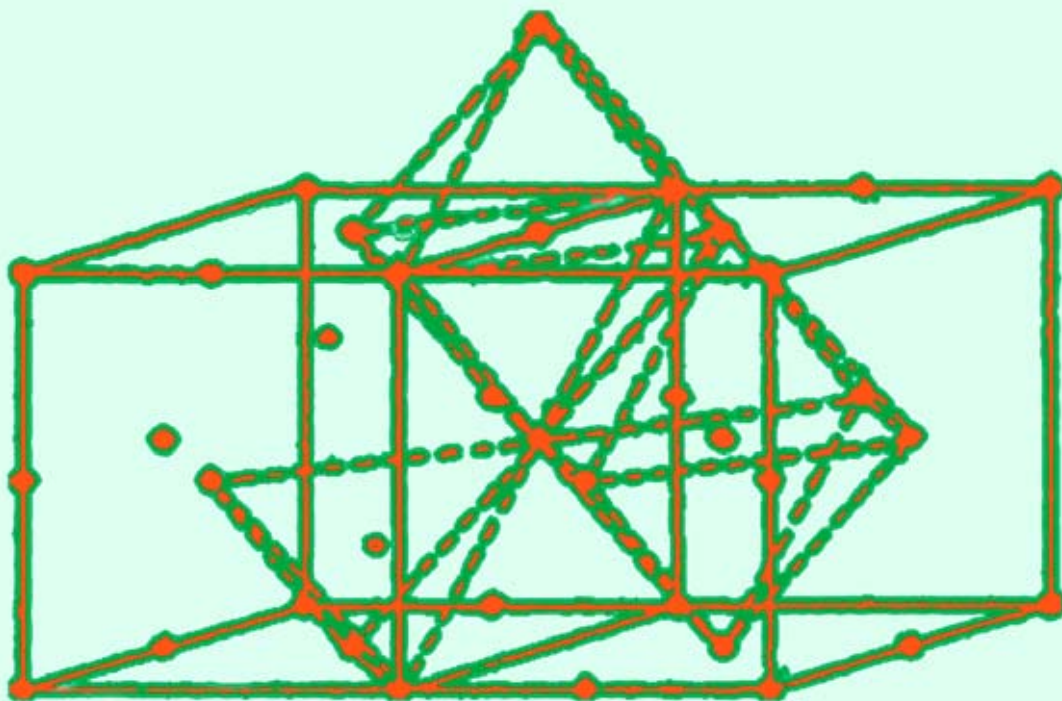


Elter András
Korim Ildikó

Szilárdtest- kémia

Szerkezet - Fizikai tulajdonságok - Fázisátalakulások



Előadási jegyzet

Bevezetés

A jegyzet a Szilárdtestkémia c. tárgy mintegy kétharmad részét öleli fel. A szöveget és az ábrákat az 1988. őszén tartott előadások alapján Elter András és Korim Ildikó (akkor még ötödéves vegyészmérnök hallgatók) állították össze.

A vizsgára való felkészüléshez az itt leírtakon kívül az órán megtárgyalt számítási és egyéb feladatok áttekintésére is szükség van.

E jegyzet anyagához a következő általános, magyar nyelvű irodalom kapcsolódik:

1. Náray-Szabó I.: Kristálykémia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1980.
2. Bidló G.: Kristálytan - kristálykémia, BME jegyzet, J6-644
3. C. Kittel: Bevezetés a szilárdtestfizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982.
4. Nikolics K. szerk.: Szerves vegyületek krisztallográfiai vizsgálata, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973.
5. Szabó Gy.: Szuperionos vezetők (A szilárdtestkutatás újabb eredményei 13.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1984.
6. Bata L.: Folyadékkristályok (A szilárdtestkutatás újabb eredményei 7.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1980.

Pokol György

Budapest, 1989. szeptember

TARTALOMJEGYZÉK

1.	A kristályok és a rendezetlen szilárd anyagok szerkezete	1.
1.1.	A kristályok általános jellemzői	1.
1.2.	A kristályok szimmetriaelemei Kristályrendszerek	4.
1.3.	Bravais rácsok, elemi cellák Összetett rácsok előállítása Bravais rácsokból	7.
1.4.	A legfontosabb kristályrácstípusok	15.
1.4.1.	Fémrácsok	15.
1.4.2.	Ionrácsok	16.
1.4.3.	Atomrácsok	19.
1.5.	Kristálytani szerkezet típusok	21.
1.5.1.	Az ionkristályok szerkezete	24.
1.6.	Kristálylapok illetve rácssíkok leírása	26.
1.7.	Diffrakció és reciprokrács	29.
1.8.	Reális kristályok - rácshibák	36.
1.8.1.	Ponthibák	36.
1.8.2.	Izomorfia Elegykristályképzés	42.
1.8.3.	Izotópia	43.
1.8.4.	Kiterjedt hibák Vonalhibák - Diszlokációk	44.
1.8.5.	Kétdimenziós rácshibák	49.
1.8.6.	Háromdimenziós rácshibák	52.
1.8.7.	A rácshibák energiái	52.
1.9.	Kristályhalmazok	53.
1.10.	Szilikátok szerkezetének alapjai	55.
1.11.	Szerves anyagok kristályai	58.
1.12.	Rendezetlen szilárd anyagok	60.
2.	A kristályok fizikai tulajdonságai	62.
2.1.	A kristályok optikai tulajdonságai, kettőstörés ..	62.
2.2.	A kristályok mikroszkópos vizsgálata	67.
2.3.	Szilárd anyagok elektromos tulajdonságai Szuperionos vezetés	70.
2.4.	Szilárd anyagok mágneses tulajdonságai	77.

2.5.	Diffúziós mechanizmusok kristályokban	84.
3.	Polimorfia, fázisátalakulások	88.
3.1.	Polimorfia	88.
3.2.	Kristályosodás, egykristálynövesztés	93.
3.3.	Kétkomponensű szilárd-folyadék fázisdiagramok	98.
3.3.1.	A vas-szén rendszer	102.
4.	Folyadékkristályok	105.
4.1.	Termotróp folyadékkristályok	107.
4.2.	Folyadékkristályok polimorfiaja	111.
4.3.	A folyadékkristályok technikai alkalmazásai	112.
4.4.	Liotróp folyadékkristályok	115.

1. A kristályok és a rendezetlen szilárd anyagok szerkezete

1.1. A kristályok általános jellemzői

A kristályok azok a szilárd, alaktartó testek, amelyek meghatározott belső rendezettséggel bírnak. A folyékony anyagok is felmutatnak bizonyos szintű belső rendezettséget, ez azonban nem olyan kiterjedt és nem olyan szigorú, mint a kristályok esetében. A régi leíró kristálytan a szilárd testek közül csak a külső megjelenésében szabályosakat sorolta a kristályok közé, amelyeket sík lapok határolnak, és jól definiált élei, csúcsai vannak. A műszeres vizsgálatok bebizonyították, hogy olyan szilárd anyagok (pl. fémek) is rendelkeznek szabályos belső szerkezettel, amelyek külső megjelenésük alapján nem tűnnek kristályosnak.

A külső megjelenés bizonyos fokú szabályosságán túl jellemző a kristályokra az, hogy anizotrópok, vagyis egyes fizikai tulajdonságaik (optikai tulajdonságok, hő- és elektromos vezetőképesség stb.) a geometriai irányfüggvényei.

Természetesen más tulajdonságok ugyanúgy irányfüggetlenek lehetnek, mint a kristályos szerkezettel nem rendelkező anyagok esetében. Tehát bizonyos hatásokkal szemben a kristályok is izotrópok.

A kristályok belső rendezettsége azt jelenti hogy az alkotó részecskék *transzlációs szimmetriával* építik fel a szilárd testet. Az egyes részecskék térbeli helyét az egységvektorok egészszámú többszöröseivel lehet megadni:

$$\underline{r} = k_1 \underline{a} + k_2 \underline{b} + k_3 \underline{c}$$

ahol \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} elemi transzlációs egységvektorok,

k_1 , k_2 , k_3 egész számok.

A fenti összefüggéssel megadott *periódikus rendezettség* reális kristályoknál nem érvényesül maradéktalanul, különféle szabálytalanságok, kristályhibák sértik meg a transzlációs szimmetriát. Kristályról akkor beszélünk, ha a

periódikus rendezettség kiterjedése az atomtávolságot legalább két nagyságrenddel meghaladja (néhányszor 10 nm). Ha a rendezett tartományok nem sokkal nagyobbak, akkor mikrokristályos anyagról beszélünk, az egykristályokban viszont a translációs szimmetria gyakorlatilag az egész testre érvényesül.

A jól fejlett kristályok akadálytalanul növekedhetnek, ezért a külső megjelenésük megfelel a mikroszkópikus szerkezetnek.

Az ideális kristályokban (a fogalom elméleti, a reális kristályok csak megközelítik az ideális kristályokat) a rendezettség teljes, a translációs szimmetria által megadott helyeken (és kizárólag csak ott) a megfelelő részecskék vannak, és a kristályban sehol sem található idegen alkotórészek.

Az ideális kristályokra három alaptörvény teljesül, amely korlátozottan a természetben előforduló, és mesterségesen előállított reális kristályokra is érvényes. Ezek segítségével a szilárd kristályos anyagok csoportosíthatóak, és olykor az azonosításuk is lehetővé válik. A három alaptörvény:

1. Lapszögállandóság törvénye

Egy bizonyos anyag kristályainak meghatározott lapjai által bezárt szög az illető anyagra jellemző, állandó érték (Rome de l'Isle, 1783).

2. Racionalitás törvénye (paramétertörvény)

Egy azonos kristály különböző kristálylapjainak azonos kristálytani tengelyeken vett metszeteinek (vagyis a térben képzeletben meghosszabbított lap által a tengelyből kimetszett félegyeneselek hosszainak) aránya egyszerű egészszel felírható.

3. Jellemző szimmetria törvénye

Egy bizonyos anyag minden jól fejlett kristályára igaz, hogy meghatározott mennyiségű és típusú szimmetria-elemmel rendelkezik. (A szimmetriaelemek ismertetését lásd később.)

A fenti törvényszerűségek egy meghatározott anyag esetében is csak az azonos kristálymódosulatokra érvényesek. Bizonyos tulajdonságok általában jellemzőek az adott kristályos anyagra, de ezeket az anyagi összetételen kívül a kristályosítás körülményei is befolyásolják. Ilyenek például a kristályok mérete, formája, külső megjelenése, habitusa.

A kősó esetében például a kristályok vízből kristályosítva kocka formájúak, vizes karbamidoldatból növesztve pedig oktaéder alakúak.

A habitus fogalmának megértéséhez tudnunk kell, hogy a legtöbb kristály a különböző kristálytani tengelyek irányában eltérő sebességgel növekszik. Ha az egyik tengely irányába nagyobb a növekedési sebesség, mint a másik két irányba, akkor az adott kristály megjelenése oszlopos, illetve igen gyors növekedés esetében tűszerű. Amennyiben a kristály növekedése két irányban is gyorsabban halad, mint a harmadik tengely mentén, a habitus táblás, illetve szélsőséges esetben lemezes lehet. Ha a kristály mérete a három térirányban közel azonos, a kristályt izometrikusnak nevezzük.

A kristályok habitusa is függ a keletkezés körülményeitől, így például a kalcit (CaCO_3) a fornyezeti feltételektől függően lehet vékony táblás, tű alakú, vékonyabb - vastagabb oszlopos. A habitus hatással van az apró kristályok tömegeként megjelenő anyag fizikai tulajdonságaira, így a sűrűsége, nedvszívó képessége, vagy a por tömöríthetőségére, tablettázhatóságára.

1.2. A kristályok szimmetriaelemei

Kristályrendszerek

A természetben előforduló és a mesterségesen előállított kristályok egyik legszembetűnőbb sajátossága a szimmetria, vagyis a geometriai elemek (kristálylapok, élek, csúcsok) szabályos ismétlődése.

A fő szimmetriaműveletek közül három egyszerű (vagy elemi):

1. a szimmetriatengely, azaz gír körül történő elforgatás;
2. a szimmetriasíkra történő tükrözés;
3. a szimmetriaközéppontra (inverziós centrum) történő tükrözés.

A tengely lehet 2, 3, 4, 6 értékű aszerint, hogy a 360° hányadrészevel történik a fedést létrehozó elforgatás. 5 értékű vagy 6-nál nagyobb értékű szimmetriatengely kristályoknál nem lehetséges, mivel a rácssíkokat csak bizonyos szimmetriájú síkidomokkal (paralelogramma, rombusz, téglalap, négyzet, szabályos háromszög és hatszög) lehet hézag nélkül kitölteni, vagyis a periódikus rendet betartani. A kristályrács szimmetriája pedig egyértelműen meghatározza a kristály szimmetriáját. Az 1 értékű szimmetriatengely tulajdonképpen a szimmetria hiányát jelenti, hiszen bármely test egy tengely körül 360° -kal megforgatva önmagával fedésbe kerül. A jelölésekben mégis használatos ez a fogalom, hiszen a kristályok egy szűk csoportja semmilyen külső szimmetriával nem rendelkezik, vagyis csak 1 értékű szimmetriatengelye van.

Az eddig említett szimmetriaműveletek egyszerű ill. elemi szimmetriaműveletek voltak. Ha az 1. és a 2. szimmetriaműveleteket egymás után hajtjuk végre (a két módszer egyenértékű), megkapjuk a negyedik szimmetriaelemet: 4. inverziós tengely (giroid). Az ennek megfelelő szimmetriaművelet: tengely körüli elforgatás és tükrözés a tengelyre merőleges síkra. Ilyen módon 4 ill. 6 értékű giroid hozható létre.

Az egyszerű és összetett szimmetriaelemek tehát:

Elnevezés	Schoenflies jel	Nemzetközi jel
Tükörsík	C_s	m
Szimmetriaközéppont	C_i	i
1 értékű szimm. tengely	C_1	1
2 értékű szimm. tengely	C_2	2
3 értékű szimm. tengely	C_3	3
4 értékű szimm. tengely	C_4	4
6 értékű szimm. tengely	C_6	6
4 értékű giroid	S_4	$\bar{4}$
6 értékű giroid	S_6	$\bar{6}$

Hessel 1830-ban elméleti úton levezette, hogy a fenti szimmetriaelemek kristályokban 32-féle módon kombinálódhatnak. Egy-egy ilyen kombinációt nevezünk *pontcsoportnak*. Azokat a kristályokat, amelyeknek a pontcsoport-szimmetriája azonos, egyazon kristályosztályba soroljuk.

A 32 osztályból 7 kristályrendszert lehet létrehozni úgy, hogy az azonos rendszerbe tartozó kristályok bizonyos minimális - az adott kristályrendszerre jellemző - szimmetriával egyformán rendelkezzenek.

A 7 kristálytani rendszert megkülönböztetik egymástól a kristálylapok rögzítésére szolgáló háromtengelyű koordináta-rendszer jellemzői (tengelyek által bezárt szögek (α , β , γ), valamint a tengelyekre mért egységvektorok (\underline{a} , \underline{b} , \underline{c}) viszonya).

Az alkalmazott koordinátarendszer paraméterei nem önkényesen felvettek, megválasztásukkal jól jellemezhető a kristály szimmetriája, és ezenkívül a belső szerkezet, valamint az *elemi cella* (lásd később) szimmetriája is kifejezésre jut.

A 7 kristályrendszer jellemzőit az alábbi táblázat mutatja.

Kristályrendszer	Tengelyek egységei	Bezárt szögek	Minimális szimm.	Osztályok száma
háromhajlású (triklin)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1	2
egyhajlású (monoklin)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2, m	3
rombos, ortorombos	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	222, 2mm	3
négyszeges (tetragonális)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4, $\bar{4}$	7
szabályos, köbös (kubuszos)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3333	5
romboéderes (trigonális)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3, $\bar{6}$	7
hatszöges (hexagonális)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	5

A fenti táblázatban a szimmetriaelemek közé tett vessző
vagylagosságot fejez ki. Amennyiben nincs vessző, az a
szimmetriaelemek együttes jelenlétére utal.

1.3. Bravais rácsok, elemi cellák

Összetett rácsok előállítása Bravais rácsokból

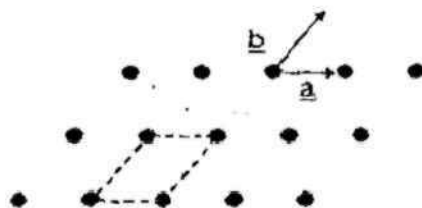
A kristályokat felépítő részecskék a térben rendezetten, egymástól megszabott távolságokban (periódusokban) foglalnak helyet. Ezt a periódikus rendszert hívjuk kristályrácsnak.

Bravais szerint a kristályrác felépítését a rácsot alkotó pontszerű részecskékből a következőképpen képzelhetjük el: elsőként egy pontot egy egyenes mentén azonos távolságokkal eltolva végtelen sokszor megismételünk. Az így kapott pontsort (lineáris rácsot) egy másik irányba toljuk el, és ismét azonos távolságoként végtelenszer ismételünk. Végül ezzel a síkrácscsal is elvégezzük a már említett transzlációt egy harmadik irányba, és így előáll a térrács.

Bravais bebizonyította, hogy amennyiben a rácsot csak egyféle részecske építi fel, úgy 5 különböző síkrács, és ezekből levezetve 14 féle térrács építhető fel.

A Bravais féle síkrácsok a következők:

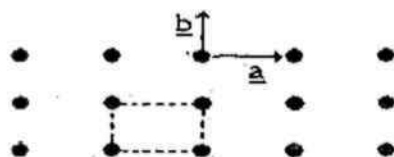
1. Ferdeszögű Bravais rács



1. ábra

Az elemi cella paralelogramma; élei illeszkednek a kristálytani tengelyekre.

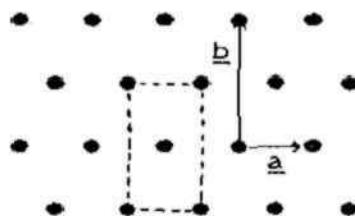
2. Derékszögű Bravais rács



2. ábra

Az elemi cella téglalap.

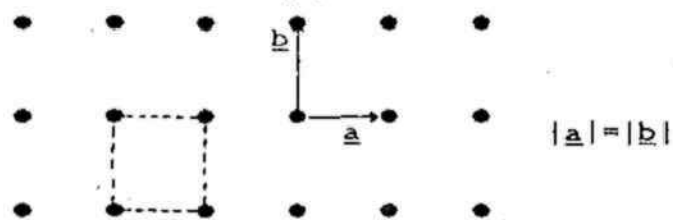
3. Derékszögű centrált rács



3. ábra

Az elemi cella itt is téglalap, de a közepén is van egy tömegpont.

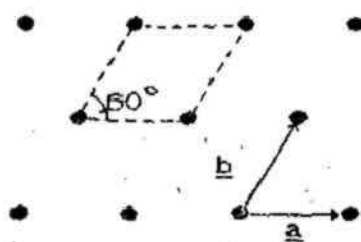
4. Négyzetes Bravais rács



4. ábra

Az elemi cella négyzet.

5. Hatszöges Bravais rács



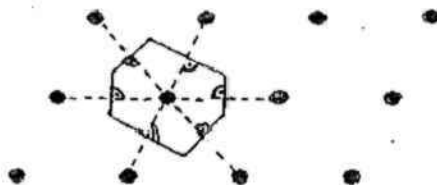
5. ábra

Az elemi cella rombusz, 60° -os és 120° -os szögekkel.

A sík- és térrácsokat elemi cellákból is felépíthetjük. Különbféle elemi cellákat lehet kialakítani, ezeknek - lehetőleg minél kisebb kiterjedésük mellett - az a jellemzőjük, hogy belőlük párhuzamos eltolással létrehozható a teljes rács, és a cellák a teret hézag nélkül töltik ki. A Bravais-féle elemi cellákra ezen kívül még az is jellemző, hogy éleik illeszkednek a kristálytani tengelyekre, valamint, hogy a celláknak megvan az adott kristályrendszerre jellemző szimmetriájuk.

A síkrácsok esetében az elemi cella azt a négyszöget jelenti, amelyet élei mentén párhuzamosan két irányba eltolva és végtelenszer megismételve a rácsot megkapjuk.

Az elemi cella határainak a kijelölése másféle szempontok szerint is történhet. Így például a Wigner-Seitz-féle elemi cella egyetlen rácspontot tartalmaz a környezetével együtt. A rácspontokat összekötő szakaszok felező merőlegesei jelölik ki az elemi cella határait (6. ábra).



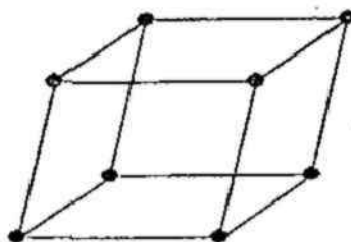
6. ábra

Természetesen a Wigner-Seitz-cella két irányba való sokszorozásával is előállítható az adott síkrács.

A fenti síkrácsokból 14 különféle térrács vezethető le. Ezek a rácsok 6 alaptípusba sorolhatók a térbeli elemi cella alapvető sajátága szerint. Ezek a következők:

1. Primitív cella (P)

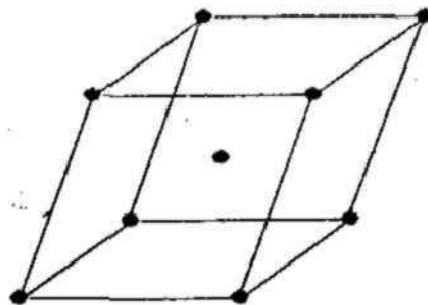
Csak a cella csúcspontjain helyezkednek el részecskék. Minden részecske egyben a szomszédos cellához is tartozik (szomszédos cellák száma 8), így a cellát alkotó tömegpontok száma $z = 8 \times \frac{1}{8} = 1$.



7. ábra

2. Tércentrált cella (I)

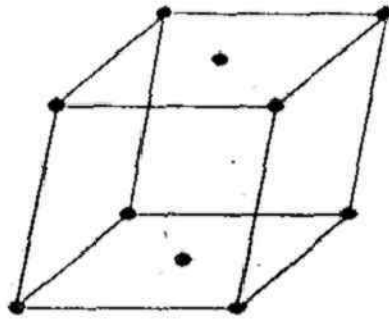
A csúcspontokon kívül még a cella közepén találunk részecskét, tehát $z=2$.



8. ábra

3. Alaplapon centrált cella (C)

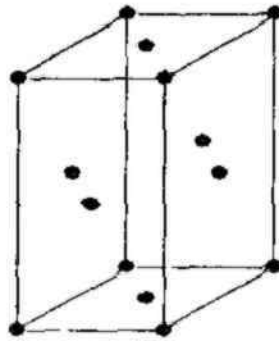
A csúcspontokon kívül két szemben fekvő lapon helyezkednek el részecskék, $z=1+2 \times \frac{1}{2}=2$. Néha az alaplakok helyett a másik két lappár közül az egyik a kitüntetett (A ill. B típusú elemi cella).



9. ábra

4. Minden lapon centrált cella (FP)

A cella minden egyes lapjának közepén található egy-egy részecske, $z=1+6 \times \frac{1}{2}=4$.

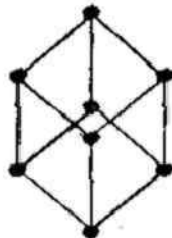


10. ábra

A következő két elemi cella tulajdonképpen a primitív cella speciális változata.

5. Romboédéres cella (R)

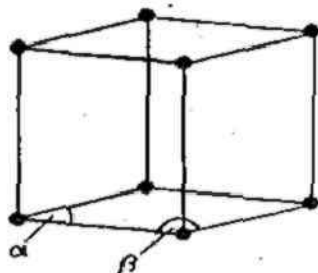
A cella élei egyenlő hosszúak, de az alkotó lapok négyzetek helyett rombuszok.



11. ábra

6. Hexagonális cella (HD)

Az elemi cella rombusz alapú egyenes hasáb. Az alaplap szögei $\alpha=60^\circ$ és $\beta=120^\circ$.



12. ábra

Az egyes kristályrendszerekben az alábbi cellatípusok fordulnak elő:

Triklin	P
Monoklin	P, C
Rombos	P, I, C, F
Négyzetes	P, I
Hatszögös	H
Romboédeses	R
Szabályos	P, I, F

A valódi kristályok közül nem mindegyiknek egyszerű Bravais-rács a kristályrácsa, de az összes rácstípus levezethető a fenti Bravais-féle alaprácsokból. Eszerint a létező kristályrácsokat elő lehet állítani:

1. Bravais alrácsokból összetételrel.
2. Bravais rácsok hézagaiba elhelyezett új részecskékkel.
3. Bravais rácsokból egyes részecskék elvonásával (hiányos Bravais rácsok).

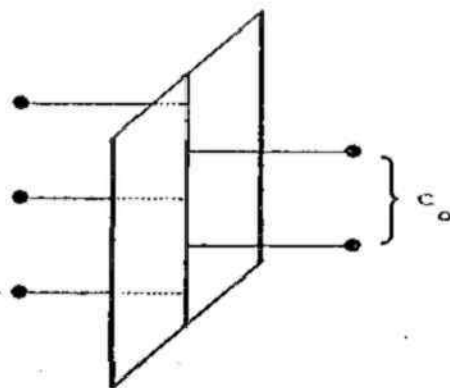
Itt szükséges megemlíteni egy, a kristályok belső szerkezetéből, és az elemi cellák felépítéséből adódó következményt, amely jelentős hatással van a szilárd anyag fizikai tulajdonságaira, de a kristály külső szimmetriáját nem befolyásolja.

Viszonylag korán megfigyelték a kutatók, hogy a külső szimmetriaelemek kombinációjával levezetett 32 féle kristályosztály alkalmazása nem magyarázza meg tökéletesen mindazokat a fizikai tulajdonságokat, amelyek a kristályok belső szerkezetével hozhatók összefüggésbe.

F. S. Fedorov (1890), valamint tőle függetlenül A. M. Schoenflies (1891) feltételezte, hogy a kristályok szerkezetének kialakításában jelen lehetnek olyan belső szimmetriaelemek, amelyek a test külső, makroszkópikus szimmetriájára nincsenek hatással. Megjelenésüket tekintve egyenértékűek a már tárgyalt szimmetriaelemekkel, mikroszkópicusan azonban eltérnek tőlük, és az anyag mechanikai, optikai és egyéb fizikai tulajdonságait befolyásolják. Ezek a belső szimmetriaelemek a következők:

1. Csúszósík
2. Csavarási tengely azaz *helikogír*

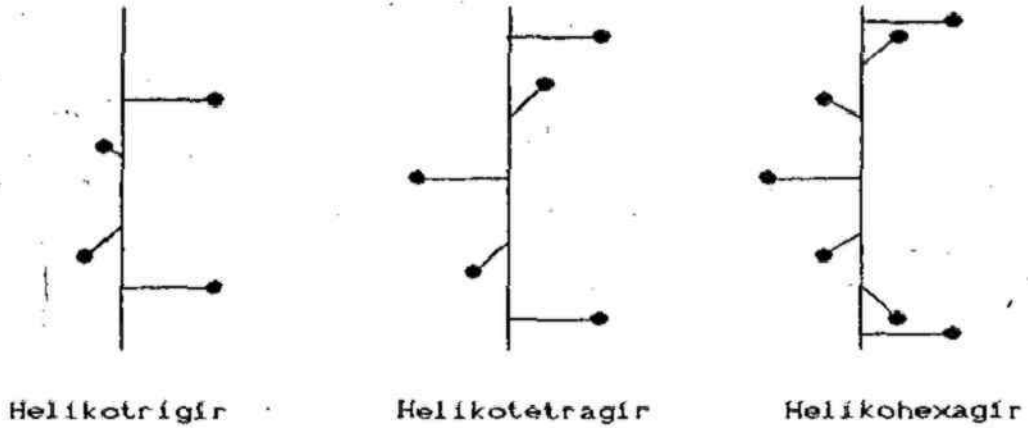
A csúszósík a tükörsíknak megfelelő szimmetriaelem, azzal a különbséggel, hogy a tükrözött részecskék az elemi cella felével eltolódva ismétlődnek meg a csúszó sík túlsó oldalán (13. ábra).



