{h}},$$

$$\mathbf{\hat{h}}' = \varepsilon_{zx}^{\mathbf{\hat{f}}} + \varepsilon_{zy}^{\mathbf{\hat{g}}} \mathbf{\hat{g}} + (1 + \varepsilon_{zz})^{\mathbf{\hat{h}}} \mathbf{\hat{h}}$$

Az $\mathbf{f}, \mathbf{g}, \mathbf{h}$ tengelyek relatív hosszváltozása első közelítésben rendre $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$. Ezekkel definiálhatjuk az $e_{xx} = \varepsilon_{xx}, e_{yy} = \varepsilon_{yy}, e_{zz} = \varepsilon_{zz}$ deformációs komponenseket. Szintén első rendben felírhatjuk a tengelyek közti szögek megváltozását is:

$$e_{xy} = \mathbf{f}' \cdot \mathbf{g}' = \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy},$$

$$e_{yz} = \mathbf{g}' \cdot \mathbf{h}' = \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz},$$

$$e_{zx} = \mathbf{h}' \cdot \mathbf{f}' = \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz}$$

A deformáció homogén, ha a fent definiált komponensek függetlenek a kezdőpont megválasztásától. A koordinátarendszer elforgatása nem változtatja meg a tengelyek közti

szögeket. Ha a transzformációk közül kizárjuk a tiszta forgatásokat, akkor belátható, hogy $\varepsilon_{yx} = \varepsilon_{xy}, \varepsilon_{zy} = \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx}$. A fenti deformációs komponensekkel kifejezve:

$$\mathbf{\ddot{f}}' - \mathbf{\ddot{f}} = e_{xx}\mathbf{\ddot{f}} + \frac{1}{2}e_{xy}\mathbf{\ddot{g}} + \frac{1}{2}e_{xz}\mathbf{\ddot{h}},$$
$$\mathbf{\ddot{g}}' - \mathbf{\ddot{g}} = \frac{1}{2}e_{yx}\mathbf{\ddot{f}} + e_{yy}\mathbf{\ddot{g}} + \frac{1}{2}e_{yz}\mathbf{\ddot{h}},$$
$$\mathbf{\ddot{h}}' - \mathbf{\ddot{h}} = \frac{1}{2}e_{zx}\mathbf{f} + \frac{1}{2}e_{zy}\mathbf{\ddot{g}} + e_{zz}\mathbf{\ddot{h}}$$

Az anizotrop szilárd testben az origóhoz közel eső részecske helyvektora legyen

$$\mathbf{r} = x\mathbf{f} + y\mathbf{g} + z\mathbf{h}$$

Ekkor, ha a részecske a deformáció következtében az

$$\mathbf{r'} = x\mathbf{\hat{f}'} + y\mathbf{\hat{g}'} + z\mathbf{\hat{h}'}$$

helyre kerül, akkor elmozdulása

$$\overset{\mathbf{r}}{\mathbf{\rho}} = \overset{\mathbf{r}}{\mathbf{r}}' - \overset{\mathbf{r}}{\mathbf{r}} = x \left(\overset{\mathbf{r}}{\mathbf{f}}' - \mathbf{f} \right) + y \left(\overset{\mathbf{r}}{\mathbf{g}}' - \overset{\mathbf{r}}{\mathbf{g}} \right) + z \left(\overset{\mathbf{r}}{\mathbf{h}}' - \overset{\mathbf{r}}{\mathbf{h}} \right) = u \overset{\mathbf{r}}{\mathbf{f}} + v \overset{\mathbf{r}}{\mathbf{g}} + w \overset{\mathbf{r}}{\mathbf{h}}$$

alakba is írható, amiből

$$e_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad e_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad e_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z},$$
$$e_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}, \quad e_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}, \quad e_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}.$$
(6.7)

Homogén deformációra a $\overset{1}{\rho}$ elmozdulás komponensei:

$$u = e_{xx}x + \frac{1}{2}e_{xy}y + \frac{1}{2}e_{xz}z,$$

$$v = \frac{1}{2}e_{yx}x + e_{yy}y + \frac{1}{2}e_{yz}z,$$

$$w = \frac{1}{2}e_{zx}x + \frac{1}{2}e_{zy}y + e_{zz}z$$

6.5.2. Tágulás

A tágulás a deformáció következtében létrejövő térfogatnövekedés. A Poisson-számnál bemutatott számoláshoz hasonlóan kaphatjuk, hogy az $\mathbf{f}, \mathbf{g}, \mathbf{h}$ egységnyi élhosszúságú kocka térfogata a deformáció után

$$V' = \mathbf{\tilde{f}}' \cdot (\mathbf{\tilde{g}}' \times \mathbf{\tilde{h}}') \cong V (1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}),$$

tehát a relatív tágulás a deformációs komponensekkel kifejezve:

$$\delta = \frac{V' - V}{V} = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}.$$
(6.8)

6.5.3. Nyírás

Az

$$e_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}$$

deformációs komponensek két egyszerű nyírásból tevődnek össze. Az egyikben az anyag x tengelyre merőleges síkjai y irányban, míg a másikban az y-ra merőleges síkok x irányban csúsznak el.

6.5.4. Feszültségkomponensek

Általános esetben a test egy pontjára ható feszültség három dimenzióban egy negyedrendű tenzorral írható le, melynek $3^4 = 81$ komponense van. A tiszta forgásoktól eltekinthetünk, ha a testre nem hat zérustól különböző eredő forgatónyomaték, akkor a független feszültségkomponensek száma általános esetben 6-ra csökkenthető, tehát a deformáció felírható a $(\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}, \sigma_{xy})$ feszültségek lineáris kombinációjaként:

$$\begin{bmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{xy} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{bmatrix}.$$
(6.9)

Az s mátrix elemeit *rugalmas állandóknak* v. *rugalmas méretváltozásoknak* nevezzük. Hasonlóan írhatók fel a feszültségkomponensekre vonatkozó egyenletek is:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{xy} \\ e_{zx} \end{bmatrix},$$
(6.10)

ahol a **c** mátrix elemeit *rugalmassági modulusoknak* nevezzük. Az energiamegmaradás felhasználásából további egyszerűsödést érhetünk el, nevezetesen a $c_{ij} = c_{ji}$ egyenlőségeket, melyekkel a független komponensek száma 21-re csökken. Hasonló összefüggés érvényes a rugalmas méretváltozásokra is, mindkét mátrix szimmetrikus.

6.6. Köbös kristályok

Láttuk, hogy a legáltalánosabb anizotrop esetben a független rugalmassági modulusok száma 21. A kristályszerkezet szimmetriáit kihasználva ez a szám még tovább csökkenthető, pl. a magas szimmetriával rendelkező köbös kristályokban ez már csak 3.

Mivel a kristály három egymásra merőleges, négyfogású forgástengellyel rendelkezik, ezért $c_{11} = c_{22} = c_{33}$ és $c_{44} = c_{55} = c_{66}$. Ezeken kívül minden tengelyre merőlegesen egy tükörsík is van, tehát a tengelyek irányának megfordítása nem változtatja meg a feszültséget. Ezeket felhasználva végül a következő eredményre juthatunk:

$$\mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix}.$$
(6.11)

Hasonló meggondolások alapján az s mátrix is ugyanilyen alakú lesz.

Ezek után köbös kristályra a fentiek alapján meghatározhatjuk a rugalmassági modulusok és a méretváltozási állandók közti kapcsolatot. Vegyük észre, hogy a \mathbf{c} és \mathbf{s} mátrixok egymás inverzei, tehát a \mathbf{c} mátrix inverzének megfelelő elemei megegyeznek az \mathbf{s} mátrix elemeivel, amiből a két mátrix elemeinek kapcsolatára a következő összefüggéseket kapjuk:

$$c_{11} = \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})},$$

$$c_{12} = \frac{-s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})},$$

$$c_{44} = \frac{1}{s_{44}},$$

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})},$$

$$s_{12} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})},$$

$$s_{44} = \frac{1}{c_{44}}$$

6.6.1. Rugalmas hullámok, izotrópia

A kocka térfogatelemére ható erőket figyelembe véve a mozgásegyenlet x irányú komponense

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z},$$

ahol ρ_0 a sűrűség.

Hasonló egyenletet kaphatunk az y ill. z irányú komponensekre is, ahol ρ_0 a sűrűség. Ha a koordináta-rendszert úgy vesszük fel, hogy a kocka élei egybe esnek a tengelyekkel, akkor írhatjuk, hogy

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial e_{xx}}{\partial x} + c_{12} \left(\frac{\partial e_{yy}}{\partial x} + \frac{\partial e_{zz}}{\partial x} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial e_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial e_{xz}}{\partial z} \right),$$

amit a deformációs komponensekre érvényes kifejezésekkel tovább írva

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + \left(c_{12} + c_{44} \right) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right)$$
(6.12)

Ennek egyik megoldása egy x irányban haladó longitudinális, $u = u_0 e^{i(\omega t - kx)}$ hullám, melynek terjedési sebessége

$$v = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho_0}} \tag{6.13}$$

Az egyenlet másik két megoldása két transzverzális (nyíró-) hullám, az egyik y irányban, a másik z irányban halad, a kitérésük x irányú. Ezen hullámok sebessége pedig

$$v = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho_0}}$$
. (6.14)

A kristályban általában háromféle típusú hullámmozgás lehet egy adott irányban, de ezek csak nagyon speciális haladási irányokban tisztán longitudinálisak vagy transzverzálisak.

Megfelelő átalakítások után (6.12)-t a következő alakban is felírhatjuk:

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \left(c_{11} - c_{12} - 2c_{44}\right) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c_{44} \nabla^2 u + \left(c_{12} + c_{44}\right) \frac{\partial}{\partial x} div \mathbf{\hat{\rho}},$$

ahol a $\mathbf{\hat{p}} = u\mathbf{\hat{i}} + v\mathbf{\hat{j}} + w\mathbf{\hat{k}}$ elmozdulás nem tévesztendő össze a ρ_0 sűrűséggel.

Ha $c_{11} - c_{12} = 2c_{44}$, akkor a fenti egyenletben az első tag zérus és a további komponenseket is felhasználva kompaktabb formában írhatjuk, hogy

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \hat{\mathbf{p}}}{\partial t^2} = c_{11} \operatorname{grad} \operatorname{div} \hat{\mathbf{p}} - c_{44} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \hat{\mathbf{p}}$$
(6.15)

Ennek az egyenletnek minden tagja invariáns a referenciatengely forgatásával szemben, tehát maga az egyenlet is. A fentebb említett feltétel következménye, hogy a kristály rugalmasan izotrop, azaz a hullámok minden irányban azonos sebességgel terjednek. Természetesen ettől még a longitudinális és transzverzális hullámok sebessége lehet különböző.

A (6.15) egyenlet jobb oldalának első tagja egy longitudinális, míg a második tag két független, egymásra merőleges, azonos frekvenciájú transzverzális hullámot ír le.

Köbös kristályban az *A* anizotrópia-tényező definíciója a két nyíróhullám sebességnégyzetének aránya, amelyek az [100] és [110] irányokban terjednek:

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \,. \tag{6.16}$$

A fenti feltétel alapján ennek értéke izotrop testre 1.

6.6.2. Cauchy-relációk

Bizonyos feltételek teljesülése mellett a rugalmassági modulusok közti összefüggéseket először Cauchy (Augustine-Louis Cauchy, 1789-1857) vezette le. Ezek köbös szimmetria esetén a $c_{12} = c_{44}$ összefüggésre redukálódnak. A fentiekben említett izotrópia-feltételt felhasználva ekkor $c_{11} = 3c_{44}$. Ha a köbös kristály rugalmasan izotrop ÉS a Cauchy-reláció is teljesül, akkor a transzverzális hullámok terjedési sebessége a longitudinálisokénak $\sqrt{1/3}$ - szorosa lenne.

A Cauchy-relációk teljesülésének feltételei a következők:

- minden erő centrális (ez a kovalens és fémes kötésekre nem áll fenn),
- minden atom szimmetria-középpont, azaz minden atomok közti $\mathbf{\dot{r}}_{jk}$ vektor helyett $-\mathbf{\dot{r}}_{jk}$ vektort nézve a szerkezet invariáns,
- a kristály eredetileg feszültségmentes.

Az ionos rácsban a domináns kölcsönhatás az elektrosztatikus vonzóerő, amely centrális, tehát a Cauchy-reláció elég jól teljesül az alkáli-halogenidekre (*pl. NaCl*).

6.7. Ellenőrző kérdések

- 1. Definiálja a húzó- és nyíróerőket!
- 2. Definiálja a Young-modulust!
- 3. Ismertesse a feszültség-megnyúlás görbe egyes szakaszait, magyarázza meg a jelenségeket atomi szinten!
- 4. Magyarázza meg a felkeményedést!
- 5. Mi a Poisson-hányados?
- 6. Osztályozza az anyagokat a Poisson-hányadosuk értéke szerint!
- 7. Hogyan változik az anyagok sűrűsége kis megnyúlás hatására Poisson-hányadosuk függvényében?

- 8. Adjon felső határt a Poisson-hányadosra, feltéve, hogy az anyag térfogata egy adott irányba való nyújtás során nem csökken!
- 9. Definiálja a rugalmassági modulus- és a rugalmas méretváltozás tenzorokat. Mit mondhatunk általános, anizotrop esetben, ill. szimmetriával rendelkező szerkezetek esetén a tenzorok komponenseinek számáról?
- 10. Mit nevezünk anizotrópia-tényezőnek?

6.8. Mintafeladat

1. Egy 4.7 *m* hosszúságú, $3 \times 10^{-5} m^2$ keresztmetszetű acélhuzal egy adott terhelésre ugyanakkora mértékben nyúlik meg, mint egy 3.5 *m* hosszúságú, $4 \times 10^{-5} m^2$ keresztmetszetű rézhuzal. Mekkora a két anyag Young-modulusának aránya?

Megoldás: A két esetben az abszolút hosszváltozás és a húzóerő megegyezik, csak a huzalok hossza és keresztmetszete különböző. Ezekkel felírva a két anyag Young-modulusának hányadosát:

$$\frac{Y_{ac\acute{e}l}}{Y_{r\acute{e}z}} = \frac{A_{r\acute{e}z}}{A_{ac\acute{e}l}} \frac{l_{ac\acute{e}l}}{l_{r\acute{e}z}} = 1.79$$

6.9. Gyakorló feladatok

1. Mutassuk meg, hogy a B = -V(dp/dV) modulus köbös kristályokra

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}$$

- 2. Egy 15 kg tömegű testet egy nyújtatlan állapotában 1 m hosszúságú acélhuzalra erősítünk és függőleges síkban $\omega = 2 s^{-1}$ szögsebességgel körpályán mozgatunk. Mekkora a huzal megnyúlása a körpálya alsó pontjában? A huzal keresztmetszete 0.065 m^2 , a Young-modulus 2×10^{11} Pa.
- 3. Köbös kristályt megnyújtunk az [100] irányban. Írjuk fel a Young-modulus és a Poissonszám kifejezését a rugalmas méretváltozások vagy a rugalmassági modulusok segítségével!
- 4. Mutassuk meg, hogy egy síkra ható feszültségeket (a sík normálisának iránykoszinuszai a koordináta-rendszerben α , β , γ) felírhatjuk a következő egyenletekkel:

$$\sigma_x^{(\mathbf{n})} = \alpha \sigma_{xx} + \beta \sigma_{xy} + \gamma \sigma_{xz}$$
$$\sigma_y^{(\mathbf{n})} = \alpha \sigma_{yx} + \beta \sigma_{yy} + \gamma \sigma_{yz}$$
$$\sigma_z^{(\mathbf{n})} = \alpha \sigma_{zx} + \beta \sigma_{zy} + \gamma \sigma_{zz}$$

7. Szilárd testek fajhője

- Célkitűzés: A szilárdtestek termodinamikai tulajdonságaiból sok egyéb tulajdonságukra következtethetünk. A középiskolai oktatásban alapvető szerepet játszanak a gázok egyszerűbb termodinamikai tulajdonságai, a termodinamika alapjainak megértése. A későbbiekben a kinetikus gázelmélet ad ehhez szilárdabb alapot, de a szilárdtestek fajhője pl. csak a Dulong – Petit-szabály ismertetésekor kerül említésre, komolyabb indoklás nélkül. Az alábbiakban betekintést adunk a szilárd testek termodinamikájába, a fajhőre vonatkozó két, tudománytörténetileg fontos megközelítés, az Einstein- és a Debye-modell részletes ismertetésével. Elméleti eredményeinket összehasonlítjuk a mérésekkel és magyarázatot adunk az (szinte elhanyagolható) eltérések okaira. Megvizsgáljuk a hőtágulás kérdését is, ezzel a klasszikus fizika egyszerűen használható harmonikus közelítésén túlmenő számítási módszert is tárgyalunk.
- Szükséges előismeretek: Az eddigi fejezetek nem kívántak erős középiskolai alapnál többet. Ebben a fejezetben felhasználjuk a termodinamika idevonatkozó törvényeit, ill. az előző fejezetben röviden tárgyalt kvantált rácsrezgések, a fononok tulajdonságait. Bár igyekeztünk itt is a legegyszerűbb, szemléletes magyarázatot adni az egyes jelenségekre, a fejezet megértéséhez immár szükségünk lesz egy statisztikus fizikai alapra, többek közt a Boltzmann-faktor, kanonikus eloszlás, a várható érték fogalma és egyes speciális integrálok ismeretére.

Az alábbi tananyag elsajátítása után az olvasó

- ismeri a szilárdtestek fajhőjének leírására alkalmazható módszereket
- képes elméleti tudását egyszerűbb termodinamikai jellegű feladatok megoldására alkalmazni
- elfogadja a termodinamika törvényeinek, összefüggéseinek statisztikus fizikai jellegű megközelítését
- szakmai útmutatás alapján bonyolultabb termodinamikai problémák megoldására képes

Ebben a fejezetben a fononok rezgéseiből származó fajhő kiszámítására szorítkozunk, az elektronok hozzájárulása csak a későbbiek alapján, az elektronok tulajdonságainak megértése után lesz tárgyalható. Fajhő alatt itt az állandó térfogaton vett fajhőt értjük, bizonyítható, hogy a kétféle fajhő közti különbséget a tárgyalás során joggal hanyagolhatjuk el. Kitérünk még a szilárd testek hőtágulására is, amely az eddig többször alkalmazott harmonikus potenciál anharmonikus tagokkal való bővítésével tárgyalható. Bár a levezetéseket igyekszünk részletesen tárgyalni, a téma megértéséhez szükséges némi alapfokú statisztikus fizikai háttér.

Az 7.1. táblázat néhány anyag állandó nyomáson vett fajhőjét (molhőjét) tartalmazza szobahőmérsékleten. A táblázatból jól látszik a Dulong – Petit-szabály (1819), melynek értelmében a szilárd anyagok molhője szobahőmérsékleten kb. 3R, ahol $R=8.314 \text{ J}\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$, az univerzális gázállandó (7.1. ábra). Ez egyszerűen megkapható az ekvipartíció-tételből és a

szabadsági fokok számából, a kristályrács atomjait egymástól független, klasszikus harmonikus oszcillátoroknak tekintve.

Az alábbiakban következő statisztikus fizikai leírásban nem teszünk különbséget fajhő és molhő közt, bármelyiket is írjuk, az a moláris hőkapacitásra vonatkozik.

Anyag	C _p (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Réz	24.5
Ezüst	25.5
Ólom	26.4
Cink	25.4
Alumínium	24.4
Ón (fehér)	26.4
Kén (rombos)	22.4

7.1. táblázat – Néhány anyag molhője szobahőmérsékleten

A tapasztalat szerint a szilárd testek fajhője a hőmérséklettel a

$$C(T) = \gamma T + \beta T^3$$

összefüggés szerint változik. Az első, lineáris tag az elektronoktól származó fajhő, a második a rácsrezgések energiájának a hőmérséklettel való növekedéséből adódik.

Látható, hogy a klasszikus modell csak magas hőmérsékleten ad jó eredményt, a fajhő alacsony hőmérsékletű viselkedését nem magyarázza meg.



A fajhő alacsony hőmérsékleteken való viselkedését az alábbiakban két híres, az Einsteinés a Debye-modell segítségével tárgyaljuk.

7.1. A rácsenergia

A kristály belső energiáját a fononok, mint harmonikus oszcillátorok energiája határozza meg. Egy *n*. gerjesztett állapotban levő, ω frekvenciájú fonon energiája:

$$\varepsilon_n = h\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \tag{7.1}$$

A rácsrezgések tárgyalásánál láttuk, hogy a diszperzió miatt egy fonon frekvenciája függ a polarizációtól és a hullámszám-vektortól is. A rács teljes rezgési energiájának várható értékét tehát ezekre összegezve kapjuk:

$$\langle E \rangle = h \sum_{\sigma, \mathbf{k}} \omega_{\sigma} \left(\mathbf{k}^{\mathbf{r}} \right) \left(\left\langle n_{\sigma, \mathbf{k}} \right\rangle + \frac{1}{2} \right).$$
 (7.2)

Az energia kiszámításához tehát meg kell határoznunk a különböző ágakra a diszperziós relációkat és a módusok betöltöttségét, ami sem kísérletileg, sem elméletileg nem egyszerű feladat. Példaként álljon itt a cinkblende szerkezetben kristályosodó ZnS fononspektruma (7.2. *ábra*). A pontok a neutronszórási kísérletekből kapott adatokat jelölik, az egyes vonalak pedig különböző modellillesztések. Nyilván az általános elméletek nem adhatnak pontos leírást a különböző szimmetriájú kristályok fajhőjéről, de amint látni fogjuk, az általános tendenciákat, az alacsony és magas hőmérsékletű viselkedést jól visszaadják.

Először megvizsgáljuk a rezgési állapotok betöltöttségét, majd az energia várható értékéből számoljuk ki a fajhőt.



K. Kunc et al, Phys. Rev. B 12, 4346 (1975)

7.2. Az energiaszintek betöltöttsége

A kristály rezgéseit egymástól független, háromdimenziós kvantum-oszcillátorok sokaságának fogjuk fel, melyek frekvenciái a diszperzió alapján kaphatók meg. Az energia (7.2) kifejezésében a legvalószínűbb előforduló gerjesztettségi állapot szerepel, melyet statisztikus mechanikai eszközökkel számolhatunk ki.

Az oszcillátorok diszkrét energiaszinteket foglalhatnak el, az egyes szinteken levő oszcillátorok száma közti kapcsolatot a Boltzmann-faktor adja meg. Annak a valószínűsége, hogy egy részecske az ε_i energiaállapotban van:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}$$
(7.3)

ahol a *j* összegzés az összes lehetséges energiaállapotra értendő. Az oszcillátor-energiára adott (7.1) összefüggés alapján a nevező, az ún. *állapotösszeg*, a következő lesz:

$$\sum_{n} \exp\left[-\frac{h\omega}{kT}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right] = \exp\left[-\frac{h\omega}{2kT}\right] \sum_{n} \exp\left[-\frac{h\omega}{kT}n\right] = \exp\left[-\frac{h\omega}{2kT}\right] \sum_{n} \left(\exp\left[-\frac{h\omega}{kT}\right]\right)^{n}$$

az utolsó egyenlőségben használhatjuk a végtelen mértani sor összegét, amivel végül a

$$\sum_{n} \exp\left[-\frac{h\omega}{kT}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right] = \frac{\exp\left[-\frac{h\omega}{2kT}\right]}{1-\exp\left[-\frac{h\omega}{kT}\right]}$$

összefüggésre jutunk. Ezt behelyettesítve (7.3) -ba, az *n*. energiaszint betöltési valószínűségére kapjuk, hogy

$$p_n = \exp\left[-\frac{h\omega}{2kT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{h\omega}{kT}n\right] \cdot \frac{\exp\left[-\frac{h\omega}{2kT}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{h\omega}{kT}\right]} = L = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega}{kT}\right)\right] \cdot \exp\left(-\frac{h\omega}{kT}n\right).$$

A valószínűség-számításból ismert módon kiszámítható *n* várható értéke, amit az $x = h\omega/kT$ helyettesítéssel a következő alakba írhatunk:

$$\langle n \rangle = \sum_{n} n p_n = (1 - e^{-x}) \sum_{n} n e^{-nx} = (1 - e^{-x}) \left(-\frac{d}{dx} \sum_{n} e^{-nx} \right) = (1 - e^{-x}) \left(-\frac{d}{dx} \frac{1}{1 - e^{-x}} \right),$$

végül a deriválás elvégzése után és *x* visszahelyettesítésével:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$
(7.4)

Most már felírhatjuk a rács rezgési energiáját, mint a különböző polarizációkra és hullámszámokra összegzett oszcillátor-energiát:

$$E = \sum_{\sigma, \mathbf{k}} h \omega_{\sigma} {\mathbf{k} \choose \mathbf{k}} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h \omega_{\sigma} {\mathbf{k} \choose \mathbf{k}}/kT}} - 1 \right) = L = \sum_{\sigma, \mathbf{k}} \frac{h \omega_{\sigma} {\mathbf{k} \choose \mathbf{k}}}{2} \cdot \operatorname{cth} \left(\frac{h \omega_{\sigma} {\mathbf{k} \choose \mathbf{k}}}{2kT} \right),$$

vagy a nullponti energia elhagyásával:

$$E - E_0 = \sum_{\sigma, \mathbf{k}} \frac{h \omega_{\sigma} \left(\mathbf{k} \right)}{e^{h \omega_{\sigma} \left(\mathbf{k} \right) / kT} - 1}.$$

A *k*-szerinti összegzés helyett kényelmesebb, ha áttérünk ω szerinti integrálásra, ehhez bevezetjük a $D(\omega)$ ún. *módussűrűséget (Density of States, DOS)*, ami megmondja, hogy az ω és $\omega + d\omega$ frekvenciák közt hány rezgési módus van. Az energia ezzel a módussűrűséggel a következő alakba írható:

$$E = \sum_{\sigma} \int d\omega D_{\sigma} \left(\omega\right) \frac{h\omega}{e^{h\omega/kT} - 1}$$
(7.5)

A fajhő általános kifejezése a módussűrűséggel kifejezve pedig

$$C_{V} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V} = k \sum_{\sigma} d\omega D_{\sigma} \left(\omega\right) \left(\frac{h\omega}{kT}\right)^{2} \frac{e^{h\omega/kT}}{\left(e^{h\omega/kT} - 1\right)^{2}}.$$

A fajhő meghatározásához tehát elengedhetetlen a módussűrűség ismerete, amit leggyakrabban rugalmatlan szórási kísérletekből határoznak meg. A következőkben egy egyszerű modellen keresztül bemutatjuk a módussűrűség meghatározását.

