

Tételkifejtések

- 1. Rácsszerkezetek jellemzése
- 2. A röntgen-diffrakció, kinetikus szóráselmélet
- 3. Periodikus szerkezetek diffrakciója
- 4. TEM, SEM, EBSD, AFM, STM
- 5. Ponthibák, egyensúlyi vakancia koncentráció
- 6. Diszlokációk, szerepük a plasztikus deformációban
- 7. Ötvözetek termodinamikai leírása, különböző fázisdiagramok
- 8. Diffúzió, Fick törvények, speciális diffúziós problémák
- 9. Ötvözetek diffúziója, Kirkendall effektus
- 10. A diffúzió általános elmélete, Onsager reláció
- 11. A diffúzió makroszkópikus elmélete
- 12. A félvezetés elmélete, dióda, tranzisztor

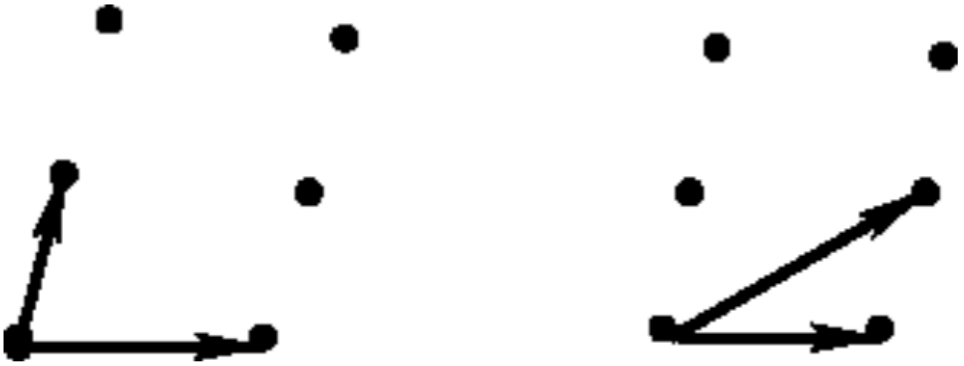
1. Rácsszerkezetek jellemzése

A kristályszerkezet létezését kb 100 éve tudjuk, mióta a röntgendiffrakcióval fel tudjuk térképezni. Röntgen kell, mert ennek hullámhossza esik az atomi távolságok nagyságrendjébe.

Elemi rácsvektorok

Tudunk definiálni három olyan, lineárisan független vektort, melyekkel eltolva a rács önmagába megy át. Ezeket **rácsvektoroknak** hívjuk.

Végtelen sok translációs vektort tudunk találni, közülük **elemi** rácsvektornak nevezzük azt a három lineárisan független a_1, a_2, a_3 rácsvektort, melyek egész számú lineáris kombinációi a teljes rácsot előállítják, és természetes számmal elosztva nem kapunk újabb rácsvektort, vagyis a legrövidebbek. Egy kristály elemi rácsvektor-hármasa nem egyértelmű, de a fizika nem függ a választásuktól.



Az elemi rácsvektorok által kifeszített paralelepipedont primitív cellának nevezzük, ha a benne található rácsponthoz hozzájárulásának összege pontosan egy, ahol minden rácsponthoz a cellák közötti megosztottságának megfelelő törtértékkel számítunk. Csúcsban $\frac{1}{8}$, élközépen $\frac{1}{4}$, lapközépen $\frac{1}{2}$, belül 1.

Bravais-rács

A Bravais-rács a kristályok szimmetriájának leírásához használt modell. A rácsponthoz elemi rácsvektorok egész számokkal vett lineáris kombinációjából kapunk:

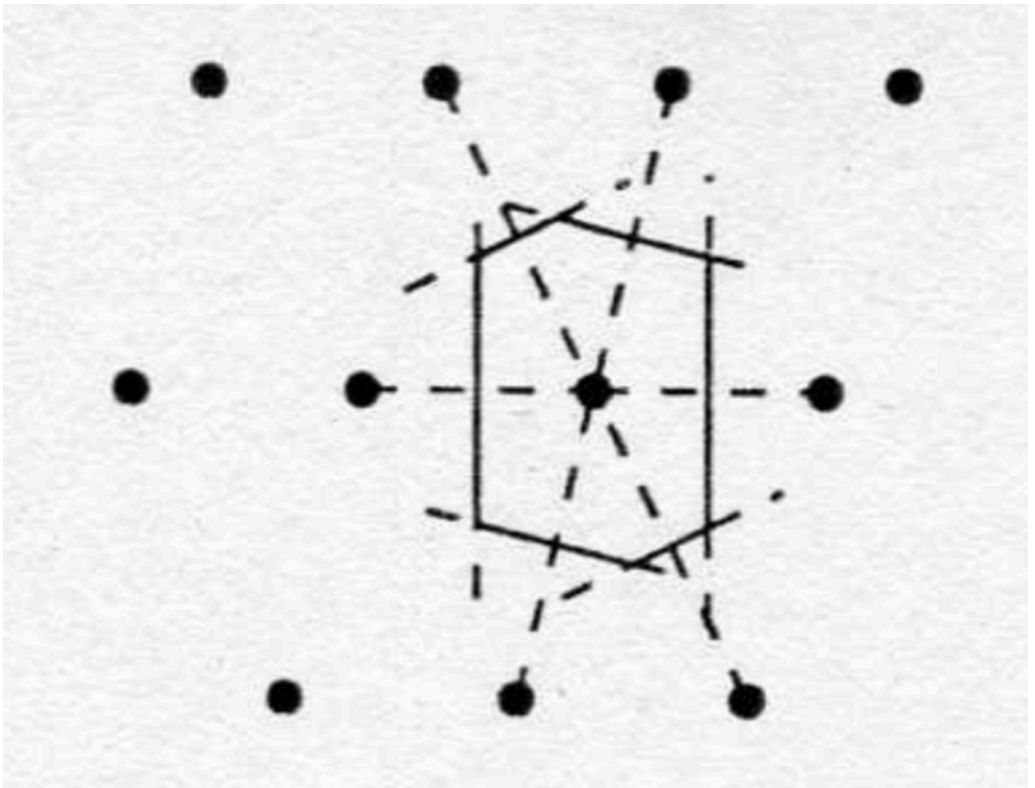
$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

ahol $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$.

A kristályszerkezetet a Bravais-rács és a hozzá rendelt **bázis** együtt határozza meg. A bázis minden rácsponthoz azonos módon hozzárendelt egy vagy több atomból álló, rögzített relatív helyzetű csoport. Az atomok helye általában nem esik egybe magukkal a rácsponthoz. A teljes atomelrendezést úgy kapjuk, hogy a bázist minden rácspontra transzláljuk

Wigner-Seitz cella

Egy kitüntetett rácsponthoz a szomszédos rácsponthoz húzott egyenesek felezőmerőleges-síkjaiból alkotott térrész. Definíció szerint ebben mindig egyetlen rácsponthoz van, azaz egy primitív cella. A Wigner-Seitz cella azon térrész, mely minden pontja közelebb van a kiválasztott rácsponthoz, mint bármely más rácsponthoz. Ez matematikailag a Voronoi-cella definíciója.



Ehhez a konstrukcióhoz nem feltétel, hogy a rendszer periodikus legyen, ekkor a cellák alakja eltérő lesz.

Konvencionális (funkcionális) cella

Olyan rácscella, amelyet a kristály szimmetriáját legjobban tükröző módon választunk meg, nem feltétlenül a legkisebb térfogatú ismétlődő egység, és tartalmazhat egynél több rácspontot.

Frakcionális koordináták

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3$$

Ahol $0 \leq x_i < 1$, például:

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$$

A felső vonal a negatív értéket jelöli kristálytani konvenció szerint. A módszerrel a cellán belüli bázisatomok relatív helyzete adható meg.

Kristályszerkezeti irányok

$$u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3$$

Ahol $[u, v, w] \in \mathbb{Z}$ legkisebb relatív prímek. Nem egy konkrét rácspontot jelöl, hanem a rácsban ekvivalens párhuzamos irányokat. Például köbös rácsban:

- $[100] \rightarrow$ él iránya
- $[110] \rightarrow$ lapátló
- $[111] \rightarrow$ testátló

Reciprok rács

A reciprokrács egy adott (direkt) Bravais-rácshoz rendelt, a hullámszám-vektorok terében (k-térben) értelmezett rács. A reciprokrács periodicitása tehát nem a valódi térben, hanem a reciproktérben (hullámszám-térben, k-térben) jelentkezik.

$$\mathbf{a}_{1,2,3} \rightarrow \mathbf{b}_{1,2,3} \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

ahol $\mathbf{b}$ vektorok a reciprokrács vektorok, adott indexű reciprokrács-vektor merőleges a másik két indexű rácsvektorok által kifeszített síkra. A $\mathbf{b}_i$ vektorok egész számokkal vett lineáris kombinációi alkotják a reciprok rácsot.

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V} & \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V} \end{aligned}$$

Ahol $V = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = |\det A|$ a primitív cella térfogata, melyet a rácsvektorokból alkotott mátrix determinánsának abszolút értékeként kapunk:

$$A = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \end{pmatrix}$$

ahol az első index jelöli az elemi rácsvektor indexét, a második pedig a vektor adott koordinátáját, azaz a vektorokat sorokba írjuk. A mátrix determinánsa a paralelepipedon térfogata. A reciprokrácsra vonatkozó B mátrix hasonlóan írható fel.

Az elemi cella és a reciprokrács cella térfogatának arányát megkaphatjuk, ha az egyik mátrixot és a másik transzponáltját összeszorozzuk, majd a kapott mátrix determinánsának abszolút

értékét kiszámoljuk:

$$AB^T = 2\pi I$$

ahol I az egységmátrix, azaz az eredmény egy diagonális mátrix, melynek minden eleme 2π a főátlóban. Ez alapján $\det(2\pi I) = (2\pi)^3$, azaz:

$$V_r = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

mivel mátrixok szorzatának determinánsa a determinánsok szorzata.

A reciprok rácsban konstruált Wigner-Seitz cella neve **Brillouin zóna**.

Miller-index

A (h, k, l) Miller-indexekkel irányokat definiálhatunk a reciprokrácsban úgy, hogy a reciprokrács elemi vektorait egész számokkal vett lineáris kombinációban összeadjuk, így kapva a reciprokrács egy

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

vektorát, amely merőleges a direkt rácsbeli (hkl) síkra. $h, k, l \in \mathbb{Z}$ relatív prímek. A síkon azon $\mathbf{r}$ helyvektorú pontok vannak rajta, melyre teljesül a sík egyenlete:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{G}_{hkl} = C$$

ahol C egy konstans. Ha a sík átmegy egy rácsponton, akkor

$$\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{G}_{hkl} = (n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) \cdot (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3)$$

Felhasználva az $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ összefüggést azt kapjuk, hogy

$$\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{G}_{hkl} = 2\pi(n_1h + n_2k + n_3l) = 2\pi m, \quad m \in \mathbb{Z},$$

mely egy síkcsaládot definiál.

Ezt hívjuk Laue-feltételnek, mely a reciprokrács-diffrakció kapcsolat kulcsa.

Tengelymetszetek

A kristályrács elemi rácsvektorai által definiált tengelyek és a (hkl) sík metszéspontjait egyszerűen megtaláljuk, ha az $\mathbf{r} = x\mathbf{a}_1$ vektort írjuk be a Laue-feltételbe:

$$x\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{G}_{hkl} = 2\pi m$$

$$x\mathbf{a}_1 \cdot (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) = 2\pi m$$

A szorzatból az $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ feltétel miatt ismét csak egy tag marad:

$$2\pi xh = 2\pi m.$$

Vagyis a három tengelymetszet:

$$x = \frac{m}{h} \quad y = \frac{m}{k} \quad z = \frac{m}{l}$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{a}_1 \frac{m}{h} \quad \mathbf{y} = \mathbf{a}_2 \frac{m}{k} \quad \mathbf{z} = \mathbf{a}_3 \frac{m}{l}$$

Látszik, hogy $m = 1$ esetén a tengelymetszetek a Miller-indexek reciprokai. Történetileg a tengelymetszetek alapján lettek definiálva a Miller-indexek.

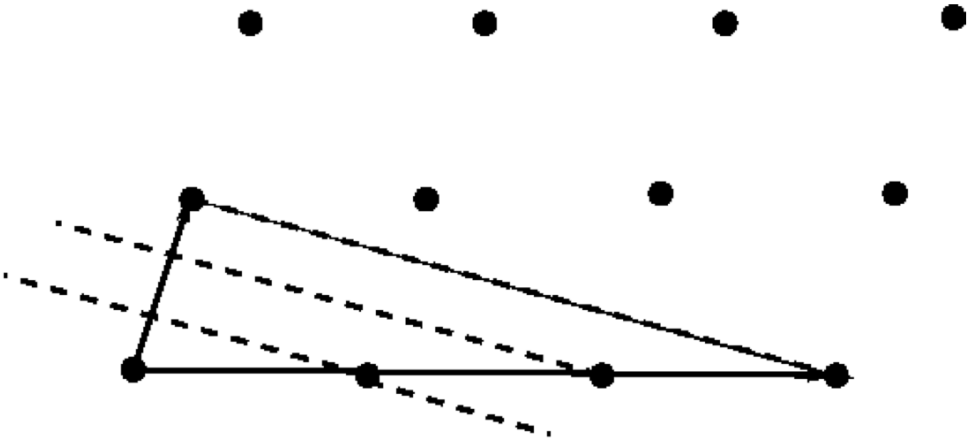
Síkok távolsága

Legyen két szomszédos sík, melyre a konstans értéke m és $m + 1$! Ekkor egy tengelyre kiválasztva a metszéspontokat adódik, hogy:

$$\Delta \mathbf{r} = \mathbf{a}_1 \frac{m+1}{h} - \mathbf{a}_1 \frac{m}{h} = \mathbf{a}_1 \frac{1}{h}$$

Ezt a sík normált normálvektorával skalárszorozva kapjuk a távolságot:

$$d = \Delta \mathbf{r} \cdot \frac{\mathbf{G}_{hkl}}{|\mathbf{G}_{hkl}|} = \mathbf{a}_1 \frac{1}{h} \cdot \frac{\mathbf{G}_{hkl}}{|\mathbf{G}_{hkl}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|}$$



Köbös rács esetén a rácsvektorok egyenlő hosszúak: $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3| = a$, amit **rácsállandónak** nevezünk. Köbös rács reciprokrácsa is köbös rács, ekkor a reciprokrácsvektorok is merőlegesek lesznek egymásra, ezért

$$\begin{aligned}
|\mathbf{G}_{hkl}| &= \sqrt{\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} = \\
&= \sqrt{(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \cdot (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3)} = \\
&= \sqrt{h^2|\mathbf{b}_1|^2 + k^2|\mathbf{b}_2|^2 + l^2|\mathbf{b}_3|^2}
\end{aligned}$$

Fejezzük ki b_i vektorokat a rácsállandó függvényében, tudva, hogy köbös rács esetén $\mathbf{a}_i \parallel \mathbf{b}_i$:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \implies a\hat{\mathbf{e}}_i \cdot b_i\hat{\mathbf{e}}_i = 2\pi \implies b = \frac{2\pi}{a},$$

ami a reciprokrács rácsállandója.

Ezt behelyettesítve, majd a négyzetét a gyökjel elé kiemelve kapjuk, hogy

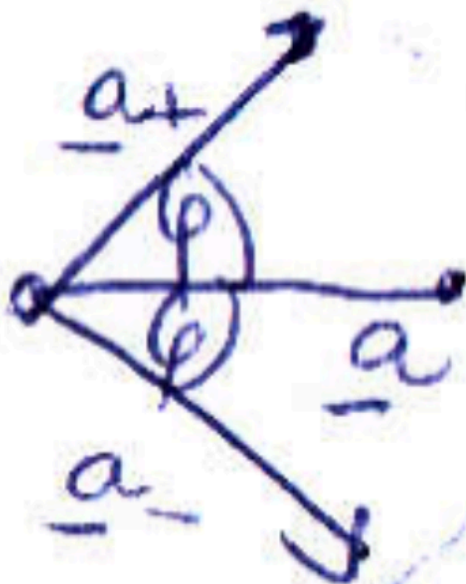
$$\sqrt{h^2|\mathbf{b}_1|^2 + k^2|\mathbf{b}_2|^2 + l^2|\mathbf{b}_3|^2} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

amit visszaírva a távolság képletébe megkapjuk köbös rácsra a síkok távolságát:

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

Kristály elforgatása

Vegyünk egy $\mathbf{a}$ rácsvektort, és tegyük fel, hogy ennek van egy $\pm\varphi$ szögű forgatási szimmetriája, mellyel elforgatva ismét rácspontba kerül.



A két elforgatott vektor lineáris kombinációja is rácspont kell legyen:

$$\mathbf{a}_+ + \mathbf{a}_- = m\mathbf{a}$$

$$\mathbf{a}_+ + \mathbf{a}_- = 2 \cos(\varphi) \mathbf{a}$$

$$2 \cos(\varphi) = m, m \in \mathbb{Z}$$

$$\cos(\varphi) = 0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1$$

Ebből az következik, hogy csak az alábbi elforgatási szögek létezhetnek:

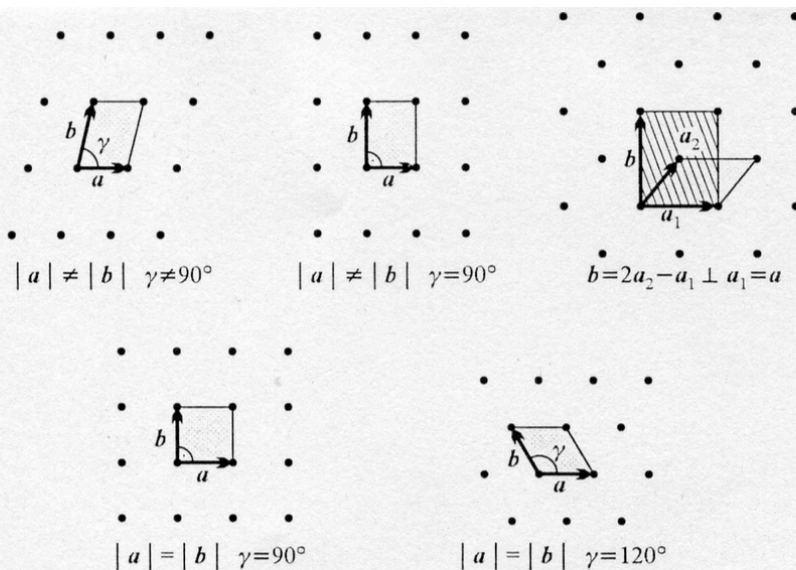
$$\varphi = \frac{2\pi}{n}, n = 1, 2, 3, 4, 6$$

azaz nincs ötödrendű, 72° -os forgatási szimmetria.

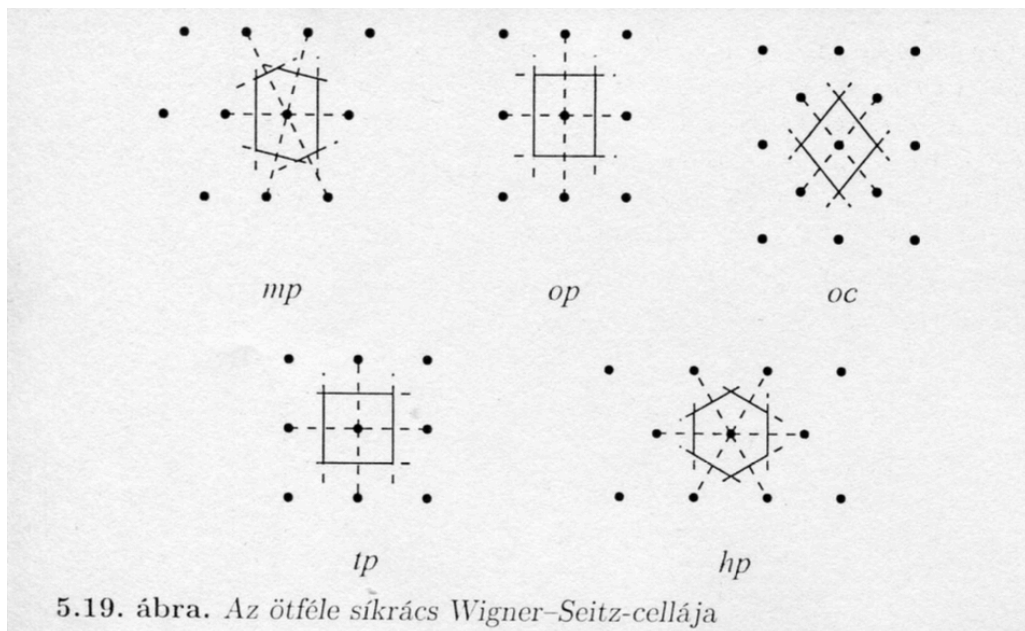
Kétdimenziós kristálytípusok

Két dimenzióban csak kétféle centráltsági típus létezik (primitív, centrális), az ötféle lehetséges forgatási szimmetriával összesen ötféle Bravais-rács áll elő:

- mp - monoklin primitív
- op - ortorombos primitív
- oc - ortorombos centrált
- tp - tetragonális primitív
- hp - hexagonális primitív



5.18. ábra. A kétdimenziós kristályszerkezetben lehetséges Bravais-rács típusok és elemi cellájuk. A centrált derékszögű rácsnál a Bravais-cellát is megadjuk



Egyéb periódikus szerkezetek

Nem csak "kis golyókból" lehet szimmetrikus szerkezeteket létrehozni:



Háromdimenziós kristálytípusok

Centráltsági típusok

Háromdimenziós kristályok esetén a konvencionális cella ötféle lehet:

- P: primitív, a konvencionális cella egyben primitív cella is, rácspontok csak a cella csúcsain vannak, összesen egy rácspontot tartalmaz
- I: térben középpontos (body centered), a csúcsok mellett még a tér közepén is van egy rácspont, összesen két rácspontot tartalmaz
- F: felületen középpontos (face centered), a csúcsok mellett minden lap közepén is van rácspont, összesen négy rácspontot tartalmaz
- C: oldallapon középpontos (side centered), a csúcsok mellett kettő, egymással szemközti lap (alsó és felső lap) közepén van rácspont, összesen két rácspontot tartalmaz
- R: romboéderes elemi cellájú, hexagonális funkcionális cellájú rács, összesen három rácspontot tartalmaz

Kristályrendszerek

Hétféle kristályrendszert különböztetünk meg:

- Triklin, avagy háromhajlású: az elemi rácsvektorok különböző hosszúságúak és eltérő szögeket zárnak be egymással. A legkevesebb szimmetriaelemmel rendelkezik, nincs olyan forgás- vagy tükörszimmetria, amely két különböző lapot egymásba vinne. $a \neq b \neq c$ és $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.
- Monoklin, avagy egyhajlású: az elemi rácsvektorok különböző hosszúságúak, a hajlásszögük közül kettő derékszög, a harmadik nem. Kevés szimmetriaelemmel rendelkezik, jellemzően egy kétszeres forgástengely vagy egy tükörsík található benne. $a \neq b \neq c$ és $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$.
- Ortorombos: az elemi rácsvektorok egymásra merőlegesek, de különböző hosszúságúak. Három egymásra merőleges kettes forgástengellyel (180° -os forgatás) rendelkezik. $a \neq b \neq c$ és $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Hexagonális, avagy hatszöges: az elemi rácsvektorok közül kettő azonos hosszúságú és 120° -os szöget zár be egymással az alapsíkban, a harmadik erre merőleges és eltérő hosszúságú. A rendszer jellemző szimmetriaeleme egy hatos forgástengely (60° -os forgatás) a kitüntetett c irányban; emellett az alapsíkban több kétszeres tengely és tükörsík is előfordulhat. $a = b \neq c$ és $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$.
- Tetragonális, avagy négyzetes: az elemi rácsvektorok egymásra merőlegesek, közülük kettő azonos hosszúságú. A rendszer jellemző szimmetriaeleme egy négyes forgástengely (90° -os forgatás) a kitüntetett c irányban, az alapsíkban (a - b sík) két egymásra merőleges kettes tengely található. $a = b \neq c$ és $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

- Trigonális, avagy romboéderes: az elemi rácsvektorok azonos hosszúságúak, és az egymás közti szögek egyenlők, de nem derékszögek. A rendszer jellemző szimmetriaeleme egy hármas forgástengely (120° -os forgatás) a kitüntetett irányban. $a = b = c$ és $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.
- Köbös, avagy szabályos: az elemi rácsvektorok egyenlő hosszúságúak, egymásra merőlegesek. A három kristálytengely ekvivalens, ami a rendszer nagyfokú szimmetriájára utal. A jellemző szimmetriaelemek közé tartoznak a négyes forgástengelyek a kristálytengelyek mentén, továbbá háromszoros és kétszeres tengelyek is előfordulnak. $a = b = c$ és $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Bravais-rácsok

A kristályrendszerek és centráltsági (cella) típusok kombinációi 14-féle Bravais-rácsot hoznak létre:

• **Triklin** 1 cella (P)

$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

• **Monoklin** 2 cella (P, C)

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

• **Rombos** 4 cella (P, C, I, F)

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

• **Hatszöges** 1 cella (P)

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

• **Négyzetes** 2 cella (P, I)

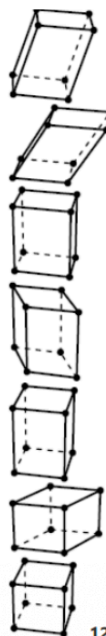
$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

• **Romboéderes** 1 cella (R)

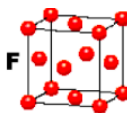
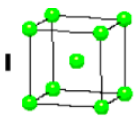
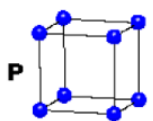
$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

• **Köbös** 3 cella (P, I, F)

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

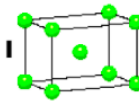
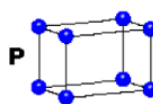


Köbös



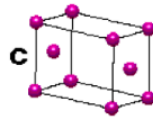
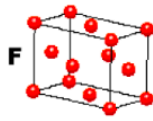
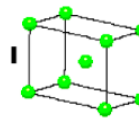
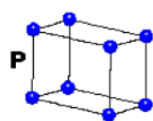
p.k, t.k.k, f.k.k

Tetragonális

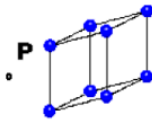
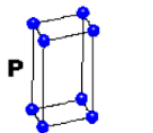


Bravais-rácsok

Ortorombos

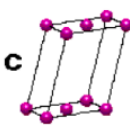
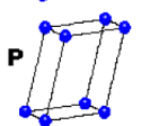


Hexagonális

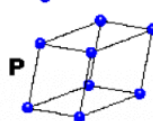


Romboédes

Monoklin



Triklin

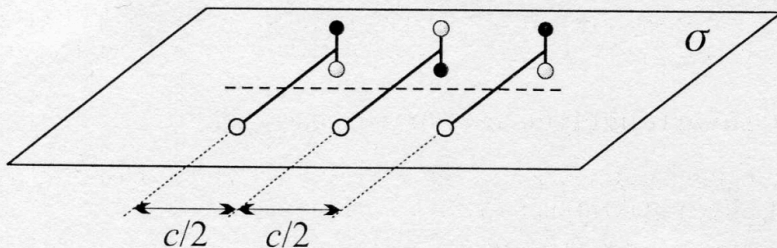


- P** - Primitive (egyszerű)
- I** - Body centered (térben középpontos)
- F** - Face centered (felületen középpontos)
- C** - Side centered (oldallapon középpontos)

Ezekből a két legfontosabb kristálytípus a **tércentrált köbös** és a **lapcentrált köbös**.

Csúsztatva tükrözés

Csúsztatva tükrözés (glide reflection) esetén a kristályt először egy σ tükörsíkra tükrözzük, majd a sík mentén egy rácsvektor fele részével eltoljuk. A két művelet együtt a kristályt önmagába viszi át.

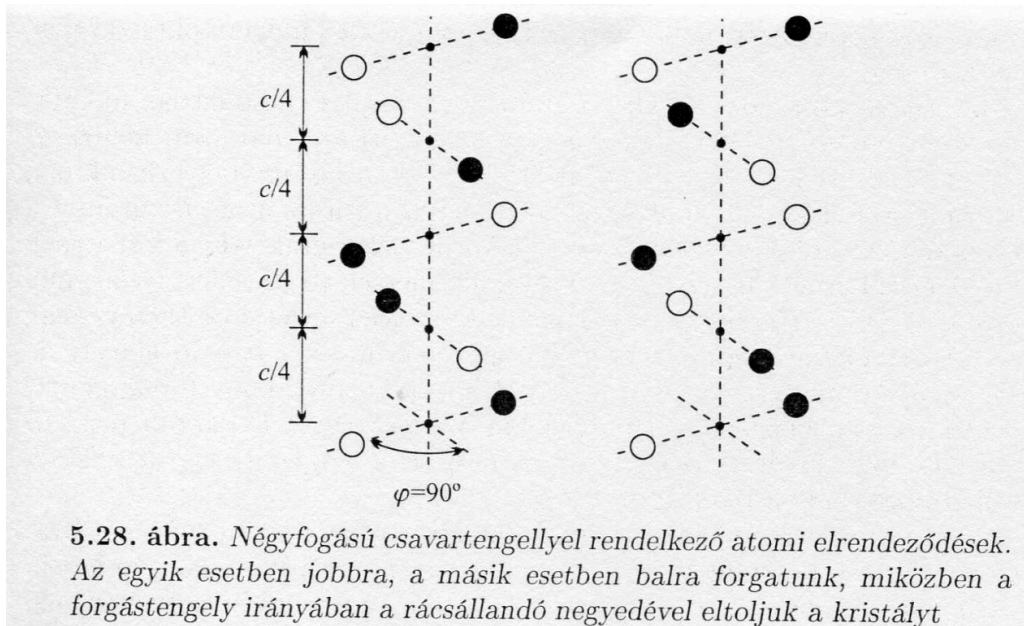


5.27. ábra. Csúsztatva tükrözéssel szemben invariáns atomi elrendeződés

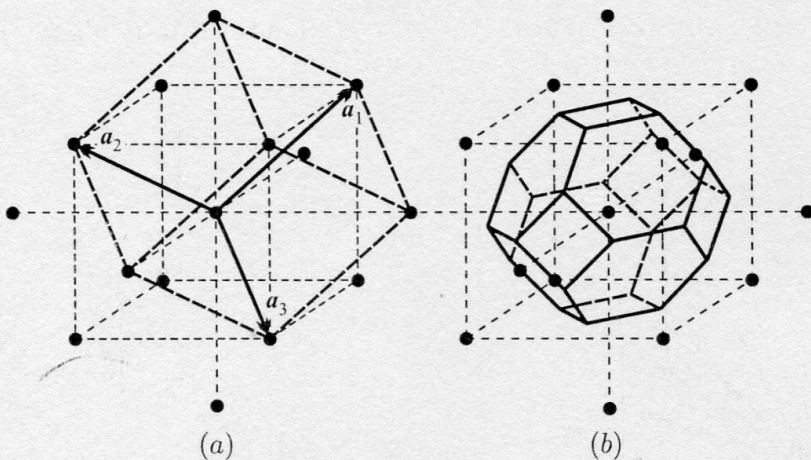
Csavarvonal

Csavarszimmetria esetén a kristályt először a **csavartengely** körül $2\pi/n$ szöggel elforgatjuk, majd a tengely irányában egy rácsvektor m/n részével eltoljuk. A két művelet együtt a kristályt önmagába viszi át.

Példa: $2\pi/4$ elforgatás után a ráczállandó negyedével toljuk el a kristályt.



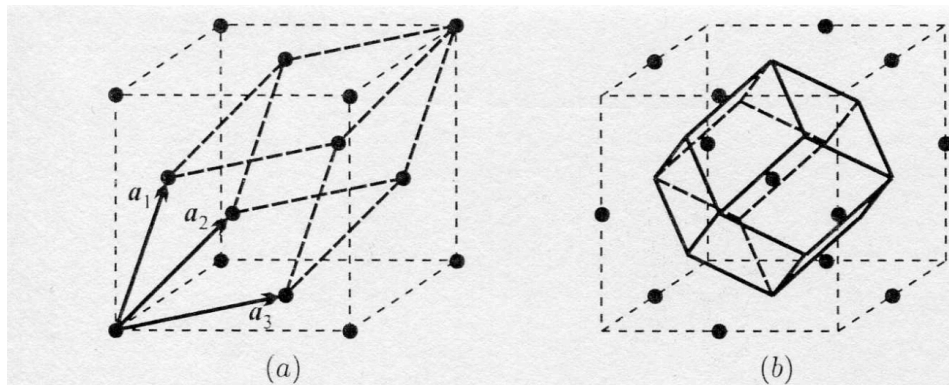
Tércentrált köbös rács (BCC)



7.6. ábra. Tércentrált köbös kristály elemi cellája az elemi rácsvektorokkal (a) és a Wigner–Seitz-cella (b)

Anyagok: Cr, Fe, Mo, Nb.

Lapcentrált köbös rács (FCC)



7.9. ábra. Lapcentrált köbös kristály Bravais-cellája az elemi rácsvektorokkal (a) és Wigner–Seitz-cellája (b)

Anyagok: Cu, Ag, Au, Ni

Szoros illeszkedés

Atomok szoros pakolása. A szorosan illesztett síkokat egymásra pakoljuk eltolva. Narancs pötty a második sík gömbközepe, zöld a harmadiké.

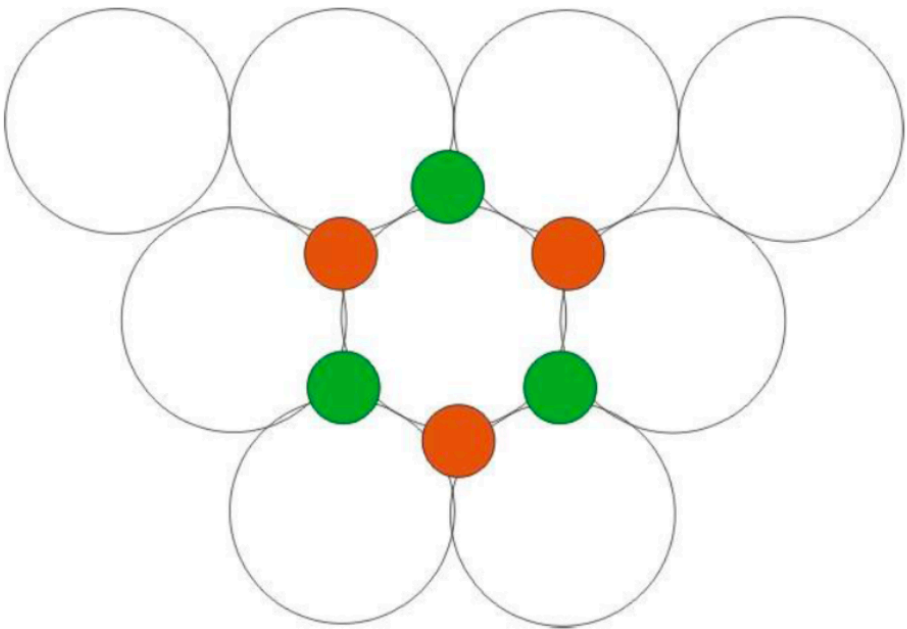
HCP (Hexagonal Close-Packed): ABAB pakolás, minden második sík van egymás felett.

FCC (Face Centered Cubic): ABC szerkezet, a további rétegek két eltérő üregpozícióba kerülhetnek.

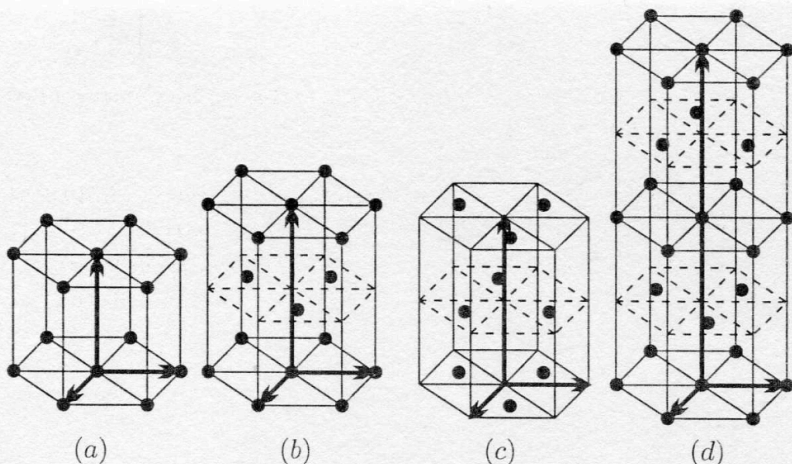
A fentiek tetszőleges kombinálásával egzotikus szerkezetek is létrejöhetnek.

Sérülhet a szabályosság minimális energetikai különbséggel, például kimarad egy B: ABC ABC AC ABC. Ez a **réteghiba** (stacking fault).

Szoros illeszkedéssel a tér kb 74%-át lehet kitölteni FCC és HCP esetén is. Ez Kepler-sejtésként ismert, 2005-ben bizonyították be.

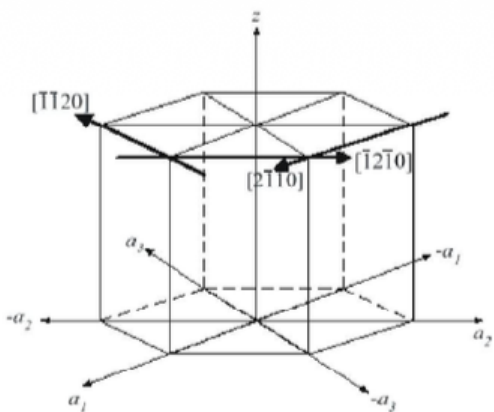


Szoros pakolású hatszöges szerkezet (HCP)



7.17. ábra. A hatszöges egyszerű (a), szoros illeszkedésű (b) és (c), illetve kettőzött szoros illeszkedésű (d) szerkezet

Anyagok: Co, Ti, Zn, Ni, Mg



HCP szerkezetnél irányainak és síkjainak jelölésére **Miller-Bravais indexeket** használják. A hexagonális rács alapján három egyenértékű, egymással 120° -os szöget bezáró tengely van a síkban: a_1 , a_2 , a_3 , és egy függőleges tengely: c .

Ezért a hagyományos Miller-indexek helyett egy négy indexből álló jelölést használunk: $(h\ k\ i\ l)$, ahol h , k , i a három síkbeli irányhoz tartozik, míg l a függőleges tengelyhez.

Mivel három dimenzióban vagyunk, a harmadik index nem független, az első kettőből származtatható:

$$i = -(h + k) \leftrightarrow h + k + i = 0$$

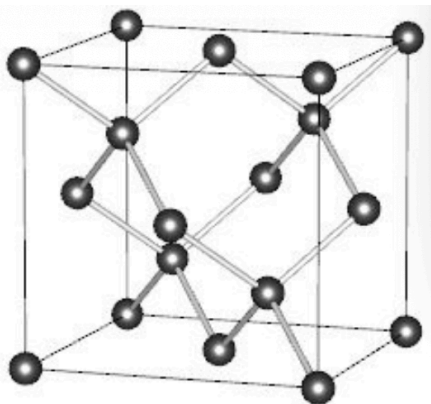
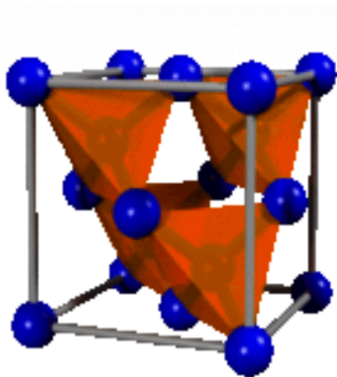
A kristálytani irányok jelölése $[h \ k \ i]$, míg a kristálysíkoké $(h \ k \ i)$.

Szén

A **gyémántszerkezet** két egymásba tolt FCC, melyek egymáshoz képest $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ eltolással helyezkednek el, ami a kocka testátlójának negyede.

Mesterségesen előállítható, fontosságát adja, hogy ugyanilyen szerkezetben kristályosodik a szilícium és a germánium is, a félvezetőipar alapanyagai.

A négy vegyértékű atomok szerkezetében minden atom körül négy másik található, a befoglaló tetraéder csúcsaiban.



FCC eltolása negyed testátlóval

A grafit réteges hexagonális szerkezetű, de a rétegek messze vannak. Minden szénatomnak három, síkbeli szomszédja van, melyhez erős kovalens kötéssel kapcsolódik. A negyedik vegyértékelektron a lapfelett és alatt delokalizált π -elektronrendszert alkot. A rétegek közt gyenge van der Waals kölcsönhatás van, ezért ezek könnyen elcsúsznak egymáson.

A grafit **anizotróp vezető**, a rétegek síkjában jól vezet, a rétegek közt rosszul.