13. ábra

A helikogír a gírhoz hasonló forgástengely, de a részecskék az elforgatást követően a tengely irányában eltolva ismétlődnek. Az eltolás mértéke helikotrigír

esetében az elemi cella élének egyharmada, helikotetragír esetén a fele, illetve az egynegyede (14. ábra). A helikogírek természetesen optikai forgatóképességet kölcsönözhetnek a kristálynak.



14. ábra

A belső szimmetriaelemek a 14 féle elemi cellával és a 32 kristályosztállyal kombinálódva 230 különböző tércsoportot hoznak létre, így minden egyes tércsoportba azonos cellatípusú, valamint megegyező külső és belső szimmetriájú kristályok tartoznak.

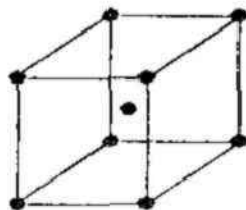
1.4. A legfontosabb kristályrácstípusok

A rácsokat általában a legjellemzőbb képviselőjükről nevezték el. Egy azonos típusba egymástól kémiaailag jelentősen különböző anyagok is tartozhatnak pusztán a kristályrác szerkezeti hasonlósága miatt.

1.4.1. Fémrácsok

1. W típus

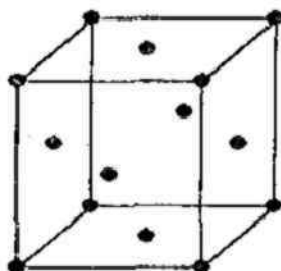
Szabályos tércentrált rács (*body centered cubic, bcc*). A volfrámon kívül a következő fémek tartoznak ide: α -Fe, α -Cr, V, Mo, Nb, Ti, Li, Zr, Na, Eu, Ba, K, Rb, Cs. A felsorolás sorrendjében az elemi cella élhossza 0,28 nm -től 0,61 nm-ig nő. $z=2$, koordinációs szám: 8.



15. ábra

2. Cu típus

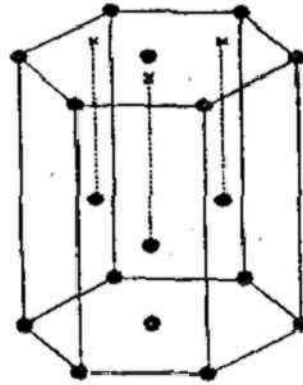
Szabályos lapcentrált rács (*face centered cubic, fcc*). A réz mellett az alábbi fémek kristályrácsa: Ni, Co, γ -Fe, Rh, Ir, Pd, Pt, Al, Au, Ag, Sc, Tl, Pb, Th, Ce, Pr, Yb, Ca, Sr. Az elemi cella élhossza 0,35 nm-től 0,61 nm-ig növekszik a felsorolás sorrendjében. $z=4$, koordinációs szám: 12.



16. ábra

3. Mg típus

Hatszögös szoros illeszkedésű rács. Ide tartozik még a Be, Os, Ru, Sc, Tb, Y, Zr, Ni, Ti, Tl, La, β -Co, Ca..

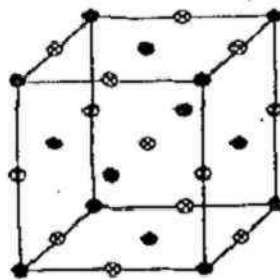


17. ábra

1.4.2. Ionrácsok

1. NaCl típus (kősó-rács)

Két egymásba csúsztatott mindenlapon centrált alrács (külön Na^+ és Cl^- rács). Az alrácsok $1/2$ lapállandóval tolódnak el a tér egy irányába. Ide tartozó anyagok: KF, SrO, CaO, NaF, KBr, AgCl, PbS, MgO, MnO stb.



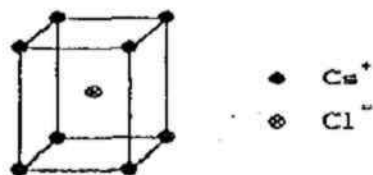
⊗ Na^+

● Cl^-

18. ábra

2. CsCl típus

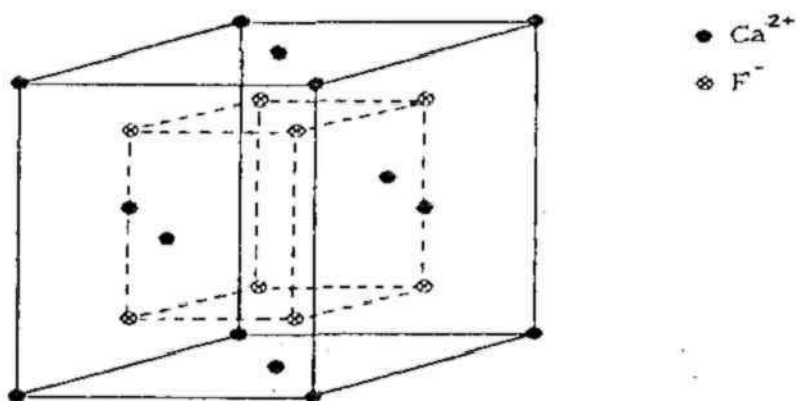
Két egymásba tolt szabályos primitív alrács. Csak a Cs^+ , NH_4^+ és Tl^+ kloridjai, bromidjai és jodidjai képeznek ilyen rácsot.



19. ábra

3. CaF_2 típus (fluorit-rács)

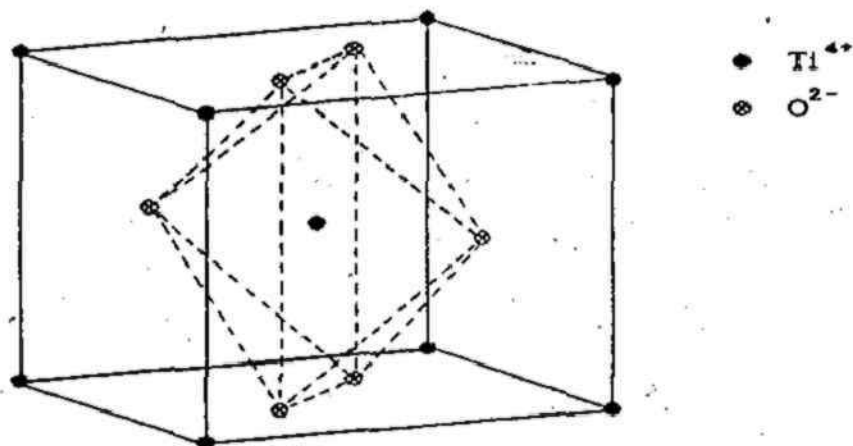
Két különböző alrácsa van. Az egyik a szabályos mindenlapon centrált Ca^{2+} alrács, a másik pedig egy szabályos primitív F^- alrács. Fluorit-rácsa van még a következő vegyületeknek: SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 , CuF_2 , ZrO_2 , ThO_2 . Geometriailag hasonló hozzá az antifluorit-rács, csupán az anionok és a kationok helyzete felcserélt. Ilyen antifluorit-rácscsal rendelkezik a Cu_2S , Li_2O és a Cu_2Se .



20. ábra

4. Rutil-rács

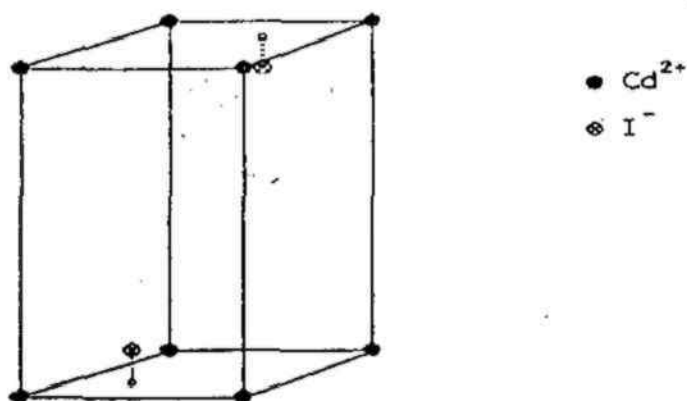
Ez a rács típus a TiO_2 egyik módosulatáról kapta a nevét. A tetragonális tércentrált Ti^{4+} alrács úgy egészül ki, hogy az O^{2-} ionok egy enyhén torzult oktaéder csúcsainak megfelelően veszik körül a titánionokat. Számos fluorid és oxid tartozik ide.



21. ábra

5. CdI_2 típus

Az elemi cella egy eltorzult hatszöges szoros illeszkedésű rácsnak felel meg, amelyben egy hatszöges Cd^{2+} síkhálót két I^- háló fog közre, és így CdI_2 rétegek jönnek létre, melyek viszonylag távol helyezkednek el egymástól. Tipikus rétegrács, amelyben a rétegek mentén igen jó a hasadás. Kétértékű ionok halogenidjei és hidroxidjai tartoznak ide.

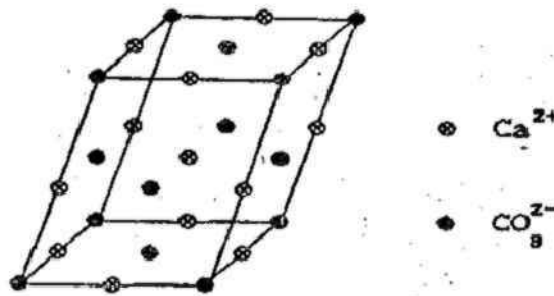


22. ábra

6. CaCO_3 típus (kalcit-rács)

A rács tulajdonképpen egy romboédesen torzult kősórács, amelyben a Na^+ és a Cl^- ionok helyét Ca^{2+} illetve CO_3^{2-} ionok foglalják el. Különbféle karbonátok és nitrátok tartoznak

ebbe a típusba.

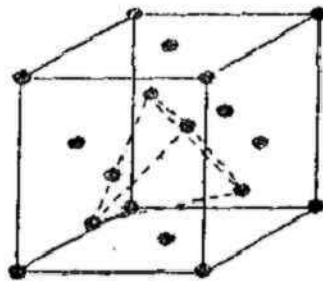


23. ábra

1.4.3. Atomrácok

1. Gyémántrács

Két mindenlapon centrált szabályos alrácsból áll, amelyek akkor kerülnének egymással fedésbe, ha az egyiket az elemi cella átlójának irányába $1/4$ testátlóval eltolnánk. A gyémánton kívül a természetben ásványként nem ismeretes Si, Ge és szürke Sn tartozik ide.

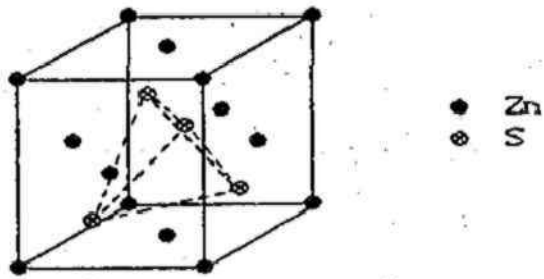


24. ábra

2. ZnS típus (szfalerit-rács)

A gyémántrácshoz hasonló, de a két alrács külön-külön tartalmazza a Zn és a S atomokat. Bár az atomok elrendeződése

megfelel a gyémántrácsénak, az alrácsok különbözősége miatt a kristályok külső szimmetriája alacsonyabb annál.



25. ábra

Fontos félvezető vegyületek, (pl. GaAs, InSb) kristályai tartoznak ide.

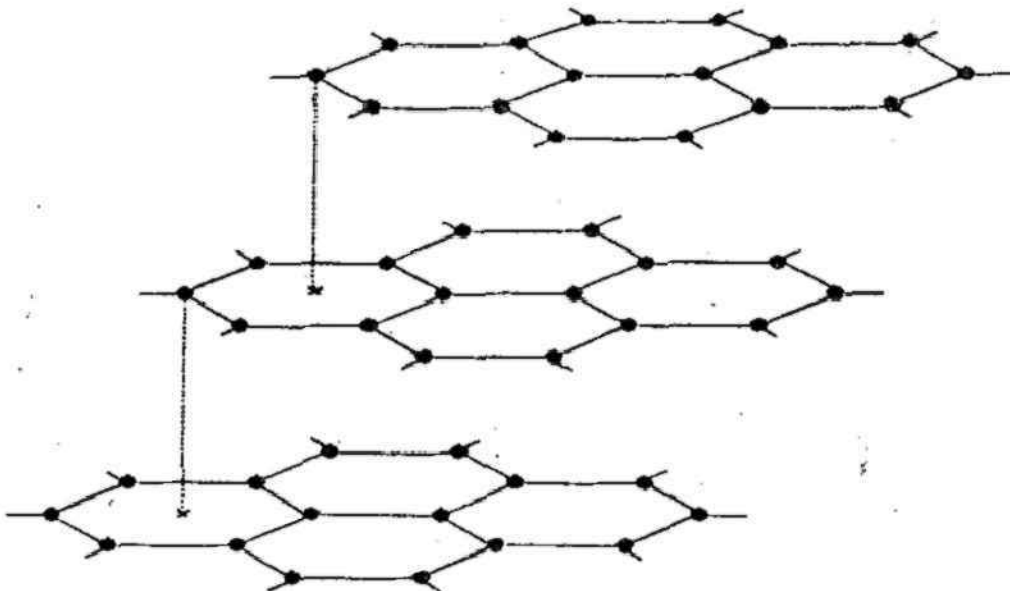
1.5. Kristálytani szerkezettípusok

A kristályrácsokat összetartó kötőerők lehetnek ionos, kovalens, fémes illetve van der Waals jellegűek. Ennek alapján különbséget teszünk ion-, atom-, fém- és molekula-rácsok között. A tiszta ionos és a kovalens kötés között különféle mértékű átmenetek lehetségesek a kötés polarizáltságától függően.

A különféle rácsszerkezeteket rendszerezhetjük az összetétel, a kationok és az anionok számaránya alapján, de így egymástól alapvetően különböző anyagok és kristályrácstípusok kerülnek egy csoportba. Ennek alapján az egyes csoportok:

A: elemek

- A1 Cu-rács
- A2 W-rács
- A3 Mg-rács
- A4 gyémántrács
- ...
- A9 grafitrács



26. ábra

Ebben a szerkezetben hatszöges síkhálók helyezkednek el egymás felett eltolva. A síkhálók távolsága lényegesen nagyobb, mint a hatszögek oldalai, így ez a rács tipikus példája a rétegrácsnak.

B: 1:1 arányú vegyületek

- B1 kősórács
- B2 CsCl-rács
- B3 szfaleritrács
- B4 wurtzitrács

A szfalerit és a wurtzit ugyanannak az anyagnak (cinkszulfid) a két kristálymódosulata. A wurtzit rácsában két hatszöges szoros illeszkedésű alrács van, ezek egymáshoz képest $3/8$ c-vel vannak eltolva.

C: 1:2 arányú vegyületek

- C1 fluorit(CaF_2)-rács
- ...
- C4 rutil(TiO_2)-rács
- ...
- C6 CdI_2 -rács

D: 1:3 arányú vegyületek

...

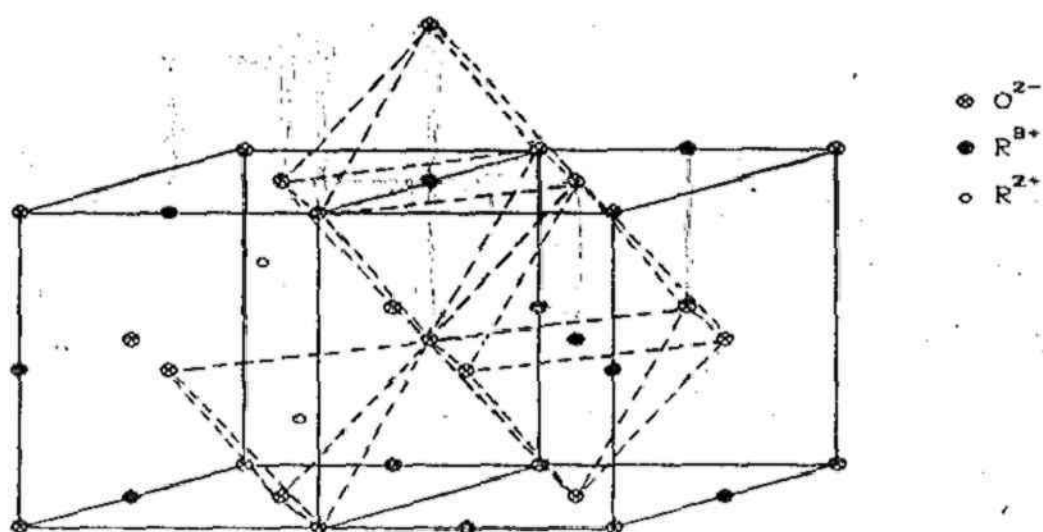
G: XY_3 csoportot tartalmazó vegyületek

- G1 kalcit-rács

...

O: szerves vegyületek

Fontossága miatt ebben a fejezetben érdemes beszélni a spinell-rácstról, amely több gyakori ásvány és mesterségesen előállított vegyület szerkezetének váza (27. ábra).



27. ábra

A bonyolult szerkezet alapja egy O^{2-} ionokból álló, szabályos mindenlapon centrált alrács. Képzületben kijelölhetünk ún. tetraéderes és oktaéderes hézagokat a rácsban.

A tetraéderek csúcspontjai közül három az alrács lapközepein, egy pedig annak csúcsaiban foglal helyet. Nyolc ilyen tetraéderes hézagot tartalmaz egy elemi cella. Kétféle oktaéderes hézag található a rácson belül, az első típus csúcsai közül kettő van az alrács csúcspontjaiban, négy pedig lapközepi helyzetet foglal el. A másik oktaéderes hézag csúcspontjai a mindenlapon centrált alrács lapközepein találhatóak. Egy elemi cellán belül négy oktaéderes hézag van, az első típusból $12 \cdot \frac{1}{4} = 3$, a másodiktól pedig 1. Az oktaéderes hézagok felének középpontjában valamilyen háromértékű kation, pl. Al^{3+} található, a tetraéderes hézagok $\frac{1}{8}$ -át pedig kétértékű fémionok, pl. Mg^{2+} töltik ki. A kétértékű kation lehet még Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ion, a háromértékű pedig Fe^{3+} , Cr^{3+} stb. Az inverz spinellek rácsában a kétértékű kationok az oktaéderes hézagokban vannak, a háromértékűek pedig fele-fele arányban oszlanak meg a kétféle hézag között. A normál és inverz rácsú spinellek összegképlete $M^{II} M_2^{III} O_4$ (M kationt jelent). A hiányos rácsú spinellek rácsában statisztikusan minden kilencedik

kationhely üresen marad, így összegképletük $M_2^{III}O_3$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

1.5.1. Az ionkristályok szerkezete

Goldschmidt (1926) megállapítása szerint az ionrácsok kialakításában a felépítő ionok arányának, méreteinek és polarizációs sajátosságainak van elsőrendű szerepe. Ha az ionokat merev gömbökként képzeljük el, és csak a geometriai szempontokat vesszük figyelembe, úgy a koordinációs számot (egy ion közvetlen szomszédainak a számát) a központi ion és a szomszédai rádiuszának hányadosa határozza meg! Az összefüggést a következő táblázat mutatja:

Rádiushányados	Koordinációs szám	Geom. elrendeződés
0,155 alatt	2	lineáris
0,155-0,225	3	háromszöges
0,255-0,414	4	tetraéderes
0,414-0,732	6	oktaéderes
0,732-1,000	8	hexaéderes
1,000-1,800	12	hatszöges szoros (ikosaéderes), kubo-oktaéderes
1,800 fölött	20	pentagon-dodekaéderes

A különböző ionkristályos szerkezeteket vizsgálva Pauling 5 pontban foglalta össze azokat az általános szabályokat, melyek a szerkezetek felépülését meghatározzák.

1. szabály.

Minden kationt az anionok koordinációs poliédere vesz körül. Egy bizonyos ion rádiusza a különböző vegyületekben közelítőleg azonos. A koordinációs számot a rádiuszok aránya határozza meg, a kation-anion távolság pedig az ionsugarak összegével egyenlő.

2. szabály.

Mindkét ionfajtára definiálható az elektrosztatikus

vegyérték fogalma, amely az adott ion töltésének és koordinációs számának (vagyis az ion közvetlen szomszédságában levő ellentétes töltésű ionok számának) a hányadosa. Az így meghatározott elektrosztatikus vegyérték és a másik ionfajta koordinációs számának szorzata egyenlő az utóbbi ion töltésének a számával.

Fluorit (CaF_2) esetében például a Ca^{2+} ion töltése 2, koordinációs száma pedig 8. A fluoridion töltése 1, koordinációs száma 4, így az elektrosztatikus vegyérték értéke $\frac{1}{4}$. Behelyettesítve a fent említett összefüggésbe az adatokat, látható a szabály érvényesülése: $2 = 8 \times \frac{1}{4}$. Természetesen az anionok és a kationok paramétereit a képletben felcserélhetők, így $1 = 4 \times \frac{2}{8}$.

A szabály tulajdonképpen azt fejezi ki, hogy a kristályrácsot alkotó ionok töltései a legközelebbi szomszédok között kiegyenlítődnek.

3. szabály.

A szerkezetet alkotó anionpoliéderek csúcsaikkal, élleikkel, illetve lapjaikkal kapcsolódhatnak egymáshoz. A leggyakoribb kapcsolódás a csúcs szerinti, míg a viszonylag legkisebb stabilitást adó lap szerinti kapcsolat a legritkább. A jelenség magyarázata az, hogy a csúcsok által való kapcsolódás biztosítja a pozitív töltésű kationok legnagyobb távolságát egymástól.

4. szabály.

Különböző kationokat tartalmazó szerkezetekben érvényesül az a törekvés, hogy a nagy töltésű és kis koordinációs számú kationok poliédereinek ne legyenek közös elemei és viszonylag távol helyezkedjenek el egymástól.

5. szabály. (takarékosági szabály)

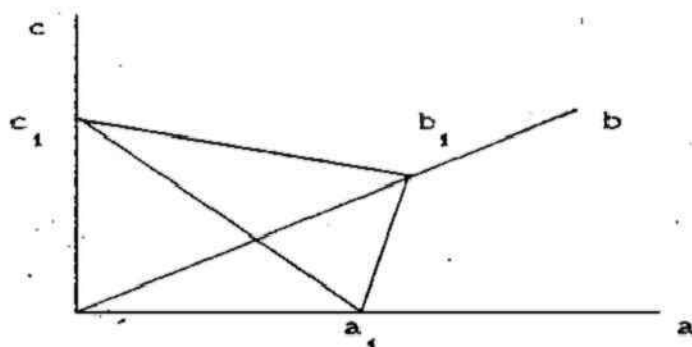
Egy adott kristályrácsban minden kémiaiilag hasonló anion környezete is hasonló vagy egyező, tehát érvényesül az a tendencia, hogy egy rácsot lehetőleg minél kevesebb fajta koordinációs poliéder építsen fel.

1.6. Kristálylapok illetve rácssíkok leírása

A lapok leírására a Miller-indexek szolgálnak. Levezetésük a következő módon történik.

A kristályt határoló lapok térbeli rögzítésére a kristálytani tengelykeresztet használjuk. A kristály és a tengelykereszt középpontja egybeesik. A tengelykereszt szárait, a kristálytani tengelyeket a kristály jellemző élével párhuzamosan vesszük fel. A kristálytani tengelykereszt ágainak iránya azonos az elemi cellák élének irányával, a szárak elnevezése a jobbkézzsabály szerint történik.

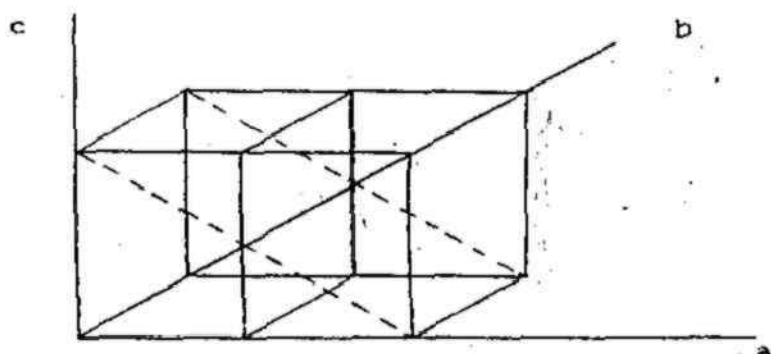
A három tengelyen felmért kristálytani koordináták egységei az elemi cella megfelelő élhosszaival arányosak. A kristálylapokat végtelennek tekintve leolvassuk a három tengelymetszetet: a_1, b_1, c_1 .



28. ábra

Ezután a tengelymetszetek reciprokait képezzük: $\frac{1}{a_1}, \frac{1}{b_1}, \frac{1}{c_1}$.

A három számot megszorozzuk egy egész számmal úgy, hogy a lehető legkisebb egészeket kapjuk. Ezek lesznek a Miller-indexek: $(h k l)$. Lássunk egy példát, vegyünk egy rombos primitív cellákból álló kristályrácst:

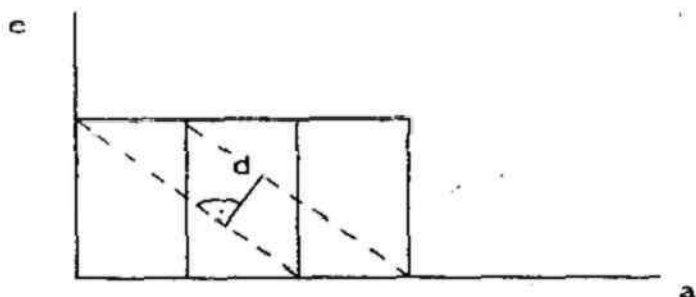


29. ábra

A jelölt kristálylapot kiválasztva (----), a, sík tengelymetszetei a következők lesznek: 2, ∞ , 1. A b tengelyen vett metszet azért végtelen, mert a kiválasztott sík párhuzamos a tengellyel. A reciprokok: $\frac{1}{2}$, 0, 1. Ezeket szorozva kettővel, a Miller-indexek: (1 0 2).

A rácssíkokból vagy hálózati síkokból felépíthető az egész rács. Ezeken a síkokon azonos periódicitással helyezkednek el a részecskék, a párhuzamos síkokhoz azonos Miller-indexek tartoznak.

A rácssíkok távolságát meghatározhatjuk a hasonló háromszögek elvének felhasználásával. Maradva a rombos primitív rácsnál, a c és az a tengelyek síkját kiválasztva:



30. ábra

Az $(1\ 0\ 2)$ párhuzamos síkok távolsága a következő egyenletből fejezhető ki:

$$\frac{c}{\sqrt{4a^2 + c^2}} = \frac{d_{(102)}}{a}$$

$$d_{(102)} = \frac{a \cdot c}{\sqrt{4a^2 + c^2}}$$

Előfordulhat, hogy egy sík valamelyik tengelyt a negatív felén metsz. Ilyenkor a Miller-index előjele negatív, jelölése úgy történik, hogy a szám fölé egy vonalkát húzunk, pl.: $(1\ \bar{1}\ 0)$.

1.7. Diffrakció és reciprokrács

A reciprokrács egy elméleti konstrukció, amely a diffrakciós jelenségek, illetve a rácson periódikus függvények leírására használatos.

Minden kristályhoz két rácsot rendelünk, a kristályrácsot (direkt rács) és a reciprokrácsot. A reciprokrács egyértelműen összefüggésbe hozható a direkt ráccsal.