7.3. A módussűrűség

A módussűrűség dimenziófüggő, ezért rögtön a 3D esettel foglalkozunk, hiszen a valódi kristályokra vagyunk kíváncsiak. A korábbiakhoz hasonlóan egy makroszkopikus, L oldalhosszúságú kockát veszünk és periodikus határfeltételt szabunk, azaz egy adott módus hullámszámvektorának komponensei csak $2\pi / L$ egész számú többszörösei lehetnek, azaz

$$\mathbf{\hat{k}} = \frac{2\pi}{L} \left(n_x, n_y, n_z \right), \quad n_i \in \check{}$$

Mennyi egy adott n_{max} -hoz tartozó N állapotok száma? Ha n_{max} elég nagy, akkor ez egy egyszerű geometriai feladatra redukálódik, nevezetesen az 7.3. *ábrán* látható n_{max} sugarú gömb térfogatának kiszámolására, amiből



7.3. ábra – Az állapotok számának meghatározása egy maximális, n_{max} sugarú gömbben

vagy az n_{max} -hoz tartozó k_{max} felhasználásával:

$$N = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 k_{\max}^3 = \frac{V}{6\pi^2} k_{\max}^3.$$

A módussűrűséget az állapotok számának ω szerinti deriváltja adja:

$$D(\omega) = \frac{dN}{dk}\frac{dk}{d\omega} = \frac{Vk^2}{2\pi^2}\frac{1}{d\omega/dk}.$$
(7.6)

Hasonló eredményt kaphatunk, ha *k*-térben a *k* és k+dk hullámszámok közti gömbhéjben levő állapotok számából számoljuk ki a módussűrűséget. A módussűrűség egzaktabb kifejezéséhez ismernünk kell a diszperziós relációkat az egyes ágakra. A következőkben két egyszerű modellen keresztül mutatjuk be a szilárd testek fajhőjének meghatározását.

7.4. Az Einstein-modell

Az fajhő első kvantumos modellje Einsteintől származik (1907), és azzal az egyszerű feltételezéssel él, hogy az összes fonon frekvenciája megegyezik. Az ω frekvenciájú oszcillátor energiája $\langle n \rangle h \omega$, tehát az N oszcillátorból álló rács termikus energiája (3 független rezgési irány):

$$U = 3N \langle n \rangle h \omega = \frac{3Nh\omega}{e^{h\omega/kT} - 1},$$

amiből a fajhő:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk \left(\frac{h\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{h\omega/kT}}{e^{h\omega/kT} - 1}.$$

A $\theta_E = h\omega/k$ ún. *Einstein-hőmérséklet* bevezetésével:

$$C_{V} = 3Nk \left(\frac{\theta_{E}}{T}\right)^{2} \frac{e^{\theta_{E}/T}}{\left(e^{\theta_{E}/T} - 1\right)^{2}} = 3Nk \frac{x^{2}e^{x}}{\left(e^{x} - 1\right)^{2}},$$
(7.7)

ahol bevezettük az $x = \theta_E / T$ változót. Az utolsó egyenlőségben szereplő függvény az ún. Einstein-függvény. Megjegyezzük, hogy az Einstein-hőmérséklet semmiféle kapcsolatban nincs a fonongáz valódi hőmérsékletével, ez csak egy karakterisztikus, hőmérséklet dimenziójú mennyiség, amivel a fajhő viselkedését jellemezhetjük.

7.4.1. Magas hőmérsékleti viselkedés

Az Einstein-féle fajhő magas hőmérsékleti viselkedését az $x \rightarrow 0$ határesetben az exponenciálisok lineáris tagig való sorfejtésével vizsgálhatjuk:

$$C_{V} = 3Nk \lim_{x \to 0} \frac{x^{2} e^{x}}{(e^{x} - 1)^{2}} = 3Nk \lim_{x \to 0} \frac{x^{2} (1 + x + L)}{(1 + x + L - 1)^{2}} = 3Nk = 3R.$$

Látható, hogy a fenti egyszerű feltevéseken alapuló számolás magas hőmérsékleten visszaadja a klasszikus Dulong – Petit-szabályt. Mi a helyzet a $T \rightarrow 0$ határértékkel?

7.4.2. Az Einstein-fajhő alacsony hőmérsékleten

A $T \to 0$ határátmenetben (7.7)-ben az exponenciálisok sokkal nagyobbak lesznek egynél, ezért

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}},$$

azaz a fajhő exponenciálisan tart nullához. A bevezetőben említettük, hogy a tapasztalat szerint ez nem igaz, alacsony hőmérsékleten a fononoktól származó fajhő T^3 szerint tart nullához. Az Einstein-modell által jósolt alacsony hőmérsékleti viselkedés és a kísérletek közti különbség még szembetűnőbb az 7.4. *ábrán*, ahol mind a hőmérséklet, mind a fajhő logaritmikus skálán van ábrázolva.



7.4. ábra – Az Einstein-féle fajhő és a mérési eredmények logaritmikus skálán (Hofmann)

Az elmélet és a kísérleti eredmények alacsony hőmérsékleten való eltérésének oka az, hogy az elmélet azonos frekvenciájú fononokat feltételez. Az Einstein-féle közelítést főleg az optikai fononok leírásánál szokták használni.

Az elméletet Debye fejlesztette tovább (1912), az általa javasolt, reálisabb feltételezésekkel élő modellt az alábbiakban tárgyaljuk.

7.5. A Debye-modell

A rács periodicitása miatt az állapotok számát elég meghatározni az első Brillouin-zónára, de analitikusan ez még viszonylag egyszerű esetekre sem könnyű. Példaként az 7.5. ábrán az FCC rács első Brillouin-zónáját láthatjuk, egy csonkolt oktaédert, amit egy 3a élhosszúságú oktaéderből kapunk úgy, hogy az csúcsaiból egy a oldalhosszúságú, négyzet alapú gúlát levágunk.

Bár a Debye-modell jóval realisztikusabb feltételezésekkel él az állapotsűrűséget illetően, a bonyolult alakú Brillouin-zónára és a diszperziós relációra itt is közelítésekkel kell élnünk. A
Brillouin-zónát itt is gömbbel helyettesítjük és izotróp közeget vizsgálunk, azaz a frekvencia irányfüggetlen. Feltesszük továbbá, hogy egy k értékhez csak egyetlen frekvencia tartozik, ami nyilván nem igaz, hiszen egy p atomot tartalmazó elemi cellákból álló kristály diszperziós összefüggése 3 akusztikus és 3p-3 optikai ágból áll.



7.5. ábra – Az FCC rács első Brillouin-zónája a szimmetriapontokkal (Wikipedia)

A Debye- vagy kontinuum-közelítés a fajhő akusztikus fononoktól származó hozzájárulását közelíti. Ebben a közelítésben a hangsebesség állandó, az akusztikus ágakra vonatkozó diszperziós alak lineáris, $\omega = vk$. A 2 transzverzális és 1 longitudinális polarizációra vonatkozó hangsebességeket egyenlőnek vesszük. Ezt (7)-be helyettesítve kapjuk a Debye-közelítésben érvényes módussűrűséget:

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^2} \frac{3}{v}.$$
(7.8)

A módusok száma (a módussűrűség integrálja) így nem véges, tehát kell valamilyen ún. *levágási frekvencia*, ami fölött a módussűrűség zérus. Tudjuk, hogy egy *N* atomot tartalmazó háromdimenziós kristályban a módusok száma 3*N*, tehát:

$$\int_{0}^{\omega_{D}} D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^{2}} \frac{3}{v^{3}} \frac{\omega_{D}^{3}}{3} = 3N,$$

amiből a levágási, vagy Debye-frekvenciára:

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 \frac{N}{V} \tag{7.9}$$

kapunk, aminek a k-térben a

$$k_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

levágási hullámszám felel meg. A Debye-közelítésben tehát ez a maximális hullámszám, a lehetséges módusokat teljesen betöltik az ennél kisebb hullámszámú fononok.

A kapott módussűrűség és a betöltési valószínűségek ismeretében már kiszámolhatjuk az energia várható értékét:

$$E = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} h\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\omega/kT} - 1}\right) \omega^2 d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \left[\frac{h\omega_D^4}{8} + \int_0^{\omega_D} \frac{h\omega^3 d\omega}{e^{h\omega/kT} - 1}\right].$$

Az első tag nem függ a hőmérséklettől, ez a fajhő szempontjából elhanyagolható. A fajhőt az energia hőmérséklet szerinti deriváltja adja:

$$C_{V} = \frac{9N}{\omega_{D}^{3}} \frac{\partial}{\partial T} \int_{0}^{\omega_{D}} \frac{h\omega^{3}d\omega}{e^{h\omega/kT} - 1} = \frac{9N}{\omega_{D}^{3}} \int_{0}^{\omega_{D}} \frac{h^{2}\omega^{4}}{kT^{2}} \frac{e^{h\omega/kT}}{\left(e^{h\omega/kT} - 1\right)^{2}} d\omega,$$

amely kompaktabb alakra hozható az $x = h\omega / kT$ és a $\theta_D = h\omega_D / k$, az ún. Debye-hőmérséklet bevezetésével. Az új változókkal:

$$C_{V} = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_{D}}\right)^{3} \int_{0}^{\theta_{D}/T} \frac{x^{4} e^{x} dx}{\left(e^{x} - 1\right)^{2}}.$$
 (7.10)

7.5.1. Magas hőmérsékleti viselkedés

A $T \rightarrow \infty$ átmenetben a (9) integrál felső határa 0-hoz tart, ekkor az integranduszt sorba fejthetjük:

$$\lim_{x \to 0} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \approx \lim_{x \to 0} \frac{x^4 (1 + x)}{(1 + x - 1)^2} = x^2,$$

és ezzel

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 = 3Nk = 3R,$$
(7.11)

tehát ebben az esetben is visszakapjuk a kísérletileg igazolt Dulong – Petit-szabályt.

7.5.2. A Debye-fajhő alacsony hőmérsékleten

Alacsony hőmérsékleten az integrál felső határa végtelenhez tart, ekkor a nevezetes

$$\int_{0}^{\infty} \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

egyenlőség felhasználásával kapjuk, hogy

$$C_V = 9Nk \cdot \frac{4\pi^4}{15} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = \frac{12}{5} Nk\pi^4 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3, \tag{7.12}$$

ami a hőmérsékleti viselkedést tekintve összhangban van a kísérleti eredményekkel.

Láthattuk tehát, hogy mindkét alapvető modell jól adja vissza a szilárd testek fajhőjének magas hőmérsékleti viselkedését, a O K közelében való viselkedést azonban a különböző feltételezések és egyszerűsítések nagyban befolyásolják. Míg Einstein – a valóságtól elég távol állóan – azonos frekvenciájú fononokat feltételezve kapta az exponenciális hőmérsékletfüggést,

Debye akusztikus fononokra vonatkozó egyszerű közelítése már a kísérleti tapasztalatokkal megegyező eredményt adott.

Mind a rácsrezgések, mind a fajhő leírásánál tapasztaltuk az egyszerű harmonikus közelítés előnyeit. Néhány kísérletileg igazolt jelenséget azonban nem lehet megmagyarázni ezzel a feltételezéssel, többek közt a fononok kölcsönhatását, ill. a hőtágulást sem.

7.6. Anharmonikus effektusok

A harmonikus potenciál anharmonikus tagokkal való kiegészítése több jelenségre magyarázatot adhat. A következőkben ezt a módszert a hőtágulás magyarázatával mutatjuk be. Harmonikus közelítésben az atomok egyensúlyi helyzetének várható értéke minden rezgési energiaszinten a potenciál minimumának helyén van, tehát a hőmérséklet növelésével nem változik a rácsállandó, nincs hőtágulás. Vizsgáljuk meg a problémát anharmonikus potenciál esetén!

Az 7.6. *ábrán* az $U(x) = 4x^2$ harmonikus és az $U(x) = 4x^2 - 2x^3 - 2x^4$ anharmonikus potenciálok görbéit ábrázoltuk. Amint látható, kis kitérésekre a két potenciál gyakorlatilag megegyezik, a harmonikus potenciált általában akkor használhatjuk, ha az atomok kitérése a rácsállandó 5-10% -a körül van.



7.6. ábra – Harmonikus és anharmonikus potenciálok az atomok kitérésének függvényében

Tekintsünk egy általános alakú $U(x) = ax^2 - bx^3 - cx^4$ egydimenziós potenciált és vizsgáljuk az atomok koordinátáinak az eredeti egyensúlyi helyzettől való eltérésének várható értékét, amely a jól ismert

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot x \cdot \exp\left[-\beta U\left(x\right)\right]}{\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \exp\left[-\beta U\left(x\right)\right]}; \quad \beta = \frac{1}{kT}$$
(7.13)

összefüggéssel adható meg. Az egyszerűség kedvéért a nevezőben elhanyagoljuk az anharmonikus tagokat, ekkor erre a

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \exp\left[-\beta U(x)\right] = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \exp\left[-\beta ax^{2}\right] = \sqrt{\frac{\pi}{a\beta}} = \pi^{1/2} \left(a\beta\right)^{-1/2}$$
(7.14)

eredményt kapjuk. A számlálót felírjuk a

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot x \cdot \exp\left[-\beta ax^2\right] \cdot \exp\left[\beta bx^3 + \beta cx^4\right]$$

alakban, amely az anharmonikus tagokat tartalmazó exponenciális első rendben való sorfejtésével

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot x \cdot \exp\left[-\beta ax^2\right] \left[1 + \beta bx^3 + \beta cx^4\right]$$

lesz, melyet már tagonként integrálhatunk. A lineáris tényező első és utolsó tagjából származó integrálok páratlan függvényeket tartalmaznak, így ezek nullák lesznek. A harmadfokú tagból adódó

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \beta b \cdot x^4 \cdot \exp\left[-\beta a x^2\right]$$

visszavezethető a nevezetes

$$\int_{0}^{\infty} x^{n} \cdot \exp\left[-ax^{2}\right] \cdot dx = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2a^{\frac{n+1}{2}}}$$

integrálra, ahol $\Gamma(x)$ az Euler-féle Gamma-függvény. Felhasználva a függvényre vonatkozó $\Gamma(x+1) = x \cdot \Gamma(x)$ összefüggést és a $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ függvényértéket, az egyensúlyi helyzet várható értékét leíró (7.12) összefüggés számlálójára végül a

$$\beta b \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot x^4 \cdot \exp\left[-\beta a x^2\right] = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} a^{-\frac{5}{2}} b \beta^{-\frac{3}{2}}$$
(7.15)

eredményt kapjuk.

Végeredményként (7.14) és (7.15) felhasználásával a várható értékre az

$$\left\langle x\right\rangle = \frac{3b}{4a^2}kT\tag{7.16}$$

összefüggést kapjuk, tehát az anharmonikus potenciál esetén a rácsállandó a hőmérséklettel lineárisan változik, az anyag tágul.

7.7. Ellenőrző kérdések

- 1. Miért nem ad magyarázatot a hőtágulásra a harmonikus közelítés?
- 2. Mit mond ki a Dulong Petit-szabály?

- 3. Általános esetben hogyan változik a szilárd testek fajhője alacsony hőmérsékleten, az egyes tagok mit fejeznek ki?
- 4. Milyen, a fononokra vonatkozó diszperziós relációt használ az Einstein- és a Debyemodell?
- 5. Mi a Debye-frekvencia?
- 6. Mi a kapcsolat a Debye-hőmérséklet és a levágási frekvencia között?
- 7. Milyen az Einstein- és a Debye-modell viselkedése alacsony hőmérsékleten és hogy viszonyulnak ezek a kísérleti eredményekhez?
- 8. Hogyan mérné az elektronoktól származó fajhő-hozzájárulást?

7.8. Mintafeladatok

- 1. Tekintsünk egy N azonos atomból álló lineáris láncot, a rácsállandó a.
 - a) Számoljuk ki a módussűrűséget a longitudinális módusokra a k-térben,

b) A Debye-féle $\omega = v_s |k|$ diszperziós relációt feltételezve adjuk meg a $g(\omega)$ állapotsűrűséget a frekvencia-térben és határozzuk meg a Debye-frekvenciát,

c) Határozott integrál formájában adjuk meg a belső energia kifejezését és ebből határozzuk meg a fajhő viselkedését magas és alacsony hőmérsékleten.

Megoldás:

a) Az N atomból álló lánc longitudinális módusainak száma N, periodikus határfeltételt alkalmazva pedig a lehetséges k-értékek: $-\pi/a \le k \le \pi/a$. Ebből $g(k) = Na/2\pi$ adódik.

b) Az 7.7. *ábrán* láthatóan



7.7. ábra – A Debye-féle diszperziós függvény a módussűrűség számolásához

amiből

$$g(\omega) = \frac{1}{v_s} \frac{Na}{\pi}$$

adódik. A Debye-frekvencia a diszperziós relációból kapható a $k = \pi / a$ esetben:

$$\omega_D = v_s \frac{\pi}{a}$$
.

c) A belső energiára vonatkozó (7.5) általános egyenlet esetünkben a következőképpen néz ki:

$$E = \int_{0}^{\omega_{p}} \frac{\mathbf{h}\omega \cdot g(\omega)d\omega}{e^{\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}} - 1} = \frac{\mathbf{h}}{v_{s}} \frac{Na}{\pi} \int_{0}^{\omega_{p}} \frac{\omega d\omega}{e^{\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}} - 1},$$

vagy bevezetve az $x = h\omega / kT$ változót:

$$E = \frac{Na}{hv_s\pi} \left(kT\right)^2 \int_0^{x_D} \frac{x\,dx}{e^x - 1},$$

ahol $x_D = h\omega_D / kT$. Magas hőmérsékleten $x \to 0$ és a nevezőt sorba fejthetjük, ekkor E = NkT, amiből a molhő deriválás után a klasszikus esetre érvényes Dulong – Petit eredményt adja vissza.

Alacsony hőmérsékleten az integrálás felső határa a végtelenhez tart, ekkor alkalmazhatjuk az

$$\int_{0}^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6} \approx 1.64$$

határozott integrált, amivel

$$E = \frac{Na}{v_s} \frac{\pi}{6h} \left(kT \right)^2.$$

Ebből az egydimenziós lánc mólhője:

$$C_{v} = \frac{Na}{v_{s}} \frac{\pi k^{2}}{3h} T = \frac{Nk\pi^{2}}{3} \frac{T}{\theta_{D}}.$$

2. A gyémántban a kötéshossz d = 154 pm, a Debye-hőmérséklet $\theta_D = 2000 \text{ K}$. Határozzuk meg a hangsebességet!

Megoldás:

Definíció szerint a levágási (Debye-) frekvencia:

$$\omega_D = \frac{k_B \theta_D}{h} = 2.617 \times 10^{14} \, s^{-1}$$

A (7.9) normálási feltételből a hangsebesség:

$$v = \frac{\omega_D}{\left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}}$$

Az egységnyi térfogatban levő atomok számát a sűrűségszámolásnál ismertetett módszerrel számolhatjuk ki: a kötéshossz az elemi cella testátlójának 1/4-e, valamint tudjuk, hogy a gyémántrácsban egy elemi cella 8 db atomot tartalmaz. Ezekkel az adatokkal gyémántban a hangsebesség:

$$v = \frac{\omega_D}{\left(\frac{6\pi^2 (\frac{4d}{\sqrt{3}})^3}{(\frac{4d}{\sqrt{3}})^3}\right)^{1/3}} = L = \frac{2d\omega_D}{\sqrt{3}(6\pi^2)^{1/3}} = 1.194 \times 10^4 \, ms^{-1}$$

7.9. Gyakorló feladatok

1. Az egyatomos lánc diszperziós relációját felhasználva mutassuk meg, hogy az állapotsűrűség:

$$D(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{(\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}}$$
, ahol ω_m a maximális frekvencia.

- 2. Szerkezetünkben az egyes rétegek közti csatolás merev, az atomok csak a rétegük síkjában mozoghatnak. Mutassuk meg, hogy a fononoktól származó mólhő a Debye-közelítésben alacsony hőmérsékleten a hőmérséklet négyzetével arányos.
- 3. A $V(x) = cx^2 gx^3 fx^4$ potenciált használva mutassuk meg, hogy a klasszikus anharmonikus oszcillátor fajhője közelítőleg

$$C \cong k \left[1 + \left(\frac{3f}{2c^2} + \frac{15g^2}{8c^3} \right) kT \right]$$

Ha x = 1, akkor $\ln(1+x) \cong x - \frac{x^2}{2}$.

4. Az alábbi táblázat a *KI* különböző hőmérsékleteken mért fajhőjét tartalmazza. Adjunk közelítő értéket a Debye-hőmérsékletre!

$T(\mathbf{K})$	$C(\mathrm{J}~\mathrm{K}^{-1}\mathrm{mol}^{-1})$
0.1	8.5×10^{-7}
1.0	8.6×10^{-4}
5	.12
8	.59
10	1.1
15	2.8
20	6.3

8. Elektron sávszerkezet

- Célkitűzés: Az alábbiakban még részletesebben vizsgáljuk az anyagot, immár a fix helyzetű magok helyett az elektronok tulajdonságaira koncentrálunk. A viszonylag szabadon mozgó elektronok felelősek pl. az anyag elektromos- és hővezetéséért, az optikai tulajdonságokért és a technikai alkalmazások szempontjából rendkívül fontos félvezetők működése is csak a periodikus potenciálban mozgó elektronokon keresztül érthető meg. A Kronig – Penney-modell tárgyalása során a kvantummechanikából jól ismert derékszögű potenciálban tartózkodó részecske tulajdonságait használjuk fel a szilárdtestek jellemzőinek vizsgálatára.
- Szükséges előismeretek: A periodikus potenciálban mozgó elektronok viselkedésének leírásához kvantummechanikai megközelítésre van szükség. Az alábbiakban tárgyalásra kerülő jelenségek alapját az a tény képezi, hogy a kis tömegű elektronok gyakorlatilag azonnal és gyorsan reagálnak a magok helyzetének változására. Emiatt a sokrészecske Hamilton-operátorban csatolást okozó mag-elektron kölcsönhatás szétválasztható és a magok ill. elektronok mozgása egy átlagos potenciálban vizsgálható. Ennek az ún. adiabatikus közelítésnek a szigorú matematikai levezetése csak a mesterképzés keretein belül kerül elő, itt csak érintőlegesen, ill. az előadások során a levezetés lényegi lépéseit említjük meg.

A fejezet anyagának elsajátításával az olvasó

- ismeri a derékszögű, periodikus potenciálban mozgó elektronok vizsgálatára használt matematikai módszereket
- tudását egyszerűbb periodikus potenciálokkal rendelkező struktúrák sávszerkezetének meghatározására alkalmazza
- elfogadja és magáévá teszi a periodikus struktúrák kvantummechanikai leírásból kapott sávképet

8.1. Adiabatikus és harmonikus közelítés

A makroszkopikus méretű szilárd anyagokban, kristályokban mólonként 10²³ nagyságrendű atom található, ezért még elvi lehetőségünk sincs arra, hogy mindegyik részecske mozgására alkalmazzuk a Newton törvényeket. A megfelelő határ és peremfeltételek megadása is lehetetlen vállalkozás, ezért pragmatikus közelítéseket kell alkalmaznunk az elektron és ionsereg mozgásának, dinamikájának leírására.

Mindenekelőtt a kristályszimmetriát kell figyelembe vennünk. Az elemi cellák periodikus ismétlése révén a teljes tömbi tartomány lefedhető, ezért elegendő a megoldást csak egy elemi cella alkotóira figyelembe venni, azaz élni a periodikus potenciáltér adta közelítés lehetőségeivel. Azok a (valencia) elektronok, amelyek elveszítették szoros kapcsolatukat az anyaatommal a rácspontokban maradó iontörzsek szigorúan periodikus potenciálterében fognak mozogni. Tekintettel arra, hogy az elektronok és ionok tömegaránya, *m/M* közel 1/1800

ezért az ionok mozgását a mindenkori valencia elektronsereg átlagos potenciálja determinálja, az elektronok pedig az ionsereg pillanatnyi potenciálját érzékelve alávetik magukat bármenyik ion elmozdulása okozta pillanatnyi potenciáltér változásnak. Az iontörzsek egyensúlyi helyzetüktől történő elmozdulását kis amplitúdójúnak tekintjük, azaz a visszatérítő erőről feltételezzük, hogy a kitéréssel arányos, azaz a mozgás harmonikus. Másrészt az energiacserét a könnyű, gyors elektronok és a lomha iontörzsek között elhanyagoljuk, azaz a két rendszert adiabatikusan szétválasztjuk.

Az elektronszerkezet vizsgálatánál figyelembe kell venni még az alábbiakat. Ha a viszonylag erősen kötött elektronok (d és f elektronok) esetében a szomszédos rácselemekkel való kölcsönhatás energiája a belső állapotok gerjesztési energiájához kicsi, akkor kiinduló pontunk lehet a szabad atom vagy ion (erősen kötött elektron). A szomszédos atomok hatása csak a – kristály belső terében – Stark effektus miatti eltolódásban, felhasadásban jelentkezik, pl átmeneti fémek és ritka földfémek optikai abszorpciója, lumineszcenciája, mágneses sajátosságai. Ellenkező esetben szabad elektronokból lehet kiindulni (szabad elektron modell), ami jól leírja az optikai tulajdonságokat az IR, látható és UV tartományban. Tekintettel az elektronok megkülönböztethetetlenségére, egy elektron viselkedését azonosíthatjuk az összes többiével (Fermi-Dirac statisztika).

Rendkívül fontos, hogy ebben a skálatartományban (térbeli, időbeli, energetikai) az elektron mozgását kvantummechanikai módszerekkel kell tárgyalnunk. Az izolált atom energianívói szigorúan meghatározottak és a Schrödinger-egyenlet alapján (időfüggetlen), egyszerűen meghatározhatók parabolikus potenciáltér esetén.

Szilárd testek esetében figyelembe véve a közelítő feltevéseket, meg kell határozni a rácsperiodikus potenciáltérben mozgó elektronok hullámfüggvényeit, energia sajátértékeit, és alkalmazni kell ezekre a Fermi-Dirac eloszlásból következő korlátozásokat. Ezeket a számításokat a következőkben egydimenziós potenciáltérre korlátozzuk, majd háromdimenziós térre általánosítjuk.

8.2. A Kronig – Penney-modell

A periodikus potenciálban mozgó elektronok tulajdonságaira és a szilárdtestek sávszerkezetének alapvető tulajdonságaira vonatkozó elméletet először *Ralph Kronig (1904-95)* és *William George Penney (1909-91)* dolgozták ki.

Tekintsünk egy egydimenziós láncot, ahol az atomok távolsága d és az egyszerűség kedvéért négyszögletesnek tekintett potenciál (II. tartomány) szélessége b, és az elválasztó tartományok (I. tartomány) szélessége a, így a + b = d. A potenciálgát magassága legyen V_0 .



8.1. ábra – A Kronig – Penney potenciál.

A V(x) potenciál zérus értékének megválasztása nem bír jelentőséggel. A téglalap alakú potenciálgödör közelítés elnagyoltnak tűnhet, de az eredmények összevetése a kísérletekkel igazolja a közelítés helyességét.

A fenti periodikus potenciálban mozgó elektron energiáját az időfüggetlen Schrödingeregyenlet megoldásával kaphatjuk meg. Legyenek a hullámfüggvényeink a két tartományon:

$$\varphi_1(x)$$
, ha $nd \le x < nd + a$ és
 $\varphi_2(x)$, ha $nd + a \le x < (n+1)d$.

