

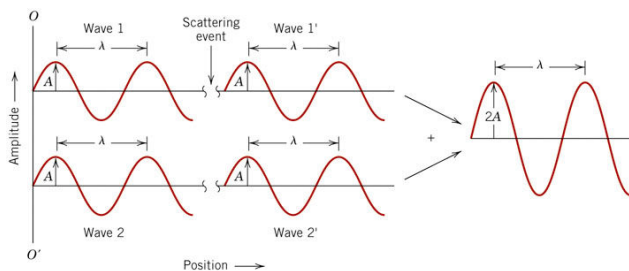
Bevezetés az anyagtudományba

IV. előadás

2010. február 25.

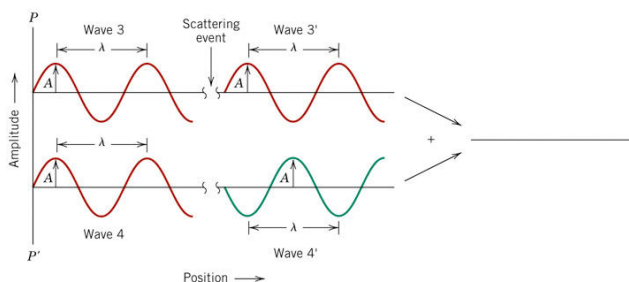
A rácsparaméterek mérése

Interferencia



Intenzitásmaximum

(konstruktív interferencia):
az útkülönbség $n\lambda$,

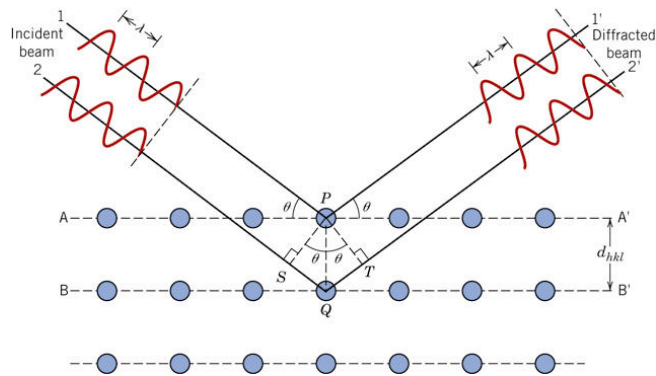


Intenzitásminimum

(destruktív interferencia):
az útkülönbség $(n+\frac{1}{2})\lambda$,

ahol n pozitív egész szám
és λ a hullámhossz.

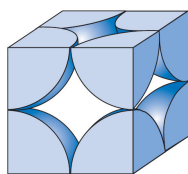
Diffrakció



Az intenzitásmaximum feltétele:
 az útkülönbség: $n\lambda = 2d\sin\Theta$, ahol d a rácsállandó.
 → A hullámhossz rácsállandónyi, vagy annál kisebb.

Diffrakciós csúcsok köbös rácsok esetén

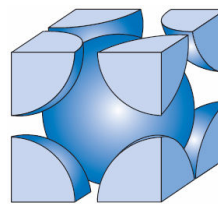
egy diffrakciós csúcs
 megjelenésének **szükségséges feltétele**



egyszerű köbös rács
 Miller indexeivel

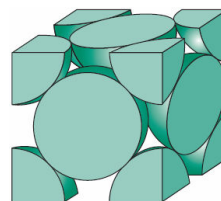
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

elégséges feltétel



BCC rács

$$h + k + l = \text{páros}$$



FCC rács

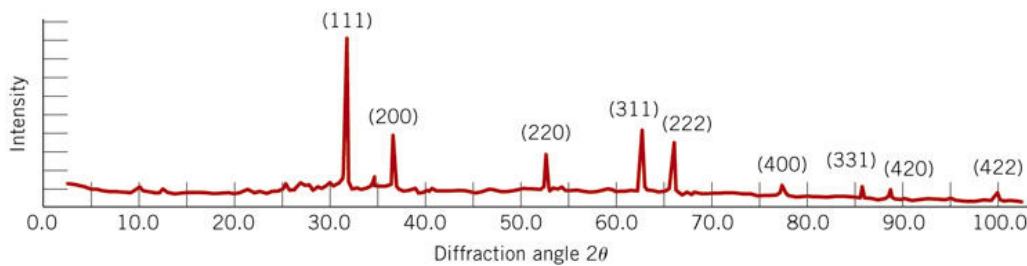
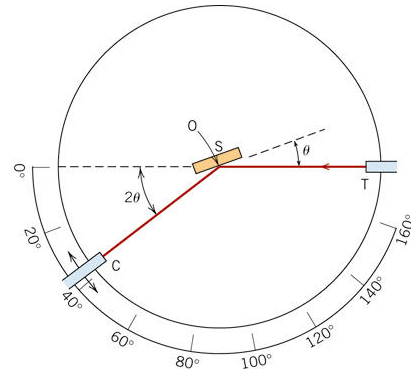
h és k és l páratlan
 vagy
 h és k és l páros