A valódi (direkt) kristályrácsban a rácspontok, a részecskék periódikusan helyezkednek el. Ha a rácspan rögzítünk egy koordináta-rendszert (mégpedig úgy, hogy az origó egy rácsponttal essen egybe), minden részecske helyét megadhatjuk a koordináta-rendszer origójából induló vektorokkal, ezek a rácsvektorok:

$$\underline{r} = k_1 \underline{\alpha} + k_2 \underline{\beta} + k_3 \underline{\gamma}$$

ahol $\underline{\alpha}$, $\underline{\beta}$, $\underline{\gamma}$ a kristályrács primitív vektorai,

k_1, k_2, k_3 egész számok.

A reciprokrács is periódikus, benne szintén megadhatók vektorok, ezek a reciprokrács-vektorok:

$$\underline{G} = l_1 \underline{A} + l_2 \underline{B} + l_3 \underline{C}$$

ahol \underline{A} , \underline{B} , \underline{C} a reciprokrács elemi rácsvektorai,

l_1, l_2, l_3 egész számok.

A reciprokrács elemi rácsvektorait a direkt rács primitív rácsvektoraiból állítjuk elő, a következő képletek alapján:

$$\underline{A} = 2\pi \frac{\underline{\beta} \times \underline{\gamma}}{\underline{\alpha} \cdot \underline{\beta} \times \underline{\gamma}}; \quad \underline{B} = 2\pi \frac{\underline{\gamma} \times \underline{\alpha}}{\underline{\alpha} \cdot \underline{\beta} \times \underline{\gamma}}; \quad \underline{C} = 2\pi \frac{\underline{\alpha} \times \underline{\beta}}{\underline{\alpha} \cdot \underline{\beta} \times \underline{\gamma}}$$

A törtek számlálóiban vektoriális, nevezőiben pedig vegyes szorzatok szerepelnek. Az utóbbiak az $\underline{\alpha}$, $\underline{\beta}$, $\underline{\gamma}$ vektorok által meghatározott primitív cella térfogatát (vagy annak ellentettjét) adják meg.

A reciprokrács elemi vektorait éppúgy a kristálytani koordináták segítségével adjuk meg, mint a direkt rácsnál.

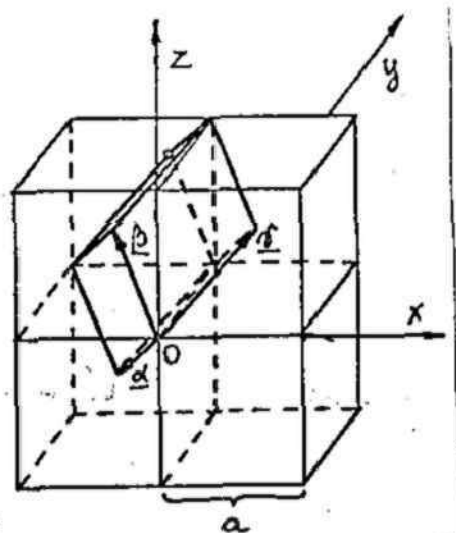
A direkt rács minden egyes $(h \ k \ l)$ rácssíkjához egyértelműen hozzárendelhető egy \underline{G}_{hkl} reciprokrácsvektor. Ez a vektor merőleges az összes $(h \ k \ l)$ rácssíkra, és abszolút értéke a rácstávolság segítségével fejezhető ki:

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

A kristályrács vektorainak dimenziója [hosszúság]; a reciprokrács vektoralé [hosszúság]⁻¹.

A köbös I rács reciprokrácsának előállításása

1. A direkt rács primitív rácsvektorainak megadása:



31. ábra

A rajzon bejelöltünk egy lehetséges vektorhármast, mely egy romboéder alakú primitív cellához tartozik. A rácsvektorok

megadása Descartes-koordinátákkal:

$$\underline{\alpha} = (-v, v, -v)$$

$$\underline{\beta} = (-v, v, v)$$

$$\underline{\gamma} = (v, v, v)$$

Ebben az esetben $v = \frac{a}{2}$. A romboéder mindegyik éle egy kocka csúcspontját térbeli középpontjával köti össze. A rajzon a romboéder leghátsó pontja (o) a megrajzolt kockák mögé esik.

A romboéder alakú primitív cella térfogatát az $\underline{\alpha}$ $\underline{\beta}$ $\underline{\gamma}$ vegyes szorzat adja meg:

$$V_{pe} = \begin{vmatrix} -v & v & -v \\ -v & v & v \\ v & v & v \end{vmatrix} = 4v^3 = \frac{a^3}{2}$$

2. A reciprokrács elemi vektorainak megadása:

Ez a művelet a fenti definíció alapján történik:

$$\underline{A} = 2\pi \frac{\underline{\beta} \times \underline{\gamma}}{\underline{\alpha} \cdot \underline{\beta} \cdot \underline{\gamma}} = \frac{2\pi}{a} (\underline{e}_y - \underline{e}_z)$$

$$\underline{B} = 2\pi \frac{\underline{\gamma} \times \underline{\alpha}}{\underline{\alpha} \cdot \underline{\beta} \cdot \underline{\gamma}} = \frac{2\pi}{a} (\underline{e}_z - \underline{e}_x)$$

$$\underline{C} = 2\pi \frac{\underline{\alpha} \times \underline{\beta}}{\underline{\alpha} \cdot \underline{\beta} \cdot \underline{\gamma}} = \frac{2\pi}{a} (\underline{e}_x + \underline{e}_y)$$

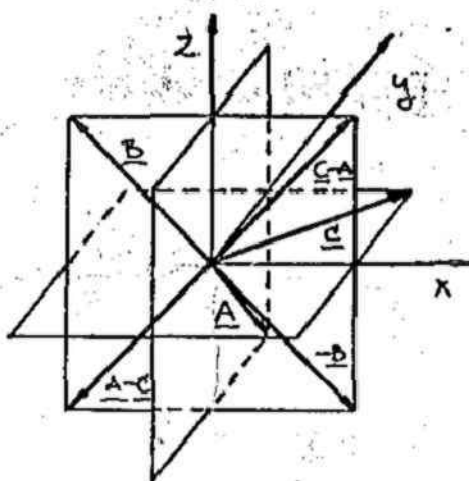
ahol \underline{e}_x , \underline{e}_y , \underline{e}_z az x, y illetve z irányú egységvektorok.

3. Ezután a teljes rács elállítható az origóból a rácspontokba mutató \underline{G} vektorokkal. Bármely \underline{G} -re:

$$\underline{G} = l_1 \underline{A} + l_2 \underline{B} + l_3 \underline{C}$$

\underline{A} , \underline{B} és \underline{C} köbös F rácsot feszít ki. Az origóhoz legközelebb 12 rácspont van, három egymásra merőleges síkban 4-4. Az egy síkba eső négy legközelebbi szomszéd egy origó középpontú

négyszetet alkot. A rajzon az x - z síkban elhelyezkedő négy legközelebbi ponthoz tartozó reciprokrács vektorok láthatók: $\underline{B-B}$, $\underline{C-A}$, $\underline{A-C}$.



32. ábra

A 12 legközelebbi szomszéd helyzetéből megállapítható, hogy a köbös tércentrált (bcc) rács reciprokrácsa köbös minden lapon centrált (fcc) rács.

Az előbb említettük, hogy a reciprokrács a direkt rácshoz egyértelműen hozzárendelhető. Ez kölcsönösen igaz, sőt a reciprokrács adataiból a direkt rács elemi vektorait ugyanúgy kapjuk meg, mint azt az előbb, a másik irányú transzformációnál leírtuk. Másképpen fogalmazva: a reciprokrács reciprokrácsa = a direkt rács. Fontos az is, hogy bármely adott (direkt) rács és a hozzá tartozó reciprokrács azonos kristályrendszerbe tartozik, sőt meghatározott viszony van a két összetartozó rács cellatípusa között is. Így primitív rácshoz mindegyik rendszerben primitív reciprokrács rendelhető; ha a direkt rács (a monoklin és a rombos rendszerben) bázislapon centrált, akkor a reciprokrács is az. A négyzetes rendszerben tércentrált rácshoz tércentrált reciprokrács tartozik, míg a köbös és a rombos rendszerben - mint az

előbbi példa bemutatta - a tércentrált rács párja minden lapon centrált.

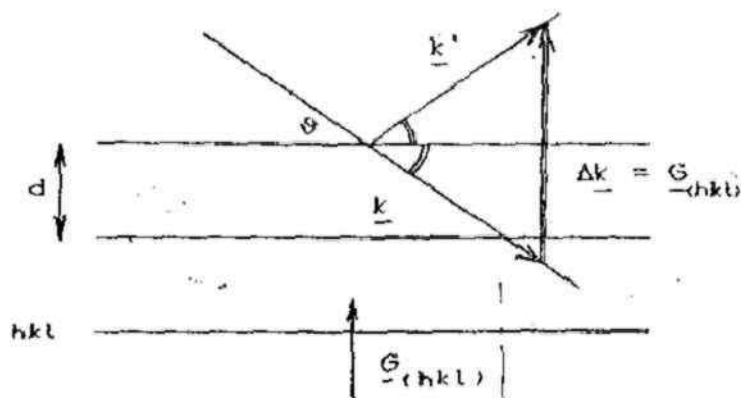
A reciprokrács fogalmát és paramétereit legközvetlenebbül a kristályokon történő diffrakció (pl. röntgen-diffrakció) eredményeinek feldolgozásában használják fel.

A diffrakciós feltétel, ugyanis a beeső sugár hullámszámvektora (\underline{k}) és az elhajlott sugár hullámszámvektora (\underline{k}') segítségével a következő egyszerű formában fejezhető ki:

$$\underline{\Delta k} = \underline{k}' - \underline{k} = \underline{G}_{hkl}$$

vagyis a hullámszámvektor megváltozása egy reciprokrácsvektorral egyenlő. (Itt a fizikában elterjedt hullámszám fogalmat használtuk, amely szerint a vektor a hullám terjedési irányába mutat, abszolút értéke pedig $2\pi/\lambda$.)

Az előző egyenlőség alapján könnyen szemléltethető, hogy a diffrakciós kép = a reciprokrács képe.



33. ábra

Könnyen igazolható, hogy a kristálylapokon történő diffrakcióra vonatkozó

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Bragg-egyenlet az előző általános feltétellel összhangban van (θ a reflexió szöge, $n = 1, 2, \dots$). Ha $n > 1$, akkor magasabbrendű reflexiókról szoktunk beszélni, amikor is az

interferáló sugarak útkülönbsége a hullámhossz többszöröse. E reflexióknak is megfelel egy-egy vektor (vagy rácspont) a reciprokrácsban.

Másfelől bizonyos rácssíktávolságoknak a reciprokrácsban illetve a diffrakciós képen nem találjuk meg a megfelelőjét, kioltás miatt. Így például a volfram tércentrált szabályos rácsában a kocka alakú Bravais-cella a élhosszúságának megfelelő (100) reflexió hiányzik, csak az $a/2$ jelenik meg (200) . Ez úgy magyarázható, hogy bár az alapul vett rácssíktól $a, 2a, 3a, \dots$ távolságban elhelyezkedő síkokról visszavert sugarak azonos fázisban találkoznak, az $a/2, 3a/2, 5a/2, \dots$ távolságú síkokról viszont épp ellentétes fázisú sugarak érkeznek. (Ha a CsCl rácsot tekintjük, ott az előbbi két síksorozatot kétféle ion alkotja, melyeknek a visszaverő képessége is különböző, így a kioltás helyett gyengítést tapasztalunk.) Azt, hogy egy bizonyos rácstípus esetén milyen (hkl) indexű rácssíkokhoz tartozó reflexiók jelennek meg illetve hiányoznak, a diffrakció matematikai leírása a szerkezeti tényezőben jeleníti meg.

A kristályszerkezet teljes leírásához többnyire egykristályokról kell diffrakciós felvételt készíteni, ilyenkor az egyes diffrakciós foltokhoz tartozó elhajlási szög, az elhajlás iránya és a foltok intenzitása hordozza az információt. A porfelvételi technikákkal csak az elhajlás szögét és az intenzitást kapjuk meg, ezeket fáziselemzésre és a rácsparaméterek változásának leírására használjuk.

A diffrakción kívül a reciprokrács segítségével jól leírhatók a különböző, rácson periódikus függvények (így pl. elektronok mozgása, energiája, sűrűsége stb.). Ilyenkor a függvényt egy

$$f(\underline{r}) = \sum_j A_j e^{i\mathbf{G}_j \cdot \underline{r}} ,$$

általános alakú Fourier-sorral fejezzük ki, ahol a sor

elemei az egyes reciprokrács-vektorokhoz tartoznak. Megemlítjük még a hullámoknak rácson való rugalmatlan szóródását is; e jelenség leírásában szintén fontos a reciprokrács-vektorok szerepe. Ha pl. foton rugalmatlan szóródása közben fonon (rácsrezgés-kvantum) jön létre, akkor a beeső foton (k), a szórt foton (k') és a fonon (K) hullámszám-vektoraira a

$$k = k' + K + G$$

feltétel teljesül.

1.8. Reális kristályok - rácshibák

A kristályrács hibájának tekintünk minden olyan helyi, azaz lokális rendezetlenséget, amelynek vagy amelyeknek jelenléte miatt a reális kristály szükségszerűen különbözik a tökéletes, azaz ideális kristálytól, például a kémiai összetételt és a geometriai rendezettséget illetően.

A rácshibáknál a kristály transzlációs szimmetriája sérül, az energia nagyobb, mint egy szabályos rácsponton.

Számos fontos tulajdonság befolyásolható a rácshibák által. Néhány félvezető vezetőképessége (bizonyos hőmérséklettartományban) teljesen a nyomelemnyi mennyiségű kémiai szennyezésektől ered. A rácshibáktól származik sok kristály színe is. A kristályok lumineszcenciája csaknem mindig szennyezések jelenlétével függ össze. A szennyezések vagy hibák igen nagy mértékben meggyorsíthatják az atomok diffúzióját. Az anyag mechanikai tulajdonságai is függnék általában a rácshibáktól.

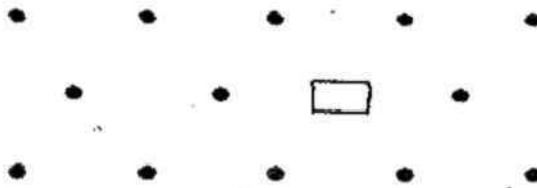
A rácshibákat kiterjedésük szerint három nagy csoportba oszthatjuk:

- ponthibák (rácspontokhoz rendelhető, nulldimenziós hibák);
- vonalhibák (egydimenziós hibák);
- kétdimenziós, háromdimenziós hibák.

1.8.1. Ponthibák

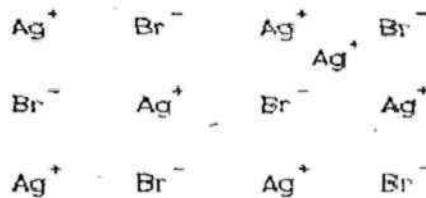
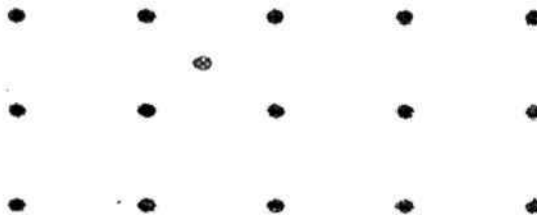
Atomi hibák

1. A rács valamelyik rácspontja betöltetlen marad. Elnevezése: üres rácspont, üres hely illetve vakancia. (Vigyázat! Semmi esetre sem nevezhetjük lyuknak, az egy másik hiba számára van fenntartva). Jele: V . Pl. Ni rács esetén: V_{Ni} .



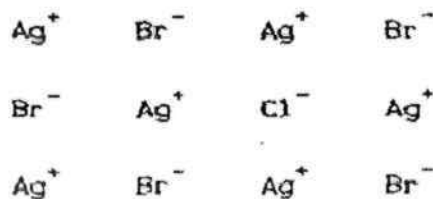
34. ábra

2. Egy alkotórész, (idegen vagy saját) a rácsközi térbe ékelődik be. Elnevezése: intersticiális vagy rácsközi részecske, illetve *beékelődés*. Jelölése: i index. Az ezüst-bromid példáján: Ag_i^+ .



35. ábra

3. Idegen alkotórész épül be valamelyik rácspontba. Elnevezése: szubsztitúció vagy *helyettesítés*. Jelölés: a helyettesítő részecske indexe a helyettesített részecske. Például ezüst-bromid kristályban egy kloridion: Cl_{Br}^- .



36. ábra

Elektronhibák

4. Ha eggyel több elektron van a kelletténél, fölös vagy szabad elektronról beszélünk. Jelölése: e^- vagy e' (a felső indexben a vessző a relatív negatív töltést jelöli, erről később még lesz szó).
5. Ha eggyel kevesebb elektron van a kelletténél, akkor a hiba neve elektronhiány, defekt elektron illetve lyuk. Jelölése: h^+ (hole; a pont a relatív pozitív töltést jelöli).

A ponthibák tulajdonságai, annak feltételezésével, hogy a rácsban nincs túl sok hiba:

- Van képződési energiájuk (jele: ϵ), például egy nikkell rácsban a V_{Ni} hiba képződési energiája nagyságrendileg annyi, amennyi egy atom elpárologtatásához kellene;
- Van egyensúlyi illetve termodinamikailag meghatározott koncentrációjuk, a hibakoncentráció a Boltzmann eloszláshoz hasonló összefüggéssel írható fel:

$$x_{\text{hiba}} \sim e^{-\frac{\epsilon_{\text{hiba}}}{kT}}$$

Például a V_{Ni} hiba koncentrációja:

$$x_{\text{hiba}} = \frac{Ni \text{ vakancia}}{\text{összes Ni rácspont}}$$

Létezik nemegyensúlyi hibakoncentráció is - például hűtés közben, mielőtt kialakulhatna az adott hőmérsékletre jellemző egyensúlyi hibakoncentráció, a részecskemozgás már befagy, a hibakoncentráció nemegyensúlyi. Ebből következik, hogy több hiba lesz, mint ami azon a hőmérsékleten elméletileg létezhetne, vagyis a nemegyensúlyi hibakoncentráció mindig nagyobb, mint az

egyensúlyi. Minél lassabb a hűtés, annál nagyobb az esély arra, hogy az egyensúlyi értéket megközelítő hibakoncentráció alakul ki. Ideális kristályt azonban soha nem kaphatunk, ponthiba mindig marad.

- Van jellemző illetve többségi hiba, amelynek minősége az adott anyagtól függ, koncentrációja pedig a legmagasabb a kristályban;
- A hibáknak lehet relatív vagy effektív töltésük, például az ezüst-bromid kristályban egy ezüstvakancia effektív töltése -1 , jelölés: V_{Ag}^- ; egy beekelődött ezüst ioné $+1$, jelölés: Ag_i^+ . Ha valamely hiba effektív töltése nulla, ezt egy jobb felső indexben jelöljük: például ha az ezüst-bromid kristályban egy bromidiont kloridion helyettesít: Cl_{Br}^x .
- Ha egy kristályban van pozitív effektív töltésű hiba, akkor van negatív töltésű is; a hibák párosával fordulnak elő, ilyenkor jellemző hibapárokról beszélhetünk;
- Vannak olyan hibák, melyek teljesen tiszta anyagban is előfordulnak, ezek az intrinsic, termikus vagy saját hibák, melyek koncentrációjának megváltozásával az összetétel nem változik meg. Ilyen hiba például a szilíciumrácsban előforduló fölös elektron vagy a lyuk. Az extrinsic vagy szennyezési hibák aktivitásfüggők, koncentrációjuk megváltozásával változik az összetétel is. Példa erre az ezüst-bromid rácsban előforduló Cl_{Br}^x hiba.

Jellemző hibapárok

Az 1:1 ionkristályok jellemző saját hibapárjai

a., Egy anion és egy kation is hiányzik, ezt a hibapárt Schottky-párnak nevezik (a vakanciát szokás Schottky-hibának is hívni).



Ez a hiba főleg alkáli-halogenidekben fordul elő, például a kősórácsban:



b., Egy kation kiugrik a rácspontból és beékelődött részecske lesz belőle, ez a Frenkel-pár (az intersticiális hiba másik neve Frenkel-hiba).



K_i' az intersticiális kationt jelöli. Ez a hiba az ezüst-halogenidekre jellemző:



c., Ha egy anion és egy kation épül be intersticiálisan, az az *anti-Schottky-pár*:



Ennek a hibának a létrejöttéhez kis méretű ionok szükségesek.

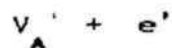
d., Ha egy anion nem egy rácspontban, hanem a részecskék közti térben helyezkedik el beékelődve, azt *anti-Frenkel-hibapárnak* nevezzük:



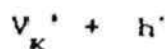
Ez főleg akkor fordul elő, ha az anion kis méretű,

Az atomi + elektronhibák aktivitásfüggő párokat alkotnak

a., Anionvakancia és egy fölös elektron alkáli-halogenidekben fordul elő, kisebbségi hibaként.



b., Kationvakancia és lyuk együttesen gyakran fordul elő NiO, Cu₂O stb. vegyületekben.



c., Intersticiális kation és fölös elektron együtt a ZnO, CdS vegyületekben gyakori.



d., Intersticiális anion és lyuk az UO₂-ban fordul elő.



Ehhez a hibához szintén kis méretű anion szükséges.

A ponthibák kölcsönhatásai

A ponthibák stabilizálódhatnak, hibakomplexek létrejöttével. Ilyen egy pozitív és negatív hiba által alkotott komplex, például egy anionvakancia és egy fölös elektron kapcsolata.



Ezt a hibakomplexet *F-centrumnak* nevezzük. Az F-centrum a legegyszerűbb színcentrum. A színcentrumok olyan rácshibák, amelyek látható fényt abszorbeálnak. Tökéletesen periódikus rácsban az anionvakancia izolált pozitív töltésként viselkedik: magához vonzza és megköti az elektront. Az F-centrum optikai abszorpciója a centrum gerjesztett állapotba való elektromos dipólátmenete. Ez a hibakomplex az alkáli-halogenidekben fordul elő, emiatt ezek a kristályok egy kevés látható fényt nyelnek el, nem teljesen átlátszóak.

1.8.2. Izomorfia Elegykristályképzés

Különböző összetételű kristályok azonos kristályszerkezetűek lehetnek, például a KH_2PO_4 és a KH_2AsO_4 egyaránt tetragonális kristályokat alkotnak. Ezt a jelenséget először Mitscherlich figyelte meg 1819-ben.

Előfordulhat az is, hogy egy kristályt egy másik anyag oldatában növeszthetünk tovább. A CaCO_3 (kalcit) kristály tovább nő NaNO_3 oldatban.

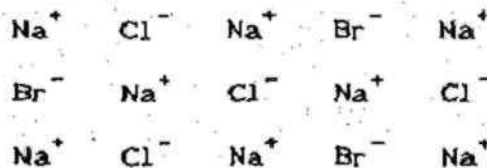
Ha szilárd halmazállapotban két komponens egymást helyettesítheti a rácsban, helyettesítéses elegykristályt kapunk.

A felsorolt jelenségeket mind az *izomorfia* fogalmával jelöljük. Az izomorf kristályok különböző összetételű, azonos illetve közel azonos szerkezetű kristályok.

Az elegykristályok, vagy szilárd oldatok képződésekor több komponens egyetlen fázist alkot. Két fő típusuk van:

1. Helyettesítéses vagy szubsztitúciós elegykristályok

A NaCl és a NaBr szilárd fázisban teljesen elegyedik, az anionos alrács rácspontjain véletlenszerűen helyezkednek el a Cl^- és a Br^- ionok.



37. ábra

Vannak rendezett elegykristályok is, például a CuZn elegykristály, amely NaCl típusú.

2. Nem tartoznak az izomorfia jelenségkörébe a betelepüléses vagy beékelődéses vagy intersticiális elegykristályok. Ezeknél nagy méretkülönbség van a részecskék között. A beékelődött részecskék számának meghatározott maximuma

van. A γ -Fe a vas 910 °C és 1300 °C között stabil módosulata, köbös mindenlapon centrált kristálycellákból áll. Ha az oktaéderes hézagok maximum 1/12-ét szénatomok töltik ki, γ -elegykristály képződik, melyet ausztenitnek is nevezünk. Ez a szilárd oldat az edzhető acélok fontos komponense, mivel ebből képződik a martenzit, mely az acél keménységét okozza.

1.8.3. Izotípiá

Vannak olyan vegyületek, melyek:

- analóg összetételűek,
- az azonos pozíciókban azonos jellegű részecskék helyezkednek el és ezenkívül
- azonos tércsoportban kristályosodnak.

Az ilyen vegyületek azonos típusúak vagy izotípek. Példa erre a jelenségre az egyaránt kösőrácásban kristályosodó NaCl, MgO, TiN és PbS.

Ha a három fentebbi feltételből egy nem teljesül, akkor homotípiáról beszélünk. Homotíp vegyületek például a fluoritrácsú CaF_2 és az antifluoritrácsú Li_2O . Összetételük analóg (2:1), azonos kristályrendszerben (fluorit-rács) kristályosodnak, viszont az azonos pozíciókban eltérő jellegű részecskék helyezkednek el. A CaF_2 köbös F alrácsában a Ca^{2+} , a tetraéderes hézagokban a F^- ionok helyezkednek el. A Li_2O köbös F alrácsában azonban nem a fémionok, hanem az O^{2-} ionok találhatók, ennek megfelelően a Li^+ ionok a tetraéderes hézagokba kerülnek.

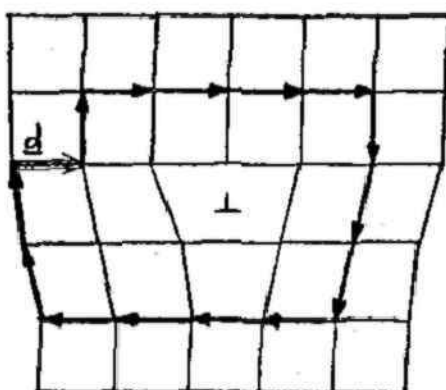
A NiO és a CoO szintén homotíp viszonyban vannak egymással. Ezek olyan analóg összetételű vegyületek, melyek kristályaiban az azonos típusú részecskék azonos pozíciókba kerülnek, a tércsoport azonban nem egyezik meg. A NiO rácsa romboéderes, torzult kösőrács, a CoO-é pedig NaCl típusú. Az eltérő kristályszerkezet ellenére ezek a vegyületek jól képeznek elegykristályt, ezért ez jó példa arra, hogy nem csak izotíp vegyületek között fordulhat elő helyettesítéses elegykristályképzés.

1.8.4. Kiterjedt hibák Vonalhibák - Diszlokációk

Ha a rácssíkok rétegződésének szabályossága megbomlik, vonalhiba keletkezik. Azt a tartományt, pontsört, amelyik a határfelületen van, *diszlokációvonalnak* nevezzük. Kétféle vonalhibát ismerünk:

1. Éldiszlokáció

A diszlokációvonalra merőlegesen elmetszve a kristályt:

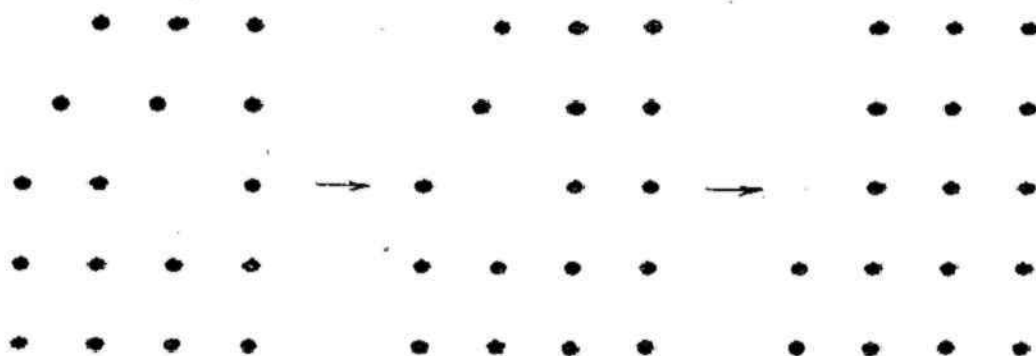


38. ábra

Látható, hogy éldiszlokáció akkor keletkezik, ha egy rácssík valahol abbamarad. Definiálhatjuk az ún. *Burgers-vektort*: körüljárjuk a diszlokációvonalat úgy, hogy ugyanannyit lépünk felfelé, mint lefelé illetve jobbra és balra. A kezdő és végpont közötti vektor a *diszlokáció vektor* (ha nem lenne diszlokáció, akkor ugyanoda jutnánk vissza). Éldiszlokációnál a diszlokáció vektor merőleges a diszlokáció vonalra. Az éldiszlokáció jelölése: \perp .