Alkalmazzuk most a stacionárius Schrödinger-egyenletet mind az I., mind a II. tartományra. Az I. tartományon:

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\frac{d^2}{dx}\varphi_1(x) = E\varphi_1(x), \text{ azaz}$$
$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2mE}{\mathbf{h}^2}\right)\varphi_1(x) = 0.$$

Ez a jól ismert harmonikus oszcillátor differenciál-egyenlete, melynek megoldásai az

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

paraméter bevezetésével a

$$\varphi_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} \tag{8.1}$$

alakban írhatóak fel.

A II. tartományon:

$$-\frac{\mathrm{h}^{2}}{2m}\frac{d^{2}}{dx^{2}}\varphi_{2}\left(x\right)+V_{0}\varphi_{2}\left(x\right)=E\varphi_{2}\left(x\right),$$
$$\left(\frac{d^{2}}{dx^{2}}-\frac{2m\left(V_{0}-E\right)}{\mathrm{h}^{2}}\right)\varphi_{2}\left(x\right)=0,$$

melynek megoldásai pedig a

$$\beta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{h}$$

paraméter bevezetésével a

$$\varphi_2(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x} \tag{8.2}$$

alakba írhatóak. Ezen egyenletek általános megoldását kell keresnünk.

Az A, B, C és D koefficienseket a határfeltételek figyelembe vételével lehet meghatározni, azaz a hullámfüggvénynek, valamint annak első deriváltjának a határokon folytonosnak kell lenni. Ez a folytonosság azt jelenti, hogy sem a megtalálási valószínűségben, sem az impulzusban nem lehet törés a potenciálhatárokon.

Az x = 0 helyen ez a két feltétel a következő egyenletekre vezet:

$$A + B = C + D \tag{8.3}$$

$$i\alpha (A-B) = \beta (C-D) \tag{8.4}$$

További feltételeket kapunk a Bloch-tétel alkalmazásával, mely szerint a Schrödingeregyenletnek tükröznie kell a rendszer periodicitását, azaz esetünkben

$$\varphi_2(a) = \varphi_2(-b)e^{ik(a+b)}$$

Ezt felhasználva, az x = a helyen a folytonossági követelmények a következő két egyenletet szolgáltatják:

$$Ae^{i\alpha a} + Be^{-i\alpha a} = \left(Ce^{-\beta b} + De^{\beta b}\right)e^{ik(a+b)}$$
(8.5)

$$i\alpha \left(Ae^{i\alpha a} - Be^{-i\alpha a}\right) = \beta \left(Ce^{-\beta b} - De^{\beta b}\right)e^{ik(a+b)}$$
(8.6)

A 8.3.-8.6. *egyenletek* lineáris, homogén egyenletrendszert alkotnak, amelynek nemtriviális megoldásához meg kell követelni, hogy az együtthatókra vonatkozó determináns nulla legyen. A megoldandó egyenletrendszer:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\alpha & -i\alpha & -\beta & \beta \\ e^{i\alpha a} & e^{-i\alpha a} & -e^{-\beta b}e^{ik(a+b)} & -e^{\beta b}e^{ik(a+b)} \\ i\alpha e^{i\alpha a} & -i\alpha e^{-i\alpha a} & -\beta e^{-\beta b}e^{ik(a+b)} & \beta e^{\beta b}e^{ik(a+b)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = 0$$
(8.7)

A 8.7. egyenletrendszer megoldása adja számunkra az E(k) függvényt, azaz az energia függését a hullámszámvektortól. Hosszas, de viszonylag egyszerű algebrai számolás után a következő egyenletet kaphatjuk:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos[k(a+b)].$$

Következő lépésként feltesszük, hogy a potenciálgátak hasonlóak egy Dirac-delta függvényhez, azaz szélességük (b) nullához, míg magasságuk (V_0) végtelenhez tart, de úgy, hogy a

$$P = \frac{\beta^2 ab}{2} = \frac{ma}{h^2} V_0 b = const.$$

mennyiség állandó maradjon. Ekkor $\cosh(\beta b) \rightarrow 1$, $\sinh(\beta b) \rightarrow \beta b$ és $\beta^2 - \alpha^2 \rightarrow \beta^2$, azaz

$$\frac{P}{\alpha a}\sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \cos(ka) \tag{8.8}$$

adódik.



8.2. ábra – A Kronig – Penney modell megoldásai.

Itt a bal oldal csak az energia (α), a jobb oldal csak a *k* függvénye. A bal oldalon található $f(\alpha a)$ függvényt a 8.2. *ábrán* ábrázoltuk. Mivel a jobb oldalon egy *cos*-függvény áll, a bal oldalon szereplő energiákra csak akkor kapunk értelmes megoldást, ha az $f(\alpha a)$ függvény értéke -1 és 1 közé esik. Ezeket a megengedett energiasávokat jelöltük kékkel az ábrán.

Szabad elektron esetében az energia a hullámszámvektor nagyságától (momentum) kvadratikusan függ, ami megfelel a Newton-féle klasszikus mechanikai analógiának, míg periodikus potenciáltérben az energianívók sávokba rendeződnek. A lehetséges nívók betöltöttségét a feles spinű elektronokra vonatkozó Fermi–Dirac eloszlás adja meg. A periodikus potenciáltér legfontosabb következménye a megengedett és tiltott sávok megjelenése. Ez szélesebb értelemben is igaz, pl. periodikusan modulált törésmutatójú közegben is megjelennek tiltott és megengedett sávok a frekvenciaskálán, (pl. fiber Bragg-grating).

Az ábrán jól látszik, hogy k növekedésével a függvény belesimul az egynél kisebb abszolút értékű tartományba, ekkor minden energiaérték megengedetté válik, azaz az elektron "szabad" lesz, megszabadul a periodikus potenciál keltette kötöttségektől. A k növelésével a megengedett sávok energetikai szélessége nő a tiltott sávoké csökken.

A potenciálgátak "falaira" vonatkozó peremfeltételek az elektron, mint hullám transzmisszióját és reflexióját határozzák meg. A rendszerben állóhullámok realizálódnak, amelyek csak bizonyos energiaértékek megjelenését teszik lehetővé.



8.3. ábra – A sávszerkezet ábrázolása a redukált Brillouin-zónában. Pirossal a tiltott energiasávokat jelöltük.

A redukált ábrázolásnál felhasználjuk a Bloch-tételt, miszerint a rácsban minden fizikai mennyiség $2\pi/a$ periodicitással bír, azaz az $|k| < \pi/a$ -ra vonatkozó energiaértékek visszatranszformálhatók az első Brillouin-zónába. Jól látható, hogy modellünk esetében a k=0 nál az E(k) minimum/maximum értékeket vesz fel. A sávhatárokon (Brillouin zóna) E(k), "merőlegesen" érkezik a sávhatárra, deriváltja nulla, azaz megfelel a Bragg-reflexió feltételének.

8.3. 3D eset

Mindenekelőtt azt kell figyelembe vennünk, hogy a periodicitás paraméterei irányonként különböznek *(ld. Bravais-rácsok)*, ezért a Schrödinger-egyenlet megoldásai is irányfüggőek lesznek. Jelenlegi matematikai eszközeinkkel csak a legszimmetrikusabb irányokban van lehetőségünk (közelítő) megoldást találni. A legszimmetrikusabb pontokban és irányokban a megoldások elfajultak lesznek, a szimmetria csökkenésével ez oldódik. Az alábbiakban bemutatunk néhány eredményt erről a területről.

A sávszerkezet egy tipikus ábrázolása a 8.5. *ábrán* láthatóan, a kristály magas szimmetriájú irányaiban történik (8.4. *ábra*).

- 118 -



8.4. ábra – Az FCC és a hatszöges rács szimmetriairányai és -pontjai a reciprokrácsban (Wikipedia)



A GaAs tipikus példája a direkt sávátmenetű III-V félvezetőknek, ezért mind kísérleti, mind elméleti módszerekkel való tanulmányozása alapvető fontosságú az anyag tulajdonságainak megértésében. Részleges sávképe az energiákkal és a teljes sávkép a *8.6. ábrán* látható.



8.6. ábra – A GaAs sávszerkezete a) az X és L irányokban és b) a teljes sávkép.

Amint a fenti ábrákból látható az E(k) függvény csak a k=0 közvetlen környezetében kvadratikus, így a csoportsebesség csak itt konstans és az effektív tömeg ebben a környezetben egyezik meg a szabad elektron tömegével. Más k pontokban mind a csoportsebesség, mind az effektív tömeg a k görbületének függvénye. Az effektív tömeg lehet az elektron vákuumbeli tömegénél nagyobb, kisebb, sőt negatív értéket is felvehet. Ez utóbbi esetben a kristály belső tere a külső teret legyőzve "ellenkező" irányú mozgásra kényszeríti az elektront. Technológiai alkalmazás szempontjából ez rendkívül fontos.

8.4. Ellenőrző kérdések

- 1. Ismertesse a harmonikus és az adiabatikus közelítések lényegét!
- 2. Milyen potenciált alkalmazunk a Kronig Penney-modellben?
- 3. Milyenek a hullámfüggvényre vonatkozó általános megoldások a derékszögű potenciál egyes tartományaiban?
- 4. Milyen feltételeknek kell megfelelniük a hullámfüggvényeknek a potenciálgát határain?
- 5. Mi a szerepe a Bloch-tételnek, mit nevezünk Bloch-állapotnak?
- 6. Hogyan kapható meg a sávszerkezet redukált ábrázolása?

8.5. Mintafeladat

Az ábrán látható háromszögű potenciál az adalékolt heterostruktúrák tárgyalásánál tölt be fontos szerepet és egyike a kevés analitikusan megoldható probléma egyikének. z=0-nál végtelen magasságú potenciálgát van, pozitív irányban a potenciált egy F elektromos térerősségből származtatjuk, azaz

$$V(z) = eFz$$

Oldjuk meg a Schrödinger-egyenletet és határozzuk meg a lehetséges energiaszinteket!



Megoldás:

A Schrödinger-egyenlet:

$$\left[-\frac{\mathrm{h}^{2}}{2m}\frac{d^{2}}{dz^{2}}+eFz\right]\psi(z)=\varepsilon\psi(z)$$

Első lépésben dimenziótlanítjuk az egyenletet, azaz a

$$z_0 = \left[\frac{\mathbf{h}^2}{2meF}\right]^{1/3} \qquad \text{és az} \qquad \qquad \mathcal{E}_0 = \left[\frac{\left(eF\mathbf{h}\right)^2}{2m}\right]^{1/3} = eFz_0$$

paraméterek segítségével új változókat vezetünk be, legyenek:

$$\mathscr{U} = \frac{z}{z_0}$$
 és $\mathscr{U} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$, valamint legyen $s = \mathscr{U} - \mathscr{U}$

Az új változókkal egyenletünk a következő alakot ölti:

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} = s\psi$$

Ez az ún. Airy-féle differenciálegyenlet, melynek lineárisan független megoldásai az alábbi ábrán látható Ai(x) és Bi(x) Airy-függvények.



Hullámfüggvényünknek két feltételt is teljesítenie kell. Egyrészt az integrálhatóság miatt $x \rightarrow \infty$ esetén el kell tűnnie, ezzel máris kizárhatjuk a *Bi*(*x*) függvényt a megoldások köréből.

A második feltétel, hogy z=0-nál a végtelen potenciálgát miatt a hullámfüggvény szintén nulla, tehát $\psi(z=0) = \psi(s=-\vartheta) = 0$. Látható tehát, hogy megoldásaink *s*-re azok a (végtelen számú) negatív értékek, melyek a függvény zérushelyei. Az Ai(x) függvény nagy abszolútértékű *x*-ekre a következő formulákkal közelíthető:

$$Ai(x) \approx \pi^{-1/2} x^{-1/4} \exp\left[-\frac{2}{3} x^{3/2}\right]$$
$$Ai(-x) \approx \frac{1}{2} \pi^{-1/2} x^{-1/4} \cos\left[\frac{2}{3} x^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right]$$

A függvény zérushelyei pl. táblázatból kereshetők ki, az első néhány zérushely:

$$a_1 = -2.338$$
, $a_2 = -4.088$, $a_3 = -5.521$, $a_4 = -6.787$

A lehetséges energiaszintek:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 \mathscr{H} = -a_n \left[\frac{\left(eFh \right)^2}{2m} \right]^{1/3}.$$

Az *n*. zérushelyre nagy *n*-ek esetén létezik egy közelítés:

$$a_n = -\left[\frac{3}{2}\pi\left(n-\frac{1}{4}\right)\right]^{3/2},$$

amivel már az első zérushelyre is $a_1 = 2.320$ -at kapunk, tehát elég jó közelítés. Látható,

hogy a derékszögű potenciállal ellentétben, az energiaszintek *n* növekedésével egyre közelebb kerülnek egymáshoz, ahogy a potenciálvölgy szélesedik. A parabolikus potenciál esetén kapott egyenlő energiaközök képviselik a kettő közti állapotot.

8.6. Gyakorló feladatok

- 1. Vezessük le az első Brillouin-zóna alakját egyszerű köbös rácsban!
- 2. Mutassuk meg, hogy az egyszerű 2D négyzetes rácsban a szabad elektron kinetikus energiája az első zóna csúcspontjában kétszer akkora, mint a zóna oldalélének középpontjában levő elektroné.
- 3. Mekkora az előző feladatbeli arány a 3D egyszerű köbös rácsban?
- 4. Rajzoljuk fel a primitív derékszögű 2D rács első két Brillouin-zónáját, melynek tengelyei a és b=2a.

9. Elektromos tulajdonságok

- Célkitűzés: Az anyagok elektromos tulajdonságait csak az elektronszerkezet, ill. az elektronok viselkedésének ismeretében tisztázhatjuk pontosan. Ebben a fejezetben egy klasszikus megközelítést alkalmazunk a fémek leírására. A fejezetben tárgyalt Drude-modell a tudományterület első sikeres próbálkozása volt a fémek elektromos tulajdonságainak magyarázatára. Hiányosságai ellenére a fémek több olyan tulajdonságait meg tudta magyarázni, ami abban az időben legjobban foglalkoztatta a kutatókat.
- Szükséges előismeretek: A fejezetben klasszikus megközelítést alkalmazunk a vezetési elektronok külső térben való viselkedése, valamint az ebből adódó makroszkopikus tulajdonságok leírására. Az anyag elsajátításához az elektromos tér és az elektromágneses hullámok leírására szolgáló alapegyenletek ismeretére támaszkodunk.

A fejezetben tárgyalt tananyag elsajátítása után az olvasó

- ismeri az elektromágnesség alapvető törvényeit, csoportosítja az anyagokat külső elektromágneses térben való viselkedésük alapján
- a klasszikus modellek alapján alapvető feladatok megoldására képes az anyagok vezetőképessége, termikus és optikai tulajdonságai körében
- figyelembe veszi az anyag mikroszkopikus szerkezetéből adódó törvényszerűségek hatását a tömbi elektromos/optikai tulajdonságok vizsgálata során

Az alábbiakban a fémek, félvezetők és szigetelők elektromos tulajdonságait tárgyaljuk. Az osztályozás nem könnyű, hiszen mondhatjuk, hogy a fémek jó elektromos- és hővezetők, de a félvezetők és a szigetelők nem. A gyémánt, mint szigetelő mégis sokkal jobb hővezető, mint a legtöbb fém. Az elektromos vezetőképesség szempontjából sem jobb a helyzet; néhány félvezető, mint pl. a szilícium jó elektromos vezető. A megfelelő osztályozás csak kvantummechanikai modellek alapján lehetséges. Az alábbiakban egy egyszerű, klasszikus leírást adunk a fémek vezetőképességére és néhány egyéb tulajdonságára.

9.1. A Drude-modell

1900-ban, alig 3 évvel az elektron felfedezése után *Paul Drude (1863-1906)* állt elő egy, a fémek több tulajdonságát magyarázó elméleti modellel. Az elektronokat, mint töltéshordozókat kombinálta a kinetikus gázelmélettel. A Drude-modell feltevései a következők:

- A szilárdtestben jelen levő elektronok klasszikus ideális gázként viselkednek. Nincs köztük elektrosztatikus kölcsönhatás és (az ideális gázzal ellentétben) nem is ütköznek egymással. Ez a *független elektron közelítés*.
- A pozitív töltés a mozdulatlan magokon koncentrálódik, az elektronok ütköznek a mozdulatlan ionokkal, mely ütközések véletlenszerűen megváltoztatják az elektronok

sebességét. Két ütközés közt az elektronok nem hatnak kölcsön a magokkal, ez a *szabadelektron-közelítés*. A valóságban, alacsony hőmérsékleten, ideális rácsban az elektronok egyáltalán nem is ütköznek a magokkal.

- Az ionokkal ütköző elektronok termikus egyensúlyba kerülnek a ráccsal. Az ekvipartíció tétele miatt a várható kinetikus energiából számolt sebességük ilyenkor kb. $v_t = 10^5 m/s$.
- Két ütközés között az elektronok szabadon mozognak. A mozgás távolságának várható értéke az átlagos szabad úthossz (λ). Az ionok tipikus sűrűségét figyelembe véve ez kb. 1nm. Két ütközés közt eltelt idő a *relaxációs idő*, amely τ = λ/v_t. Ez az idő néhány *fs* körüli érték.

A Drude-modell érvényességén belül szinte minden tulajdonság magyarázatához szükségünk van az elektrongáz sűrűségének ismeretére, ez a térfogategységre jutó *vezetési elektronok* száma (*n*). Feltesszük, hogy csak a legkülső héjon tartózkodó, Z_V számú elektron vesz részt a fémes kötésben, a belsőbb héjakon elhelyezkedő elektronok nem. Alkáli fémeknél ez a szám 1, alkáli földfémeknél 2, stb. A fentiek alapján:

$$n = Z_V N_A \frac{\rho}{A},\tag{9.1}$$

ahol ρ az anyag sűrűsége, A a moláris tömeg, N_A az Avogadro-állandó. A 9.1. táblázat mutatja néhány fém vezetési elektronjainak sűrűségét.

Fém	Z_V	n (10 ²⁸ m ⁻³)
Li	1	4.7
Na	1	2.7
K	1	1.3
Rb	1	1.2
Cs	1	0.9
Cu	1	8.5
Ag	1	5.9
Be	2	24.7
Mg	2	8.6
Al	3	18.1
Bi	5	14.1

9.1. táblázat – Az atomonkénti vezetési elektronok száma és a vezetési elektronok sűrűsége

9.2. A Drude-modell eredményei

Az alábbiakban megvizsgálunk néhány jelenséget, amire a modell alapján megfelelő magyarázat adható, pl. ilyenek a fémek vezetőképessége, Hall-effektus és a fémek mágneses ellenállása. A Drude-modell klasszikus természetéből adódó hiányosságait a fejezet végén vizsgáljuk.

9.2.1. Egyenáramú vezetés

Állandó, elektromos térben az elektron mozgásegyenlete:

$$m_e \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E}^{\mathbf{r}},$$

melynek megoldása egy térrel ellentétes irányú, gyorsuló driftmozgás:

$$\mathbf{\tilde{v}}(t) = -\frac{e\mathbf{\tilde{E}}}{m_e}t.$$

Ha feltesszük, hogy a mozgás az ionokkal való ütközéskor megváltozik, valamint az ütközésmentes driftmozgás ideje τ , akkor az átlagos sebesség:

$$\overline{\mathbf{v}} = \frac{-e\overline{\mathbf{E}}}{m_e} \tau \,. \tag{9.2}$$

Pl. E = 10 V/m-es térerősségnél ez a sebesség $|\overline{\mathbf{v}}| \approx 10^{-2} ms^{-1}$, ami a termikus mozgáshoz képest nagyon lassú, tehát a külső tér hatására történő drift nem befolyásolja a relaxációs időt.

A driftsebesség ismeretében meghatározhatjuk a vezetőképességet. Tekintsünk egy, az elektromos tér irányára merőleges A felületet. Az ezen egységnyi idő alatt áthaladó töltés $-en|\overline{\mathbf{v}}|A$, amiből az áramsűrűség (9.2) alapján:

$$\mathbf{\tilde{j}} = -en\overline{\mathbf{v}} = \frac{ne^2\tau}{m_e}\mathbf{\tilde{E}} = \sigma\mathbf{\tilde{E}} = \frac{\mathbf{\tilde{E}}}{\rho},$$
(9.3)

ahol σ a *vezetőképesség*, ρ pedig az *ellenállás*. Látható, hogy ezekben a töltés négyzete szerepel, tehát érvényesek félvezetőkben a pozitív töltéshordozók, a lyukak keltette áramra is.

Egy másik fontos tulajdonság a mozgékonyság, melynek kifejezése

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e},\tag{9.4}$$

amivel pl. a vezetőképesség

$$\sigma = n\mu e \,. \tag{9.5}$$

A mozgékonyság fizikai jelentése a driftsebesség és a tér hányadosa, használata olyan esetben hasznos, amikor valamilyen külső hatásra megváltozik az elektronok koncentrációja, de a relaxációs időt ez nem érinti.

A Drude-modell egy jó kvalitatív magyarázatot ad az Ohm-törvényre, de nézzük, kvantitatíve milyen összehasonlítást végezhetünk a modell által megjósolt és a kísérletileg mért vezetőképességek közt. A 9.1. ábra néhány fém vezetőképességét mutatja a vezetési elektronok sűrűségének függvényében, két különböző hőmérsékleten. Az egyes fémekre vonatkozó értékeket vegyjelükkel, míg a Drude-modellből várt értékeket a (9.5) alapján egy folytonos

egyenes ábrázolja. A számítások minden elem esetén 1 nm átlagos szabad úthosszt feltételeznek.

Szobahőmérsékleten a modell nagyságrendileg visszaadja a kísérleti eredményeket, de néhány elem, de különösen a nemesfémekre, ill. az V. főcsoportba tartozó félfémekre vonatkozó adatok nagyon eltérnek a várttól.

Alacsony hőmérsékleten a hőmozgásból adódó sebesség csökken, ezáltal τ és a vezetőképesség is nő, de a mért vezetőképességek jóval a modell által jósolt értékek fölött vannak. Még alacsonyabb hőmérsékleten a helyzet még rosszabb.



– Femek vezetokepessege a vezetesi elektronok surusegenek tuggvenyeben, kulonboz hőmérsékleteken

9.2.2. A Hall-effektus

Egy másik jelenség, amire a Drude-modell kielégítő magyarázatot ad, a Hall-effektus, melyet, *Edwin Hall (1855-1938)* 1879-ben fedezett fel, a mágneses térnek az áramjárta vezetőkre gyakorolt hatását vizsgálva. A vezetőt *z*-irányú mágneses térbe helyezzük, miközben abban *x*-irányú áram folyik. Hall azt találta, hogy ekkor mind a mágneses tér, mind az áramsűrűség irányára merőleges tér épül ki a vezetőben (9.2. ábra).



9.2. ábra – A Hall-effektus

A Hall-tér nagysága arányos a mágneses térrel és az áramsűrűséggel is:

$$\left| \mathbf{\tilde{E}}_{H} \right| = R_{H} j_{x} B_{z}, \tag{9.6}$$

ahol R_H az ún. Hall-állandó.

A jelenséget az egyensúly kialakulása után vizsgáljuk (9.4. ábra), ekkor Hall-tér kompenzálja a mozgó töltésekre az ellentétes irányban ható Lorentz-erőt, tehát

$$\left|-e^{\mathbf{I}}_{H}\right|=\left|-eB_{z}v_{x}\right|,$$

amiből a fentiek alapján a Hall-állandó:

$$R_{H} = \frac{\left| \mathbf{\hat{E}}_{H} \right|}{j_{x}B_{z}} = \frac{\left| \mathbf{\hat{E}}_{H} \right|}{-env_{x}B_{z}} = \frac{v_{x}B_{z}}{-env_{x}B_{z}} = -\frac{1}{ne}.$$
(9.7)

A Hall-állandó mérése tehát direkt kísérleti módszer a vezetési elektronsűrűség meghatározására. A *9.2. táblázatban* néhány fém kísérletileg meghatározott és a fentiek alapján elméletileg számolt Hall-állandójának hányadosát tüntettük fel. A legtöbb esetben ez közel van az elvárható *1* értékhez, néhány esetben vannak eltérések, sőt, negatív hányados is előfordul. Különösen érdekes a *Bi* esete, ahol a nagy szám azt jelenti, hogy a vezetési elektronok valódi sűrűsége sokkal kisebb, mint az az elmélet alapján várható lenne.

Fém	Z_V	n (10 ²⁸ m ⁻³)	R _H (-1/ne egységekben)
Li	1	4.7	0.8
Na	1	2.7	1.2
K	1	1.3	1.1
Rb	1	1.2	1.0
Cs	1	0.9	0.9
Cu	1	8.5	1.5
Ag	1	5.9	1.3
Be	2	24.7	-0.2
Mg	2	8.6	-0.4
Al	3	18.1	-0.3
Bi	5	14.1	≈ 40000

9.2. táblázat – Néhány fém Hall-állandója

Míg a vezetőképességben nem, a Hall-állandóban megjelenik a töltéshordozók előjele, az eredmények alapján tehát úgy tűnik, hogy néhány anyagban a töltéshordozók pozitívak. A Drude-modellben ez nem szerepel, erre az anyagok kvantummechanikai leírása és a félvezetők sávszerkezete ad magyarázatot.

9.2.3. Fémek optikai viselkedése

Alapvetően a fény-anyag kölcsönhatást a Maxwell-egyenleteken keresztül tárgyaljuk az optikai tulajdonságokat ismertető fejezetben. Itt csak a klasszikus Drude-modell által is tárgyalható, fémekre vonatkozó optikai reflexiót vizsgáljuk.

Mint ismeretes, a fény leírható, mint transzverzális elektromágneses hullám. Egy z irányban terjedő hullám elektromos tere:

$$\mathbf{\tilde{E}}(z,t) = \mathbf{\tilde{E}}_{0}e^{i(kz-\omega t)},$$

ahol \mathbf{E}_0 az *x-y* síkban levő amplitúdó, $k = 2\pi N / \lambda_0$ pedig az *N* törésmutatójú anyagban terjedő hullám hullámszáma, itt λ_0 a vákuumbeli hullámhossz. *N* általában komplex,

$$N=n+i\kappa,$$

ahol a valós rész a sebességváltozásért, ill. törésmutató-változásért felel és pl. a fénytörést okozza, az imaginárius rész pedig a fény anyagbeli csillapodásáért felelős. Általános esetben a törésmutató frekvenciafüggő, amit *diszperziónak* nevezünk. Gyakran használjuk a törésmutató helyett a dielektromos függvényt is:

$$N=\sqrt{\varepsilon}=\sqrt{\varepsilon_r+i\varepsilon_i},$$

mellyel az anyagban terjedő fényhullámunk a következő alakot ölti:

$$\overset{\mathbf{r}}{\mathbf{E}}(z,t) = \overset{\mathbf{r}}{\mathbf{E}}_{0}e^{i\left((2\pi N/\lambda_{0})z-\omega t\right)} = \overset{\mathbf{r}}{\mathbf{E}}_{0}e^{i\left((\omega\sqrt{\varepsilon}/c)z-\omega t\right)}.$$
(9.8)

Képzeljük el az elektront a fényhullám váltakozó terében. Amíg a frekvencia alacsony, alapvetően visszakapjuk a DC viselkedést. Ha a fényhullám periódusideje sokkal kisebb, mint a relaxációs idő, akkor az elektron a tér hatására sokszor ide-oda rángatózik, mielőtt egy szórási folyamat (ütközés) történik. Magas frekvenciákon ezért az elektront teljesen szabadnak tekinthetjük. Mivel $\tau \approx 10^{-14} s$, ez a feltétel az optikai tartományban elég jól teljesül.