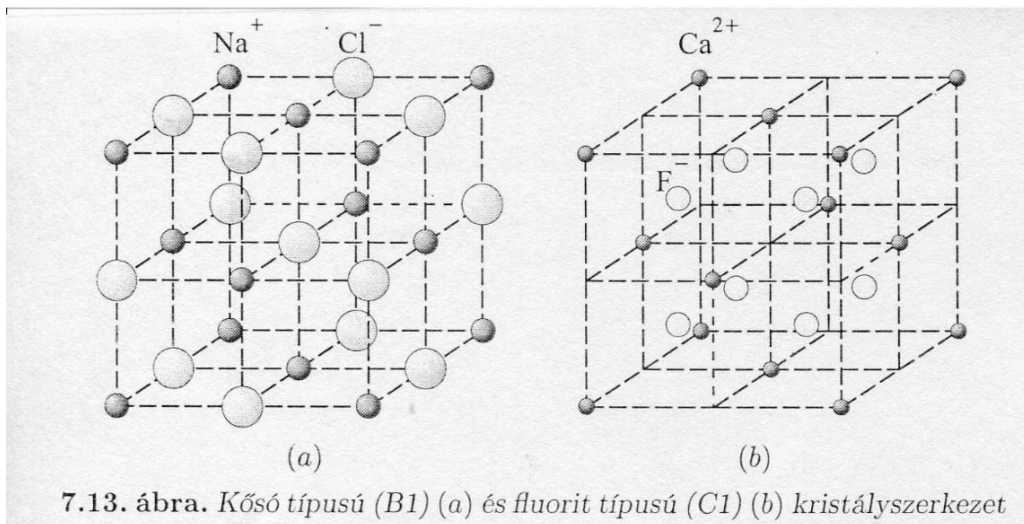
A grafén a grafit egyetlen atomnyi vastagságú rétege.

Ionkristály

Ionkristályban több különböző atom ionja van, ezek közül egyik negatív, másik pozitív töltésű. Felfogható úgy, hogy mindkét atom saját FCC rácsot alkot, majd egymáshoz képest fél

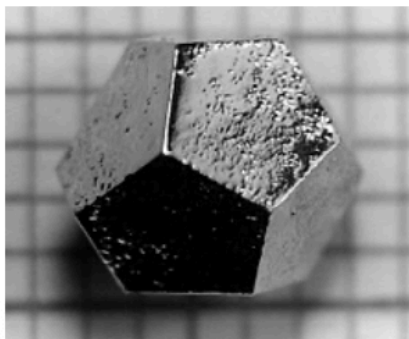
testátlóval eltolva kapjuk a kősó típusú szerkezetet, negyeddel eltolva a fluorit típusú szerkezetet.

Az Earnshaw tétel kimondja, hogy csak Coulomb-erőkkel nem létezik stabil egyensúly ponttöltések számára, elektrosztatikában nem lenne stabil az ionrács. Az egyensúlyt a rövid hatótávú kvantummechanikai tasztítás biztosítja, mely az elektronhéjak átfedésének és a Pauli-elv következménye.

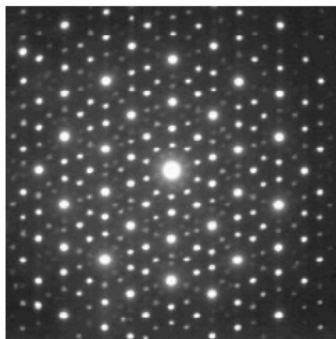


Kvázikristály

Korábban megmutattuk, hogy periodikus kristályrácsban nem létezhet 72° -os forgatási szimmetria. 1982-ben mégis találtak ilyen diffrakciós mintázatot, de ez valójában nem kristály, hanem átmenet a kristály és az amorf anyagok közt. Nem periodikusak, de nagyléptékű rendezettséget mutatnak.



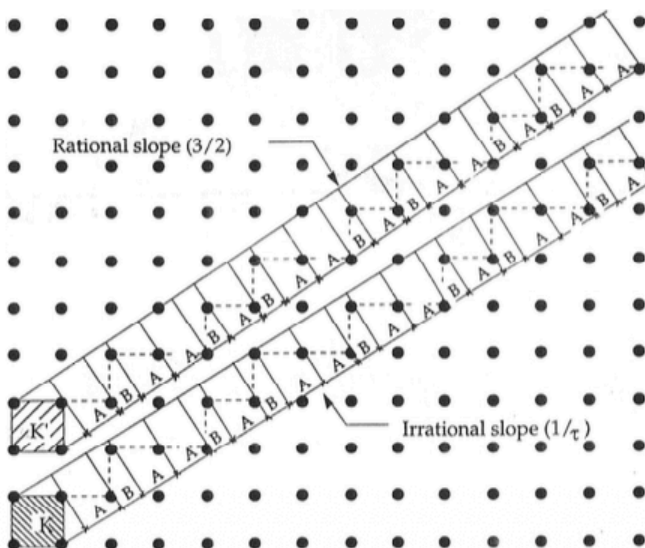
Kvázikristály



Diffrakciós kép

A következő képen a kvázikristály egy dimenziós analógja látható. A kiindulási pont egy szabályos kétdimenziós négyzetrács. Húzzunk rajta egy egyenest, aminek meredeksége irracionális, azaz pontosan egyetlen rácsponton megy át.

Efölé húzzunk egy második, ezúttal racionális meredekségű egyenest. A két egyenes közti sávban lévő atomokat merőlegesen levetítjük az alsó egyenesre. Azaz az egy dimenziós kvázikristály egy eggyel magasabb dimenziójú periodikus szerkezet vetülete.

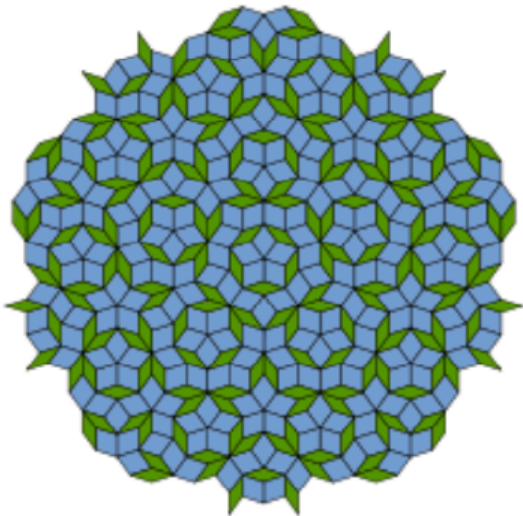


Hasonló nem periodikus, de rendezett szerkezet a Fibonacci-sorozat alapján felépített lánc. Itt az S egy rövid, L egy hosszú szakaszt jelképez. $L/S = \phi \approx 1.618$, azaz az aranymetszés. A

következő sort úgy kell megalkotni, hogy a felette lévő sorban S-t L-re, L-t LS-re cserélünk. A fentebb tárgyalt vetítés pont ezt az elrendezést követi.

Fibonacci number	Fibonacci sequence	#L	#S
1	S	0	1
1	L	1	0
2	LS	1	1
3	LSL	2	1
5	LSLS	3	2
8	LSLSLSL	5	3
13	LSLSLSLSLSL	8	5
21	LSLSLSLSLSLSLSL	13	8
...		...	...

Kétdimenziós analóg a Penrose-csempézés, mely szintén nem periodikus, de meghatározott szabályt követ. A kétféle csempét úgy helyezzük le, hogy hézagmentesen kitöltsék a síkot.



Ez alapján azt gondolnánk, hogy a háromdimenziós kvázikristály egy négydimenziós periodikus szerkezet vetülete. Valójában egy 5 dimenziós kockarács megfelelő vetületéből származtatható.

Amorf anyagok

Amorf anyagokban is kialakulhat lokális rendezettség, például kisléptékű FCC, de nagy léptékben a rendezettség nem marad fenn.

2. A röntgen-diffrakció, kinetikus szóráselmélet

Röntgen-diffrakció: az anyagot megvilágítjuk röntgensugárral, majd a szórt sugárzást felfogjuk egy ernyőn vagy detektoron. A röntgen elektromágneses sugárzás, hullámhossza az ångström-tartományba esik. Ez az atomok távolságának nagyságrendjébe esik, ami szükséges ahhoz, hogy a rácson diffrakciót kapjunk, ezért kell a röntgen-sugárzás.

Huygens-Fresnel elv: A hullámfront minden pontja elemi hullámok kiindulópontja, melyek szuperpozíciójaként adódik az eredő hullámtér.

Maxwell-egyenletek anyagban

A fény és az anyag kölcsönhatásának leírásához a Maxwell-egyenletekből indulunk ki.

Gauss-törvény

A **D** elektromos eltolás divergenciája a szabad töltéssűrűséggel egyenlő.

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_{\text{teljes}}}{\epsilon_0} \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{szabad}} \quad \mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

ahol **P** a polarizáció, az egységnyi térfogatban lévő dipólmomentum-sűrűség, a rendszer válasza a térerősségre. **D**, az elektromos eltolás nehezebben értelmezhető fizikai mennyiség, az elektromos térerősséget, **E**-t szeretnénk használni, mert az közvetlenül mérhető. Ha nincsenek szabad töltések, ami esetünkben jó közelítés, akkor:

$$\rho_{\text{szabad}} = 0 \rightarrow \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_{\text{kötött}}}{\epsilon_0} = -\frac{1}{\epsilon_0} \nabla \cdot \mathbf{P}$$

Ez a térerősség egyenlete anyag jelenlétében, szabad töltések hiányában.

Gauss mágneseses törvénye

A mágneses tér forrásmentes:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

Maxwell-Faraday törvény

Egy rögzített vezető hurokban feszültség indukálódik, ha a vezető környezetében változik a mágneses tér.

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

A Stokes-tétel mondja ki, hogy egy vektormező rotációjának egy felületen vett integrálja egyenlő a mező határgörbe menti vonalintegráljával, mely a törvény integrális alakját adja, kifejezve, hogy zárt görbén mért elektromotoros erő egyenlő a mágneses fluxus idő szerinti megváltozásával:

$$\iint_S (\nabla \times \mathbf{E}) \cdot d\mathbf{A} = \oint_{\partial S} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{\partial}{\partial t} \iint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} = -\dot{\Phi}_B$$

Amper-féle gerjesztési törvény

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \dot{\mathbf{D}} \quad \mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}$$

ahol $\mathbf{M}$ az atomi mágnesezettség, az anyag válasza a $\mathbf{H}$ külső mágneses térre.

$$\mathbf{J} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \mu_0 \dot{\mathbf{E}} = \mu_0 (\nabla \times \mathbf{M} + \dot{\mathbf{P}}) = \mu_0 \mathbf{J}_0$$

ahol $\mathbf{J}_0$ az anyag válasza.

Elektromágneses megvilágításnál nincs szabad töltés és szabad áram sem.

$\mathbf{E}$ és a $\mathbf{B}$ az alapvető fizikai mennyiségek, $\mathbf{D}$ és $\mathbf{H}$ lezármazott mennyiségek, melyeknek anyag jelenlétében van valódi jelentősége. A rendszer válaszát tartalmazzák a gerjesztésre.

Gauss mágneses törvénye és a Maxwell-Faraday törvény automatikusan teljesülnek, ha a tereket potenciálokkal vezetjük be, ezek a definícióból következnek:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = \nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$$

mert egy rotáció divergenciája mindig nulla.

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\nabla \times \nabla \phi - \nabla \times \dot{\mathbf{A}} = 0 - \dot{\mathbf{B}} = -\dot{\mathbf{B}}$$

mert egy gradiens rotációja mindig nulla.

Vagyis a homogén egyenletek automatikusan teljesülnek, csak a két inhomogén egyenlettel kell foglalkozni.

Potenciálok

Vektor- és skalárpotenciál bevezetése:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \mathbf{E} = -\nabla\phi - \dot{\mathbf{A}}$$

A potenciálok nem egyértelműen meghatározottak, mindig van egy olyan tetszőleges skálárfüggvény, amely hozzáadható ϕ -hez, illetve a gradiense $\mathbf{A}$ -hoz. Ez a mértékszabadság.

Coulomb-mérték:

$$\nabla \times \mathbf{A} = 0$$

Ettől a vektorpotenciál divergenciája eltűnik, ami egyszerűsíti az egyenleteket (különösen a skálárpotenciálra vonatkozót). A mértékszabadság nem tűnik el teljesen, de a fizikai mennyiségek egyértelműek maradnak.

Lorenz-mérték:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \epsilon_0 \mu_0 \dot{\phi} = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = -\epsilon_0 \mu_0 \dot{\phi}$$

A potenciálokat rendre beírva az inhomogén Maxwell-egyenletekbe, kapunk egy-egy egyenletet $\mathbf{A}$ -ra és ϕ -re is, **szétcsatolódik a két egyenlet**, és mindkét esetben egy forrástaggal bővített inhomogén hullámegyenletet kapunk:

Ampere-egyenletből:

$$\nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \mu_0 \dot{\mathbf{E}} = \mu_0 \mathbf{J}_0$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) + \epsilon_0 \mu_0 (\nabla \dot{\phi} + \ddot{\mathbf{A}}) = \mu_0 \mathbf{J}_0$$

Mivel $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \Delta \mathbf{A}$, és a Lorenz-mérték alapján $\nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) = -\epsilon_0 \mu_0 \nabla \dot{\phi}$, ezért

$$\Delta \mathbf{A} - \epsilon_0 \mu_0 \ddot{\mathbf{A}} = -\mu_0 \mathbf{J}_0 = -\mu_0 (\nabla \times \mathbf{M} + \dot{\mathbf{P}})$$

Gauss-törvényből:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_{\text{kötött}}}{\epsilon_0}$$

$$\nabla \cdot (-\nabla\phi - \dot{\mathbf{A}}) = \frac{\rho_{\text{kötött}}}{\epsilon_0}$$

$$\Delta\phi + \nabla \cdot \dot{\mathbf{A}} = -\frac{\rho_{\text{kötött}}}{\epsilon_0}$$

A Lorenz-mérték alapján $\nabla \cdot \dot{\mathbf{A}} = -\epsilon_0 \mu_0 \ddot{\phi}$

$$\Delta\phi - \epsilon_0 \mu_0 \ddot{\phi} = -\frac{\rho_{\text{kötött}}}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} \nabla \cdot \mathbf{P}$$

ahol $\Delta = \nabla^2$ a Laplace-operátor.

Hertz vektorok

A skalár- és vektorpotenciálok felírhatóak Hertz-vektorokkal is:

$$\mathbf{A} = \mu_0(\dot{\mathbf{\Pi}}_e + \nabla \times \mathbf{\Pi}_m)$$
$$\phi = -\frac{1}{\epsilon_0} \nabla \cdot \mathbf{\Pi}_e$$

ahol $\mathbf{\Pi}_e$ az elektromos, $\mathbf{\Pi}_m$ a mágneses Hertz-vektor.

Feltesszük, hogy nem mágneses anyagot mérünk, azaz $\mathbf{M} = 0 \rightarrow \mathbf{\Pi}_m = 0$. Ekkor az $\mathbf{A}$ -ra felírt inhomogén hullámegyenlet:

$$\Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{A}} = \mu_0 \dot{\mathbf{P}}$$

Helyettesítsük be $\mathbf{A} = \mu_0 \dot{\mathbf{\Pi}}_e$ -t:

$$\mu_0 \Delta \dot{\mathbf{\Pi}}_e - \frac{\mu_0}{c^2} \ddot{\mathbf{\Pi}}_e = -\mu_0 \dot{\mathbf{P}}$$

amiből μ_0 -al egyszerűsítve és idő szerint egyszer integrálva kapjuk a **Hertz-féle egyenlet**:

$$\Delta \mathbf{\Pi}_e - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{\Pi}}_e = -\mathbf{P}(\mathbf{E})$$

Ugyanezt az egyenletet kapjuk, ha a ϕ -re vonatkozó hullámegyenletbe helyettesítünk be! A kettőből csináltunk egy egyenletet.

Az elektromos tér alakját is átírhatjuk a vektor- és skalárpotenciálok behelyettesítésével:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{\Pi}_e) - \mu_0 \ddot{\mathbf{\Pi}}_e$$

Kellene összefüggés $\mathbf{P}$ és $\mathbf{E}$ között az **atomi szinten**, a makroszkopikus $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$ kifejezésből a szuszceptibilitást mikroszkópikus modellből kell kifejezni.

Foton-elektron kölcsönhatás

Az elektron mozgásegyenlete

Lorentz-oszcillátor modellje:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\omega_0^2 m\mathbf{r} - \lambda\dot{\mathbf{r}} - e\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$$

Az egyenlet analóg a rugó problémájára, a bal oldali tagok:

- $-\omega_0^2 m\mathbf{r}$: az elektron atommagon belüli kötéséből ered, a visszatérítő rugóerő analógja. ω_0 saját (rezonancia) körfrekvencia
- $-\lambda\dot{\mathbf{r}}$: csillapító erő, λ a csillapítási együttható
- $-eE_0 e^{i\omega t}$ a beeső röntgensugárzás elektromos terének hatása az elektronra. $-e$ az elektron töltése, $\omega = (2\pi c)/\lambda$ a röntgensugárzás körfrekvenciája, E_0 a térerősség amplitúdója

Keressük a megoldást $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{i\omega t}$ alakban. A megfelelő deriváltakat behelyettesítve és $e^{i\omega t}$ -vel egyszerűsítve:

$$-\omega^2 m\mathbf{r}_0 = -\omega_0^2 m\mathbf{r}_0 - i\lambda\omega\mathbf{r}_0 - e\mathbf{E}_0$$

Átrendezve

$$\mathbf{r}_0 = -\frac{e\mathbf{E}_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\lambda\omega}$$

Visszaszorozva mindkét oldalt $e^{i\omega t}$ -vel:

$$\mathbf{r} = -\frac{e\mathbf{E}_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\lambda\omega} e^{i\omega t}$$

Az elektron a külső tér hatására kimozdul a pályáról, visszatérítő erő arányos a kitéréssel. A csillapítás az elektronok közötti kölcsönhatásból származik, az elektron kimozdulása gerjeszti a többit is, amivel energiát veszít.

Dipólmomentum és polarizáció

Ha az elektron töltését megszorozzuk a kitéréssel, összefüggést kapunk a $\mathbf{p}$ dipólmomentum és az $\mathbf{E}_0$ térerősség közt:

$$\mathbf{p} = -e\mathbf{r} = \frac{e^2\mathbf{E}_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\lambda\omega} e^{i\omega t}$$

A $\mathbf{P}$ polarizáció az egységnyi térfogatban lévő dipólmomentum-sűrűség. Ha $\rho(\mathbf{r})$ az egységnyi térfogatban lévő elektronsűrűség, akkor egy dV térfogatelemben lévő összes dipólmomentum $\mathbf{P}dV = \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} \cdot dV$, azaz

$$\mathbf{P} = \frac{\rho(\mathbf{r})e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\lambda\omega} \mathbf{E}$$

ahol $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$.

Röntgenre $\omega_0 \ll \omega$, valamint λ kicsi, ezért a nevezőből elhagyhatóak, ezért

$$\mathbf{P} = -\frac{e^2}{m \cdot \omega^2} \rho(\mathbf{r}) \mathbf{E} = \beta(\omega) \rho(\mathbf{r}) \mathbf{E}$$

Ebből a $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$ képlet alapján kifejezhető a szuszceptibilitás:

$$\chi = \frac{\beta(\omega) \rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0}$$

Ami fontos, hogy a számlálóban megjelenik az egységi térfogatban lévő elektronsűrűség: $\rho(\mathbf{r})$. Ez azért kulcsfontosságú, mert be akarunk látni atomi szinten a rendszerbe, ehhez ismernünk kell a helytől függő szuszceptibilitást, amit az elektronsűrűség határoz meg. A röntgendiffrakció ezt képes mérni.

Helmholtz-egyenletek

A Hertz-egyenletbe hozzuk be a szuszceptibilitást:

$$\Delta \mathbf{\Pi}_e - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{\Pi}}_e = -\mathbf{P} = -\epsilon_0 \chi \mathbf{E}$$

majd helyettesítsük be a fenti kifejezést, valamint $\mathbf{E}$ korábban kapott alakját, amiből megkapjuk a **szórás egyenletét**:

$$\Delta \mathbf{\Pi}_e - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{\Pi}}_e = -\beta(\omega) \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{\epsilon_0} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{\Pi}_e) - \mu_0 \ddot{\mathbf{\Pi}}_e \right]$$

A jobb oldal, vagyis a forrástag $\rho(\mathbf{r})$ -el arányos, vagyis ott keletkezik szórt hullám, ahol elektron van.

Mivel tudjuk, hogy a gerjesztés periodikus, ezért a megoldást periodikus alakban keressük:

$$\mathbf{\Pi}(t) = \mathbf{\Pi}_\alpha e^{i\omega t} \rightarrow \ddot{\mathbf{\Pi}}_e = -\omega^2 \mathbf{\Pi}$$

Behelyettesítve:

$$\Delta \mathbf{\Pi}_e + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{\Pi}_e = -\beta(\omega) \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{\epsilon_0} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{\Pi}_e) + \mu_0 \omega^2 \mathbf{\Pi}_e \right]$$

ahol $\frac{\omega}{c}$ a k hullámszámmal egyezik meg:

$$\Delta \mathbf{\Pi}_e + k^2 \mathbf{\Pi}_e = -\beta(\omega) \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{\epsilon_0} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{\Pi}_e) + \mu_0 \omega^2 \mathbf{\Pi}_e \right]$$

Ennek az egyenletnek a megoldása reménytelennek látszik. Mit lehet vele csinálni? A fizika a közelítések tudománya, alkalmazzunk perturbációszámítást! Tegyük fel, hogy, ρ kicsi, és fejtsük ki egy ρ szerinti hatványsor formájában:

$$\Pi_e = \Pi_0 + \Pi_1 + \dots$$

ahol Π_0 nem függ ρ -tól, Π_1 ρ nagyságrendű, és így tovább.

Az egyenletbe írjuk be Π_0 -t, a bal oldal ρ -ban nulladrendű, a jobb oldal viszont az együtttható miatt elsőrendű, így ebben a közelítésben elhagyható:

$$\Delta \Pi_0 + k^2 \Pi_0 = 0 \rightarrow \Pi_0 = \mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Ezt hívják homogén Helmholtz-egyenletnek, ahol $\mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ a beeső monokromatikus síkhullám, azaz a röntgensugárzás. Elviekben lehetne gömbhullám is, de minket a síkhullám érdekel, hiszen ez felel meg a beeső röntgennyalábnak.

Írjuk fel az egyenletet első rendben is! Ekkor vennünk kell a nullad-és elsőrendű tagokat is, de az egyenlet bal oldalán azok nullát adnak, mint láttuk a homogén egyenletben. Jobb oldalon pedig az elsőrendű tagok tűnnek el a ρ szorzó miatt, csak a nulladrendűek maradnak meg:

$$\Delta \Pi_1 + k^2 \Pi_1 = -\beta(\omega)\rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{\epsilon_0} \nabla(\nabla \cdot \Pi_0) + \mu_0 \omega^2 \Pi_0 \right]$$

Ezt az egyenletet inhomogén Helmholtz-egyenletnek nevezzük. Amit így kapunk, azt kinematikus szóráselméletnek. Továbbhaladva magasabb rendek felé a dinamikus szóráselmélethez jutnánk. A kísérleti szituációtól függ, hogy elég-e az első rendig elmenni. Hétköznapi esetekben elég, de vannak olyan jelenségek, melyek csak a dinamikus szóráselmélettel magyarázhatóak meg, például a visszaszórt elektron diffrakció.

A Π_0 egy ismert hullám, így a jobb oldal az egy jól meghatározott függvény, ezért a jobb oldalon a minket nem érdeklő tagok kiszervezhetőek $\mathbf{Z}(\mathbf{k})$ -ba:

$$\Delta \Pi_1 + k^2 \Pi_1 = -\rho(\mathbf{r}) \mathbf{Z}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

A jobb oldal egy **forrástag**, amely ott nem nulla, ahol elektronok vannak.

Inhomogén egyenlet megoldásához keressük a G Green-függvényt, mely a pontszerű Dirac-delta forrásra adott választ írja le:

$$\Delta G + k^2 G = \delta(\mathbf{r})$$

Feltesszük, hogy a megoldás gömbszimmetrikus, ami nem ilyen, azt eldobjuk. A Helmholtz-egyenlet gömbszimmetrikus alakja:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial^2 r^2} (rG) + k^2 G = \delta(\mathbf{r})$$

A levezetéstől eltekintünk, a megoldása a kifelé haladó gömbhullám lesz:

$$G = \frac{e^{i|\mathbf{k}||\mathbf{r}|}}{4\pi|\mathbf{r}|}$$

Π -t nevezzük el ψ -nek, $Z(\mathbf{k})$ -t pedig ψ_0 -nak, ami a beeső hullám amplitúdója lesz, mert egyszerűbb, és ismerős a kvantummechanikai hullámfüggvényből:

$$\Delta\psi + k^2\psi = -\rho(\mathbf{r})\psi_0(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Ennek az egyenletnek a ψ -re való megoldása a Green-függvény és a forrástag konvolúciója, azaz minden pontban a beeső hullám által gerjesztett gömbhullámokat integráljuk össze az elektronsűrűséggel súlyozva:

$$\psi(\mathbf{r}) = - \int \rho(\mathbf{r}')e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'}\psi_0 \frac{e^{i|\mathbf{k}||\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dV'$$

A kapott egyenlet a Huygens-Fresnel elv: minden pont, ahol forrás van, másodlagos gömbhullámot bocsát ki, a szórt tér ezek szuperpozíciója. $\mathbf{r}$ a megfigyelési pont, $\mathbf{r}'$ az anyagban lévő források helye.

Fraunhofer elrendezés esetén $\mathbf{r}$ jóval messzebb van, mint $\mathbf{r}'$, mert messze tesszük az ernyőt a mintától, ezért $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ sorba fejthető:

$$r \gg r' \rightarrow |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx |\mathbf{r}| - \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} \cdot \mathbf{r}' = |\mathbf{r}| - \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}'$$

ahol $\mathbf{n}$ az $\mathbf{r}$ irányú, azaz a detektálás irányába mutató egységvektor.

Vezessük be a kimenő és bejövő hullámszám-vektorokat: $\mathbf{k}_o = \mathbf{n}|\mathbf{k}_i|$. Legyen a kettő különbsége $\kappa = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_o$:

$$\psi(\mathbf{r}) = - \int \rho(\mathbf{r}')e^{i\kappa\mathbf{r}'} dV' \psi_0 \frac{e^{i|\mathbf{k}||\mathbf{r}|}}{4\pi\mathbf{r}}$$

Nem kell bonyolult dolgot kiszámítani, van egy gömbhullám, a beeső amplitúdó, és a maradék tagok, ezek lesznek a **szórási amplitúdó**:

$$A(\kappa) = - \int \rho(\mathbf{r})e^{i\kappa\mathbf{r}} dV$$

amely egy komplex szám, az elektronsűrűség Fourier-transzformáltja.

Mivel a kimenő és a bemenő hullámszám nagysága megegyezik, ezért rugalmas szóráselméletnek is nevezik a kinematikai szóráselméletet.

Van a levezetésben két közelítés, az első a perturbáció számítás, a második a Fraunhofer-elrendezés. Használhatnánk Fresnel-közelítést is, ami a másodrendű tagot is megtartja, ez

közelebbi megfigyelő esetén is érvényes.

Szórási amplitúdóból meg lehetne határozni az elektronsűrűséget amihez a térerősség hely- és időfüggését kellene ismerni, de ezt nem lehet megmérni. Egységnyi felületen áthaladó energiát van esélyünk megmérni. Az energiaáram-sűrűséget a **Poynting vektor** adja meg:

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$$

Elektromágneses hullámban $\mathbf{E}$ és $\mathbf{H}$ arányosak egymással, az intenzitás, a Poynting-vektor abszolút értéke a térerősség négyzetével lesz arányos:

$$I = |\mathbf{S}| \sim |\mathbf{E}|^2 \sim A(\kappa)A^*(\kappa)$$

Ezt tudjuk megmérni:

$$I(\mathbf{r}) \sim |A(\kappa)|^2$$

A fázis ilyenkor elveszik, nem tudjuk vissza Fourier-transzformálni: **fázisprobléma**. Analóg arra, mint 2D fényképből távolságot mérni.

Becslünk egy elektronsűrűséget, kiszámoljuk a Fourier-transzformáltját, és megnézzük, hogy azt látjuk-e, amit számoltunk. Ha nem azt látjuk, akkor módosítjuk ρ -t. Reverse Monte Carlo módszer.

Alternatívaként nem csak röntgen, hanem egyszerre többféle képet lehet analizálni: elektron, neutron.

Elektron esetén a számolás formálisan azonos, csak a szórási amplitúdó képletében az elektronsűrűség helyett a potenciált kell beírni, az elektron azon szóródik.

A neutron semleges részecske, de van mágneses momentuma (spin), ezért mágneses anyagba belőve hasonló történik, itt ρ helyére a mágneses momentumsűrűséget kell beírni. Nemmágneses anyagban az erős kölcsönhatás közvetítésével az atommagon szóródik. Kis rendszámú anyagokra ezért érzékenyebb.

3. Periodikus szerkezetek diffrakciója

A szórási amplitúdó felbontása

$$A(\kappa) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\kappa\mathbf{r}} dV$$

A tér nagy része üres, csak onnét kapunk szórást, ahol van elektron. Ezért $\mathbf{r}$ felbontható három részre:

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j + \mathbf{r}'$$

ahol $\mathbf{R}_n$ a Bravais rácspont helyvektora, $\mathbf{r}_j$ a rácsponthoz képest a j -edik, bázison belüli atom koordinátája, $\mathbf{r}'$ pedig az atomon belül az elektron koordinátája.

Ekkor az elektronsűrűség:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_n} \sum_{j=1}^p \rho_j(\mathbf{r}')$$

azaz minden rácspontra, és azon belül minden bázisatomra összegezni kell az elektronsűrűség-eloszlást. Ezt írjuk vissza a szórási amplitúdóba, és az exponenciálisban is bontsuk fel $\mathbf{r}$ -t:

$$A(\kappa) = \int \sum_{\mathbf{R}_n} \sum_{j=1}^p \rho_j(\mathbf{r}') e^{i\kappa(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j)} dV'$$

Ekkor egyféle atom esetén szét lehet szedni a szummákat, és az $\mathbf{r}'$ -től nem függő tagokat ki lehet hozni az integrálból:

$$A(\kappa) = \left[\int \rho(\mathbf{r}') e^{i\kappa\mathbf{r}'} dV' \right] \left[\sum_{j=1}^p e^{i\kappa\mathbf{r}_j} \right] \left[\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\kappa\mathbf{R}_n} \right]$$

A szórási amplitúdót három tag szorzatára lehet alakítani. Az első az atom elektronfelhőjét leíró **atomszórási tényező**:

$$f(\kappa) = \int \rho(\mathbf{r}') e^{i\kappa\mathbf{r}'} dV'$$

Ez a tag a rendszámtól függ, minél több elektron van, annál jelentősebb a szórás, a nehéz elemek szórnak legjobban.

A második az elemi cellán belüli relatív koordinátákat tartalmazó **struktúra faktor**:

$$f_s(\kappa) = \sum_{j=1}^p e^{i\kappa \mathbf{r}_j}$$

Az eredmény nem függ az elemi rácsvektorok választásától. Viszont a választástól függ, hogy hány atom lesz egy cellában, ami megváltoztatja a struktúrafaktort. Ekkor a harmadik tag változik, hogy ugyanaz jöjjön ki.

Bizonyos (hkl) indexekre a struktúrafaktor nulla lehet, ha a bázisatomok elrendeződése olyan, hogy a struktúrafaktorban összegzett egységnyi hosszúságú, de eltérő fázisú vektorok épp kioltják egymást. Tehát nem minden reciprokrács-pont ad mérhető csúcspot. A hiányzó csúcsokból következtetni lehet a rács típusára és a bázis elrendezésére.

A struktúrafaktor akkor lesz nem nulla, ha

- BCC esetén (hkl) indexek összege páros
- FCC esetén (hkl) indexek mind párosak vagy mind páratlanok

A harmadik tagot **rácsfaktornak** nevezzük, viszont ezt még masszírozni kell.

Fejtsük ki κ -t a reciprokrács vektorokkal:

$$\kappa = q_1 \mathbf{b}_1 + q_2 \mathbf{b}_2 + q_3 \mathbf{b}_3$$

Ezt kell összeszorozni $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ rácsvektorral:

$$\kappa \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi(q_1 n_1 + q_2 n_2 + q_3 n_3)$$

Ezzel a harmadik tagot szorzattá tudjuk alakítani:

$$\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\kappa \mathbf{R}_n} = \sum_{n_1} e^{2\pi i q_1 n_1} \sum_{n_2} e^{2\pi i q_2 n_2} \sum_{n_3} e^{2\pi i q_3 n_3}$$

Mindhárom tag ugyan olyan alakú, mégpedig egy mértani sor. A kvóciens $q = e^{2\pi i q}$, a sorozat első tagja pedig $a_1 = e^{2\pi i q_0} = 1$. Az összeg a mértani sor összegképlete alapján:

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{2\pi i q n} = \sum_{n=0}^{N-1} (e^{2\pi i q})^n = \frac{e^{2\pi i q N} - 1}{e^{2\pi i q} - 1}$$

Emeljük ki a számlálóból és a nevezőből is az exponenciális négyzetgyökét:

$$\frac{e^{2\pi i q N} - 1}{e^{2\pi i q} - 1} = \frac{e^{\pi i q N} (e^{\pi i q N} - e^{-\pi i q N})}{e^{\pi i q} (e^{\pi i q} - e^{-\pi i q})}$$

Ekkor alkalmazhatjuk az Euler-formulából levezethető $e^{i\theta} - e^{-i\theta} = 2i \sin \theta$ összefüggést:

$$\frac{e^{\pi i q N} (e^{\pi i q N} - e^{-\pi i q N})}{e^{\pi i q} (e^{\pi i q} - e^{-\pi i q})} = \frac{e^{\pi i q N}}{e^{\pi i q}} \cdot \frac{2i \sin(\pi q N)}{2i \sin(\pi q)}$$

A $2i$ kiesik, az első tört egy fázisfaktor, ami az intenzitásból kiesik, hiszen az a szórási amplitúdó abszolút érték négyzete. Ami marad:

$$f(q) = \frac{\sin(\pi q N)}{\sin(\pi q)}$$

Ha $q = \frac{l}{N}$, ahol $l \in \mathbb{Z}$, akkor a számláló 0, az eredmény is nulla. Ha $q \in \mathbb{Z}$, akkor a nevező is 0. Ekkor L'Hôpital-szabállyal számolhatjuk ki a határértéket:

$$f(q) = \lim_{q \rightarrow m} \frac{\sin(\pi q N)}{\sin(\pi q)} = \frac{N \pi \cos(\pi m N)}{\pi \cos(\pi m)} = N$$

ahol $m \in \mathbb{Z}$.

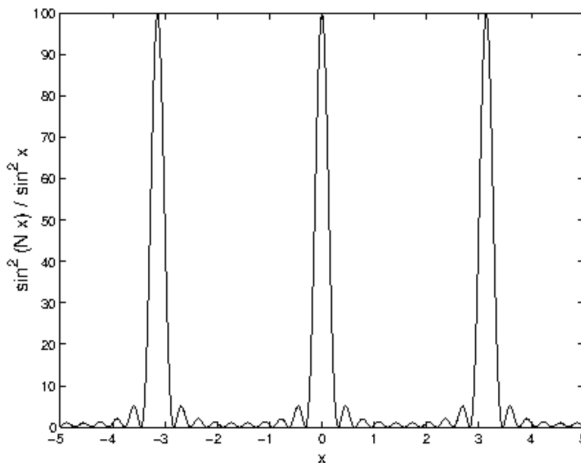
A rácsfaktor felírható három ilyen tag szorzataként:

$$\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\kappa \mathbf{R}_n} = f(q_1) f(q_2) f(q_3)$$

Ez a tag csak akkor nem lesz nulla, ha minden $q_i \in \mathbb{Z}$. Azaz mérhető intenzitást csak ott kapunk, ahol κ az elemi reciprokrács vektorok egész számú lineáris kombinációja, azaz a **bejövő és kimenő hullámszámok különbsége egy reciprokrács vektor**:

$$\kappa = q_1 \mathbf{b}_1 + q_2 \mathbf{b}_2 + q_3 \mathbf{b}_3 = \mathbf{G}_{hkl}$$

Ez a Laue-feltétel. Itt (hkl) már nem kell, hogy relatív prímek legyenek. Nem kapunk minden irányban szórt fényt, csak a reciprokrács vektorok által meghatározott irányokban.

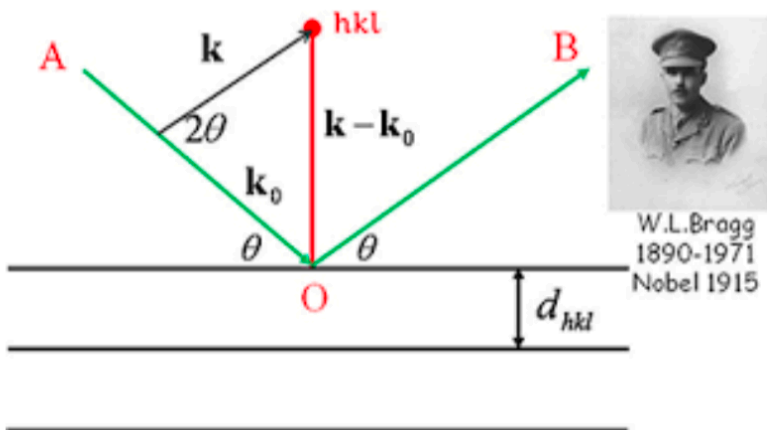


A $q \in \mathbb{Z}$ főmaximumok között a függvénynek kisebb mellékmaximumai is vannak, amelyek N növekedésével egyre elhanyagolhatóbbá válnak a főmaximumokhoz képest.

A szórási amplitúdóban mint már fentebb írtuk, az elemi rácsvektorok választása befolyásolja, hogy a struktúra faktor hány atomon megy végig. Ennek hatását kompenzálja rácsfaktor, ezért nem számít a választásunk. Az atomszórási tényező az elektronsűrűség Fourier-transzformáltja, ami egy szűk függvény, ezért a Fourier-transzformált széles lesz. Ez szorozza a rácsfaktor éles csúcsait egy lassan változó függvénnyel. Mivel az atomszórási tényező az atomtól függ, így az intenzitás-arányokból akár a rácsot alkotó atomfajták is azonosíthatóak.

DNS létezését röntgen diffrakcióval bizonyították be. Fehérjét is úgy vizsgálnak, hogy kikristályosítják. De nem bizonyított, hogy ekkor nem változik meg a szerkezetük.

Bragg-törvény



Vegyünk egy bejövő és egy kimenő hullámszám-vektort. Jelöljük az általuk bezárt szöget 2θ -val. Azt tudjuk, hogy a két vektor különbsége egy $\mathbf{G}_{hkl}$ reciprokrács-vektor. Mivel $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_o|$, felírhatjuk, hogy:

$$2|\mathbf{k}| \sin \theta = |\mathbf{G}_{hkl}|$$

Fejezzük ki a hullámszámot a hullámhossz segítségével:

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = |\mathbf{G}_{hkl}|$$

A $\mathbf{G}_{hkl}$ vektor egy reciprokrácsbeli irányt jelöl ki, az ezekre merőleges síkok távolságára korábban kaptuk:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|}$$

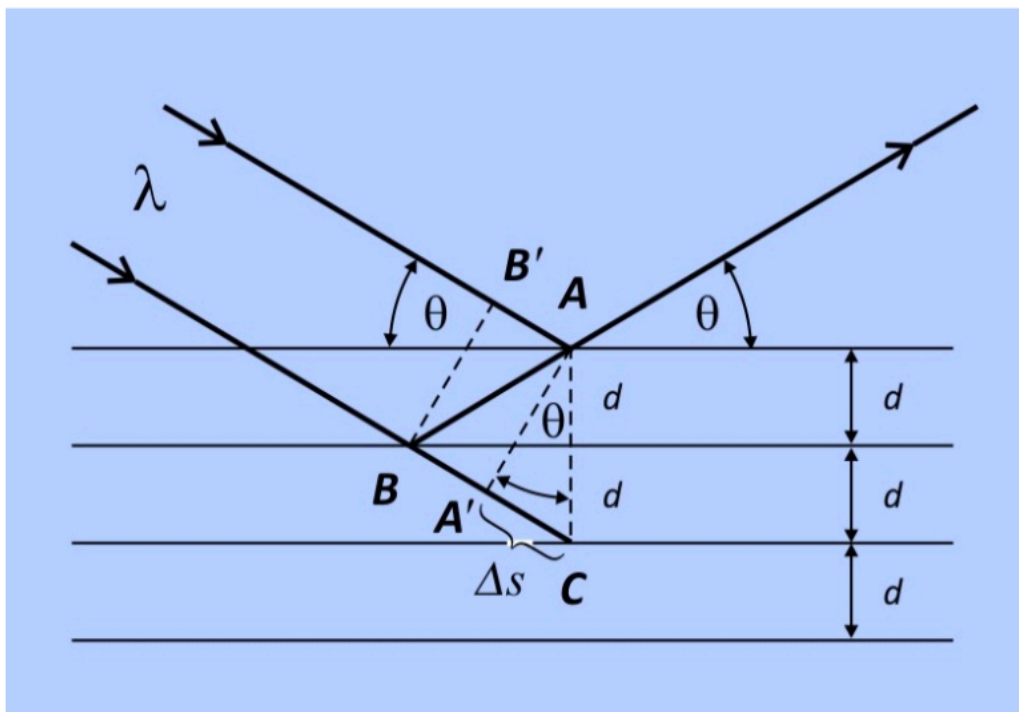
Ha a síkok távolságának (hkl) indexei Miller-indexek, akkor azok már egyszerűsítve vannak a legnagyobb közös osztóval, de $\mathbf{G}$ esetén ez nem feltétel. Ilyenkor

$$|\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{2\pi m}{d_{hkl}} \quad m \in \mathbb{Z}$$

Ha ezt visszaírjuk, akkor 2π -vel egyszerűsítés után megkapjuk a Bragg-törvényt vagy Bragg-feltételt:

$$\frac{2}{\lambda} \sin \theta = \frac{m}{d_{hkl}}$$

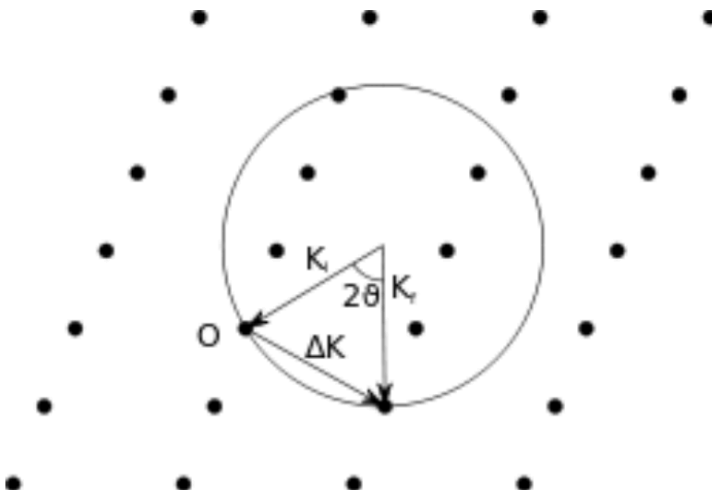
A törvény azt mondja, hogy a diffrakciót elképzelhetjük úgy, hogy vannak a párhuzamos kristálytani síkok, beérkezik egy nyaláb, ez a síkon visszaverődik, de beérkezik az alatta lévő síkokra is, és azokon is visszaverődik. Ha ezek interferenciájaként erősítés jön létre, akkor fogunk diffrakciós mintát kapni. θ -tól eltérő szögekben nincs reflexió. Előfordulhat, hogy nem kapunk semmit, ilyenkor forgatni kell a mintát, hogy megfelelő irányba álljanak a síkok. Ez csak egy szemléletes kép, nincs valódi tükörreflexió, hanem diffrakció van.