Az éldiszlokációt a kristályos szilárd anyagok képlékeny mechanikai tulajdonságainak vizsgálata közben fedezték fel. Vizsgálva, hogy két atomi sík egymáshoz képesti elcsúsztatásához mekkora erő kell, kapcsolatot találunk a kritikus nyirási feszültség (σ_{kr}) és a rugalmassági modulusz

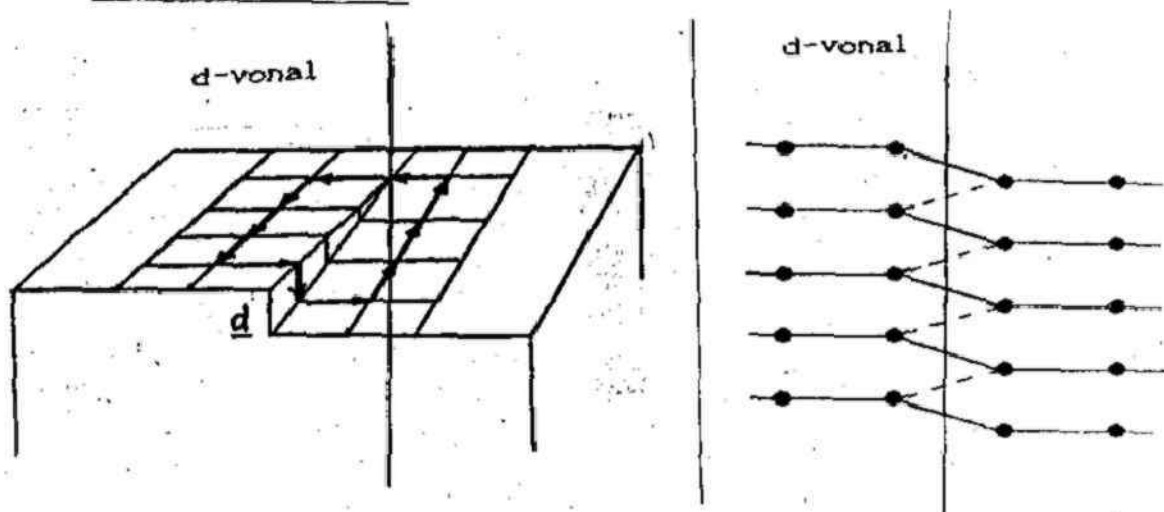
(G) között. Elméletileg $\sigma_{kr}/G = 1/6$, a kísérleti eredményei szerint azonban ez az arány nagyságrendekkel kisebb, vagyis a síkok sokkal könnyebben elcsúsztathatók egymáson, mint ahogy az a szabályos kristályszerkezetből következne. Ha a kristály szabályos lenne, akkor az egész sík egyszerre mozdulna el, ez sok-sok atom ellenállásába ütközne, nagy taszítóerőt kellene leküzdeni. A megfigyelt kis kritikus nyirási feszültség értéket az éldiszlokációk rácsbeli mozgásával magyarázzuk. A következő ábrán látható a diszlokációk mozgásának mechanizmusa.



39. ábra

Ha éldiszlokáció található a nyirási síkra merőlegesen, akkor az atomok nem egyidőben, hanem nagyon gyorsan, egymás után ugrálnak át egyik rácspontból a másikba. Ez a diszlokációvonalnál viszonylag könnyen megy végbe, mivel hogy minden elmozdulásnál csak egy atomra ható taszító- és vonzóerő eredőjének megfelelő energia szükséges az átugráshoz. Tulajdonképpen úgy is felfoghatjuk, hogy a diszlokáció vándorol a rácsban, amíg a felszínre nem jut. A kristálybeli éldiszlokációk mozgása szemléletesen a szőnyegen haladó ránc vagy redő mozgásával szemléltethető: a ránc könnyebben mozog, mint maga a szőnyeg.

2. Csavardiszlokáció



40. ábra

A csavardiszlokációk a szomszédos atomi síkokat spirálfelületté egyesítik, egy csigához hasonlóan. A csiga tengelye felel meg a diszlokációvonalnak. A Burgers-vektort berajzolva látható, hogy a diszlokáció vektor és vonal egymással párhuzamosak, valamint az, hogy a diszlokáció vonalat egyszer körüljárva egy szinttel feljebb kerülünk.

A valóságban a diszlokációvonalak nem egyenesek, hanem megtörnek, a diszlokációkban keveredik az él és a csavar jelleg.

Az éldiszlokációk fontos szerepet játszanak a kristályok plasztikus deformációjában, a csavardiszlokációk pedig a kristálynövekedésben.

Ötvözetek keménysége

A tiszta fémek igen képlékenyek, már kis feszültségek hatására is folyni kezdenek és maradandó alakváltozást szenvednek. A következő módszerekkel növelik az ötvözet folyáshatárát vagyis a keménységet:

- a diszlokációk mozgásának mechanikus akadályozása;
- a diszlokációk rögzítése oldott atomokkal;
- a diszlokációmozgás akadályozása rövid távú rend kialakításával;

- a diszlokációsűrűség növelése mindaddig, míg nem a diszlokációk már egymást érintik.

A diszlokációk mozgását mechanikusan akadályozhatjuk, ha kicsiny részecskékből álló második fázist juttatunk a kristályrácsba. Ezt a módszert követik az acélok keménységének fokozásakor, ekkor a vasban vas-karbid részecskék válnak ki.

A híg szilárd oldatok keménységét az oldott atomokon rögződött diszlokációk okozzák. A diszlokáció közelében az idegen atom oldhatósága nagyobb lesz, mint másutt a kristályban. A nagyméretű atomok az éldiszlokáció közelében lévő expandált, a kisméretűek pedig a kontrahált tartományban oldódnak. A hűtés folyamán, amikor az oldott atomok mozgékonyasága még nagy, minden egyes diszlokáció oldott atomok felhőjét gyűjti maga köré. Alacsonyabb hőmérsékleten az oldott atomok diffúziója lényegesen csökken, így a ponthiba-felhő rögződik a kristályon belül. Ha a diszlokáció eltávolodna a felhőtől, a kristály energiája növekedne, az oldott atomok tehát keményítik a kristályt.

A legtöbb szilárd oldatban rövid távú rend uralkodik, a különböző atomok nem véletlenszerűen helyezkednek el a rácshelyeken. Rendezett ötvözetekben így a diszlokációk párokban igyekeznek mozogni: a második diszlokáció újrarendezzi az első diszlokáció nyomán keletkező lokális rendezetlenséget. Ez nyilvánvalóan több energiát igényel, mint a tiszta, vagy a teljesen rendezetlen oldatokban végbemenő diszlokációmozgás.

A kristályos anyag keménysége növekszik a deformáció során. Ezt a jelenséget *megmunkálási* vagy *deformációs keményedésnek* nevezzük. A keményedés a diszlokációsűrűség növekedése folytán jön létre, valamint azért, mert a diszlokációk nehezebben haladnak át olyan csúszási síkon, melyet több diszlokáció szel át.

diszlokációk koncentrációja

A diszlokációsűrűség az egységnyi térfogatban levő összes diszlokációvonalak hossza:

$$\rho_{\text{diszlokáció}} = \frac{d(\sum l_{\text{diszlokáció}})}{dV}$$

Vagy az egységnyi felületet átmetsző diszlokációvonalak száma:

$$\rho_{\text{diszlokáció}} = \frac{d n_{\text{diszlokáció}}}{dA}$$

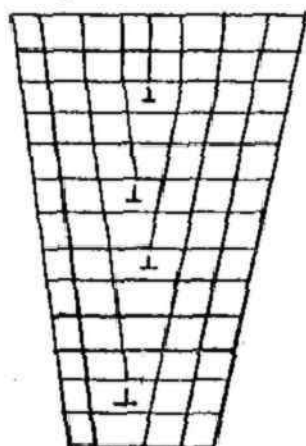
Fémeknél a diszlokációsűrűség általában $10^9 - 10^{12} \text{ 1/m}^2$, az a megmunkálási keményedés hatására 10^{15} 1/m^2 -re nőhet.

1.8.5. Kétdimenziós rácshibák

A kétdimenziós hibákat két nagy csoportra oszthatjuk: vannak ún. *szemcsehatárok és rétegződési hibák*.

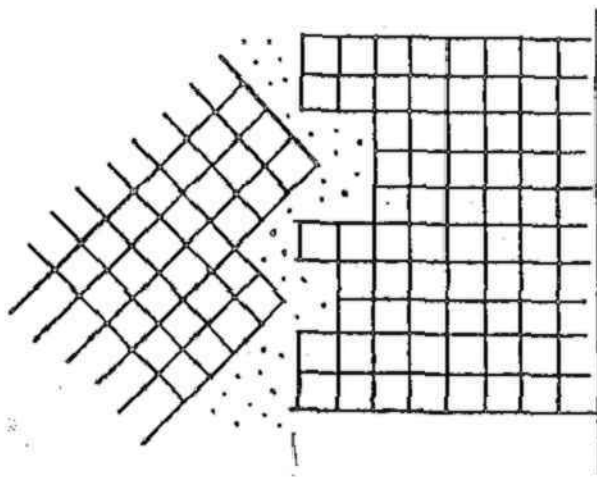
I. A szemcsehatár egy olyan nagyobb kristályon belül fordul elő, amely több, különbözően orientált tartományt foglal magába. Két érintkező szemcse kristálytani tengelyei által bezárt szög alapján háromféle szemcsehatárt különböztetünk meg:

1. *Kísszögű szemcsehatár*: a két érintkező szemcse kristálytani tengelyei kisebb, mint 5° -os szöget zárnak be. A kísszögű szemcsehatár tulajdonképpen egy éldiszlokációs sor.



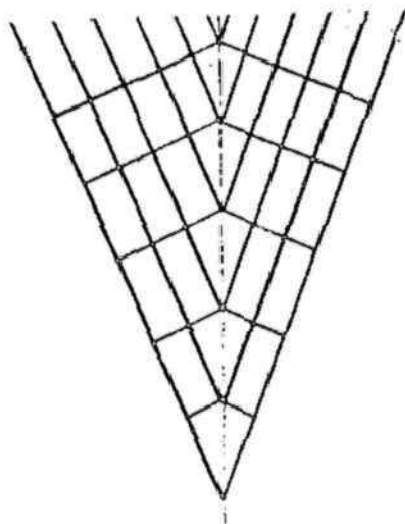
41. ábra

2. A *nagyszögű szemcsehatár* lényeges határrétege egy olyan zóna, melyben a rendezettség nagyon csekély. A határréteg részecskéi egyik szemcse rácsába sem épülnek be.



42. ábra

3. Az ikerhatár, mint rácshiba az ikerkristályokban fordul elő. A határsík részecskéi mindkét szemcse kristályrácsába beleépülnek, de a két szemcse csak bizonyos szöggel illeszkedhet. Az így keletkező ikerkristály szimmetriája magasabb az alkotó kristályokénál, mert az ikerhatárral egy új szimmetriasík jelenik meg.



43. ábra

Az ikerhatár két oldalán a részecskék orientációja különböző. Az ikerhatár makroszkópicusan is jól észlelhető. Létrejöhetnek többsíkok is, több ikerhatár keletkezésével. Itt kell megemlíteni, hogy ikerkristályokat nemcsak szimmetriasík kapcsolhat össze, hanem tengely vagy középpont is.

Az eddig ismertetett rácshibák alapján definiálhatjuk az egykristályt: olyan kristály, melyben sem nagyszögű szemcsehatár, sem ikerhatár nincsen, esetleg kisszögű szemcsehatár fordul elő. Ilyenkor mozaikszerkezet keletkezik: a kristály önmagában ugyan ideálisan elrendezett rácsrészekből épül fel, de ezek csekély szögeltéréssel illeszkednek egymáshoz.

A nem egykristályokat polikristályoknak nevezzük. Ezekben előfordulhat egyszerre vagy külön-külön nagyszögű szemcsehatár és ikerhatár is. A polikristály egy rendezett tartományát - melyben csak kisszögű szemcsehatár van -, kristallitnak nevezzük.

A kiterjedt rácshibák (diszlokációk, szemcsehatárok) nem egyensúlyi hibák, termodinamikai értelemben jelenlétük nem elengedhetetlen (természetesen ponthibák ekkor is előfordulhatnak). Ilyen szempontból egykristály lehet hibamentes is, például a mikroelektronikában használt Si lemezek ilyenek.

II. A kétdimenziós hibák másik nagy csoportját a rétegződési hibák alkotják. Pl. tércentrált köbös szerkezetben megfigyelhetők olyan részleges elmozdulások, melyek felborítják a legszorosabb illeszkedésű síkok sorrendjét. Végül is laponcentrált köbös és szorosan illeszkedő hatszögös rétegződés keverékét kapjuk.

1.8.6. Háromdimenziós rácshibák

A kristályon belül elhelyezkedhet egy másik fázis, ez lehet zárvány, pórus vagy esetleg rendezetlen, amorf tartomány - ezeket háromdimenziós hibának tekinthetjük.

1.8.7. A rácshibák energiái

A rácshibák energiáit a párolgáshő (10-100 kJ/mol) és az olvadáshő (1-10 kJ/mol) energiájával összevetve megállapíthatjuk, hogy a ponthibák és a diszlokációk energiája a párolgáshő nagyságrendjébe esik. A kisszögű szemcsehatár energiája kb. az olvadáshő tizedrésze, a nagyszögű szemcsehatáré pedig az olvadáshőjével megegyező nagyságrendű.

1.9. Kristályhalmazok

Ha a kristályok növekedése közben torzulások, összenövéses fordulnak elő, kristályhalmaz keletkezik. Az összenövéses lehetnek szabályosak és szabálytalanok.

I. Szabálytalan összenövéses: a kristályegyedek orientáció nélkül, össze-vissza állnak.

Ha az egyedek úgy nőnek illetve tapadnak össze, hogy megkülönböztethetők egymástól, *aggregációról* beszélünk.

Ha az egyedeket kémiai erők tartják össze, és így egymástól nehezen megkülönböztethetők, *agglomeráció* jön létre.

II. Szabályos összenövéses: a kristályegyedek orientációja többé-kevésbé meghatározott.

Ikerösszenövés esetén ugyanazon ásvány két vagy több kristálya meghatározott törvényszerűség szerint nő össze olyanképpen, hogy a kristályok egymással szimmetrikus helyzetbe kerülnek. Ha az ikerkristály egyik egyedét a másiktól egy lehetséges kristálylap szerinti tükrözéssel vezetjük le, akkor az ikerösszenövés *ikersík szerinti*. Ha az ikerösszenövés egy tengely körüli 180° -os elforgatással jön létre, akkor az összenövés *ikertengely szerinti*. Minden ikerkristály szimmetriája magasabb, mint az illető ásvány egy-egy kristályegyedéé, hiszen az iker szimmetriaelemeihez egy sík szerinti, tengely szerinti vagy centrális szimmetria járul.

Párhuzamos összenövés esetén egy ásványnak két vagy több kristálya teljesen azonos helyzetben nő össze, úgy, hogy az egyenértékű lapok és élek egymással párhuzamosak. Ilyenkor új szimmetriaelem nem jelenik meg.

A párhuzamos összenövés egyik esete az irányított (orientált) összenövés. Különösen nagy kristályosodási készséggel bíró ásványokon (kvarc, kalcit, barit, stb.) fordul elő, hogy az idősebb kristályra, amelynek növekedése

valamilyen okból abbamaradt, vele azonos orientációban ugyanazon ásványnak fiatalabb, rendszerint lapokban gazdagabb kristálya telepszik.

Irányított összenövés előfordul különböző anyagok kristályai között is. Ezt a jelenséget *epitaxiának* nevezzük, feltétele, hogy a két különböző ásvány kristályainak rácsfelépítésében közeli - kétdimenziós - analógia álljon fenn.

Az epitaxiának a félvezető eszközök és az elektronikus szerkezetek gyártásánál van jelentősége, a különböző rétegeket ezzel a módszerrel építik egybe. Az alapkristályra, amely általában egy egykristály, mint szubsztrátumra választják le az epitaxiás réteget. A leválasztás történhet folyadék vagy gőz- illetve gázfázisból. A folyadékfázisból történő leválasztás nem olyan elterjedt, a növekedés nehéz irányíthatósága miatt.

A gőz- illetve gázfázisból történő leválasztás technológiái a következők:

- ellenállásfűtéses elpárolgatatás;
- elektronágyús elpárolgatatás;
- ionporlasztás (gőzök kémiai leválasztása - chemical vapour deposition, CVD);
- ionsugaras, molekulásugaras technológiák.

A nyomás, a gőzösszetétel, a szubsztrát hőmérséklete (a túltelítettség) technológiai paraméterek.

1.10. Szilikátok szerkezetének alapjai

A szilikátok csoportjába tartoznak a földkéreg leggyakoribb kőzetalkotó ásványai: a földpátok, az agyagásványok, az azbesztek, és bizonyos értelemben maga a szilíciumdioxid is.

Az ásványok közül a legbonyolultabb kémiai összetétellel és a legösszetettebb rácsszerkezettel a szilikátok bírnak. A szilikátszerkezet alapjai a SiO_4 tetraéderek, amelyek igen sokféleképpen kapcsolódhatnak össze egymással a csúcsaikon keresztül. A kapcsolódási pontokon az oxigénatomok egyszerre tartoznak két SiO_4 tetraéderhez, ezért minél több csúcson kapcsolódnak össze a rácspan az alegységek, annál nagyobb az adott anyag Si/O aránya. A két végletet a különálló SiO_4 tetraédereket tartalmazó kristály (Si/O arány 0,25), és a SiO_2 alegységek 4 ponton összekapcsolt térbeli hálózata, a SiO_2 jelenti. Ez utóbbinál a Si/O arány 0,5. Természetesen a szerkezetekhez különböző mennyiségben egyéb kationok is járulnak a felesleges negatív töltések semlegesítésére. (A SiO_2 speciális szilikátnak tekinthető, amely nem tartalmaz egyéb kationokat.)

A szilikátokat a következő csoportokba sorolhatjuk. A felsorolás sorrendjében fokozatosan nő a Si/O arány.

1. Nezo- vagy szigetszilikátok

A szerkezetben elszigetelt SiO_4 tetraédereket találunk, amelyek csak a rácspan levő más fémionok közvetítésével kapcsolódnak egymással. Ide tartozó ásványcsoportok az olivinek és a gránátok csoportja, a drágakövek közül pedig a topáz és a cirkon. Mesterséges gránátszerkezetű anyag az ittrium-vas-gránát (YIG), amely mágneses kerámiaként használatos.

2. Szoro- vagy csoportszilikátok

A SiO_4 tetraéderek kisebb-nagyobb, de véges csoportokká kapcsolódnak össze, melyek egymástól elkülönülve állnak. A csoportokat 2, 3, 4, illetve 6 SiO_4 tetraéder alkotja. A 3, 4 és a 6 tagú csoportban a tetraéderek gyűrűt képeznek.

Legismertebb példa a berill nevű ásvány ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), amely hatszöges gyűrűs SiO_4^{4-} anionegységeket tartalmaz.

3. Ino- vagy lánc- és szalagszilikátok

A SiO_4 tetraéderek egymás után kapcsolódva láncot alkothatnak, két lánc egymás mellé csatlakozva pedig szalagszerű szerkezetet hozhat létre. A közismert amfibolazbesztek tipikus láncsilikátok.

4. Fillo- vagy rétegszilikátok

Ebben a szerkezetben az előbb említett láncok egymás mellé kapcsolódva síkokat alkotnak. Ezek a síkok egymás fölött helyezkednek el a rácsban, és viszonylag gyenge erőkkel kötődnek egymáshoz. Ebből ered a rétegszilikátok jó hasadása, könnyű elválása a rétegek mentén. Ehhez a csoporthoz tartoznak a csillámok, az agyagásványok, a talkum és a krizotilazbeszt. Ez utóbbi érdekessége, hogy a szerkezetét mindössze néhány párhuzamos réteg alkotja, amelyek egy irányba begömbülnek mikroszkópikus hengereket, csövecskéket hozván létre.

5. Tekto- vagy állványszilikátok

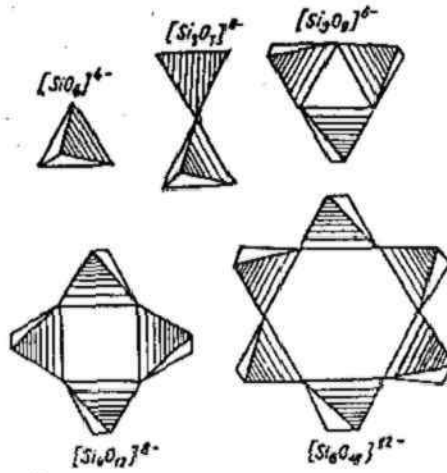
A SiO_4 tetraéderek a tér mindhárom irányába végtelen hálózattá (állványszilicát) kapcsolódnak. Elvi megvalósulásában minden oxigén megoszlik két szomszédos tetraéderrel, így egyéb kationoktól mentes SiO_2 adódik. A valódi tektozilicátokban azonban a Si-ot több helyütt a méretben közelálló Al^{3+} ion helyettesíti, és a rácssemlegesítéshez még további alkálifém- vagy alkáliföldfémionok szükségesek.

Ide tartoznak a földpátok (például ortoklász [KAlSi_3O_8], albit [$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$], anortit [$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$]) és a zeolitok.

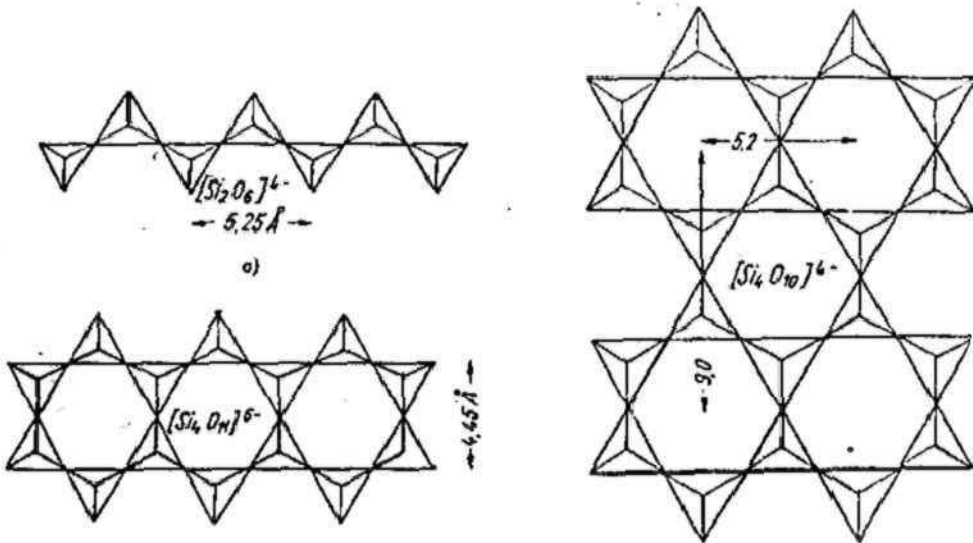
Az utóbbiak érdekessége, hogy a kristályvizen kívül a szerkezet szubmikroszkópikus méretű csatornácskáiban is tartalmaznak kötött vizet (zeolitos víz). A zeolitos víz óvatos dehidratálással eltávolítható, így a kristály más - a vízhez hasonló méretű molekulákat - köthet meg. Mivel a pórusok mérete a kristályvázszerkezet által igen pontosan meghatározott, a zeolitok felhasználhatók az anyagok

molekulaméret szerinti szétválogatására (molekulasziták). Előnyük még az igen nagy, olykor 50 %-os pórustérfogatarány. A zeolitokat mesterségesen is előállítják szilikátok nagy hőmérsékleten, telített vízgőzben való hevítésével (hidrotermális módszer).

Az egyes csoportokhoz tartozó SiO_4 tetraéderekből felépíthető alapstruktúrák a következő ábrán láthatók.



Nezo- és szoroszilikátok



Lánc- és szalagszilikátok

Filloszilikátok

44. ábra

1.11. Szerves anyagok kristályai

A szerves anyagok (az erős savak sóinak kivételével) molekularácsot alkotnak.

A molekularácsokat alkotó molekulák térbeli helyzete pontosan meghatározott, és közöttük gyenge van der Waals-erők működnek. Néhány szervetlen kristály is molekularácsot alkot (pl. S_8 , As_2S_2 , As_2S_3 , H_2O), de az ide tartozó anyagok túlnyomó része szerves. A molekulák között ható gyenge kötéserők miatt a molekularácsú anyagok lágyak, olvadáspontjuk alacsony, összenyomhatóságuk és hőtágulásuk viszont nagy.

A szerves kristályok jelentős részének még nem ismerjük a belső szerkezetét. A szerkezetfelfedezés nehézségének oka, hogy a közel azonos méretű C, N és O atomok igen hasonló mértékben szórják az elektronokat a diffrakciós vizsgálatokban, így térbeli helyük meghatározása nehézkes. A H atomok helyzetének megállapítása pedig külön problémát jelent. A szerkezet-meghatározások jelentős mértékben leegyszerűsödtek az NMR (mágneses rezonancia) és az ESR (elektronspin rezonancia) technikák kifejlesztése után. Az utóbbi módszer csak a paramágneses anyagoknál alkalmazható.

Az elemi cellákra jellemző, hogy sokkal nagyobbak, mint az egyéb rács típusok esetében. A szerves molekula saját szimmetriája hatással van a rács, és így a kristály szimmetriájára is, bár az általában magasabb, mint ami a molekula alakjából következne. Így például a glükóz és a szacharóz aszimmetrikus molekulák, de a belőlük felépülő kristályok már a rombos, illetve a monoklin rendszerbe tartoznak. Ezzel ellentétes tendencia is érvényesülhet, például a benzol igen magas szimmetriafokú hatszöges molekula, de a kristályja csak rombos.

A szerves anyagok kristályainak többsége a triklin, monoklin és a rombos rendszerekbe tartozik, és csak kis hányaduk mutat magasabb szimmetriát (pld. a pentaeritrit és a karbamid négyzetes, a jodoform hatszöges, a hexametilén-tetramin pedig szabályos).

Speciális szerkezetűek a szerves makromolekulák kristályai.

A kristályosodásra alkalmas polimerekből a gyakorlatban előforduló körülmények között (pl. polimer ömledék hűtése közben) mindig kristályos és amorf részekből álló anyag jön létre; a kristályossági fok 0,4-0,8. A kialakuló primer krisztallitokban (melyek jellemző mérete 40-50 nm) a láncmolekulák - néhány speciális esettől eltekintve - hajtogatottan helyezkednek el. Vannak olyan molekulák is, amelyek kilógnak a kristályos részből, és olyanok, amelyek egy amorf tartományon áthaladva egy másik krisztallitban folytatódnak. Igen híg oldatokból egykristály lemezeket is elő lehet állítani; a polimer láncok ezekben is hajtogatottak.

A primer (fibrilláris vagy lamelláris) krisztallitokból épülnek fel a nagyobb szupermolekuláris képződmények, ezek közül a szferolitok a leggyakoribbak.