Szerkezetmeghatározás diffrakciós módszerekkel

A rácsállandók $\sim 10^{-10}$ m ($\sim 0,1$ nm)

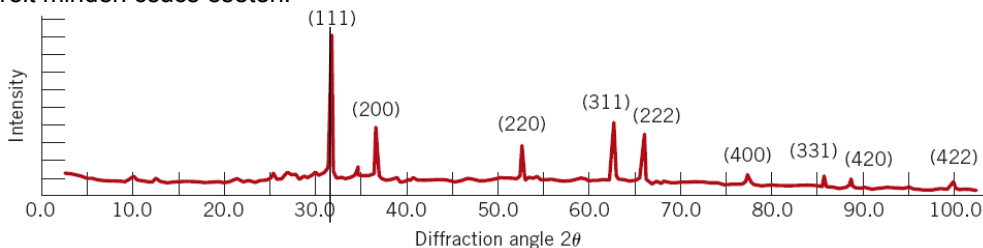
↓
Az *elhajlás* tanulmányozásához ebbe a nagyságrendbe eső hullámhosszúságú hullámokra van szükség.

↓
Röntgen-diffrakció
elektron-diffrakció
neutron-diffrakció



28. feladat

Az alábbi ábrán az ólom Röntgen diffraktogramja látható, ami 0,1542 nm hullámhosszúságú, monokromatikus röntgensugárzás használatával készült. A minta minden diffrakciós csúcsa indexszel van ellátva. Számítsa ki az egyes indexekhez tartozó síkok közti távolságot, valamint határozza meg a Pb rácsparamétereit minden csúcs esetén.



Olvassunk vissza egy diffrakciós szöveget! $2\Theta_{(111)} = 32^\circ$

elsőrendű elhajlás $\rightarrow n = 1$ $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \Theta_{hkl}} \rightarrow d_{(111)} = \frac{n\lambda}{2 \sin \Theta_{(111)}} = \frac{1 \cdot 0.1542 \text{ nm}}{2 \cdot \sin 16^\circ} = 0.2797 \text{ nm}$$

az ólom FCC rácsban kristályosodik $\rightarrow d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

h és k és l páratlan

vagy

h és k és l páros

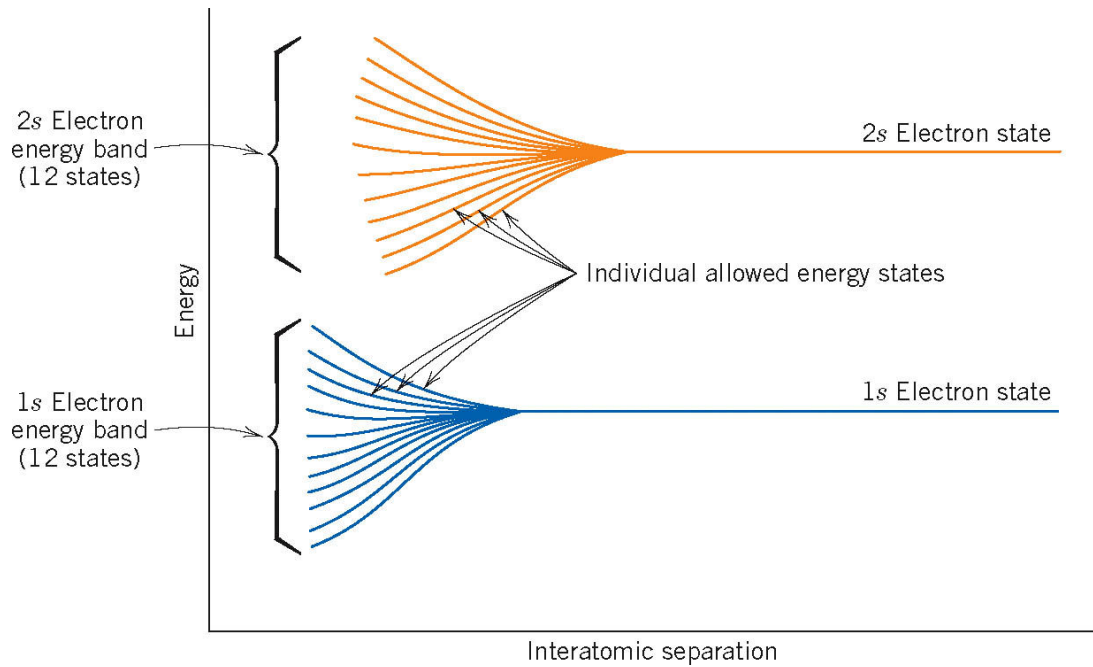
$$d_{(111)} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} \rightarrow a = \sqrt{3} d_{(111)} = 0.4845 \text{ nm}$$