Ewald-gömb

A kinematikus szórás rugalmas szórás, a foton energiája nem változik meg, azaz a bejövő és kimenő hullámszám-vektorok hossza egyenlő.

Húzzuk be a bemenő hullámszám vektort úgy, hogy a vége egy reciprokrács ponton legyen. Ekkor a kezdőpontja körül húzzunk egy gömböt. A kimenő vektoroknak is rajta kell lennie a gömbön, mert hosszuk egyenlő.



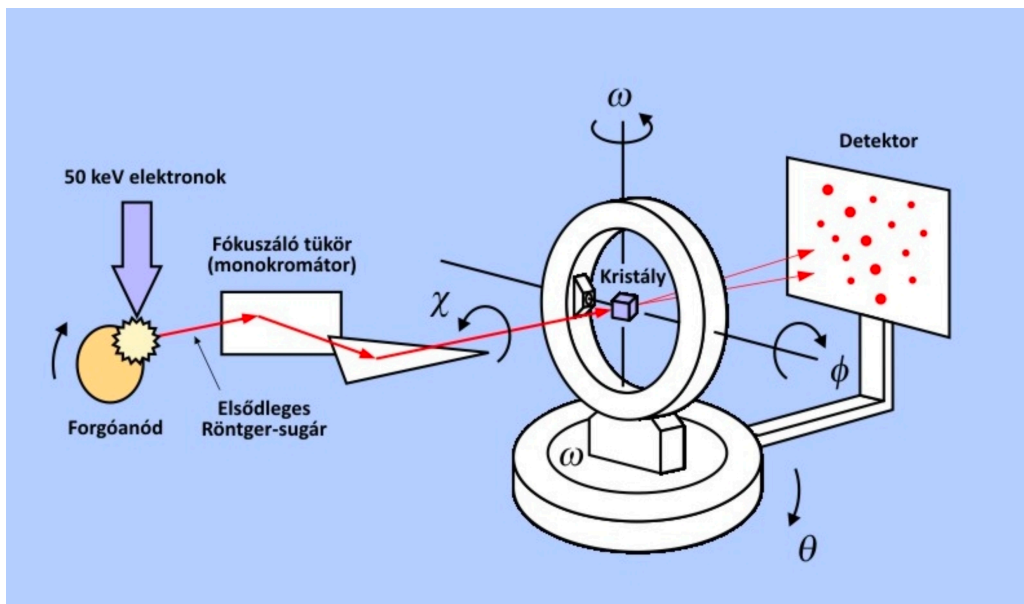
Mérhető intenzitást akkor kapunk, ha a gömbön egy másik rácspont is rajta van, mert a bemenő-kimenő hullámszám vektorok különbségének egy reciprokrács vektornak kell lennie. Ezt a gömböt nevezzük Ewald-gömbnek.

Ha veszünk egy kristályt, és tetszőleges irányból megvilágítjuk, akkor általában semmit sem kapunk, mert nem esik rácspont az Ewald-gömbre. Lehet változtatni a bejövő sugár irányát, de ez sokszor nehézkes, általában a mintát forgatjuk. Ez igen fáradtságos, általában 1-2 pöttyöt kapunk egyszerre. De kristályorientációt már ebből is meg lehet határozni.

Röntgenforrás

Hogyan generáljuk a röntgensugarakat? 10-100 kV-ra gyorsított elektronokat molibdén vagy réz darabba lövik, ami az anyagban lefékeződik. Az elektron ekkor fékezési sugárzást bocsát ki. Ennek nincsen karakterisztikus frekvenciája, folytonos spektrumot ad, ez adja a háttérét. Emellett az elektronok kiüthetnek más elektronokat a belső héjakról, amik helyére a külső héjról elektron lép. E két energiaszint között egy jól meghatározott energiakülönbség van, ezt nevezzük karakterisztikus röntgensugárzásnak, mely egy monokromatikus röntgensugarat ad.

Diffraktométer



A felgyorsított elektronokat az anódra lövünk, amit forgatni kell, mert az elektronok becsapódási pontja hamar felmelegedne és elolvadna. Itt keletkezik folytonos háttér a fékezési sugárzásból és karakterisztikus röntgensugárzás is.

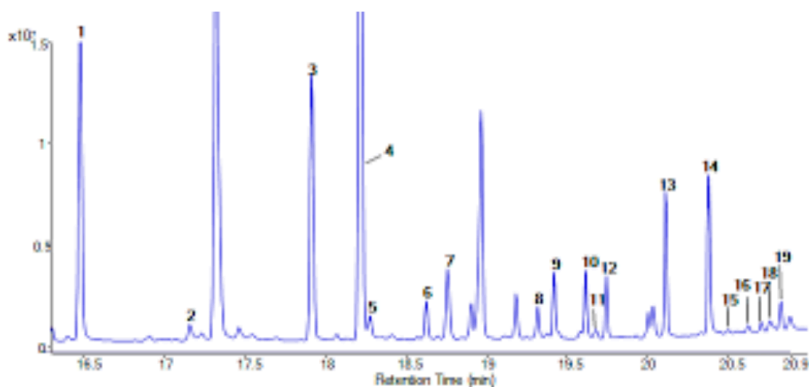
Legtöbbször monokromatikus sugárzásra van szükségünk, ezért az anódból kilépő sugárzást egy egykristály-monokromátorra irányítjuk, amely a Bragg-törvény alapján csak a kívánt hullámhosszú sugárzást engedi át. Használunk fókuszáló tükröket is a nyaláb irányítására.

Ezután ráengedjük a kristályra a nyalábot. Detektort beállítjuk a Bragg-törvényt kielégítő szögbe. De ettől még nem biztos, hogy kapunk diffrakciót. Ezért a mintát forgatni kell.

Pordiffrakció

Ötlet: világítsunk meg port! A kimenő-bemenő szöge adott a Bragg-törvényből. A sok apró kristályból valamelyik biztosan jól fog állni. Kétdimenziós ernyőn köröket fogunk látni, valamelyik G_{hkl} jó irányba fog állni, ezért köröket fogunk látni: Debye-Scherrer gyűrűket.

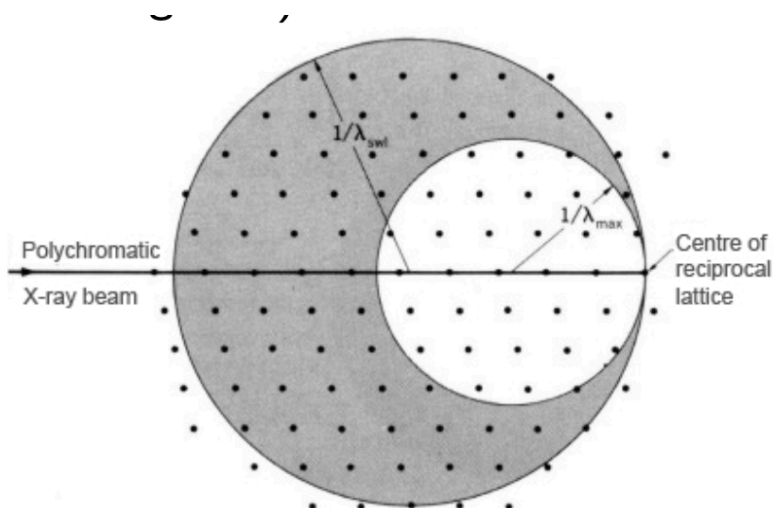
Ha az egyik irányból egy dimenziós felvételt készítenek, akkor θ változtatásával felvett intenzitásban csúcsokat láthatunk.



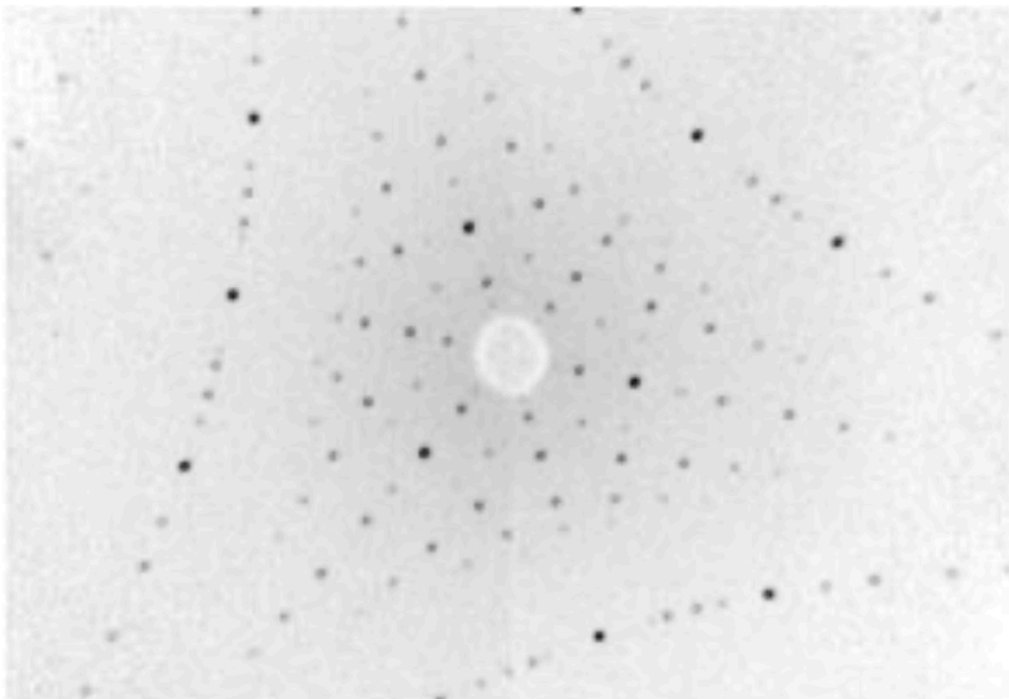
Ez azért jó, mert a vizsgált anyagok általában különböző anyagok keverékei, az egyes anyagokra jellemző csúcssorozatok alapján az összetevők azonosíthatók, arányuk pedig a csúcsok intenzitásarányából becsülhető.

Laue-felvétel

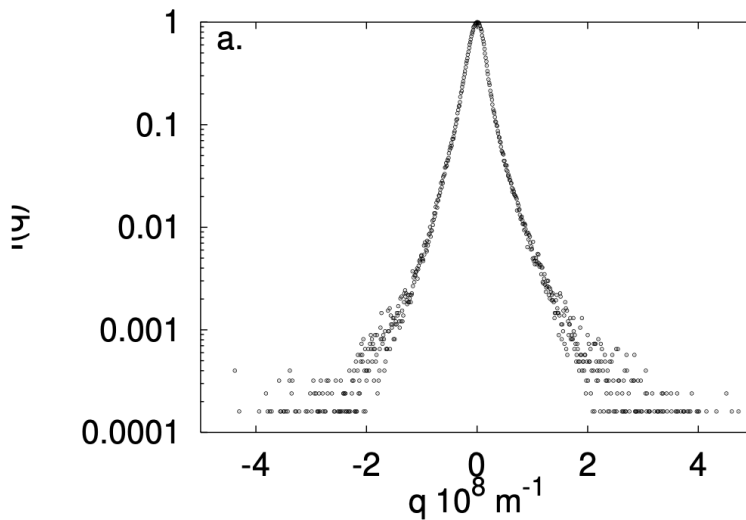
Korábban a monokromátorral a karakterisztikus sugárzást választottuk le. Laue a folytonos spektrumot használja. Itt egy minimum és egy maximum érték közt minden hullámhossz előfordul, és minden hullámhosszhoz tartozik egy Ewald-gömb, és a különböző sugarú gömbök valamelyike szinte biztosan átmegy egy reciprokrács-ponton, ezért mindig kapunk diffrakciós csúcsokat.



A Laue-felvételt főként a kristály orientációjának és szimmetriájának gyors meghatározására használják, mivel a pöttyök elrendezése közvetlenül tükrözi a kristály szimmetriáját.



Vonalprofil analízis



A csúcsok véges szélessége abból következik, hogy a kristályszemcsék véges méretűek. Ez visszavezethető a rácsfaktorra: véges N esetén nem véges szélességű csúcsai vannak, minél kisebb a szemcse, annál szélesebbek.

Szemcseméretet meg lehet határozni, 10 nanométer alatt a csúcsoknak lesz kimérhető szélessége. Ebből a szélességből ki lehet számolni a szemcseméretet. Ez a kristályhibáknál lesz fontos, a profil alakjából ki lehet találni a jelenlévő kristályhibák típusát és mennyiségét.

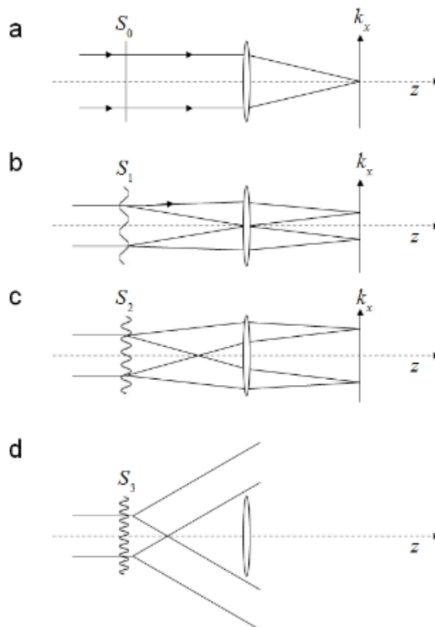
4. TEM, SEM, EBSD, AFM, STM

A CPU csíkszélesség 10 nanométeres nagyságrendben van – ez jóval az optikai mikroszkópia $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ -es határfelbontása alatt van, ezért a hasonló mérettartományú szerkezet vizsgálatához más módszerek szükségesek.

Optikai rácsot megvilágítunk egy nyalábbal, mögé lencse kerül, amely az ernyőre fókuszálja a képet. Ha csökkentjük a rács rácsállandóját, az elhajlási szög nő. Egy idő után az első elhajlási rend szöge meghaladja a lencse nyílásszögét, és nem vesz részt a képalkotásban. Azaz ha a minta mérete egy kritikus érték alá csökken, nem keletkezik elhajlási kép: az Abbe-elv kimondja, hogy a kép létrejöttéhez legalább az elsőrendű mellékmaximumnak be kell jutnia a lencsébe.

Látható fény esetén a határfelbontás:

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{d} \approx 1\mu\text{m}$$



Transzmissziós elektron mikroszkóp (TEM)

A probléma megoldása a rövidebb hullámhosszak használata. De Broglie anyaghullám, azaz elektronnak is van hullámhossza. Nagy energiájú elektronokkal a látható fény hullámhossza alá lehet menni, mivel azok de Broigle hullámhossza:

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

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

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

Ebből kapunk egy elektron diffrakciós mintát. De mi képet szeretnénk. A mikroszkóp egy leképező eszköz, a leképezés: egy sík egyik pontjához egyértelműen hozzárendelek egy másik síkbeli pontot. Látható fénynél ezt csinálják a lencsék (leképezési törvény).

Hogy képet kapjunk, az elektronokat is le kell képezni, fókuszálni. Homogén mágneses térben mozgó elektron körbefordulási ideje független az elektron sebességétől, csak **B**-től függ. Ez a mágneses erő mindig merőleges a sebességre, ezért az elektronok spirálpályán mozogva visszatérnek a tengelybe.

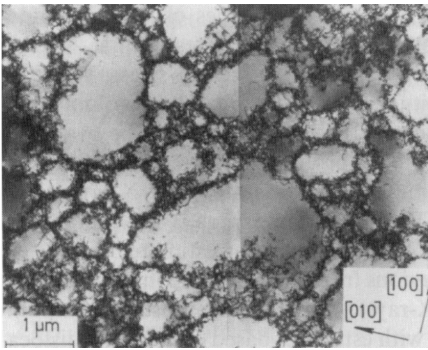
Azaz mágneses térben pontforrásból elindított szórt nyalábot a mágneses tér egy másik pontba fogja fókuszálni, a mágneses tér egy "elektron-lencse". Az elektronok becsapódnak a mintába, egy részük átmegy rajta, majd ezután két lencsével leképezzük.

Mivel az elektron átmegy a mintán, ezért kell egy elég vékony minta, kb 100 nm, mert nagyobb energiájú elektron átmegy vastagabb mintán, de túl nagy energiájú elektron már roncsolja. A kép előállítása sokkal egyszerűbb, mint a minta előállítása.

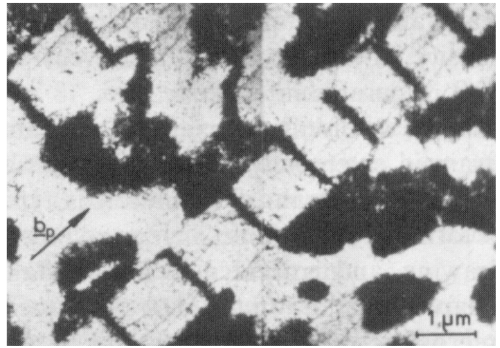
Emellett a leképezési hibák is korlátozzák a felbontást, a kezdeti elektronmikroszkópokra még nanométeres tartományban volt. Az újabbak kiküszöbölik a szférikus aberrációt, ezek a Cs-korrigált mikroszkópok. Ezeknél a felbontás már $\sim 0.05\text{nm}$, azaz az atomok közötti kötéstávolságok is láthatóak.

A minta roncsolódásának veszélye és a relativisztikus hatások miatt 200 kV gyorsítófeszültség fölé nem nagyon kell menni.

Mikroszerkezetek



Cella szerkezet

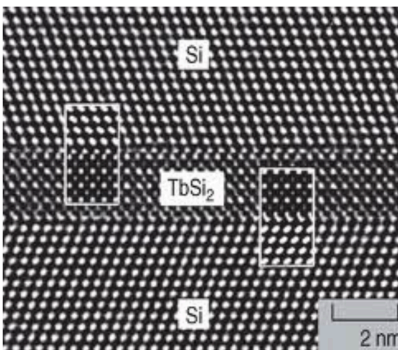


PSB szerkezet

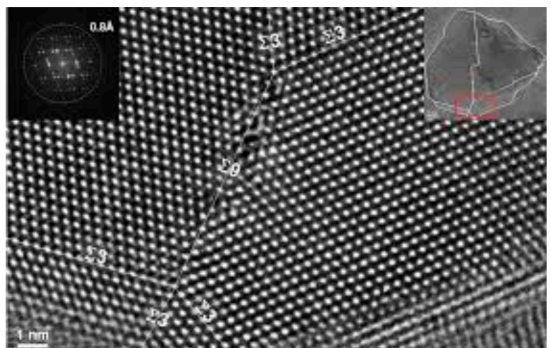
Cella szerkezet (cell structure): Képlékeny alakváltozás során a diszlokációk nem véletlenszerűen helyezkednek el, hanem falakba rendeződnek, amelyek alacsony diszlokációsűrűségű cellákat határolnak körbe. A cellák mérete tipikusan 1–10 μm .

PSB-szerkezet (Persistent Slip Band): más néven létraszerkezet. Ciklikus terhelés (fáradás) során alakul ki. A diszlokációk sűrű, párhuzamos falakba („létrák”) rendeződnek, köztük csatornákkal, amelyekben a diszlokációk szabadon mozognak. A PSB-ek a felületen extruziók/intruziók formájában jelennek meg, ahol a fáradási repedés általában megindul.

Atomi felbontás



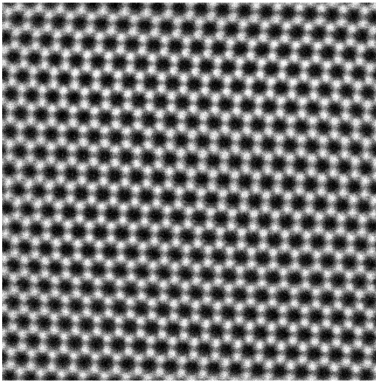
Multiréteg



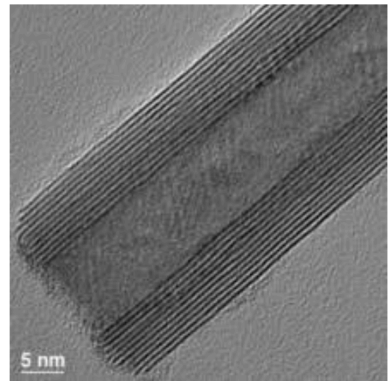
Szemcsehatár

Itt már az atomokat látjuk. A multiréteg felvételen két eltérő anyag eltérő rácsszerkezete figyelhető meg. A szemcsehatár a két, különböző orientációjú kristályszemcse határán a torzult rácsszerkezet.

Grafén



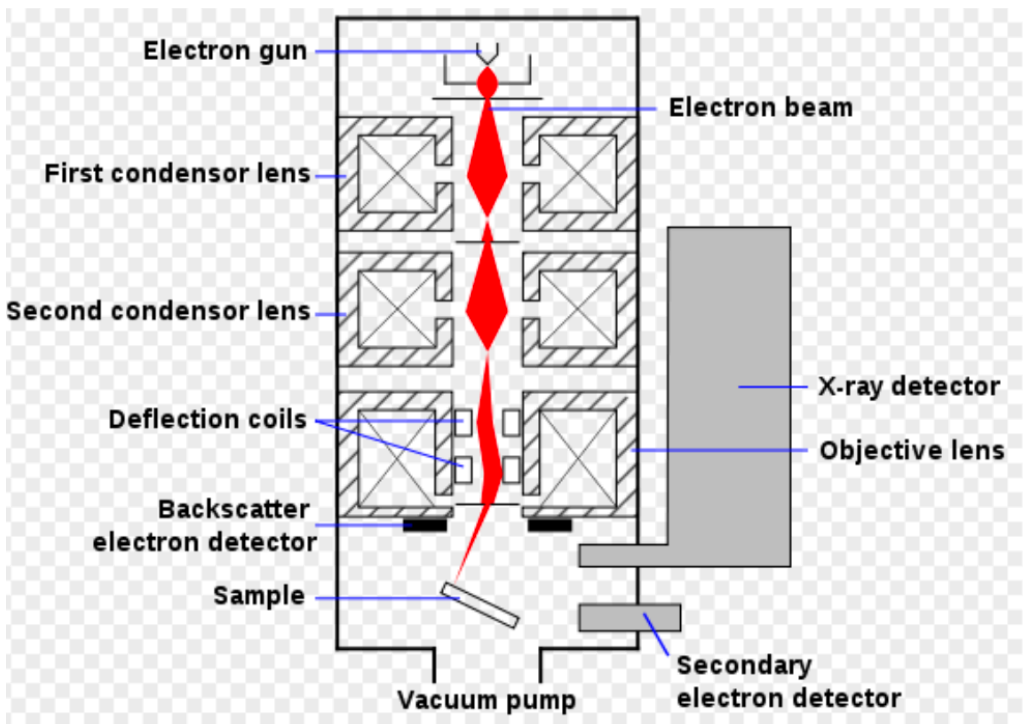
graphene



nanocső

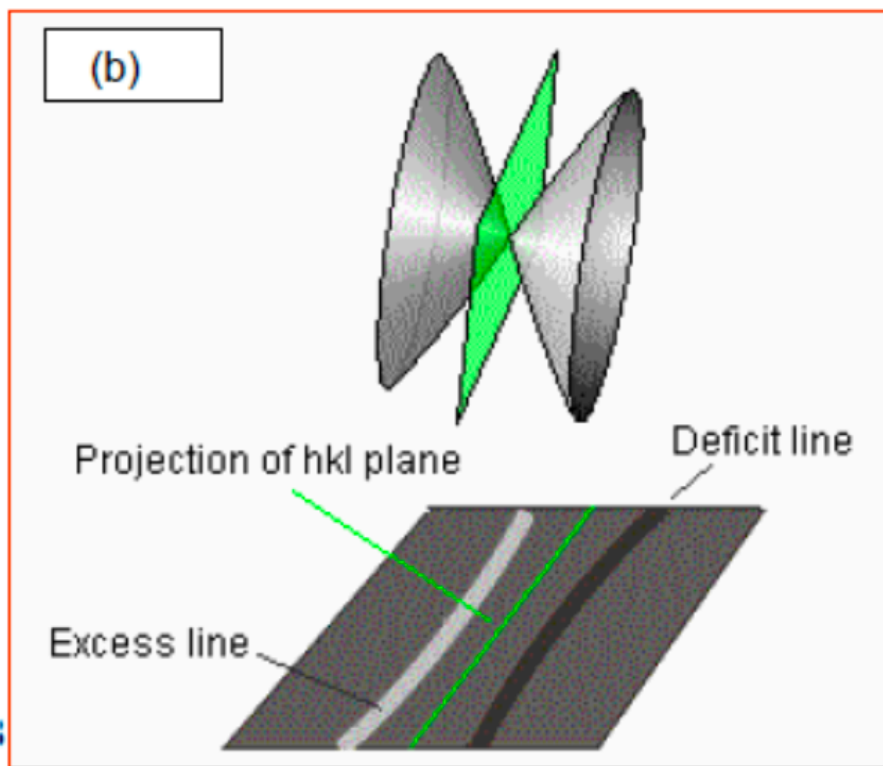
Grafén: egyrétegű szénszerkezet, amelyben a szénatomok síkbeli hatszöges rácsot alkotnak. Rendkívül nagy mechanikai szilárdsága miatt belőle készíthető az egyik legerősebb ismert anyag, a szén nanocső. Alkalmazás: szabályozott hatóanyag-leadás (controlled release) – a nanocsőbe zárt gyógyszer lassan, egyenletesen szabadul fel.

Pásztázó Elektron Mikroszkóp (SEM - Scanning)

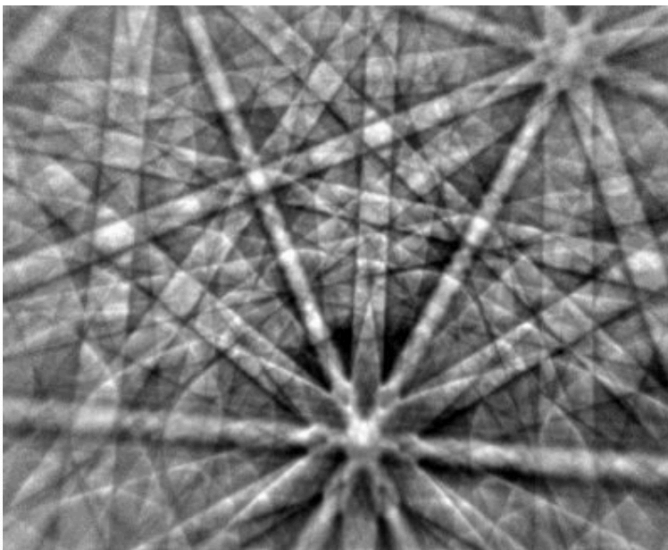


Elektronagyúból kijövő nyalábot két kondenzorlencsén átengedve nanométeres területre fókuszálják a mintára. A becsapódó elektronok hatására szekunder elektronok (kis energiájú, felületi morfológiát adnak) és visszaszórt elektronok (atomszámtól függő kontrasztot adnak), valamint karakterisztikus röntgensugárzás (elemösszetétel meghatározása) keletkezik. A fókuszpontot pásztázva végigvezetik a mintán, és a detektált jelek intenzitásából ~1–20 nm felbontású felületi kép, illetve elemtérkép állítható elő a fellépő karakterisztikus röntgensugárzásból.

Visszaszórt elektron diffrakció (EBSD)

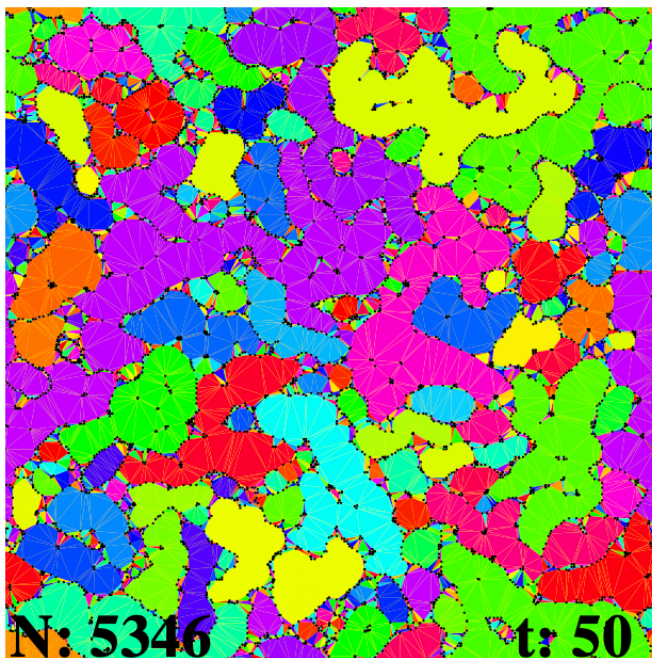


A mintát erősen bedöntik (~70°), hogy az elektronnyaláb sűrűn érjen a felületre, így minél több rácssíkból keletkezzen diffrakció. Az egy rácssíkról diffraktált elektronok Kossel-kúpot alkotnak; a kúpok a detektoron Kikuchi-sávpárként jelennek meg (egy világos + egy sötét sáv). A sávok mintázatából az adott pont kristályorientációja meghatározható.



EBSD kép

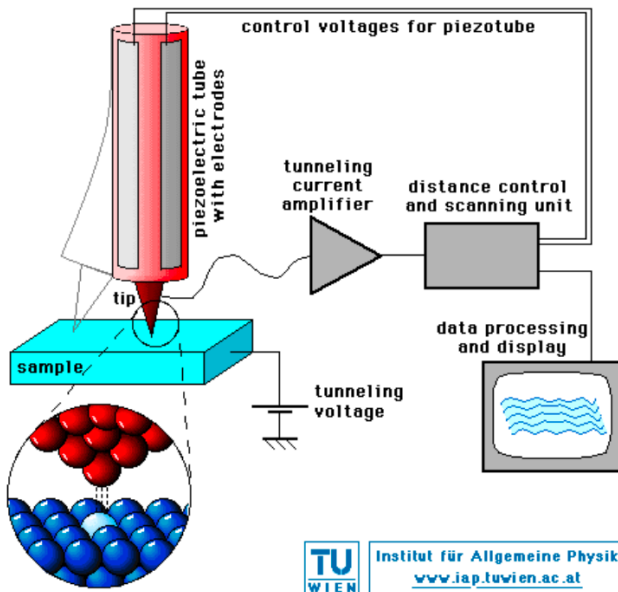
Pontról-pontra pásztázva a mintát, minden pontban keletkezik egy Kikuchi-kép, amelyből automatikusan orientációtérkép állítható elő. A keletkező adatmennyiség miatt a módszer csak az 1990-es évek végétől terjedt el. Az EBSD nagyrészt felváltja a Laue-módszert, amely szintén orientációmeghatározásra szolgál, de röntgennel és csak egyetlen pontra ad információt.



szemcsék

Pásztázó alagút mikroszkóp (STM)

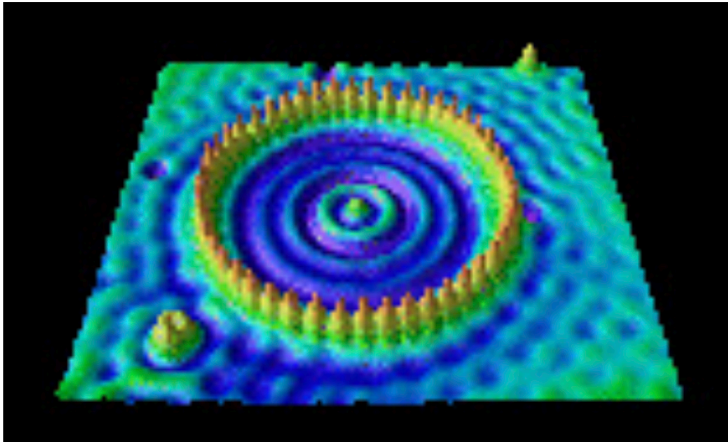
80-as évek második felében kezdett kialakulni, addig az adatfeldolgozási képességek gátat szabtak, a fizikai technika már korábban létezett.



Kék atomok a felület, piros atomok a tű, a hegy egy atomban végződik. Vigyük a felület közelébe, de ne érjen hozzá. A kettő közé feszültséget kapcsolunk. Ekkor klasszikusan az elektron nem tudna átmenni, de az alagúthatás miatt mégis átmegy a potenciálgáton.

Az alagútáram nagysága függ a távolságtól. Piezo-kristály: bizonyos kristályok feszültség hatására megváltoztatják az alakjukat, vagy fordítva, az alak megváltozásának hatására feszültség keletkezik. Ezt nagyon precízen lehet vezérelni, rácsállandónál kisebb pontossággal. A tű egy ilyen piezo-kristályra van felfüggesztve. Ezt addig mozgatjuk, amíg beáll egy meghatározott alagútáram (constant current mode). Egy másik kristállyal a felület mentén mozgatjuk. Az első kristályt úgy állítjuk, hogy az alagútáram állandó legyen. Ebből egy felületi térképet kapunk.

Constant current módban a tű-minta távolság az elektronsűrűség topográfiáját követi, nem pontosan a geometriai felületet. Tehát az STM nem atomokat, hanem az **elektronállapotok sűrűségét** (local density of states, LDOS) képezi le. Ez fontos különbség, pl. különböző atomok különböző elektronsűrűséget adnak, ezért eltérő magasságúnak látszanak még egyforma geometriai magasság esetén is.



Vas atomokat helyeztek el réz felületen kör alakban, és az elektronok állóhullámot alkotnak a körön belül. Ez az úgynevezett quantum corral. A körön belül nincsenek atomok, az ott a hullámfüggvény alakja. Nagyon látványos illusztrációja az elektronok hullámtermészetének.

Probléma az STM-mel, hogy áram csak vezetőn folyik, ezért csak vezetőekkel működik. Régen aranyat párologtattak a mintára, ha nem volt vezető a minta.

Levegőn vagy vízben a minta felületén vékony vírréteg képződik, amely ionokat tartalmaz, és ez elegendő töltéselvezetést biztosít ahhoz, hogy nem vezető minták is vizsgálhatók legyenek. Biológusok szeretik.

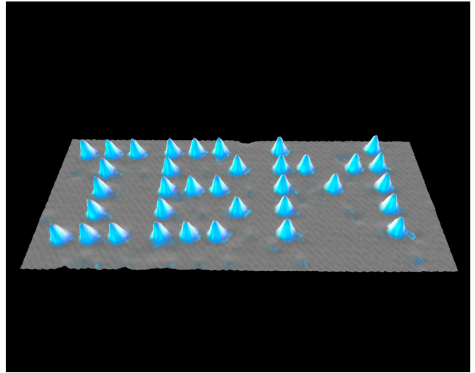
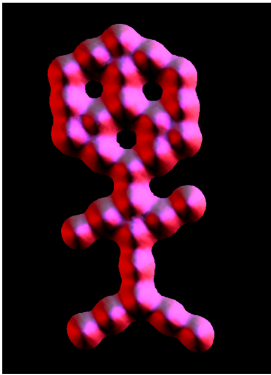
Az elektromos hálózat is az alagúteffektus miatt működik, mert pl a konnektornál a bedugott csatlakozón 1-2 atomi vastagságú oxidréteg van a fémeken, klasszikusan nem folyhatna áram.

Atomi erő mikroszkóp (AFM)

Minden úgy van, mint az STM-nél, csak a tú egy nagyon érzékeny, hajlítható lemezre (cantilever) van feltéve. Az atomok között mindig van van der Waals-kölcsönhatás. Ezt az erőt méri a konzol elhajlásával. A konzolra vetített lézer visszavert nyalábjának elhajlásából méri a konzol deformációját.

Felbontása rosszabb, mert az STM esetén az alagútáram exponenciálisan függ a távolságtól, azaz rendkívül érzékeny, míg az AFM van der Waals ereje lassabban változik.

Ha mágneses tűt használnak, akkor a felületi mágneses tulajdonságok is letapogathatóak: MFM – Magnetic Force Microscopy.



Szilícium felületen arany atomok, AFM felvétel. Az egyedi atomok tologathatóak a tűvel, és mintába rendezhetők. Claude szerint az IBM felirat az STM, xenon atomokból nickel felületen, 1989-ben.

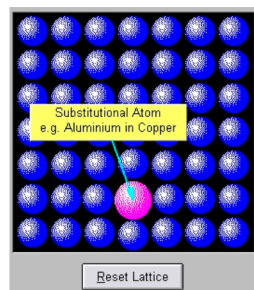
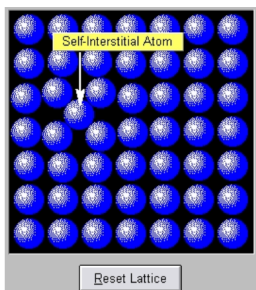
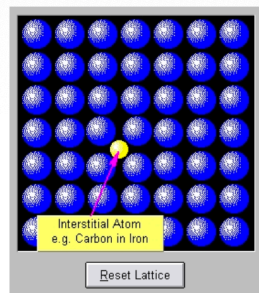
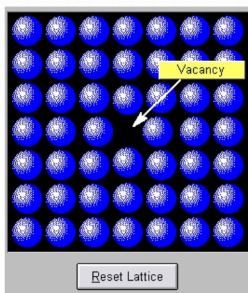
5. Ponthibák, egyensúlyi vakancia koncentráció

A kristályszerkezetben lehetnek hibák. Hajlítgatom a szemüveg szárát, egy darabig bírja, egyszer csak eltörik ugyan arra a behatásra. Ezt a **mikroszerkezet** (10 nm - 10 μ m skála) átalakulása okozza. Lehet milliméteres léptéket is nézni, de nem hagyható ki a mikroskála az atomi és a makroszkópikus méretek közt.

Ponthibák

Négy fő alfaját különböztetjük meg a ponthibáknak:

- Vakancia: a kristályszerkezetből hiányzik egy atom. A számukat nem tudjuk befolyásolni, spontán alakulnak ki, a hőmérséklet függvényében
- Self-Interstitial atom: a kristályt alkotó atom rácsközi helyre kerül
- Interstitial atom: a kristályban a kristályszerkezeten kívül egy nem a szerkezetet alkotó atom kerül be, jellemzően kisebb méretű atom
- Szubsztitúciós atom: az egyik atomot másik atommal helyettesítjük, jellemzően nagyobb méretű atom, mint a kristályt alkotó atomok, ez feszíti a kristályt



A "szennyező" atomok kívülről jönnek, de hogyan alakulnak ki a vakanciák és a rossz helyen lévő atomok? Adott hőmérsékleten egyensúlyi vakanciák száma adott.

Ha ismerjük az entrópiát a belső energia, térfogat és részecskeszám függvényében, akkor minden egyéb mennyiséget ki tudunk számítani, ez unikálisan meghatározza a rendszer tulajdonságait. Ez egyenértékű azzal, hogy egy konzervatív előtér esetén van egy skalárfüggvény, és annak deriváltjaiból előállítható a dinamika.

