

# Kristályszerkezetek és vizsgálatuk

Az anyagok tulajdonságait atomjaik fajtája, kémiai kötésük jellege és kristályszerkezete együttesen határozza meg.

A fentiekre a szén egy tipikus példa. A tiszta szén gyémánt vagy grafit vagy fullerén formájában kristályosodik. A gyémánt a legkeményebb anyag, a MOHS féle keménységi skála 10-es fokozata. Rugalmassági modulusza, szakítószilárdsága nagy, rideg (ezt ékszerészeti munkáknál ki is használják, hasítják), optikailag tiszta, színtelen, átlátszó. Elektromosan szigetelő, a hővezetőképessége jó, körülbelül ötszöröse a rézének. A gyémántban minden szénatomot négy szomszédos szénatom vesz körül. (lásd a későbbiekben részletesen)

A grafit lágy ásvány, ezt lemezes szerkezetének köszönhető, mely terhelés hatására könnyen elcsúszik. A lemezek irányára merőlegesen ez a szilárdság sokkal nagyobb. Elektromosan vezető, optikailag nem átlátszó, színe fekete vagy szürke.

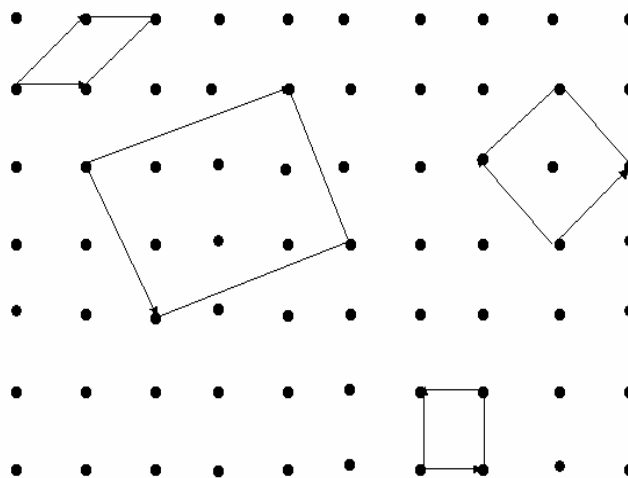
Az ideális kristály a térben ismétlődő azonos szerkezeti elemekből áll. A legegyszerűbb kristályokban a szerkezeti elem egysége maga az atom. Más kristályokban ez az egység több atomból vagy molekulából tevődik össze.

A kristálytan írja le az anyagot felépítő bázisok (atomok, ionok, gyökök, molekulák) térbeli elhelyezkedését. A térbeli rendnek a leírását matematikai modell segítségével, a *térrácsal* adjuk meg. A térrács kiterjedés nélküli pontok (rácspontok) szabályos, végtelen kiterjedésű rendje a térben.

A tényleges kristályhoz úgy jutunk, hogy minden rácsponthoz atom(ok)ból álló anyagi bázist rendelünk.

térrács + bázis = kristály

A rácspontokhoz tartozó atomi bázisok mindegyike azonos összetételű, szerkezetű és irányítottágú. A térrács rácspontjainak elrendeződésére a síkban a 0.1 ábrán mutatunk példát



0.1 ábra

A térrácsra az alábbi összefüggés adható meg:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + n_i \mathbf{a}_1 + n_j \mathbf{a}_2 + n_k \mathbf{a}_3$$

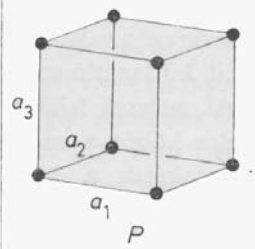
ahol  $n_i, n_j, n_k$  tetszőleges egész számok, (0 és negatív is)

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  translációs vektorok

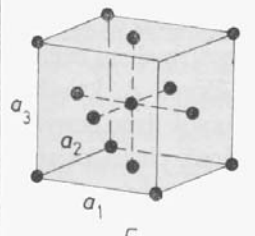
Azok a translációs vektorok, melyek két rácspontot kötnek össze, a translációs egységvektorok. Az egy pontból kiinduló translációs egységvektorok a térben egy hatoldalú hasábot határoznak meg, ezek a rács elemi cellái. A translációs vektorok tetszőleges megválasztásával mindössze hétféle eltérő térrács adható meg.