A polimer kristályok elemi celláinak mérete általában ugyanúgy a tízed nanométerek nagyságrendjébe esik, mint pl. a szervetlen anyagoké. Az elemi cellában egy vagy néhány monomer egység van.

A polimerek kristályai a valóságban nemegyensúlyi szerkezetűek, mert a számottevő sebességű kristályosodáshoz jelentős túlhűtés szükséges. Emiatt a kísérletileg észlelhető olvadás nem egy éles hőmérsékleten, hanem egy hőmérséklet-tartományban játszódik le. A megfelelő kísérleti adatok extrapolációjával becsülik meg az egyensúlyi szerkezethez tartozó termodinamikai olvadáspontot.

1.12. Rendezetlen szilárd anyagok

A rendezetlen (amorf) szilárd anyagok nem rendelkeznek szabályos belső szerkezettel, és fizikai tulajdonságaik a geometriai iránytól teljesen függetlenek (izotrópia).

Tulajdonképpen az amorf anyagokra is jellemző bizonyos mértékű rendezettség, de ez csak igen rövid - a molekuláris méretek nagyságrendjébe eső - távolságokra terjed ki. Ilyen szerkezettel bírnak a közönséges folyadékok is, vagyis az amorf anyagok gyakran olyan túlhűtött folyadékok, amelyekben a gyors hűtés miatt nem nyílt lehetőség a kristályos szerkezet kialakulására. Az amorf anyagok közül a túlhűtött folyadékokat üvegeknek is nevezhetjük. Egy anyag amorf és ömledék állapota között nincs olyan típusú éles átmenet, mint a szilárd kristályos és a folyadék állapot között (az átalakulással nem jár térfogat-, entrópia- és entalpia-változás), de más paraméterek (például fajhő, hőtágulási együttható stb., tehát az előbbi mennyiségek deriváltjai) ugrásszerűen változnak meg a folyamat során. Azt mondhatjuk tehát, hogy az amorf - folyadék átmenet nem elsődrendű, hanem másodrendű fázisátalakulás. Bizonyos összetételű anyagok különösen hajlamosak amorf szerkezettel kialakítására, aminek gyenge kristályosodási hajlamuk az oka, vagy az a körülmény, hogy a szerkezeti egységek csak kis mértékben orientálnak szabályos kristályrács kialakítására.

Az oxidüvegek szerkezeti hálózatát SiO_2 , B_2O_3 ill. P_2O_5 -ből levezethető csoportok alkotják. A térhálóba még beépülhetnek az Al, a Ti és a Zr oxidjai, a különböző alkáli- és egyéb oxidok pedig a szerkezetet módosítják. Az üvegek savállóságának, törésmutatójának és szilárdsági tulajdonságainak a módosítására még fel lehet használni a ZnO-ot, PbO-ot, BaO-ot és egyéb speciális fémoxidokat.

A kunczüveg szerkezeti alapegysége a SiO_4 tetraéder, ugyanúgy, mint a szilikátok és a kvarc esetében, de a tetraéderek összekapcsolódása szabálytalanul, véletlenszerűen

történik. Ipari előállítása és felhasználása igen jelentős, de a természetben is létrejöhet kvarchomokból villámbeccsapódás hatására. (Az ilyen ásvány neve *fulgurit* vagy *lechatelierit*.) Tulajdonságai közül legfontosabb az elektromos szigetelőképeség, kis hőtágulás, UV-fényben való átlátszóság és a nagy rugalmasság, vagyis kis mechanikai veszteség.

Az üvegek érdekes jellemzője a devitrifikációra való hajlam, vagyis az a törekvés, hogy hosszú idő után kialakuljon a termodinamikailag stabilabb kristályos állapot. Ennek a folyamatnak az eredménye régi üvegtárgyakon is megfigyelhető homályos pontok, foltok formájában.

Nagy hűtési sebességgel (10^4 - 10^6 K/sec) fémötvezetkekből is elő lehet állítani amorf anyagokat, bár azok erősen hajlamosak kristályos belső szerkezet kialakítására. A módszer gyakorlati megvalósítása történhet fémgőzök kondenzáltatásával, lézersugárral megolvastott minta gyors hűtésével, vagy elektrokémiai eljárásokkal. Az így előállított fémüvegek előnyei a következők:

- nem rendelkeznek a szerkezetet gyengítő rácshibákkal,
- mechanikai és egyéb jellemzők szempontjából teljesen izotrópok,
- nagyobb a korrózióállóságuk, mint a kristályos változatoké.

A fémüvegeket kiterjedten használják olyan területeken, ahol nagy rugalmassági modulusú, kemény, szívós fémekre van szükség, és a kémiai ellenállóképesség is fontos szempont.

Az utóbbi időben megnövekedett az amorf szerkezetű félvezetők jelentősége is, és elképzelhető, hogy a jövőben alkalmasak lehetnek a ma használt kristályos félvezető anyagok kiváltására. Előnyük a hagyományos félvezetőkkel szemben az, hogy nagy méretben is könnyen előállíthatók, és elektromos tulajdonságaik kevésbé függenek az anyagi összetételtől és a mechanikai igénybevételtől. Amorf félvezetőket használnak a fénymásolásban is (elektrográfia).

2. A kristályok fizikai tulajdonságai

2.1. A kristályok optikai tulajdonságai, kettőtörés

A kristályok egy csoportja átlátszó, más részük a fényt nem engedi át, *opak*. Ez a sajátosság a kémiai összetétel és a kristályszerkezet függvénye, így az ionrácsos anyagok átlátszóak, a fémek és az átmeneti fémek oxidjaival, szulfidjaival pedig opakok.

Az átlátszó kristályok legfontosabb optikai jellemzői a fényelnyelés mértéke, a szín, a törésmutató és az optikai forgatóképesség.

A Snellius-Descartes-féle törvény értelmében a megtört sugár a beesési síkban van; a beesési szög és a törési szög szinuszának hányadosa a beesési szögtől független és a két közegre jellemző állandó. Ez a konstans a törésmutató. Az állandó a két közegben mérhető fénysebességek arányával is megegyezik:

$$n_{2/1} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

ahol n_1 és n_2 az egyes közegek légüres térre vonatkozó törésmutatója.

Amennyiben az anyag jelentős mértékben elnyeli a fényt a szögek szinuszának hányadosa a beesési szögtől is függ:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = f(n_1, n_2, \alpha_1, \delta)$$

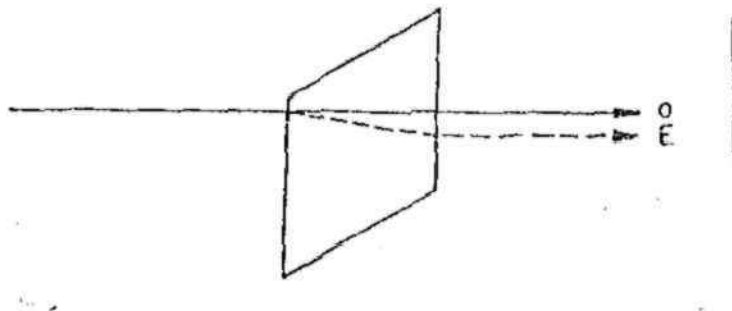
ahol δ a moláris abszorpciós koefficiensnek jelenti.

A tiszta, átlátszó anyagok optikai viselkedés szempontjából két fő csoportra oszthatók:

Az *optikailag izotróp anyagok* (az amorf anyagok és a szabályos rendszerbe tartozó kristályok tartoznak ebbe a csoportba) törésmutatója a geometriai iránytól függetlenül állandó érték.

Az optikailag anizotróp anyagok (összes többi kristályrendszerbe tartozó kristályok) törésmutatója irányfüggő, és ezeknél fellép a kettőtörés jelensége.

A kettőtörés legjobban víztiszta kalcitkristályokon tanulmányozható. Ha egy ilyen kristályból készült hasadási romboédert egy írásra helyezünk, akkor a szöveg megkétszerezve látszódik, mivel a kristályba hatoló fénysugár két részre oszlik, egy ordinárius és egy extraordinárius sugárra. Az ordinárius sugár követi Snellius-Descartes-féle törvényt, a másik sugárból számítható törésmutató azonban függ a beeső fény irányától. A jelenség magyarázata az, hogy a kristályban csak bizonyos irányban polarizált fény haladhat, ezért a belépő polarizálatlan fénysugár szétválik két, egymásra merőlegesen polarizált és különböző irányokba tartó sugárra. A két sugár sebessége és a rájuk vonatkozó törésmutató eltérő. A testből való kilépés után a fénysugarak iránya egymással párhuzamossá válik (lásd 45. ábra).

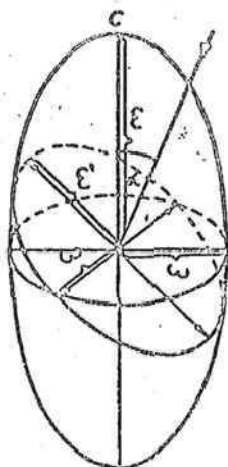


45. ábra

Ha a különböző irányokban mérhető törésmutatókkal arányos vektorokat a középpontból az adott irányokra merőlegesen felmérjük, a vektorok végpontjai egy ellipszoidot határoznak meg, melynek szimmetriája jellemző az adott kristályra.

Szabályos kristályoknál és amorf anyagoknál ez egy gömb, hiszen a törésmutató minden irányban megegyezik.

Főtengelyes kristályok (háromszöges, hatszöges, négyzetes rendszerbe tartozók) esetében az ellipszoid hengerszimmetrikus forgási ellipszoid, azaz a forgási tengelyére merőlegesen minden metszete kör. Az ellipszoid forgási tengelye egybeesik a kristály legnagyobb értékű szimmetriatengelyével, a főtengellyel (lásd 46. ábra).



46. ábra

A forgási ellipszoid középpontján áthaladó bármelyik metszete egy olyan ellipszis, amelynek az egyik sugara állandó, a metszési iránytól független, a másik sugarának hossza pedig az iránytól függően változik.

Bármelyik irányban az ordinárius és az extraordinárius sugár törésmutatóját megadja az irányra merőlegesen vett és a középponton áthaladó metszetnek (főmetszetnek) az állandó és a változó sugara. A két törésmutató arányát a következő összefüggés adja meg: (jelölések a 46. ábrán)

$$\frac{n_o}{n_E} = \frac{\omega}{\varepsilon'}$$

ahol n_o a rendes sugár törésmutatója,

n_E a rendellenes sugár törésmutatója,

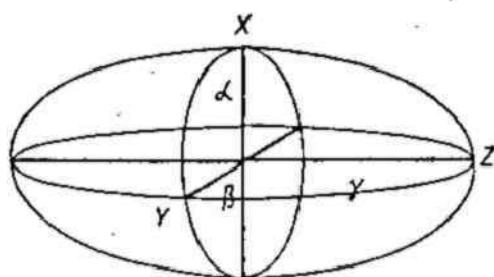
ω a főmetszet (ellipszis) állandó sugara,

ε' a főmetszet változó sugara.

Ha $\alpha > \omega$, a kristály optikailag pozitív, $\alpha < \omega$ feltétel teljesülése esetén pedig optikailag negatív.

Amennyiben a beeső fénysugár iránya megegyezik az ellipszoid forgási tengelyének az irányával, úgy a két sugár törésmutatója is egyenlővé válik. Ez az irány a kristály optikai tengelyét adja meg, amely ebben az esetben a legnagyobb szimmetriájú tengelyt (főtengelyt) is jelenti.

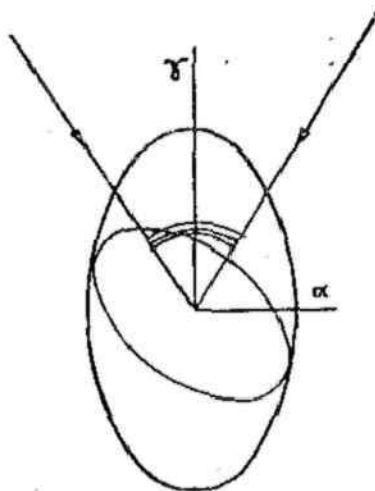
Az eddig nem említett kristályrendszerek (rombos, monoklin, triklin) tagjainál a törésmutató iránytól függő változását leíró test háromtengelyű ellipszoid (47. ábra).



47. ábra

A két sugár törésmutatóját ebben az esetben is a fentebb vázolt matematikai művelettel lehet származtatni. Ezeknél a kristályoknál azonban mind a két sugárból számítható törésmutató az irány függvénye. Belátható ugyanis, hogy a háromtengelyű ellipszoid középpontján áthaladó ellipszismetszeteknek mind a két sugara a metszés irányától függően változtatja a hosszát. Az optikai tengely (vagyis az az irány, amelyre a két törésmutató megegyezik) ezeknél a kristályoknál is megjelenik. A főtengelyes kristályoktól eltérően itt két optikai tengely van, melyek nem feltétlenül szimmetriaelemek. Ennek az a magyarázata, hogy a háromtengelyű ellipszoid két kör alakú, középponton áthaladó metszettel rendelkezik. Ezen körmetszetek sugara megegyezik az ellipszoid közepes hosszúságú féltengelyével. Ha a maximális törésmutató a két optikai tengely közötti

hegyesszög szögfelezőjével esik egybe, akkor pozitív, ha a tompaszögével, akkor negatív két optikai tengelyű kristályról beszélünk (48. ábra).



48. ábra

Bizonyos anyagok a beérkező poláros fény rezgési síkját valamely irányba elforgatják, vagyis optikai aktivitással, forgatóképességgel rendelkeznek.

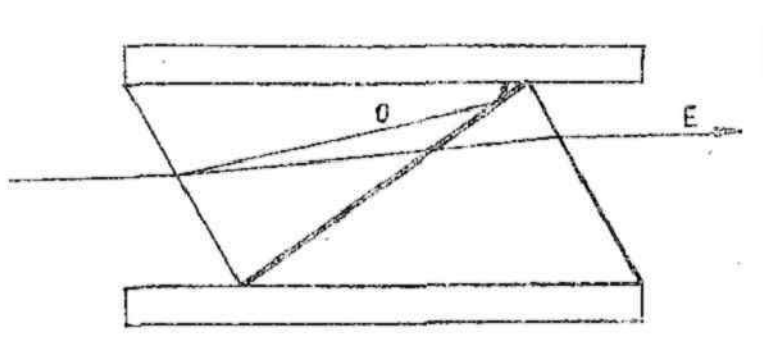
Ez a tulajdonság szorosan összefügg a kristályrács belső szerkezetével, és a kristály külső szimmetriája is egyértelműen utal rá. Optikai forgatóképességgel nem rendelkezhetnek a szimmetriasíkkal vagy -központtal, valamint a giroiddal bíró kristályok. Egyedüli megengedett szimmetriaelem a forgástengely, azaz gir. A szervetlen kristályok körében legismertebb a kvarc optikai aktivitása. Sok szerves anyag (pl. cukrok) oldott állapotban is mutat optikai aktivitást, amelynek a molekula kiralitása az oka.

2.2. A kristályok mikroszkópos vizsgálata

A különféle ásványok és kristályok mikroszkópi vizsgálatát célszerű poláros fényben végezni, mivel ennek segítségével az anyagok több tulajdonsága figyelhető meg.

A polarizációs mikroszkópokban a poláros fény előállítására rendszerint *nikolprizmákat* illetve *polárszűrőket* alkalmaznak.

A nikolprizma a kalcit hasadási romboéderéből készül, amelyet a hosszabbik átlója mentén ketté vágnak, és a beérkező fény felé eső vágási felszínből még $2^{\circ}52'$ -es szöget lecsiszolnak. A két részt kanadabalzszammal ragasztják össze. A kanadabalzszam törésmutatója éppen a kalcit kétfajta sugár n_o -ra vonatkozó törésmutatója közé eső érték, így a kristályban haladó két fénynyaláb közül az ordinárius sugár teljes fényvisszaverődést szenved, és oldalt távozik, vagy a prizma fala elnyeli. A prizmán tehát csak az egyirányban polarizált extraordinárius sugár jut keresztül (49. ábra).



49. ábra

Az utóbbi időben poláros fény előállítására gyakrabban használják a műanyag fóliából készült és anyagában kininszulfát-perjodátot tartalmazó polárszűrőket.

A fóliát nyújtásnak vetik alá, minek következtében a túszerű kristályok egy irányba orientálódnak. Ezáltal a sok apró kristály csak a megfelelő irányba polarizált fényt enged át.

A polarizációs mikroszkóppal a legkülönbözőbb optikai vizsgálatokat lehet elvégezni. Ezeket aszerint csoportosítjuk, hogy a mikroszkópban levő polarizáló berendezés közül mindkettőt felhasználjuk-e (vizsgálatok két nikollal), vagy csak a kristály és a fényforrás között levő ún. polarizátort (vizsgálatok egy nikollal).

Az utóbbi olyan vizsgálatokat foglal magába, amelyeknél a mikroszkóp nagyító hatását használjuk fel elsősorban.

A fontosabb lehetőségek:

1. Morfológiai vizsgálatok
2. A kristályok színének meghatározása
3. Törésmutató meghatározása
4. Pleokroizmus meghatározása

Az első vizsgálatnál a polarizált fény csak a kontúrok élesebb kiemelését szolgálja.

A pleokroizmus (többszínűség) azon alapul, hogy a kristály a polarizált fény különböző hullámhosszú komponenseit eltérő irányokban más-más mértékben nyeli el. A pleokroos anyagok polarizációs mikroszkópos vizsgálatánál a mintát 360° -ban körbeforgatva kétszer érjük el ugyanazt a színt, vagyis az azonos színek 180° -onként ismétlődnek.

A két nikollal történő vizsgálatoknál a mikroszkóp tárgylencséje fölött is van egy polarizáló berendezés, ezt nevezzük analízátornak. A két nikol polarizációs síkjainak kölcsönös helyzete változtatható. Ha merőleges, a látómező mindaddig sötét, amíg valamilyen kettőtörő anyag nem kerül a polarizátor és az analízátor közé. Keresztezett nikolok között meghatározhatjuk a kristály kioltását és a kettőtörés értékét.

A kioltás szöge az a szög, mellyel az előzőleg egyenesen beállított kristályt el kell forgatnunk ahhoz, hogy teljesen elsötétüljön a kép. Az egyenes beállítás itt azt jelenti, hogy a vizsgálati módszertől függően a kristály valamelyik szimmetriatengelyét ill. -síkját, hasadási- vagy kristálylapját a polarizátor síkjával párhuzamosan állítjuk be. Ha a

kioltás szöge 0° -os, akkor egyenes-, ha attól eltérő, *ferde* kioltásról beszélünk.

A kettőtörés értékének meghatározásával a kristályt azonosíthatjuk anélkül, hogy a két sugár törésmutatóját megmérnénk. Megállapításához meg kell határozni a kristálylemez vastagságát és a keresztezett nikolok között létrejött interferenciaszín hullámhosszát. Ezen adatok alapján interferenciátáblázatokból olvasható le a kettőtörés értéke.

A két nikolos polarizációs mikroszkóp segítségével még megállapítható két kristály *párhuzamos* összenövése és *tkristály* volta is.

2.3. Szilárd anyagok elektromos tulajdonságai Szuperionos vezetés

A különböző szilárd anyagok fajlagos vezetési értékei igen eltérőek lehetnek, akár 22 nagyságrendnyi különbség is lehet két anyag κ -ja között. Az elektromos vezetési mechanizmus kétféle lehet, vannak elektron- és ionos vezetők. Ebben a fejezetben az ionos vezetés egy speciális fajtájával, a szuperionos vezetéssel foglalkozunk.

A szuperionos vezetők stabilis kristályszerkezettel rendelkező ionos vezetők. A szuperionos vezetőkben teljesen egyedülálló módon valósul meg a folyadék- és kristályos állapot együttlétézése. Az anyagot alkotó ionok egy része a kristályokra jellemzően szabályos rendben helyezkedik el. Ugyanakkor az atomok másik része folyadékszerűen rendezetlen állapotban van a kristályrács belsejében. Folyadék és kristály együtt, pontosabban folyadék a kristályban.

A folyadékszerűen viselkedő komponens ionokból áll. Ezek a mozgékony ionok a külső elektromos tér hatására szabadon elmozdulhatnak, így egy anyagtranszporttal együttjáró elektromos áram jöhet létre. A szuperionos vezetőkben ugyanúgy ionok vezetik az elektromos áramot, mint a hagyományos folyadék halmazállapotú elektrolitokban. A fajlagos vezetési értékük is összemérhető. Ez egyben azt jelenti, hogy a gyakorlati életben szinte minden helyen helyettesíthetjük a folyadék halmazállapotú elektrolitokat szuperionos vezetőkkel. Az alkalmazás előnyei azonban nem abból származnak, hogy egyszerűen kicseréljük az elektrolitot szuperionos vezetőre, a szuperionos vezetők egyedülálló tulajdonságai teljesen új lehetőségeket kínálnak a technikai feladatok megoldására. Az alkalmazás szempontjából nagyon fontos tulajdonság az ionos vezető mechanikai szilárdsága, valamint az a tény, hogy a szuperionos vezetőkben csak egyféle ion vezeti az elektromos áramot.

A szuperionos vezetés általában az ionos kristályok egy különleges állapota. Ez az állapot azonban csak meghatározott hőmérséklettartományban létezik. Alacsony hőmérsékleten a töltéshordozó ionok is szabályos rendben helyezkednek el. Ebben a fázisban az anyag teljesen kristályos, fajlagos vezetése sok nagyságrenddel kisebb. A hőmérséklet növelésével ez a rendezett állapot egy T_c kritikus hőmérsékleten megszűnik, ez a hőmérséklet általában a szobahőmérséklet felett van. A mozgékony ionok rendezett - rendezetlen fázisátalakulása általában együtt jár a vezetés ugrásszerű növekedésével. A legtöbb szuperionos vezetőre teljesül, hogy $\kappa \approx 0,1 \dots 10 \text{ S/cm}$. A szuperionos állapot a ma ismert anyagoknál az olvadáspontig tart.

Az ionos vezetést csak olyan kémiai elemek biztosíthatják, melyek ionos kristály képzésére hajlamosak. A szilárd elektrolitokban a mozgékony kationok szinte kizárólag az egy vegyértékű fémionok közül kerülnek ki. Leggyakoribbak a kismértű alkáliionok, az ezüstion és a rézion. Az anionos vezetők legtöbbször a fluorid- vagy a kloridion szállítja az elektromos áramot. A felhasználás szempontjából kiemelkedően fontosak az oxidionos vezetők.

A szuperionos vezetés állapota a hőmérséklet növelése során egyes anyagoknál ugrásszerűen, másoknál folyamatosan alakul ki. A fázisátalakulás sokféle lehet, a változatosság csak részben tükröződik a vezetés hőmérsékletfüggésében. Ha a fázisátalakulást észlelhető entalpia-, entrópia- és térfogatváltozás kíséri, *elsőrendű átalakulásnak* nevezzük. Ezekben az átalakulásokban megváltozik a kristály szerkezete. Ha a háttérrács szerkezete nem változik meg az átalakulás hőmérsékletén, nincs látens hő illetve nem változnak meg hirtelen az elsődleges termodinamikai függvények (H , S , V , stb.), akkor ez *másodrendű átalakulás*. Ilyenkor az első derivált függvények; a hőkapacitás, a hőtágulási együttható, stb. mutatnak hirtelen változást.

Jellegzetes szuperionos vezetők

1. Az ezüst-jodid

Ez az anyag az egyik legrégebben ismert szuperionos vezető. Egyik legjellegzetesebb tulajdonsága, hogy fajlagos vezetése olvadáskor csökken, mintegy három nagyságrendnyit. Ez a nagymértékű csökkenés egyedülálló a szuperionos vezetők között.

Az ezüst-jodidon a szuperionos fázisátalakulás szemmel is megfigyelhető: a szobahőmérsékletre jellemző világos citromsárga szín narancssárgára változik a $T_c = 147\text{ C}^\circ$ -os hőmérsékleten, egy újabb fázis jelenik meg. Ez elsőrendű fázisátalakulás.

A szobahőmérsékleten stabilis fázis a β -fázis, ennek wurtzit típusú a kristályszerkezete. A két ion alrácса szoros illeszkedésű hatszöges, az alrácсоk egymáshoz képest úgy helyezkednek el, hogy az egyik alrácсо ionjait az ellentétes töltésű ionok szabályos tetraédert alkotva veszik körül. A szuperionos fázis az α -fázis, ebben a jodidionok egy tércentrált köbös rácsot alkotnak és a jodidionok közötti tetraédes üregekben véletlenszerűen helyezkednek el az ezüstionok. Az α - β fázisátalakulás során a jodidrács tércentrált köbös szerkezete szoros illeszkedésű hatszöges ráccsá torzul. Ezzel együtt kialakul a rendeződött ezüstionok szintén szoros illeszkedésű hatszöges rácsa.

2. A fluorit szerkezetű szuperionos vezetők

A kalcium-fluoriddal (CaF_2) azonos kristályszerkezetű fluoridokban (BaF_2 , SrF_2 , SrCl_2 és β - PbF_2) néhány száz fokkal az olvadáspont alatt folyamatosan, a kristály szimmetriájának megváltozása nélkül alakul ki a szuperionos vezetőkre jellemző állapot. Ez másodrendű fázisátalakulás. Hasonló viselkedést mutatnak a fluorit szerkezetű oxidok is (HfO_2 , UO_2 , ThO_2 , ZrO_2). Ezekben az anyagokban a F^- illetve az O^{2-} ionok a mozgékonyak, az antifluorit szerkezetű szuperionos vezetőkben (K_2S , Na_2S , Na_2O) pedig a kationok a

töltéshordozók.

3. A β -aluminák

A β -aluminák szűkebb értelemben az alumínium-oxid és a nátrium-oxid sajátos kristályszerkezettel rendelkező vegyületei. Az anyag kémiai összetétele a $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ és a $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ között változik.

A β -aluminák kristályszerkezetében a nátrium teljes egészében helyettesíthető más egy vegyértékű fémmel, például lítiummal, káliummal, rubídiummal és ezüsttel, illetve ionokkal (pl. NH_4^+). Tágabb értelemben ezek az anyagok is a β -aluminák családjába tartoznak.

A β -aluminákban a nátrium- illetve az azt helyettesítő egyéb ionok nagy mozgékonyága teszi lehetővé az ionos vezetést.

A Na- β -aluminában spinell típusú blokkok között helyezkednek el a vezetési síkok. A blokkokban az alumíniumionok és az oxidionok ugyanúgy helyezkednek el, mint az Al_2MgO_4 -ban, a spinellben. Az alumíniumionok a spinell blokkokban az oxidionok között az oktaéderes és a tetraéderes üregekben helyezkednek el. A vezetési síkban csak nátriumion és oxidion található. Az egymás felett elhelyezkedő spinell blokkokat a vezetési síkban található oxidionok tartják olyan távol egymástól, hogy a töltéshordozó részecskék szabadon mozoghatnak.

A szuperionos vezetők alkalmazása

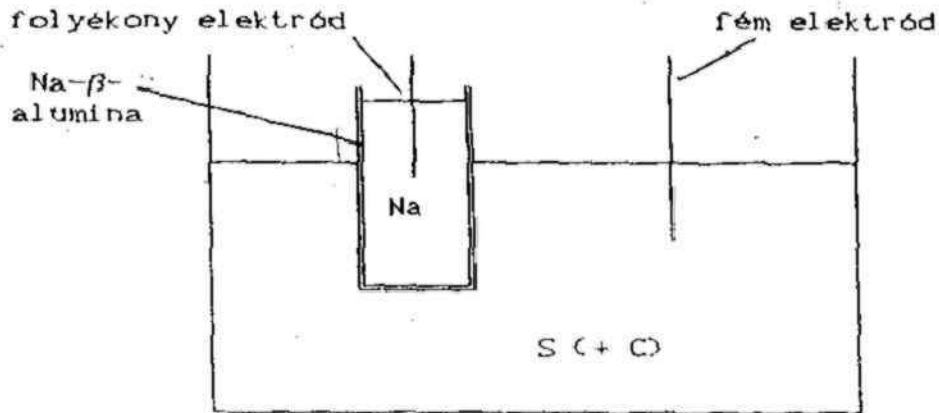
A szuperionos vezetők különleges tulajdonságait nagyon sok területen lehet felhasználni, ebből a szempontból a legtöbbet ígérő az energiagazdálkodás területe.