Természetesen a síkindexek páratlansága is teljesül.

/A rácsállandó ellenőrizhető: A Pb atomsugara $R=0.1750 \text{ nm}$ $\rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{2}} R = 0.495 \text{ nm}$ /

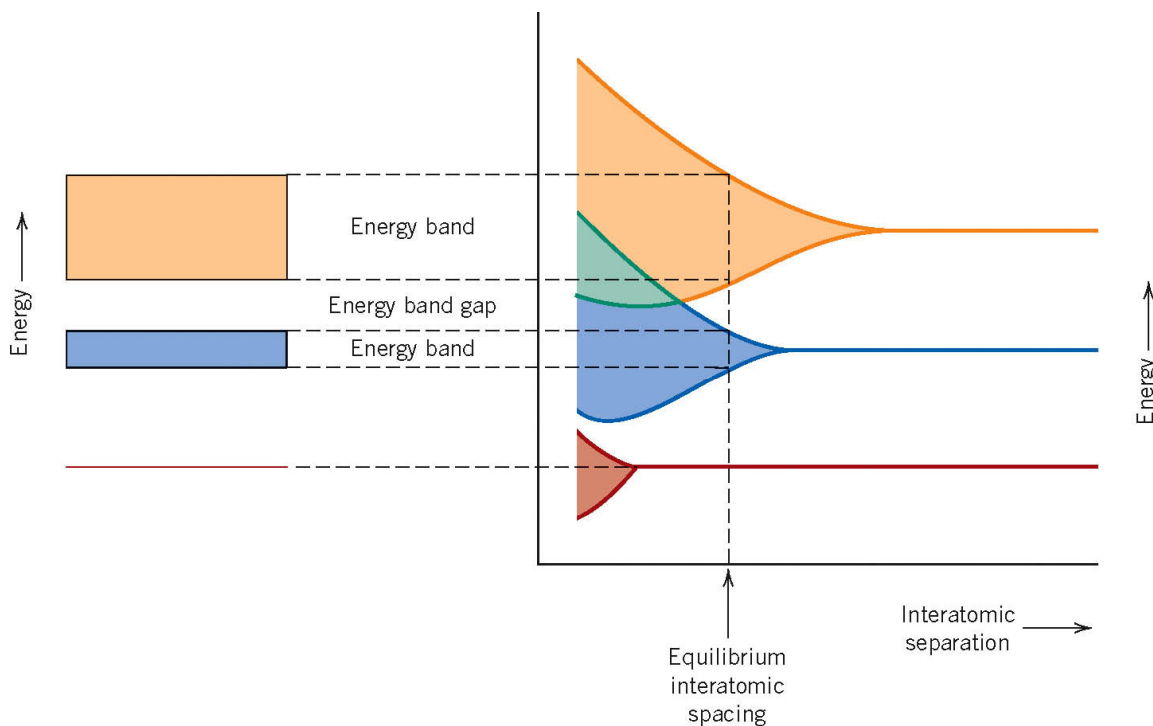
Energetika: Mi történik az elektronállapotokkal?

Az elektronállapotok felhasadnak:

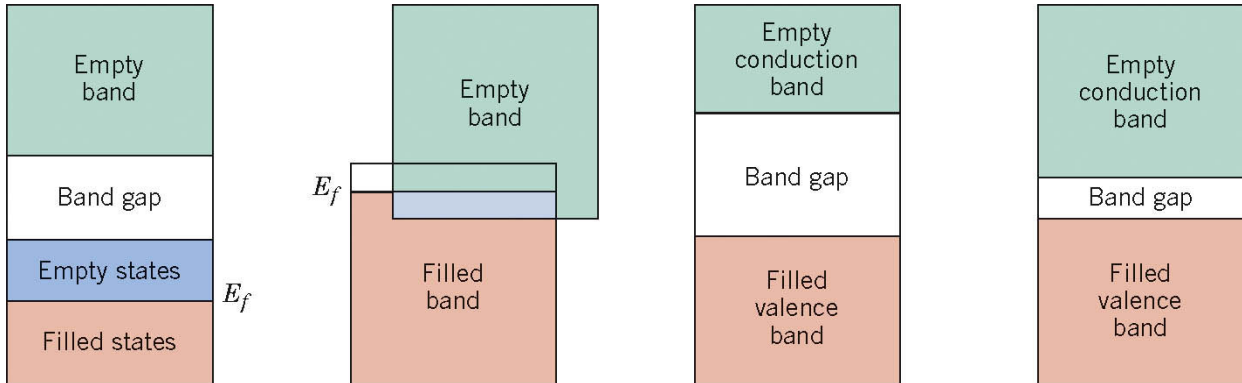


Az energiasávok

mólnyi anyag esetén ez 10^{23} nagyságrendjébe eső energiaszint! -> egy sávon belül már nincsenek diszkrét nívók



Négy energiasáv-típus 0 K-en



Cu: egyetlen 4s
vegyértékelektron

Mg: kettő 3s
vegyértékelektron.
A 3s és 3p átfed.

Szigetelők

Félvezetők

Ideális vs. reális kristály

Egykristály: az atomok (ionok, molekulák, atomtörzsek)
periodikus ismétlődése tökéletes és az anyag teljes
térfogatára kiterjed.

Polikristályos (mikrokristályos) anyag: több (egy)kristály
szemcséből épül fel.

Tökéletes kristály(szemcse) azonban nincs!

Rácshibák

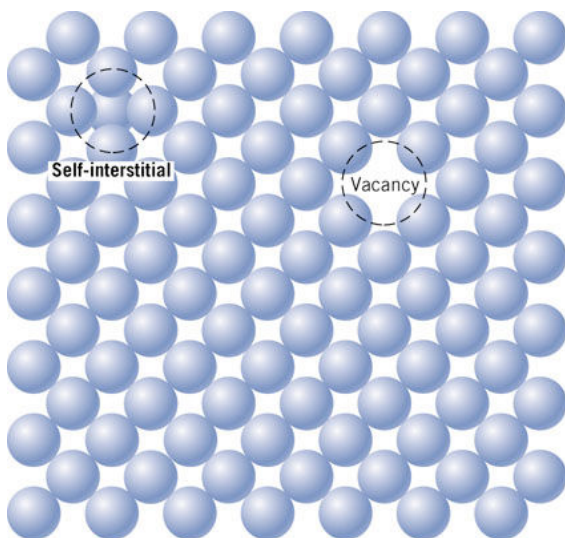
Korrektebb lenne az "ideális kristályszerkezettől való eltérés" szóhasználat, mert a rácshiba nem feltétlenül „rossz”, sőt sokszor kimondottan előnyös (pl. ötvözetek, dópolt szilícium ...). Maradjunk az általánosan használt "hiba" terminológiánál.

Olyan rács rendezetlenség, melynek legalább egyik mérete az atomi átmérő nagyságrendjébe esik.

- ❑ **Ponthibák:** egy-egy rácspontra lokalizált eltérés: egy atom hiányzik onnan, ahol lennie kellene, vagy ott van, ahol nem kellene lennie.
- ❑ **Vonalhibák (1D):** olyan rácshibák, amelyeknél a kristály rendezettsége egy vonal mentén sérül.
- ❑ **Határfelületi hibák (2D):** olyan felületi rácshibák, melyek (pl. eltérő kristályrendszerű vagy kristálytani orientációjú) tartományokat választanak el.

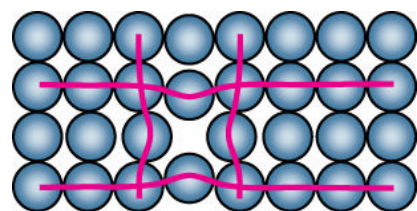
Ponthibák 1.

A rács többi atomjával **azonos atom** szabálytalan elhelyezkedése

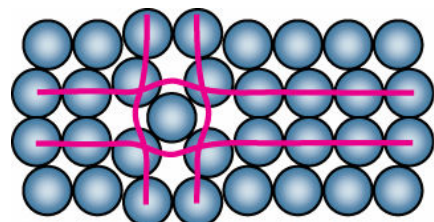


Lehetnek lyukak (vakanciák) és *saját interstíciális* (\equiv rácsközi) rácshibák.