Válasszuk a fényhullám polarizációját úgy, hogy az elektromos térerősség az x irányban rezeg, az időfüggő amplitúdó $E_0 e^{i\omega t}$ és tekintsünk egyetlen elektront ebben a térben. Az elektron mozgásegyenlete ekkor:

$$m_e \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -eE_0 e^{i\omega t},$$

melynek megoldása

$$x(t) = \frac{eE_0}{m_e \omega^2} e^{i\omega t} .$$
(9.9)

Az elektron tehát periodikus mozgást végez, ami egy -ex(t) időben változó dipólmomentumot jelent. Az *n* vezetési elektronnal rendelkező szilárdtest makroszkopikus polarizációja tehát

$$P(t) = -nex(t) = -\frac{ne^{2}E_{0}}{m_{e}\omega^{2}}e^{i\omega t}.$$
(9.10)

Másrészt, az elektromos tér és az elektromos eltolódási vektor közti

$$\overset{\mathbf{I}}{\mathbf{D}} = \boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\varepsilon}_{0}\overset{\mathbf{I}}{\mathbf{E}} = \boldsymbol{\varepsilon}_{0}\overset{\mathbf{I}}{\mathbf{E}} + \overset{\mathbf{I}}{\mathbf{P}}$$

összefüggést felhasználva kapjuk, hogy

$$\varepsilon = 1 + \frac{P(t)}{\varepsilon_0 E_0 e^{i\omega t}} = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e \omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \qquad (9.11)$$

ahol az

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0} \tag{9.12}$$

kifejezést *plazmafrekvenciának* nevezzük. Hogyan magyarázza ez, a dielektromos függvényre kapott eredmény a fémek reflexióképességét?

Vizsgáljuk a (9.8) és (9.11) kifejezéseket. Ha $\omega < \omega_p$, akkor ε valós és negatív, tehát gyöke tisztán képzetes és (9.8) az anyagban egy exponenciálisan lecsengő hullámot jelent. A csillapodás nem származhat rugalmatlan folyamatokból, hiszen ilyeneket a modellünk nem tartalmaz. Az energiamegmaradás miatt ekkor az anyag visszaveri a hullámot. A plazmafrekvenciánál nagyobb frekvenciákra ε valós és pozitív, így (9.8) az anyagban terjedő hullámot ír le.

Az alacsony frekvenciájú hullámokat tehát az anyag visszaveri, a magas frekvenciájúakra átlátszó lesz és ez az átmenet a plazmafrekvenciánál következik be. Az alacsony frekvenciájú viselkedés nem meglepő, hiszen tudjuk, hogy a fémek belsejében nincs elektromos tér. Fémek esetén a plazmafrekvencia a távoli ultraibolya tartományban van (9.3. táblázat), ezért a látható fényt visszaverik.

Fém	Számolt plazmaenergia [eV]	Mért plazmaenergia [eV]	Hullámhossz [nm]
Li	8.3	6.2	200
к	4.3	3.7	335
Mg	10.9	10.6	117
AI	15.8	15.3	81

9.3. táblázat – Néhány fém plazmafrekvenciájának megfelelő energia és hullámhossz

9.2.4. A Wiedemann – Franz-törvény

1853-ban *Gustav Wiedemann (1826-99)* és *Rudolph Franz (1826-1902)* kimutatták, hogy a fémek elektronoktól származó hővezetési együtthatója és vezetőképessége szoros kapcsolatban áll egymással. Pontosabban, egy adott hőmérsékleten a κ/σ hányados minden fémre körülbelül ugyanakkora. A Drude-modell egyik bizonyítéka abban az időben az volt, hogy erre a törvényre kvantitatív leírást tudott adni. 1872-ben *Ludvig Lorenz (1829-91)* bizonyította, hogy ez a hányados lineárisan függ a hőmérséklettől:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \,,$$

ahol $L = 2.44 \times 10^{-8} W \Omega K^{-2}$, a Lorenz-szám.

Az hővezetési együttható a Drude-modell alapján kiszámolható, amiből a fenti hányados értéke:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \frac{k_B^2}{e^2} T = LT ,$$

ami pontosan a Wiedemann – Franz-törvény.

A fenti törvény alacsony és magas hőmérsékleten érvényes, köztes hőmérsékleteken eltérések mutatkoznak az elmélet és a kísérleti eredmények közt. Alacsony hőmérsékleten a fononoktól származó hővezetés nem jelentős, ekkor a hő- és töltésmozgásért az elektronok és a lyukak felelősek, tehát a Drude-modell jó eredményt ad. Véges hőmérsékleten a rugalmatlan szórás és a fononok is szerepet játszanak a hővezetésben, itt eltérések mutatkoznak az elmélettől. A Debye-hőmérséklet felett a fononok hozzájárulása a hővezetéshez állandóvá válik, így a törvény ismét érvényes lesz.

9.3. A Drude-modell hibái

A modell nagy sikere ellenére komoly problémákkal küzd, melyek indokolják az elektronok viselkedésének kvantummechanikai tárgyalását. Már a modell alapfeltevéseinél említettük, hogy az elektronok közt nincs kölcsönhatás, valamint az elektron-ion elektrosztatikus kölcsönhatást is elhanyagoljuk. Ezeket semmi nem indokolja. Az elektronok termikus energiájából a de Broglie hullámhosszuk kb. 1 nm. Ahhoz, hogy az elektronokat klasszikusan kezelhessük, hullámhosszuknak jóval kisebbnek kell lennie, mint annak a közegnek a tipikus dimenziója, amiben vizsgáljuk őket; esetünkben ez sem áll fenn.

A vezetőképességnél már láttuk, hogy a modell által megjósolt értékeknél sokkal nagyobbak is vannak és a hőmérséklet csökkenésével ezek jóval gyorsabban nőnek, mint az elméleti értékek. A hiba a fix átlagos szabad úthossznak a rácsállandóval való közelítésében rejlik. A valóságban alacsony hőmérsékleten, tiszta kristályszerkezetben a szabad úthossz akár makroszkopikus (μm, mm) is lehet.

A Drude-modell az ötvözetek vezetőképességére sem ad kielégítő magyarázatot. Kismértékű szennyezések egy amúgy tiszta fémben drasztikusan csökkenthetik a vezetőképességet, még akkor is, ha a szennyező atomok eléggé hasonlóak a host atomokhoz és ugyanakkora elektronkoncentrációt adnak; ilyen pl. az arannyal szennyezett réz.

A legfontosabb kritika a modellel szemben a fajhővel kapcsolatos. Láttuk, hogy szobahőmérsékleten a legtöbb anyag, így a fémek fajhője is követi a Dulong – Petit-szabályt. A Drude-modell alapján azonban a molnyi mennyiségű elektron a fononoktól származó fajhőt még 3R/2-vel emelné meg, ilyet viszont soha nem tapasztalunk. A helyzet még rosszabb lenne több vezetési elektron/atom esetén.

Hátrányai ellenére a Drude-modell a kor tudománytörténetileg kiemelkedő elmélete volt, mely sikeresen magyarázta a fémek elektromos térben való viselkedését.

9.4. Ellenőrző kérdések

1. Ismertesse a Drude-modell alapjait, az átlagos szabad úthosszt és a relaxációs időt.

- 2. Hogyan határozható meg a vezetési elektronok sűrűsége fémekben?
- 3. Ismertesse az elektromos vezetést a Drude-modell alapján. Miből származik az ellenállás?
- 4. Hogyan viszonyul az elektronok termikus mozgásából származó sebesség a külső elektromos tér hatására létrejövő sebességhez?
- 5. Hogyan változik a Na kristály vezetőképessége, ha az atomok felét neonra cseréljük?
- 6. Mi a Hall-effektus és milyen anyagi tulajdonságokra következtethetünk a méréséből?
- 7. Mi a plazmafrekvencia és hogyan befolyásolja ez az anyag elektromágneses sugárzásra vonatkozó reflexióját?
- 8. Mi a Wiedemann Franz-törvény?

9.5. Mintafeladat

1. Határozzuk meg a Na egyenáramú vezetőképességét szobahőmérsékleten a Drudemodell alapján!

Megoldás:

A vezetőképesség meghatározásához szükségünk van a vezetési elektronok koncentrációjára és a relaxációs időre. A vezetési elektronok térfogategységre eső számát a sűrűségből és a moláris tömegből kaphatjuk:

$$n = Z_V N_A \frac{\rho}{A} = 1 \times 6.022 \times 10^{23} \frac{1}{mol} \times \frac{968 \, kg \cdot m^{-3}}{0.023 \, kg \cdot mol^{-1}} = 2.53 \times 10^{28} \, m^{-3}$$

A relaxációs idő kiszámításához tekintsük az alábbi ábrát és idézzük fel a Drude-modell feltételezéseit. Az elektron egy ionnal való ütközés után véletlenszerű irányban indul el és a környezetével termikus egyensúlyban van. Feltehetjük, hogy az ionok a kovalens sugaruknak (*a*) megfelelő gömbben mozognak.



Egy ütközés után az elektron termikus egyensúlyba kerül a környezetével, ekkor sebessége az ekvipartíció alapján:

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$
.

A következő ütközés τ idő múlva következik be, ez alatt az elektron $v_{th}\tau$ utat tesz meg. Hogy közben ne történjen ütközés, az ábrán feltüntetett "csőben" maximum egy szórócentrum lehet, vagyis

$$nv_{th}\tau a^2\pi=1\,,$$

amiből a Naa = 166 pmkovalens sugarát felhasználva

$$\tau = \frac{1}{na^2\pi} \sqrt{\frac{m}{3kT}} = 3.91 \times 10^{-15} \, s \, .$$

Végül a Drude-modell alapján kapott vezetőképesség:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = 2.78 \times 10^6 \, S \cdot m^{-1}$$

9.6. Gyakorló feladatok

- 1. Számoljuk ki szobahőmérsékleten az elektronok átlagos kinetikus energiáját Na-ban, valamint a *de Broigle* hullámhosszat. Hogy viszonyul ez a rácsállandóhoz és mit mondhatunk ekkor a Drude-modell érvényességéről?
- 2. Adjunk számszerű becslést az elektronok átlagos sebességére 0.1 A/mm² áramsűrűség esetén!
- 3. A réz fajlagos ellenállása 300 K-en $1.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$, az elektronok koncentrációja $8.5 \times 10^{28} m^{-3}$. Mennyi a relaxációs idő és az elektronok szabad úthossza?
- 4. Mutassuk meg, hogy a (9.3) egyenlet ekvivalens az Ohm-törvény ismertebb, I=U/R alakjával.
- 5. Bizonyítsuk be, hogy a fajlagos ellenállás és a Hall-feszültség méréséből megkapható a relaxációs idő!

10.Mágneses tulajdonságok

Célkitűzés: Az alábbi fejezetben az anyagok alapvető mágneses tulajdonságait vizsgáljuk klasszikus megközelítésben. Az anyagokat a mágneses térben való viselkedésük alapján osztályozzuk, ill. szót ejtünk a különböző orientációjú mágneses doménszerkezetről és az anizotropiáról is. A kvantumos effektusok, ill. a mágneses spektroszkópiai módszerek az MSc kurzus keretein belül kerülnek bővebb tárgyalásra.

Szükséges előismeretek: A fejezet anyagának elsajátításához az elektromosságtan kurzus idevonatkozó részét ajánljuk.

A fejezet elsajátításával az olvasó

- tudja az elektromágnesség alapvető összefüggéseit, felismeri az anyagok mágneses tulajdonságainak leírására alkalmazható fizikai törvényszerűségeket
- csoportosítja az anyagokat külső mágneses térben való viselkedésük alapján
- elfogadja a klasszikus, anyagszerkezetet leíró elmélet eredményeinek jelentőségét a makroszkopikus mágneses tulajdonságokra vonatkozóan

10.1. Makroszkopikus leírás

Korábbi tanulmányokból ismert, hogy mágneses monopólusok nem léteznek, a mágneses anyagok mindig dipólusok. Ezt a mágneses indukcióra érvényes

$$\nabla \vec{B} = 0$$

Gauss-törvénnyel írhatjuk le. A mágneses indukció és a mágneses tér vákuumbeli összefüggése

$$\overset{\mathbf{I}}{B} = \mu_0 \overset{\mathbf{I}}{H}$$

alakú, amelyben μ_0 a vákuum mágneses permeabilitása.

Az anyag mágnesezettégének jellemzésére az \mathbf{M} mágnesezettségi vektort alkalmazzuk, amely az egységnyi térfogat mágneses momentumával egyezik meg:

$$\overset{\mathbf{r}}{M} = \overset{\mathbf{r}}{m} \frac{N}{V}$$
.

A mágnesezettség a mágneses indukcióval

$$\overset{1}{B} = \mu_0(\overset{1}{H} + \overset{1}{M}) = \overset{1}{B}_0 + \mu_0 \overset{1}{M}$$

módon áll kapcsolatban, amelyben B_0 a külső mágneses mezőt jelöli. Egyes anyagok külső mágneses terek hatására maguk is mágneses jelenséget mutatnak. Kis külső mágneses tereknél a mágnesezettség arányos a külső mágneses térrel:

$$\stackrel{\mathbf{r}}{M} = \frac{\chi \stackrel{\mathbf{i}}{B_0}}{\mu_0} = \chi \stackrel{\mathbf{r}}{H} ,$$

ahol a χ arányossági tényező az anyag egységnyi térfogatának mágneses szuszceptibilitása.

Mágneses szuszceptibilitásuk alapján az anyagokat több kategóriába csoportosíthatjuk. Abban az esetben, ha a mágneses permeabilitás μ : 1 mértékű, vagyis M nagyságrendekkel kisebb a H külső térnél, a negatív mágneses szuszceptibilitású anyagokat diamágneseknek, míg a pozitívakat paramágneseknek nevezzük.

Pozitív értékek esetén a mágneses szuszceptibilitás nagyságrendje széles skálán mozoghat, amelyre a hőmérséklet is nagy hatással van. Az esetek többségében elmondhatjuk, hogy magas *T* hőmérsékletek esetén a mágneses szuszceptibilitás hőmérsékletfüggése a

$$\chi = \frac{C}{T \pm \theta} \tag{10.1}$$

egyenlet szerint írható le, amelyben C és θ az anyagra jellemző állandók.

A hőmérséklet csökkenésével a szuszceptibilitás hőmérsékletfüggése megváltozhat. Paramágneseknél $\theta = 0$, a fenti fordított arányosság egészen extrém alacsony hőmérsékletig megmarad, de minden más mágneses anyagnál csak egy T_c kritikus hőmérsékletig lesz érvényben. A kritikus hőmérséklet alatt a szuszceptibilitás hőmérséklettől való függése nagyban megváltozik. Abban az esetben, ha az (10.1) egyenletben a negatív előjelű esetet figyeljük, θ hőmérséklethez közeledve χ értéke egyre nagyobb, míg $T = \theta$ esetén végtelen lesz. Ez az eset az állandó mágnesekre jellemző, hiszen külső tér nélkül is rendelkezik az anyag mágnesezettséggel.

Vannak anyagok, amelyek gyenge külső mágneses térben nagymértékben mágnesezettek lesznek, de a külső tér megszűnésével csak kis mértékeben mutatnak továbbra is mágneses tulajdonságokat. Ebből az okból kifolyólag nem mondható, hogy ez az anyag meghatározó tulajdonsága, hiszen a visszamaradt mágnesezettség különböző lehet különböző esetekben. Ezekre az anyagokra viszont az is jellemző, hogy kis külső terekben a mágnesezettségük egy állandó értéket vesz fel, amely a külső tér nagyságának növelésével nem változik. Ezt nevezzük az anyag telítési mágnesezettségének (M_s), amely kritikus hőmérsékleten zérus, így már alkalmazhatjuk az egyes anyagok jellemzésére.

Az anyagokat ebben a csoportban feloszthatjuk még ferro- és ferrimágnesekre is. Ferromágneses anyagoknál a hőmérsékletfüggés $T = \theta_c$ felett követi a 10.1. egyenletet. A kritikus hőmérsékletet Curie-hőmérsékletnek nevezzük, értéke az adott anyagra jellemző. Alacsony hőmérsékleteken ábrázolva az $M_s(T)/M_s(0)$ hányadost T/θ_c függvényében, a kapott grafikon minden ilyen anyagra megegyezik, vagyis M_s értéke egy állandóhoz tart a hőmérséklet csökkenésével, míg T növelésével M_s értéke csökken (10.1. ábra). Ferrimágneses anyagoknál az (10.1) egyenlet csak T? θ_c esetben érvényes.



10.1. ábra – A spontán mágnesezettség hőmérsékletfüggése ferromágneses anyagokban

A mágneses anyagok egy további csoportja az antiferromágnesek, amelyeknek mágneses szuszceptibilitása pozitív, így hasonlóságot mutatnak a paramágnesekkel, viszont a szuszceptibilitás hőmérsékletfüggése különbözik az előbb említett csoporttól. A kritikus hőmérséklet (itt Neél-hőmérséklet, θ_N) felett a hőmérsékletfüggés követi az (10.1) egyenletet pozitív előjellel, míg θ_N alatt a szuszceptibilitás csökken a csökkenő hőmérséklettel.

10.2. A mágnesezettség típusai

A különböző mágneses anyagokat és azok hőmérséklettől való függését az 10.1. táblázat foglalja össze.

Típus	Kritikus hőmérséklet	χ nagysága	χ hőmérsékletfüggése
Diamágnesek	-	-10^{-6} és -10^{-4} közötti	-
Paramágnesek	-	+10 ⁻⁵ és +10 ⁻³ közötti	$\chi = \frac{C}{T}$
Ferromágnesek	Curie hőmérséklet ($ heta_{\scriptscriptstyle C}$)	$ heta_{\scriptscriptstyle C}$ alatt nagy értékű	$ heta_{c}$ felett $\chi=rac{C}{T- heta}$, ahol $ hetapprox heta_{c}$

Antiferromágneses anyagok	Néel hőmérséklet ($ heta_{\scriptscriptstyle N}$)	$+10^{-5}$ és $+10^{-3}$ közötti	θ_N felett $\chi = \frac{C}{T \pm \theta}$, ahol $\theta \neq \theta_N$ θ_N alatt χ anizotrop módon csökken
Ferrimágneses anyagok	Curie hőmérséklet ($ heta_{\scriptscriptstyle C}$)	$ heta_{\scriptscriptstyle C}$ alatt nagy értékű	θ_c felett $\chi = \frac{C}{T \pm \theta}$, ahol $\theta \neq \theta_c$

10.1. táblázat – A különböző mágneses anyagok szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggése

10.2.1. Paramágnesség

Paramágneses anyagoknál a mágnesesség két oka az atomok mágneses momentuma és a szabad elektronokból eredő mágnesesség. Külső térben az anyagban levő mágneses dipólok a térrel párhuzamosan állnak be, így egy pozitív mágneses teret hoznak létre. A külső tér megszűnésével az indukált tér is megszűnik. Külső terek esetén a paramágneses anyagok a nagyobb erősségű mágneses terekhez vonzó tulajdonságot mutatnak.

A külső térrel párhuzamosan beálló mágneses momentumok által létrehozott tér kicsi a külső térhez mérten. A hőmérséklet növekedése hatással van a mágneses momentumokra, így a létrejövő tér is változik. Gyenge külső mágneses tereknél a paramágnesek a már említett

$$\overset{\mathbf{r}}{M} = \chi \overset{\mathbf{r}}{H} = \frac{C}{T} \overset{\mathbf{r}}{H}$$

Curie-törvényt követik. A törvényt a $\mu H \leq k_B T$ tartományban, gyenge külső tereknél alkalmazhatjuk. Erős külső tereknél, ahol $\mu H \geq k_B T$, az anyagban levő mágneses momentumok teljesen beállnak a térrel párhuzamosan, így a külső tér további növelése már nem fogja az anyag mágnesezettségét növelni. Ezt nevezzük telítési mágnesezettségnek.

10.2.2. Diamágnesség

A diamágneses tulajdonság az atomok körül keringő elektronok mágneses teréből ered. A diamágneses anyag külső mágneses térben mutat maga is mágneses hatást, amelynek iránya ellentétes a külső tér irányával, a Lenz-törvénynek megfelelően. Az elektronok spinje ebben az esetben nem vesz részt a mágneses tér kialakításában. A külső tér megszűnésével az anyagban fellépő mágnesesség is megszűnik, továbbá az erős külső mágneses terek taszítják a diamágneses anyagokat. A diamágnesség jelensége nem függ a hőmérséklettől.

A diamágnesség eredetét tekintve minden anyag diamágnesesnek tekinthető bizonyos mértékig. Számos, a mindennapokban nem mágneses anyag diamágneses tulajdonságú, pl. a víz, fa, különböző ásványok (kvarc, kalcit...), nehezebb fémek (higany, arany...) stb. Kis értéke miatt a diamágneses hatást a mindennapokban elhanyagolhatónak tekinthetjük, illetve ha a

vizsgált anyag egy erősebb mágneses tulajdonsággal bír (paramágnesség, ferromágnesség), akkor ez a tulajdonság lesz az anyag domináns mágneses jellemzője. Ettől függetlenül léteznek anyagok, amelyek legfőbb mágneses tulajdonsága a diamágnesség. A legerősebb diamágnes a bizmut, melynek mágneses szuszceptibilitása $\chi = -1,66 \cdot 10^{-4}$, illetve a pirolitikus szén, melynek egyik síkjában $\chi = -4,00 \cdot 10^{-4}$.

A szupravezetők a Meissner-effektus (lásd a Szupravezetők c. fejezetben) következtében tökéletes diamágneseknek tekinthetőek, mivel $\chi = -1$.

10.2.3. Ferromágnesség

A ferromágnesek a permanens mágnesek egy típusát képviselik, nagy mágneses szuszceptibilitásuk következtében könnyen detektálható mágnesezettséggel rendelkeznek, így a történelem során leírt, és a mindennapokban előforduló mágnesek mind ferromágnesek. A legismertebb ferromágneses anyagok a vas, nikkel, kobalt, illetve ötvözeteik.

A ferromágnesek egy fontos tulajdonsága a hőmérsékletfüggésük. Curie-hőmérséklet alatt erős mágnesezettségek mutatnak, míg Curie-hőmérséklet felett az állandó mágnesezettség a hőmérsékleti hatások miatt megszűnik, és a ferromágnes paramágnesként kezd viselkedni.

A ferromágneses jelenség forrása az anyag elektronjainak spinje. Ferromágnesek esetén az elektronok mágneses dipóljai egy irányba állnak be, az egyéni mágneses terek szuperpozíciója az anyagon kívül is jól detektálható makroszkopikus mágneses teret hoz létre. Ebből adódóan ferromágnesek csak részlegesen betöltött legfelsőbb energiaszintű rendelkező atomok lehetnek, mivel betölt vegyértékállapot esetén a spinek összege zérust ad. A spinek egy irányba történő beállása külső mágneses tér hiányában a kvantummechanikai kicserélődési kölcsönhatás következménye.



10.2. ábra – A különböző mágneses anyagokban a mágneses momentumok rendezettsége B=0 esetén

10.2.4. Ferrimágnesség és antiferromágnesség

A ferri- és antiferromágnesség a ferromágnesség különböző típusainak tekinthetőek.

Hasonlóan a ferromágnesekhez, a ferrimágnesek is rendelkeznek saját mágnesezettséggel a kritikus Currie-hőmérséklet alatti tartományban, külső mágneses tér hiányában is. Továbbá, a Currie-hőmérséklet felett a ferrimágnesek is paramágnesekként viselkednek. A tipikus ferromágnesekkel ellentétben a ferritek mágneses tulajdonsága a kristályszerkezetükből ered. Általában az FCC ráccsal rendelkeznek, amelyekben két különböző mágnesezettségi terület különböztethető meg. Eredetük lehet a rácsban előforduló különböző ionsűrűség vagy a vizsgált helyek eltérő kristálytani tulajdonsága. Ezek a területek ellentétes irányú mágneses momentummal rendelkeznek, amelyek nagysága is különböző. Ha a ferrit egészét tekintjük, az antiparallel momentumok szuperpozíciójából az egyik, a nagyobb mágneses momentummal rendelkező irányban létrejön a ferritre jellemző állandó mágneses tér.

Antiferromágneses anyagoknál is megkülönböztethetjük a ferrimágneseknél tapasztalt különböző antiparallel mágnesezettségű területeket, de ebben az esetben a két terület mágnesezettségének nagysága megegyezik, amelynek következménye, hogy antiferromágneses anyagok spontán összmágnesezettsége zérus alapesetben. Abban az esetben, ha az antiferromágneses anyagok szerkezetében változás történik, pl. szennyezéssel vagy rácshibákkal, a momentumok állása megváltozik, így a spontán mágnesezettség nemnulla értéket vesz fel.

10.3. Ferromágneses doménszerkezet

Egy ferromágnes Currie-hőmérséklet alatti mágnesezettsége nagyban függ attól, hogy a ferromágnes előzőleg milyen mágneses tulajdonságú környezetben volt. Ennek a tulajdonságnak a magyarázatára *Pierre-Ernest Weiss (1865-1940)* 1907-ben megalkotta a doménszerkezet elméletét.



10.3. ábra – Ferromágneses doménszerkezet

A ferromágnesek egy részének nincs önálló mágneses tere, ezért annak érdekében, hogy magunk is mágnesesezettek legyenek, külső mágneses térbe kell őket helyezni. Külső mágneses

tér hiányában a ferromágnesben különböző mágneses momentumú területek, ún. domének találhatóak, amelyeknek összmágnesezettsége zérust ad. A doméneket mikrométeres nagyságú területek, az őket elválasztó határvonalakat Bloch-falaknak nevezzük. A Bloch falat 50-100 nm vastagságú átmeneti régióknak tekinthetőek, amelyek mentén a mágnesezettség a két elválasztandó érték között elfordul (*10.4. ábra*). A Bloch falak a belső energia minimalizálása miatt jönnek létre.



10.4. ábra – A spinek 180°-os rotációja a Bloch falban

Ha egy ferromágneses anyag két ellentétes irányú doménre oszlik, a fal keletkezésével csökken az anyag makroszkopikus mágnesezettsége. Az anyagban további domének létrejöttével tovább csökkenhető a mágneses tér, viszont figyelembe kell venni, hogy a Blochfalak létrejötte is energiát igényel. A falak létrejöttéhez szükséges energia értéke kisebb, mint a makroszkopikus tér létrejöttéhez szükséges energia, így az energetikailag legkedvezőbb állapot esetén a ferromágnesben kisszámú domén található (*10.5. ábra*). Külső mágneses térrel a ferromágnes mágnesezhető lesz a doménszerkezet módosításával.