1. Nátrium-kén akkumulátorok

A nátrium-kén akkumulátorok legvonzóbb tulajdonsága a kiemelkedően magas energiasűrűség és az aktív anyagok (nátrium, kén) alacsony előállítási költsége.

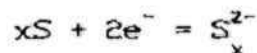
Ez az akkumulátor a felépítés szempontjából alapvetően különbözik a hagyományos elődeitől. A 300-400 °C-os

hőmérsékleten működő szekunder elemben az anód anyaga folyékony nátrium, a katódé pedig folyékony kén. A két folyékony halmazállapotú anyagot a Na-β-aluminából készült szilárd elektrolit választja el egymástól. Az akkumulátor felépítésének leegyszerűsített vázlatát a következő ábrán látható.



50. ábra

A működés nagyon egyszerű: kisütéskor a nátriumelektrodból kilépő Na-atom leadja külső elektronját és belép a szilárd elektrolitba. A Na-β-alumina másik oldalán kilépő Na^+ -ion oldódik a kénolvadékból. A kisülés egyes fázisaiban különböző nátrium-poliszulfidok képződnek, melyek esetenként szilárd formában kiválhatnak az olvadékból. Az elektródegyenletek:



A kisülés végén a katód összetétele Na_2S_2 és Na_2S_4 keveréknek felel meg. A tárolt energiasűrűség értéke 150-200 Wh/kg, a hagyományos ólomakkumulátorokban ez az érték 20-40 Wh/kg.

A folyadék halmazállapotú elektródok legnagyobb előnye az, hogy az elektród anyaga szinte teljes egészében részt

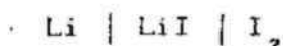
vehet a kémiai reakcióban, és ezáltal az energia tárolásában. Ezzel szemben a hagyományos akkumulátorokban a kémiai reakció a szilárd elektród felületére korlátozódik.

Az áramtermelés egyik fontos feltétele, hogy mind a két elektród jó elektromos vezető legyen. Mivel a kén jó szigetelő, grafitpor hozzáadásával növelik az elektromos vezetés értékét.

A nátrium-kén akkumulátorok egyetlen hátrányos tulajdonsága a magas üzemi hőmérséklet, ezért megfelelő fűtéssel és hőszigeteléssel kell ellátni. A magas hőmérsékletre azért van szükség, hogy a kénelektrod is olvadék állapotban legyen.

2. Szilárd galvánelemek

A szilárd galvánelemekben az elektrolit szerepét szuperionos vezető kristályok töltik be. A hosszú élettartam és a megbízhatóság miatt terjedt el a lítium-jód szilárd elektrolitos elem. A



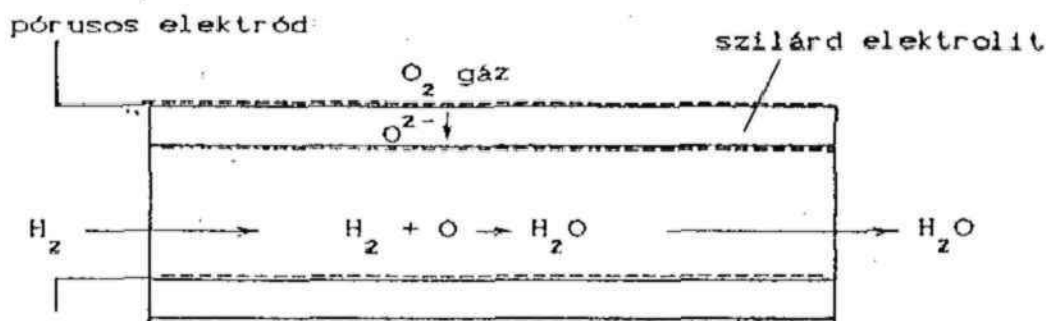
összetételű galvánelemben a LiI szilárd elektrolit kisütés közben keletkezik. A lítium átdiffundál a szilárd elektroliton, egyesül a jóddal és növeli a szilárd elektrolit vastagságát. Mivel a tiszta jód szigetelő, ezért a katód a jódot poli(2-vinil-piridin) alapú addíciós töltésátviteli komplexként tartalmazza. Ez a polimer viszonylag jó elektromos vezető, és emellett nagy mennyiségű jódot képes oldatban tartani.

A szilárd galvánelemekben minden komponens szilárd, emiatt egyszerű miniatürizálásuk. Ilyen felépítésűek a klinikai célokra használt pacemaker elemek. Előnyük, hogy már 37 °C-on működnek, és 200 Wh/kg energiasűrűségük következtében rendkívül hosszú élettartamúak.

3. Tüzelőanyag cellák

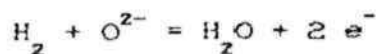
A magas hőmérsékletű tüzelőanyag-elemek lehetővé teszik, hogy nagyon sok energiefel szabadulással járó kémiai reakció

energiáját elektromos energiává alakítsuk át. A szilárd elektrolit felhasználásával épített cellák üzemi hőmérséklete $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ között változik. Az üzemanyag lehet szénhidrogén, elgázosított szén vagy hidrogéngáz, az oxidálószer pedig oxigéngáz vagy levegő. A kivitelezés leegyszerűsített vázlatja a következő ábrán látható:



51. ábra

A szilárd elektrolit külső és belső felületén biztosítani kell az elektronok oda- illetve elvezetését. Ezt a célt szolgálják a pórusos, fémes jellegű elektródok a szilárd elektrolit felszínén. A cső külső falán válik az O_2 -molekula két O^{2-} -ionná. Az ionok átdiffundálnak a szilárd elektroliton, ahol a másik elektródon a hidrogénnel vizet képeznek. Az elektródegyenletek:



A szilárd elektrolit anyaga általában valamelyik fluorit szerkezetű fém-oxid szilárd oldata. Erre a célra az egyik leggyakrabban használt szilárd elektrolit a kalciummal stabilizált cirkónium-oxid. A CaO szerepe kettős: egyrészt stabilizálja az ionos vezetés szempontjából fontos fluorit szerkezetet, másrészt a CaO-tartalommal arányos mennyiségű oxidion-vakancia keletkezik a kristályszerkezetben, ami a kritikus hőmérséklet alatt is jelentős ionos vezetést biztosít.

2.4. Szilárd anyagok mágneses tulajdonságai

A mágneses erőterbe helyezett minden anyagfajta mágneses tulajdonságokat mutat, jelezve, hogy a külső eredetű \underline{H} mágneses térerősség hatására az anyagban, pontosabban az anyagot felépítő részecskéiben (molekulákban, atomokban, ionokban) mágneses polarizáció megy végbe.

A \underline{B} mágneses indukció vektor összefüggésben van a \underline{H} mágneses térerősség vektorral:

$$\underline{B} = \mu_0 \underline{H} + \underline{M}$$

ahol μ_0 a vákuum mágneses permeabilitása,

\underline{M} az anyag mágnesezettsége:

$$\underline{M} = \mu_0 \chi \underline{H}$$

ahol χ a mágneses szuszceptibilitás.

Mágneses térben a mozgó töltésre ható erő:

$$\underline{F} = q \underline{v} \times \underline{B}$$

ahol q a töltés nagysága,

\underline{v} a töltés sebessége.

Áramjárta vezetőre ható erő:

$$\underline{F} = I \underline{l} \times \underline{B}$$

ahol I a vezetőben levő áram erőssége,

\underline{l} a vezető hossza.

A vezetőben indukált feszültség:

$$U_i = - \frac{d \Phi_B}{d t}$$

ahol Φ_B az indukciófluxus,

t az indukálás ideje.

Az atomi és molekuláris struktúrákban a töltött részecskék mozgása mágneses momentumot létesít, az elektronspin momentumával együtt. A rendszer eredő mágneses momentuma így a különböző momentumok összegezésével meghatározott anyagi jellemző, benne döntő szerepet az elektronok pálya-impulzusmomentuma és spinje játszik.

Azokat a részecskéket (atomokat, molekulákat), amelyek nincsenek külső mágneses tér hatása alatt és mágneses momentumuk nulla, *diamágneses* részecskéknek, a belőlük alkotott halmazt pedig diamágneses anyagnak nevezzük. Azok az anyagok, melyeknek részecskéiben külső mágneses tér hatása nélkül ébred mágneses momentum, a *paramágneses* anyagok. A paramágneses viselkedést a részecskék párosítatlan spinű elektronjai okozzák.

Külső eredetű mágneses tér hatására megbomolhat mind a diamágneses, mind a paramágneses anyagok szerkezete, a részecskékben nullától különböző *indukált* mágneses momentum ébredhet. A paramágneses anyagokra jellemző mágnesezettség lényegesen nagyobb lehet a diamágneses anyagokra jellemző értéknél, előjelük is (mint a szuszceptibilitásoknak) ellentétes.

A fent említett jellemzők közül az anyag szerkezetével leginkább a χ mágneses szuszceptibilitás függ össze, mágneses szuszceptibilitása bármilyen halmazállapotban lévő anyagnak van. A szuszceptibilitásnak diamágneses komponense minden anyag esetében van, paramágneses azonban csak azoknál az anyagoknál, amelyek párosítatlan spinű elektronokat tartalmaznak.

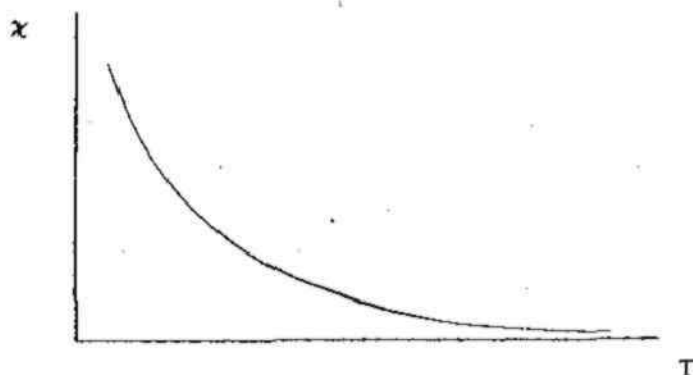
A szilárd paramágneses anyagok között vannak ún. *mágnesesen rendeződő* anyagok. A párosítatlan elektronok spinjei különböző tartományokon (doméneken) belül párhuzamosan rendeződnek, az így kialakuló mágneses térerősséget makroszkópicusan is érzékelhetjük.

A mágneseszen rendeződő anyagokat három nagy csoportba oszthatjuk:

- ferromágneses anyagok: kis tartományokon (doméneken) belül a spinek párhuzamos elrendeződése alakul ki;
- ferrimágneses anyagok: a doméneken belül, a különböző alrácokban alakul ki más-más irányú párhuzamos elrendeződés, és az eredő momentum nem lesz zérus;
- antiferromágneses anyagok: az alrácokon belül párhuzamos az elrendeződés, de ezek kiegyenlítik egymást és így $\Sigma \text{ spin} = 0$.

A mágneses tulajdonság vizsgálatára szolgál a mágneses szuszceptibilitás hőmérsékletfüggésének mérése.

A paramágneses anyagok $\chi - T$ görbéje a következő:



52. ábra

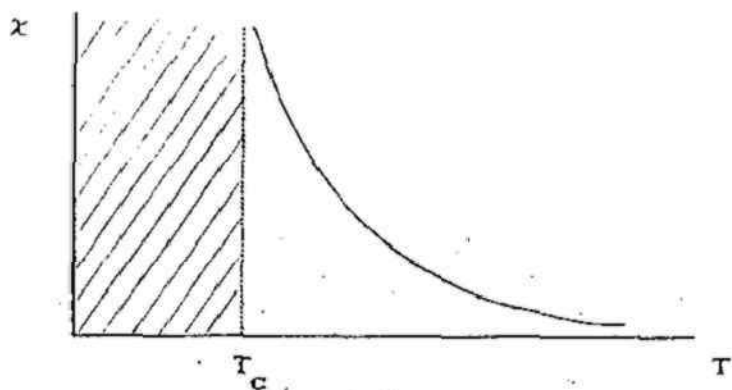
$$\chi = \frac{C}{T}$$

ahol C a Curie-állandó,

T a hőmérséklet.

A külső mágneses tér hatására a tér irányába állnak be a részecskék, majd a hőmérséklet emelkedésével ez a rendezettség csökken.

A ferro- és ferrimágneses anyagoknál a mágneses szuszceptibilitás a Curie-hőmérsékletig (T_c) végtelen (állandó mágnés), majd e hőmérséklet felett a többi paramágneses anyagokhoz hasonlóan csökken:

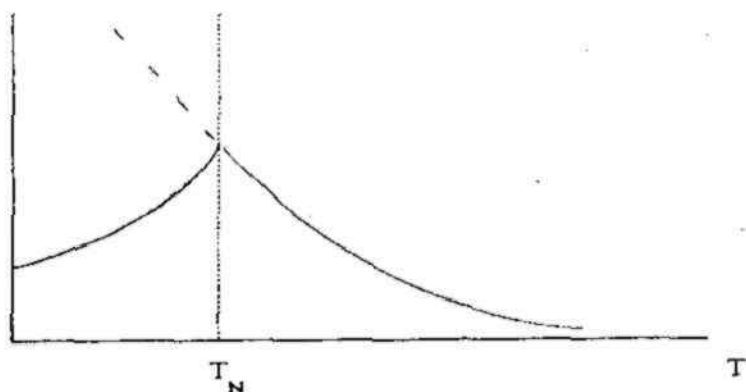


53. ábra

A paramágneses tartományban:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$

Az antiferromágneses anyagok χ - T görbéje szintén két szakaszra osztható: a Néel-hőmérsékletig (T_N) tartó szakasz az antiferromágneses tartomány, felette pedig a paramágneses tartomány található.



54. ábra

A paramágneses tartományra:

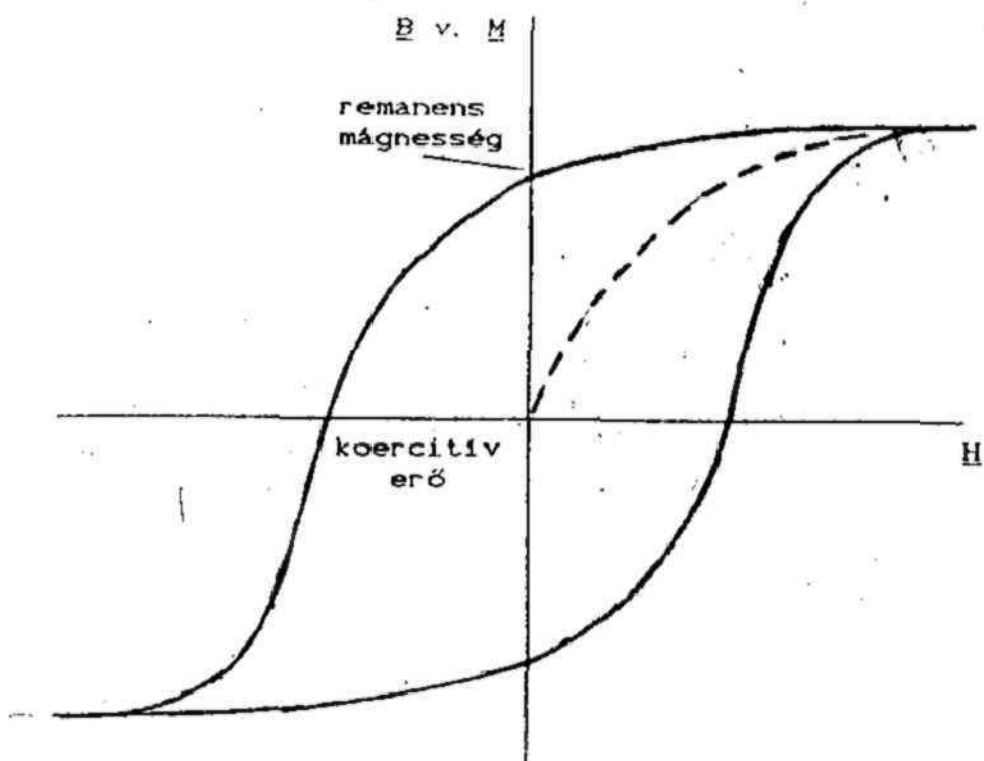
$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

ahol θ egy negatív állandó.

A magnetit (Fe_3O_4) jellegzetes ferrimágneses anyag, ez a tulajdonsága inverz spinell szerkezetéből következik. Az egy formulára jutó három vasion közül kettő három-, egy pedig kétértékű. A háromértékű vasionok fele-fele arányban a tetraédes és oktaédes hézagokban helyezkednek el, így kialakulnak a három értékű vasionokat tartalmazó tetraédes és oktaédes alrácscok. A kétértékű vasionok szintén egy oktaédes alrácst hoznak létre. A makroszkópiusan észlelhető szuszceptibilitás a következőképpen alakul ki: mivel a háromértékű vasionokat tartalmazó alrácscokban ellenkező spinbeállással helyezkednek el a részecskék, a két alrács eredő spinkvantumszáma ($5/2 + (-5/2)$) nullával egyenlő. A kétértékű ionok alkotta oktaédes alrács spinbeállása (spinkvantumszám: $4/2 = 2$) okozza tehát a teljes mágneses szuszceptibilitást.

A bunsenit (NiO) antiferromágneses anyag, rácsa romboéderesen torzult kősórács. Egy adott irány mentén a spinbeállítás váltakozik (pozitív, negatív felváltva) és így kiegyenlítődik.

A mágneses hiszterézisgörbe vizsgálata alapján másképp is csoportosíthatjuk a mágnesesen rendeződő anyagokat. A hiszterézisgörbe a mágnesezettséget vagy a mágneses indukciót mutatja a mágneses térerősség függvényében.



55. ábra

Az origóból indulva növelve a térerősséget a mágnesezettség egy ideig nő, majd elér egy telítési értéket. Ha ezután csökkentjük a térerősséget, akkor a mágnesezettség is csökken, de nem ugyanazon görbe mentén. Így amikor a térerőssége a nullát eléri, az anyag mágneses marad. Ez az érték a *maradó* vagy *remanens mágnesség*, ezt csak a térerősség negatív irányba való növelésével lehet megszüntetni. Az ehhez szükséges erőt *koercitív erőnek* nevezzük. Ebben az irányban tovább haladva is elérjük a telítési határt. Innen visszafelé haladva a mágnesezettség lassabban nő, mint ahogy lecsökkent. Végül is egy hiszterézishurkot jártunk körül, mely által bezárt terület nagysága a mágnesezés veszteségét, a keletkező hőmennyiséget jellemzi.

A *lágymágneses anyagokat* nagy telítési mágnesezettség, és kis koercitív erő jellemzi. Ilyen például a magnezioferrit (MgFe_2O_4) és a jakobsit (MnFe_2O_4). A trafó vasmagot is lágymágnesből készítik.

Ha a telítési mágnesszettség kisebb, a koercitív erő pedig nagy, akkor az anyagot keménymágnesesnek nevezzük. Ilyen mágneses kerámiák is léteznek (pl. PbFe_2O_4 , BaFe_2O_4).

A kristályok mágneses tulajdonságának vizsgálata, a spinbeállítás meghatározása neutrondiffrakcióval történhet. A neutron, mágneses momentuma révén, paramágneses atomokkal mágneses kölcsönhatásba is lép, mely az atomi szórástól eltérő diffúz szórást is eredményez. Ha a rendszer elemi mágneses momentumai rendezettek, hatásukra az atomi szórástól független, de külön jól észlelhető interferencia jön létre, mely felvilágosítást ad a mágneses tulajdonságokról.

2.5. Diffúziós mechanizmusok kristályokban

A kristályokban végbemenő diffúziós mechanizmusok mindig a rácshibákkal kapcsolatosak: ha a szennyezőatomok, a beékelődött részecskék vagy a vakanciák sűrűséggradiense nem nulla, akkor részecske- illetve vakanciaáram indul meg a szilárd anyagban. Egyensúlyban a rácshibák homogén eloszlásúak. Az áramok és a gradiensek közötti összefüggés a jól ismert Fick-törvény:

$$\dot{m} = - A D \frac{dc}{dx}$$

ahol \dot{m} a vakancia- vagy szennyezőatom-áram,

A a keresztmetszet,

D a diffúziós állandó,

c a vakanciák vagy részecskék koncentrációja,

x a távolság.

A szilárd anyagokban a diffúziós állandó helyről-helyre változhat.

Diffúzió ponthibák útján

1. Vakanciák diffúziójakor a vakanciát körülvevő részecskék valamelyike ugrik be az üres helyre, vagyis helyet cserél a vakanciával. Így a vakancia vándorlásának iránya ellentétes a részecskék elmozdulásának irányával.



56. ábra

A diffúziós állandót a következő képlettel írhatjuk le:

$$D = d^2 \nu e^{-\frac{\epsilon_v}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_u}{kT}}$$

ahol d két szomszédos rácspont közötti távolság,

ν a részecske rezgési frekvenciája,

ϵ_v a vakancia keletkezésének energiája,

ϵ_u az átugrás energiája.

ϵ_v és ϵ_u együtt a diffúzió aktiválási energiája. A diffúziós állandó az Arrhenius összefüggés alapján függ a hőmérséklettől:

$$D \sim e^{-\frac{\epsilon_d}{kT}}$$

ahol ϵ_d a diffúzió aktiválási energiája.

2. A beékelődéshez kapcsolódik az *intersticialitás* vagy *beékelődés diffúziója*: a beékelődött részecske helyet cserél egy rácspontban elhelyezkedő részecskével. Így a beékelődés vándorol, mivel a beékelődött részecske mindig van, de nem ugyanaz. Ehhez a diffúziós mechanizmushoz az kell, hogy a részecskék körülbelül azonos méretűek legyenek.



57. ábra

3. Maga a beékelődött részecske is diffundálhat a rácsban. Ez a mechanizmus akkor játszódik le, ha a beékelődött részecske sokkal kisebb a rácspontokban ülő részecskékénél.



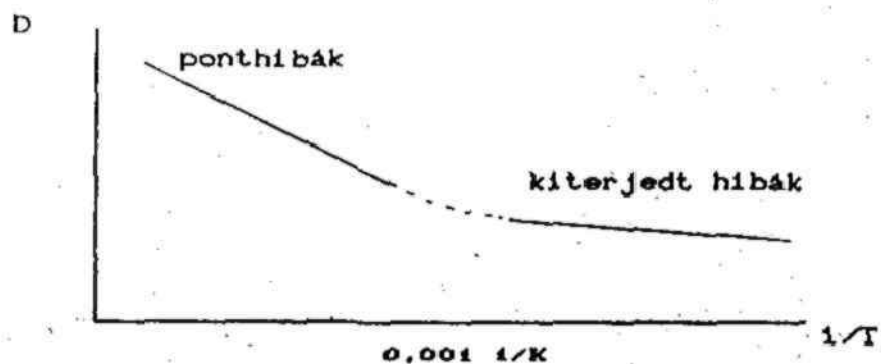
58. ábra

Amikor a γ -Fe-ből szénnel képzett γ -elegykristályba szénét diffundáltatnak, hogy a felületen edzhető acélt kapjanak, ez a mechanizmus játszódik le.

Kiterjedt hibák a diffúzióban

A diszlokációk és a szemcsehatárok is részt vesznek a diffúziós mechanizmusokban. Ezen hibák diffúziójának kisebb az aktiválási energiája, mint a ponthibákénak, ezért a részecskék könnyebben mozognak a diszlokációk és a szemcsehatárok mentén. A diszlokáció és a szemcsehatár nemegyensúlyi képződmények, ezért pontos mennyiségüket elméletileg nem tudjuk megadni (számuk az anyag előéletétől függ), az viszont biztos, hogy kis hőmérsékleten döntő szerepet játszanak a diffúzióban. Alacsony hőmérsékleten kevés a ponthiba, ami van, az is nehezen ugrál. A hőmérséklet emelésével azonban nő a ponthibák száma, a többi hibáé csökken, ezért a ponthibák diffúziója lesz a meghatározó.

Ha egy atomos fémbe a fém saját intersticiális részecskéi vagy vakanciák által folyik diffúzió, akkor a folyamatot öndiffúzióknak nevezzük. Vizsgálva az ezüst öndiffúzióját, képet kaphatunk a diffúziós mechanizmusok hőmérsékletfüggéséről:



59. ábra

Látható, hogy a diffúziós állandó a hőmérséklet emelkedésével nő, de nem egyenletesen. A görbe három nagyobb szakaszra osztható: $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt a kiterjedt hibák diffúziója a meghatározó, itt a diffúzió aktiválási energiája $\epsilon_d = 110\text{ kJ/mol}$. $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ körül egy átmeneti tartományt találunk, majd felette a ponthibák diffúziója erősödik fel. Itt a diffúzió aktiválási energiája nagyobb, $\epsilon_d = 192\text{ kJ/mol}$, ezért a görbe meredekebben emelkedik.

3. Polimorfia, fázisátalakulások

3.1. Polimorfia

Egyes vegyületek és elemek különböző rácsszerkezeteket építhetnek fel, s az ilyen polimorf anyagok különböző módosulatai ugyanazon a nyomáson és hőmérsékleten eltérő termodinamikai paraméterekkel (szabadenergia, térfogat, entrópia) jellemezhetők.

Az allotrópia a polimorfiával rokon fogalom. Régebben az elemek polimorfiáját hívták így, ma különböző kötésviszonyokkal rendelkező halmazok megjelenését jelöli. Ilyen például a kén allotróp módosulatai: λ -S (S_8), μ -S (S_8).

A polimorf módosulatok egyensúlyát a Gibbs-féle fázistörvényből kiindulva vizsgáljuk. Egy komponens két fázisára felírva:

$$SZ = K - F + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Tehát adott nyomáshoz csak egyetlen egyensúlyi hőmérséklet tartozhat.

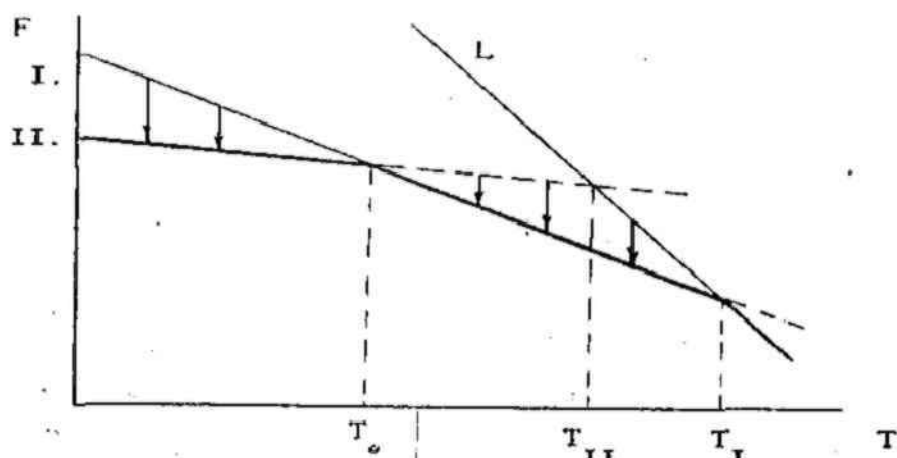
A módosulatváltozások elsőrendű átalakulások - minden ilyen folyamatot entalpia-, entrópia- és térfogatváltozás kíséri. A polimorf átalakulások nyomonkövetése szabadenergia-hőmérséklet (FCT) diagramokon történik. A szabadenergia:

$$F = U - TS$$

ahol U a belső energia,

S az entrópia.