A termodinamikát azért hívják dinamikának, mert a gőzgép mozgásának leírására találták ki, és az mozgog. De mivel egyensúlyi helyzeteket vizsgál, jobb név lenne a termosztatika.

Vezessük be az F a Helmholtz szabadenergiát a belső energia Legendre transzformálásával:

$$F(T, V) = U - TS$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dF = dU - d(TS) = TdS - pdV - SdT - TdS = -SdT - pdV$$

Zárt rendszer, entrópiája nem csökkenhet a spontán időfejlődés során. Tekintsünk egy zárt rendszert, mely egy r részrendszerből és egy t termostátból áll:

$$dS_r + dS_t \geq 0$$

$$dU_r + dU_t = 0$$

Az entrópia változása a belső energia teljes differenciáljából kifejezve:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$$

Mivel $dV = 0$:

$$dS = \frac{dU}{T}$$

Mivel $dU_r = -dU_t$, ezért dS_t felírható:

$$dS_t = \frac{dU_t}{T} = -\frac{dU_r}{T}$$

Visszaírva az entrópiára vonatkozó egyenlőtlenségbe:

$$dS_r - \frac{dU_r}{T} \geq 0 \rightarrow dU_r - TdS_r \leq 0$$

Ha $dT = 0$

$$dF = dU - TdS - SdT \leq 0$$

A szabadenergia spontán folyamatban nem tud nőni.

A Helmholtz szabadenergiában a térfogat nyomásra cserélésével definiálható a **Gibbs-potenciál** vagy **szabadentalpia**:

$$G(T, p) = U - TS + pV$$

Ez a szabadenergiára analóg módon akkor nem tud nőni, ha $dT = 0$ és $dp = 0$.

Legyen n vakancia N atomban. Ekkor az állapotjelzők megváltozása:

$$\Delta U = \epsilon_0 n$$

ahol ϵ_0 a vakancia energiája. De a vakanciák energiája függ attól, hogy milyen körülötte a kristályszerkezet. Kölcsönhat a többi vakanciával. A fenti egy közelítés kevés vakanciára, amikor a köztük lévő kölcsönhatás elhanyagolható.

$$\Delta V = v_0 n$$

ahol v_0 a vakancia térfogata.

Az entrópia esetén is kihagyjuk a vakanciák kölcsönhatását (ha van másik vakancia, akkor a környezetének betöltési valószínűsége eltérő), ezért konfigurációs entrópiának nevezzük, melyet a mikrokanonikus sokaság segítségével írunk fel:

$$S^{config} = k_B \ln \binom{n+N}{n} = k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

Mely a Stirling-formula felhasználásával:

$$S^{config} = k_B [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]$$

Ebből a **vakanciák járuléka** a Gibbs potenciálhoz:

$$\Delta G = \epsilon_0 n - k_B T [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n] + p v_0 n$$

Egyensúlyi helyzetben a szabadentalpiának minimuma van:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$$

$$\epsilon_0 + p v_0 - k_B T [\ln(N+n) - \ln n] = 0$$

$$\ln(N+n) - \ln n = \frac{\epsilon_0 + p v_0}{k_B T}$$

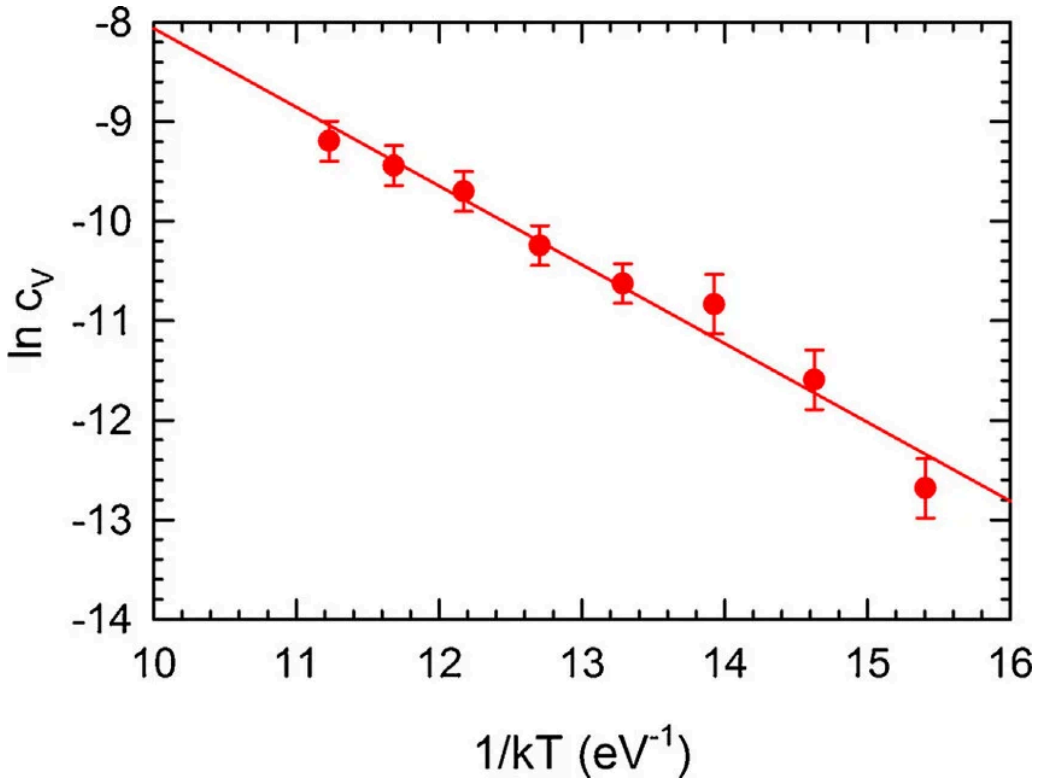
$$\ln n - \ln(N+n) = -\frac{\epsilon_0 + p v_0}{k_B T}$$

$$\frac{n}{N+n} = \exp \left(-\frac{\epsilon_0 + p v_0}{k_B T} \right)$$

Ha $N \gg n$ akkor kapjuk az egyensúlyi vakancia-koncentrációt:

$$n = N \exp\left(-\frac{\epsilon_0 + pv_0}{k_B T}\right)$$

Azaz a rendszerben mindig lesznek vakanciák.



Az Arrhenius ploton, $\ln n$ értékét ábrázoljuk az inverz hőmérséklet függvényében, ez egy egyenest fog adni. A vakanciák koncentrációjának hőmérsékletfüggése mérhető például a fajhő vagy a rácsávolság hőmérsékletfüggéséből.

A vakancia a rendszer válasza, a Gibbs-potenciál minimalizálása megköveteli a vakanciák jelenlétét, melyek spontán alakulnak ki.

6. Diszlokációk, szerepük a plasztikus deformációban

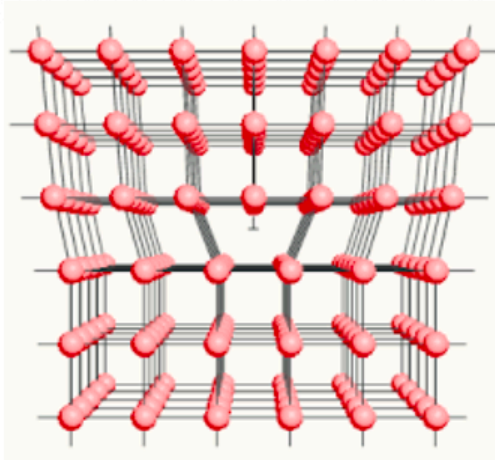
Diszlokáció

1934: Polányi, Orován, Taylor: hozzunk létre egy hibát. Vágjunk bele az anyagba, és toljunk be egy félsíkot az **atomsíkok közé**. A bevágástól messze minden atom nagyjából a helyén van, a bevágás közelében lesz csak jelentős deformáció a rácsban. Ezt a hibát **diszlokációnak** nevezzük.

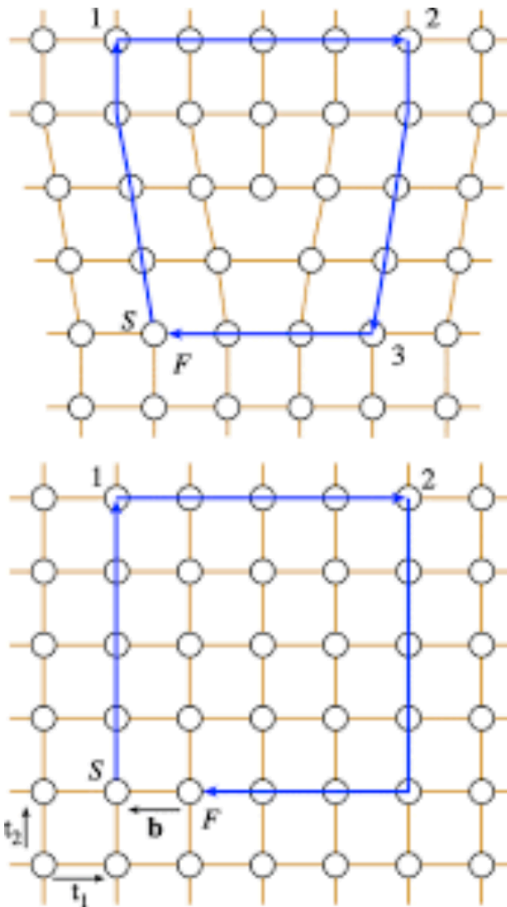
Ha most megnyírom, akkor a hiba odébb megy, a hiba könnyen mozog, mert csak néhány atomot kell átrendezni, hogy a hiba odébb lépjen, nem kell a teljes felső réteget mozgatni. A számolt erő most három nagyságrenddel a kísérleti érték alá esett $\sim 0.1\text{MPa}$.

De a diszlokációk kölcsönhatnak egymással, össze tudnak akadni, akadályozzák egymás mozgását (lásd MDD), ennek eredménye a kísérletben kapott nyírófeszültség.

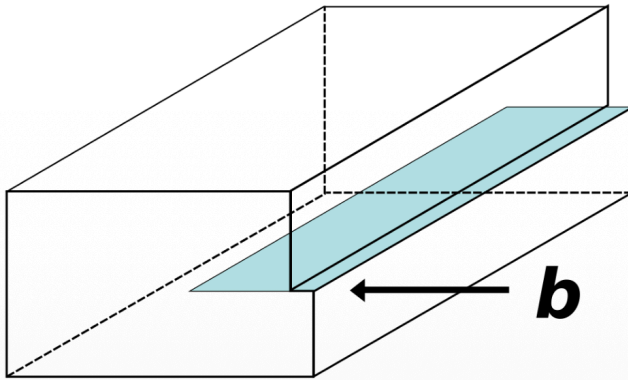
Polányi, Orován, Taylor (1934)



Ha körbejárunk az atomokon a deformált kristályban, majd ugyan ezt a bejárást megteesszük a deformálatlan kristályban, akkor a két bejárás közt lesz egy különbségvektor, amit Burgers-vektorunk hívunk. Lehet fordítva is definiálni, konvenciófüggő elvileg.



Vito Volterra (1905): olasz matematikus, halászat, halpopuláció oszcillál. Bevág egy anyagba, b vektorral eltolja, majd összeragasztja, ettől feszültség alakul ki az anyagban. Az elmozdulástérnek a vágási felületen van egy ugrása, nem folytonos. Ez a Volterra-konstrukció.

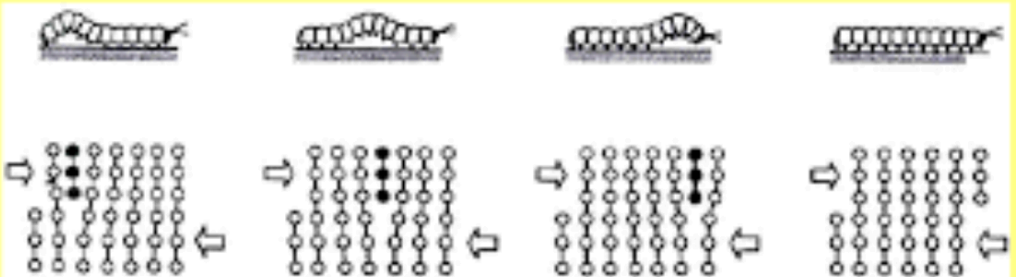


Örvény: integráljuk egy zárt görbe mentén a sebességet, ha van örvény, akkor ez a szám nem nulla. A Burgers vektor ezzel analóg. Az ő munkájuk nyomán került elő újra a Volterra-konstrukció.

IX. dia

Analógia a diszlokáció mozgására: hosszú szőnyeg meg giliszta. A hiba beépítésével létrehoztunk egy könnyen mozgó objektumot, amit majdnem nulla energiával lehet mozgatni.

Az elcsúszás nem egyszerre megy végbe
Ez csak akkor lehetséges, ha a kristály
tartalmaz egyméretű rácshibákat,
diszlokációkat.



A diszlokáció egy kristálytani síkon (csúszósíkon - a betoldott síkra merőlegesen) mozog csekély erővel (jobb-bal), ezt **csúszásnak** (slip/glide) nevezzük, és konzervatív mozgás, mert az atomok száma megmarad.

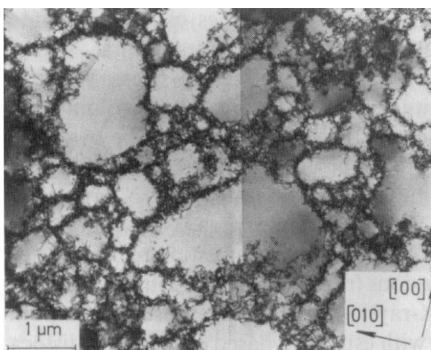
Erre merőleges irányban (fel-le) a diszlokáció mozgása azzal egyenértékű, hogy a betolt félsík mentén atomokat távolítunk el vagy hozunk be — ez **mászás** (climb), nem konzervatív mozgás. Ehhez diffúzió szükséges, ezért csak magas hőmérsékleten fordul elő.

A Volterra-konstrukcióban a bevágás élének irányát jelző **$\mathbf{l}$** diszlokációvonal a **$\mathbf{b}$** vektorral párhuzamos, az ilyet **csavardiszlokációnak** nevezzük.

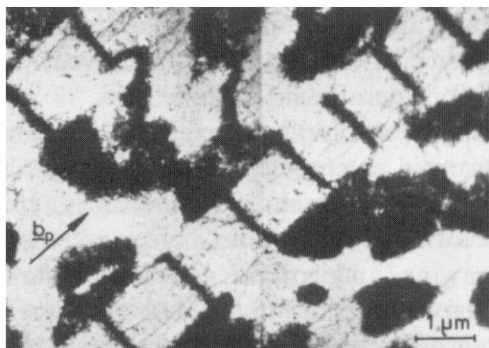
A betolt félsík esetén a bevágás élének irányával egybeeső diszlokációvonal (síkból kifelé-befelé) merőleges a Burgers-vektorra, az ilyet **éldiszlokációnak** nevezzük.

X. dia

Elektronmikroszkópos felvétel, diszlokáció-sűrűség: $\rho = 10^{14}/m^2$. Ahol fekete a kép, ott van sok diszlokáció. Baloldali fraktálszerű szerkezet, jobboldali létraszerű szerkezet: persistent slip band.



Cella szerkezet



PSB szerkezet

XI. dia

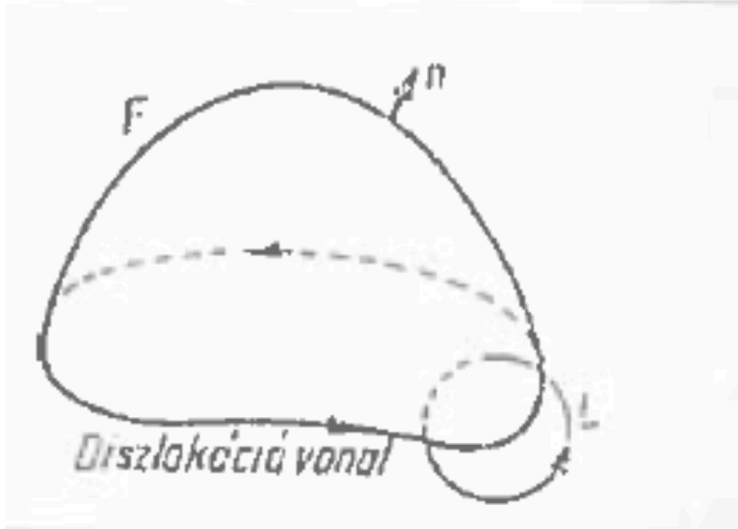
Diszlokációk térelmélete

Vesszünk egy papírlapot, és kitépünk belőle egy háromszöget az egyik hosszanti oldal mentén. El akarjuk ezt tüntetni: két lépesben lehet: összehajtom és összeragasztom, de akkor nem sík. Ha leteszem az asztalra és rácsapok, akkor sík lesz, de feszültség lesz benne.

Első lépés **plasztikus deformáció**, mely nem hoz létre feszültséget (deformációs tenzor szorozva Young modulus). A második lépés során elmozdulnak az atomok, mely létrehozza a feszültséget, ezt **elasztikus deformációnak** nevezzük.

Ez olyasmi, mint a Volterra konstrukció, van benne **diszklínáció**, ami a diszlokáció rotációs megfelelője, ahol a bevágásnál nem eltoljuk, hanem elforgatjuk, szögdeficitet hozunk létre.

Kristályokban ez hatalmas feszültségteret hoz létre, ezért energetikailag nagyon kedvezőtlen, jellemzően csak szemcsehatárokon fordul elő.



Általánosítás: a vágási felület lehet görbe is, nem csak sík. A két felületet a Burgers-vektorral toljuk el egymáshoz képest, összeragasztjuk és elengedjük, a rendszer feszültségteret hoz létre. A vágási felület alakja azonban nem számít, mert csak a határoló diszlokációvonal és a Burgers-vektor határozza meg a feszültséget. A diszlokációvonalat körülvevő Burgers-kör bezáratlan, ennek mértéke jellemzi a diszlokációt.

Deriváljuk hely szerint az elmozdulás-teret:

$$\partial_i u_j := \beta_{ij} = \beta_{ij}^p + \beta_{ij}^e$$

Itt β a disztorzió, mely a deformáció tenzor általánosabb formája, mert a rotációt is tartalmazza. Bontsuk fel plasztikus és elasztikus tagra, ekkor csak a második tag fog feszültséget létrehozni.

Ennek vektoros analógja:

$$\frac{d\vec{u}}{d\vec{r}} = \hat{\beta} = \hat{\beta}^e + \hat{\beta}^p$$

Vegyük ennek az egyenletnek a rotációját soronként, ezt nevezzük α **diszlokáció-sűrűség** tenzornak:

$$\alpha_{ij} = e_{ikl} \partial_k \beta_{lj}^p = -e_{ikl} \partial_k \beta_{lj}^e$$

$$\hat{\alpha} = \nabla \times \hat{\beta}^p = -\nabla \times \hat{\beta}^e$$

vagyis a két tag, az elasztikus és a plasztikus rész egymás ellentettje, ezért összegük triviálisan nulla.

A diszlokáció-sűrűséget integráljuk egy felületre, és nevezzük el **b**-nek:

$$b_j = \int_A \alpha_{ij} dA_i$$

$$b_j = - \int_A e_{ikl} \frac{\partial}{\partial r_k} \beta_{ij}^e dA_i = - \oint \beta_{ij}^e ds_i = - \oint du_j$$

a felületi integrálban lévő tag egy rotáció, lehet alkalmazni a Stokes-tételt, egy nyílt felület határvonala mentén vett vonalintegrállá alakítható. A du_j infinitezimális elmozdulásokat kell összeintegrálni a zárt görbe mentén, ez adja a Burgers-vektort.

Ennek analógiája az egyik Maxwell egyenlet, $\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{s} = I$, miszerint a **H** térerősség körintegrálja adja meg az átmenő áramot, úgy a diszlokáció-sűrűség tenzor felületi integrálja az átmenő Burgers-vektort adja. Au $\hat{\alpha}$ tehát valóban az egységnyi felületen átmenő Burgers-vektor sűrűség.

Folyadék örvényességénél skalártérre vesszük a körintegrált és skalárt kapunk. Itt tenzortérre vesszük, ezért vektort (a Burgers-vektort) kapunk. A Burgess-vektor és a bevágás iránya definiálja a lehetséges elmozdulás síkját.

Mind a mágneses tér egy egyenes vezető körül, mind egy folyadék sebességtere egy örvény körül $1/r$ függést mutat. Ezért azt várjuk, hogy a diszlokáció feszültségtere is $1/r$ -es legyen.

Egyedi diszlokáció diszlokáció-sűrűség tenzora egy Dirac-deltával írható fel:

$$\alpha_{ij} = l_i b_j \delta(\xi)$$

ahol l_i a vonalvektor, b a Burgers-vektor, ξ a diszlokáció vonaltól mért távolság. A diszlokáció-sűrűség csak magán a diszlokációvonalon nem nulla, mindenhol máshol nulla.

A mi diszlokációnk egy tenzortér örvénye, a feszültségtere $\sim 1/r$. Ki lehet találni hogy ez milyen függvény rotációja. A plasztikus disztorzió a vágási felületen ugrik, értéke nulla mindenhol, kivéve a vágási felületet, ahol **b** nagyságú ugrás van:

$$\beta_{ij}^p(\mathbf{r}) = n_i b_j \delta(\xi)$$

Ez azt fejezi ki, hogy az elmozdulás csak a vágási felületen ugrik, máshol folytonos.

Ugrál össze vissza a kibaszott slidejai közt, követhetetlen.

Ha az elasztikus disztorziót megszorozom a C_{ijkl} **rugalmas tenzorral**, akkor megkapjuk a feszültséget. Egyensúlyi helyzetben a feszültség divergenciája nulla, kivéve ahol a plasztikus

disztorzió ugrik. Ez vezet a disztorzió feszültségterének egyenletéhez:

$$\frac{\partial}{\partial r_i} C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial r_l} = \frac{\partial}{\partial r_i} C_{ijkl} \beta_{kl}^p = f_j$$

$$\nabla \cdot \hat{C} \frac{d\mathbf{u}}{d\mathbf{r}} = \nabla \cdot \hat{C} \hat{\beta}^p = \mathbf{f}$$

Felfoghatjuk $\mathbf{f}$ -et belső erőssűrűségnek. Megoldunk egy közönséges rugalmassági problémát egy általunk megadott erőssűrűséggel. **Ezt oldotta meg Volterra két esetre: csavardiszlokáció és éldiszlokáció.**

Csavardiszlokáció elmozdulástere pofonegyszerű: körbemegyünk teljesen, akkor ugornia kell egy Burges-vektornyt:

$$u_3 = \frac{b}{2\pi} \varphi$$

Deriváljuk phi-t, és megkapjuk, hogy a feszültségtere $1/r$ -es.

Egyenes diszlokáció feszültségtere: $\sigma \propto b/r$:

$$\sigma_{11} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{22} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{12} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

ahol μ a nyírási modulus, ν a Poisson-szám, amely megadja, hogy ha az anyagot az egyik irányban megnyújtjuk, akkor mennyire húzódik össze a merőleges irányban.

Lényeg: vonalnak van egy feszültségtere, ami $1/r$ -el egy örvény, a diszlokáció egy örvény (persze semmi sem mozog). Bonyolultabb mint egy közönséges folyadék-örvény mert ott az örvényerősség skalár.

Diszlokáció szimbóluma felülről betoltnak: fordított T, alulról betoltnak T-re hajazó.

A α_{ij} diszlokáció-sűrűség tenzor hasonlít a j áramsűrűség tenzorhoz, ahogy a $\mathbf{H}$ mágneses tér körintegrálja az átmenő áramot adja, úgy α_{ij} felületi integrálja az átmenő Burgers-vektort adja.

Pirossal írt fontos, szögtől függő valami osztva a hosszúsággal, trigonometrikus polinom osztva hosszúsággal, $\frac{1}{r}$ -el változik az örvényesség. **Van kitüntetett irány.**

Diszlokáció energiája

Itt jön a legfontosabb.

$$\sigma \sim b/r \rightarrow E \sim b^2$$

Az energia b^2 -el arányos.

Kis primitív számolás (Frank-szabály):

$$2\left(\frac{b}{2}\right)^2 < b^2$$

Van egy diszlokációnk egy Burgers-vektorral. Bomoljon fel két diszlokációra fél Burgers-vektorral, és távolodjanak el egymástól. Ekkor együttes energiájuk kisebb lesz. Ilyen kis objektum "valójában nem létezik", termodinamikailag nem stabil. Miért létezik mégis? b egy ponton meg fog egyezni a primitív rácsvektorral:

$$\mathbf{b} = \mathbf{a}_i$$

Ennél kisebb távolság pedig (majdnem) nincs. Termodinamikai szempontból a rácsállandó távolsága stabilizálja. Ennek következménye, hogy Burgers-vektorok csak a rács primitív rácsvektorai lehetnek, mert ha nagyobbakat hozok létre, akkor azok fel fognak bomlani.

Amorf anyagban is lehet lokális szerkezet rövid távon, van rövid távú rend. Ellenben nincs legkisebb hosszúság, így amorf rendszerben nem létezik diszlokáció. Példa: ablaküveg, autógumi.

A frissen gyártott üveg nem törékeny, amorf, tehát nincs benne diszlokáció. Lassanként szobahőmérsékleten (évek, évtizedek) átkristályosodik, amitől törékennyé válik. Friss üveget bekarcolás után lehet vágni, mert a karcolás lesz a kitüntetett irány. Az öreg üvegben viszont már a kristálytani irányok lesznek a meghatározóak, nem lehet vágni.

Ha amorf anyagot elkezdünk deformálni, akkor sok jelenség a kristályos anyagokra hasonlít. Most akkor a diszlokációk okozzák, vagy sem? Sok jelenséget könnyebb lenne megérteni, ha lenne diszlokáció az amorf anyagban. Ideiglenesen előfordulhat mégis diszlokáció, de legalább leírásban segít.

A stabil Burgers-vektor a legkisebb energiájú rácsvektorral egyezik meg. Ez a diffrakcióban nem számít, de diszlokációknál igen:

$$\text{FCC: } \mathbf{b} = \frac{1}{2}(1, 1, 0)$$

$$\text{BCC: } \mathbf{b} = \frac{1}{2}(1, 1, 1)$$

Diszlokációk kölcsönhatása

A korábban elméletből kiszámított, túl nagy deformációs határt a diszlokációk a kísérleti eredmények alá csökkentették. Mitől lesz mégis kemény az anyag? A diszlokációk kölcsönhatnak egymással, tudják blokkolni egymás mozgását.

Rugalmas energia:

$$E = \frac{1}{2} \int \sigma_{ij} \partial_i u_j dV$$

nem kell venni a szimmetrikus részt, mert σ úgys szimmetrikus. ???

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{\text{ext}} + \sigma_{ij}^{\text{disl}}$$

$$u_i = u_i^{\text{ext}} + u_i^{\text{disl}}$$

Legyen az anyagban egy diszlokáció, amire kívülről ráadunk egy feszültséget. Ekkor σ és az u elmozdulástér felbontható külső és a diszlokációból fakadó komponensekre. Ekkor az energia:

$$E = \frac{1}{2} \int [\sigma_{ij}^{\text{ext}} \partial_i u_j^{\text{ext}} + \sigma_{ij}^{\text{ext}} \partial_i u_j^{\text{disl}} + \sigma_{ij}^{\text{disl}} \partial_i u_j^{\text{ext}} + \sigma_{ij}^{\text{disl}} \partial_i u_j^{\text{disl}}] dV$$

Mivel

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \partial_k u_l$$

ezért a két kereszttag egyenlő:

$$E = E_{\text{ext}} + E_{\text{disl}} + \int \sigma_{ij}^{\text{ext}} \partial_i u_j^{\text{disl}} dV$$

a kettes szorzó az $\frac{1}{2}$ -el szorzás miatt tűnik el.

Az integrális tag adja meg a diszlokációk kölcsönhatása miatti energiát (int = interaction):

$$E_{\text{int}} = \int \sigma_{ij}^{\text{ext}} \partial_i u_j^{\text{disl}} dV$$

Parciális integrálás:

$$E_{\text{int}} = \int \partial_i (\sigma_{ij}^{\text{ext}} u_j^{\text{disl}}) dV - \int (\partial_i \sigma_{ij}^{\text{ext}}) u_j^{\text{disl}} dV$$

De a feszültségtér divergenciája nulla kell legyen: $\partial_i \sigma_{ij}^{\text{ext}} = 0$

Ezért a kölcsönhatási energia maradék tagja a Gauss-tétel alkalmazásával átírható térfogatiból felületi itnegrállá:

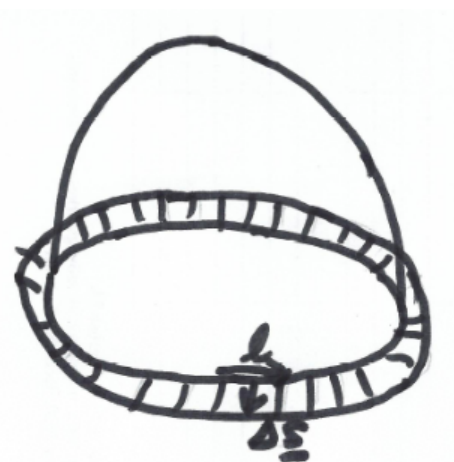
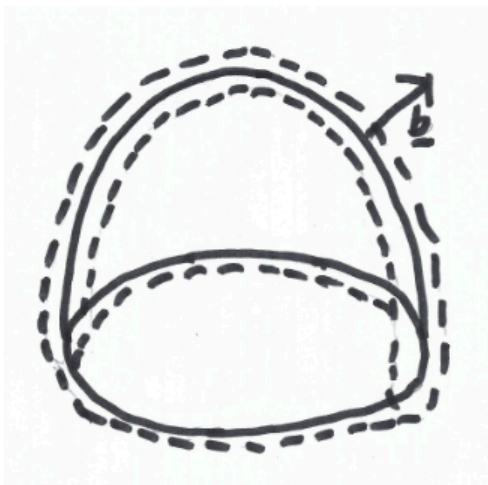
$$E_{\text{int}} = \int \partial_i (\sigma_{ij}^{\text{ext}} u_j^{\text{disl}}) dV = \int (\sigma_{ij}^{\text{ext}} u_j^{\text{disl}}) dn_i$$

Ez azt mondja ki, hogy a kölcsönhatási energia meghatározható a külső feszültség és a diszlokációk elmozdulástere szorzatának a határfelületen vett integráljából.

Mivel u^{disl} nem folytonos, hanem $\mathbf{b}$ -vel ugrik a vágási felületen, ezért nem alkalmazható a Gauss-tétel az egész térfogatra. Ezért a vágási felületet ki kell zárni az integrálból, és ott külön kell kezelni az ugrást. Járulékot csak innét kapunk, a vágási felületen kívüli járulék 0.

$$E_{\text{int}} = b_j \int_f \sigma_{ij}^{\text{ext}} dn_i$$

ahol f a vágási felület.



Minket az erő érdekel. Ehhez munka kell. Alsó vonalat elmozdítjuk, az ehhez tartozó energia-változás:

$$\Delta E_{\text{int}} = b_j \oint_v \sigma_{ij}^{\text{ext}} (\Delta \mathbf{r} \times d\mathbf{l})$$

Elemi felületeket összeadunk a vonal mentén, amit az elmozdulás és diszlokációvonal keresztszorzata ad meg.

$$\Delta E_{\text{int}} = \oint_v (d\mathbf{l} \times (\hat{\sigma}^{\text{ext}} \mathbf{b}))_i \Delta r_i$$

Peach-Koehler erő:

$$\mathbf{f} = (\hat{\sigma}^{\text{ext}} \mathbf{b}) \times \mathbf{l}$$

Ez alakilag olyan, mint a Lorentz-erő. Az áram szerepét $\hat{\sigma}^{\text{ext}} \mathbf{b}$ játssza, $\mathbf{l}$ pedig $\mathbf{B}$ analógiája.

Ha veszünk egy diszlokációt, az létrehoz maga körül egy feszültségteret. Beteszünk mellé egy másik diszlokációt, akkor arra egy erő fog hatni. A diszlokációk a feszültségterükön keresztül kölcsönhatnak egymással, az erő $1/r$ -el változik (σ -n keresztül), azaz hosszú hatótávolságú, **nem cseng le**, mint például az atomok közötti van der Waals kölcsönhatás, mely $1/r^6$ -al változik. A távoli diszlokációk is érezhetően hatnak egymásra.

A Peach-Koehler erő általában nem esik a csúszósíkba, van arra merőleges komponense is, ez lenne a mászási erő.- De mivel a diszlokáció csak a csúszósíkjában tud könnyen mozogni, ezért csak a csúszósíkra eső vetülete számít, ezt nevezzük csúszási erőnek:

$$f_{\text{glide}} = [(\hat{\sigma}^{\text{ext}} \mathbf{b}) \times \mathbf{l}] \frac{\mathbf{b}}{b} = \mathbf{n} \hat{\sigma}^{\text{ext}} \mathbf{b} = \tau \mathbf{b}$$

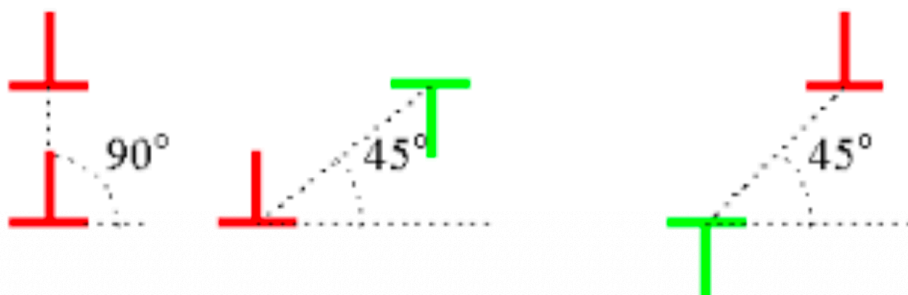
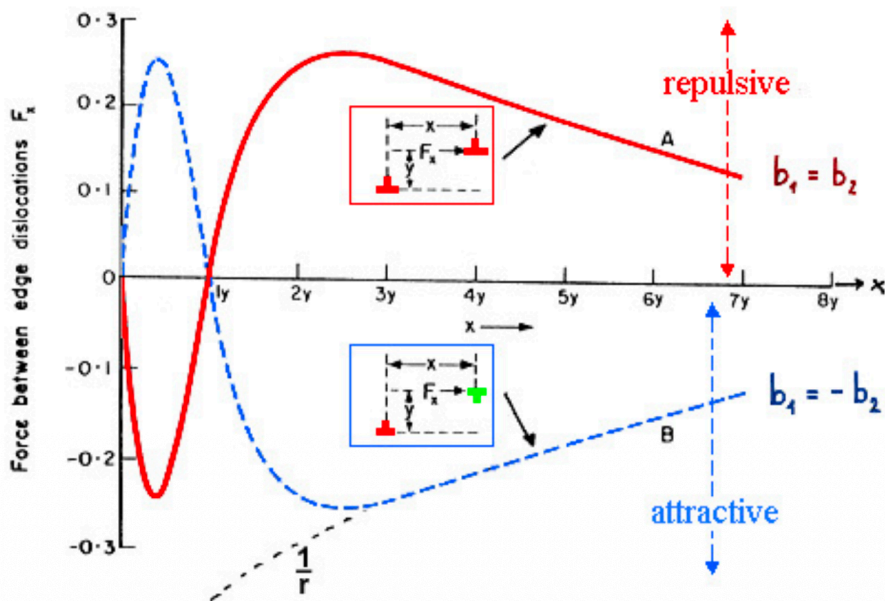
ahol $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{b}}{b} \times \mathbf{l}$ a csúszósík normálisa, τ a csúszósíkra eső nyírófeszültség.

szigmát megszorozom két egymásra merőleges vektorral - nyírófeszültség????

Elképesztő jópofa eredmény: csak a nyírófeszültség tud csúszást, tehát maradandó alakváltozást létrehozni. $\tau = \mathbf{n} \hat{\sigma}^{\text{ext}} \mathbf{b}$ a feszülségtenzor azon komponense mely a csúszósík normálisa és a csúszási irány által meghatározott koordináta-rendszerben a nyírást írja le, ez analóg a korábbi σ_{12} komponenssel:

$$f = b_1 b_2 \frac{\mu}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - d^2)}{(x^2 + d^2)^2}$$

A hidrosztatikus (összenyomó vagy húzó) feszültség nem mozgatja a diszlokációt a csúszósíkján, ezért maradandó alakváltozást sem okoz, összhangban azzal, hogy összenyomással nem lehet maradandó alakváltozást előállítani.



Possible equilibrium configurations

Egymás fölé tett diszlokációk esetén a rájuk ható erő nulla. $x=d$ esetén megint nulla, ekkor 45° fokban állnak. Mikor stabil? A görbék nullában és d -ben nullák. Kék különböző, piros azonos diszlokációk. Stabil egyensúlyi helyzetek szintől függően, az azonos előjelű Burgers-vektorú diszlokációk taszítják egymást, az egyensúly instabil. Az ellentétes előjelű Burgers-vektorú diszlokációk vonzzák egymást, stabil egyensúly alakul ki.

Van egy legnagyobb erő, amit ezek el tudnak viselni, előlött elszakadnak, azaz van egy kötési energiájuk. Ez a **folyáshatár**, az így kapott érték már összhangban van a kísérlettel. A

follyáshatárt a Taylor-reláció adja meg:

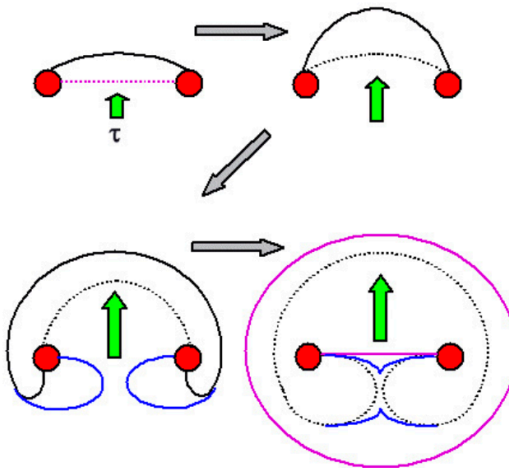
$$\tau_f = \alpha \mu b \sqrt{\rho}$$

ahol ρ a diszlokáció-sűrűség (vonalhossz per térfogat), μ a nyírási modulus, α egy numerikus állandó (0.2-0.3), b a Burgers-vektor nagysága.

Diszlokációk sokszorozása

Két ponton megfogott diszlokáció elkezd forrásként működni. A diszlokáció-szerkezettel lehet befolyásolni az anyag keménységét. Hogy lehet több diszlokációt létrehozni? VIDEO

Frank-Read forrás: erővel hatunk egy diszlokációra, akkor elkezd okádni a kör alakú diszlokációkat, amik leszakadnak, és "elmennek", mert a két rögzített végpont között a diszlokáció visszazárul és új hurkot alkot. Ezt végtelenszer tudja ismételni, ezért nevezzük forrásnak.



Ha tudjuk a diszlokációk sűrűségét, $10^{13} - 10^{14} m^{-2}$ normál anyagban.

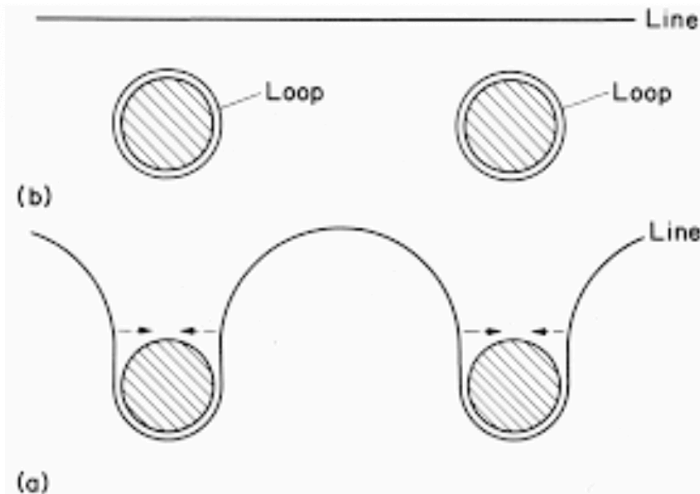
A folyáshatár arányos a nyírási modulusal, Burgers-vektorral, és a diszlokációk sűrűségével. Minél több diszlokáció van, annál jobban akadályozzák egymást, annál nagyobb erő kell a folyáshoz. Ha nincs Burgers-vektor (például amorf anyagban), akkor nincs folyás.