A méretek miatt a vakanciák jóval gyakoribbak, mint a saját interstíciális hibák.



A ponthibák a rácssíkok torzulását okozzák.



A ponthibák termodinamikája

- A vakanciák egyensúlyi koncentrációja az abszolút hőmérséklet függvénye!

A vakanciák száma

aktivációs energia

$$\frac{N_V}{N} = \exp\left(\frac{-Q_V}{kT}\right)$$

A lehetséges vakanciák száma \equiv a rácspontok száma

Boltzmann állandó
($1.38 \times 10^{-23} \text{ J}/(\text{atom}\cdot\text{K})$)

hőmérséklet

A lyukak keletkezése egy termikusan aktivált folyamat.

Egy számpélda

Hány vakancia van 1 m^3 1000°C -os rézben? ($\rho_{\text{Cu}}=10850 \text{ kg/m}^3$)

1000°C -on $\rho = 8,4 \text{ g/cm}^3$ $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$

$Q_V = 0,9 \text{ eV/atom}$ $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ atom/mol}$

$$\frac{N_V}{N} = \exp\left(\frac{-Q_V}{kT}\right) = 2,7 \times 10^{-4}$$

0,9 eV/atom

1273K

$8,62 \times 10^{-5} \text{ eV}/(\text{atom}\cdot\text{K})$

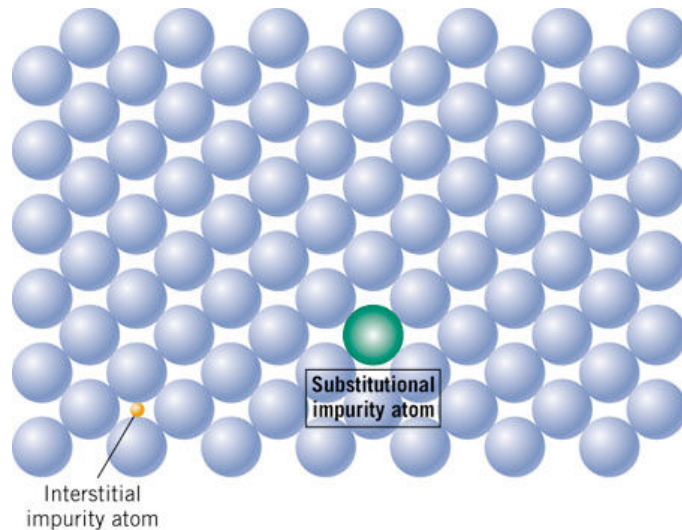
1 m^3 rézben, $N = \rho \times \frac{N_A}{M_{\text{Cu}}} \times 1 \text{ m}^3 = 7,96 \times 10^{28}$ rácspont van

$N_V = (2,7 \times 10^{-4})(7,96 \times 10^{28} \text{ rácspont}) = \underline{\underline{2,15 \times 10^{25} \text{ vakancia}}}$

Mennyi vakancia van 1 m^3 szobahőmérsékletű rézben?

Ponthibák 2.

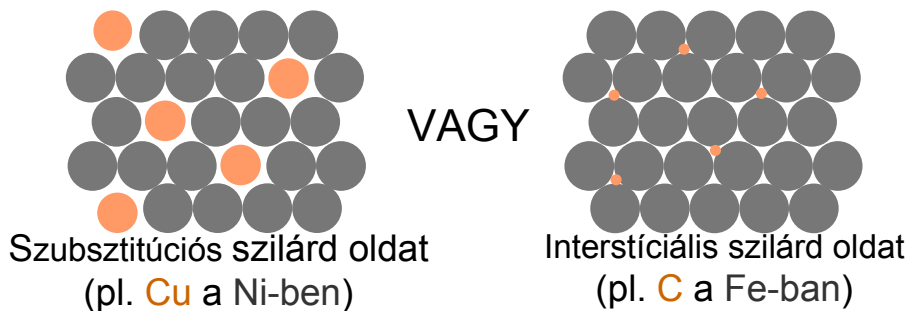
A rács többi atomjától **eltérő**, szennyező atom beépülése



Lehetnek **idegen** intersticiális és szubsztitúciós rácshibák.

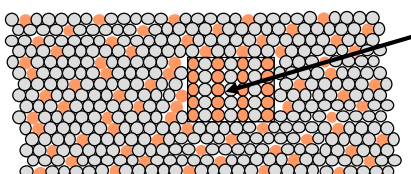
Milyen eredménnyel jár az **idegen atomok** hozzáadása a mátrixhoz?