10.5. ábra – Az anyag doménekre történő felosztása csökkenti a mágneses energiát.

Ha egy ferromágnesre nagyon finom vasport szórunk, a Bloch-falakat, így a ferromágnesben található különböző doméneket láthatóvá tudjuk tenni.

10.3.1. Hiszterézis

A ferromágnesek mágnesezettsége függ a doménszerkezettől. Vegyünk egy kezdetben M = 0 mágnesezettségű ferromágnest. Külső mágneses tér hatására az anyagban levő Blochfalak mozgathatóak, illetve egy bizonyos nagyságú külső mágneses tér esetén az egész ferromágnes egy doménből fog állni. Ekkor az egész anyag egy irányba lesz mágnesezett, elérte maximális mágnesezettségét. Ezt nevezzük a bevezetőben már említett M_s telítési mágnesezettségnek. Ezek után, ha a külső tér nagyságát újra csökkentjük, a mágnesezettség is csökkenni kezd, de ha elérjük $B_0 = 0$ -t, $M \neq 0$ esetet fogjuk tapasztalni, vagyis a ferromágnes továbbra is rendelkezni fog saját mágnesezettséggel. Ezt a visszamaradt mágnességet M_R remanens mágnességnek nevezzük. (A mindennapokban használt mágnesek ilyen módon nyerik mágneses tulajdonságaikat.) Ahhoz, hogy az anyagban ismételten elérjük M = 0 állapotot, B_C nagyságú, ellentétes irányú külső mágneses térbe kell helyeznünk a testet. Ezt a teret koercív mágneses térnek nevezzük (10.6. ábra).



10.6. ábra – Ferromágneses anyagok mágnesezettsége a külső tér függvényében

10.3.2. Többdoménes szerkezet

A mágneses hiszterézis jelensége a többdoménes szerkezettel magyarázható (10.7. ábra). Ha egy több nagy doménnel rendelkező mágneses anyagot külső mágneses térbe helyezünk, a Bloch-falak olyan módon fognak eltolódni, hogy külső térrel megegyező irányú mágnesezettséggel rendelkező domének mérete növekedni fog. Az külső tér növelésével egyidejűleg a doménfalak energiája a kezdeti I. energiaminimumból növekedésnek indul. Adott nagyságú B_0 -ig a tér változtatásával az indukált mágnesezettség arányosan fog változni, viszont a határérték elérésével a domén energiája is eléri instabil II. pozíciót. Ezen pont elérésével a falak véletlenszerűen fognak elmozdulni, a mágnesezettség nemfolytonosan fog változni, illetve a doménszerkezetben bekövetkező változások irreverzibilisek lesznek a IV. pozíciójú egyensúlyi állapot eléréséig. Az ilyen jellegű irreverzibilis falmozgásokat Barkhausen-ugrásoknak (*Heinrich Georg Barkhausen, 1881-1956*) nevezzük. A külső tér
növelésével az anyagban további reverzíbilis és irreverzibilis fog bekövetkezni, míg B_0 megszűnésével a Bloch-falak egy IV. helyzethez hasonló minimum állapotba fognak visszatérni. A domének határainak ilyen jellegű csapdázásával alakulnak ki a ferromágnesek remanens mágnesezettsége. Kiugrás a lokális csapdákból csak megfelelő nagyságú külső mágneses tér jelenlétében lehetséges.



10.7. ábra – A Bloch-fal energiája a hely függvényében és a mágneses momentumok állapota a fal különböző pozícióiban

Sok doménből álló anyagokban, az egyes változások összeolvadnak és a mágnesezettség nem folytonos változása a sima hiszterézis görbévé adódik össze. A telítési mágnesezettség elérésénél az összes domén a külső mágneses térrel megegyező irányban áll.

10.4. A kristályszerkezet hatásai

A legtöbb kristály mágneses szempontból anizotrópnak tekinthető, amelynek megléte több tényezőből tehető össze.

Egyrészt az anizotrópia a kristályrács geometriájának következménye. Ezt a típusú hatást magneto-kristályos anizotrópiának nevezünk. Megfigyelhetjük pl. a vas egykristályában, ahol, habár a telítési mágnesezettség a kristályrács minden irányban megegyezik, a mágnesezhetőség különbözik (*10.8. ábra*). Ez a fajta anizotrópia a nem tökéletes antiferromágneseknél lényeges.



10.8. ábra – A geometriából eredő anizotrópia egy példája

A második típusú anizotrópia a mágneses anyagok alakjához köthető. Általánosan elmondható, hogy mágneses térbe helyezve egy testet, az a hosszabb átlója mentén lesz maga is mágnesezett. Erre egy példa a mágneses iránytű.

Az anizotrópia harmadik típusa a mechanikai feszültségből eredő anizotrópia, amelynek két típusát különböztethetjük meg. Egyrészt, ha egy mágnesezett testet külső mágneses térbe helyezünk, a vizsgált test alakja megváltozik a tér hatására. A második típus ennek ellentéte, vagyis a rá kifejtett külső mechanikai erő hatására megváltozik a kristályrácsa, így az anyag mágnesezettsége.

10.5. Ellenőrző kérdések

- 1. Definiálja az anyag mágneses szuszceptibilitását!
- 2. Hogyan viselkedik mágneses térben a $\chi = -1$ szuszceptibilitású anyag?
- 3. Mágneses tulajdonságaik alapján hogyan csoportosíthatóak az anyagok?
- 4. Definiálja a Curie-hőmérsékletet!
- 5. Mi a hiszterézis?
- 6. Ismertesse a mágneses doménszerkezetet!
- 7. Mit nevezünk Bloch-falnak?
- 8. Hogyan befolyásolja az anyag szerkezete a mágnesezettséget?

11.Optikai tulajdonságok

- Célkitűzés: A Drude-modell segítségével egy egyszerű képet adtunk a fémek által egy beérkező elektromágneses sugárzásra adott válaszra. Jelen leírásban az anyagi Maxwellegyenletek alapján vizsgáljuk az anyagok tulajdonságait, ill. az alapvető fényanyag kölcsönhatásokat, részletesen vizsgáljuk a diszperziót. A sávelmélet alapján megvizsgáljuk a különböző sávszerkezettel rendelkező anyagok optikai tulajdonságait.
- *Szükséges előismeretek:* A fejezetben felhasználjuk az elektromágneses sugárzásokra vonatkozó korábbi ismereteket (pl. elektromosságtan, optika, elektrodinamika), valamint szükségünk lesz az előző fejezetekben a sávszerkezetről tanultakra is.

Az alábbi fejezetben tárgyalt tananyag elsajátításával az olvasó

- ismeri az alapvető fény-anyag kölcsönhatásokat és az azokat leíró formulákat
- képes a szilárdtestek vizsgálatánál megfigyelhető optikai jelenségek magyarázatára, az anyagok egyes optikai paramétereinek meghatározására
- elfogadja és magáévá teszi a szilárdtestek optikai tulajdonságainak a sávszerkezeten alapuló szemléletét

11.1. Alapfogalmak, az anyagi Maxwell-egyenletek

Előző tanulmányokból tudjuk, hogy a fény transzverzális elektromágneses hullám. Az emberi szem az elektromágneses spektrum csak egy nagyon kis részére, a 400 és 700 nanométer közötti tartományra érzékeny. A sugárzás jellemző tulajdonságai az intenzitás, hullámhossz (vagy frekvencia), polarizációs állapot és a fázissebesség. Ezen kívül duális jellege miatt az elektromágneses sugárzást részecskékkel, fotonokkal is jellemezhetjük, de az alábbiakban a hullámképet helyezzük előtérbe.

A vákuumban terjedő elektromágneses hullámokat, így a fényt is, a vákuumbeli Maxwellegyenletekkel írhatjuk le:

$$\nabla \cdot \stackrel{\mathbf{i}}{E} = 0 \qquad \nabla \cdot \stackrel{\mathbf{i}}{H} = 0$$
$$\nabla \times \stackrel{\mathbf{r}}{E} = -\mu_0 \frac{\partial \stackrel{\mathbf{r}}{H}}{\partial t} \qquad \nabla \times \stackrel{\mathbf{r}}{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \stackrel{\mathbf{r}}{E}}{\partial t}$$

Ha a fény terjedését egy közegben vizsgáljuk, akkor figyelembe kell vennünk a közegre jellemző további paramétereket is. Ezek a tényezők pl. a következők lehetnek:

 ρ – az egységnyi térfogatban található töltés,

 $\stackrel{1}{P}$ – a közeg polarizálhatósága,

 $\overset{1}{M}$ – mágnesezettsége,

j - a közegbeli áramsűrűség.

Figyelembe véve a közegre jellemző tényezőket, a Maxwell-egyenletek módosulnak és

$$\nabla \cdot \stackrel{\mathbf{r}}{E} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \nabla \cdot \stackrel{\mathbf{r}}{P} + \frac{\rho}{\varepsilon_0} \qquad \qquad \nabla \cdot \stackrel{\mathbf{i}}{H} = -\nabla \cdot \stackrel{\mathbf{i}}{M} \qquad \qquad \nabla \cdot \stackrel{\mathbf{r}}{H} = -\nabla \cdot \stackrel{\mathbf{i}}{M} \qquad \qquad \nabla \times \stackrel{\mathbf{r}}{E} = -\mu_0 \frac{\partial \stackrel{\mathbf{r}}{H}}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial \stackrel{\mathbf{r}}{M}}{\partial t} \qquad \qquad \nabla \times \stackrel{\mathbf{r}}{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \stackrel{\mathbf{r}}{E}}{\partial t} + \frac{\partial \stackrel{\mathbf{r}}{P}}{\partial t} + \stackrel{\mathbf{r}}{j}$$

alakokat veszik fel, amelyek már alkalmazhatóak az anyagban terjedő fény leírására. Az így kapott egyenletek rövidebb formában is felírhatók, ha bevezetjük D elektromos eltolás és B mágneses indukciós vektorokat.

$$\overset{1}{D} = \varepsilon_0 \overset{1}{E} + \overset{1}{P}$$
 $\overset{1}{B} = \mu_0 (\overset{1}{H} + \overset{1}{M})$

A bevezetett vektorokkal az anyagi Maxwell-egyenletek a

$$\nabla \cdot \stackrel{\mathbf{i}}{D} = \rho$$

$$\nabla \times \stackrel{\mathbf{r}}{E} = -\frac{\partial \stackrel{\mathbf{R}}{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \stackrel{\mathbf{r}}{B} = 0$$

$$\nabla \times \stackrel{\mathbf{r}}{H} = \stackrel{\mathbf{r}}{j} + \frac{\partial \stackrel{\mathbf{D}}{D}}{\partial t}$$
(11.1)

differenciális alakot veszik fel, amellyel minden fény-anyag kölcsönhatást jellemezhető. A fő paraméterek, amelyek a lejátszódó kölcsönhatásokat jellemzik, az anyag elektromos permittivitása (ε), mágneses permeabilitása (μ) és σ vezetőképessége, amely az Ohm-törvény $\stackrel{\Gamma}{j} = \sigma \stackrel{L}{E}$ alakjából határozható meg.

Egy fénysugarat polarizáltnak mondunk, ha az azt alkotó minden hullám elektromos komponense egy irányban oszcillál. A természetes fény, pl. a Nap sugarai nem polarizáltak, minden síkban azonos módon történik a terjedés. Ahhoz, hogy jobban megértsük a polarizáció fogalmát, vizsgáljuk az oszcilláló elektromos teret mint két síkhullám összegét, amelyek egymásra merőleges *s* és *p* irányban oszcillálnak. A két polarizációs komponens közötti fáziskülönbséget vegyük δ -nak.

Abban az estben, ha $\delta = n\pi$, ahol n természetes szám, a fénysugár lineárisan poláros. Ha $\delta = (2n+1)\frac{\pi}{2}$, cirkulárisan poláros a fény, különben elliptikusan poláros.

11.2. A fény-anyag kölcsönhatás

Egy anyag optikai tulajdonságain a fénnyel történő kölcsönhatását értjük, amely a vizsgált anyag szerkezetétől függően különböző módon valósulhat meg. Abszorpcióról akkor beszélünk, ha az anyagra eső fény leadja energiáját az anyagnak. Reflexió során a külső tér által leadott energiával megegyező energiájú elektromágneses tér, vagyis fény lép ki az anyagból.

Ha a fény nem lép kölcsönhatásba a vizsgált anyaggal transzmisszióról, ha a kölcsönhatás során megváltozik a fény sebessége és iránya, törésről beszélünk. A különböző kölcsönhatásokból származó fénysugarak intenzitásainak összege visszaadja a kezdeti, az anyagra eső fény intenzitását (*11.1. ábra*).

$$I_0 = I_A + I_R + I_S + I_T.$$



11.1. ábra - A fény-anyag kölcsönhatás típusai

A mért intenzitások és a kezdeti fényintenzitás hányadosával jellemezhetjük a kölcsönhatások mértékét:

$$A = \frac{I_A}{I}; T = \frac{I_T}{I}; R = \frac{I_R}{I}.$$

Attól függően, hogy melyik fény-anyag kölcsönhatás dominál, az anyagokat három csoportra oszthatjuk. Kicsi A és R értéknél *átlátszó*, kicsi T esetén *nem átlátszó*, míg nagy szórás esetén *áttetsző* anyagokról beszélünk. Folyadékok, vékony minták abszorpciós spektrumának meghatározása rutinszerűen történhet a kereskedelmi forgalomban kapható egyszerű spektrofotométerekkel.

A kölcsönhatások és azok mértéke nagyban függ a fotonok energiájától és intenzitásától, illetve az anyag felépítésétől is. A fotonok energiájától függően az anyagban különböző gerjesztések jöhetnek létre, pl. UV és látható tartományban a fény nagyobb valószínűséggel gerjeszti az atomok külső héjain levő elektronokat magasabb energiájú állapotokba, míg az infravörös tartományban a rácsszerkezettel, a molekulák vibrációjával és rotációjával lép kölcsönhatásba, így fononok gerjesztődnek.

11.2.1. Egy közeg optikai állandói

Ha egy anyag optikai tulajdonságait vizsgáljuk, elsősorban két belső paramétert kell megemlítenünk: az elnyelési együtthatót (κ) és a törésmutatót (n).

Ha egy anyag nem tökéletesen átlátszó, a rá eső fény intenzitása a határfelülettől exponenciálisan csökken. Vegyünk egy kicsi, δx vastagságú anyagot, amelyre I intenzitású fény esik. Ebben az esetben az intenzitás-csökkenés δx vastagságon

$$\delta I = -\alpha \cdot \delta x \cdot I,$$

ahol α az abszorpciós koefficiens. Ha a vizsgált anyag vastagságát végtelenül kicsinek vesszük, majd megoldjuk az így előállt differenciálegyenletet, megoldásként a Beer-Lambert törvényt kapjuk (*August Beer, 1825-63; Johann Heinrich Lambert (Jean Henri Lambert), 1728-77*):

$$I = I_0 \exp(-\alpha x),$$

amelyben I₀ a beeső fény kezdeti intenzitása, míg *I* az *x* vastagságú anyagon áthaladt intenzitás. Az anyagtól függetlenül a fényt elnyelhetik az atommagok (minden anyagnál lehetséges) és az elektronok (fémek és kis tiltott sávú anyagok) is egyaránt.

Az abszorpciós koefficiens az anyagra jellemző és erősen frekvenciafüggő. A fejezet elején említett elnyelési együttható összefüggésben áll a Beer-Lambert törvényben leírt abszorpciós koefficienssel:

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot \kappa}{\lambda} \, .$$

Az anyagok másik fontos jellemző paramétere a törésmutató. Vákuumból anyagba lépve a fény törést szenved a határfelületen, megváltozik a sebessége és az iránya. A vákuumbeli és az anyagbeli fénysebesség hányadosát nevezzük az adott anyag törésmutatójának:

$$n=\frac{c}{v}.$$

A törésmutató szintén függvénye a frekvenciának, továbbá nem független az abszorpciós koefficienstől sem.

Az anyag optikai tulajdonságának jellemzésére alkalmazott további paraméterek, tehát a már említett abszorpció, reflexió és transzmisszió az elnyelési együtthatóból és a törésmutatóból származtathatók.

11.2.2. A hullámegyenlet abszorbeáló közegben

Vegyünk egy közeget, amelyre igaz $\sigma=0$ és $\rho=0$, valamint nem mágneses ($\mu=\mu_0$). A $\nabla \times \stackrel{\mathbf{I}}{E} = -\frac{\partial \stackrel{\mathbf{I}}{B}}{\partial t}$ és $\nabla \cdot \stackrel{\mathbf{I}}{B} = 0$ Maxwell-egyenletekből, kihasználva a $\nabla \times \nabla \times \stackrel{\mathbf{I}}{A} = \nabla \cdot \left(\nabla \cdot \stackrel{\mathbf{I}}{A}\right) - \nabla^2 \cdot \stackrel{\mathbf{I}}{A}$

(amelyben A tetszőleges vektor) összefüggést

$$\nabla \times \nabla \times \overset{\mathbf{f}}{E} = \nabla \times \left(-\mu_0 \frac{\partial \overset{\mathbf{f}}{H}}{\partial t} \right) = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\nabla \times \overset{\mathbf{f}}{H} \right) = -\mu_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \overset{\mathbf{f}}{E}}{\partial t^2}$$
$$\nabla \cdot \left(\nabla \cdot \overset{\mathbf{f}}{E} \right) - \nabla^2 \cdot \overset{\mathbf{f}}{E} = -\mu_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \overset{\mathbf{f}}{E}}{\partial t^2},$$

egyenletekkel megkapható a homogén hullámegyenlet homogén izotróp közegben terjedő fényre:

$$\nabla^2 \cdot \stackrel{\mathbf{r}}{E} = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \stackrel{\mathbf{l}}{E}}{\partial t^2}.$$
(11.2)

A kapott hullámegyenletben, v a fény sebessége a vizsgált közegben. Ugyanezzel a módszerrel meghatározható a $\stackrel{1}{B}$ -re vonatkozó hullámegyenlet is. A (11.2) egyenlet egy megoldása az $\stackrel{r}{E} = \stackrel{r}{E}_0 \exp\left[i\left(\stackrel{r}{kr} - \omega t\right)\right]$, amelyben $\stackrel{i}{k}$ a fény hullámszáma. Ebből:

$$k^2 = \mu_0 \varepsilon \omega^2 \,.$$

Az anyag dielektromos állandóját meghatározza a relatív dielektromos állandó, amely felírható az

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon''$$

komplex alakban, ahol ε' a dielektromos állandó valós, míg ε'' a képzetes része.

Vákuum esetén tudjuk, hogy $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$. Visszaírva ezt a relációt és ε_r -t a $k^2 = \mu_0 \varepsilon \omega^2$

egyenletbe a

$$k^{2} = \frac{\omega^{2}}{c^{2}} \left(\varepsilon' + i \cdot \varepsilon'' \right)$$

egyenletet kapjuk, vagyis a fény sebessége anyagban $\sqrt{\varepsilon' + i \cdot \varepsilon''}$ -szorosan lecsökken a vákuumbeli fénysebességhez képest.

11.2.3. A diszperzió Lorentz-féle modellje

A fény, mint elektromágneses hullám kölcsönhat az elektronnal. Az anyagban az elektronok a fény hatására kényszerrezgést végeznek, ezért élhetünk azzal a közelítéssel, hogy az atomok oszcillátorokként kezelhetők. A modellnél figyelembe kell venni, hogy az elektron, hasonlóan a rugóra függesztett testhez, az atommaghoz van kötve, így a sebességével ellentétes irányú, de azzal arányos csillapító erő is hat rá. Egy $\stackrel{1}{E}$ térben mozgó elektron mozgásegyenlete így:

$$m_0 \frac{d^2 \hat{x}}{dt^2} + m_0 \gamma \frac{d \hat{x}}{dt} + m_0 \omega_0^2 \hat{x} = -e \hat{E}.$$

Ha a közegre monokromatikus fényt esik, vagyis $\overset{1}{E} = \overset{1}{E}_0 \cos(\omega t + \Phi) = \overset{1}{E}_0 \Re(\exp(-i\omega t - \Phi))$, a differenciálegyenlet megoldásából a rezgő elektron az

$$\mathbf{f}_{x}(t) = \frac{-eE/m_{0}}{\omega_{0}^{2} - \omega^{2} - i\gamma\omega}$$
(11.3)

összefüggés szerint mozog. Ez a leírás alkalmazható az atommagra is, de töltéséből adódóan az elektron mozgásával ellentétes irányba mozdul el. Az atommag-elektron rendszer így a beeső fény hatására egy rezgő dipólust fog alkotni, amely szintén fényt sugároz. A külső tér frekvenciájától függően az elektron különböző fázisban rezeghet a beeső fényhez képest:

• $\omega = \omega_0$ esetén az rezgő elektron fázisa 180°-kal eltér a beeső fény fázisától

$$x(t) \propto -\left[\frac{1}{(\omega_0)}\right]E(t) \propto -E(t)$$

• $\omega = \omega_0$: az elektron -90° fáziskéséssel rezeg a térhez képest

$$x(t) \propto -\left[\frac{1}{(-i\gamma/2)}\right]E(t) \propto -iE(t)$$

• ω ? ω_0 : az elektron egy fázisban rezeg a bejövő térrel

$$x(t) \propto -\left[\frac{1}{(-\omega)}\right] E(t) \propto E(t)$$

A polarizáció mértéke az elektromágneses tér nagyságától és az anyagot alkotó atomok és molekulák tulajdonságaitól függ. A polarizáció mértékének számszerű definíciója a χ elektromos szuszceptibilitás, amely egy komplex mennyiség:

$$\chi = \chi' + i\chi''$$

Az elektromos szuszceptibilitáson kívül az optikában elterjedtebb az ε komplex dielektromos állandó vagy az \hat{n} komplex törésmutató használata, amelyek függvényei az elektromos szuszceptibilitásnak:

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1+\chi)$$
 $n^2 + \kappa^2 = 1 + \chi'$ $2n\kappa = \chi''$

Felhasználva (1.3)-at, és a $\stackrel{1}{P} = -Nqx(t) = \varepsilon_0\chi \stackrel{1}{E}$ makroszkópikus polarizációs, valamint a $\stackrel{1}{D} = \varepsilon_0 E + \stackrel{1}{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \stackrel{1}{E}$ elektromos eltolás vektorokat, felírható az anyagra jellemző relatív dielektromos állandó:

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \frac{N}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

amelyben N a polarizálható atomok koncentrációja. Ha a vizsgált anyag nem mágneses (tehát $\mu=1$), az $\hat{n} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$ Maxwell-reláció alapján, $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$ közelítést alkalmazva, egyszerűen megadható a komplex törésmutató valós és képzetes része:

$$\hat{n} = n + i\kappa$$

$$n = 1 + \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + 4\gamma^2 \omega^2}$$

$$\kappa = \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m} \frac{4\gamma^2 \omega^2}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + 4\gamma^2 \omega^2}$$
(11.4)

A kapott n az anyag klasszikus értelemben vett törésmutatója, míg κ -t elnyelési együtthatónak nevezzük. A modell alapján jól látszik mindkét koefficiensnek a frekvenciafüggése, amelyek a *11.2. ábrán* látható diszperziós görbéket követik.



11.2. ábra- Diszperziós görbék (Mark Fox)

A függvény alapján a diszperziónak két típusát különböztethetjük meg. Normális diszperzióról $\frac{dn}{d\omega} > 0$, vagyis n(ω) növekvő függvény esetén beszélhetünk. Ha n(ω) csökkenő függvény $\left(\frac{dn}{d\omega} < 0\right)$, akkor a diszperzió anomális. Ebben a tartományban jelentős az anyag abszorpciója, éles abszorpciós vonal figyelhető meg ω_0 központi frekvenciával, γ vonalszélességgel.

A modell klasszikus feltételezésekből indult ki, de a kísérletek, majd a kvantummechanika is alátámasztotta a levezetett formulák helytállóságát.

11.2.4. A Kramers – Kronig-relációk

Az 11.1. fejezetben már említettük, hogy egy anyag törésmutatója és abszorpciós együtthatója nem független egymástól. A köztük levő kapcsolatot írja le a Kramers – Kronig reláció (*Ralph Kronig; Hendrik Anthony Kramers, 1894-1952*):

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \cdot P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\kappa(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{\pi} \cdot P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega'$$
(11.5)

Matematikailag a Kramers – Kronig-reláció egy függvény valós és képzetes tagja közötti kapcsolatot írja le és a kauzalitás elvéből adódik. Fő jelentősége abban rejlik, hogy az n(ω) vagy a $\kappa(\omega)$ függvényt ismerve a teljes fotonenergia tartományon, a másik függvény meghatározható.

A matematikai levezetés mellőzve, a reláció egy intuitívabb megközelítéséhez vegyünk egy A(t) hullámcsomagot, amelyet Fourier-komponensek szuperpozíciója alkot és minden t>0-ra zérusfüggvény. Ha a hullámcsomagból egy B(t) frekvenciakomponenst kiveszünk, hasonlóan egy egyfrekvencián történő abszorpcióhoz, a hiányzó frekvenciakomponens komplementere megjelenik a hullámcsomag előtt és után, vagyis t<0-ban is van válasz, amely ellentmond az oksági elvnek (*11.3. ábra*).



11.3. ábra – A Kramers-Kronig-reláció (Mark Fox)

Lehetetlenség olyan rendszert tervezni, ahol B(t) komponens ne lenne hatással a többi komponensre, így a kauzalitás elve kimondja, hogy egy ω frekvencia abszorpcióját egy kompenzáló fáziseltolódás követi a hullámcsomagot alkotó egyes ω ' frekvenciákban ω -tól függően. A szükséges fáziseltolódások a törésmutató függvényei, tehát a törésmutató frekvenciafüggését az határozza meg, hogy az anyag milyen frekvenciákon abszorbeál.

11.3. Fémek optikai tulajdonságai

A fémek a látható fény minden frekvenciáján abszorbeálnak, mivel a nem betöltött elektron energiaállapotok kontinuumot alkotnak. A Fermi energia a legnagyobb energiájú betöltött állapot zérus kelvinen. A Fermi energiával rendelkező elektron elnyeli a foton ΔE energiáját, így egy ΔE -vel magasabb energiájú állapotba kerül (*11.4. ábra*). Az abszorpció a fém felszíni, maximálisan 100 nm vastagságú rétegében jön létre. A fémek a rádióhullámoktól az UV-ig tudnak abszorbeálni, ezen a tartományok nem átlátszó anyagoknak tekinthetőek, viszont a röntgen és gamma tartományra nézve átlátszóak. Azt a frekvenciát, amely felett a fém abszorpciós együtthatója nagyban lecsökken, plazmafrekvenciának nevezzük.