Kiválásos keményedés

Vonalfeszültség: $\tau_l = E_l / R$. Ez azt fejezi ki, hogy a diszlokációvonalnak van egy vonalfeszültsége (energiája hosszegységenként), és ha egy akadály körül kell görbülnie, akkor

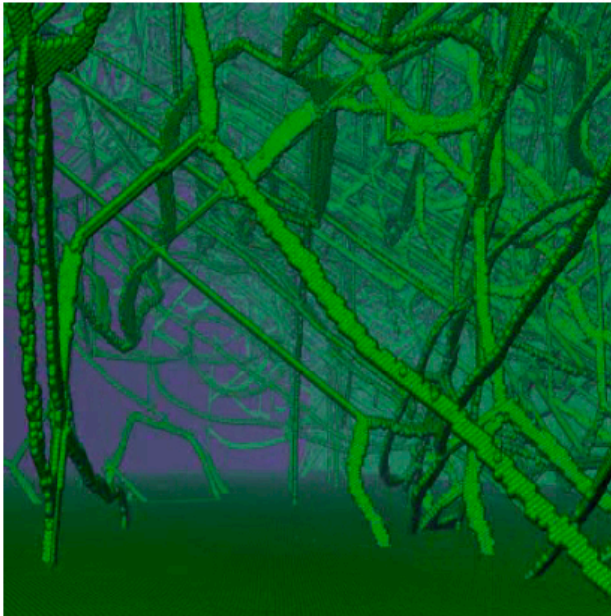
az R görbületi sugár csökkentéséhez nagyobb külső feszültség kell. Ez arányos $\tau_c \sim \frac{1}{r}$ -el, a kitérés közötti távolsággal, ahol τ_c a kritikus feszültség, az a minimális külső nyírófeszültség, amely felett az anyag elkezd folyni.

Tiszta fém mechanikailag használhatatlan. A diszlokációk könnyen mozognak, keményedéshez meg kell állítani. Be kell vinni más, "szennyező" anyagot, amelyik több, kisebb területen válik ki. Ide nem tudnak bemenni a diszlokációk. Ezért ötvözni kell az anyagokat, és hőkezeléssel játszódni, hogy hogy válik ki az ötvöző anyag.



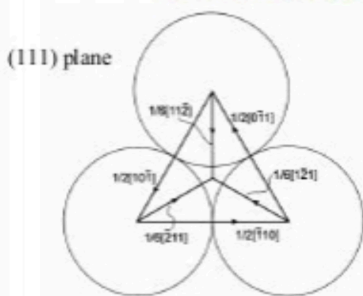
Parciális diszlokáció

Zöld videó. A vonalak nem vonalak, hanem csíkok. A réz lapcentrált köbös (FCC) kristály, ABC-ABC szerkezet.



Az FCC egyik rácsvektorát felfoghatjuk úgy, mint két eltoláshoz tartozó vektor összegeként. Primitív rácsállandónál nem lehet kisebb a Burgess-vektor. De szoros pakolású rendszerben találhatunk kisebb távolságot, a primitív rácsállandó felbomlik két kisebb vektorra, ekkor kapjuk a Shockley-féle parciális diszlokációt.

Shockley partial dislocations in fcc crystals



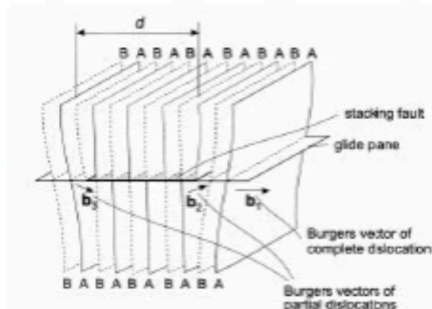
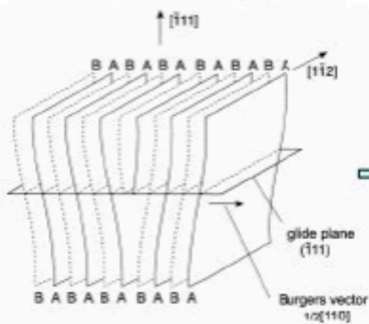
12 slip systems in fcc: for any of the 4 {111} slip planes there are 3 $\langle 110 \rangle$ directions

3 dissociation reactions can be written for each plane:

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] = \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11]$$

$$\frac{a}{2}[\bar{1}01] = \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$$

$$\frac{a}{2}[0\bar{1}1] = \frac{a}{6}[1\bar{2}1] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$$



A két parciális diszlokáció között létrejön egy rétegződési hiba, megbomlik az ABC-ABC sorrend. Ez nem folytatódhat akármeddig, a rétegződési hibáknak van energiája, valami energiával egyensúlyba kerülnek, ekkor ez megáll. Ezért lesz a rétegződési hiba mentén sáv, nem csak vonal. Ezeket hívjuk kiterjesztett parciális diszlokációknak.

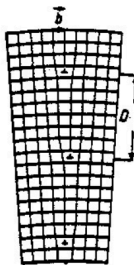
FCC-ben kristályosodó anyagok hasonlóak, de a rétegződési hibák nagyon másképp viselkednek. Ha a rétegződési hiba energiája kicsi (pl. réz), a két parciális diszlokáció messze van egymástól, nehezen tud keresztcsúszás történni, az anyag jobban keményedik. Ha nagy a rétegződési hiba energiája (pl. alumínium), a parciálisok közel maradnak, könnyebb a keresztcsúszás, kevésbé keményedik.

Szemcsésedés

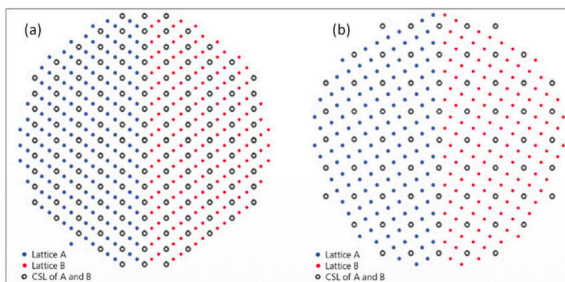
A félvezető gyártáshoz hatalmas egykristályt kell növesztetni. Minél kisebb a szemcseméret, annál nagyobb a folyáshatár, nanoszemcsés anyagokban olyan kicsik ($\sim 10\text{nm}$), hogy egyetlen diszlokáció sem fér el bennük, a diszlokációk nem tudnak átmenni a szemcsehatáron, ezek rendkívül kemények, de törékenyek. Hasonlít a szemcsehatár amorf anyagra.

Egymás alatt egy sorban sok diszlokáció, ekkor a két szemcse elfordul egymáshoz képest, ez a kisszőgű szemcsehatár.

Nagyszögű szemcsehatár esetén a diszlokációkat közelebb kellene tenni, mint a rácsállandó, ez fizikailag nem lehetséges.



Kisszögű szemcsehatár

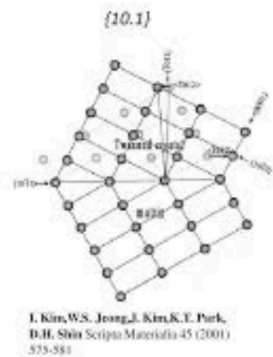
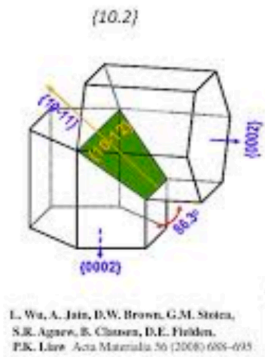
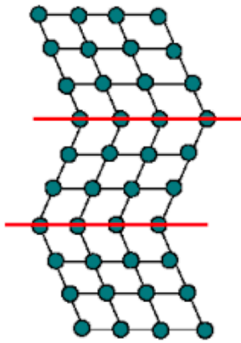


Koincidenca rács (Σn)

Szemcsehatár mentén előfordulnak olyan atomok, amik mindkét szemcsében jól állnak (mindkét szemcse rácsához tartoznak), ezek a koincidenca rácsok. Ennek kisebb az energiája, ezért szeret megvalósulni. Jelölése Σn , amit azt mutatja, hogy minden n -edik rácspont esik egybe.

Ikerhatár

Az ikerhatár a szemcsehatár speciális esete, a két kristályrész egymás tükörképe az ikerhatár síkja szerint. Ezért minden atom jó helyen van, nincs rétegződési hiba, minimális az energia. Nem diszlokáción alapul. Hexagonális anyagokban gyakori, mert kevés csúszórendszerük van, és az ikerképződés alternatív deformációs mechanizmust biztosít.



SEM videót mutat, FIB (focused ion beam) porlasztás. Kis területre fókuszáljuk, ahol elporlasztják az anyagot, "ki lehet faragni" 100 nm tartományú szerkezeteket.

Deformációs aszimmetria: összenyomásnál nagyobb az ikresedés, mint húzásnál, mert hexagonális anyagokban az ikresedés iránya kötött.

7. Ötvözetek termodinamikai leírása, különböző fázisdiagramok

Tiszta anyag lényegében használhatatlan, nagyon puhák. Ötvözni kell, amitől kiválás lesz, de más tulajdonságok, például az ellenállás nő. Kompromisszumot kell kötni.

Termodinamikának semmi köze a dinamikához, mert egyensúlyi rendszereket vizsgál. A gőzgépek miatt lett dinamika, mert hát azok mozognak. A termodinamikát gázokra találták ki, de nem csak arra jó.

Nem tudjuk jól definiálni, hogy mi a hő, ΔQ nem állapotjelző. De termodinamikát máshogy is meg lehet fogalmazni: vannak extenzív és intenzív állapotjelzők. Misztikus állapotjelző: entrópia. Ha megadjuk egy rendszer entrópiáját a belső energia, térfogat és részecskeszám függvényében, akkor mindent tudunk a rendszerről. Az intenzív állapotjelzők az entrópia-függvényből deriválással előállíthatóak.

A termodinamikai rendszer tulajdonságai egy skalárfüggvényből származtathatóak. Ez már bármilyen anyagra működik, nem csak gázra.

Fázisszabály

Legyen P a fázisok (majdnem halmazállapot, de lehet pl többféle szilárd is) száma, C a komponensek (anyag) száma. Ekkor a termikus egyensúly feltételei α és β fázisokra:

$$T_\alpha = T_\beta$$

Mechanikai egyensúly:

$$p_\alpha = p_\beta$$

Kémiai egyensúly az i komponensre α és β fázisokban:

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}$$

A változók száma minden fázisban $C - 1$ koncentráció, T és p , azaz összesen:

$$P \cdot (C + 1)$$

Egyenletek száma:

$$T_\alpha = T_\beta = T_\gamma = \dots \quad P - 1 \text{ egyenlet}$$

$$p_\alpha = p_\beta = p_\gamma = \dots \quad P - 1 \text{ egyenlet}$$

$$\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta} = \mu_{1\gamma} = \dots \quad P - 1 \text{ egyenlet}$$

$$\mu_{2\alpha} = \mu_{2\beta} = \mu_{2\gamma} = \dots \quad P - 1 \text{ egyenlet}$$

$$\mu_{C\alpha} = \mu_{C\beta} = \mu_{C\gamma} = \dots \quad P - 1 \text{ egyenlet}$$

Összesen:

$$C(P - 1) + 2(P - 1) = (C + 2)(P - 1)$$

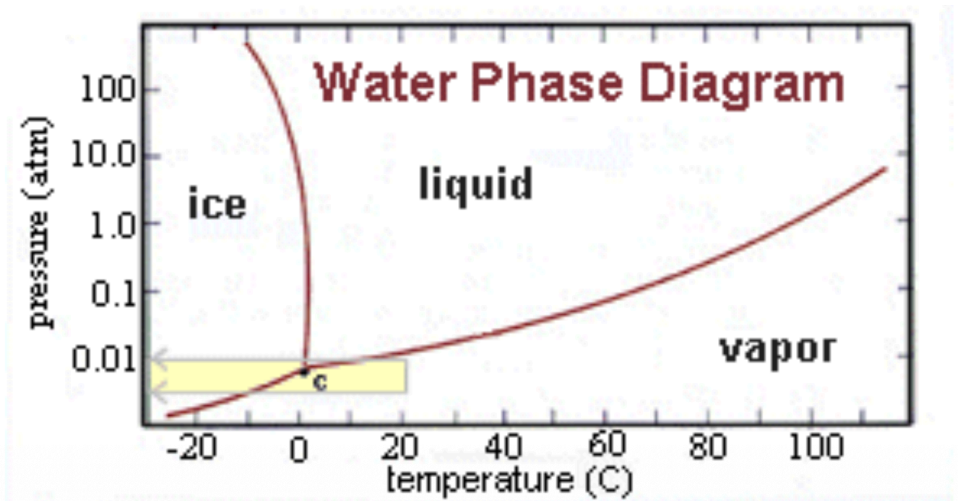
Az egyenletek száma nem lehet több, mint az változók száma, ebből következik a Gibbs-fázisszabály:

$$P(C + 1) \geq (C + 2)(P - 1)$$

$$C + 2 \geq P$$

Azaz a komponensek és a fázisok száma nem független egymástól.

Egyetlen komponensre (víz) három fázis létezhet.



A három fázis csak egyetlen egy pontban, a víz hármaspontjában találkozhat. Itt nulla szabadsági fok van. A vonalak mentén marad egy szabadsági fok, mert csak két fázis találkozódik, egy görbe mentén mozoghatunk.

Keverési entrópia

Az entrópiának van mélyebb statisztikus fizikai értelmezése. Második főtétel: zárt rendszerben az entrópia nem csökkenhet. (Táguló világegyetem egységi térfogatra eső entrópiája csökken, úgy, hogy a teljes nő.)

Veszünk egy rendszert, ezt felbontjuk megfelelően kicsi alrendszerekre, és megnézzük adott állapotot hányféleképp lehet előállítani. Tekintsünk egy rácsot, n darab A típusú és $N - n$ B típusú atom:

$$\Gamma = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1)}{n!}$$

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

Keverési entrópia:

$$S^{\text{config}} = k_B \ln \binom{N}{n} = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Stirling-formula:

$$\ln N! = N \ln N - N$$

Egyszerűbb alakját használjuk, mert a különbségeknél az utolsó úgyis kiesik:

$$\ln N! = N \ln N$$

Ennek használatával átírható:

$$S^{\text{config}} = k_B [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]$$

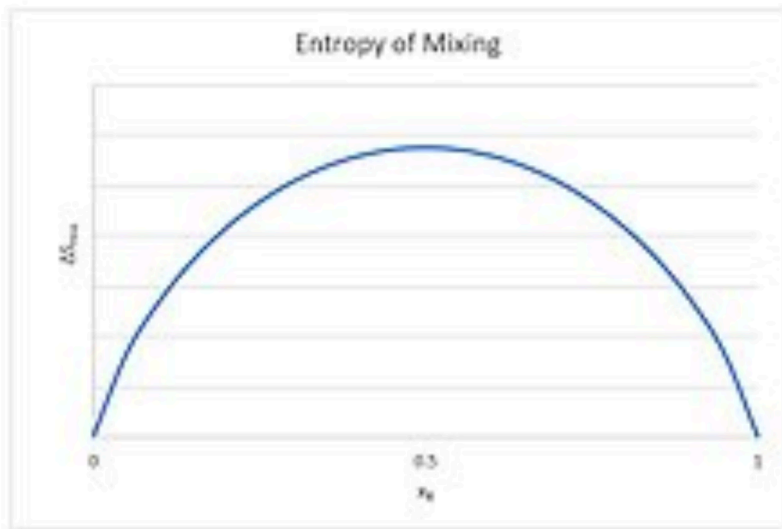
$$S^{\text{config}} = k_B [(N-n) \ln N + n \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]$$

$$S^{\text{config}} = k_B \left[(N-n) \ln \left(\frac{N}{N-n} \right) + n \ln \left(\frac{N}{n} \right) \right]$$

$$S^{\text{config}} = -k_B \left[(N-n) \ln \left(\frac{N-n}{N} \right) + n \ln \left(\frac{n}{N} \right) \right]$$

Vezessük be az $x = n/N$ atomi hányadot, és adjuk meg vele az entrópia-sűrűséget:

$$\frac{S^{\text{config}}}{N} = -k_B [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$



A keverési entrópia önmagában mindig az ötvözést favorizálná, hiszen pozitív és szimmetrikus. Azonban az atomok közötti kölcsönhatást nem vettük figyelembe, a valódi entrópia függvény felülről behorpad.

G és F ekvivalenciája

Gibbs szabadentalpia: $G(p, T) = U - TS + pV$

Szabadenergia: $F(T, V) = U - TS$

Hőtartállyal kapcsolatban álló rendszer nem zárt rendszer, az entrópia akár csökkenhet is. Ilyenkor a szabadenergia nem tud nőni. De G -t is használtuk valahol. Könyvtől függ, hogy melyiket használjuk. Groma G -t használ. Szilárd anyagokra ez nem számít, mert:

$$\begin{aligned} dG - dF &= pdV + Vdp = \\ &= \left(V + p \frac{\partial V}{\partial p_T} \right) dp + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T_p} pVdT = \\ &= V(1 - p\kappa)dp + \beta pVdT \end{aligned}$$

ahol β a hőtágulási együttható, κ az izotermikus kompresszibilitás. Szilárd anyagra mindkettő kicsi. Ha $dp = 0$, akkor

$$dG - dF \approx 0$$

Ez a felvetés gázokra nem igaz.

A levezetésben felhasználtuk, hogy

$$dV = \frac{\partial V}{\partial p} dp + \frac{\partial V}{\partial T} dT$$

Kétkomponensű rendszerek

Az energia tagokban minden komponens kémiai potenciálja külön-külön megjelenik:

$$dU = TdS - pdV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B$$

Legendre-transzformációval kapjuk a szabadentalpiát:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B$$

Ezt föl lehet írni, mert a belső energia extenzív:

$$U = TS - pV + \mu_A N_A + \mu_B N_B$$

Innen

$$G = U - TS + pV = \mu_A N_A + \mu_B N_B$$

Vezessük be az egy atomra jutó szabadentalpiát, $g = G/(N_A + N_B)$:

$$g = \mu_A x + \mu_B (1 - x)$$

ahol $x = N_A/(N_A + N_B)$ a koncentráció.

Látható, hogy

$$dg = -sdT + \frac{1}{n}dp + (\mu_A - \mu_B)dx$$

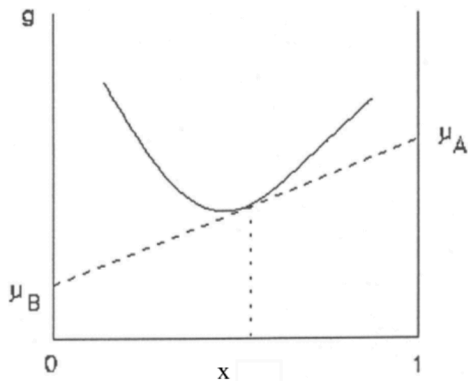
ahol $s = S/(N_A + N_B)$ és $n = (N_A + N_B)/V$

Deriváljuk g -t x szerint állandó nyomáson és hőmérsékleten:

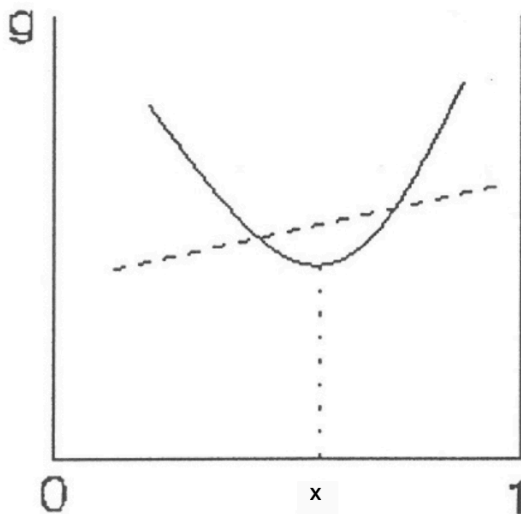
$$\left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)_{T,p} = \mu_A - \mu_B$$

ekkor a két kémiai potenciál különbségét kapjuk.

Ha ábrázoljuk $g(x)$ -et, akkor egy adott pontjában behúzott érintő $x = 0$ és $x = 1$ tengelymetszete rendre μ_B -t és μ_A -t adja meg.



Tegyük fel, hogy van egy g görbém, előfordulhat-e, hogy ez szétesik két külön koncentrációjú tartományra?



A $\mu_B - \mu_A$ egyenes menjen át a görbén, legyen a két metszéspont x_1 és x_2 , ekkor:

$$g_s = fg(x_1) + (1 - f)g(x_2)$$

ahol g_s a szegregált (szétesett) rendszer szabadentalpiája.

$$x = fx_1 + (1 - f)x_2$$

f -et az x_1 koncentráció térfogati hányadának hívjuk. Másodikból fejezzük ki f -et, és helyettesítsük be:

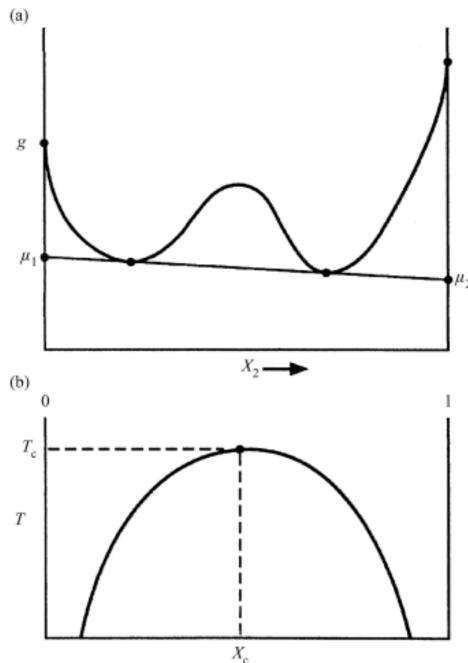
$$g_s = \frac{x}{x_1 - x_2} (g(x_1) - g(x_2)) + \frac{x_1 g(x_2) - x_2 g(x_1)}{x_1 - x_2}$$

Ez egy olyan egyenes lesz, ami átmegy mindkét ponton.

Ha $g(x)$ konvex, akkor a húr mindig a görbe felett fut, $g_s > g(x)$ minden x -re. Ilyenkor a szétesés energetikailag kedvezőtlen, a rendszer homogén marad.

Ha viszont $g(x)$ -nek van konkáv szakasza, akkor ott a húr a görbe alá kerülhet, a rendszer szétesik.

Mi van, ha két minimuma van a $g(x)$ görbének? Behúzzuk a két minimum közös érintőjét, g_s ennek mentén minimális. A rendszer x_1 és x_2 pontokra esik szét. A rendszer azt az x_1, x_2 párt választja, amelyre g_s a lehető legkisebb, ez akkor teljesül, ha a húr egyben érintő is mindkét pontban.



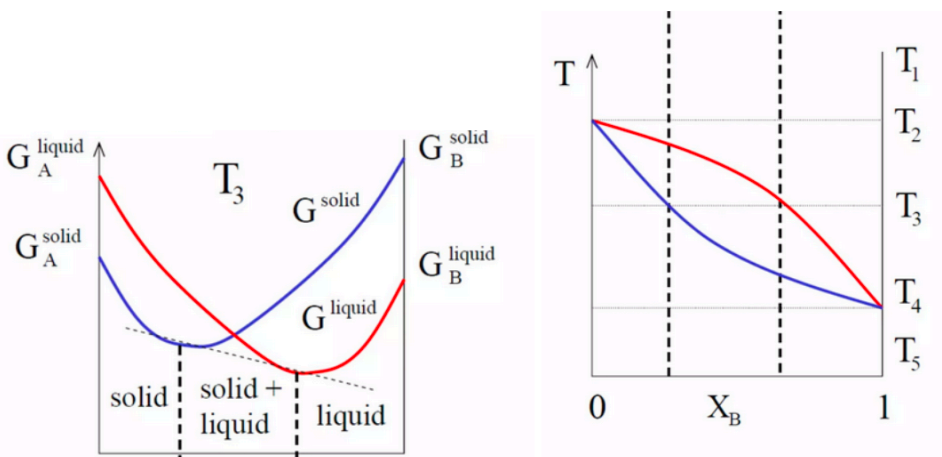
A szétesés feltétele, hogy $g(x)$ -nek legyen konkáv szakasza, azaz $g'' < 0$ legyen egy részen. Ilyenkor létezik olyan közös érintő, ami a görbe alatt fut. Két minimum esetén biztosan van szétesés, a pontos határt a közös érintő adja meg, nem a minimumok helye.

Beállítunk egy induló koncentrációt a két "mellbimbó" közé, az érintőre. Ez szét fog esni a két mellbimbóra. **Ugyanazokra** a koncentrációkra esik szét, függetlenül attól, hogy a két pont között hol vagyunk, a második főtétel következtében, mert a második főtétel szerint az egyensúlyi állapot a szabadentalpia minimuma. Bármely kiinduló koncentráció esetén ugyanazon x_1 és x_2 fázis alakul ki, csak az arányuk (f és $1-f$) változik a mérlegszabály szerint.

Második ábra: fázisdiagram. A szétesési függvények a hőmérséklettől függenek. Ahogy csökken a hőmérséklet, úgy lesz kétfenekű. A második ábra mutatja meg, hol mi van. Ha T magasabb T_c -nél, akkor homogén, alatta esik szét. Ha a vonalon kívüli tartományban vagyunk, akkor homogén a rendszer, ha belül, akkor esik szét két fázisra. Mint látjuk, a kritikus hőmérséklet 50-50%-os koncentráció arány esetén maximális.

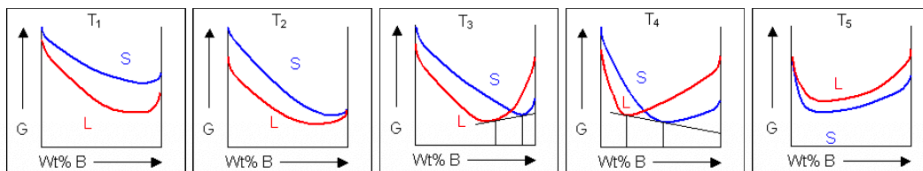
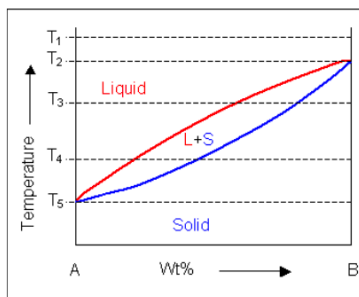
Ez semmit nem mond ezen tartományok térbeli elhelyezkedéséről.

Kétféle atomból álló rendszer, bizonyos hőmérséklet felett megolvad, alatta szilárd. A kék görbe a szilárd, a piros a folyadék, mindkettő egyfenekű. Létezhet-e a kettő együtt?



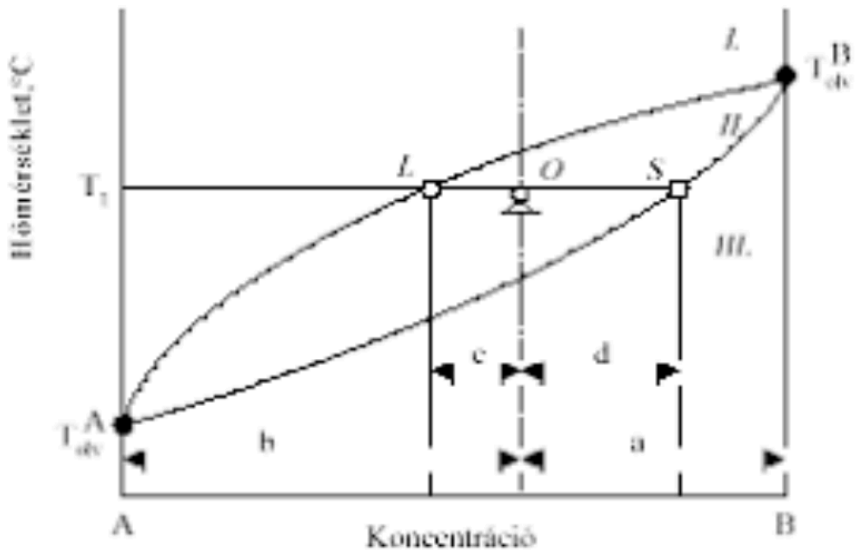
Behúzzuk a közös érintőt, a rendszer ezen tudja csökkenteni a szabadentalpiát, a két fázis együtt tud létezni. Magas hőmérsékleten a piros teljesen a kék görbe alatt van, nem lehet behúzni érintőt. Alacsony hőmérsékleten a kék van a piros alatt, szintén nem lesz érintő. Csak egy fázis létezik. A kettő együtt abban a tartományban létezik, ahol behúzható az érintő, ekkor a két fázis egyensúlyban van. A vízszintes tengely a **teljes rendszer** nominális összetételét jelzi. Az egyensúlyi szilárd és folyékony fázisok koncentrációit (x_S és x_L) a közös érintő érintési pontjai adják meg, a két fázis arányát pedig a mérlegszabály.

Jobb oldali ábrán a kék görbe alatt csak szilárd, piros fölött csak folyadék, a kettő között létezik együtt.



Az öt kis ábra mutatja, hogyan változik a szilárd (kék) és folyékony (piros) fázis szabadentalpia-görbéje a hőmérséklet csökkentésével. Magas hőmérsékleten (T_1) a folyékony görbe teljes egészében a szilárd alatt van, alacsony hőmérsékleten (T_5) fordítva. Közbülső hőmérsékleteken behúzható a közös érintő, a két fázis együtt létezik. Ezek az érintési pontok adják a fenti fázisdiagram liquidus és solidus görbéit.

Mérlegszabály



Térfogati hányadok:

$$x = f x_L + (1 - f) x_S$$

$$f = \frac{x_S - x}{x_S - x_L} = f_L$$

$$(1 - f) = \frac{x - x_L}{x_S - x_L} = f_S$$

$$\frac{f_L}{f_S} = \frac{x_S - x}{x - x_L}$$

ahol x a teljes rendszer nominális koncentrációja (az ötvöző B komponens aránya az egész rendszerben), $f = f_L$ és f_S a folyadék és a szilárd fázis móltörtje, x_L és x_S a folyadék és a szilárd fázis egyensúlyi koncentrációi.

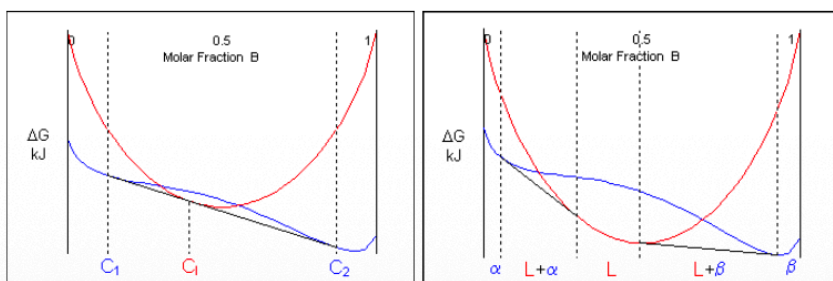
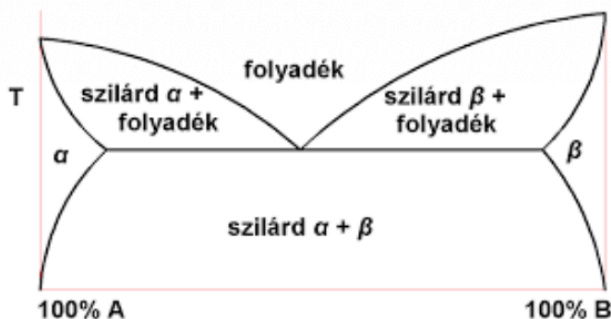
Ebből a **mérlegszabály**:

$$f_L(x - x_L) = f_S(x_S - x)$$

Tegyük fel, hogy ez egy mérleg két karja, akkor a két "forgatónyomaték" megegyezik, egyensúlyban van. Ezért mérlegszabály.

Eutektikus fázisdiagram

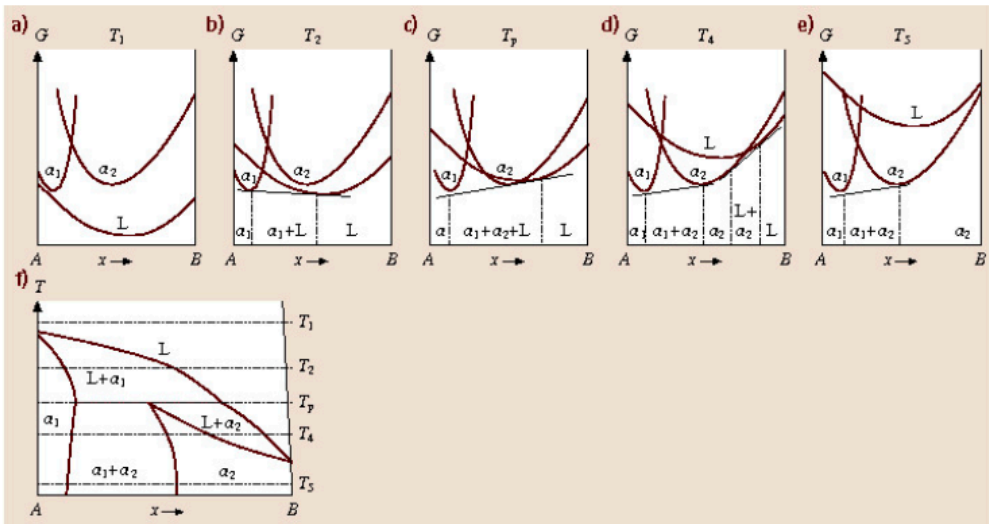
Legyen a folyadék egyfenekű, de a szilárd kétfenekű. Megfelelő hőmérsékleten az a helyzet áll elő, hogy a piros görbéje éppen egyszerre húz érintőt a szilárd görbe **mindkét minimumával**, azaz az egyenes mindhárom pontot érinti. Van egy olyan nominális koncentráció, ahol egyensúlyban van egymással a folyadék és mindkét szilárd fázis, α és β is. Ez az eutektikus összetétel, és az a hőmérséklet, amin ez bekövetkezik az eutektikus hőmérséklet.



Már a görögök rájöttek, hogy megfelelő keverési arány esetén a két anyag ötvözetének lehet alacsonyabb olvadáspontja, mint a két tiszta anyagnak külön-külön. Ezt használják ki például az ólom-ón ötvözet forrasztóórnban. Már kivezették ólom miatt, mostanában ón-bizmut egészségügyi okokból.

Peritektikus fázisdiagram

Az érintési pont nem csak a másik kettő közt, hanem azon kívül is lehet. Vas-szén ötvözetnek van egy ilyen peritektikus összetétele. A peritektikus pont az, ahol hűlés közben egy folyékony fázis és egy szilárd fázis (α_1) reakcióba lép egymással, és egy **új** szilárd fázist (α_2) hoz létre. Ez különbözik az eutektikustól, ahol a folyadék egyszerre két szilárd fázissá alakul. A peritektikus pont szintén invariáns ($F=0$ rögzített nyomáson), tehát egyetlen hőmérsékleten és összetételénél következik be.



Nukleáció

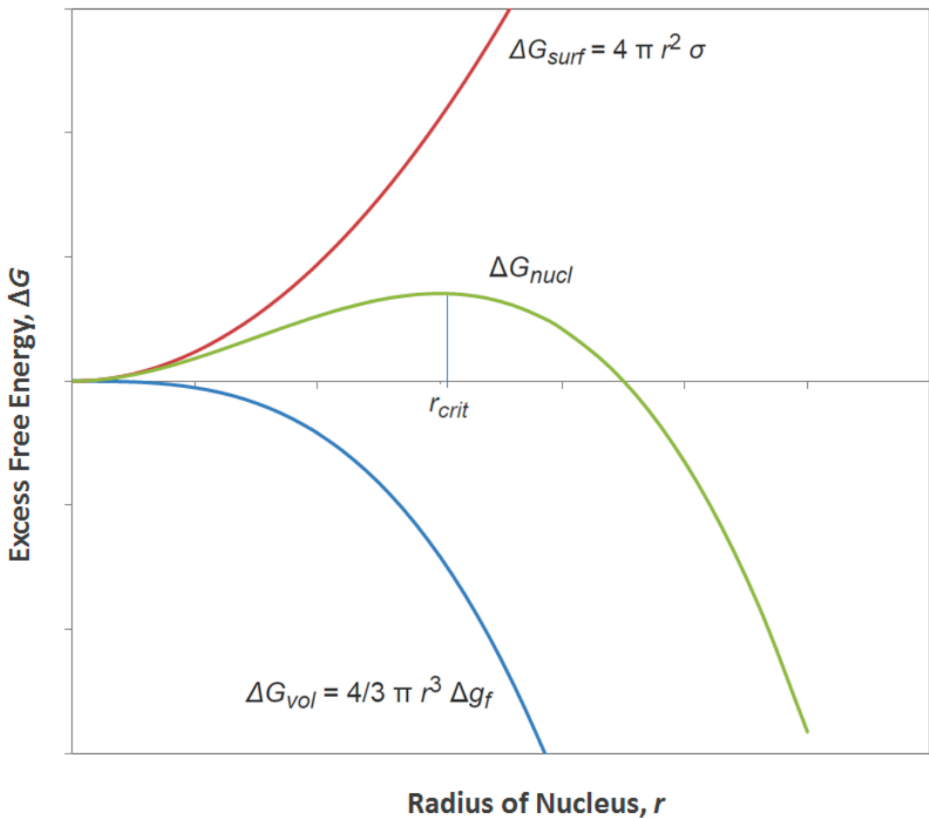
Hűtsük a rendszert, ekkor eljutunk abba a tartományba, ahol ki akar alakulni valamilyen kiválás. Keletkezzen egy kicsi r sugarú kiválás, ennek lesz egy **térfogati szabadentalpia-járuléka**:

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_f$$

De ennek van egy felszíne, azaz van α felületi feszültsége.

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \alpha$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \alpha + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_f$$



A teljes felületi tag ($\sim r^2$) pozitív és kis r -nél dominál, a térfogati tag ($\sim r^3$) negatív és nagy r -nél dominál. A kettő összege maximumot vesz fel r_{crit} kritikus sugárnál, ez a **nukleációs gát**. Ha a sugár ennél kisebb, akkor a felületi energia dominál, a kiválás feloldódik. Ha nagyobb, akkor a térfogati energia dominál, és a kiválás növekszik. Ez nanométeres tartományba esik, és megkapjuk a ΔG r szerinti deriváltjának zérushelyeként:

$$r_{crit} = \frac{2\alpha}{|\Delta g_f|}$$

Ha véletlenszerűen kezd kiválni, akkor **homogén nukleációról** beszélünk. De berakhatunk szennyező szemcséket, melynek felületén már könnyedén elkezd nőni a kiválás - **heterogén nukleáció**. Erre példa a kondenzcsík, vagy a hirtelen kinyitott, túlhűtött víz megfagyása.

8. Diffúzió, Fick törvények, speciális diffúziós problémák

Tegyük fel, hogy keletkezik egy kis kiválás. Valahogy oda kell menniük az atomoknak. Ha egyik típusú anyag mozog a másikban, azt **diffúciónak** hívjuk.

Termodinamikai megfontolások

A termodinamika első főtétele:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$U = TS - pV + \mu N$$

Ebből a szabadentalpia:

$$G = \mu N$$

Valamint a Gibbs-Duhem-reláció:

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

Melyet a második egyenlet differenciálásával, majd abból az első kivonásával kapunk.

Vezessünk be a fajlagos mennyiségeket a szabadentalpiára, entrópiára és részecskeszámra (koncentráció):

$$g = \frac{G}{V} \quad s = \frac{S}{V} \quad c = \frac{N}{V}$$

Ebből kapjuk, hogy:

$$g = \mu c$$

A Gibbs-Duhem reláció fennáll a fajlagos mennyiségekre is:

$$sdT - dp + cd\mu = 0$$

A fajlagos szabadentalpia differenciálja pedig:

$$dg = \mu dc + cd\mu$$

Amibe $cd\mu$ -t behelyettesíthetjük a fajlagos Gibbs-Duhem relációból, így azt kapjuk, hogy:

$$dg = -sdT + dp + \mu dc$$

Állandó nyomáson és hőmérsékleten a kémiai potenciál g koncentráció szerinti deriválásával előállítható:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial c}\right)_{T,p} = \mu$$

A kémiai potenciál intenzív állapotjelző, vagyis egyensúlyban kiegyenlítődik, ezért ha két eltérő részecskeszámú régió összeér, akkor a kémiai potenciál gradiense hajtja a részecskék vándorlását, a diffúziót.

Fick törvények

Az anyagmegmaradás törvényét kell teljesíteni:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = 0$$

ahol $\mathbf{j}$ az anyagáram, az egységnyi felületen egységnyi idő alatt áthaladó részecskék száma.

Fick I. törvénye:

$$\mathbf{j} = -D \nabla c$$

Az anyagáram legyen arányos a koncentráció gradiensevel és a D diffúziós együtthatóval.

Ezt visszaírva az anyagmegmaradás törvényébe adódik **Fick II. törvénye:**

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D \nabla c)$$

Gyakran jó közelítő alak:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c$$

Hasonló gondolatmenettel kapjuk a hővezetés egyenletét:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T$$

ahol ρ a tömegsűrűség, c_p az állandó nyomáson vett fajhő, κ a hővezetési együttható.

Majd később kiderül, hogy ezeket jó lenne összekötni. Ezért Nobelt adtak.

Fourier-analízis

Nézzük egy dimenzióban:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Alkalmazzunk periodikus perturbációt, azaz keressük a megoldást periodikus (szinuszos) alakban:

$$c(x, t) = A(t) \sin(kx) + c_0$$

ahol c_0 az egyensúlyi (homogén) koncentráció. Bármilyen kezdeti eloszlás felírható ilyen tagok szuperponálásával (Fourier-tétel), mivel a diffúziós egyenlet lineáris, ezért a megoldások szuperpozíciója is megoldás.