1) Szilárd oldat (egy fázis)



A szennyező anyag a mátrix anyag kristályszerkezetét nem változtatja meg, és összetételét tekintve homogén (a szennyező atomok eloszlása véletlenszerű és egyenletes). A szilárd oldat tehát egy egyfázisú rendszer.

2) Kétfázisú rendszer



Új fázis

- ❖ eltérő **összetétel**, mely
- ❖ gyakran más szerkezet is jelent.

Mikor jöhet létre szubsztitúciós szilárd oldat?

A Hume – Rothery szabály

1. Az atomsugarak eltérése
< 15%
2. Hasonló elektronegativitás
3. Megegyező kristályszerkezet
4. Vegyérték

1-3 teljesülése esetén a fém mátrixba könnyebben épül be egy magasabb vegyértékű szennyező mint egy alacsonyabb vegyértékű.

Ni mátrixban várhatóan melyik fém oldódik korlátlanul?

Melyik korlátozottan?



Elem	Atom sugár (nm)	Kristály szerkezet	Elektro-negativitás	Vegyérték
Ni	0.1246	FCC	1.8	+2
C	0.071			
H	0.046			
O	0.060			
Ag	0.1445	FCC	1.9	+1
Al	0.1431	FCC	1.5	+3
Co	0.1253	HCP	1.8	+2
Cr	0.1249	BCC	1.6	+3
Fe	0.1241	BCC	1.8	+2
Cu	0.1278	FCC	1.9	+2
Pd	0.1376	FCC	2.2	+2
Zn	0.1332	HCP	1.6	+2

Interstíciális szilárd oldat

- Az interstíciális szennyező atomok mérete a mátrix méreténél jóval kisebb.
- Az interstíciális szennyező koncentrációja alacsonyon (jellemzően <10%)

Próbálja meg kiszámítani, hogy max. mekkora átmérőjű idegen szennyező atom fér el a BCC, illetve FCC rácscok rácsközeiben! (Az interstíciális atom méretét a mátrix atomok R sugarának függvényeként adja meg! Figyelem: mindkét rácstípusnál kétfajta rácsköz létezik! A nagyobb számoljon!)

“Tiszta” anyag?

Gázok, fémek: max. 99,9999%

Si a legtisztább (ppb vagy ppt tisztaság!)

Anyagmérnökség: tudatos “szennyezés” \Rightarrow ötvözetek
acélok, alumínium ötvözetek, ékszerezüst (7,5% Cu),

...

Vonalhibák: diszlokációk

Rácssíkok nyírófeszültség hatására létrejövő torzulása.

Burgers vektor, \mathbf{b} : a rácsdeformáció mértéke (nagyság és irány)

Diszlokációs él: a kristály elcsúsztatott és csúszásmentes részei közötti határ

Éldiszlokáció (jele: \perp):

- A diszlokációs él \perp a Burgers vektorra
- A deformációt úgy tekinthetjük, mintha egy extra félsík ékelődne be a kristályrácsba

Csavardiszlokáció (jele: \curvearrowright):

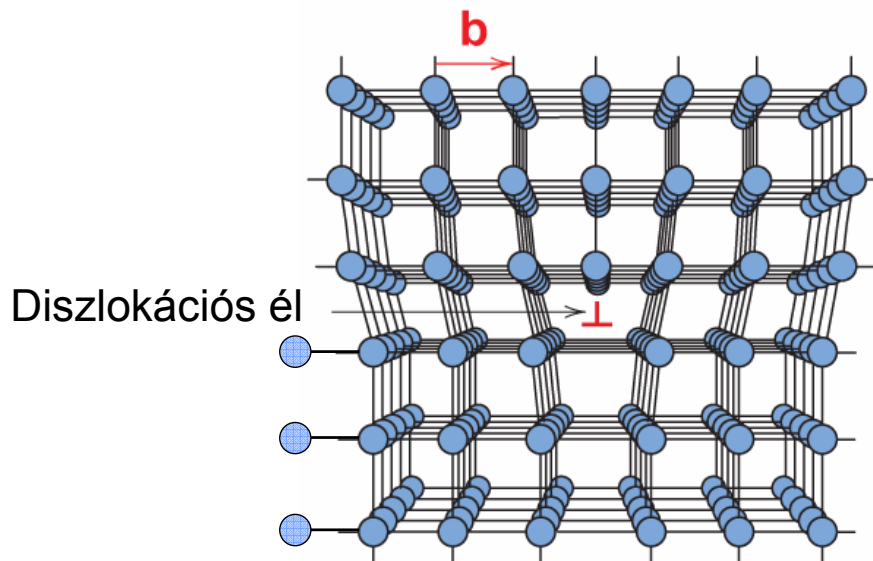
- A diszlokációs él \parallel a Burgers vektorral