*Bravais* kimutatta, hogy az elemi cellák némelyikében a sarkokon kívül a felületek vagy a térátlók középpontjában is lehetnek rácspontok. Ennek figyelembevételével összesen 14 különböző elemi cella létezik, a hozzájuk tartozó térrácsok képezik a 14 BRAVAIS-rácsot.

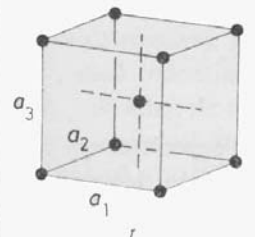
Rácsrendszer megnevezése	A tengelyeken mért távolságok $a_1, a_2, a_3$	A tengelyek által bezárt szögek $\alpha, \beta, \gamma$
Köbös	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonális	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonális	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$
Ortorombos	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboéderez	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoklin	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triklin	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



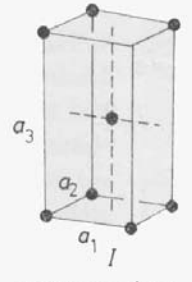
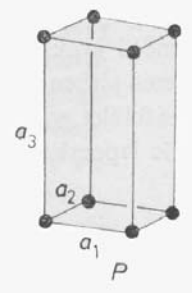
egyszerű k.



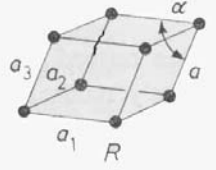
f.k.k.



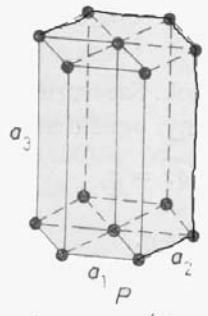
t.k.k.  
köbös



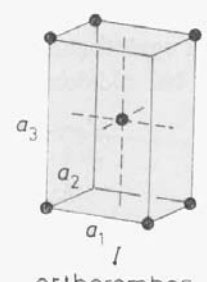
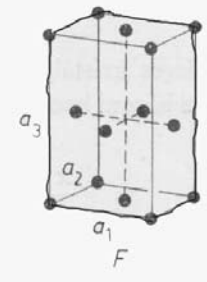
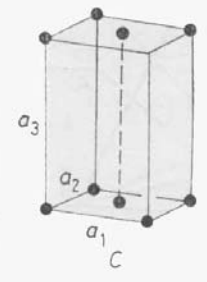
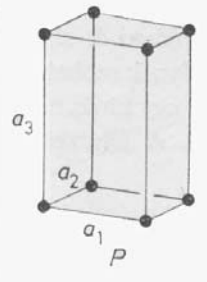
tetragonális



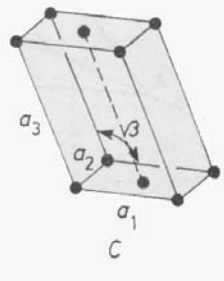
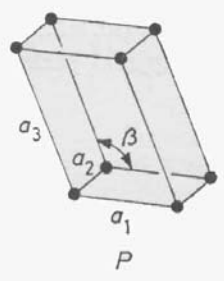
romboédères



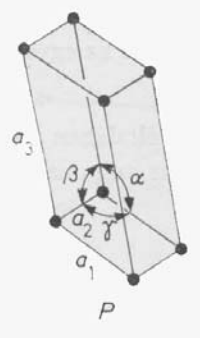
hexagonális



orthorombos



monoklin



triklin

A kristálytanban a végtelennek feltételezett térrácsban az egyes síkoknak és irányoknak van szerepük, bizonyos irányok és síkok a mérnöki gyakorlatban fontos tulajdonságok hordozói. Ezek megadására több matematikai (geometriai lehetőség) van. A kristálytani síkok és irányok egyszerű megadási módja a Miller index, melyet William H. Miller 1839-ben javasolt.

A síkot, ha kell párhuzamos eltolással olyan helyzetbe hozzuk, hogy ne menjen át a koordinátarendszer origóján.