Behelyettesítve:

$$\dot{A} \sin(kx) = -k^2 D A \sin(kx)$$

majd egyszerűsítve $\sin(kx)$ -el

$$\dot{A} = -k^2 D A$$

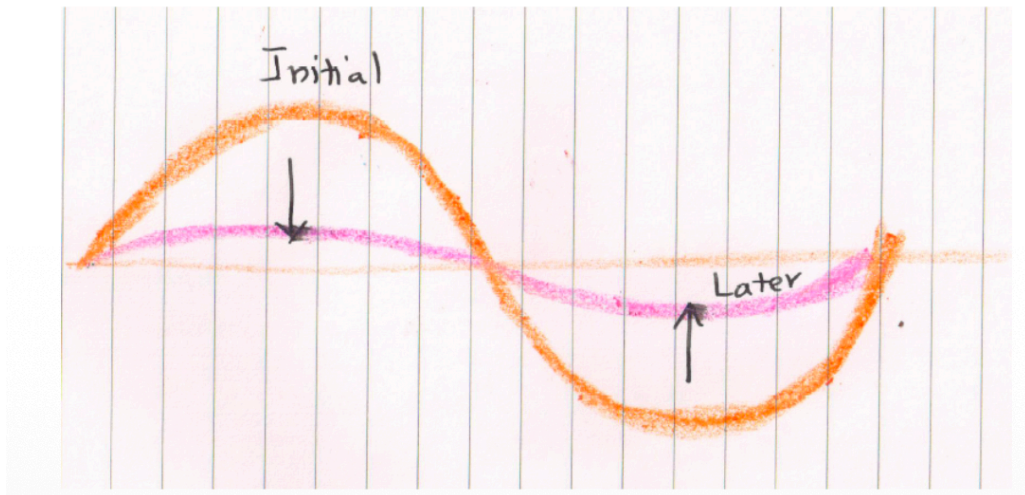
aminek a megoldása:

$$A(t) = A_0 e^{-Dk^2 t}$$

Azt kapjuk, hogy A exponenciálisan le fog csengeni idővel. Ennek ideje fordítottan arányos a hullámszám négyzetével, a csillapítás karakterisztikus ideje:

$$\tau = \frac{1}{Dk^2}$$

Ennek feltétele, hogy a D diffúziós állandó pozitív legyen.



Éles határ

Hogy néz ki a diffúziós egyenlet megoldása, ha egy olyan megoldásból indulunk ki, amely egy darabig konstans, majd hirtelen nullára esik? Azaz éles határ hogyan diffundál? Ez a legprimitívebb módja a diffúziós állandó kísérleti meghatározásának.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Nincs kitüntetett hosszúság, sem idő, mert éles falról beszélünk. Mivel szinuszból csak dimenziótlan mennyiség lehet, ezért keressük x , D és t olyan kombinációját, mely dimenziótlan. Mivel a diffúziós együttható mértékegysége $[\text{m}^2/\text{s}]$, ezért:

$$c(x, t) = f\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Ekkor

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{x}{2\sqrt{D}} \frac{1}{2t^{3/2}} f'$$

és

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{1}{4Dt} f''$$

amiket visszaírunk a diffúzió egyenletébe:

$$-2 \frac{x}{2\sqrt{Dt}} f' = f''$$

Nevezzük el a függvényünk változóját ξ -nek:

$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

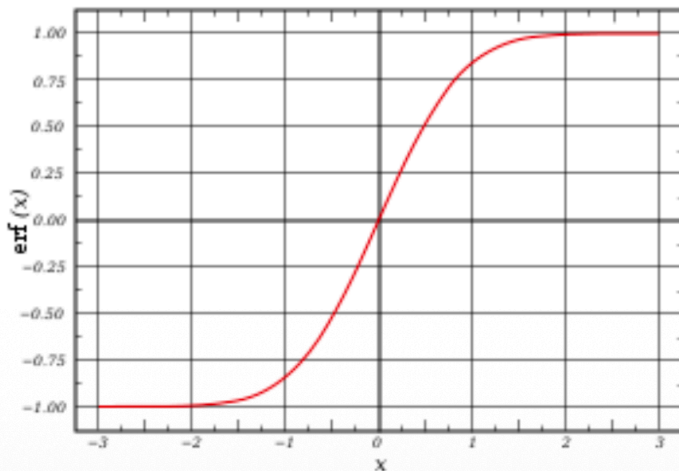
$$-2\xi f'(\xi) = f''(\xi)$$

Az egyenlet megoldása

$$f'(\xi) = f_0 e^{-\xi^2}$$

azaz $f'(\xi)$ egy Gauss-görbe. Maga $f(\xi)$ ennek integrálja, melyet analitikusan nem lehet kiszámítani zárt alakban. Ezt definiálja a hibafüggvény:

$$\text{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-\eta^2} d\eta$$



A hibafüggvény végtelenben vett határértéke:

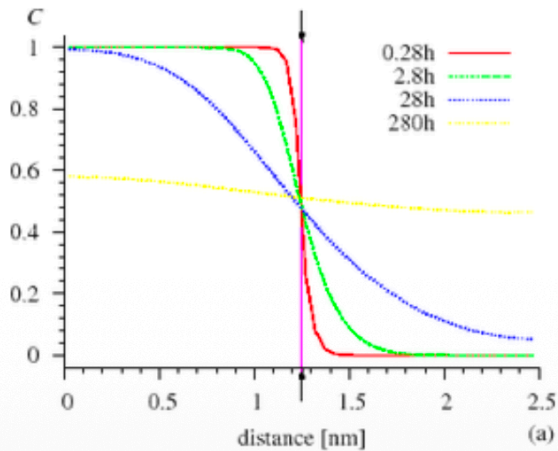
$$\lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} \text{erf}(\xi) = \pm 1$$

A megoldás:

$$c(x, t) = -c_0 \left[\text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + 1 \right] + c_\infty$$

A függvény $t \rightarrow 0$ esetben lépcsőfüggvénné válik:

- $c(x, 0) = c_\infty$ ha $x > 0$
- $c(x, 0) = -2c_0 + c_\infty$ ha $x < 0$



Delta függvény diffúziója

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

ekkor

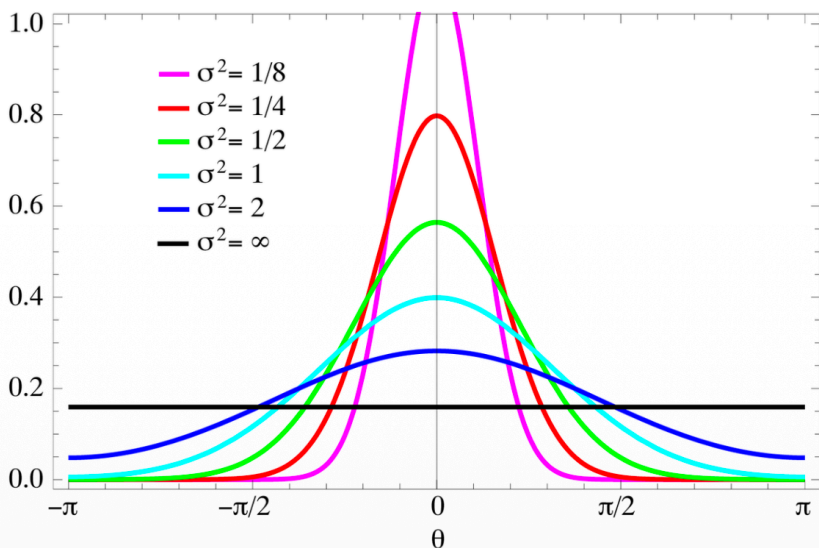
$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial c}{\partial x}$$

vagyis $\partial c / \partial x$ is megoldás, ezért a hibafüggvény deriváltja, a Gauss-függvény is megoldás:

$$c_d(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

amely kezdetben $c(x, 0) = M\delta(x)$, $M = \int c_d dx$, azaz a részecskeszám egységnyi felületre vetítve.

A Gauss szélességét az idő skálázza, idővel szétfolyik. Ha t nullába tart, akkor egy Dirac-deltát kapunk.



Konvolúció

Konvolúció:

$$\int W(x - x') \frac{\partial c(x', t)}{\partial t} dx' = \int W(x - x') D \frac{\partial^2 c(x', t)}{\partial x'^2} dx'$$

ahol x a rögzített pont, amire a konvolúciót végezzük, W a súlyfüggvény, mely adott x' pont hozzájárulását adja meg. Ez fizikailag egy súlyozott átlagolás az x pont környezetében.

Parciális integrálással (c és deriváltja a végtelenben eltűnik):

$$\int W(x - x') \frac{\partial c(x', t)}{\partial t} dx' = \int \frac{\partial^2 W(x - x')}{\partial x'^2} D c(x', t) dx'$$

Mivel W csak x és x' különbségétől függ, ezért felírhatjuk, hogy:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W(x - x')}{\partial x'} &= - \frac{\partial W(x - x')}{\partial x} \\ \frac{\partial^2 W(x - x')}{\partial x'^2} &= \frac{\partial^2 W(x - x')}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Amit behelyettesítve:

$$\int W(x - x') \frac{\partial c(x', t)}{\partial t} dx' = \int \frac{\partial^2 W(x - x')}{\partial x^2} D c(x', t) dx'$$

Mivel x' szerint integrálunk, a t és x szerinti deriválást kihozhatjuk az integrál elé:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int W(x - x') c(x', t) dx' = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int W(x - x') c(x', t) dx'$$

Ebből látszik, hogy **a konvolúció is megoldás:**

$$c(x, t) = \int c_0(x - x') c_d(x', t) dx'$$

Ha a Dirac-deltát megkonvolválom tetszőleges kezdeti koncentrációval, akkor a kezdeti koncentrációt kapom. A Dirac-delta időfejlődésével konvolválva pedig megkapjuk a koncentráció időfejlődését.

A $c(x, t)$ Gauss-függvény a diffúziós egyenlet Green-függvénye: az az egyenlet megoldása, amelynek kezdeti feltétele Dirac-delta. A módszert George Green vezette be 1828-ban.

Gömbfelület diffúziója

Térjünk át gömbi polárkoordinátákra. Laplace operátor polárkoordinátákban:

$$\Delta c = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rc)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial c}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \Theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2}$$

Ha a probléma gömbszimmetrikus, akkor csak az első tag jelenik meg:

$$\Delta c = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 rc}{\partial r^2}$$

Beírva a diffúziós egyenletbe, és r -el átszorozva:

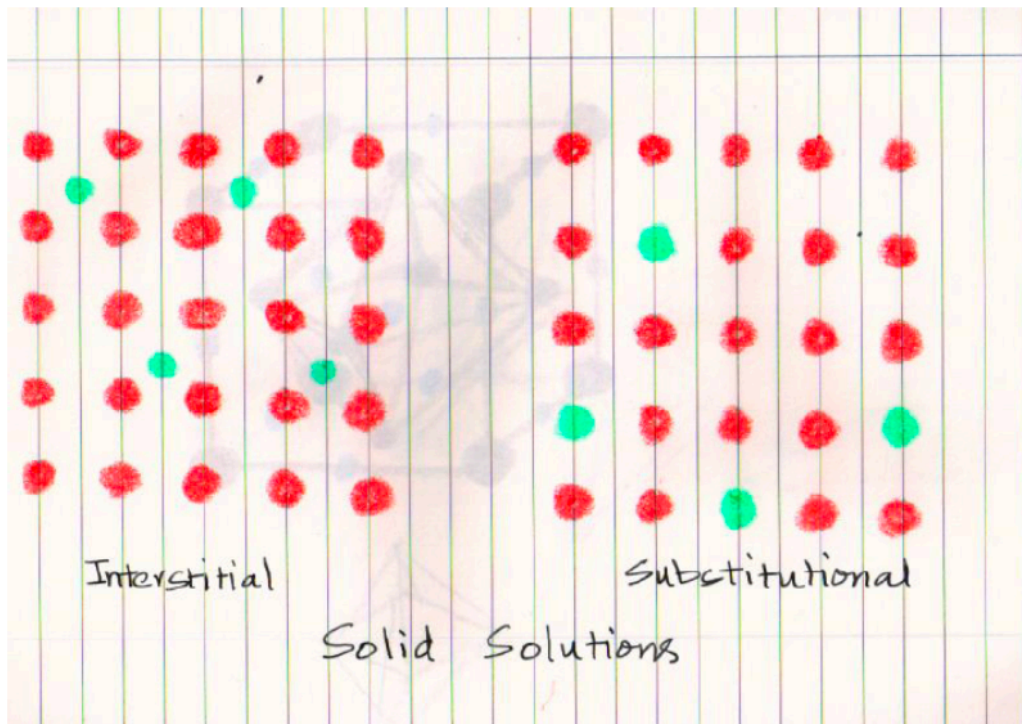
$$\frac{\partial rc}{\partial t} = D \frac{\partial^2 rc}{\partial r^2}$$

Ha rc -t elnevezem egy új változónak, akkor ugyan olyan alakú egyenletet kapunk, mint egy dimenzióban.

9. Ötvözetek diffúziója, Kirkendall effektus

Diffúzió kristályos anyagban

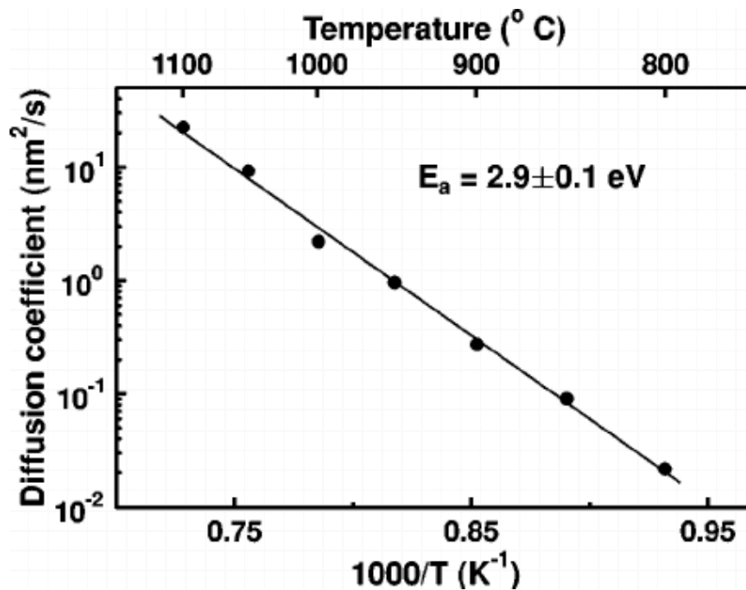
Ötvözeteknek két fajtáját tudjuk elképzelni: ötvöző atomok **intersticiálisak**, azaz a rácsközi helyeken helyezkednek el, ekkor a zöld atomok a rácsközi helyek közt ugrálni. Másik esetben szubsztitúciósan, azaz rácspontokon helyezkednek el. Ekkor csak úgy tud mozogni, ha helyet cserél a pirossal. Ekkor a két atom diffúziós áramának meg kellene egyeznie.



Intersticiális atomra a diffúziós állandó:

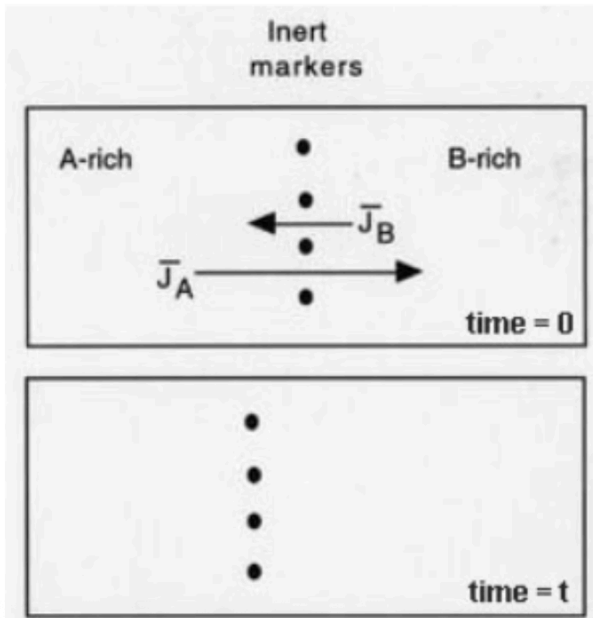
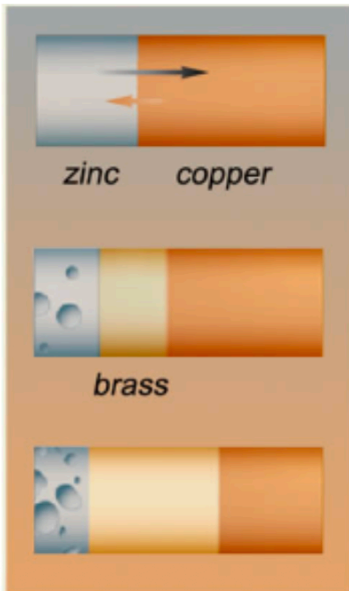
$$D = D_0 \exp \left(-\frac{\Delta G}{k_B T} \right)$$

ahol ΔG az aktivációs szabadentalpia, azaz az az energiagát, amelyet az atomnak át kell ugrania, hogy szomszédos pozícióba jusson. Ez az aktivációs szabadentalpia az Arrhenius plot meredekségéből leolvasható.



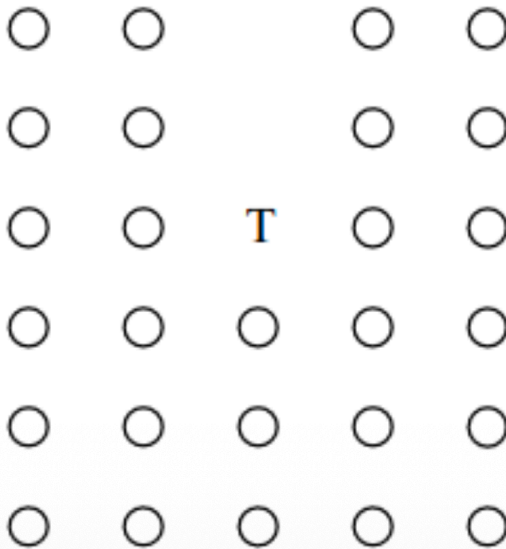
Kirkendall effektus

Sárgaréz, szubsztitúciós ötvözet. Kirkendall inert markereket helyezett a cink-réz határfelületre, hogy a határfelület elmozdulását nyomon kövesse. Azt tapasztalta, hogy a markerek elmozdultak: több cink vándorolt a réz felé, mint réz a cink felé. Emellett a cink oldalán vakanciaszerű lyukak keletkeztek, mivel a gyorsabban távozó cink helyén vakanciák halmozódtak fel. Ez a Kirkendall-effektus.



Ötlet: van vakancia is, ettől nem lehet eltekinteni. Az atomok a vakancia helyére is el tudnak mozdulni anélkül, hogy az ötvözet másfajta atomja mozogna, mégsem kell a kétfajta atom diffúziós áramának megegyeznie, mint korábban feltételeztük! A vakanciák vándorlása megmagyarázza a határfelület elmozdulását és a lyukak keletkezését is.

Vakancia diffúzió



Szubsztitúciós diffúzió

Mi $\mathbf{j}$ -t áramnak hívjuk, angolul részben current, részben fluxus, főleg mérnökök.

Írjuk fel a két atom anyagáramát:

$$j_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$j_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

Szubsztitúciós rendszerre teljesülnie kell:

$$c_A + c_B = c_0$$

ahol c_0 a rácspontok száma, ezért:

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{\partial c_B}{\partial x}$$

Innen:

$$j_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$j_B = D_B \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Vagyis a kettő abszolút értéke csak akkor különbözhet, ha a két D különbözik.

XVII. dia

Kényszerfeltétel az eredő áram eltűnése, amihez hozzá kell adni a vakancia-áramot is:

$$j_A + j_B + j_V = 0$$

Ebből ki tudjuk fejezni a vakancia-áramot:

$$j_V = -j_A - j_B = (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Ha feltesszük, hogy a vakancia-koncentrációra is vonatkozik egy diffúziós egyenlet, akkor:

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j_V$$

$$j_V = v c_0$$

$$c_0 v = (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

ahol v a marker sebessége, melyre kapjuk, hogy:

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial X_A}{\partial x}$$

ahol $X_A = c_A/c_0$.

A $j_V = v c_0$ összefüggés fizikai értelme: a vakancia-áram ekvivalens egy v sebességű rácselmozdulással, ahol c_0 a rácspontsűrűség. A marker sebessége pontosan ezt az elmozdulást méri, ezt figyelte meg Kirkendall. Ha $D_A = D_B$, akkor a markerek nem mozognak, nincs Kirkendall-effektus.

Darken-egyenlet

Üljünk rá a marker által definiált koordinátára:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j'_A$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j'_B$$

A mozgó koordináta rendszerben van a közönséges diffúziós áramunk, meg egy $c_A v$ **konvektív járulék**: mivel a koordinátarendszer maga is mozog v sebességgel, a rács

elmozdulása mintegy magával viszi a koncentrációt. Ez analóg a hidrodinamikában az anyagszármaztatott deriválnál megjelenő konvektív taggal:

$$j'_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + c_A v = - \left[D_A - \frac{c_A}{c_0} (D_A - D_B) \right] \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Helyettesítsük be a marker fentebb kiszámolt sebességét v helyére:

$$j'_A = - \left[\frac{D_A c_B + D_B c_A}{c_A + c_B} \frac{\partial c_A}{\partial x} \right] = -D^* \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$j'_B = - \left[\frac{D_A c_B + D_B c_A}{c_A + c_B} \frac{\partial c_B}{\partial x} \right] = -D^* \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

Kihagyjuk a vakanciák számát, mert kevesen vannak.

Zárójelet elnevezzük D^* -nak, ami a diffúziós együttható a marker által definiált koordináta-rendszerben, és **Darken-féle kölcsönös diffúziós együtthatónak** hívjuk. Ekkor:

$$-D^* \frac{\partial c_B}{\partial x} = D^* \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Mínusz előjeltől eltekintve egyenlőek. Ha ráülünk a markerre, akkor ugyan annyi atom megy mindkét irányba. "Helyre jött minden."

10. A diffúzió általános elmélete, Onsager reláció

Fick az anyagmegmaradás törvényét használta, a $\mathbf{j}$ anyagáram helyére írta be az koncentráció negatív gradiensevel arányos alakját.. Ez hasra ütés, meg lehet-e mélyebben érteni?

Termodinamikában azt tanultuk, hogy anyagmozgás akkor következik be, ha a kémia potenciál helyről-helyre változik. Legyen az anyagáram arányos a kémiai potenciál gradiensevel:

$$\mathbf{j} = -M \nabla \mu$$

ahol M a mozgékonyosság, mely megadja, hogy egy részecske adott közegben milyen könnyen mozog egy adott hajtóerő hatására egységnyi térfogatra vetítve.

Korábban kaptuk, hogy

$$\left(\frac{\partial g}{\partial c} \right)_{T,p} = \mu$$

A kémiai potenciál nem függ explicit módon a helytől, csak a termodinamikai állapotváltozókon (itt: a koncentráción) keresztül. Ezért a lánc-szabályt alkalmazva:

$$\mathbf{j} = -M \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{T,p} \nabla c$$

Ha az együtthatót elnevezzük D -nek, akkor visszajutunk a Fick-törvényhez, vagyis megkaptuk D értékét:

$$D = M \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{T,p}$$

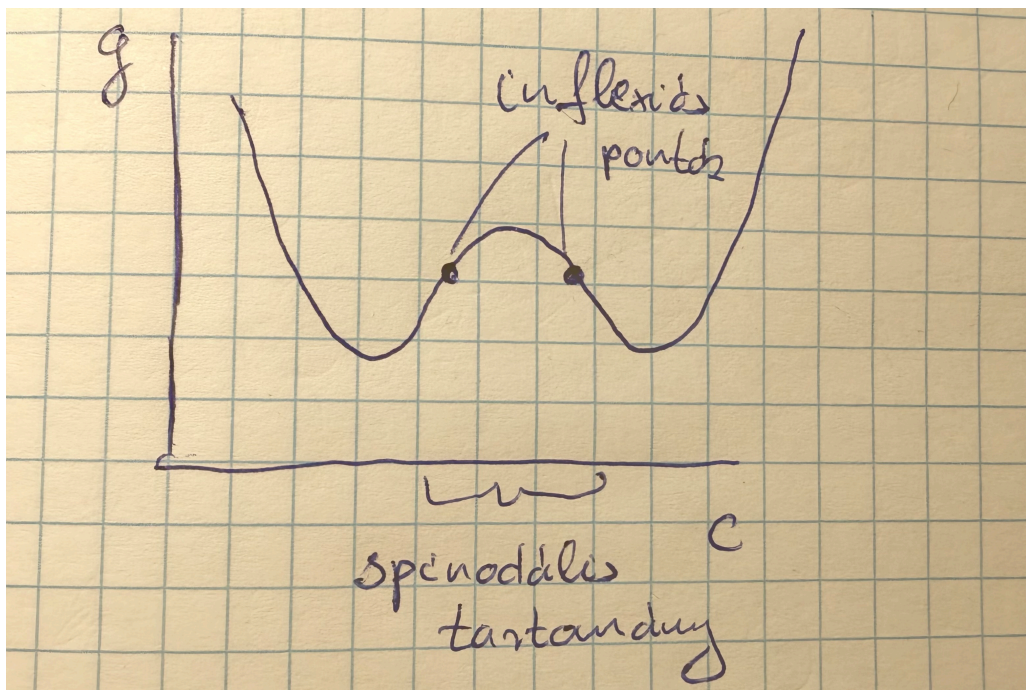
adódik, hogy

$$\mathbf{j} = -M \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{T,p} \nabla c$$

Termodinamikából kellett tanulni a stabilitási kritériumot: rendszer akkor lehet stabil egyensúlyban, ha az állapotfüggvény második deriváltjai nagyobbak nullánál, jelen esetben:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{T,p} > 0$$

Korábban $g(c)$ -ről megállapítottuk, hogy egy minimuma van, második deriváltja mindenhol pozitív, és $D > 0$. A rendszer nem tud szétesni két különböző koncentrációjú tartományra, ha csak egy minimuma van.



Két inflexiós pont közt a második derivált negatív, ekkor D is negatív, nincs egyensúlyban, instabil. Ezt a tartományt hívják spinodális tartománynak, a két inflexiós pontot spinodális tartománynak. Itt a koncentráció periodikusan hullámzik.

Helyfüggés más tagokon keresztül is megjelenhet, például nyomás, gravitációs potenciál:

$$g = g_0(c) + \alpha c p(\mathbf{r}) + c m \phi(\mathbf{r})$$

Ekkor

$$\mathbf{j} = -D \nabla c - M \alpha \nabla p + M m \mathbf{f}$$

ahol $\mathbf{f}$ a tömegre vetített gravitációs erő. Gravitációt ki lehet kapcsolni az úrban. Vagy centrifugában forgatjuk, akkor a centrifugális erő is lehet a diffúzió forrása.

Entropia-sűrűség

Tetszőleges számú komponens esetén a belső energia és annak fajlagos alakja (u):

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^p \mu_i N_i$$

$$u = Ts - p + \sum_{i=1}^p \mu_i c_i$$

Gibbs-Duhem reláció és fajlagos alakja:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^p N_i d\mu_i = 0$$

$$sdT - dp + \sum_{i=1}^p c_i d\mu_i = 0$$

u -ból írjuk fel du -t:

$$du = sdT + Tds - dp + \sum_{i=1}^p (\mu_i dc_i + c_i d\mu_i)$$

Amiből a Gibbs-Duhem reláció alapján:

$$du = Tds + \sum_{i=1}^p \mu_i dc_i$$

Rendezzük át az egyenletet ds -re, ekkor megjelenik két mennyiség $\frac{1}{T}$ és $\frac{\mu_i}{T}$:

$$ds = \frac{1}{T} du - \sum_{i=1}^p \frac{\mu_i}{T} dc_i$$

Valamit szeretnénk arról mondani, ha egy rendszer nincs egyensúlyban. Ehhez feltételezzük, hogy minden kellően kicsi térfogatelem lokális egyensúlyban van, és lokálisan teljesülnek az egyensúlyi termodinamika összefüggései. A nemegyensúlyi folyamatok leírásának kulcsa az **entrópia-produkció**: a második főtétel szerint az entrópia csak nőhet, ez megszabja, hogy milyen áramok és hajtóerők léphetnek fel.

Onsager: jelöljük $c_0 = u$, hogy ne kelljen annyit írni, és vezessük be a **termodinamikai erő** fogalmát, ami az entrópiásűrűség c_i szerinti parciális deriváltjának gradiense:

$$\mathbf{X}_i = \nabla \frac{ds}{dc_i}$$

Ebből az entrópiásűrűséget beírva kapjuk, hogy:

$$X_0 = \nabla \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \nabla T$$

$$X_i = -\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right)$$

Tehát a **termodinamikai erők hőmérséklet - és kémiai potenciálgradiensek**. Ezek hajtják a hőáramot és az anyagáramot.

Ha veszünk egy zárt rendszert, akkor ebben a rendszerben az entrópia nem tud csökkenni - termodinamika második főtétele. Ha az entrópiasűrűség produktumot kiintegráljuk egy zárt térfogatra, az integrál mennyisége semmiképp sem nem tud csökkenni. Ebből jönnek az erők.

Az Univerzum tágul, ezért az entrópia-produktum deriváltja lehet nullánál kisebb. Azaz az összes entrópia nő, de az entrópia-sűrűség csökkenhet.

Áramok

Onsager (1931): egy nemegyensúlyi rendszerben az áramok és a termodinamikai erők között lineáris összefüggés áll fenn – ez a **lineáris nemegyensúlyi termodinamika** alapfeltevése.

Legyen az i -edik áram a termodinamikai erők lineáris kombinációja:

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=0} \hat{L}_{ij} \mathbf{X}_j$$

ahol $\mathbf{J}_i$ energia-áram, $\hat{L}$ a vezetési együtthatók mátrix. Azaz kereszttagok is megjelennek, az i -edik áramot nem csak a saját ereje, hanem a többi erő is hajtja, például a hőáramot a koncentrációgradiens is. De nem szabad olyan áramot létrehozni, amik meg tudják sérteni a termodinamika második főtételét. Zárt rendszer teljes entrópiája nem tud csökkenni.

Mik is ezek az áramok? Ehhez fel kell írni az energia és részecskeszám megmaradási egyenleteket:

$$\dot{u} = -\nabla \mathbf{J}_0 + W_0$$

ahol $W_0 = \mathbf{J}_e \cdot \mathbf{E}$ a Joule-hő, amit a mozgó töltések okoznak.

$$\dot{c}_i = -\nabla \mathbf{J}_i + W_i$$

ahol W_i a kémiai reakció következtében a részecskeszám-változás sebessége. Ezzel küzdjenek a kémikusok, mi nullának fogjuk venni. Ebben a félévben áramot se vezetünk, W_0 se legyen:

$$\dot{u} = -\nabla \mathbf{J}_0 \quad \text{és} \quad \dot{c}_i = -\nabla \mathbf{J}_i$$

Ellenőrizni kell, hogy az entrópia hogy változik. A ds -t leíró egyenletet deriváljuk idő szerint, majd integráljuk a teljes térfogatra, hogy megkapjuk a teljes entrópia változását:

$$\dot{S} = \int \dot{s} dV = \int \left[\frac{1}{T} \dot{u} - \sum_{i=1}^p \frac{\mu_i}{T} \dot{c}_i \right] dV$$

Írjuk be $\dot{u}$ -t és $\dot{c}_i$ -t:

$$\dot{S} = \int \dot{s} dV = - \int \left[\frac{1}{T} \nabla \mathbf{J}_0 - \sum_{i=1}^P \frac{\mu_i}{T} \nabla \mathbf{J}_i \right] dV$$

Ez nem lehet negatív, hogy ne sértse a második főtételt.

Parciális integrálással, feltéve, hogy a felületen nincs áram, és a nablát előre dobjuk $\frac{1}{T}$ -re:

$$\dot{S} = \int \left[\nabla \frac{1}{T} \mathbf{J}_0 - \sum_{i=1}^P \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i \right) \right] dV$$

A zárójelen belül az első tag $\mathbf{X}_0 \mathbf{J}_0$, a második tagban $\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i \right)$ szétbontható:

$$\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i \right) = \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \mathbf{J}_i + \frac{\mu_i}{T} \nabla \mathbf{J}_i$$

Az első rész $-\mathbf{X}_i \mathbf{J}_i$, a második a Gauss-tétellel felületi integrállá alakítható, és az eltűnik, mert a felületen nem folyik áram.

Így megjelennek a termodinamikai erők:

$$\dot{S} = \int \left[\mathbf{X}_0 \mathbf{J}_0 + \sum_{i=1}^P \mathbf{X}_i \mathbf{J}_i \right] dV = \int \sum_{i=0}^P \mathbf{X}_i \mathbf{J}_i dV$$

Helyettesítsük be $\mathbf{J}_i$ -t:

$$\dot{S} = \int \sum_{i,j} \mathbf{X}_i \hat{L}_{ij} \mathbf{X}_j dV \geq 0$$

Ide bármilyen $\mathbf{X}$ -et beírva $\hat{L}$ -t úgy kell megválasztani, hogy az integrál ne lehessen nulla. Ez valami bilineáris formula, mátrix balról-jobbról vektorral szorozva, ekkor úgy lehet garantálni, hogy a szorzat nem negatív, ha $\hat{L}$ mátrix sajátértékei nem negatívak. Ha $\hat{L}$ szimmetrikus, akkor vannak valós sajátértékei.

Ez az egész csak közelítés, modern kutatásokban lehetnek magasabb deriváltak is.

A $\hat{L}_{00}$ komponens adja meg az energiaáramot. Az $\hat{L}_{11}$ komponens, ha helyről-helyre különböző a koncentráció, mert μ gradiense nem nulla, akkor ehhez tartozik egy részecskeáram, van diffúzió. A $\hat{L}_{01}$ komponens azt mondja, hogy ha van egy kémiai potenciál gradiensünk, akkor is van energiaáram. $\hat{L}_{10}$ esetén, ha van hőmérséklet gradiens, akkor is van anyagáram, ez a keresztteffektus.

Hogy ne legyen baj, az **Onsager reciprocitási reláció** szerint $\hat{L}_{01} = \hat{L}_{10}$, azaz a keresztteffektusok nem függetlenek egymástól, különben nem lenne garantált a termodinamika második főtételének teljesülése. $\hat{L}$ értékei mikroszkópikus elméletből a kvantummechanika segítségével kiszámíthatóak.

A világegyetem egy agyament rendszer, mert zárt rendszer, de tágul.

Boltzmann: bolondok házában halt meg. Hogy van az, hogy minden elemi folyamat megfordítható, de makroszkópusan nem, csak külső beavatkozással. Magyarázat: sokkal több mikroállapot van magasabb entrópián, mint alacsonyon, ezért a folyamatok a magasabb entrópia felé haladnak.

Onsager reláció

$L_{ij,\alpha,\beta}$, ahol $\alpha, \beta = 1 \dots 3, i, j = 0 \dots P$

vagyis $\hat{L}$ egy tenzor, nem csak az i, j komponens-indexek vannak, hanem α, β térbeli indexek is. Tehát $\hat{L}_{ij,\alpha,\beta}$ egy 3×3 -as tenzor minden (i, j) párra.

Az Onsager reláció ebben az általános alakban:

$$\hat{L}_{ij,\alpha,\beta} = \hat{L}_{ji,\beta,\alpha}$$

Izotróp közegben $\hat{L}$ diagonális a térbeli indexekben. és visszkapjuk az $\hat{L}_{ij} = \hat{L}_j i$ alakot.

Transzport egyenletek:

$$\mathbf{X}_i = \sum_j \frac{d^s}{dc_i dc_j} \nabla c_j$$

Még egyszer deriválom, és megszorozom a c gradiensével, mert a termodinamikai erő egy **gradiens**, és s csak a koncentrációkon keresztül függ a helytől. A láncszabály alkalmazásával a hely szerinti gradiens átírható koncentráció szerinti deriválttá szorozva a koncentráció gradiensével.

Beírjuk a ronda erőket a koncentrációs egyenletbe:

$$\dot{c}_i = -\nabla \mathbf{J}_i = -\nabla \sum_j \hat{L}_{ij} \mathbf{X}_j = -\nabla \left\{ \sum_j \hat{L}_{ij} \left[\sum_k \frac{d^2 s}{dc_j dc_k} \nabla c_k \right] \right\}$$

Egyszerű esetben:

$$\dot{c}_i = -\sum_{jk} \hat{L}_{ij=0}^P \left[\frac{d^2 s}{dc_k dc_j} \right] \nabla \nabla c_j = \sum_{j=0}^P \hat{D}_{ij} \nabla \nabla c_j$$

$\hat{D}_{11}$ komponens a hővezetés, $\hat{D}_{00}$ meg az energiadiffúzió, ami szintén hővezetés.

Megjelennek az entrópia második deriváltjai. A stabilitás feltétele, hogy a termodinamikai potenciálok második deriváltjai ne legyenek negatívak.

Amit csináltunk **irreverzibilis termodinamikának** is nevezik, hogy megkülönböztessük a közönséges termodinamikától. Mi hiányzik? $s(u, c)$ alakban adtuk meg, de nem fordulhat-e elő, hogy u deriváltjai megjelennek? Lehetnek-e nem lokális effektusok? A 21. századi anyagfizika erről szól a nanotechnológia miatt, nem elég már a klasszikus termodinamikai leírás.

11. A diffúzió makroszkópikus elmélete

Tegyük fel, hogy keletkezik egy kis kiválás. Valahogy oda kell menniük az atomoknak. Ha egyik típusú anyag mozog a másikban, azt **diffúzió**nak hívjuk.

Termodinamikai megfontolások

A termodinamika első főtétele:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$U = TS - pV + \mu N$$

Ebből a szabadentalpia:

$$G = \mu N$$

Valamint a Gibbs-Duhem-reláció:

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

Melyet a második egyenlet differenciálásával, majd abból az első kivonásával kapunk.

Vezessünk be a fajlagos mennyiségeket a szabadentalpiára, entrópiára és részecskeszámra (koncentráció):

$$g = \frac{G}{V} \quad s = \frac{S}{V} \quad c = \frac{N}{V}$$

Ebből kapjuk, hogy:

$$g = \mu c$$

A Gibbs-Duhem reláció fennáll a fajlagos mennyiségekre is:

$$sdT - dp + cd\mu = 0$$

A fajlagos szabadentalpia differenciálja pedig:

$$dg = \mu dc + cd\mu$$

Amibe $cd\mu$ -t behelyettesíthetjük a fajlagos Gibbs-Duhem relációból, így azt kapjuk, hogy:

$$dg = -sdT + dp + \mu dc$$

Állandó nyomáson és hőmérsékleten a kémiai potenciál g koncentráció szerinti deriválásával előállítható:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial c}\right)_{T,p} = \mu$$

A kémiai potenciál intenzív állapotjelző, vagyis egyensúlyban kiegyenlítődik, ezért ha két eltérő részecskeszámú régió összeér, akkor a kémiai potenciál gradiense hajtja a részecskék vándorlását, a diffúziót.

Fick törvények

Az anyagmegmaradás törvényét kell teljesíteni:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = 0$$

ahol $\mathbf{j}$ az anyagáram, az egységnyi felületen egységnyi idő alatt áthaladó részecskék száma.

Fick I. törvénye:

$$\mathbf{j} = -D \nabla c$$

Az anyagáram legyen arányos a koncentráció gradiensevel és a D diffúziós együtthatóval.

Ezt visszaírva az anyagmegmaradás törvényébe adódik **Fick II. törvénye:**

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D \nabla c)$$

Gyakran jó közelítő alak:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c$$

Hasonló gondolatmenettel kapjuk a hővezetés egyenletét:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T$$

ahol ρ a tömegsűrűség, c_p az állandó nyomáson vett fajhő, κ a hővezetési együttható.

Majd később kiderül, hogy ezeket jó lenne összekötni. Ezért Nobelt adtak.

Fourier-analízis

Nézzük egy dimenzióban:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Alkalmazzunk periodikus perturbációt, azaz keressük a megoldást periodikus (szinuszos) alakban:

$$c(x, t) = A(t) \sin(kx) + c_0$$

ahol c_0 az egyensúlyi (homogén) koncentráció. Bármilyen kezdeti eloszlás felírható ilyen tagok szuperponálásával (Fourier-tétel), mivel a diffúziós egyenlet lineáris, ezért a megoldások szuperpozíciója is megoldás.