Kevert diszlokáció:

- Él- és csavardiszlokáció(k) együttese

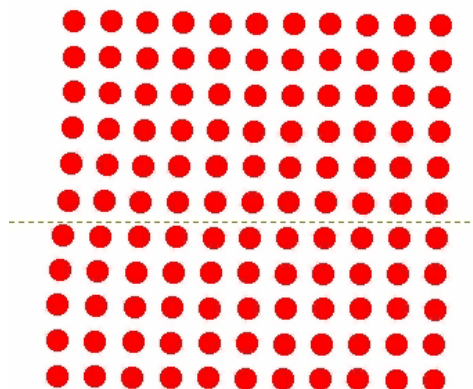
Éldiszlókáció

Az elcsúszás vektora: Burgers vektor

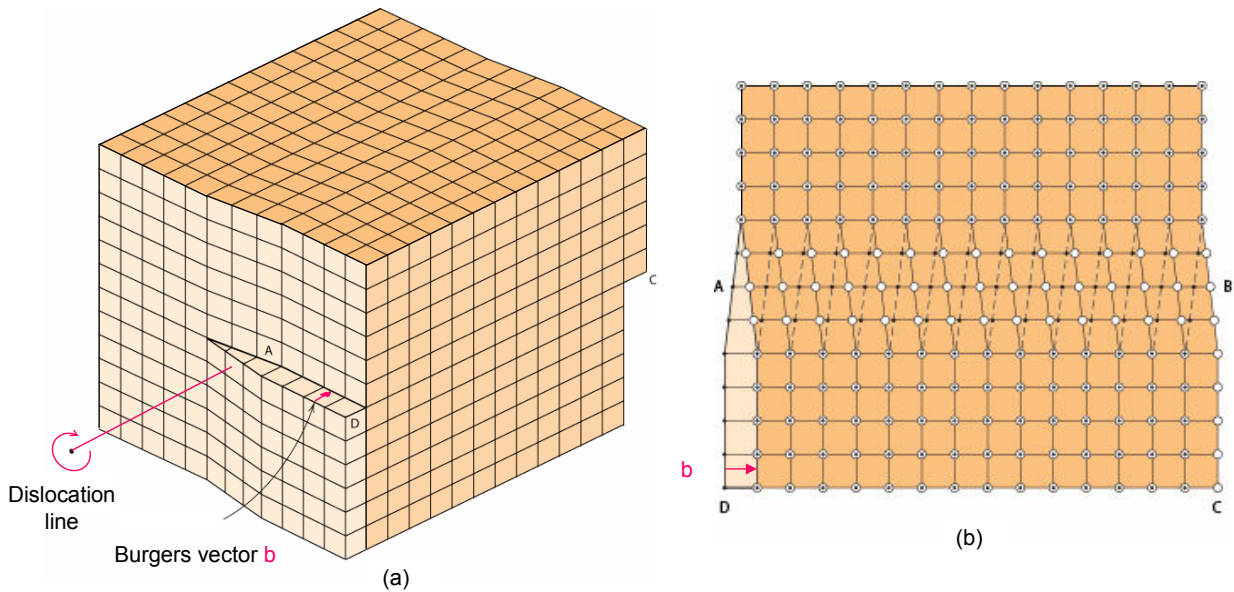


A diszlókációs él mozgása

- A diszlókáció mozgása legjobban atomi félsíkok „ugrása”-ként szemléltethető.
- A csúszó atomsík bal és jobb oldalain a kötések rendre felszakadnak, illetve kialakulnak.