11.4. ábra – A fémek energiaállapotai

Az abszorbeált fény legnagyobb része reemittálódik a fém felső rétegeiben, ugyanolyan hullámhosszal, mint a beeső fény. A reemittált sugárzást reflektált fényként detektáljuk. A fémek reflexiója 0,9-0,95 körüli érték.

Nagy fényvisszaverő képességük miatt a fémeket az ókortól kezdve napjainkig alkalmazzák tükrök készítésére. Egyes fémeknek, pl. az aranynak vagy a réznek jellegzetes színe van, amely a későbbiekben tárgyalt elektron sávátmenetek és a mellette visszaverődéskor létrejövő szabad töltéshordozók következménye.

11.4. Nem-fémes anyagok optikai tulajdonságai

Összevetve a fémekkel, a nem-fémes anyagok a fény bizonyos spektrumtartományain átlátszónak tekinthetőek. Tárgyalásuknál mind a négy optikai kölcsönhatás – az abszorpció, reflexió, törés és transzmisszió – jelentős.

Ha a fotonok haladnak át az anyagon, a Lorentz-modellben leírt módon polarizálják a közeget, így lecsökken a vákuumból érkező fény terjedési sebessége és megváltozik a terjedési iránya, vagyis a fény megtörik az új közegben. Egy tetszőleges anyagban a fény sebessége leírható a közeg permittivitásával és mágneses permeabilitásával:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}.$$

Ennek az egyenletnek a segítségével felírhatjuk egy anyag törésmutatójára vonatkozó Maxwell-relációt:

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\varepsilon\mu}}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\varepsilon_r\mu_r} \ .$$

A fény törése a Snellius-Descartes törvényt követi, amely kimondja, hogy:

- a beeső nyaláb, a megtört nyaláb és a beesési merőleges egy síkban van,
- a felületre eső fénysugár beesési merőlegestől mért szöge (α) és a megtört fénysugár beesési merőlegestől mért szöge (β) a sin α/sin β = n₂/n₁ törvény követi, ahol n₁ az első közeg törésmutatója, míg n₂ a másodiké.

Abban az esetben, ha a fény egy nagyobb törésmutatójú közegből érkezik egy kisebb törésmutatójú közeg határára, a beesési szög adott nagyságáig belép a második közegbe, míg az ennél nagyobb szögeknél a fény visszaverődik az első közegbe. Ezt a szöget a teljes visszaverődés határszögének nevezzük. Ezt az elvet használják ki pl. az optikai szálak, vagy a hullámvezetők is.

A reflexiót az anyag felszínén visszaverődő fény intenzitásának és a beeső fény intenzitásának hányadosával definiáljuk. A felületre merőlegesen beeső fény esetén a reflexiót megadó egyenlet a Fresnel-egyenletek alapján

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2$$

alakra módosul. Vákuumból érkező beeső fény esetéből ($n_1=1$) látható, hogy minél nagyobb egy közeg törésmutatója, annál nagyobb a reflexiója.

A fémekkel ellentétben a nem-fémes anyagoknál az abszorpció létrejötte függ a tiltott energiasáv (E_g) nagyságától (11.5. *ábra*).



11.5. ábra – Energiaátmenetek nemfémeknél

Abban az esetben, ha E_g kisebb 1,8 eV-nál (λ =700 nm), az anyag elnyel a teljes látható tartományban. Az anyag ilyenkor fekete színű, ez jellemző pl. a Si-ra és GaAs-re.

Ha E_g>3,1 eV (λ =400 nm), nem jön létre abszorpció a látható tartományban, az anyagok átlátszóak, pl. üveg, kvarcüveg, gyémánt. Ha a tiltott energiasáv nagysága ez a két érték közé esik, az anyag abszorbeál és színes.

Egy anyag transzmisszióját az abszorpciójának és reflexiójának ismeretében tudjuk megadni a *11.6. ábrán* látható módon.



11.6. ábra – Egy réteg transzmissziójának meghatározása

A beeső fénynyaláb egy része visszaverődik a két közeg első határfelületén, míg $(1-R) \cdot I_0$ része belép a második közegbe és ott x hosszúságú utat tesz meg. A közegben való terjedés során intenzitása a Beer-Lambert törvény szerint csökken, majd az újabb határfelületen

ismét a fény egy részének reflexiójára kerül sor. A kilépő nyaláb intenzitása az abszorpció és reflexiók után megmaradt intenzitás:

$$I_T = I_0 (1-R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \,.$$

11.5. Sávátmenetek

Atomokban az optikai átmenetek diszkrét szintek között mennek végbe, ennek következtében az abszorpciós és emissziós spektrumokat jól definiált vonalak alkotják. Szilárd testeknél, habár néhány tulajdonság továbbra is fennáll, az optikai átmenetek összetettebb módon mennek végbe, mivel diszkrét energiaszintek helyett az elektronok sávokban helyezkedhetnek el. A folytonos szerkezet miatt egy új megközelítés szükséges. A sávszerkezet egyszerűsített energiadiagramja a. *11.7. ábrán* látható.



11.7. ábra – Két energiasáv közötti abszorpció

Az átmenet a kezdeti E_v energiából az E_c energiaállapotba csak akkor jöhet létre, ha a kezdeti állapotban van gerjeszthető elektron, míg a gerjesztett állapot kezdetben üres. Mivel a felső és alsó energiasávokban folytonosan találhatóak energiaállapotok, a sávátmenetek is egy frekvenciatartományon folytonosan jöhetnek létre. A frekvenciatartomány alsó határát az E_g

tiltott sáv szélessége határozza meg $\omega > \frac{E_g}{h}$ szerint.

Az foton abszorpciójával elektron gerjesztése mellett az alsó energiasávban egy lyuk keletkezik, vagyis elmondható hogy a foton elnyelése során elektron-lyuk párok jönnek létre.

A 11.8. ábra energiadiagramjával jellemezhetőek a félvezetők és szigetelők. A félvezetők és szigetelők UV abszorpciós élét a sávátmenetek okozzák, ekkor a beérkező foton már elegendő energiával rendelkezik egy elektronnak a valenciasávból a vezetési sávba való gerjesztésére.

A sávátmenetek módja a sáv felépítésétől függ, eszerint megkülönböztethetünk direkt és indirekt sávátmeneteket. A köztük levő különbség a vezetési sáv minimuma és a valenciasáv maximumának a Brillouin-zónában levő relatív pozíciójában jelenik meg. Direkt átmenetnél mindkét tényező a zóna közepén, k=0 helyen van jelen, míg indirekt átmenet esetén a vezetési sáv minimuma k=0 helyett valamilyen más értéken található (*11.8. ábra*).



11.8. ábra – A direkt és indirekt átmenetek sematikus ábrája

A direkt és indirekt átmenetet ábrázoló energiadiagramokon függőleges nyíllal jelölt fotonabszorpcióval az elektron hullámszámvektorának változatlanságát ábrázoljuk. Az indirekt átmenetnél a vertikális átmeneten kívül horizontális *q* átmenet is jelen van, amely a hullámszám változását jelenti, amíg eljut a vezetési sáv minimumáig. Az indirekt átmenet, a direkt átmenettel ellentétben, nem lehetséges tisztán optikai abszorpcióval, mivel ez sértené az impulzusmegmaradás törvényét, ezért az átmenet létrejöttéhez szükség van egy vagy több fononra is.

Abszorpciókor a beérkező foton hullámszáma $\frac{2\pi}{\lambda}$ értékű λ hullámhossz esetén, vagyis látható tartományban a fotonok hullámszáma $10^7 \frac{1}{m}$ nagyságrendűek. Ezzel összehasonlítva az elektronok hullámszáma a Brillouin-zóna nagyságától függ, így megközelítőleg $10^{10} \frac{1}{m}$ nagyságrendűek. Összehasonlítva az elektron és a foton hullámszámát, abszorpciókor az utóbbi elhanyagolható. Ezek alapján direkt átmenet esetén igaz

$$\vec{k}_c = \vec{k}_v$$

összefüggés, miszerint a vezetési és a valenciasávban levő elektron hullámszámvektora megegyezik egymással. Indirekt átmeneteknél az előzőekben említett fonont is figyelembe kell venni, ezért

$$\overset{\mathbf{i}}{k}_{c} = \overset{\mathbf{i}}{k}_{v} \pm \overset{\mathbf{r}}{q} ,$$

ahol $\overset{1}{q}$ a fonon hullámszáma.

11.5.1. Az abszorpciós él

Ha sávabszorpciónál az abszorpciós koefficienst vizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy az erősen függ a bejövő fény energiájától. Direkt átmeneteknél elmondhatjuk, ha a bejövő fény h ω energiával rendelkezik, az abszorpciós koefficiens a következő értékeket veheti fel:

ha h
$$\omega < E_g$$
, $\alpha(h\omega) = 0$

ha h
$$\omega > E_g$$
, $\alpha(h\omega) \propto (h\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}$.

Ez összhangban van azzal, hogy az elnyelt energiának nagyobbnak kell lennie az E_g tiltottsávenergiánál ahhoz, hogy az elektron gerjesztett állapotba tudjon kerülni.

Indirekt átmenet esetén figyelembe kell venni a fonon h Ω energiáját is. Ekkor a gerjesztett állapotban levő elektron energiája:

$$E_c = E_v + h\omega \pm h\Omega,$$

amelyben $\pm h\Omega$ tag előtt levő az összeadás a fonon abszorpciójára, a kivonás a fonon emissziójára utal. Ebből kiindulva az indirekt átmenet abszorpciós koefficiense

$$\alpha^{indirekt}(h\omega) \propto (h\omega - E_a \,\mathrm{mh}\Omega)^2$$
.

Az abszorpciós koefficiens energiától való függését a tilossáv-szélesség energiatartományában vizsgálva azt tapasztaljuk, hogy egy jól meghatározott érték (tilossáv-szélesség energiája) alatt erőteljes csökkenést mutat. Ezt az élet nevezzük abszorpciós élnek. Direkt elektronátmenetek esetén az abszorpciós él sokkal élesebb letörést mutat a kisebb fotonenergiák felé, mint indirekt átmenetek esetén (*11.9. ábra*).



11.9. ábra – Direkt (GaAs) és indirekt (szilícium) átmenetek abszorpciós élei (Mark Fox)

11.6. Lumineszcencia

A szilárd testek hőmérsékleti sugárzás feletti többlet sugárzását lumineszcenciának nevezzük. Összehasonlítva az atomi esettel, a lumineszcencia jelensége a spontán emissziónak felel meg szilárd testekben. A sugárzás lecsengésének időtartama szerint a lumineszcencia két fajtája a fluoreszcencia és foszforeszencia. Míg az előbbi a gerjesztés után gyors időskálán (~ns) játszódik le, addig az utóbbi nagyságrendekkel hosszabb folyamat (~ms-s). Gerjesztés szempontjából a lumineszcencia további fajtáit különböztethetünk meg. Ezek közül néhány az elektrolumineszcencia, fotolumineszcencia, chemolumineszcencia, mechanolumineszcencia, biolumineszcencia.

A lumineszcencia jelensége a szilárd anyagban végbemenő relaxációs folyamatokkal hozható összefüggésbe. A relaxációt két versengő folyamat határozza meg: lumineszcencia, amely sugárzásos rekombináció és a termikus relaxáció, amikor az anyag fénysugárzás nélkül jut vissza az alapállapotába. Lumineszcenciakor a már gerjesztett elektronok a vezetési sáv aljáról a vegyérték sáv tetején elhelyezkedő lyukakkal rekombinálódnak. A rekombináció során az anyag az energiafelesleget foton formájában sugározza ki. Az emissziós spektrumra hatással van az elektronok és a lyukak energiasávokon belüli hőmérsékleti eloszlása. Az elektronok a vezetési sáv aljútakhoz, amelyek a valenciasáv magasabb energiáira rendeződnek. A kisugárzott fény csak ezek az elektronok és lyukak rekombinációjából jöhet létre, ezért a fény frekvenciája csak meghatározott értékeken belül lehet.

A rekombináció másik fajtájánál nincs fénysugárzás. Ekkor az elektron az energiáját fononokként adja le vagy az anyag szennyeződéseinek adja át. Ha ezek a folyamatok gyorsabban mennek végbe, mint a sugárzással járó relaxáció, a mintából csak nagyon kevés fény emittálódik.

11.7. Ellenőrző kérdések

- 1. Írja fel az anyagi Maxwell-egyenleteket!
- 2. Melyek a fény-anyag kölcsönhatások alapvető típusai?
- 3. Ismertesse a komplex dielektromos állandó és a komplex törésmutató fogalmát!
- 4. Mi a normális és anomális diszperzió?
- 5. Ismertesse a Kramers Kronig összefüggések lényegét!
- 6. Mi a különbség a fémes és nemfémes elemek abszorpciója közt?
- 7. Mi a direkt és indirekt sávátmenet?
- 8. Mi az abszorpciós él?

11.8. Mintafeladat

1. A Si reflektivitása 633 nm-en 35%, az abszorpciós együttható $\alpha = 3.8 \times 10^5 m^{-1}$. Határozzuk meg egy 10 µm vastagságú Si minta transzmisszióját és optikai sűrűségét!

Megoldás:

Az anyag felületein és az anyagban a fény intenzitása a 11.6 ábra alapján követhető. A transzmisszió:

$$T = (1 - R)^{2} \exp(-\alpha l) = 0.65^{2} \exp\left(-3.8 \times 10^{5} \frac{1}{m} \times 10^{-5} m\right) = 0.95\%$$

Az optikai sűrűség:

$$OD = -\lg T = -\frac{\ln T}{\ln 10} = \frac{\alpha l}{\ln 10} = 1.65$$

2. Egy tiszta (nem szennyezett, nem adalékolt) kristály transzmittált fényben vörösnek látszik. Szigetelő, félvezető, vagy vezető ez a kristály? Adjunk becslést a tiltott sáv szélességére!

Megoldás:

A fehér fény hullámhossza a látható tartományban kb. 400-700 nm. Ha az anyag transzmittált fényben vörösnek látszik, akkor a kék-zöld tartományban erősen abszorbeál. Ennek megfelelően az abszorpciós spektruma nagyjából a lenti ábrával szemléltethető.

Vegyük az abszorpciós él helyzetét 650 nm-nek, ekkor az ennek a hullámhossznak megfelelő energiánál nagyobb energiájú fotonok elnyelődnek, azaz képesek a valenciasávból a vezetési sávba gerjeszteni egy elektront. Ebből a tiltott sáv szélessége kiszámolható:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = 3.058 \times 10^{-19} J = 1.91 eV$$



11.9.Gyakorló feladatok

- 1. CdS kristályra elektronnyaláb esik. A szórt elektronok sebessége $4.4 \times 10^5 \ m \cdot s^{-1}$. Adjuk meg a beeső nyaláb energiáját, ha a CdS-ban a tiltott sáv szélessége 2.45 eV.
- 2. 970 nm hullámhosszúságú sugárzás esik Ge kristályra ($E_g = 0.7 eV$). Mekkora a fotoemisszió hullámhossza?
- 3. Si-ban ($E_g = 1.1 eV$) 550 nm-es zöld fény képes-e töltéshordozók keltésére?
- 4. Koronaüveg törésmutatója a látható tartományban n=1.51. Számoljuk ki a levegő-üveg határfelületen fellépő reflexió nagyságát, ill. egy vékony koronaüveg ablak transzmisszióját!
- A germánium komplex törésmutatója 400 nm-en №= 4.141+i·2.215. Számoljuk ki a fázissebességet, az abszorpciós együtthatót és a reflektivitást!

12.Szupravezetés

Célkitűzés: Az alábbi fejezetben az anyag egy érdekes tulajdonságát, a szupravezetést tárgyaljuk. Megismerkedünk az alapvető jelenségekkel, a mögöttük álló fizikai törvényekkel, ill. megemlítjük a szupravezető anyagok néhány alkalmazását is.

Szükséges előismeretek: A fejezet megértéséhez már ismert összefüggésekre lesz szükségünk az elektromágnesség és a termodinamika tárgyköréből, valamint alapvető kvantummechanikai ismeretekre az anyag szerkezetét illetően.

Az alábbi tananyag feldolgozásával az olvasó

- betekintést nyer a szupravezetéssel kapcsolatos fizikai jelenségekbe, megismeri néhány alapvető szupravezető tulajdonság anyagszerkezeti magyarázatát
- képes a különböző típusú szupravezető anyagok osztályozására, fizikai jellemzőik magyarázatára
- elfogadja az anyag alacsony hőmérsékleti viselkedésének molekuláris magyarázatát
- értékeli a magas hőmérsékletű szupravezető anyagok fejlesztésének jelentőségét tudományos/ipari felhasználásuk terén

12.1. A fémek elektromos tulajdonságai

Az 1827-ben felfedezett Ohm-törvény szerint a fogyasztóra kapcsolt feszültség és az azon átfolyó áram közti kapcsolat:

$$U = R \cdot I$$
.

Az áramsűrűséget és a mintán belüli elektromos teret véve felírható a törvény differenciális alakja:

 $j^{\mathbf{I}} = \sigma E^{\mathbf{I}}$.

Előző tanulmányainkból tudjuk, hogy az elektromos ellenállás egyik oka az elektronfonon kölcsönhatás, a rezgő atomokkal való ütközések, a másik az elektronhullámnak a valódi kristályokban mindig jelenlevő szennyezéseken, rácshibákon való szóródása. Az ellenállás normális hőmérsékleteken arányos a hőmérséklettel. Bár a rács T=0 K-en nem szűnik meg rezegni, ideális esetben az ellenállásnak zérusnak kellene lennie, de a mintában mindig jelen lévő szennyezések miatt az ellenállás nem tűnik el abszolút zérus hőmérsékleten. A maradék ellenállás nagyságát a minta tisztaságának jellemzésére lehet használni. A szupravezetőkben nincs maradék ellenállás, elérve a kritikus hőmérsékletet az ellenállás nullára esik.

12.2. A szupravezetés jelensége

A szupravezetést *Heike Kammerlingh-Onnes* fedezte fel 1911-ben, mindössze 3 évvel az után, hogy sikeresen cseppfolyósította a héliumot. Megfigyelései során azt tapasztalta, hogy a higany, ólom és ón elektromos ellenállása nagyon alacsony T_c kritikus hőmérséklet-tartományon eltűnik.

A XX. század elején az elektromos ellenállásról szóló ismeretek még nem voltak kidolgozottak. Ismert volt, hogy az elektronok felelősek a töltések mozgásáért és az ellenállás magasabb hőmérsékletű környezetben megközelítőleg lineárisan csökken a hőmérséklettel. Alacsony hőmérsékleteken viszont a lineáris függés nem áll fent, amelynek magyarázatára akkoriban több elmélet is született.

Kammerlingh-Onnes először nagy tisztaságú arannyal és platinával kísérletezett, amelyeknél azt találta, hogy a zérus abszolút hőmérséklethez közeledve ellenállásuk felvesz egy véges értéket, amelynek nagysága arányos volt a fémekben levő szennyeződések mértékével. Elmélete szerint *4.2 K*-en adalék nélküli tiszta aranynál és platinánál az ellenállásnak elhanyagolhatóan kicsinek kell lennie. A szennyeződések elkerülése céljából kezdett kísérleteket folytatni higannyal, amely akkoriban az egyedüli fém volt, amelyet megfelelő tisztaságban elő tudtak állítani.

Első látszatra a kísérletek kielégítették a jósolt elméletet, a higany ellenállása 4.2 K alatt zérushoz közeli értéket vett fel (12.1. *ábra*). További kísérleteknél derült fény arra, hogy az ellenállás-csökkenés nem egyenletesen, hanem néhány század hőmérséklettartomány alatt, ugrásszerűen következett be. Kammerlingh-Onnes a higanynak ezt az új, 0Ω közeli ellenállású állapotát nevezte szupravezető állapotnak.



12.1. ábra – A higany ellenállásesése 4.2 K hőmérsékleten (Hofmann)

Az első megfigyeléseket követően számtalan tanulmány foglalkozott a jelenség magyarázatával. Ma már tudjuk, hogy az anyagokban levő szennyezések nem befolyásolják az ellenállás eltűnését, továbbá a periódusos rendszer fémeinek nagy része (*12.2. ábra*) és számos ötvözet képes szupravezetésre.

	IA																	0
1	1 H	IIA		S	zup	rav	eze	ető	ele	me	ek		ШA	IVA	٧A	٧IA	VIIA	2 He
2	3 Li	4 Be	•	Atmoszférikus nyomáson								5 B	°c	7 N	8 0	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg	ШВ	IVB	VB	yas ny VIB	VIIB		— VII -		IB	ШB	13 Al	¹⁴ Si	15 P	16 S	17 CI	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 Y	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	³⁸ Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	⁵⁰ Sn	51 Sb	52 Te	53 	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 *La	72 Hf	73 Ta	74 ₩	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 TI	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 +AC	104 Rf	105 Ha	106 106	107 107	108 108	109 109	110 110	111 111	112 112	s	SUPERCONDUCTORS.ORG				
	Lanta	nidál	< [58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 TD	66 Dy	67 Ho	68 Er	⁶⁹ Tm	70 Yb	71 Lu	
Aktinidák			g	0 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	



12.3. Kritikus hőmérséklet, kritikus tér

Szupravezetés során a klasszikus ellenállásmérés módszerének alkalmazása nem elegendő, mivel az elrendezés pontosságát meghatározza a használt voltmérő alsó méréshatára. Szupravezetés során a mért ellenállás a műszer érzékenységi határa alatt lesz, így nem lehet megmondani, hogy valóban van-e az anyagnak elektromos ellenállása és az mekkora ténylegesen. Ahhoz, hogy a szupravezetés jelenségét pontos tudják értelmezni, a pontos ellenállás megállapítása elkerülhetetlen volt.

A probléma megoldásához kifejlesztett legideálisabb módszer szintén Kammerlingh-Onnes nevéhez fűződik: egy szupravezető anyagból készített gyűrűn mérte az azon átfolyó elektromos áram csökkenését. Egy szupravezető anyagból készült gyűrűn a T_C kritikus hőmérséklet felett egy mágneses rudat húztak át. A gyűrűt ezek után T_C alá hűtötték, amellyel kiváltották a szupravezető állapotot (12.3. ábra).



12.3. ábra – Az ellenállás mérése szupravezető anyag esetén

A mágneses mező mindvégig változatlan marad a hűtés során, majd a kellő hőmérséklettartományt elérve eltávolították a mágnest. A mágneses fluxus változása a gyűrűben elektromos feszültséget, a feszültség áramot indukál. Ha a gyűrű rendelkezik elektromos ellenállással, a benne folyó áram energiája Joule-hővé alakul. Ezzel a módszerrel az ellenállás helyett elegendő elektromos áramot mérni, mivel ha az áram az idő előrehaladtával csökken, biztosak lehetünk benne, hogy a gyűrűnek van elektromos ellenállása. Továbbá, az időbeli változásból és a szupravezető áramkör geometriájából meg lehet állapítani az ellenállás felső határát is. Az áram változására a gyűrűben exponenciális csökkenést vártak:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\frac{R}{L}t\right].$$

Az egyenletben I(t) a gyűrűben t időpillanatban folyó áram, I_0 a kezdeti áramerősség, R a gyűrű ellenállása, L a gyűrű önindukciós együtthatója, amely függ a geometriától.

Az évek során a kísérleti elrendezéseket tovább finomították, de egy mérésnél sem sikerült az áram csökkenését detektálni. Napjainkban az elrendezések az önindukciós együttható csökkentéséből és a mérési idő növeléséből indulnak ki, illetve bennük nagy érzékenységű szupravezető mágneses térszenzorokat alkalmaznak. Ezek együttese határozza meg az elrendezés érzékenységét. Jelenlegi állás szerint pl. a réznél az ellenállás felső határa a szupravezető állapotba való ugrás után 14 nagyságrenddel kisebb, mint az ugrás előtti állapotban, amely 17 nagyságrendi különbséget jelent a szobahőmérsékletű rézhez képest. Ezek alapján elmondható, hogy szupravezetőkben az ellenállás zérus lesz T_c alatt, megfelelő környezeti feltételek mellett.

A zérus ellenállású szupravezető állapot kialakulása és fennmaradása nem csak az alacsony hőmérséklettől függ. Az állapot megszűnhet, ha a vizsgált anyag egy B_C kritikus térnél nagyobb külső mágneses térbe kerül, vagy összefüggésben ezzel, a rajta átfutó elektromos áramsűrűség elér egy kritikus értéket. A szupravezetés mágneses tértől való függése a 12.4. ábrán látható.



12.4. ábra – A kritikus mágneses indukció hőmérsékletfüggése

A $B_c(T)$ kritikus mágneses indukciós görbe alatti terület jelöli azt a mágneses és hőmérsékleti tartományt, ahol az anyag szupravezető állapotban van, míg az ezen kívüli terület a normál vezetési tartomány. A kritikus hőmérséklet alatti hőmérsékletekhez tartozó kritikus mágneses indukciót

$$B_C(T) = B_C(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^2 \right]$$

egyenlettel adhatjuk meg, amelyben $B_C(0)$ a kritikus mágneses teret jelöli 0 K hőmérsékleten.

Ha a mágneses indukció mellett az áramsűrűség hőmérsékletfüggését is ábrázoljuk, megkaphatjuk az anyagra jellemző kritikus felületet, amely alatt a vizsgált anyag szupravezető állapotban van, míg felette a normál vezetés jellemzi (*12.5. ábra*).



12.5. ábra – A kritikus felület

A szupravezetők egy másik fajtája a magashőmérsékletű szupravezetők, amelyek olyan anyagok, amelyek viszonylag magas hőmérsékleten is szupravezetőként viselkednek. Míg a klasszikus szupravezetők kritikus hőmérséklete *30 K* alatt van, a magashőmérsékletű szupravezetők kritikus hőmérséklete a *100 K*-t is elérheti. A szupravezetők ezen fajtája viszonylag új, a legelső magashőmérsékletű szupravezetőt 1986-ban állították elő és csak 2008ban sikerült réz és oxigén ötvözetén kívül más anyagokat is ilyen célra felhasználni. Manapság több vas-ötvözetet is ismernek, amelyek magas hőmérsékleten szupravezetőként viselkednek A jelenleg ismert legmagasabb hőmérsékleten működő szupravezető anyag a hidrogén-szulfid, amely nagy nyomás (150 GPa) mellett mutatja ezen tulajdonságát.