Behelyettesítve:

$$\dot{A} \sin(kx) = -k^2 D A \sin(kx)$$

majd egyszerűsítve $\sin(kx)$ -el

$$\dot{A} = -k^2 D A$$

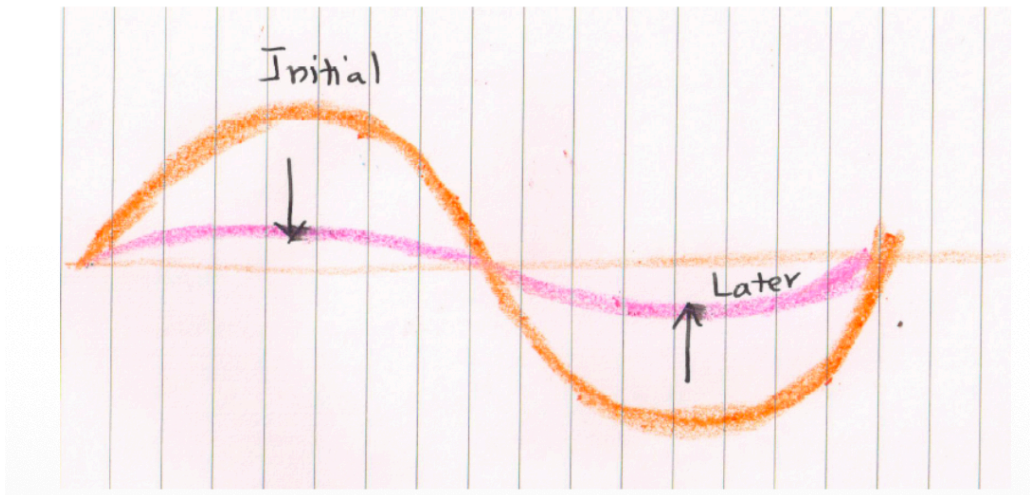
aminek a megoldása:

$$A(t) = A_0 e^{-Dk^2 t}$$

Azt kapjuk, hogy A exponenciálisan le fog csengeni idővel. Ennek ideje fordítottan arányos a hullámszám négyzetével, a csillapítás karakterisztikus ideje:

$$\tau = \frac{1}{Dk^2}$$

Ennek feltétele, hogy a D diffúziós állandó pozitív legyen.



Éles határ

Hogy néz ki a diffúziós egyenlet megoldása, ha egy olyan megoldásból indulunk ki, amely egy darabig konstans, majd hirtelen nullára esik? Azaz éles határ hogyan diffundál? Ez a legprimitívebb módja a diffúziós állandó kísérleti meghatározásának.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Nincs kitüntetett hosszúság, sem idő, mert éles falról beszélünk. Mivel szinuszból csak dimenziótlan mennyiség lehet, ezért keressük x , D és t olyan kombinációját, mely dimenziótlan. Mivel a diffúziós együttható mértékegysége $[\text{m}^2/\text{s}]$, ezért:

$$c(x, t) = f\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Ekkor

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{x}{2\sqrt{D}} \frac{1}{2t^{3/2}} f'$$

és

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{1}{4Dt} f''$$

amiket visszaírunk a diffúzió egyenletébe:

$$-2 \frac{x}{2\sqrt{Dt}} f' = f''$$

Nevezzük el a függvényünk változóját ξ -nek:

$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

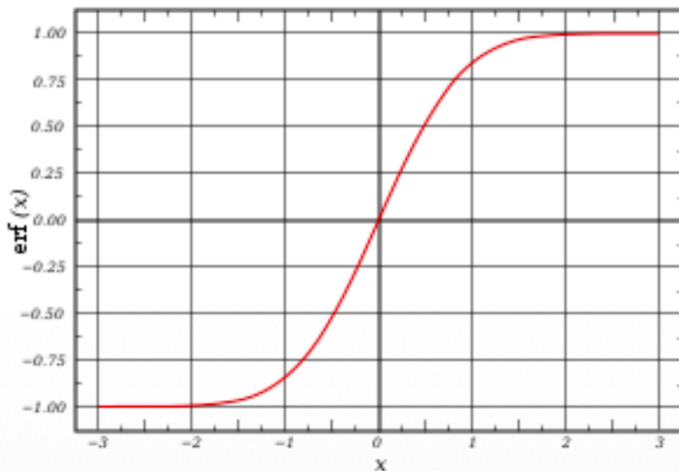
$$-2\xi f'(\xi) = f''(\xi)$$

Az egyenlet megoldása

$$f'(\xi) = f_0 e^{-\xi^2}$$

azaz $f'(\xi)$ egy Gauss-görbe. Maga $f(\xi)$ ennek integrálja, melyet analitikusan nem lehet kiszámítani zárt alakban. Ezt definiálja a hibafüggvény:

$$\text{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-\eta^2} d\eta$$



A hibafüggvény végtelenben vett határértéke:

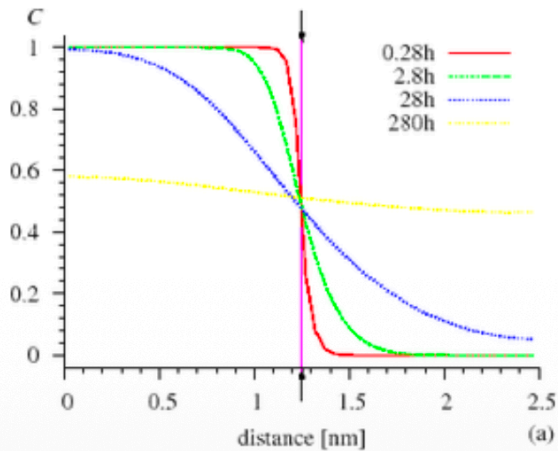
$$\lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} \text{erf}(\xi) = \pm 1$$

A megoldás:

$$c(x, t) = -c_0 \left[\text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + 1 \right] + c_\infty$$

A függvény $t \rightarrow 0$ esetben lépcsőfüggvénné válik:

- $c(x, 0) = c_\infty$ ha $x > 0$
- $c(x, 0) = -2c_0 + c_\infty$ ha $x < 0$



Delta függvény diffúziója

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

ekkor

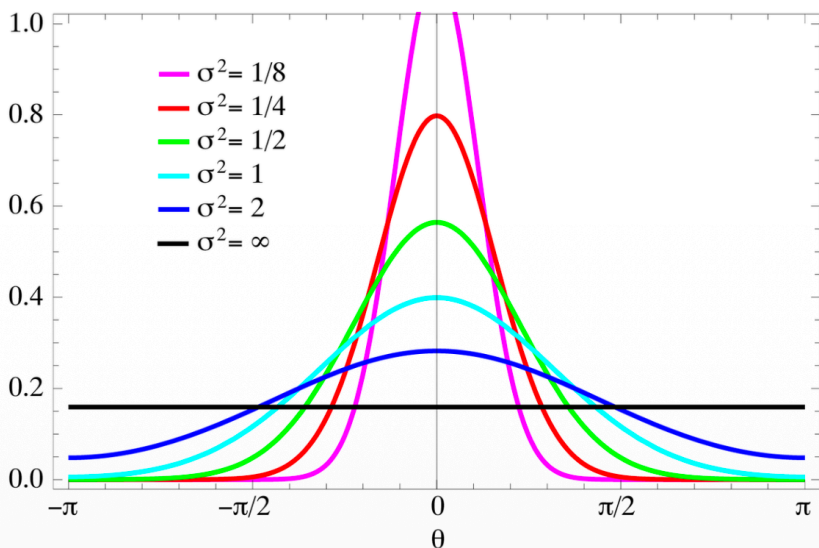
$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial c}{\partial x}$$

vagyis $\partial c / \partial x$ is megoldás, ezért a hibafüggvény deriváltja, a Gauss-függvény is megoldás:

$$c_d(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

amely kezdetben $c(x, 0) = M\delta(x)$, $M = \int c_d dx$, azaz a részecskeszám egységnyi felületre vetítve.

A Gauss szélességét az idő skálázza, idővel szétfolyik. Ha t nullába tart, akkor egy Dirac-deltát kapunk.



Konvolúció

Konvolúció:

$$\int W(x - x') \frac{\partial c(x', t)}{\partial t} dx' = \int W(x - x') D \frac{\partial^2 c(x', t)}{\partial x'^2} dx'$$

ahol x a rögzített pont, amire a konvolúciót végezzük, W a súlyfüggvény, mely adott x' pont hozzájárulását adja meg. Ez fizikailag egy súlyozott átlagolás az x pont környezetében.

Parciális integrálással (c és deriváltja a végtelenben eltűnik):

$$\int W(x - x') \frac{\partial c(x', t)}{\partial t} dx' = \int \frac{\partial^2 W(x - x')}{\partial x'^2} D c(x', t) dx'$$

Mivel W csak x és x' különbségétől függ, ezért felírhatjuk, hogy:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W(x - x')}{\partial x'} &= - \frac{\partial W(x - x')}{\partial x} \\ \frac{\partial^2 W(x - x')}{\partial x'^2} &= \frac{\partial^2 W(x - x')}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Amit behelyettesítve:

$$\int W(x - x') \frac{\partial c(x', t)}{\partial t} dx' = \int \frac{\partial^2 W(x - x')}{\partial x^2} D c(x', t) dx'$$

Mivel x' szerint integrálunk, a t és x szerinti deriválást kihozhatjuk az integrál elé:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int W(x - x') c(x', t) dx' = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int W(x - x') c(x', t) dx'$$

Ebből látszik, hogy a **konvolúció is megoldás**:

$$c(x, t) = \int c_0(x - x') c_d(x', t) dx'$$

Ha a Dirac-deltát megkonvolválom tetszőleges kezdeti koncentrációval, akkor a kezdeti koncentrációt kapom. A Dirac-delta időfejlődésével konvolválva pedig megkapjuk a koncentráció időfejlődését.

A $c(x, t)$ Gauss-függvény a diffúziós egyenlet Green-függvénye: az az egyenlet megoldása, amelynek kezdeti feltétele Dirac-delta. A módszert George Green vezette be 1828-ban.

Gömbfelület diffúziója

Térjünk át gömbi polárkoordinátákra. Laplace operátor polárkoordinátákban:

$$\Delta c = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rc)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial c}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \Theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2}$$

Ha a probléma gömbszimmetrikus, akkor csak az első tag jelenik meg:

$$\Delta c = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 rc}{\partial r^2}$$

Beírva a diffúziós egyenletbe, és r -el átszorozva:

$$\frac{\partial rc}{\partial t} = D \frac{\partial^2 rc}{\partial r^2}$$

Ha rc -t elnevezem egy új változónak, akkor ugyan olyan alakú egyenletet kapunk, mint egy dimenzióban.

Általánosabb megfontolás

Fick az anyagmegmaradás törvényét használta, a $\mathbf{j}$ anyagáram helyére írta be az koncentráció negatív gradiensevel arányos alakját.. Ez hasra ütés, meg lehet-e mélyebben érteni?

Termodinamikában azt tanultuk, hogy anyagmozgás akkor következik be, ha a kémia potenciál helyről-helyre változik. Legyen az anyagáram arányos a kémiai potenciál gradiensevel:

$$\mathbf{j} = -M \nabla \mu$$

ahol M a mozgékonyság, mely megadja, hogy egy részecske adott közegben milyen könnyen mozog egy adott hajtóerő hatására egységnyi térfogatra vetítve.

Korábban kaptuk, hogy

$$\left(\frac{\partial g}{\partial c}\right)_{T,p} = \mu$$

A kémiai potenciál nem függ explicit módon a helytől, csak a termodinamikai állapotváltozókon (itt: a koncentráción) keresztül. Ezért a lánc-szabályt alkalmazva:

$$\mathbf{j} = -M \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2}\right)_{T,p} \nabla c$$

Ha az együtthatót elnevezzük D -nek, akkor visszajutunk a Fick-törvényhez, vagyis megkaptuk D értékét:

$$D = M \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2}\right)_{T,p}$$

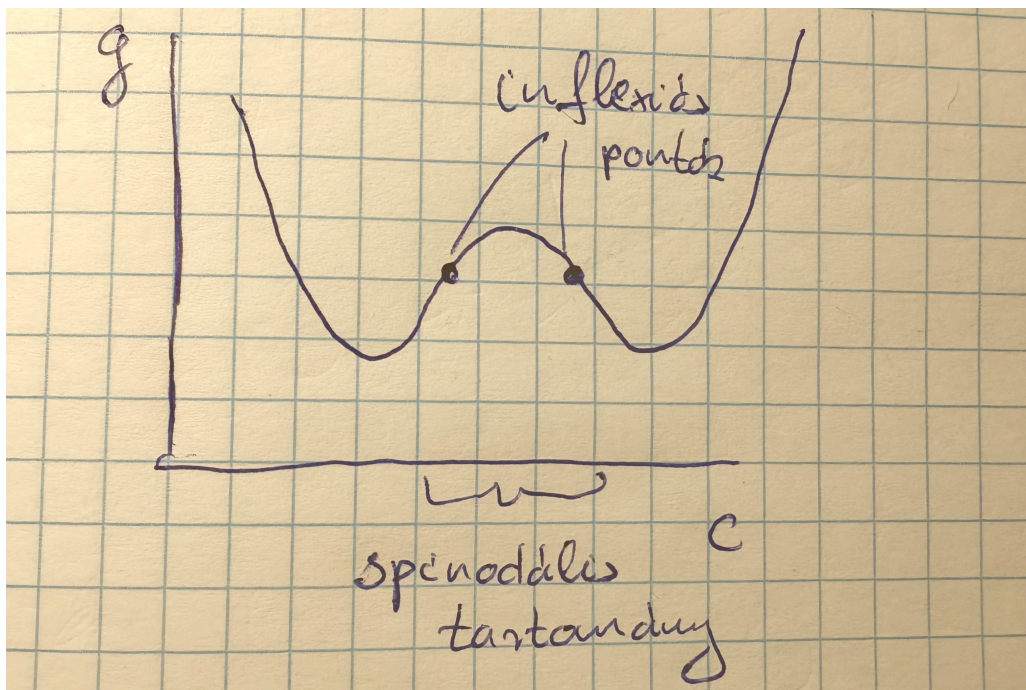
adódik, hogy

$$\mathbf{j} = -M \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2}\right)_{T,p} \nabla c$$

Termodinamikából kellett tanulni a stabilitási kritériumot: rendszer akkor lehet stabil egyensúlyban, ha az állapotfüggvény második deriváltjai nagyobbak nullánál, jelen esetben:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2}\right)_{T,p} > 0$$

Korábban $g(c)$ -ről megállapítottuk, hogy egy minimuma van, második deriváltja mindenhol pozitív, és $D > 0$. A rendszer nem tud szétesni két különböző koncentrációjú tartományra, ha csak egy minimuma van.



Két inflexiós pont közt a második derivált negatív, ekkor D is negatív, nincs egyensúlyban, instabil. Ezt a tartományt hívják spinodális tartománynak, a két inflexiós pontot spinodális tartománynak. Itt a koncentráció periodikusan hullámzik.

Helyfüggés más tagokon keresztül is megjelenhet, például nyomás, gravitációs potenciál:

$$g = g_0(c) + \alpha c p(\mathbf{r}) + c m \phi(\mathbf{r})$$

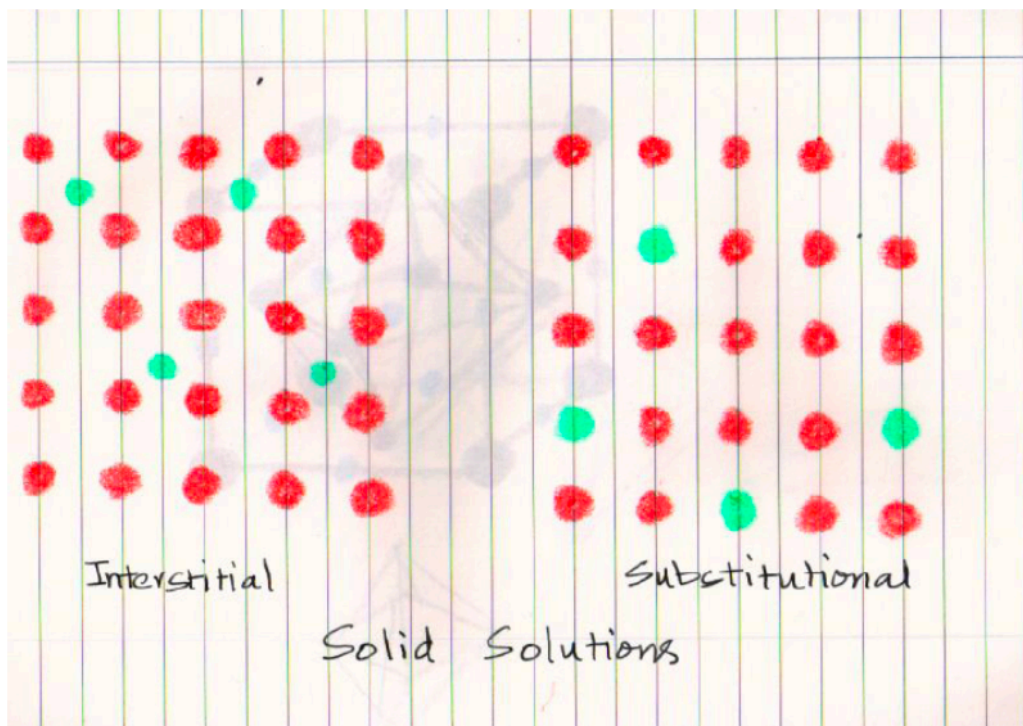
Ekkor

$$\mathbf{j} = -D \nabla c - M \alpha \nabla p + M m \mathbf{f}$$

ahol $\mathbf{f}$ a tömegre vetített gravitációs erő. Gravitációt ki lehet kapcsolni az úrban. Vagy centrifugában forgatjuk, akkor a centrifugális erő is lehet a diffúzió forrása.

Diffúzió kristályos anyagban

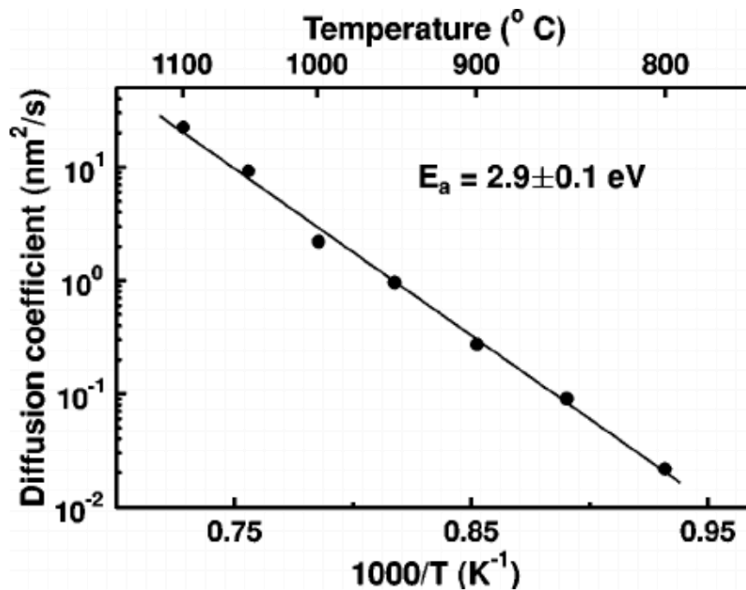
Ötvözeteknek két fajtáját tudjuk elképzelni: ötvöző atomok **intersticiálisak**, azaz a rácsközi helyeken helyezkednek el, ekkor a zöld atomok a rácsközi helyek közt ugrálni. Másik esetben szubsztitúciósan, azaz rácspontokon helyezkednek el. Ekkor csak úgy tud mozogni, ha helyet cserél a pirossal. Ekkor a két atom diffúziós áramának meg kellene egyeznie.



Intersticiális atomra a diffúziós állandó:

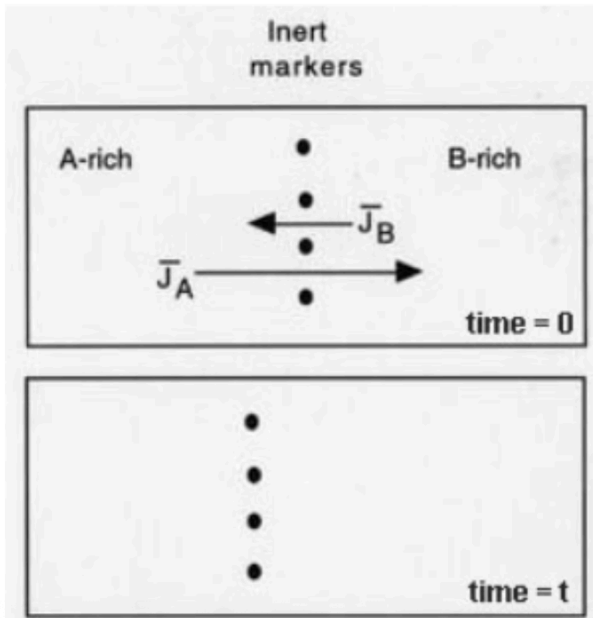
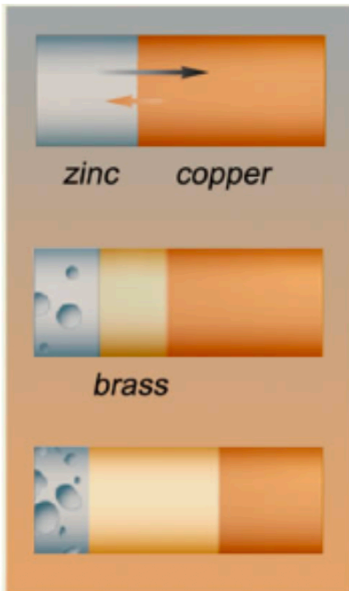
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)$$

ahol ΔG az aktivációs szabadentalpia, azaz az az energiagát, amelyet az atomnak át kell ugrania, hogy szomszédos pozícióba jusson. Ez az aktivációs szabadentalpia az Arrhenius plot meredekségéből leolvasható.



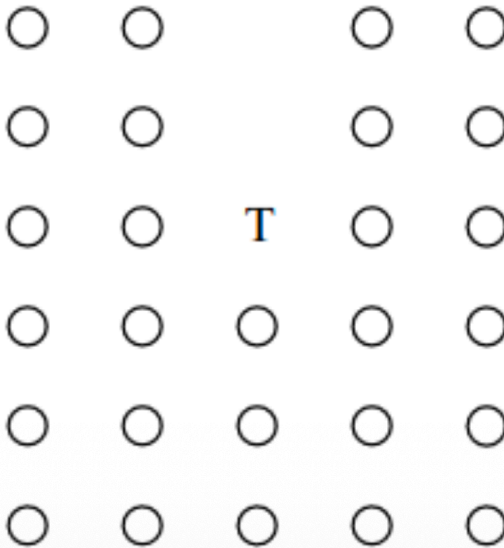
Kirkendall effektus

Sárgaréz, szubsztitúciós ötvözet. Kirkendall inert markereket helyezett a cink-réz határfelületre, hogy a határfelület elmozdulását nyomon kövesse. Azt tapasztalta, hogy a markerek elmozdultak: több cink vándorolt a réz felé, mint réz a cink felé. Emellett a cink oldalán vakanciaszerű lyukak keletkeztek, mivel a gyorsabban távozó cink helyén vakanciák halmozódtak fel. Ez a Kirkendall-effektus.



Ötlet: van vakancia is, ettől nem lehet eltekinteni. Az atomok a vakancia helyére is el tudnak mozdulni anélkül, hogy az ötvözet másfajta atomja mozogna, mégsem kell a kétfajta atom diffúziós áramának megegyeznie, mint korábban feltételeztük! A vakanciák vándorlása megmagyarázza a határfelület elmozdulását és a lyukak keletkezését is.

Vakancia diffúzió



Szubsztitúciós diffúzió

Mi $\mathbf{j}$ -t áramnak hívjuk, angolul részben current, részben fluxus, főleg mérnökök.

Írjuk fel a két atom anyagáramát:

$$j_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$j_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

Szubsztitúciós rendszerre teljesülnie kell:

$$c_A + c_B = c_0$$

ahol c_0 a rácspontok száma, ezért:

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{\partial c_B}{\partial x}$$

Innen:

$$j_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$j_B = D_B \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Vagyis a kettő abszolút értéke csak akkor különbözhet, ha a két D különbözik.

XVII. dia

Kényszerfeltétel az eredő áram eltűnése, amihez hozzá kell adni a vakancia-áramot is:

$$j_A + j_B + j_V = 0$$

Ebből ki tudjuk fejezni a vakancia-áramot:

$$j_V = -j_A - j_B = (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Ha feltesszük, hogy a vakancia-koncentrációra is vonatkozik egy diffúziós egyenlet, akkor:

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j_V$$

$$j_V = v c_0$$

$$c_0 v = (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

ahol v a marker sebessége, melyre kapjuk, hogy:

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial X_A}{\partial x}$$

ahol $X_A = c_A/c_0$.

A $j_V = v c_0$ összefüggés fizikai értelme: a vakancia-áram ekvivalens egy v sebességű rácselmozdulással, ahol c_0 a rácspontsűrűség. A marker sebessége pontosan ezt az elmozdulást méri, ezt figyelte meg Kirkendall. Ha $D_A = D_B$, akkor a markerek nem mozognak, nincs Kirkendall-effektus.

Darken-egyenlet

Üljünk rá a marker által definiált koordinátára:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j'_A$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j'_B$$

A mozgó koordináta rendszerben van a közönséges diffúziós áramunk, meg egy $c_A v$ **konvektív járulék**: mivel a koordinátarendszer maga is mozog v sebességgel, a rács

elmozdulása mintegy magával viszi a koncentrációt. Ez analóg a hidrodinamikában az anyagszármaztatott deriváltnál megjelenő konvektív taggal:

$$j'_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + c_A v = - \left[D_A - \frac{c_A}{c_0} (D_A - D_B) \right] \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Helyettesítsük be a marker fentebb kiszámolt sebességét v helyére:

$$j'_A = - \left[\frac{D_A c_B + D_B c_A}{c_A + c_B} \frac{\partial c_A}{\partial x} \right] = -D^* \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$j'_B = - \left[\frac{D_A c_B + D_B c_A}{c_A + c_B} \frac{\partial c_B}{\partial x} \right] = -D^* \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

Kihagyjuk a vakanciák számát, mert kevesen vannak.

Zárójelet elnevezzük D^* -nak, ami a diffúziós együttható a marker által definiált koordináta-rendszerben, és **Darken-féle kölcsönös diffúziós együtthatónak** hívjuk. Ekkor:

$$-D^* \frac{\partial c_B}{\partial x} = D^* \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Mínusz előjeltől eltekintve egyenlőek. Ha ráülünk a markerre, akkor ugyan annyi atom megy mindkét irányba. "Helyre jött minden."

Entrópia-sűrűség

Tetszőleges számú komponens esetén a belső energia és annak fajlagos alakja (u):

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^p \mu_i N_i$$

$$u = Ts - p + \sum_{i=1}^p \mu_i c_i$$

Gibbs-Duhem reláció és fajlagos alakja:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^p N_i d\mu_i = 0$$

$$sdT - dp + \sum_{i=1}^p c_i d\mu_i = 0$$

u -ból írjuk fel du -t:

$$du = sdT + Tds - dp + \sum_{i=1}^p (\mu_i dc_i + c_i d\mu_i)$$

Amiből a Gibbs-Duhem reláció alapján:

$$du = Tds + \sum_{i=1}^p \mu_i dc_i$$

Rendezzük át az egyenletet ds -re, ekkor megjelenik két mennyiség $\frac{1}{T}$ és $\frac{\mu_i}{T}$:

$$ds = \frac{1}{T} du - \sum_{i=1}^p \frac{\mu_i}{T} dc_i$$

Valamit szeretnénk arról mondani, ha egy rendszer nincs egyensúlyban. Ehhez feltételezzük, hogy minden kellően kicsi térfogatelem lokális egyensúlyban van, és lokálisan teljesülnek az egyensúlyi termodinamika összefüggései. A nemegyensúlyi folyamatok leírásának kulcsa az **entrópia-produkció**: a második főtétel szerint az entrópia csak nőhet, ez megszabja, hogy milyen áramok és hajtóerők léphetnek fel.

Onsager: jelöljük $c_0 = u$, hogy ne kelljen annyit írni, és vezessük be a **termodinamikai erő** fogalmát, ami az entrópiasűrűség c_i szerinti parciális deriváltjának gradiense:

$$\mathbf{X}_i = \nabla \frac{ds}{dc_i}$$

Ebből az entrópiasűrűséget beírva kapjuk, hogy:

$$X_0 = \nabla \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \nabla T$$

$$X_i = -\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right)$$

Tehát a **termodinamikai erők hőmérséklet - és kémiai potenciálgradiensek**. Ezek hajtják a hőáramot és az anyagáramot.

Ha veszünk egy zárt rendszert, akkor ebben a rendszerben az entrópia nem tud csökkenni - termodinamika második főtétele. Ha az entrópiasűrűség produktumot kiintegráljuk egy zárt térfogatra, az integrál mennyisége semmiképp sem nem tud csökkenni. Ebből jönnek az erők.

Az Univerzum tágul, ezért az entrópia-produktum deriváltja lehet nullánál kisebb. Azaz az összes entrópia nő, de az entrópia-sűrűség csökkenhet.

Áramok

Onsager (1931): egy nemegyensúlyi rendszerben az áramok és a termodinamikai erők között lineáris összefüggés áll fenn – ez a **lineáris nemegyensúlyi termodinamika** alapfeltevése.

Legyen az i -edik áram a termodinamikai erők lineáris kombinációja:

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=0} \hat{L}_{ij} \mathbf{X}_j$$

ahol $\mathbf{J}_i$ energia-áram, $\hat{L}$ a vezetési együtthatók mátrix. Azaz kereszttagok is megjelennek, az i -edik áramot nem csak a saját ereje, hanem a többi erő is hajtja, például a hőáramot a koncentrációgradiens is. De nem szabad olyan áramot létrehozni, amik meg tudják sérteni a termodinamika második főtételét. Zárt rendszer teljes entrópiája nem tud csökkenni.

Mik is ezek az áramok? Ehhez fel kell írni az energia és részecskeszám megmaradási egyenleteket:

$$\dot{u} = -\nabla \mathbf{J}_0 + W_0$$

ahol $W_0 = \mathbf{J}_e \cdot \mathbf{E}$ a Joule-hő, amit a mozgó töltések okoznak.

$$\dot{c}_i = -\nabla \mathbf{J}_i + W_i$$

ahol W_i a kémiai reakció következtében a részecskeszám-változás sebessége. Ezzel küzdjenek a kémikusok, mi nullának fogjuk venni. Ebben a félévben áramot se vezetünk, W_0 se legyen:

$$\dot{u} = -\nabla \mathbf{J}_0 \quad \text{és} \quad \dot{c}_i = -\nabla \mathbf{J}_i$$

Ellenőrizni kell, hogy az entrópia hogy változik. A ds -t leíró egyenletet deriváljuk idő szerint, majd integráljuk a teljes térfogatra, hogy megkapjuk a teljes entrópia változását:

$$\dot{S} = \int \dot{s} dV = \int \left[\frac{1}{T} \dot{u} - \sum_{i=1}^p \frac{\mu_i}{T} \dot{c}_i \right] dV$$

Írjuk be $\dot{u}$ -t és $\dot{c}_i$ -t:

$$\dot{S} = \int \dot{s} dV = - \int \left[\frac{1}{T} \nabla \mathbf{J}_0 - \sum_{i=1}^P \frac{\mu_i}{T} \nabla \mathbf{J}_i \right] dV$$

Ez nem lehet negatív, hogy ne sértse a második főtételt.

Parciális integrálással, feltéve, hogy a felületen nincs áram, és a nablát előre dobjuk $\frac{1}{T}$ -re:

$$\dot{S} = \int \left[\nabla \frac{1}{T} \mathbf{J}_0 - \sum_{i=1}^P \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i \right) \right] dV$$

A zárójelen belül az első tag $\mathbf{X}_0 \mathbf{J}_0$, a második tagban $\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i \right)$ szétbontható:

$$\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i \right) = \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \mathbf{J}_i + \frac{\mu_i}{T} \nabla \mathbf{J}_i$$

Az első rész $-\mathbf{X}_i \mathbf{J}_i$, a második a Gauss-tétellel felületi integrállá alakítható, és az eltűnik, mert a felületen nem folyik áram.

Így megjelennek a termodinamikai erők:

$$\dot{S} = \int \left[\mathbf{X}_0 \mathbf{J}_0 + \sum_{i=1}^P \mathbf{X}_i \mathbf{J}_i \right] dV = \int \sum_{i=0}^P \mathbf{X}_i \mathbf{J}_i dV$$

Helyettesítsük be $\mathbf{J}_i$ -t:

$$\dot{S} = \int \sum_{i,j} \mathbf{X}_i \hat{L}_{ij} \mathbf{X}_j dV \geq 0$$

Ide bármilyen X -et beírva $\hat{L}$ -t úgy kell megválasztani, hogy az integrál ne lehessen nulla. Ez valami bilineáris formula, mátrix balról-jobbról vektorral szorozva, ekkor úgy lehet garantálni, hogy a szorzat nem negatív, ha $\hat{L}$ mátrix sajátértékei nem negatívak. Ha $\hat{L}$ szimmetrikus, akkor vannak valós sajátértékei.

Ez az egész csak közelítés, modern kutatásokban lehetnek magasabb deriváltak is.

A $\hat{L}_{00}$ komponens adja meg az energiaáramot. Az $\hat{L}_{11}$ komponens, ha helyről-helyre különböző a koncentráció, mert μ gradiense nem nulla, akkor ehhez tartozik egy részecskeáram, van diffúzió. A $\hat{L}_{01}$ komponens azt mondja, hogy ha van egy kémiai potenciál gradiense, akkor is van energiaáram. $\hat{L}_{10}$ esetén, ha van hőmérséklet gradiens, akkor is van anyagáram, ez a keresztteffektus.

Hogy ne legyen baj, az **Onsager reciprocitási reláció** szerint $\hat{L}_{01} = \hat{L}_{10}$, azaz a keresztteffektusok nem függetlenek egymástól, különben nem lenne garantált a termodinamika második főtételenek teljesülése. $\hat{L}$ értékei mikroszkópikus elméletből a kvantummechanika segítségével kiszámíthatóak.

A világegyetem egy agyament rendszer, mert zárt rendszer, de tágul.

Boltzmann: bolondok házában halt meg. Hogy van az, hogy minden elemi folyamat megfordítható, de makroszkópiusan nem, csak külső beavatkozással. Magyarázat: sokkal több mikroállapot van magasabb entrópián, mint alacsonyon, ezért a folyamatok a magasabb entrópia felé haladnak.

XXIII. dia

Onsager reláció

$L_{ij,\alpha,\beta}$, ahol $\alpha, \beta = 1 \dots 3, i, j = 0 \dots P$

vagyis $\hat{L}$ egy tenzor, nem csak az i, j komponens-indexek vannak, hanem α, β térbeli indexek is. Tehát $\hat{L}_{ij,\alpha,\beta}$ egy 3×3 -as tenzor minden (i, j) párra.

Az Onsager reláció ebben az általános alakban:

$$\hat{L}_{ij,\alpha,\beta} = \hat{L}_{ji,\beta,\alpha}$$

Izotróp közegben $\hat{L}$ diagonális a térbeli indexekben. és visszkapjuk az $\hat{L}_{ij} = \hat{L}_j \delta_{ij}$ alakot.

Transzport egyenletek:

$$\mathbf{X}_i = \sum_j \frac{d^s}{dc_i dc_j} \nabla c_j$$

Még egyszer deriválom, és megszorozom a c gradiensével, mert a termodinamikai erő egy **gradiens**, és s csak a koncentrációkon keresztül függ a helytől. A láncszabály alkalmazásával a hely szerinti gradiens átírható koncentráció szerinti deriválttá szorozva a koncentráció gradiensével.

Beírjuk a ronda erőket a koncentrációs egyenletbe:

$$\dot{c}_i = -\nabla \mathbf{J}_i = -\nabla \sum_j \hat{L}_{ij} \mathbf{X}_j = -\nabla \left\{ \sum_j \hat{L}_{ij} \left[\sum_k \frac{d^2 s}{dc_j dc_k} \nabla c_k \right] \right\}$$

Egyszerű esetben:

$$\dot{c}_i = - \sum_{jk} \hat{L}_{ij=0}^P \left[\frac{d^2 s}{dc_k dc_j} \right] \nabla \nabla c_j = \sum_{j=0}^P \hat{D}_{ij} \nabla \nabla c_j$$

$\hat{D}_{11}$ komponens a hővezetés, $\hat{D}_{00}$ meg az energiadiffúzió, ami szintén hővezetés.

Megjelennek az entrópia második deriváltjai. A stabilitás feltétele, hogy a termodinamikai potenciálok második deriváltjai ne legyenek negatívak.

Amit csináltunk **irreverzibilis termodinamikának** is nevezik, hogy megkülönböztessük a közönséges termodinamikától. Mi hiányzik? $s(u, c)$ alakban adtuk meg, de nem fordulhat-e elő, hogy u deriváltjai megjelennek? Lehetnek-e nem lokális effektusok? A 21. századi anyagfizika erről szól a nanotechnológia miatt, nem elég már a klasszikus termodinamikai leírás.

Diffúzió mikroszkópikus elmélete

Hogy lehetne az eddigieket leírni atomi szinten? Einstein ezért is kapott Nobel-díjat.

Brown-mozgás, 1827 mikroszkópban polleneket figyelt meg, össze-vissza ugráltak.

Matematikai leírása a véletlen bolyongás, a lépések függetlenek attól, hogy korábban mi történt vele. Általában nem jut sehova, de mi van ha az elmozdulás négyzetét átlagolom?

$$\frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^2}{t} \rightarrow D$$

$$\langle r^2 \rangle = 2dDt$$

ahol D a diffúziós állandó, d a mozgás dimenziószáma.

Fehér zaj (Wiener folyamat), változzon egy dW mennyiség egy $\xi(t)$ amplitúdóval, amit nevezzünk erőlökhésnek:

$$dW = \xi(t)dt$$

Akkor beszélünk fehér zajról, ha az alábbi két várható érték:

$$\langle \xi(t)\xi(0) \rangle = \delta(t)$$

$$\langle (dW(t))^2 \rangle = dt$$

Az első egyenlet fejezi ki, hogy független a folyamat, a véletlen erőlökhések korrelálatlanok, a rendszernek nincs memóriája. A második pedig azt fejezi ki, hogy a négyzetes elmozdulás várható értéke lineárisan nő az idővel.

A Brown-mozgás a fehér zaj integrálja.

Képzeliünk egy részecskét, ami egy közegben mozog, és súrlódással arányos erő hat rá, valamint egy ütközésekből származó véletlen erő. Ez adja a **Langevin egyenletet**:

$$ma = -\lambda v + \sigma' \xi$$

ahol λ a súrlódási együttható, σ' a véletlen erő amplitúdója, és a két tag "verseng" egymással: az első lassítja a részecskét, a második pedig véletlenszerűen rúgja meg. Erre teljesüljenek a fehér zaj feltételei.

Sztocasztikus differenciál

Sztocasztikus differenciál egyenletnek nevezik azokat az egyenleteket, amelyek:

$$\dot{x} = b(x) + \sigma \xi$$

azaz valamilyen b mennyiségtől függ (determinisztikus rész), plusz egy fehér zaj (diffúziós rész). Ez a Langevin egyenlet leosztva a tömeggel, azaz $b(x) = -\frac{\lambda}{m}v$, $\sigma = \frac{\sigma'}{m}$.

Szorozzuk meg az egyenletet dt -vel:

$$dx = b(x)dt + \sigma dW(t)$$

Van egy random komponens, ami valahol lesz, de ezt nem tudjuk megmondani, csak a valószínűséget. Nézzük a $p(x, t)$ valószínűségi eloszlás valószínűség-sűrűségét:

$$p(x, t + dt)\Delta x' = p(x - dx, t)\Delta x$$

A kettőnek egyenlőnek kell lennie, mert részecske nem keletkezik vagy semmisül meg. A két változás nem egyenlő, mert $\Delta x' \neq \Delta x$, mivel $b(x)$ helyfüggő.

Az intervallum egyik vége $b(x)dt$ -vel tud odébb menni, a másik vége $b(x + \Delta x, t)dt$ -vel, a kettő különbsége adja az intervallum változását (megnyúlását):

$$\Delta x' = \left(1 + \frac{\partial b(x)}{\partial x} dt\right) \Delta x$$

A véletlen tag nem jelenik meg, mert dW várható értéke nulla, $\Delta x \cdot dW$ pedig másodrendűen kicsi.

Helyettesítsük be, és fejtük sorba mindkét oldalt! Bal oldalt idő szerint elsőrendű tagig, jobb oldalt hely szerint másodrendű tagig:

$$p(x, t) \left[1 + \frac{\partial b}{\partial x} dt\right] + \dot{p}(x, t)dt = p(x, t) - \frac{\partial}{\partial x} p(t, x)dx + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(t, x)dx^2$$

$$p(x, t) \frac{\partial b}{\partial x} dt + \dot{p}(x, t)dt = -\frac{\partial}{\partial x} p(t, x)dx + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(t, x)dx^2$$

Δx -el egyszerűsít. Valahogy megjelenik $\dot{p}$. Az az ötlete támad, hogy a jobb oldalt második deriváltig fejtük sorba.