Csavardiszlokáció

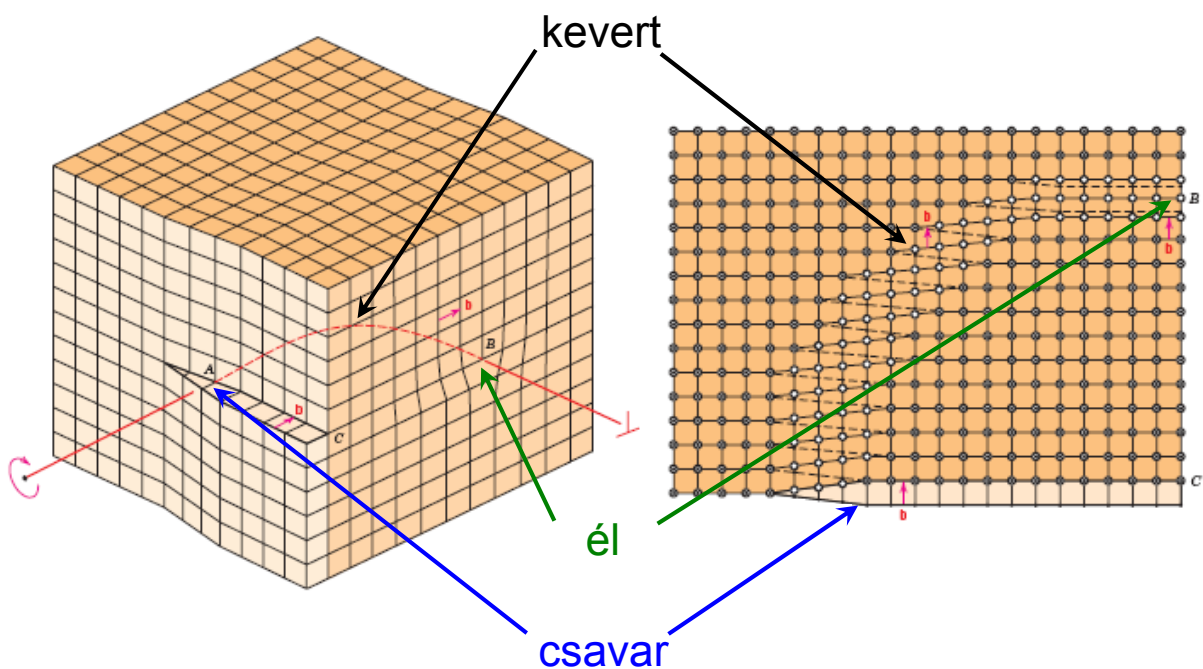


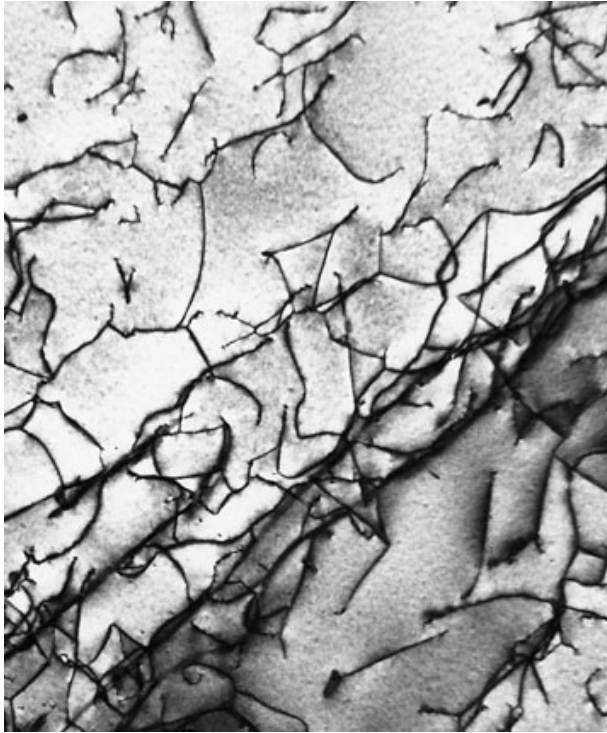
A kristályt az ABCD sík mentén elvágjuk, majd az alsó és felső részt 1 atomnyi távolsággal elcsúsztatjuk.

A diszlokációs él (AB) a kristály elcsúsztatott és csúszásmentes része közötti határ.
Miért csavar? A diszlokációs élt teljesen megkerülve új rácssíkra jutunk, miközben spirális pályán mozgunk.

Kevert diszlokáció

Minden diszlokáció felépíthető él- és csavardiszlokáció szakaszokból.





Transzmissziós elektron mikroszkóp felvétel egy titán ötvözetéről. A sötét vonalak diszlokációk.
(A nagyítás 51450-szeres.)

Határfelületek (2D hibák)

Tömbanyag, mikrokristályos anyagok, fázishatárok, zárványok

Szemcsehatár

- az (egy)kristály szemcsék közötti tartomány
- átmenet két, különbözőképpen orientált rács-tartomány között
- kis rendezetlenség
- A szemcsehatáron a (lokális) sűrűség kicsi \Rightarrow
 - nagy mozgékonyság
 - nagy diffúzióképesség
 - megnövekedett kémiai reaktivitás