12.4. Meissner-effektus

A Meissner-effektus felfedezése 1933-ra tehető, amikor *Walther Meissner* és *Robert Ochsenfeld* német fizikusok kritikus hőmérséklet alá hűtött ólom és ón minták körüli mágneses teret tanulmányoztak. A mérések során azt találták, hogy a minták körül a mágneses térerősség megnövekedett. Mivel a fluxusnak állandónak kell maradnia, megállapították, hogy szupravezető állapotban az anyagok belsejébe nem lép be a külső mágneses tér. Az általuk megfigyelt jelenség, a Meissner-effektus (vagy Meissner – Ochsenfeld-effektus) szerint, első látszatra, a szupravezető állapotban levő anyagok mágneses térben tökéletes diamágnesként

viselkednek. Diamágnesek esetén a mágneses szuszceptibilitás, $\chi_m = -1$, így a mágnesezettség B_{ext} külső mágneses tér esetén

$$M = -\frac{B_{ext}}{\mu_0}$$

amely a külső mágneses teret semlegesíti az anyag belsejében. A diamágnesekkel ellentétben a szupravezető anyagokban a mágnesesség forrása nem az anyag belsejében levő mikroszkopikus mágneses momentumok, így nem a Lenz-szabály által kialakuló mágneses tér, hanem a felszín közelében indukálódó makroszkopikus elektromos áramok, amelyek által indukált mágneses tér kizárja a szupravezető anyag belsejéből a külső mágneses teret (*12.6. ábra*).



12.6. ábra – Meissner-effektus (Wikipédia)

A Meissner-effektus fenomenologikusan a London-egyenletek egyikével magyarázható:

$$\nabla^2 \overset{\mathbf{i}}{H} = \lambda^{-2} \overset{\mathbf{i}}{H} ,$$

amelyben λ a London-féle behatolási mélységet jelöli. Az egyenlet szerint a szupravezető belsejében a mágneses tér exponenciálisan csökken az anyag belseje felé haladva. Gyenge mágneses térben a szupravezető anyag felszínén létrejövő áramok mágneses tere megakadályozza a külső mágneses térnek az anyag mélyére való behatolását, de a felszínhez közel, a London-féle mélységen belül a külső mágneses tér is jelen van az anyagban.

A Meissner-effektus nem a zérus ellenállás következménye, hanem egy új jelenség. A jelenség meglétével tehetünk különbséget a tökéletes vezetők és szupravezetők között. Egy tökéletes vezető, melynek T_C alatt zérus az ellenállása, leírható az

$$\int E dl = -\frac{d\Phi_B}{dt}$$

Faraday-törvénnyel, ahol az integrál egy tetszőleges zárt görbére vonatkozik a vezetőben. Tökéletes vezetőknél az integrál értéke zérus, mivel egy tetszőleges zárt görbén nem generálódnak áramok a görbe mentén, így a mágneses fluxus is időben állandó marad a görbe által határolt területen belül. Ezt összehasonlítva egy szupravezető anyaggal, egy tökéletes vezető belsejéből akkor lehetséges a külső mágneses tér kizárása, ha a tökéletes vezető belsejében a hűtést megelőzően is zérus volt a mágneses tér, míg szupravezetőknél a tér kizárása kis tereknél T_C alatt mindenképp létrejön.

12.4.1. I. és II. típusú szupravezetők

Az előző fejezetben tárgyalt Meissner-effektus feltétele, hogy csak kicsi mágneses térerősségeknél jön létre. A külső mágneses tér nagyságának növelésével a vizsgált anyag szupravezetési állapota megszűnik. Attól függően, hogy az átmenet a szupravezetési és vezetési fázis között milyen módon megy végbe, megkülönböztethetünk I. és II. típusú szupravezetőket. I. típusú szupravezetőkről beszélünk, ha egy kritikus nagyságú mágneses tér elérésével a szupravezető állapot hirtelen szűnik meg, a külső mágneses tér behatol az anyag belsejébe, annak mágnesezettsége eltűnik. Kis külső tereknél az anyag mágnesezettsége kompenzálja a külső teret. Ilyen típusúak általában a tiszta fémek, pl. a higany, ólom vagy alumínium. A II. típusú szupravezetőknél a szupravezetési állapot megmarad egy tartományon miután a külső mágneses tér az anyagba is behatol. Két kritikus nagyságú mágneses térrel jellemezhetjük ezeket a szupravezetőket. Az első, B_{C1} kritikus tér alatt a II. típusú szupravezetők működése megegyezik az I. típusba tartozókkal, míg B_{C2} második kritikus nagyságú tér felett a szupravezetési állapot megszűnik. A két kritikus érték között az anyagba behatol a külső tér egy bizonyos mértékig, ebben az állapotban a szupravezető anyagnak van mágnesezettsége, de annak nagysága nem elég a külső tér kompenzálására.

Ahhoz, hogy a szupravezetési állapot fent tudjon maradni, a külső mágneses tér csak filamentumokban hatol be az anyagba (12.7. *ábra*). Ezeken a területeken megszűnik a szupravezetés, míg az anyag többi része továbbra is szupravezető fázisban marad. A filamentumokban a mágneses fluxus kvantált, egy filamentumban csak egy kvantum mágneses fluxus lehet, így nagyobb külső mágneses tereknél az anyagban létrejövő filamentumok száma is nagyobb. B_{C2} tér felett a teljes anyag normál állapotúvá válik.



12.7. ábra – A filamentumok kialakulása a szupravezető felszínén (Wikipédia)

12.5. BCS-elmélet

A szupravezetők mikroszkopikus tárgyalását először *Bardeen, Cooper és Schrieffer* írta le 1957-ben, mintegy 40 évvel a jelenség felfedezése után. A jelenség elméleti leírását nehezítette, hogy szupravezetőknél nem érvényes a Born – Oppenheimer közelítés, illetve az elektronok átlagtér-közelítése. A szupravezetés egy kvantumos jelenség, amely makroszkopikusan is megjelenik, hasonlóan pl. a lézerekhez vagy a Bose-Einstein kondenzátumokhoz, amelyekben szintén egy makroszkópikus kvantumállapotot sok azonos kvantumállapotban levő részecske hoz létre. Cooper mutatta meg, hogy ha az elektronok párokba rendeződnének, akármilyen gyenge kölcsönhatással, egy új alapállapot jöhet létre, amely alacsonyabb energiával rendelkezik, mint normál állapotban.

Két elektron közt létezhet vonzó kölcsönhatás egy virtuális fononon keresztül. Ha egy elektront egy ionos rácsba helyezünk, a rács deformálódik az ionok és az elektronok között fennálló elektromos kölcsönhatás miatt. Erre a deformációra egy fononokból álló hullámcsomagként tekinthetünk. A pozitív rácsionok az elektron felé mozdulnak el, ami miatt helyileg polarizálódik a rács, így további elektronok vonzódnak a deformáció helyéhez, amelyre tekinthetünk elektronok közötti vonzó kölcsönhatásként is. Fermi-energia közelében az elektronok megközelítőleg 10⁶ m/s sebességgel haladnak a rácsban, így mozgásba hozva a rács ionjait is. Mivel az ionok tömege nagyobb az elektronokénál, azok mozgása lassabb, így a polarizáció is később, az elektron elhaladása után alakul ki. A polarizáció kialakulásához szükséges idő ~10⁻¹³ s körüli, amely idő alatt az elektron 100 nm távolságra mozdult el a polarizáció helyétől. Ha egy második elektron is az első elektron pályáján halad végig, energiája kisebb lesz, mint az első elektroné. A két elektron közötti kölcsönhatás akkor maximális, ha azok \hat{k} hullámszáma azonos nagyságú, de ellentétes irányú, illetve ellentétes spinnel rendelkeznek. Az ilyen k és -k hullámszámú, ellentétes spinű elektronokat nevezik Cooperpároknak. Bár a Cooper-párok spinjeinek összege legtöbb esetben zérust ad vissza, egyes speciális esetekben előfordulhat 1 értékű összesített spin is. A Cooper-párok bozonok, így az általános szabály, hogy a spinek összege csak egész szám lehet.

A megközelítőleg Fermi energiával rendelkező elektronok közötti kölcsönhatásra tekinthetünk úgy, mint virtuális fononok folyamatos emissziójának és abszorpciójának összege. A : $h\omega_D$ energiájú virtuális fononok létezése nem sérti az energiamegmaradás elvét, ha azok emissziója után rögtön abszorbeálódnak egy másik elektronon. A fononok segítségével az elektronok így alacsony hőmérsékleten párokká rendeződhetnek, Δ átlagos energiával. A nem Fermi-energiával rendelkező elektronok nem vehetnek részt ebben a kölcsönhatásban, mivel rájuk továbbra is a Fermi-Dirac eloszlás vonatkozik, de az energiaállapotaik megváltoznak a szupravezető állapotban. A Fermi-energia értékének 2Δ környezetében tiltott sáv alakul ki. Magas hőmérsékleten az E_F Fermi-energia alatt levő elektronok szupravezető állapotban Cooper-párokká rendeződnek, míg E_F felett a legalacsonyabb energiájú elektron Δ energiával rendelkezhet, mivel egy Cooper-pár felbontásához 2Δ energiára van szükség (*12.8. ábra*).



12.8. ábra – Szupravezetők sávszerkezete normál és szupravezető állapotban.

12.6. A szupravezetés termodinamikája

A reverzibilis átmenet a szupravezető és a normál állapot között akkor következik be, ha a két állapot Gibbs-féle szabadenergiája megegyezik. Ha a vizsgált anyag mágnesezettsége M, a szupravezető állapot Gibbs-féle szabadenergiája $B < B_C$ mágneses térben

$$G_s = U - TS - V \int_0^B M \cdot dB$$

A fenti egyenletben *U* a belső energiát, míg *S* az entrópiát, *V* a térfogatot jelöli. Ha az $M = -\frac{B_{ext}}{\mu_0}$ egyenletet behelyettesítjük és az integrálást elvégezzük, a Gibbs-szabadenergia egyszerűen megadható a kritikus *B_C* mágneses térre:

$$G_s\left(B_c\right) = G_s\left(0\right) + \frac{1}{2\mu_0} V B_c^2.$$

A B_c kritikus térnél a szupravezető állapotban levő anyag szabadenergiának meg kell egyeznie a normál állapotban levő anyag szabadenergiájával, vagyis $G_s(B_c) = G_N(B_c)$. A $G_s(0)$ tag a Gibbs-szabadenergia zérus mágneses térnél, míg a második tag, $\frac{1}{2\mu_0}VB_c^2$, a normál és a szupravezető állapot közötti energiakülönbség.

A két állapot közötti entrópiakülönbség $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ segítségével határozható meg:

$$S_n - S_s = -\frac{VB_c}{\mu_0} \cdot \frac{dB_c}{dT} \,.$$

A $\frac{dB_c}{dT}$ derivált értéke mindig negatív (lásd a 12.4. *ábrán*), ezért a szupravezető állapot entrópiája alacsonyabb, mint a normál állapotban levő vezető entrópiája, de összhangban a termodinamika harmadik törvényével, 0 *K*-en ez az entrópiakülönbség eltűnik, a derivált 0 lesz.

Az előző egyenletek és $c = T \frac{\partial S}{\partial T}$ alapján szupravezető és a normál állapotbeli fajhőkülönbségek felírhatóak az alábbi módon:

$$c_{s} - c_{n} = \frac{T}{\mu_{0}} \left[B_{c} \frac{d^{2}B_{c}}{dT^{2}} + \left(\frac{dB_{c}}{dT}\right)^{2} \right].$$

Mivel $\frac{d^2 B_c}{dT^2}$ értéke mindig negatív és a hőmérséklet csökkenésével $\left(\frac{dB_c}{dT}\right)^2$ nullához tart,

alacsony hőmérsékleteken a fajhők különbsége negatív lesz.

Szupravezető állapotban a fajhő kvázi két komponensből áll. A hőmérséklet emelésénél hőenergia fordítódik arra, hogy az addig termikus egyensúlyban levő párosítatlan elektronok az új, magasabb hőmérsékleten is termikus egyensúlyba kerüljenek, illetve további hőenergia szükséges az eddig párban levő elektronok felszakításához, hogy az új hőmérsékleten megfelelő legyen a pár-egy elektron arány. Alacsony hőmérsékleten a párosítatlan elektronok száma arányos az $\exp\left[-\frac{\Delta}{kT}\right]$ taggal, így a felszakadások száma is. Ezek alapján elmondható, hogy $c_s: \exp\left[-\frac{\Delta}{kT}\right]$ is helytálló. Ha a mágneses tér nagyobb lesz a kritikus értéknél, az átmenetnél elnyelt latens hő

$$Q=T\left(S_n-S_s\right).$$

12.7. Alkalmazások

A szupravezetőket napjainkban széleskörűen alkalmazzák. Az iparban egyaránt elfordulnak alacsony- és magashőmérsékletű szupravezetők. Habár az utóbbiaknak egyszerűbb az alkalmazása, mivel a nagyobb hőmérséklettel együtt gyakran egyszerűbb kezelhetőség és fenntarthatóság is jár, nagyobb részben mégis alacsonyhőmérsékletű szupravezetőket alkalmaznak, mivel ezek olcsóbbak. A magashőmérsékletű szupravezetők működéséhez szükséges hőmérséklett folyékony nitrogénnel biztosítják, amely összehasonlítva az alacsony hőmérsékletű szupravezetők hűtésével, egyszerűbb alkalmazhatóságot biztosít.

Az alacsonyhőmérsékletű szupravezetők leggyakoribb alkalmazása nagy mágneses terek előállítása. Ez az alkalmazás egy többmilliárd dolláros piacot tudhat magáénak az Amerikai Egyesült Államokban. Szupravezető mágneseket alkalmaznak MRI *(12.9. ábra)* és NMR eszközökben, tömegspektrométerekben, részecskegyorsítókban a töltött részecskék irányítására, illetve a plazma kontrollálására tokamakban.



12.9. ábra – MRI készülék

A magashőmérsékletű szupravezetők alkalmazása még kevésbé elterjedt, mint az alacsonyhőmérsékletű szupravezetőké, mivel a jelenleg ismert magashőmérsékletű szupravezetők törékeny kerámiák. Ezek bonyolult előállítása és formálhatósága megnehezíti alkalmazhatóságukat. A magasabb hőmérsékletű használhatóság mellett további előnyük a magashőmérsékletű szupravezetőknek, hogy nagyobb külső mágneses teret bírnak el, mielőtt megszűnne a szupravezető állapot. Több alkalmazási területük van már az iparban és a tudományban, de ez a jövőben várhatólag bővül.

12.8. Ellenőrző kérdések

- 1. Ismertesse a szupravezetés jelenségét, a felfedezés körülményeit, az alapvető megfigyeléseket!
- 2. Hogyan szüntethető meg a szupravezető állapot?
- 3. Mi a Meissner-effektus?
- 4. Jellemezze az egyes és kettes típusú szupravezetőket!
- 5. Mi a Cooper-pár?
- 6. Hol alkalmaznak szupravezető anyagokat?

12.9. Mintafeladat

1. Az alábbi ábrán néhány anyagra vonatkozó kritikus tér hőmérsékletfüggését láthatjuk. Határozzuk meg *1 cm³* ón szabadenergia-különbségét *0 K*-en a szupravezető és normál állapot között!

Megoldás:

Mivel szupravezető állapotban az anyagban nincs mágneses tér, a térfogategységre eső mágneses momentum:

$$m = -\frac{B_{ext}}{\mu_0}$$

ahol B_{ext} a külső tér. $B < B_c$ esetén a szupravezető állapot szabadenergiája:

$$G_s = U - TS - V \int_0^B m \cdot dB$$

Az ábráról leolvasható, hogy a kritikus tér értéke ón esetén kb. $B_c = 3 \times 10^{-2} T$, tehát a szabadenergia-változás

$$\Delta G_{s} = G(B_{c}) - G(0) = \frac{V}{\mu_{0}} \int_{0}^{B_{c}} B_{ext} dB = \frac{V}{2\mu_{0}} B_{c}^{2} \approx 3.57 \times 10^{-4} J$$



12.10. Gyakorló feladat

1. Az mintafeladat alapján határozzuk meg a fajhőben jelentkező diszkontinuitást a kritikus hőmérsékleten!

13.Félvezetők

Célkitűzés: Megvizsgáljuk az intrinszik és extrinszik félvezetők tulajdonságait, az n- ill. ptípusú adalékolás hatásait, továbbá a töltéshordozók termodinamikai egyensúlyban való viselkedését, eloszlását az egyes energiaszinteken.

Szükséges előismeretek: A fejezet erősen épít a már jól ismert sávszerkezetre, ill. a statisztikus fizika keretein belül részletesen tárgyalásra kerülő, a fermionokat leíró összefüggésekre.

A fejezet elsajátítása után az olvasó

- ismeri az intrinszik és extrinszik félvezetők alapvető jellemzőit és ezek leírására használható matematikai módszereket
- képes adalékolt félvezetőkben a töltéshordozó-koncentráció hőmérsékletfüggésének meghatározására
- vizsgálatai során szem előtt tartja a félvezetőkre vonatkozó energia-sávképet, egyszerűbb problémák megoldása során figyelembe veszi ezt

13.1. Alapfogalmak: vezetők, félvezetők, szigetelők

A szilárd testekben a nagyszámú részecske, az alkotóelemek közötti korlátos szimmetria és az elviekben végtelen térbeli periodicitás az ún. energia sávrendszer kialakulásához vezet. A megkülönböztethetetlen feles spinű elektronok – fermionok – a megengedett sáv energianívóin helyezkedhetnek el, míg az ún. tiltott sávban nem lehetnek elektronok. Az izolált atomokra jellemző, a kvantummechanika által determinált fix energianívók a kölcsönhatás folyamán felhasadnak és az s, p, d, stb. nívók sávokká szélesednek. Ezekben a sávokban az egyes energianívókon a *Pauli-féle* kizárási elv miatt – a spint is figyelembe véve – csak egy elektron helyezkedhet el.

Az egyes sávok elektronokkal való feltöltése az alacsonyabb energiáknál kezdődik s a magasabb energiáknál fejeződik be. A legmagasabb teljesen betöltött sávot valencia sávnak, a legalacsonyabb teljesen üres sávot vezetési sávnak nevezzük. A sávokon, melyek energiaszélessége néhány eV, nagyjából Avogadro nagyságrendű részecske osztozik, ezért a szomszédos nívók energiatávolsága elhanyagolhatóan kicsi a szobahőmérséklet 25 meV energiakvantumához képest, ezért a sávokat kvázifolytonosnak tekintjük. A tiltott sávok szélessége viszonylag nagy energiasávot fed le.

Amennyiben a legfelső (valencia) sáv teljesen betöltött, akkor az elektronok csak a tiltott sávnál magasabb energiafelvétel árán képesek a vezetési sáv egy üres helyének elfoglalására (magasabb impulzus). Ha nagyon széles a tiltott sáv akkor erre kis energiáknál nincs esély, az anyag szigetelőként viselkedik. Praktikusan olyan tiltott sáv energiáknál (*kb. 4-10 eV*) áll fenn ez az eset, amelyek többszörösen meghaladják az adott *T* hőmérséklethez tartozó kT/2 termikus aktivációs energiát. Az ilyen anyagokat szigetelőknek tekintjük. Más anyagoknál, amelyeknél a tiltott sáv kisebb *kb. 1.5 eV*-nál, a hőmérséklet növekedésével a termikus aktiváció miatt nagyszámú elektron lesz képes legyőzni a tiltott sávot, így a vezetési sávba jutva részt vehetnek

a vezetésben. A valenciasávban visszamaradt elektronhiány (lyuk) szintén képes hozzájárulni a vezetéshez (13.1. ábra).

Az anyagban kialakuló rácshibák, szennyezések (eltérő vegyérték) miatt energianívók alakulhatnak ki (lokálisan) a tiltott sávban a valencia sáv felett annak közvetlen közelében, és hasonlóképpen a vezetési sáv alatt is. A sáv és az így kialakult nívó kis energiatávolsága már viszonylag alacsony hőmérsékleten lehetővé teszi a vezetés gyors felfutását. Vezetők és félvezetők között a legkarakteresebb különbség, hogy a hőmérséklet az előbbiekben csak igen kicsit, míg utóbbiakban drasztikusan növeli a vezetésben részt vevő részecskék számát.



13.2. A félvezetők felosztása

13.1. ábra - A sajátfélvezető sávszerkezete

Az intrinszik/saját félvezetőkben nincsenek szennyeződések, abszolút nulla fokon a valencia sáv teljesen betöltött, míg a vezetési sáv teljesen üres. A sávon belül az energianívók rendkívül sűrűn, de nem folytonosan helyezkednek el, kvázifolytonosak. Egyszerű becsléssel belátható, hogy néhány eV széles sávon kb. Avogadro nagyságrendű nívó osztozik. Két nívó "távolsága" ezért $10^{-23} eV$, azaz sok-sok nagyságrenddel kisebb a szobahőmérséklethez tartozó kb. 25 meV energiánál.

A leggyakrabban alkalmazott félvezető anyagok a periódusos rendszer III-V. oszlopában találhatók. A félvezető technológia leggyakrabban használt alapanyaga a Si.

A Si atom 14 elektronnal rendelkezik. Az 1s, 2s, 2p pályákon összesen 10 elektron helyezkedik el, a 3s, 3p pályákon négy elektron van. Az energiaminimum elérése érdekében ez utóbbiak sp³ tetraéderes kötést alakítanak ki. Mivel négy kötőképes elektronnal rendelkeznek, így négy szomszédos atommal léphetnek kapcsolatba. A Si a 2. *fejezetben* megismert gyémántrácsban kristályosodik, elemi cellájának (FCC) oldaléle 0.54 nm. Az uralkodó kötéstípus kovalens, amely döntően meghatározza a legfontosabb kémiai-fizikai sajátosságokat.

Nézzük most meg, hogy mi történik a rácsban, ha a IV. főcsoportban levő Si-ból készült kristályt egy, a III. ill. az V. főcsoportban található atommal szennyezünk. Ha egy Si atom

helyére beépül pl. egy foszfor atom, akkor ennek 5 külső elektronja közül csak 4 tud kötést létesíteni a környezi Si atomokkal, egy elektron feleslegben marad, a foszfor elektrondonorként viselkedik. Ezt hívjuk *n-típusú* szennyezésnek, ill. az ötvözetet *n-típusú félvezetőnek*. Ugyanilyen megfontolásból adódik, hogy ha egy III. főcsoportbeli atommal szennyezzük a szilíciumot (pl. bórral), akkor a rácsban egy lyuk keletkezik, a szennyező atom elektron-akceptorként vesz részt a *p-típusú félvezetőben (13.2. ábra)*.



13.2. ábra - Szennyezés. Az n- és p-típusú szennyezés

A Si és Ge félvezetők esetén donor atomok lehetnek a foszfor, arzén és antimon. Si esetén akceptor lehet a bór, alumínium, gallium, indium, Ge félvezető esetén pedig az alumínium, gallium és az indium. A félvezetőiparban leggyakrabban használt elemeket a *13.3. ábra* mutatja.



13.3. ábra - A leggyakrabban használt félvezető elemek



13.4. ábra. - Adalékolt félvezetők sávszerkezete



13.5. ábra - A Si sávszerkezete. $E_{gap} = 1.17 \text{ eV}$

A Si indirekt tiltott sávval rendelkezik, a GaAs tiltott sávja ellenben direkt. A Si sávszerkezete a 13.5. ábrán látható. A vezetési sáv minimuma és a valenciasáv maximuma nem ugyanahhoz a k=0 hullámszámvektorhoz (impulzus) tartozik. Az E(k) energiadiszperzió menete a különböző irányokban és sávokban eltérő, azaz az effektív tömegük is eltérő lesz. Más irányokban az E(k) függvények menete is más lesz. Praktikusan csak a legszimmetrikusabb irányokban van lehetőség arra, hogy szigorú matematikai módszerekkel a függvények menetét megadjuk. Közbülső irányokban az interpolálás lehetőségével élhetünk. Ilyen más iránykombinációra vonatkozó eredményeket mutat a 13.6. ábra a GaAs esetében.



13.6. ábra – A GaAs sávszerkezete, a tiltott sáv szélessége 1.42 eV

A legfontosabb félvezetők adatai (T=300K)										
Félvezető	Ge	Si	GaAs							
Tilos sáv (eV)	0,67	1,12	1,42							
Dielektromos állandó	16,0	11,9	13,1							
Effektív állapotsűrűség a vezetési sávban (1/cm³)	1,04·10 ¹⁹	2,08·10 ¹⁹	4,7·10 ¹⁹							
Effektív állapotsűrűség a valencia sávban (1/cm³)	6,0·10 ¹⁸	1,04·10 ¹⁹	7,0·10 ¹⁸							
Elektronmozgékonyság (cm²/Vs)	3900	1500	8500							
Lyukmozgékonyság (cm²/Vs)	1900	450	400							

13.1. táblázat - A Ge, Si és a GaAs legfontosabb adatai

13.3. A Fermi-Dirac eloszlás

A továbbiakban meg kell vizsgálnunk azt a kérdést, hogy milyen módon, milyen valószinűséggel (kvantummechanika) foglalják el az elektronok a rendelkezésre álló elektron nívókat.

Az alábbi meggondolásokat kell figyelembe vennünk:

- Az elektronok kvantummechanikai és statisztikus fizikai szempontból megkülönböztethetetlen részecskék.
- Minden egyes megengedett energiaállapotban legfeljebb két –ellentétes spinű-részecske tartózkodhat.
- Az elektronok teljes száma és teljes energiája fix (rögzített)

A statisztikus fizikából megismert matematikai megfontolások után eljutunk a Fermi – Dirac eloszlási függvényhez:

$$f(E_i) = \frac{S_i}{N_i} = \frac{1}{1 + e^{(E_i - E_F)/kT}},$$

ahol $f(E_i)$ az E_i energianívó elfoglaltságának valószínűsége, E_F pedig a Fermi-energia, ami 50 százalékos betöltöttségre utal.

Nyilvánvaló, hogy intrinszik félvezető esetén a Fermi-nívó a vezetési és valenciasáv között "félúton" van. Extrinszik (adalékolt) félvezetők esetén – a töltéssemlegesség miatt – sem lehet több elektron, mint lyuk, ekkor a Fermi-nívó helyzete megváltozik, biztosítva a semlegességet. A Fermi-nívó n- és p-típusú félvezetők esetén a donor és vezetési sáv, illetve az akceptor és valenciasáv között helyezkedik el (13.7. ábra). Az ábrán E_i az intrinszik félvezetőhöz tartozó Fermi-energia.



13.7. ábra - A Fermi nívó pozíciója intrinszik és adalékolt félvezetőkben

A hőmérséklet növekedésével a Fermi-függvény módosul. Mind több elektron jut fel a vezetési sávba, helyettük lyukak maradnak a valenciasávban. A *13.8. ábra* mutatja ezt a változást *10*, *300* és *500 K* esetén.



13.8. ábra – A Fermi-függvény különböző hőmérsékleteken (EF=0.55 eV)

Jól látható, hogy ebben a "köznapi" hőmérsékleti tartományban az exponenciális jelleg miatt f(E) viszonylag gyorsan besimul az alacsony energiákra vonatkozó teljes betöltöttség állapotába, magas hőmérsékleten pedig a teljesen üres, nem betöltött állapotban van.