XXVI. dia

Írjuk be dx -et a sztochasztikus egyenletből:

$$p(x, t) \frac{\partial b}{\partial x} dt + \dot{p}(x, t)dt = -\frac{\partial}{\partial x} p(t, x)(b(x)dt + \sigma dW) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(t, x)(b(x)dt + \sigma dW)^2$$

Átlagoljuk ki, azaz térjünk át várható értékre, dt -ben lineáris tagokig, $\langle dW \rangle = 0$ és $\langle dW^2 \rangle = dt$:

$$p(x, t) \frac{\partial b}{\partial x} dt + \dot{p}(x, t)dt = -\frac{\partial}{\partial x} p(t, x)b(x)dt + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(t, x)\sigma^2 dt$$

Mindkét oldalon dt -vel arányos tagokat kaptunk, ezért mentünk el sorfejtésben a második tagig.

Osszuk le dt -vel, és akkor kapjuk a Fokker-Planck egyenletet:

$$\dot{p} = -\frac{\partial}{\partial x}(b(x)p) + \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(t, x)$$

Ez azt mondja ki, hogy egy valószínűség-sűrűségre vonatkozó egyenletnek megmaradási törvény alakúnak kell lennie, az összvalószínűségnek meg kell maradnia. Ezt teljesíti:

$$\dot{p} = -\frac{\partial}{\partial x} j_p$$

ahol j_p a valószínűségi áramsűrűség:

$$j_p = b(x)p - \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial p(t, x)}{\partial x}$$

Mivel diffúzióra a Langevin-egyenlet:

$$\dot{v} = -\frac{\lambda}{m}v + \frac{\sigma'}{m}\xi$$

ezért a rá vonatkozó Fokker-Planck egyenlet:

$$\dot{p}(v, t) = \frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{\lambda}{m} v p(v, t) + \frac{\sigma^2}{2m^2} \frac{\partial p(v, t)}{\partial v} \right]$$

Ami a Brown-mozgásra vonatkozó valószínűség-sűrűséget leíró egyenlet. Ha szerencsénk van, tudunk erre találni stacionárius megoldást, ahol $\dot{p} = 0$. Azaz jobb oldalon a valószínűségi áramsűrűség nem változik, de ha $v \rightarrow \pm\infty$ akkor $p \rightarrow 0$, vagyis mindkét tagnak külön-külön nullának kell lennie.

XXVII.dia

Stacionárius megoldás:

$$\frac{\lambda}{m} v p_{\infty}(v) + \frac{\sigma^2}{2m^2} \frac{\partial p_{\infty}(v)}{\partial v} = 0$$

ahol p_{∞} -vel jelöljük a stacionárius valószínűség-sűrűséget, amire a rendszer hosszú idő ($t \rightarrow \infty$) után beáll.

Rendezzük át

$$\frac{\partial p_{\infty}(v)}{\partial v} = -\frac{2m\lambda}{\sigma'^2} v p_{\infty}(v)$$

Ennek megoldása egy Gauss-függvény:

$$p_{\infty}(v) = p_0 \exp\left(-\frac{m\lambda}{\sigma'^2} v^2\right)$$

Most jön Einstein: eddig semmit nem mondtunk arról, hogy a zaj tagot hogyan írjuk be. Azt kapjuk eredményül, hogy a sebességeloszlás egy Gauss-görbe. De Einstein tudja a fizikát, van nekünk egy Boltzmann-féle sebességeloszlásunk:

$$p_{\infty}(v) = p_0 \exp\left(-\frac{m}{2k_B T} v^2\right)$$

Amit akkor kapunk vissza, ha σ -t megfelelően választjuk meg:

$$\sigma'^2 = 2\lambda k_B T = 12\pi\eta r k_B T$$

ahol $\lambda = 12\pi\eta$ a Stokes-féle súrlódási együttható, melyben η a viszkozitás és r a részecske sugara. Valamint σ a fluktuáció nagysága, a kettő nem független, mindkettő ugyan abból az ütközési folyamatokból ered. A fenti összefüggést **fluktuáció-disszipáció tételnek** hívjuk.

A zaj tag termikus fluktuáció, ami miatt a rendszer át tud hidalni gapeket, nem ragad be lokális energiaminimumokba. Például az üveg is lokális energiaminimumban van, termikus fluktuációval kikerül az amorf állapotból, és évek alatt kikristályosodik.

12. A félvezetés elmélete, dióda, tranzisztor

Elektronika már a tranzisztorok előtt is volt - elektroncsöves diódák. Elektroncsőhöz kell egy izzított katód - nagy áram folyik, előbb-utóbb elpárolog, gyakran cserélni kell. Emellett a feszültség is több száz Volt, és a méret is nagy. Nagy bonyolultságú áramköröket nehéz volt csinálni. De első számítógépeket még elektroncsőből csinálták.

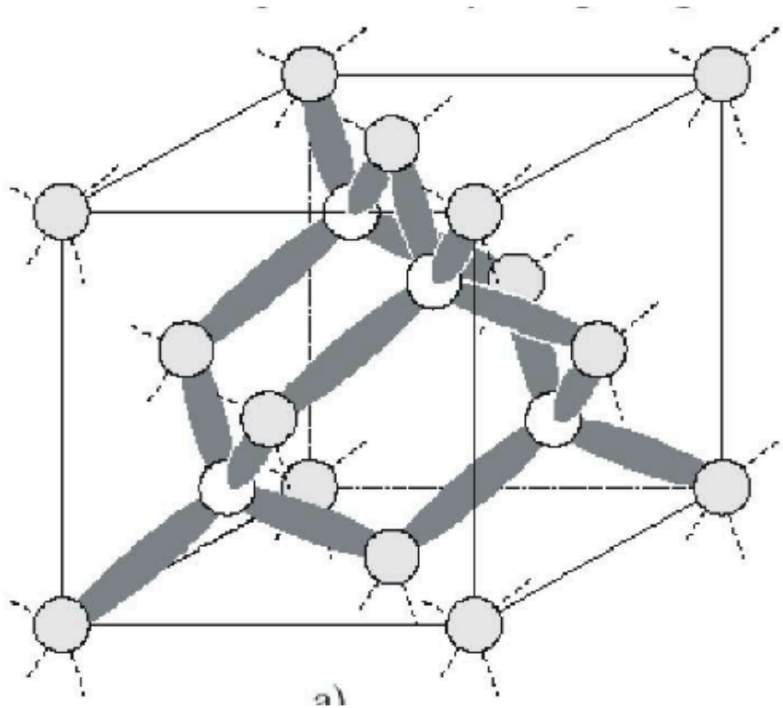
Az elektronika elmélete már ki volt találva, a megvalósítás volt nehéz.

Öt kilences (99,999%-os tisztaságú) réz és szilícium egykristálynál esetén utóbbi ellenállása nagyságrendekkel nagyobb, de mégis jóval kisebb, mint egy valódi szigetelőé. Ezért nevezték el félvezetőnek. Vezetőképessége szennyezőkkel drasztikusan változtatható.

Ez első tranzisztorokat germániumból gyártották, de a szilícium előnyösebb tulajdonságai miatt átvette a szerepét.

Szerkezet

Az egyszerű félvezető anyagok gyémántszerkezetben kristályosodnak: lapcentrált köbös kristály + önmaga negyed testátlóval eltolva. Ebben minden atom körül négy atom lesz egy tetraéderben, azaz minden szomszédja egyforma távolságra van. Az atomok négy vegyértékűek.

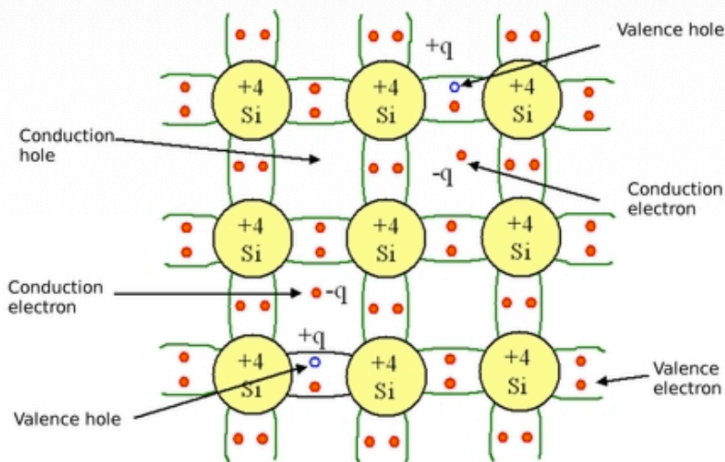


A berajzolt szürke csíkok a kovalens kötések, az elektronpárok két atom közt lokalizálva helyezkednek el. De a szerkezet csak a kvantummechanika miatt jön ki, ez csak egy idealizált kép.

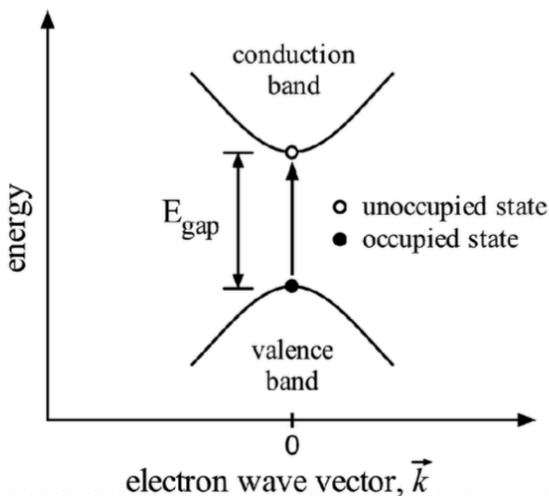
Ez alapján értjük, hogy miért szigetel: hogyan vezetne egy olyan anyag, amiben nincs mozgóképes töltés!? A megfigyelt kisméretű vezetőképességet a $T > 0$ hőmérsékleten jelenlévő kismértékű termikus gerjesztés (egyes elektronok átkerülnek a vegyértéksávból a vezetési sávba) miatt jelentkezik.

Vegyérték- és vezetési sáv

Rajzoljuk le síkban a szerkezetet! Ha egy kovalens kötés felszakad, az onnan kiszabaduló elektron szabadon mozoghat a rácsban, pontosabban felkerül a vezetési sávba, ezért vezetési elektronnak hívjuk. Emellett az elektron helyén keletkezik egy pozitív töltésű lyuk a vegyértéksávban (valence hole), ami szintén tud vándorolni, ahogy szomszédos elektronok ugranak a helyére. Ezért két típusú félvezető lehet: ha a elektron mozog (n) vagy ha a lyuk mozog (p).



A vezetési sáv (conduction band) és a kötési sáv vagy vegyértéksáv (valence band) energiája közt van egy rés. Ha ez a rés nem olyan nagy, akkor termikus zaj következtében elektronok kiszakadhatnak a kötéstől, felmehetnek a vezetési sávba. Ekkor keletkezik egy mozgóképes elektron és egy mozgóképes kötéshiány.



A hőmérséklet függvényében felszakadó kötések száma:

$$n(T) = 2 \left(\frac{m_e k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \exp \left(-\frac{E_f - E_v}{k_B T} \right)$$

Van egy $T^{3/2}$ -es szorzója majd egy Boltzmann-szerű tag. A hőmérséklet növelésével n nő, mert az exponenciális nő. Ha az exponenciális kitevőjének számlálója nem nagyobb mint $1.5eV$, akkor az exponenciális kicsi, de nem túl kicsi. **Félvezetőnek nevezünk minden olyan szigetelőt, ahol a felszakításhoz szükséges energia legfeljebb $1.5eV$.** Ekkor van esély arra, hogy szobahőmérsékleten felszakadjanak kötések, és tudjon folyni mérhető áram ($\sim 1\mu A - 1mA$).

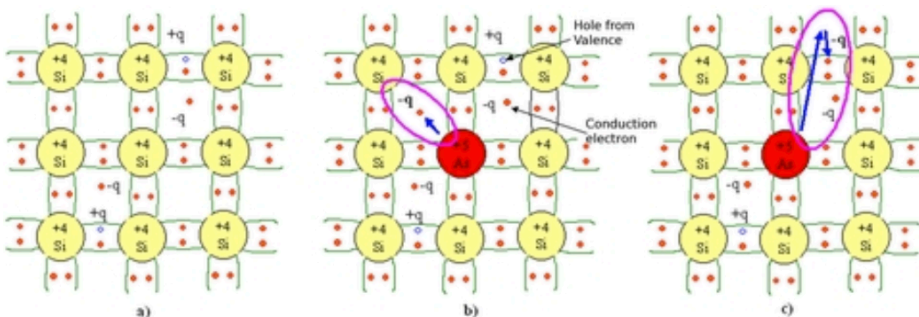
E_f a kötésből kiszakadt (free) elektron minimális energiája, azaz a vezetési sáv alja, E_v a vegyértéksáv (valence) teteje. A kettő különbsége a **tiltott sáv** szélessége, ebben az energiatartományban **nem léteznek elektronállapotok**. A periodikus rácsban mozgó elektron hullámfüggvénye a Brillouin-zóna határán visszaverődik és álló hullámot alkot, ami két lehetséges megoldást ad: egy alacsonyabb energiáját (vegyértéksáv teteje) és egy magasabb energiáját (vezetési sáv alja).

Szélessávú félvezető esetén az energiakülönbség $2.5eV$ is lehet. $4eV$ felett már szigetelő. Abban is folyhat ici-pici áram. Szélessávú félvezetők jobban bírják a magasabb hőmérsékletet. Normál vezetőben a vezetőképesség a hőmérséklettel csökken.

A félvezetőre áramot kapcsolva melegedni kezd, amitől több áramot tud vezetni, ami miatt még jobban vezet, amíg el nem olvad. Ez a termális szaladás. Hogy használható legyen, rendes ellenállással kell sorba kötni, aminek ellenállása a hőmérséklettel nő. Emellett stabilizálni kell a hőmérsékletet, hűteni kell.

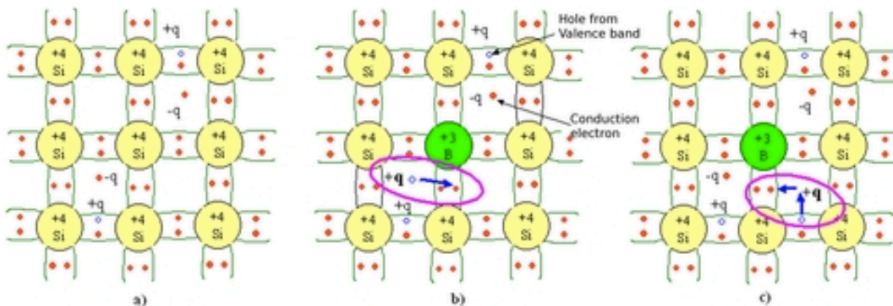
Dópolt félvezető

Helyezzünk be szubsztitúcióval egy öt vegyértékű anyagot, például arzént. Annak van egy extra elektronja, ami mozgóképes töltéshordozó lesz. Ezt n-típusú félvezetőt eredményez lesz, vagyis n-típusú szennyezés.



Helyezzünk be szubsztitúcióval egy három vegyértékű anyagot, például bór. Annak hiányzik egy elektronja ahhoz, hogy mind a négy szomszédjával kovalens kötést képezzen, kötéshiány

lesz, ami mozgóképes töltéshordozó lesz. Ezt p-típusú félvezetőt eredményez lesz, vagyis p-típusú szennyezés.



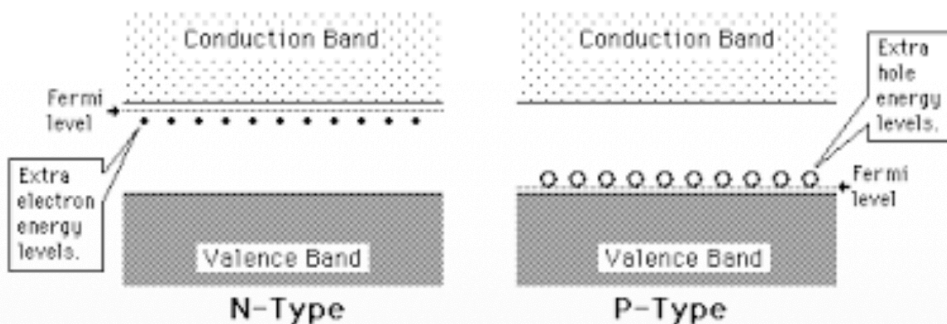
Mi van ha egyszerre viszek be n és p típusú szennyezést is? Akkor kioltják egymás hatását, nem fog jól vezetni. A félvezetők vezetőképessége erősen függ a szennyezésektől.

Sávszerkezet

Ezt majd jövőre mondja el, vizsgára nem kell, de azért a lényeg:

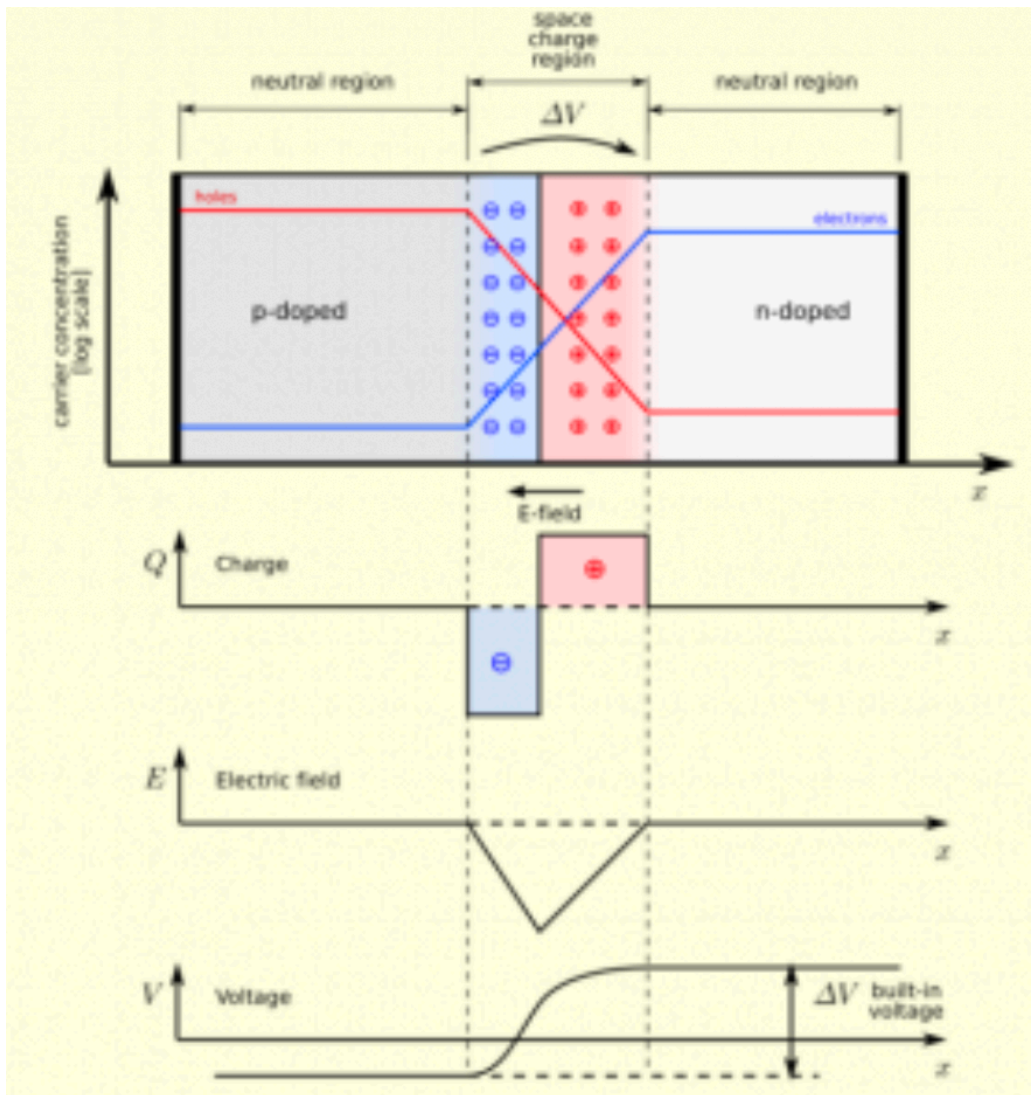
A Fermi-szint az az energiaszint, amelynél az elektron betöltési valószínűsége pontosan 1/2. Félvezetőknél ez a tiltott sávban van, ahol egyébként nincs is valódi állapot, de megmutatja, hogy az elektronok "súlypontja" hol van energetikailag.

Dópolt félvezető esetén a szennyezés eltolja a Fermi-szintet: n-típusnál felfelé (a vezetési sáv felé), p-típusnál lefelé (a vegyértéksáv felé), ezért már kicsi energia is elég az aktiváláshoz. Ez meghatározza, hogy melyik fajta töltéshordozó dominál.



p-n átmenet

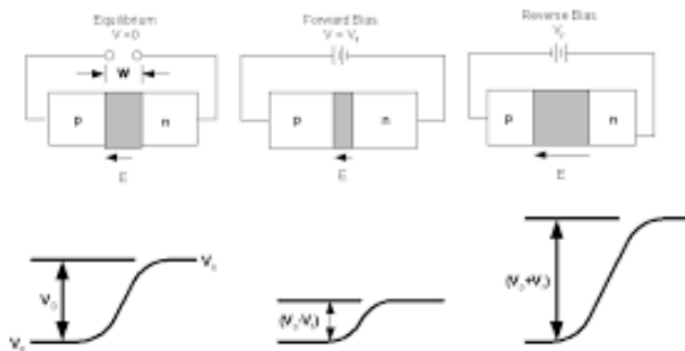
Mi történik, ha egymás mellé helyezek egy n és egy p típusú szennyezést?



Kémiai potenciál miatt kellene áramnak folynia, az n-oldalról az elektronok átdiffundálnak a p-oldalra. Ekkor az n-oldalon hátramaradnak a fedetlen donorionok, azaz pozitív töltésű lesz, míg a p-oldalon az átdiffundált elektron rekombinálódik a vegyértéksávban levő lyukkal, az akceptorionok kompenzálatlanok lesznek, azaz negatív töltésű lesz. A határréteg két oldalán egy tértöltési réteg alakul ki egy szűk tartományban, mely elektromos térerősséget kelt. Ennek elektromos potenciálja egy idő után ellent tud tartani a kémiai potenciál hajtotta diffúciónak, beáll az egyensúly, áram nem folyik.

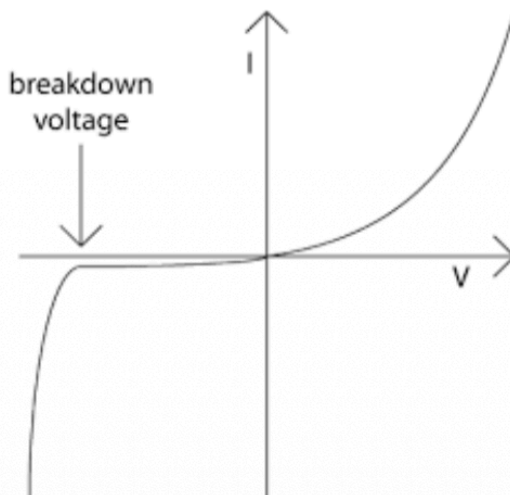
Ha pozitív feszültséget kapcsolok a p típusú oldalára (**előfeszítés**), akkor ez csökkenti az elektromos potenciálkülönbséget, a tértöltési réteg elkezd vékonyodni. Szilíciumban $0.7V$ kritikus feszültségnél elvékonyodik a tértöltési réteg, legyengül a kémiai potenciálnak ellentartó elektromos potenciál, elkezd vezetni. Ha viszont negatív feszültséget kapcsolunk, akkor megvastagodik a tértöltés, az elektromos potenciál megnő, nem fog vezetni. Ez a **dióda** működési elve.

Equilibrium, Forward Bias, Reverse Bias Applied in a pn Junction



A képen: 1. egyensúlyi helyzet 2. forward bias, azaz előfeszítés 3. reverse bias, azaz visszafeszítés

Feszültség-áram karakterisztika



A grafikon jobb oldalán pozitív feszültség, azaz a előfeszítés látható, bal oldalt a negatív feszültség. Itt kis negatív áram folyik, egészen a **letörési feszültség** eléréséig, ahol hirtelen meredeken nő az áram. Miért vezet ellenkező irányba?

A kis visszairányú áram termikusan gerjesztett kisebbségi töltéshordozóknak köszönhető – ezek száma kicsi, de nem nulla, és a záróirányú elektromos tér átgyorsítja őket a határon.

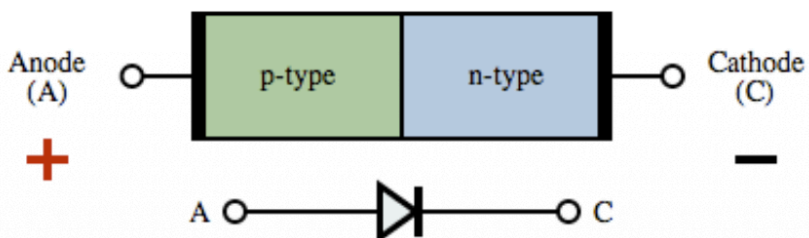
A letörést okozó mechanizmusok:

Lavinahatás: Nagy záróirányú feszültségnél egy elegendő energiával rendelkező elektron (például kozmikus sugárzásból) újabb elektron-lyuk párokat szakít ki, amelyek újabbakat, és lavinaszerűen megindul egy nagy áram. 5V felett dominál.

Zener-effektus: Szintén nagy záróirányú feszültségnél, de ~5V alatt: a nagy elektromos tér hatására alagútáram folyik, az elektronok kvantummechanikailag közvetlenül átjutnak a tiltott sávon. A letörési feszültséget 5-6 nagyságrend pontossággal be lehet állítani gyártáskor, ezért Z-diódákat feszültségszabályozásra és analóg jelek nagy pontosságú digitalizációjára használják.

Dióda

Egyenirányítani lehet vele. Például AM rádióban a jel egy **vivőhullámra** van modulálva (nagyfrekvenciás szinuszos jel, amelynek amplitúdója a hangjelnek megfelelően változik). A dióda egyenirányítja ezt, levágja az egyik félperiódust – majd egy kondenzátor kisimítja, és marad a hangfrekvenciás jel burkolója. Ezt hívják **demodulációnak**. Első rádiókban szilícium vagy galenit (ólom-szulfid) kristályba benyomott volfrám tűt használtak. A határfelületen keletkezett egy természetes p-n átmenet. Ez már egy félvezető dióda volt, anélkül, hogy tudták volna.

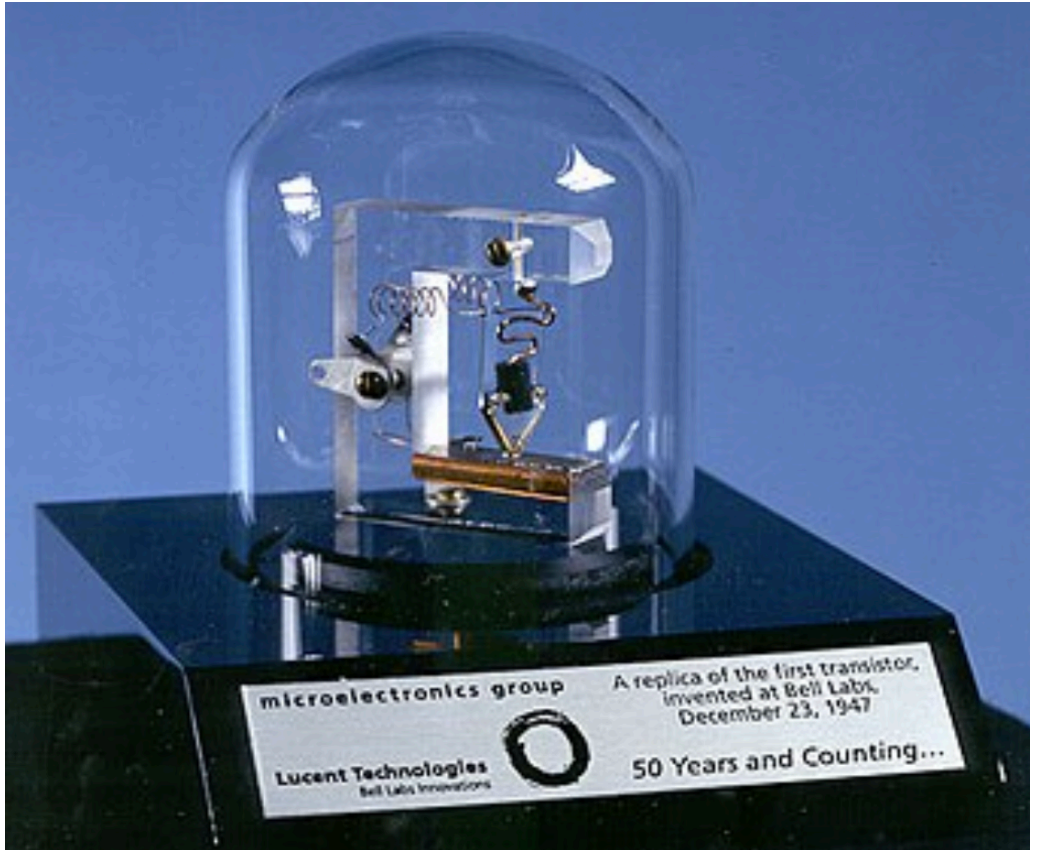


Hogyan gyártunk ilyet? Csinálunk egy csak n-típusút, letakarjuk az egyik felét (maszkolás), és a másik felére annyi p-t rakunk (ionimplantáció), hogy a már ott lévő n-eket is kompenzálva

létrehozza a p-típusú oldalt.

Tranzisztor

1920-as években indult kutatás, hogy hogyan tudnánk félvezetőből erősítőt csinálni, mint az elektroncsőből. Az elektroncsőben az anód és a katód közé helyezett vezérlőrácsra kis feszültséget kapcsolva nagy áramot lehet szabályozni. A cél, hogy félvezető diódából csináljanak egy harmadik elektródával szabályozható eszközt.

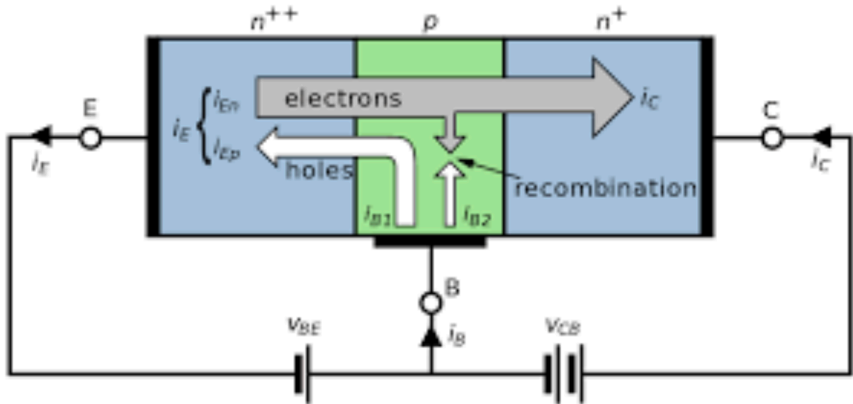


Első tranzisztor: Bardeen, Brattain, Shockley 1947. Nobel-díj 1956-ban. Két tű egymáshoz közel egy germánium lapocskába nyomva.

Működése

Két n típusú tartomány között egy p típusú (nnp-tranzisztor), vagy fordítva (pnp-tranzisztor). Bal oldalt kapcsoljuk be nyitó irányba, ez legyen az emitter, a jobb oldali a kollektor, ami záró

irányba van kapcsolva, a középső a bázis. Lényegében két dióda egymás mellett, de a bázis vastagsága kritikus, olyan vékony kell legyen, hogy a rajta áthaladó elektronok ne tudjanak rekombinálódni a bázisban.



Mi van, ha a középső bázist nagyon vékonyra csináljuk? Jön az elektron, szeretne elmenni a szürke nyíl irányába. Ha a bázis vékony, akkor elmegy a kollektor irányába, hiába van záró irányba kapcsolva, mert az emitterből érkező elektronok lendülete és a vékony bázis miatt nem rekombinálnak, hanem a kollektor elektromos tere „elszívja” őket.

Modern tranzisztorra:

$$I_c = \alpha I_e \quad \alpha \approx 0.95$$

azaz az elektronok 95%-a átjut a záró rétegen modern tranzisztorokban.

npn tranzisztorban az emitter-bázis átmenet (n→p irány) nyitó irányba, a bázis-kollektor átmenet (p→n irány) záró irányba van kapcsolva; pnp tranzisztornál fordítva, az emitter-bázis átmenet (p→n) nyitó, a bázis-kollektor (n→p) záró irányú, és a fő töltéshordozók elektronok helyett lyukak.

Kirchoff-törvény:

$$I_e = I_c + I_b$$

Ahol I_e az emitter áramerőssége, I_c a kollektoré, I_b a bázisé. Az emitter áramnak vagy a kollektor, vagy a bázis felé kell mennie.

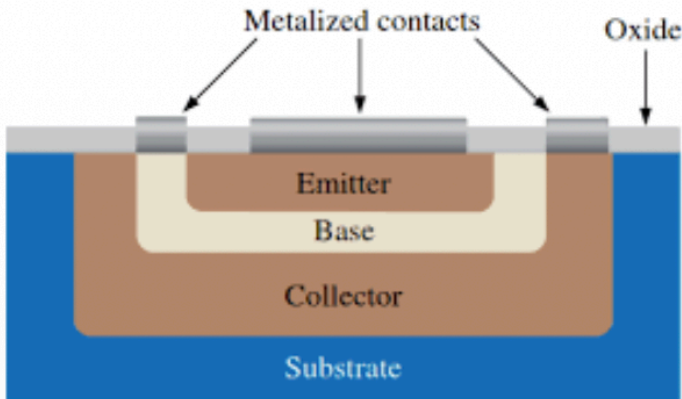
Kombináljuk a két egyenletet:

$$I_c = \alpha I_e = \alpha(I_c + I_b) \rightarrow (1 - \alpha)I_c = \alpha I_b$$

$$I_c = \frac{\alpha}{1 - \alpha} I_b = \beta I_b \quad \beta \approx 100$$

Azaz modern tranzisztorok százszoros erősítésre képesek.

Bipoláris tranzisztornak hívják, ami alapvetően egy áramerősítő eszköz. Nevét arról kapta, hogy mindkét típusú töltéshordozó részt vesz a működésében.

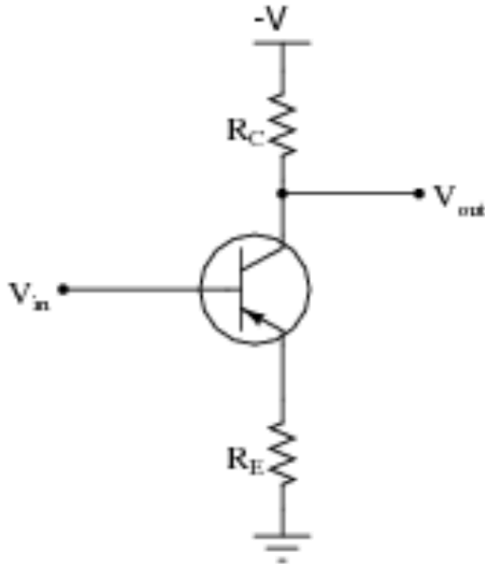


(a) Basic epitaxial planar structure

Ma már a fenti elrendezést (epitaxiális planáris szerkezet) használják, a bázist U alakban helyezik el, a bázis vékony, vízszintes réteggént van közéjük ágyazva, mely lehetővé teszi a bázisvastagság precíz gyártási kontrollját. Ezzel lehet növelni α és ezáltal β értékét is, akár 3-500-szoros erősítést is elérve.

Erősítő

A kollektor egy R_C ellenálláson keresztül csatlakozik a V tápfeszültséghez, az emitter egy R_E ellenálláson keresztül a földhöz. A V_{in} bemeneti jel a bázisra kerül. Az R_E emitter-ellenállás stabilizálja a munkapontot és védi a termális szaladástól. A V_{out} kimeneti jel a kollektorból jön.



$$U_{BE} = U_{be}(I_b) + R_e I_e$$

$$U_{KI} = U_t - R_c I_c$$

Ahol $U_{Be} = V_{in}$, $U_{KI} = V_{out}$, $U_t = V$, U_{be} pedig a tranzisztor bázis-emitter átmenetén eső feszültség.

Az elektronika az lényegében nem lineáris egyenletek ismert megoldások (munkapont) körüli linearizálásáról szól. A tranzisztor karakterisztikája nem lineáris, hanem exponenciális, ezért nem lehet közvetlenül számolni vele.

Választunk egy **munkapontot**: egy ismert egyensúlyi állapotot, ahol az ábrán szereplő áramerősségek és feszültségek értékei ismertek. Kis mértékben változtassuk a bemeneti feszültséget, és fejtsük Taylor-sorba az első rend körül. Az így kapott lineáris egyenletrendszer már könnyen megoldható, és megadja az erősítést:

$$U_{BE} + \Delta U_{BE} = U_{be}(I_b + \Delta I_b) + R_e(I_e + \Delta I_e)$$

$$U_{KI} + \Delta U_{KI} = U_t - R_c(I_c + \Delta I_c)$$

$$\Delta U_{BE} = U_{be}(I_b + \Delta I_b) - U_{be}(I_b) + R_e \Delta I_e$$

$$\Delta U_{KI} = -R_c \Delta I_c$$

$$\Delta U_{BE} = R_B \Delta I_b + R_e \Delta I_e$$

$$\Delta U_{KI} = -R_c \Delta I_c$$

$$\Delta U_{BE} = R_b \Delta I_b + R_e (1 + \beta) \Delta I_b$$

$$\Delta U_{KI} = -R_c \beta \Delta I_b$$

$$A = \frac{\Delta U_{KI}}{\Delta U_{BE}} = -\frac{\beta R_c}{R_b + R_e (1 + \beta)} \approx -\frac{R_c}{R_e}$$

Ahol A az erősítés.

FET, MOSFET

Újabb trükk a bipoláris tranzisztorhoz képest: p-típusú szubsztrátumban két n-típusú tartományt helyezünk – ezek a **source (S)** és a **drain (D)**. Közöttük normálisan nem folyik áram, mert két egymással szemben záró irányú p-n átmenet van. A **gate (G)** elektróda alatt egy vékony szigetelő oxidréteg van.

Ha a gate-re pozitív feszültséget kapcsolunk, az elektromos tér áthatol a szigetelőn és a p-típusú szubsztrátumból elektronokat vonz a felszínre – egy vékony **n-típusú csatorna** alakul ki a Source és Drain között, amelyen áram tud folyni. A **body (B)** elektróda a szubsztrátumhoz kapcsolódik, általában a source-szal együtt van kötve.

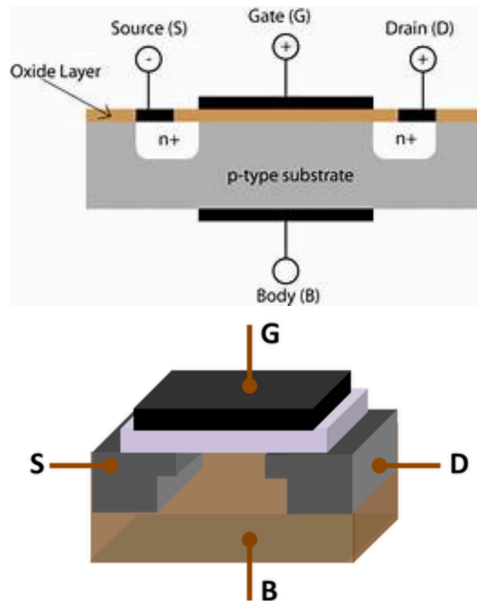
FET (Field Effect Transistor). a vezérlés **elektromos térrel** (field effect) történik, nem árammal, mint a bipoláris tranzisztor esetén. A gate-re csak feszültséget kell kapcsolni, áramot nem vesz fel, és a vezérelt áramkört nem terheli. Ez a bipoláris tranzisztorral szemben nagy előny, ahol a bázisáram nem elhanyagolható.

MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor FET). A Gate elektróda fém, alatta szigetelő oxidréteg (SiO_2), alatta a félvezető – innen a név. A kapufeszültség szabályozásával a csatorna szélessége és így a Source-Drain áram szabályozható – ez az erősítő és kapcsoló működés alapja.

FET: Field effect transistor. Miért jó? Mert a vezérlő áram MOTYOG. Vezérlő egységből nem vesz fel MOTYOG. Nem terheli MOTYOG. Tök jó.

MOSFET: Metal-Oxide FET. Több a szigetelő valahol.

A kapufeszültség szabályozásával jön létre valami anódáram TODO.



Manapság ez az alapvető eszköz a digitális logikában és mikroprocesszorokban. Kicsi, gyors, alig vesz fel vezérlőáramot.

Áramkör építéséhez sok tranzisztor, ellenállás és kondenzátor kell, valamint egy oszcillátor, amely LC-körrel vagy inverteres visszacsatolással valósítható meg – utóbbi esetén a tekercs kiváltható egy -1-szeres erősítésű tranzisztor segítségével. Ezek egy szilícium lapocskán megfelelő helyi szennyezésekkel előállíthatóak. Ez lesz az **integrált áramkör**.

A teljesítménysűrűség növekedésével a hőelvezetés kritikussá válik. A hordozó és a szilícium közötti hőátadást növelni kell, és a tápfeszültség csökkentésével is javítható a hőterhelés.

"Quantum computer is more a hope than a reality."