Felrajzolva egy olyan anyag FCT diagramját, melynek két módosulata is stabilis lehet:

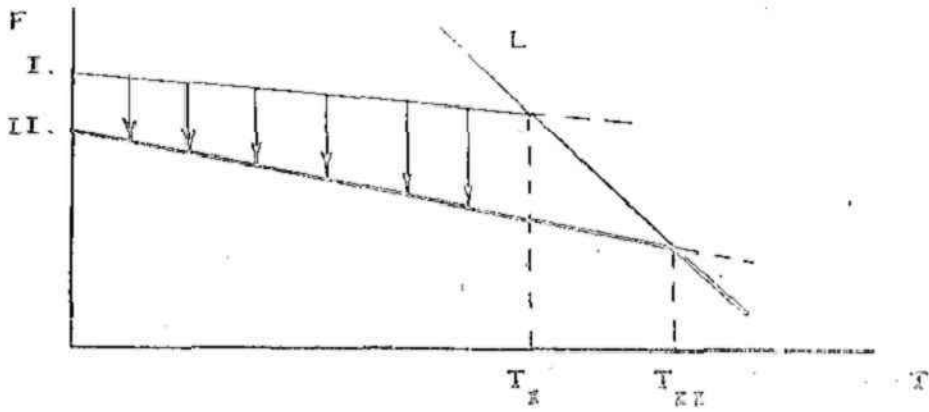


60. ábra

Az ábrán a két módosulatot az I. és II. jelöli, L pedig a folyadékfázist. Látható, hogy az I. módosulat belső energiája és entrópiája is nagyobb a II.-énál. Az a hőmérséklet, amelyen a két módosulat egyenese metszi egymást, az egyensúlyi hőmérséklet (T_e). Az egyensúlyi hőmérsékleten végbemenő módosulatváltozás termodinamikai értelemben reverzibilis. Az ilyen átalakulások *enantiotróp átalakulások*, a jelenség az *enantiomorfia*. Az egyensúlyi hőmérséklet alatt a II. módosulat a stabilabb, az egyensúlyi hőmérséklet felett pedig az I., a nyilakkal jelölt átalakulások irreverzibilisek. A hőmérsékletet az egyensúlyi hőmérséklet felett tovább emelve, a II. változat olvad meg először (T_{II}), de ez az olvadék irreverzibilisen átalakulhat (kikristályosodhat) az I.-vé. A T_I ponton ez a módosulat is megolvad.

Ilyen enantiotróp átalakulás például az α - és a β -kvarc egymásbaalakulása $573\text{ }^\circ\text{C}$ -on.

Ha egy olyan anyag FCTD diagramját vizsgáljuk, melynek a két módosulata soha nincs egyensúlyban, a következő ábrát kapjuk:

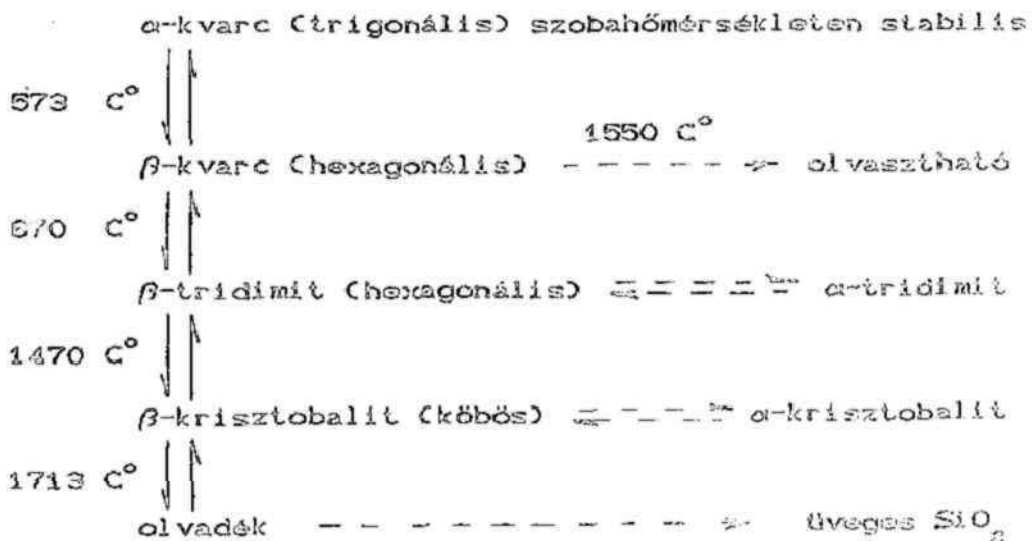


31. ábra

A két változat egyenese a szilárd fázisok tartományában nem metszi egymást, ezért nincs egyensúlyi hőmérséklet sem. Azonban az I. → II. átalakulás irreverzibilisen végbemehető. Az ilyen átalakulást *monotróp átalakulásnak*, a jelenséget a *monotrópiának* nevezzük. Az I. módosulat megolvadva szintén kikristályosodhat a II.-ká, ez is irreverzibilis folyamat.

A monotrópia viszonyában áll egymással a CaCO_3 két módosulata: aragonit → kalcit, $450\text{ }^\circ\text{C}$ körül.

A polimorf átalakulás könnyősége a szerkezetektől függ. Például a SiO_2 -nak sok változata ismert, legtöbbjük a természetben is megtalálható.

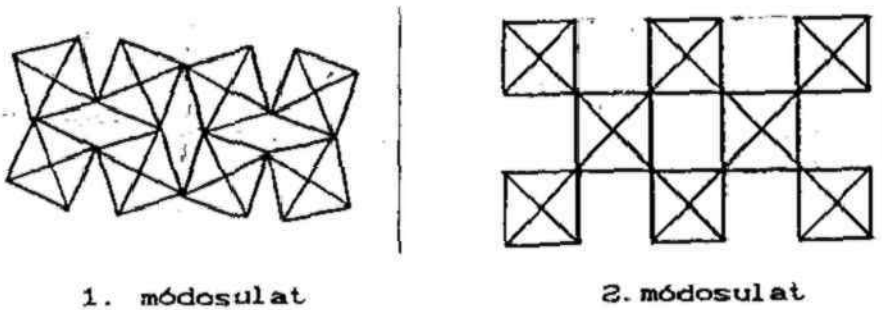


A módosulatváltozások mechanizmusa többféle lehet. A következőkben bemutatunk néhány példát.

Ha egy részecske második legközelebbi szomszédjának elhelyezkedése változik meg, az a második koordinációs zónában végbemenő átalakulás.

1. Áthelyeződés

A két módosulat szerkezetének szemléltetése a síkban:



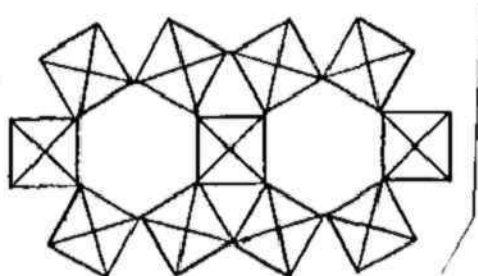
62. ábra

Mindkét ábrán ugyanazok a koordinációs poliéderek láthatók, csak az elhelyezkedésük más. Fontos, hogy a két módosulat *kötésfelbontás nélkül* átalakulhat egymásba.

Az 1. módosulat energiája, térfogata, entrópiája és szimmetriája is kisebb, mint a 2. módosulaté, ezért alacsonyabb hőmérsékleten stabilis. Ezt a szerkezetet zárt formának nevezzük, míg a 2.-ét nyílt formának.

2. Átrendeződés

A két fenti módosulat bármelyikéből előállítható a következő szerkezet, de csak a *kötések felbontásával* (viszont az első koordinációs szféra továbbra is ugyanaz marad).



63. ábra

Ehhez természetesen nagyobb aktiválási energia szükséges.

3. Átalakulás különböző és egyenértékű helyzetek között

Bizonyos vegyületek (pl. a NaCN) polimorfijája azon alapul, hogy az összetett anion alacsony hőmérsékleten meghatározott irányba orientálódik, rotációja gátolt, magasabb hőmérsékleten azonban a szabad rotáció folytán alakja gömbszerű, az egyszerű anionokéhoz hasonló lesz. Az anion szerkezete alacsony hőmérsékleten rendezettebb, mint magasabb hőmérsékleten (order - disorder átrendeződés). A rendezetlenséggel a kristály szimmetriája is nő (a NaCN esetében a rombos kristályból köbös lesz).

Gátolt átalakulásokat, módosulatváltozásokat a következő módokon gyorsíthatunk:

1. Beoltással

Ha az egyik módosulat érintkezik a másikkal, végbemehet az átalakulás, ilyen jelenség például az ún. ónpestis. Az ón $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt stabilis módosulatata a szürke ón, $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett pedig a fehér, fémes ón. A fehér ón a másik módosulattal érintkezve $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt porrá esik szét.

2. Mineralizátorral

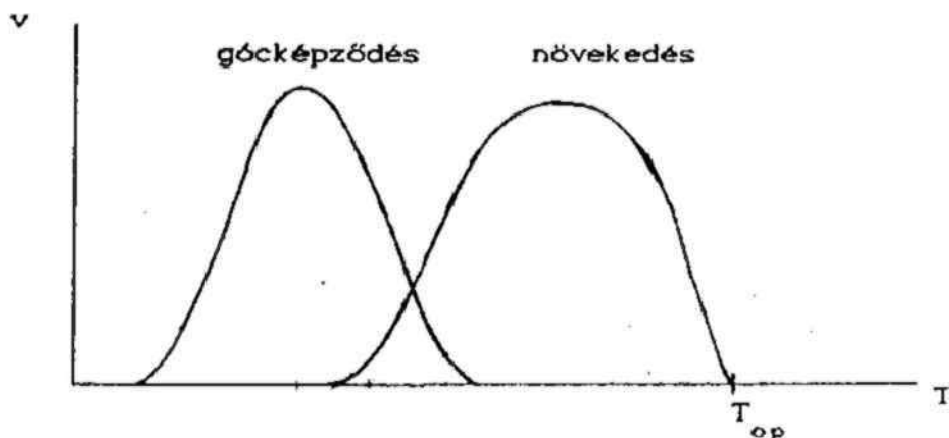
A mineralizátor olyan kísérő komponens, amely elősegíti a kívánt átalakulást.

3.2. Kristályosodás, egykristálynövesztés

A kristályok keletkezésének három módja van: olvadékból, gőzfázisból és oldatból történő képződés.

A folyamat alapvető törvényszerűségei mindhárom esetben hasonlóak, ezért célszerű ezeket egyszerre tárgyalni.

A kristálytömeg képződésének a sebességét két folyamat sebessége határozza meg: a kristálygócképződés és a kristálynövekedés sebessége. Olvadékok esetében ez utóbbi már rögtön az olvadáspont alatt jelentős mértékű, míg a gócképződés megindításához számottevő mértékű túlhűtés szükséges (64. ábra).



64. ábra

A képződő kristályok méretét e két sebesség aránya határozza meg, így amennyiben nagyméretű kristályok előállítása a cél, akkor csak minimális értékkel szabad az anyagot az olvadáspontja alá hűteni, ahol a növekedés mértéke már számottevő, de a gócképződés sebessége még gyakorlatilag zérus. A növekedésnek két fő típusa van:

1. Csavardiszlokáció szerinti növekedés.

A gyakran kialakuló csavardiszlokációs kristályhiba energetikailag kedvező helyet biztosít az újonnan beépülő részecskének, így a növekedés spirálszerűen folytatódik úgy, hogy a rácshiba végig fennmarad.

2. Felületi göccokon történő növekedés.

Ha egy kristálylapra egy részecske általános helyzetben kötődik, akkor az egy új növekedési göcként szolgál mindaddig amíg a lap teljesen be nem fedődik az új réteggel.

Speciális növekedési típus a *dendrites növekedés*, amelynél a kristályok főleg csak bizonyos kitüntetett kristálytani irányokba növekednek, és így ágas-bogas, fa szerű alakzatok jönnek létre. Legjellemzőbb példák a fémek vázkristályai és a hópehely, amely vízgőzből kondenzálódik. Az elágazások oka az, hogy a növekedő csúcsokon lecsökken a túltelítettség, illetve olvadékok esetében helyi túlmelagérés lép fel, és ezért a növekedés egy másik helyen folytatódik eltérő irányba.

Oldatból és gőzfázisból történő kristályosodás esetén a dendrites kristályok elkülönülten megmaradnak, olvadékoknál azonban később mikrokristályos tömeg tölti ki a vázkristályok közötti teret. Elegyek (például ötvözetek) esetében a dendritek tisztább anyagból épülnek fel, a közöttük lévő kristályosodott tömeg pedig szennyezettebb szemcsék halmaza. Ez a jelenség a szétválás, a *szegregáció*.

Egy éppen növekedésben levő kristály mindig jól megkülönböztethető egy oldódó, lebomlófélben levőtől, mivel az előbbi jól fejlett, éles éllel és csúcsokkal rendelkezik, az utóbbit pedig legömbölyödött élei, megtámadott lapjai árulják el.

Az egykristályok növesztésénél az a cél, hogy a keletkezett kristály nagy méretű, tiszta, homogén és rácshibáktól mentes legyen.

A méretet, mint láttuk, a kristálynövekedési és a göcképződési sebesség aránya szabja meg. Fontos szempont még, hogy a kristály növekedését mindössze egyetlen góc határozza meg (tulajdonképpen az egykristály kritériuma), ezért igen fontos a göcképződés kézbe tartása. A kristály növesztése általában egy kívülről bevitt *heterogén* góc köré történik (ami lehet saját anyag is), és a spontán *homogén*

gócok keletkezését az enyhe túlhűtéssel háttérbe szorítják. A külső góc bevitelét beoltásnak nevezzük.

Most pedig tekintsünk át néhány egykristálynövesztési eljárást.

1. Zónaolvasztás

Egy csövet a kristályosítandó anyaggal töltenek meg, majd lassan áthúzzák egy gyűrű formájú kemencén. Az anyag mindig csak egy zónában van megolvadva, és ez az olvadt zóna vándorol az egyik irányba úgy, hogy maga mögött homogén egykristályt hagy.

2. Gradiens módszer

Egy kádban lévő olvadék, illetve oldat belsejében a hőmérsékletgradiens hatására a magasabb hőmérsékletű helyen elhelyezett szilárd tömb megolvad vagy feloldódik, és anyaga a hidegebb helyen lévő egykristályra kerül át. Spontán góképzéssel is megvalósítható, ilyenkor rendszerint több kristály képződik egyszerre. Így készülnek a szcintillációs detektorokban felhasznált Tl-mal szennyezett NaI egykristályok.

3. Egykristályhúzás

Az olvadékba egy kristálymagot mártanak, majd igen lassan, forgatás közben kifelé emelik. A magra homogén, tiszta egykristály rakódik rá. A módszer előnye, hogy segítségével igen hosszú kristályokat is lehet nyerni, és hogy egyes kezdeti kristályhibák (pl. szemcsehatár) bizonyos hossz elérése után megszűnnek, mivel a tömb szélére vándorolnak. A mag nem feltétlenül a kristályosítandó anyagból készül, és sokszor nem is egykristály, de ez nem okoz problémát, mert a művelet végén levágható.

A félvezetők gyártására szolgáló Si egykristályokat leggyakrabban ilyen módszerrel állítják elő, ezt először Czochralski alkalmazta a század elején. Néhány jellemző kristályhúzási sebesség adatot tartalmaz az alábbi táblázat.

kristályosított anyag	húzási sebesség (mm/h)	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2-12	} olvadékból
MnFe_2O_4	30	
NaF	240	
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ittrium-vas-gránát)	0,05	oldatból

A fentebb említett eljárások közül a gradiens-módszer és a kristályhúzás oldószerből történő kristályosításnál is alkalmazható. Az oldószer lehet oxidok, illetve sók olvadéka, olvadt fém, és ionkristályok esetében víz vagy vizes oldat.

4. Fluxus-eljárás

Különböző összetételű oxid- illetve sóolvadékokból történik a kristálynövesztés. Különösen a magas olvadáspontú anyagok kristályosításánál nagy a jelentősége, mivel a műveletet a tiszta anyag olvadáspontja alatt hajtják végre. Alacsonyabb hőmérsékleten a rácshibák száma is jelentősen lecsökken. Az oldószer alkáli oxidok, BaO , PbF_2 és B_2O_3 különböző arányú keverékéből áll. Így például:

oldószer összetétel (fluxus)	termék
$\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3$	Al_2O_3 , ittrium-vas-gránát
PbF_2	fémoxidok
$\text{BaO} + \text{B}_2\text{O}_3$	gránátok

5. Kristályosítás fémolvadékból

Többnyire fémolvadékokat használnak oldószerül Si egykristályok előállítására. A fém lehet Al, Sn, Au, Bi, vagy ezek ötvöze.

6. Kristályosítás vizes oldatból

A természetben található ásványok jelentős része hidrotermális úton jön létre, azaz vizes oldatból kristályosodva magas hőmérsékleten és nagy nyomáson.

Néhány, vízben igen gyengén oldódó anyagból ehhez

hasonló módon mesterségesen is lehet egykristályokat növesztetni. Kvarckristályok előállítása például gradiens-módszerrel történik, híg NaOH oldószerből, több száz bar nyomáson.

Természetesen vizes oldatból alacsonyabb hőmérsékleten és nyomáson is növeszthetők olyan kristályok, amelyek vízben jobban oldódnak (pl. KH_2PO_4 , Seignette-só). Ezek az egykristályok főleg optikai felhasználásra készülnek.

7. Gőzfázisból történő egykristálynövesztés

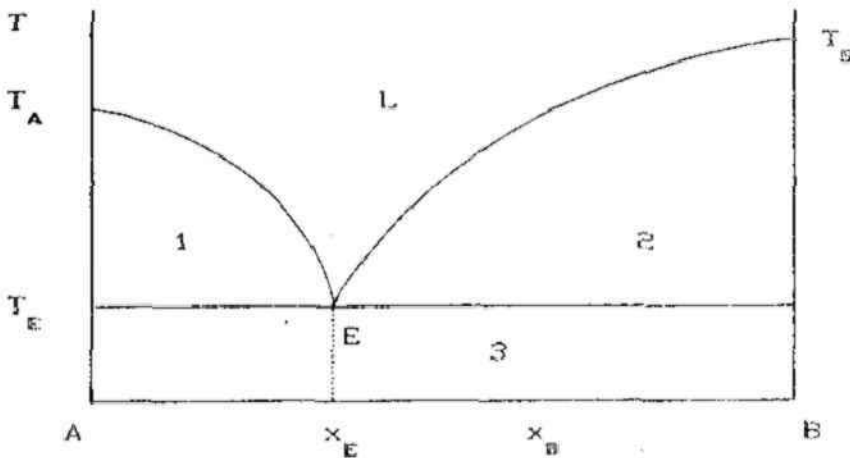
Elsősorban az epitaxiás (irányítottan növesztett) rétegek előállításánál van jelentősége.

3.3. Kétkomponensű szilárd-folyadék fázisdiagramok

A következőkben vizsgált fázisdiagramok olyan rendszerekre vonatkoznak, melyeknek alkotórészei folyadék állapotban teljesen, szilárd állapotban azonban esetleg csak részben (vagy egyáltalán nem) elegyednek egymással.

1. Szilárd fázisban nincs elegyedés

Ha a két komponens szilárd állapotban sem vegyülötet, sem elegykristályt nem képez, a fázisdiagram a következő:



65. ábra

ahol T_A az alacsonyabb olvadáspontú komponens olvadáspontja,

T_B a magasabb olvadáspontú komponens olvadáspontja,

T_E az eutektikus pont hőmérséklete,

E az eutektikus pont,

L a folyadékfázis,

x_B a B komponens molfrakciója,

x_E az eutektikus pontnak megfelelő összetétel.

T_B fölött a két komponens minden arányban elegyedik egymással. T_A és T_B között az oldat bizonyos koncentrációkban a B komponensre telített lehet. T_A hőmérséklet alatt az A komponens oldhatósága is korlátozottá válik. A homogen oldat koncentrációtartománya a hőmérséklet további

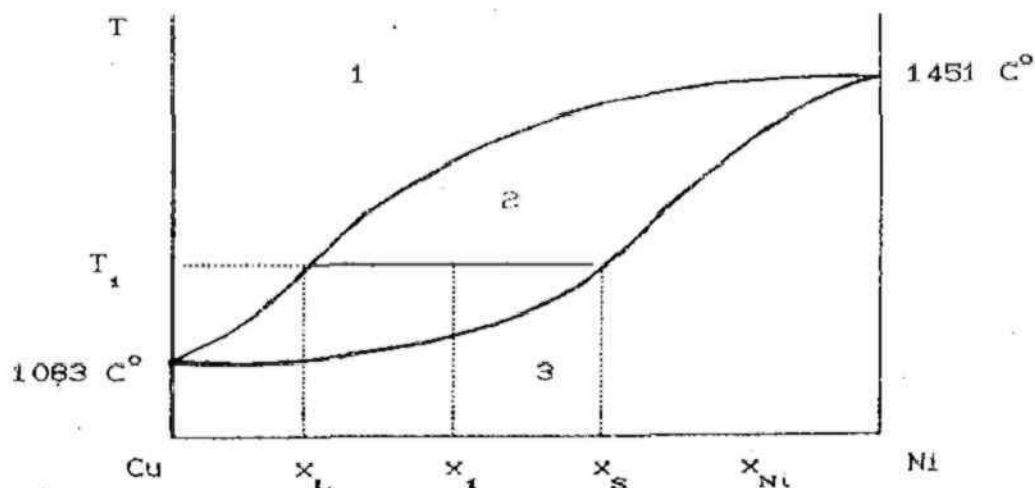
csökkenésével szűkül, végül T_E hőmérsékleten egyetlen ponttá zsugorodik. Ezen a hőmérsékleten az x_E összetételű oldat mindkét komponensre telített. Ha ezen a hőmérsékleten kristályosodás megy végbe, akkor a két komponens, szigorúan meghatározott arányban válik ki. A kiváló kristálykeverék eutektikus összetételű.

Az 1-es és a 2-es terület kétfázisú (szilárd-olvadék), a 3-as pedig két szilárd fázis, a tiszta A és B kristályok keveréke.

Az eutektikus összetétel és az eutektikus hőmérséklet adott nyomáson csak a komponensek anyagi minőségétől függ, az illető komponenspárra jellemző és szigorúan meghatározott érték.

2. Szilárd fázisban teljes az elegyedés

Az alkotórészek nemcsak folyadék, hanem szilárd állapotban is minden arányban elegyednek egymással. Ilyen pl. a Cu - Ni rendszer:



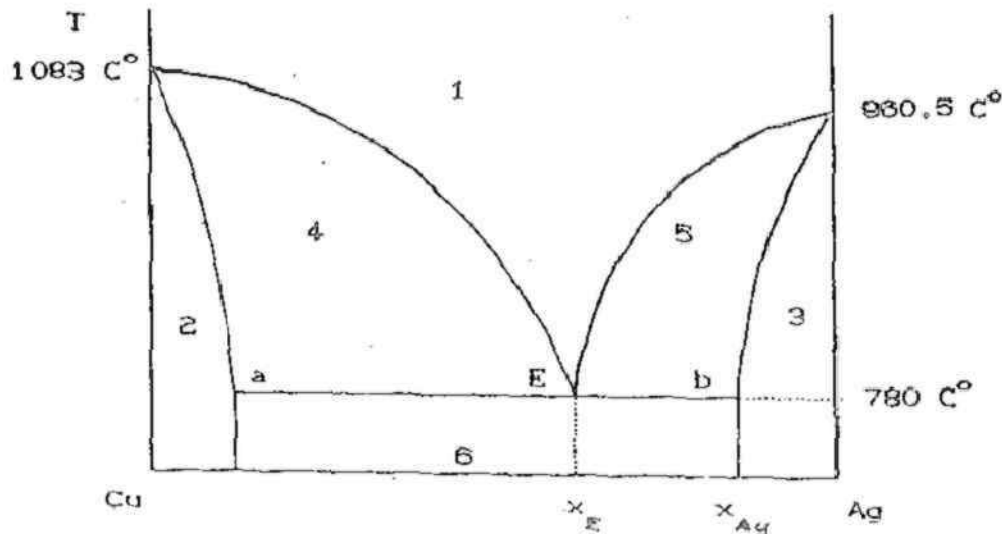
66. ábra

Az 1-es terület az olvadéké, a 3-as a szilárd elegykristályé, melynek összetétele megegyezik az abszcisszán levő bruttó összetétellel. A 2-es a kétfázisú terület: adott hőmérséklet (T_1) és összetétel (x_1) mellett az egyik fázis a jobboldali végpontnak megfelelő szilárd elegykristály (x_S), a másik a baloldali végpont által jelzett olvadék (x_L).

lehet a függvénye. Ilyen az Au - Ni rendszer:

3. Szilárd fázisban részleges az elegyedés

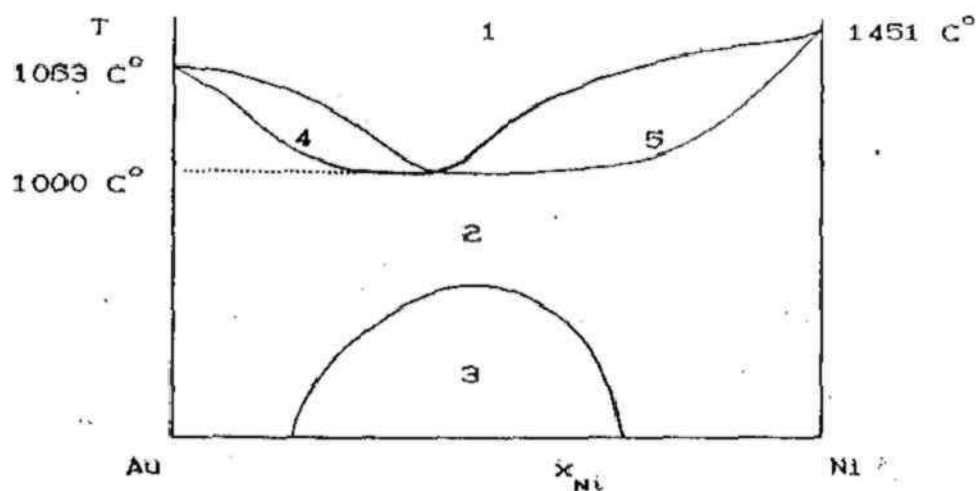
Szilárd fázisban az összetétel függvényében az elegyedés lehet teljes illetve részleges, pl. a Cu - Ag rendszerre a fázisdiagram a következő:



67. ábra

Az 1-es terület az olvadék, a 2-es és 3-as tartomány a változó összetételű szilárd oldatokat (elegykristály) tartalmazza, ezek egyfázisú területek. A 4-es és az 5-ös elegykristály-olvadék kétfázisú területek, a 6-os pedig szilárd kétfázisú terület, itt a kétféle telített szilárd oldat keveréke van jelen (az eutektikum pedig az a és b pontoknak megfelelő kristályok keveréke). Az eutektikus pont alatt tehát nem két tiszta anyag, hanem kétféle összetételű elegykristály képez szilárd keveréket.