13.4. A töltéshordozók statisztikája

13.4.1. Intrinszik félvezetők

Termikus egyensúlyban a vezetési sávban egységnyi térfogatban és egységnyi energiatartományon

$$dn_{0} = f(\varepsilon)g_{c}(\varepsilon) = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^{3}}m_{n}^{*3/2}\frac{\sqrt{\varepsilon-\varepsilon_{f}}}{1+e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_{f}}{kT}}}d\varepsilon$$
(13.1)

elektron található. Ha az ε_f Fermi-energia a vezetési sáv alatt több *kT* távolságra van, akkor a fenti képletben az exponenciális tényező nagy, alkalmazhatjuk az ún. *Boltzmann-közelítést*:

$$f(\varepsilon) \approx e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{kT}}$$

ezzel pedig a vezetési sávban levő elektronok sűrűsége felírható

$$n_0 = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} dn_0 = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} m_n^{*3/2} e^{\frac{\varepsilon_f}{kT}} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} d\varepsilon$$

alakban, melyet már könnyen megoldhatunk:

$$n_{0} = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^{3}} (m_{n}^{*}kT)^{3/2} e^{\frac{\varepsilon_{f} - \varepsilon_{c}}{kT}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = 2\left(\frac{2\pi m_{n}^{*}kT}{h^{2}}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_{c} - \varepsilon_{f}}{kT}}$$
(13.2)

Hasonlóan kapható a lyukak sűrűsége a

$$p_{0} = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^{3}} (m_{p}^{*}kT)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_{f} - \varepsilon_{v}}{kT}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = 2\left(\frac{2\pi m_{p}^{*}kT}{h^{2}}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_{f} - \varepsilon_{v}}{kT}}$$
(13.3)

összefüggés. Egyszerűen belátható, hogy a kétféle töltéshordozó sűrűségének szorzata

$$n_0 p_0 = 4 \left(\frac{2\pi \left(m_n^* m_p^* \right)^{1/2} kT}{h^2} \right)^3 e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}}$$
(13.4)

(ahol n $\varepsilon = \varepsilon_c - \varepsilon_v$ a tiltott sáv szélessége) független a Fermi-energiától és a szennyező atomok számától. Intrinszik félvezetőben a lyukak a valencia elektronok gerjesztésével képződnek, ezért

$$p_0 = n_0 = n_i(T),$$

azaz

$$n_0 p_0 = n_i^2(T) \, .$$

Ezt az összefüggést gyakran a tömeghatás törvényeként is emlegetik. Bevezetve az ún. *effektív állapotsűrűséget* a vezetési és a valenciasávban:

$$N_{c} = 2 \left(\frac{2\pi m_{n}^{*} kT}{h^{2}}\right)^{3/2}, \text{ ill.}$$
(13.5)
$$N_{\nu} = 2 \left(\frac{2\pi m_{p}^{*} kT}{h^{2}} \right)^{3/2}, \qquad (13.6)$$

az intrinszik töltéshordozók sűrűségének hőmérsékletfüggésére az

$$n_i(T) = \sqrt{N_c N_v} e^{-\Delta \varepsilon / 2kT}$$
(13.7)

összefüggést kapjuk. Látható, hogy az elektron-lyuk párok sűrűsége a hőmérséklet emelkedésével növekszik, a tiltott sáv szélességével pedig csökken.

A fentieket felhasználva az *intrinszik* félvezetők esetén a Fermi-energiára a következő kifejezést kaphatjuk:

$$\varepsilon_{fi} = \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2} + \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_p^*}{m_n^*}\right), \qquad (13.8)$$

ahol $\varepsilon_{\scriptscriptstyle fi}$ az intrinszik félvezetőre utaló jelölés.

A (13.2) és (13.3) töltéshordozó-sűrűségek felírhatók az intrinszik sűrűséggel is:

$$n_0 = n_i e^{(\varepsilon_f - \varepsilon_{fi})/kT}$$
 és $p_0 = n_i e^{(\varepsilon_{fi} - \varepsilon_f)/kT}$,

amiből a Fermi-energia:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_{fi} + kT \ln \frac{n_0}{n_i}$$
 és $\varepsilon_f = \varepsilon_{fi} - kT \ln \frac{p_0}{n_i}$.

13.4.2. Szennyezett félvezetők

Ha a donor energiaszint csak kicsivel van a vezetési sáv alatt, vagy az akceptor szint a valenciasáv felett, akkor ezek ionizált állapotban vannak. Ekkor az n-típusú félvezetőben a szabad töltéshordozók száma megegyezik a donor atomok számával, p-típusú félvezetőben pedig az akceptorok számával. Ha a félvezetőben mindkét típusú adalékolást alkalmazzuk, akkor ún. kompenzált félvezetőről beszélünk. Ekkor a töltéshordozók száma (sűrűsége) a kétféle szennyezés különbségével egyenlő.

Adalékolt (extrinsic) félvezetők esetén a donorok vizsgálatára térünk ki részletesen, az akceptorok hasonlóan számolhatók. Nem elfajult félvezetőnek nevezzük azt az esetet, amikor a Fermi-energia a vezetési sáv alatt (ill. a valenciasáv felett) legalább 3kT-vel helyezkedik el, ekkor élhetünk a Boltzmann-közelítéssel. A továbbiakban csak ilyen esetekkel foglalkozunk. Feltesszük, hogy a g_i -szeresen elfajult *i*-edik donorszint energiája ε_i , melyen összesen N_i elektron tartózkodik. Megmutatható, hogy N_d koncentrációjú donor atom esetén

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} e^{(\varepsilon_d - \varepsilon_f)/kT}},$$

ahol ε_d a donor energiaszint, n_d pedig az *ionizálatlan donorok* koncentrációja. Hasonló eredményt kaphatunk az *ionizálatlan akceptorok* koncentrációjára is:

$$p_a = \frac{N_a}{1 + 4e^{\left(\varepsilon_f - \varepsilon_a\right)/kT}}$$

Itt a Fermi-eloszlással ellentétben figyelembe kell vennünk a donor és akceptor szintek degeneráltságát is. A donor szintekre csak egyfajta spinű elektron kerülhet, ezért a lehetőségek száma fele a Fermi-eloszláshoz képest. Az ionizálatlan akceptor atom nem tartalmaz szabad elektront, ionizációjakor az extra elektron bármilyen spinnel rendelkezhet. Itt még figyelembe kell vennünk, hogy a legtöbb használatos félvezetőnél a valenciasáv kétszeresen elfajult. A donor és akceptor szintek állapotsűrűségét a megfelelő energiákon egy-egy Dirac-delta függvénnyel jellemezhetjük.

T=300 K-en N_c kb. 10^{19} nagyságrendű. Ha $N_d = N_c / 2$, akkor a donorok döntő többsége ionizált állapotban van. Hasonlóan látható be, hogy ha a Boltzmann-közelítés érvényes az akceptor energiákra és a valenciasávra, valamint $N_a = N_v / 2$, akkor az akceptor szintek szinte teljesen ionizáltak.

A töltéssemlegesség miatt a félvezetőben minden egyes szabad elektronra lennie kell egy termikus lyuknak vagy egy ionizált donor atomnak, ill. minden szabad lyukra egy termikus elektronnak vagy egy ionizált akceptornak, tehát

$$p_0 + (N_d - n_d) = n_0 + (N_a - p_a).$$

Normál hőmérsékleteken és nem túl magas adalékolási koncentrációkon érvényes a Boltzmann-közelítés, ilyenkor az adalék atomok többsége ionizált. Teljes ionizáció esetén, azaz amikor az összes donor és akceptor ionizált állapotban van, $n_d = 0$ és $p_a = 0$. Ekkor n-típusú félvezetőben

$$n_0 = \frac{N_d - N_a}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_d - N_a}{2}\right)^2 + n_i^2},$$

p-típusú félvezetőben pedig

$$p_0 = \frac{N_a - N_d}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_a - N_d}{2}\right)^2 + n_i^2}$$
.

Adalékolt félvezetők esetén a Fermi-energia hőmérsékletfüggése

$$\varepsilon_f = \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_d - N_a}{2\sqrt{N_c N_v} e^{-\Delta \varepsilon/2kT}} \right).$$

A jobb oldal első két tagja az intrinszik félvezetőkre vonatkozó (13.9) Fermi-energia, azaz

$$\varepsilon_f = \varepsilon_{fi} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_d - N_a}{2n_i} \right).$$
(13.9)

Ez az összefüggés adja meg a Fermi-szint hőmérsékletfüggését, ha a Boltzmann-közelítés érvényes, valamint a donor/akceptor atomok teljesen ionizáltnak tekinthetőek. A függvény viselkedéséből könnyen leolvasható, hogy n-típusú félvezetőkre $\varepsilon_f > \varepsilon_{fi}$. és p-típusú félvezetőkre $\varepsilon_f < \varepsilon_{fi}$. Ha az összegzett adalékolt töltéssűrűség sokkal nagyobb, mint az intrinszik, akkor élhetünk az sinh⁻¹ $x \cong \pm \ln |2x|$ közelítéssel, azaz

$$\varepsilon_f = \varepsilon_{fi} \pm kT \ln \frac{\left|N_d - N_a\right|}{n_i},$$

ahol a "+" előjel az n-típusú, a "–, a p-típusú félvezetőre vonatkozik. Ilyen feltételek mellett a félvezetőt erősen extrinsziknek nevezzük.

Abban az esetben, ha a kristályt bizonyos célokra tudatosan csak egyféle típusú szennyezővel adalékolják, a másik típusú adalék koncentrációja általában elhanyagolható, ekkor az egyes koncentrációk számításánál a töltéssemlegességet kell figyelembe venni.

13.4.3. Adalékolt félvezetők alacsony hőmérsékleten

Nagyon alacsony hőmérsékleten nincs elég termikus energia a donor és akceptor szintek teljes ionizációjához. T=0 K-en egy n-típusú félvezetőben az összes donorszintnek foglaltnak, a vezetési sávnak pedig teljesen szabadnak kellene lennie. E két feltétel nem tartható egyszerre, hiszen a Fermi-szint ilyenkor a donor szint és a vezetési sáv között helyezkedik el. Ebben az esetben a Boltzmann-közelítés csak a vezetési sávban tartózkodó elektronokra érvényes, hiszen a Fermi-energia sok kT egységgel vezetési sáv alatt van, a donorszinten lévőkre viszont nem. A Fermi-szint hőmérsékletfüggését ebben az esetben a 13.9. *ábra* mutatja.



13.9. ábra – A Fermi-energia hőmérsékletfüggése n-típusú (balra) és p-típusú (jobbra) félvezetők esetén. A donor ill. akceptor atomok koncentrációja az 1-től a 3 görbe felé növekszik

A vezetésben részt vevő elektronok száma tehát a hőmérséklettől erősen függ. T=0-hoz közeli hőmérsékleten a donornívókon elhelyezkedő elektronok sem tudnak a vezetési sávba gerjesztődni, ezt gyakran "freeze-out" tartománynak is nevezik. Alacsony hőmérsékleten a termikus energia csak a donornívókról képes gerjeszteni, ekkor a vezetési elektronok a donorok részleges ionizációjából származnak. A hőmérséklet további növelésekor az összes donor ionizálódik, ekkor a töltéshordozó-koncentráció megközelítőleg állandó (extrinszik tartomány).

Az alkalmazások szempontjából ez a tartomány a lényeges. Ha a hőmérséklet eléri azt az értéket, amikor a valenciasávból a vezetési sávba gerjesztődő elektronok a dominánsak, a félvezető intrinszik módon kezd viselkedni (13.10. ábra).



13.10. ábra – A töltéshordozók koncentrációja a hőmérséklet függvényében

A sávok (energianívók) elektronok általi elfoglaltsága egyértelműen az egyik legfontosabb sajátossága a félvezetőnek. Vezetési szempontból a vezetésre alkalmas töltéshordozók energiája és impulzusa, illetve a "közeli" el nem foglalt állapotok megléte a döntő tényező. A sávok betöltöttsége (elvileg) egyszerűen megadható, hiszen ez nem más, mint az állapotsűrűség és a Fermi-függvény szorzata, ezt intrinszik, n- és p-típusú félvezetőkre a *13.11. ábra* mutatja.



13.11. ábra - A sávok elektronok és lyukak általi betöltöttsége intrinszik és kis mértékben adalékolt félvezetők esetén

13.5. Ellenőrző kérdések

- 1. Mi a Boltzmann-közelítés?
- 2. Hogyan változik az elektron-lyuk párok sűrűsége intrinszik félvezetőben a hőmérséklet, ill. a gap függvényében?
- 3. Ismertesse az n- és p-típusú félvezetőket!
- 4. Hogyan változik a Fermi-nívó helyzete n- és p-típusú adalékolás esetén?
- 5. Adalékolt félvezetők esetén hogyan változik a vezetési elektronok száma a hőmérséklet függvényében?

13.6. Mintafeladat

Si-ban a tiltott sáv szélessége $E_g = 1.12 \text{ eV}$, a Fermi-energia 0.25 eV-tal van a vezetési sáv alatt. Az effektív állapotsűrűségek a vezetési és valenciasávban rendre $N_c = 2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ és $N_v = 1.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Határozzuk meg az egyensúlyi töltéshordozók számát 300 K-en!

Megoldás:

$$n_0 = N_c e^{-(\varepsilon_c - \varepsilon_f)/kT} = 2.8 \times 10^{19} \exp\left[-0.25 / 0.026\right] = 1.87 \times 10^{15} \,\mathrm{cm}^{-3}, \,\mathrm{\acute{e}s}$$

 $p_0 = N_v e^{-(\varepsilon_f - \varepsilon_v)/kT} = 1.04 \times 10^{19} \exp[-0.87 / 0.026] = 3.05 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}.$

13.7. Gyakorló feladatok

- 1. Hány gramm bórt kell adnunk 1 kg germániumhoz, hogy a töltéshordozók koncentrációja $3.091 \times 10^{17} \ cm^{-3}$ legyen?
- 2. Az elektronok és a lyukak effektív tömege rendre $m_n^* = 1.08 m_0$ és $m_p^* = 0.56 m_0$, ahol m_0 a szabad elektron tömege. Mennyivel van az intrinszik Fermi-energia a tiltott sáv közepe alatt/felett T=300 K-en?
- 3. GaAs-ben a tiltott sáv szélessége 1.42 eV, a vezetési ill. valenciasávra vonatkozó effektív állapotsűrűségek T=300 K-en rendre $N_c = 4.7 \times 10^{17}$ cm⁻³ és $N_v = 7.0 \times 10^{18}$ cm⁻³. Határozzuk meg az intrinszik töltéshordozók számát T=300 K és T=400 K-en!
- 4. T=300 K-en a valenciasáv effektív állapotsűrűsége $N_{\nu}(300) = 1.04 \times 10^{19}$ cm⁻³. A Fermiszint 0.27 eV-tal van a valenciasáv felett. Határozzuk meg a lyukak számát T=400 K-en!

14.Ajánlott irodalom

- C. Kittel, Bevezetés a szilárdtest-fizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1981).
- J. S. Blakemore, Solid State Physics (2nd Ed.), Cambridge University Press (1985).
- J. Sólyom, Fundamentals of the Physics of Solids (Vol. 1), Springer (2007).
- **Philip Hofmann**, *Solid State Physics An Introduction* (2nd Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2015).
- J. Cazaux, Understanding Solid State Physics: Problems and Solutions, Taylor & Francis Group LLC, Florida, USA (2016)
- J. P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics*, Robert E. Krieger Publishing Co., Florida, USA (1984)
- **Reinhold Kleiner, Werner Buckel**, *Superconductivity: An Introduction*. (3rd Ed.), Wiley (2015)
- Mark Fox, Optical Properties of Solids (2nd Ed.), Oxford University Press (2010)

Tantárgyleíráshoz alkalmazható sablon

-a MAB hivatalos űrlapja alapján¹-

ALAPSZAK

(1.) Tantárgy neve: Kondenzált anyagok fizikája	Kreditértéke: 3
---	-----------------

A tantárgy **besorolása**: kötelező

A tantárgy elméleti vagy gyakorlati jellegének mértéke, "képzési karaktere"¹²: 80-20 (kredit%)

A tanóra² típusa: <u>előadás</u> és óraszáma: 30 az adott félévben,

Az adott ismeret átadásában alkalmazandó további (*sajátos*) módok, jellemzők³ (*ha vannak*): az adott anyaghoz kapcsolódó egyszerű példafeladatok megoldása a jelenségek jobb megértése érdekében, ill. igény esetén konzultációs órák

A számonkérés módja (koll. / gyj. / egyéb⁴): kollokvium

Az ismeretellenőrzésben alkalmazandó további (*sajátos*) módok⁵ (*ha vannak*): évközi írásbeli feladatmegoldó dolgozat

A tantárgy **tantervi helye** (hányadik félév): **5**

Előtanulmányi feltételek (ha vannak): Atomfizika, Elektromosságtan

Tantárgy-leírás: az elsajátítandó ismeretanyag tömör, ugyanakkor informáló leírása

A tantárgy célja:

A tantárgy ismerteti a kondenzált anyagok lehetséges szerkezeteit és alapvető fizikai tulajdonságait. A tárgy célja a szilárd anyagok atomi szintű elrendeződésének tárgyalása, ill. e szerkezetek vizsgálati módszereinek bemutatása, fizikai tulajdonságaik magyarázata. Az ideális, végtelen kiterjedésű periodikus struktúrák kvantitatív leírásával a reális szerkezetekre vonatkozó fizikai (mechanikai, elektromágneses, stb.) összefüggéseket tárgyaljuk. Az atomi szintű tárgyalás segítségével magyarázatot adunk a tömbi (bulk) tulajdonságokra, ill. a különböző sávszerkezettel. ezáltal különböző elektromágneses/termodinamikai tulajdonságokkal rendelkező anyagok gyakorlati felhasználásának lehetőségeit is megvizsgáljuk.

Témakörök/tartalom:

- 1. A kémiai kötések tulajdonságai
- 2. Szimmetriák, rácsszerkezetek
- 3. Diffrakción alapuló szerkezetvizsgálati módszerek, a reciprokrács
- 4. Reális kristályok, kristályhibák osztályozása
- 5. Rácsdinamika, anyaghullámok, fononok
- 6. Mechanikai tulajdonságok
- 7. Termodinamikai tulajdonságok; a fajhő
- 8. Az elektron-alrendszer tárgyalása
- 9. Elektromos tulajdonságok
- 10. Mágneses tulajdonságok
- 11. Optikai tulajdonságok
- 12. Szupravezetés
- 13. Félvezetők

¹ A Magyar Akkreditációs Bizottság honlapjának 2018. januári állása alapján, az ott szereplő űrlapot - tantárgyleírásra konkretizált résszel – kiegészítve készült.

² Nftv. 108. § 37. tanóra: a tantervben meghatározott tanulmányi követelmények teljesítéséhez az oktató személyes

közreműködését igénylő foglalkozás (előadás, szeminárium, gyakorlat, konzultáció), amelynek időtartama legalább negyvenöt, legfeljebb hatvan perc.

³ pl. esetismertetések, szerepjáték, tematikus prezentációk stb.

⁴ pl. folyamatos számonkérés, évközi beszámoló

⁵ pl. esettanulmányok, témakidolgozások, dolgozatok, esszék, üzleti, szervezési tervek stb. bekérése

A **2-5** legfontosabb *kötelező,* illetve *ajánlott* **irodalom** (jegyzet, tankönyv) felsorolása bibliográfiai adatokkal (szerző, cím, kiadás adatai, (esetleg oldalak), ISBN)

- 1. C. Kittel, Bevezetés a szilárdtest-fizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1981).
- 2. J. Sólyom, Fundamentals of the Physics of Solids (Vol. 1), Springer (2007).
- **3.** Philip Hofmann, *Solid State Physics An Introduction (2nd Ed.)*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2015).
- 4. J. S. Blakemore, Solid State Physics (2nd Ed.), Cambridge University Press (1985).
- **5.** J. Cazaux, *Understanding Solid State Physics: Problems and Solutions*, Taylor & Francis Group LLC, Florida, USA (2016)

Azoknak az előírt szakmai kompetenciáknak, kompetencia-elemeknek (tudás, képesség stb., KKK 7. pont) a felsorolása, amelyek kialakításához a tantárgy jellemzően, érdemben hozzájárul

A KKK-ban szereplő kompetenciák, amelyek kialakításához a tantárgy hozzájárul: a) tudása

Ismeri a fizika alapvető összefüggéseit, törvényszerűségeit, és az ezeket alkalmazó matematikai, informatikai eljárásokat.

b) képességei

Képes a fizika területén szerzett tudását alapvető gyakorlati problémák megoldására alkalmazni, beleértve azok számításokkal történő alátámasztását is.

c) attitűdje

Elkötelezett új kompetenciák elsajátítására és világképének bővítésére, fejleszti, mélyíti szakterületi ismereteit.

d) autonómiája és felelőssége

Tudás	Képesség	Attitűd	Autonómia- felelősség
Ismeri az atomok közt fellépő alapvető kölcsönhatásokat és a kötések hátterében álló fizikai jelenségek alapján osztályozza ezeket.	Szemlélteti és magyarázza a fontosabb kötések kialakulását, megfelelő adatok alapján képes atom/ionsugarak, kötési energiák számolására.	Elfogadja és magáévá teszi az anyagszerkezet kémiai szemléletű leírását.	
Tudja a rácsszerkezet leírására használt alapvető fogalmakat, szimmetriaelemeket és -műveleteket. Geometriai jellemzőik alapján csoportosítja az alapvető kristályszerkezeteket.	Felismeri egy kristályszerkezet geometriáját és szimmetriáit, ezek alapján meghatározza az anyag egyes fizikai tulajdonságait.	Érdeklődik a komplexebb vegyületek szerkezete iránt.	Rácsszerkezetek adatait tartalmazó adatbázisok alapján képes eredményei ellenőrzésére és kritikus szemléletére, a hibák javítására.

A tantárggyal kialakítandó konkrét tanulási eredmények:

Ismeri a diffrakció	Megfelelő adatok	Érdeklődik	Javaslatot ad egy
jelenségét és az ezen	ismeretében	bonyolultabb	adott probléma
alapuló alapvető	alkalmazza a Bragg-	felépítésű kompozit	megoldására
szerkezetmeghatározási	feltételt egyszerű	anyagok szerkezeti	felhasználható
módszereket, ezek	szerkezetek	felépítése iránt.	optimális
előnyeit és hátrányait.	geometriájának		szerkezetvizsgálati
	meghatározására.		módszert illetően.
Ismeri a kristályokban	Szemlélteti az alapvető	Vizsgálatai során	
előforduló rácshibákat	hibák okozta	szem előtt tartja a	
és ezek jellemzőit,	rácstorzulásokat és	valódi kristályok	
dimenziójuk szerint	számszerű közelítést ad	ideálistól eltérő	
osztályozza őket.	a fontosabb ponthibák	voltát és az ebből	
5	előfordulási aránvának	adódó fizikai	
	nagyságrendiére	tulaidonságokat	
Érti a periodikus	Ismereteit felhasználya	Elfogadia és érti a	
struktúrák	megyizsgália	rezgések	
dinamikájának	egyszerűbb rácsak	tárovalácára	
klasszikus mechanikai	dinamikáját és	használt klasszikus	
tárovalására használt	magoldia a	As twontumos	
algyalasala haszhalt	megoluja a	cs Kvallullios	
matematikai/HZIKai médazoraket	mozgasegyemeteket.	megkozemeseket.	
Faliamari az anusz	Tomont mochoniltoi	Magéérré tagai an	
Felismen az anyag		Magaeva teszi az	
mikroszkopikus	ieszultsegek	anyag tombi	
szerkezete es	ismereteben kepes az	tulajdonsagainak a	
makroszkopikus	anyag deformacioinak	mikroszkopikus	
mechanikai	leirasara	jelensegekkel valo	
tulajdonságai közti		magyarázatát	
összefüggéseket	**/ 1 /1 / 1/ /	2 10 11	<u> </u>
Ismeri a szilárdtestek	Képes elméleti tudását	Elfogadja a	Szakmai útmutatás
fajhőjének leírására	egyszerűbb	termodinamika	alapján
alkalmazható	termodinamikai jellegű	törvényeinek,	bonyolultabb
módszereket	feladatok megoldására	összefüggéseinek	termodinamikai
	alkalmazni	statisztikus fizikai	problémák
		jellegű	megoldására képes
		megközelítését	
Ismeri a derékszögű,	Tudását egyszerűbb	Elfogadja és	
periodikus	periodikus	magáévá teszi a	
potenciálban mozgó	potenciálokkal	periodikus	
elektronok vizsgálatára	rendelkező struktúrák	struktúrák	
használt matematikai	sávszerkezetének	kvantummechanikai	
módszereket.	meghatározására	leírásból kapott	
	alkalmazza	sávképet.	
Ismeri az	A klasszikus modellek	Figyelembe veszi	
elektromágnesség	alapján alapvető	az anyag	
alapvető törvényeit.	feladatok megoldására	mikroszkopikus	
csoportosítja az	képes az anvagok	szerkezetéből	
anyagokat külső	vezetőképessége.	adódó	
elektromágneses térben	termikus és optikai	törvényszerűségek	
való viselkedésük	tulaidonságai körében	hatását a tömbi	
alanián	ingaonsagai korooon	elektromos/ontikaj	
anupjun		tulaidonságok	
		vizsgálata során	
1	1	12.55 alata Solali	

Tudja az elektromágnesség alapvető összefüggéseit, felismeri az anyagok mágneses tulajdonságainak leírására alkalmazható fizikai	Csoportosítja az anyagokat külső mágneses térben való viselkedésük alapján	Elfogadja a klasszikus, anyagszerkezetet leíró elmélet eredményeinek jelentőségét a makroszkopikus mágneses tulajdonságokra	
törvényszerűségeket Ismeri az alapvető fény-anyag kölcsönhatásokat és az azokat leíró formulákat	Képes a szilárdtestek vizsgálatánál megfigyelhető optikai jelenségek magyarázatára, az anyagok egyes optikai paramétereinek meghatározására	vonatkozóan Elfogadja és magáévá teszi a szilárdtestek optikai tulajdonságainak a sávszerkezeten alapuló szemléletét	
Betekintést nyer a szupravezetéssel kapcsolatos fizikai jelenségekbe, megismeri néhány alapvető szupravezető tulajdonság anyagszerkezeti magyarázatát	Képes a különböző típusú szupravezető anyagok osztályozására, fizikai jellemzőik magyarázatára	Elfogadja az anyag alacsony hőmérsékleti viselkedésének molekuláris magyarázatát	Értékeli a magas hőmérsékletű szupravezető anyagok fejlesztésének jelentőségét tudományos/ipari felhasználásuk terén
Ismeri az intrinszik és extrinszik félvezetők alapvető jellemzőit és ezek leírására használható matematikai módszereket	Képes adalékolt félvezetőkben a töltéshordozó- koncentráció hőmérsékletfüggésének meghatározására	Vizsgálatai során szem előtt tartja a félvezetőkre vonatkozó energia- sávképet, egyszerűbb problémák megoldása során figyelembe veszi ezt	

Tantárgy felelőse (név, beosztás, tud. fokozat): Dr. Fábián László, adjunktus, PhD

Tantárgy oktatásába bevont oktató(k), ha van(nak) (*név, beosztás, tud. fokozat*): Dr. Nánai László, egyetemi tanár, professor emeritus