Az elegyedés részlegessége illetve teljessége szilárd fázisban nemcsak az összetételnek, hanem a hőmérsékletnek is lehet a függvénye. Ilyen az Au - Ni rendszer:



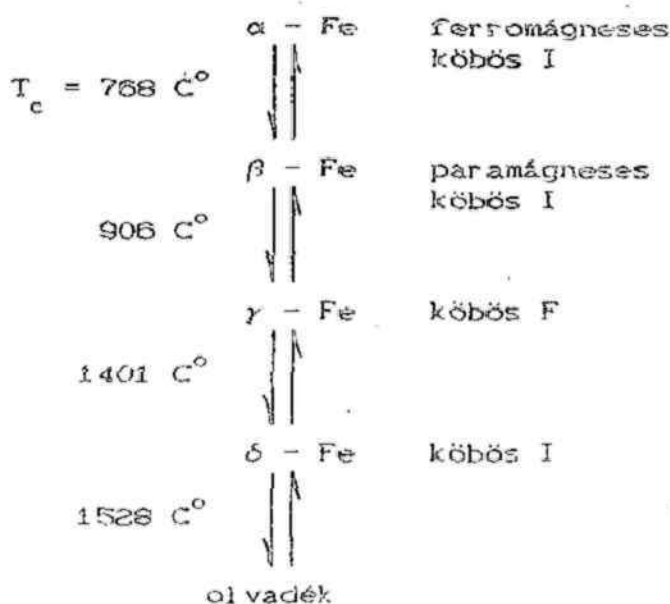
68. ábra

Az 1-es terület az olvadék, a 2-es a változó összetételű elegykristály területe. A 4-es és az 5-ös elegykristály-olvadék kétfázisú területek, a 3-as pedig szilárd kétfázisú terület, melyen belül a hőmérséklet emelkedésével változik a kétféle elegykristály összetétele.

3.3.1. A vas-szén rendszer

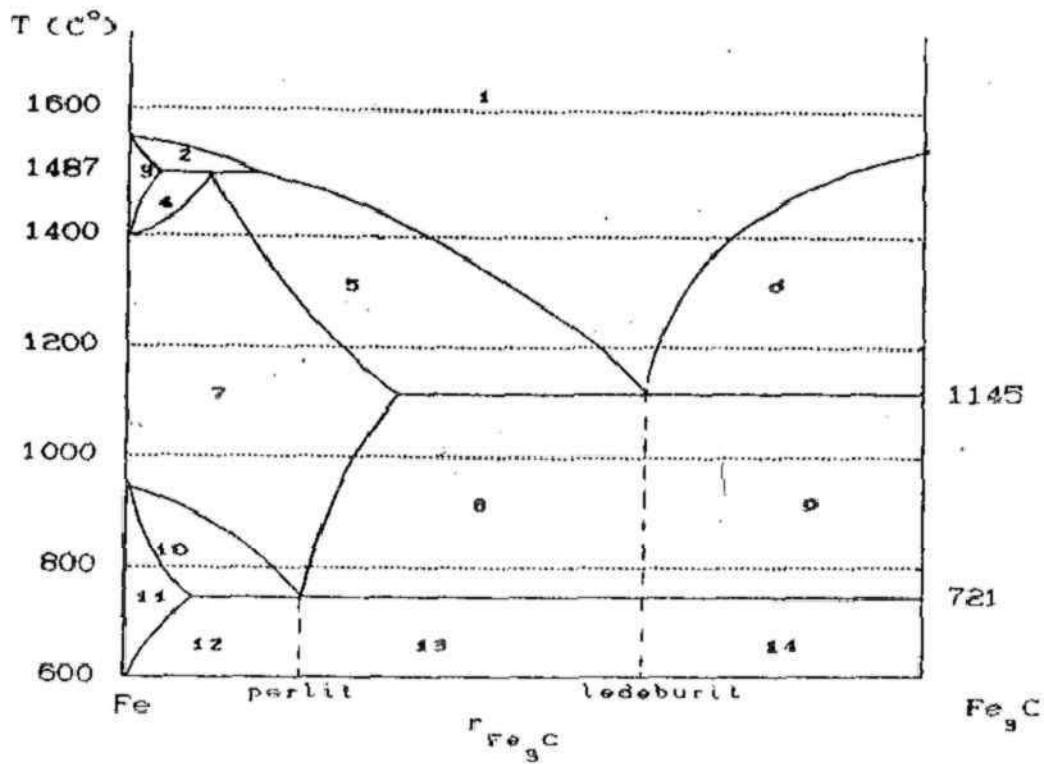
Műszaki szempontból ennek a rendszernek óriási fontossága van, mert az iparban felhasznált hatalmas mennyiségű vas mindig tartalmaz több-kevesebb szenet, amely a tulajdonságokat döntő mértékben befolyásolja.

A vasnak több kristálymódosulata van a hőmérséklet függvényében:



Gyakorlatilag néhány tized százaléktól mintegy 5 %-ig terjed a különböző vasfajták széntartalma. A nyersvasban 4-5 % szén van, mely lehűtéskor cementit (Fe_3C) alakjában válik ki. A cementit elméletileg 6,67 % szenet tartalmaz, olvadáspontja kb. 1550 C^o; ferromágneses, Curie-pontja kb. 210 C^o.

A vas-szén rendszer vizsgálatakor gyakorlatilag elegendő a Fe_3C -nek megfelelő 6,67 % széntartalomig menni, és vas-cementit rendszerről beszélni. A következő ábra mutatja ennek a rendszernek a fázisdiagramját.



69. ábra

ahol r_{Fe_3C} a cementit tömegszázaléka, a számokkal jelölt

területek pedig a következők:

- 1 : olvadék
- 2 : olvadék + δ -elegykristály
- 3 : δ -elegykristály
- 4 : δ -elegykristály + γ -elegykristály
- 5 : olvadék + γ -elegykristály
- 6 : olvadék + primercementit
- 7 : γ -elegykristály (ausztenit)
- 8 : γ -elegykristály + szekundercementit + ledeburit
- 9 : primercementit + ledeburit
- 10 : γ -elegykristály + α -elegykristály
- 11 : α -elegykristály (ferrit)
- 12 : α -elegykristály + perlit
- 13 : szekundercementit + perlit + ledeburit
- 14 : ledeburit + primercementit

A diagramon több olyan hőmérsékletet találunk, ahol három fázis lehet egyensúlyban. Ilyen egyrészt az $1145\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on jelentkező eutektikus rendszer (az eutektikum neve ledeburit). $1497\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on szintén két szilárd fázis (δ -elegykristály és γ -elegykristály) és egy folyadék tarthat egyensúlyt, de a folyadék összetétele nem esik a két szilárd fázisé közé: ezt peritektikus egyensúlynak hívják. Végül $721\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on három szilárd fázis (α -elegykristály, γ -elegykristály és cementit) juthat egyensúlyba. Az ausztenit ezen a hőmérsékleten már csak egyetlen összetételű lehet, ez egy eutektoid, neve perlit.

4. Folyadék-kristályok

A folyadék-kristályokkal kapcsolatos első megfigyelések Reinitzer osztrák botanikustól származnak (1888). Koleszteril-kapronátot vizsgálva azt tapasztalta, hogy az anyag 145°C -on megolvasztva először zavaros színes folyadékot képez, majd magasabb hőmérsékleten kitisztul és átlátszóvá válik.

Lehman német fizikus később (1890-ben) kiderítette, hogy a zavaros állapotú folyadékban különféle irányokba orientált kettőtörő tartományok vannak, és ezek szerkezete a polikristályokéhoz hasonlítható.

A folyadék-kristályos fázisokat *mezofázisoknak* is szokták nevezni, mivel a szilárd kristályok és az izotróp folyadékok között átmenetet képeznek.

A folyadék-kristályok belső szerkezetét a molekularácsokból vezethetjük le. Ez utóbbiakban a rácsalkotó molekulák meghatározott rácspontokban helyezkednek el meghatározott orientációban. A folyadék-kristályokban a kétféle rendezettség (tömegközépponti. és orientációs rend) közül az egyik megbomlik.

Azok az anyagok, amelyek orientációsán rendezett folyadék-kristályokat alkothatnak (*mezogének*), két csoportba oszthatók:

1. Amfifilek

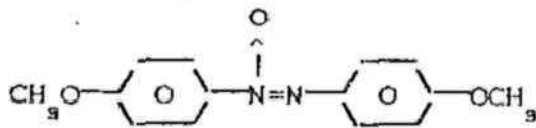
Molekuláik hidrofób és erősen hidrofil részeket is tartalmaznak, ezenkívül erősen megnyúltak (l/d arány ≥ 10). Vízben és apoláros oldószerekben egyaránt oldódnak. A folyadék-kristály állapot általában csak oldószeres közegben jöhet létre - ezek az anyagok *liotrópok* (ismertetésüket lásd később).

Legfontosabb példák a karbonsavak és szulfonsavak sói, valamint a sejtmembránok felépítésében résztvevő lipidek és foszfolipidek.

2. Nem amfifilek

Poláros, de kevésbé hidrophil jellegű és kissé rövidebb molekulák alkotják (l/d arány 6-8), amelyek merev részt is tartalmaznak. Példák:

p-azoxi-anizol:



4-(p-pentil-fenil)-benzonitril:



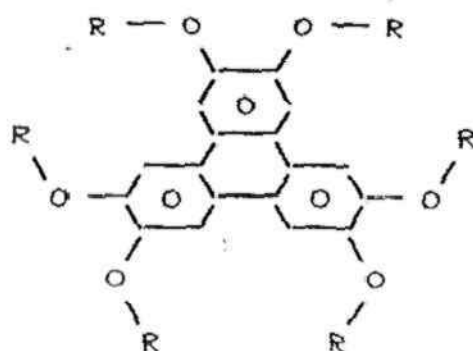
Ezek az anyagok általában *termotróp* folyadékkristályképzők, vagyis a jellegzetes halmazállapot-tulajdonságok tiszta állapotban, oldószer nélkül is jelentkeznek.

A jól ismert folyadékkristályos kijelzőkben is ezeket a vegyületeket alkalmazzák.

A *rendezett tömegközéppontú* folyadékkristályok gömbhöz közelálló alakú szerves molekulákból jöhetnek létre (ilyen pl. a kámfor, a ciklohexán stb.). Ezeket azonban nem sorolhatjuk a szó szoros értelmében vett folyadékkristályokhoz, mert fizikai tulajdonságaik alapján inkább szilárdak, mint folyékonyak.

4.1. Termotróp folyadékkristályok

A már előzőleg említett termotróp folyadékkristályoknál a fázisátalakulás egy bizonyos hőmérsékleten játszódik le, és a jellemző belső szerkezet kialakításában csak a tiszta anyag vesz részt, oldószer nem szükséges hozzá. Az anyagot felépítő molekulák rendszerint rúd alakúak, néha azonban korongszerűek. Utóbbira egy példa a trifenilén-hexaéter:

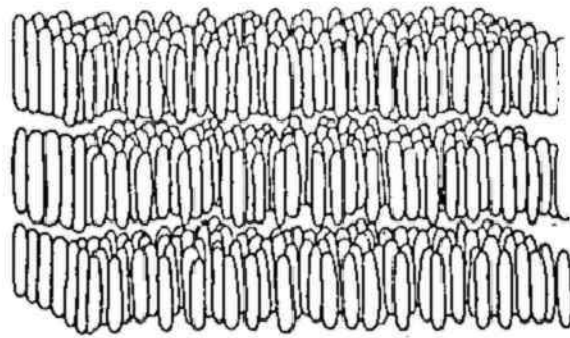


A termotróp folyadékkristályok igen sokféle szerkezet-típust hozhatnak létre. Így megkülönböztetjük egymástól a *szmektikus* (görög *σμεγμα* = szappan), a *nematikus* (*νημα* = fonál) és a *koloszterikus* szerkezeteket.

A szmektikus szerkezetű folyadékkristályokban egymáson könnyen elcsúszó rétegeket találunk, amelyeken belül a molekulák kisebb nagyobb rendezettséget mutatnak. Az egyes rétegek szerkezetének alapján még további alcsoportokat hozhatunk létre.:

1. Szmektikus A (S_A) anyagok

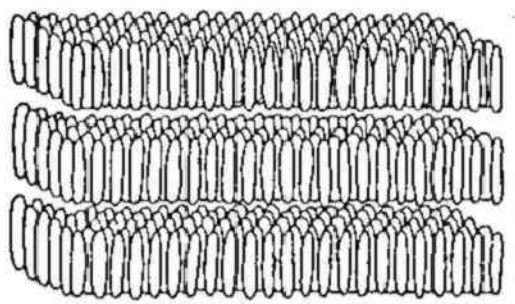
A rúd alakú molekulák hossz tengelyei a rétegekre merőlegesen állnak, de a molekulák tömegközéppontjai rendezetlenül helyezkednek el egy síkban (70. ábra). Ebből következik a folyadékkristály optikai anizotrópiája. A rétegekre merőleges irányban a törésmutató más, mint a rétegekkel párhuzamosan, de ez utóbbi irányok egymással egyenértékűek.



70. ábra

2. Szmeztikus B (S_B) anyagok

Az előbbinél szabályosabb elrendeződés, a molekulák tömegközéppontjai hatszöges rendben állnak, az orientáció, viszont nem mutat hosszabb távú rendezettséget (71. ábra).



71. ábra

3. Szmeztikus C (S_C) anyagok

A S_A -hoz hasonló szerkezet, de minden molekula egy bizonyos irányba, meghatározott szöggel meg van dőlve. Optikailag a rétegekkel párhuzamos irányok sem egyenértékűek, tehát két tengelyű kettőtörés lép fel.

A nematikus (N) (fonalszerkezetű) anyagok nem rendelkeznek a szmeztikus folyadékkristályokra jellemző réteges szerkezettel, de a rúd alakú molekulák tengelyei ezeknél is egy irányba rendezettek, és ez a szigorú

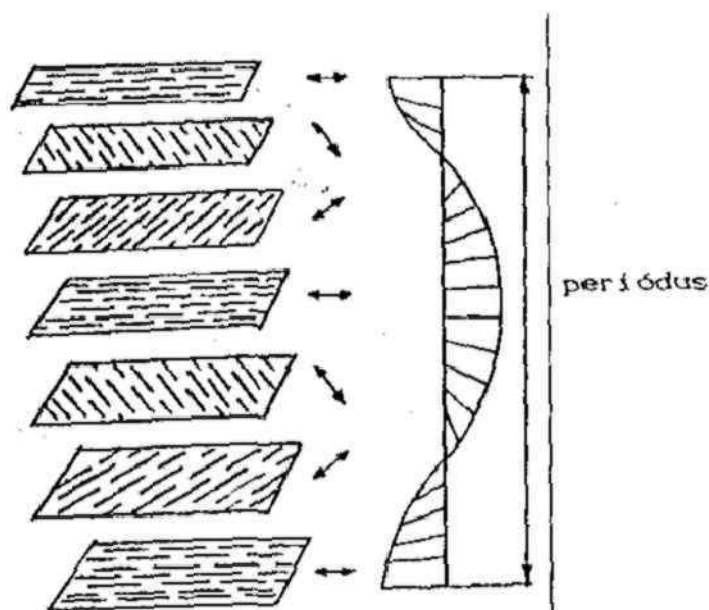
orientáció felelős a speciális fizikai tulajdonságokért.

Folyás közben a molekulák hossz tengelyei háromféleképpen állhatnak: a folyás irányába, a folyási irányra merőlegesen és vízszintesen, illetve ugyancsak merőlegesen a folyás irányára, de függőlegesen. Mindhárom orientációhoz különböző viszkozitási együttható tartozik, de ezek az adatok rendre kisebbek a szmektikus folyadékkristályoknál mérhető viszkozitásértékeknél.

A termotróp folyadékkristályok harmadik csoportját a koleszterikus szerkezetű anyagok képezik (Ch). Az elsőként megismert folyadékkristály, a koleszteril-kapronát is ide tartozik, és róla kapta a csoport a nevét.

E folyadékkristályok sokban hasonlítanak a nematikusokhoz, de a szerkezet felépítésében aszimmetrikus, kiralis molekulák vesznek részt, amelyek orientációja rétegenként azonos, és a szomszédos rétegekben egy kis szöggel eltérő. Így egy bizonyos távolság után (az orientáció periódusa) a molekulák irányítottsága 360° -os elfordulást követően ismét megegyezik (72. ábra).

Ezek a rétegek nem különülnek el egymástól, és csak a szerkezet magyarázatához szükséges ezt a fogalmat bevezetni.



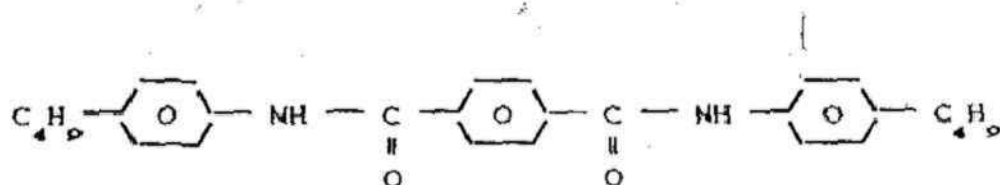
72. Ábra

A koleszterikus folyadékkristályok belső szimmetriájára a "kettős kiralitás" jellemző, vagyis az, hogy az alkotó molekulákon kívül azok térbeli elrendeződése is aszimmetrikus. Ebből következik az, hogy ezen anyagoknak igen nagy a fajlagos optikai forgatóképessége. Amíg 1 mm vastag α -kvarcból készült lemez a vörös fény polarizációs síkját 15° -kal forgatja el, addig 1 mm-es koleszterikus folyadékkristály-réteg mintegy $18\ 000^\circ$ -kal.

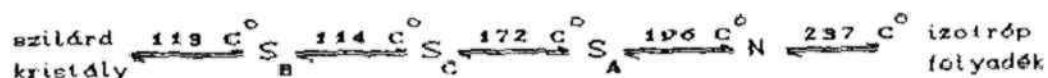
4.2. Folyadék-kristályok polimorfiaja

Bizonyos folyadék-kristályokra, csakúgy, mint egyes szilárd anyagokra, jellemző a polimorfia, vagyis az, hogy a környezeti paraméterek függvényében többféle belső szerkezettel rendelkeznek. Így például a tereftál-bisz(p-butil-anilid) (TBBA) az összes eddig ismertetett folyadék-kristály-állapotot felveheti.

Az anyag szerkezeti képlete:



Az egyes fázisok az átalakulási hőmérsékletekkel:



4.3. A folyadékkristályok technikai alkalmazásai

A folyadékkristályok legfontosabb alkalmazási területét a különféle elektronikus berendezések (órák, számológépek, műszerek) kijelzői jelentik. Ezek működése többféle, a folyadékkristályos állapotból következő jelenségen alapulhat.

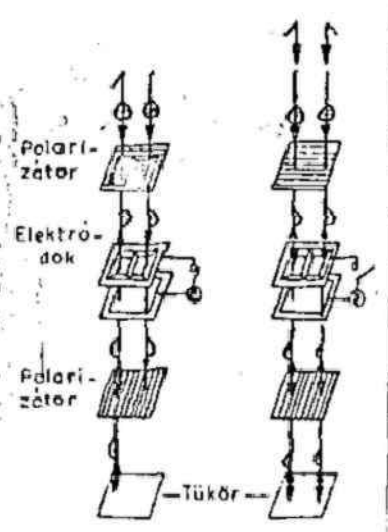
Elsőként a dinamikus szórás jelenségét alkalmazták a műszerek kijelzőinek működtetésére.

A dinamikus szórás ionos szennyeződéseket tartalmazó nematikus szerkezetű folyadékkristályokban lép fel külső elektromos tér hatására. Mintegy 20 V-os feszültséget kapcsolva a párhuzamosan rendezett molekulákat tartalmazó anyagra, a részecskék erőteljesen kezdenek eláramolni, örvényleni. Ebben az állapotban a folyadékkristály-réteg igen erősen szórja a fényt, az anyag tejszerűen zavarossá, átlátszatlanná válik. Így lehet létrehozni sötét háttérben álló fehér számokat, betűket. A különféle jeleket a jól ismert szegmens- vagy mátrixmódszerrel lehet megjeleníteni.

A módszer hátránya, hogy a megjelenítő viszonylag nagyobb feszültségen üzemel, és élettartama is eléggé rövid (kb. 5000 üzemóra). Mindazonáltal az igen kis méretű zsebitelevíziók képernyőjéhez kizárólag a dinamikus szórás elvén alapuló kijelzőket alkalmazzák.

Az újabb zsebszámológépek és karórák kijelzőihez csaknem kizárólag olyan folyadékkristályokat használnak fel, amelyek alaphelyzetben csavart nematikus szerkezetűek. A rétegvastagságot úgy állítják be, hogy az a poláros fény síkját 90° -kal forgassa el. A folyadékkristály két oldalára egy-egy polárszűrőt, az egyik oldalra pedig még egy síktükröt is helyeznek. A szűrőket úgy állítják be, hogy azok az adott irányba polarizált fénysugarakat átengedjék, amennyiben a csavart szerkezetű folyadékkristály alapállapotban van. Ha ezek után az anyagra (a rétegre merőleges irányban) elektromos feszültséget kapcsolunk, akkor a molekulák tengelyei a síkra merőlegesen állnak be. Ennek

következtében a folyadékkristály optikai forgatóképessége zérusra csökken, tehát a kijelző feszültség alatt álló része elsötétedik (73. ábra).



73. ábra

Egyszerűbb az a jelenség, amikor a nematikus, de nem csavart szerkezetű folyadékkristályokban a külső elektromos erőtér hatására a molekulák tengelyei egy másik irányba rendeződnek. Az eredetileg a rétegre merőlegesen álló molekulák a cellára kapcsolt feszültség hatására kifordulnak (*dielektromos anizotrópia*). Így az optikai tengely is elmozdul a rétegre merőleges helyzetéből, és a kettőstörés láthatóvá válik. A jelenséget két egymásra merőleges irányban polarizáló polárszűrő közé helyezett anyaggal lehet láthatóvá tenni, az erőtér hatására a kezdetben sötét lemez kivilágosodik, átlátszó lesz. A módszer előnye, hogy a kivilágosodás mértéke függ a térerősségtől, tehát a feszültséggel szabályozható. Így működnek a modern fényképezőgépek mozgó alkatrész nélküli fényerőszabályozói.

A folyadékkristályok másik igen fontos alkalmazási területe a hőmérsékletmérő lapocskák előállítása. Ezekhez olyan kolesterikus szerkezetű folyadékkristályokat használnak fel, amelyek a hőmérséklet függvényében más-más arányban verik vissza a különböző hullámhosszú fénysugarakat, vagyis a színüket változtatják. Nemcsak egyszerű hőmérőket állítanak elő, hanem olyan nagyobb felületű lapokat is,

amelyek egy tárgyra helyezve térképszerűen kirajzolják a felszín hőfokeloszlását. Ez a módszer (*felületi termográfia*) kedvezően használható az orvostudományban a gyulladásos testrészek és bőrfelületek hőemelkedésének kimutatására.

4.4. Liotróp folyadékkristályok

A liotróp folyadékkristályokat hosszú amfifil molekulák alkotják, amelyek hidrofób és hidrofil résszel egyaránt rendelkeznek. A rendezett fázist szupermolekuláris képződmények alkotják, amelyek csak vizes közegben stabilak. Ezekben a szerkezetekben az amfifil molekulák hidrofób részével egymáshoz közel, az oldószertől pedig távol kerülnek, és így csak a hidrofil rész érintkezik közvetlenül a vízmolekulákkal. A vízben oldott anyag koncentrációjának függvényében három alapvetően különböző szerkezet alakul ki.

1. Kisebb koncentrációtartományban még bőségesen van vízmolekula a hidrofil csoportokkal való kölcsönhatáshoz, így a lehető legnagyobb fajlagos felületű struktúra jön létre. Kis méretű gömböcskék (micellák) alakulnak ki, ezek felszínén helyezkednek el a hidrofil csoportok. A gömbök ezután a tércentrált és a lapcentrált szabályos elrendeződéseknek megfelelően képeznek háromdimenziós szerkezeteket (jele: C - cubical).

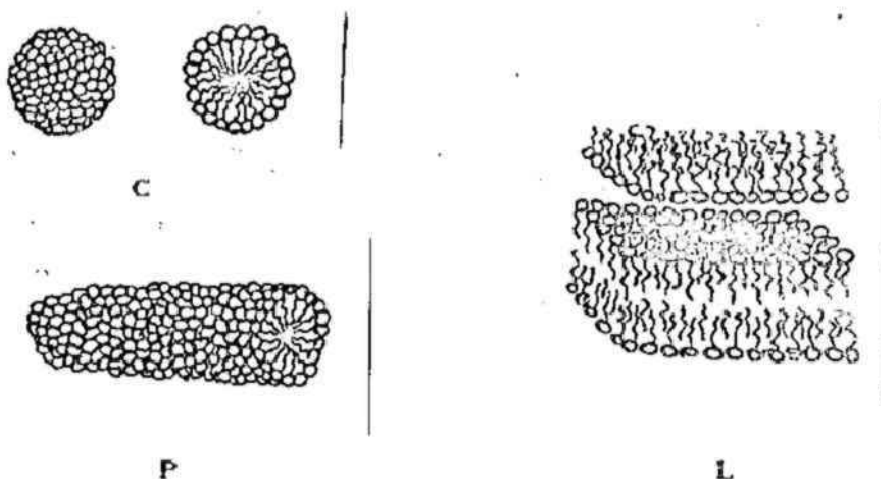
2. Ha a liotróp folyadékkristály-képző molekula nagyobb koncentrációban van jelen, akkor már csak csőszerű szerkezetek lehetnek stabilak a szabad vízmolekulák hiánya miatt. Ezek a csövecskék hatszöges, négyzetes, illetve derékszöges (rombos) szimmetriával rendeződhetnek egymás mellé (jele: P - prizmás).

3. A legnagyobb koncentrációtartományban már csak lemezes, réteges struktúra képződésére van lehetőség (jele: L - lamelláris).

Csak a második és a harmadik szerkezettypus rendelkezik valódi folyadékkristályos tulajdonságokkal, az első a micellás oldatok egy fajtájának tekinthető. Ilyenkor ugyanis a micellák rendezetten helyezkednek el, az elrendeződés a

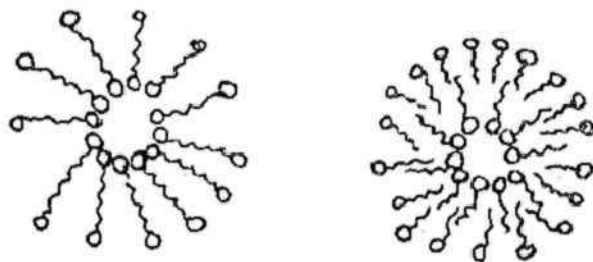
termotróp folyadékkristályokéhoz hasonló, a rendezettség tömegközépponti.

A különféle szerkezet típusokat szemlélteti a 74. ábra.



74. ábra

A szupermolekuláris szerkezetek olykor apoláros oldószerekben is stabilak, ilyenkor azonban fordított micellák alakulnak ki, vagyis a molekulák poláros csoportjaikkal kötődnek egymáshoz. Ha a hosszú amfifil molekulák mindkét végükön hidrofíli sajátosságúak, akkor komplex szupermolekuláris egységek jönnek létre, amelyek a külső felszínükön és a belső üregükben is hordoznak poláros csoportokat (75. ábra).



75. ábra

A leginkább ismert liotróp folyadékkristályok a zsírsavak alkálisóinak, azaz a szappanoknak a vízes oldatai.

A szappan síkosságát is részben az okozza, hogy a párhuzamosan rendezett rétegek könnyen síkklanak el egymáson.

Ezen rendszerek a legfontosabb szerepet mégis az élő anyag felépítésében játsszák. P (prizmás) szerkezetű, liotrop fázisú az idegsejtek mielinhévelye, a DNS molekula és a különféle RNS vírusok (pl. dohánymozaikvírus) tokja.

A lamelláris szerkezetű liotrop folyadékkristályokra pedig a sejtmembrán a legjobb példa. Ez utóbbi az amfifil lipidmolekulákon kívül különböző fehérjemolekulákat is tartalmaz (sejtreceptorok, enzimek stb.), amelyek olyan szabadon úszhatnak a membránban, mint egy közönséges folyadékfázisban, de ez a mozgás csak két dimenzióban történhet. Egyes elméletek szerint ezeknek a nagy alkalmazkodóképességű membránoknak a kialakulása még az élet kialakulása előtt megtörtént, illetve az élet létrejöttének egyik legfontosabb feltétele volt.