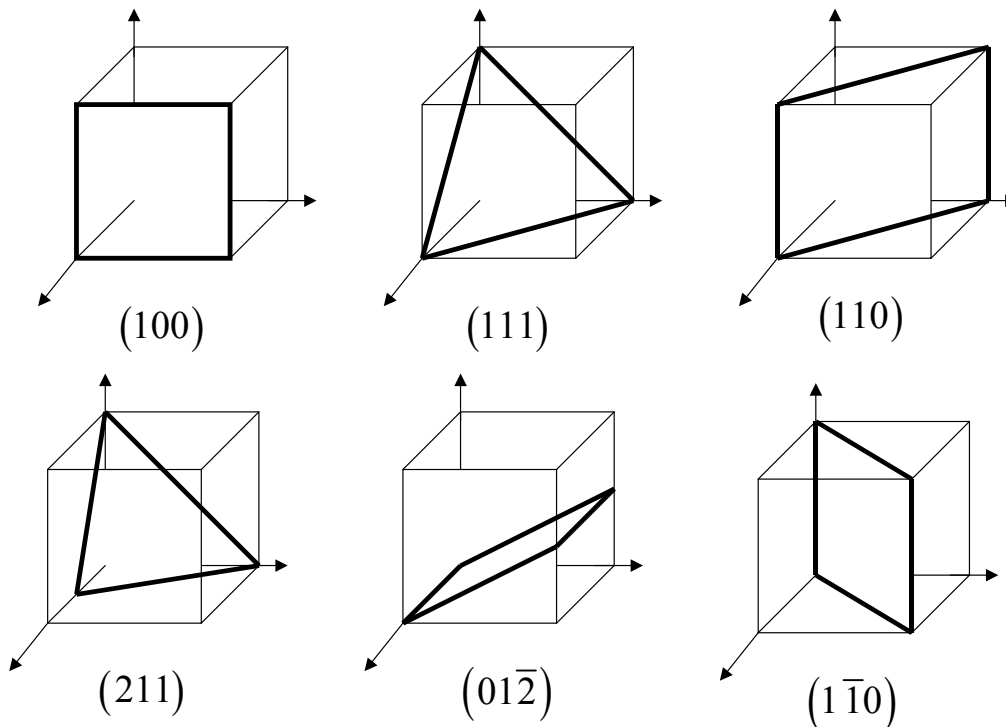
1. A síkok tengelymetszeteinek a meghatározása, ezek rendre  $a, b, c$
2. Képezzük ezen tengelymetszetek reciprokait:  $h' = \frac{1}{a}, k' = \frac{1}{b}, l' = \frac{1}{c}$  ezek a mennyiségek általában tört értékek
3. Megfelelően választott egész számmal (a nevezők legkisebb közös többszörösével)  $q$ -val szorozva az indexekre tovább nem egyszerűsíthető egész számok adódnak  $h = qh', k = qk', l = ql'$ , amit Miller indexeknek nevezünk, gömböjű zárójellel jelöljük  $(h, k, l)$ .

A Miller index nem egy síkra, hanem egymással párhuzamos síkseregre vonatkozik. A negatív jel megadása  $(h\bar{k}l)$ , a normális jellegből adódóan  $(hkl) = -1 * (h\bar{k}l)$

Kristálytanilag egyenértékű síksereg család jelölésére kapcsos zárójelet használunk:  $\{hkl\}$

$$\{100\} = (100) + (010) + (001) \dots$$

Néhány példa síkok Miller indexeire a köbös rendszerben:



Kristálytani irányok jelölése szintén a Miller indexeket használhatjuk:

1. Az adott irányt jelölő vektort, önmagával párhuzamosan úgy toljuk el, hogy végpontja a koordináta-rendszer origójába essen.
2. Az irányvektor komponenseit úgy állapítjuk meg, hogy a keletkezett számhármast a legkisebb egész számokból álljon
3. Az irány Miller indexe ezek alapján „szögletes” zárójellel jelölve  $[uvw]$

Az irányok meghatározásakor is használjuk a negatív számot, amelynek jelölése  $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$

Az irányok megadásai sem csak egy konkrét irányra, hanem egymással párhuzamos irányok összességére vonatkoznak. A kristálytanilag egyenértékű irány seregek megadására „nyílazott” zárójellel használva  $\langle uvw \rangle$ .

Például  $\langle 100 \rangle = [100] + [010] + [001] + [\bar{1}00] + [0\bar{1}0] + [00\bar{1}] \dots\dots$

A sík Miller indexe egyben a sík normálisa is, az irány Miller indexe egyben irányvektora is (de általában nem egységvektor). A Miller indexszekkel, mint vektorokkal kiszámítható két sík hajlási szöge és meghatározható metszésvonaluk, valamint a párhuzamos síkok távolsága, két irány -, sík és irány hajlásszöge.

Egymással szomszédos kristálytani síkok távolsága:

köbös rendszerben: 
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

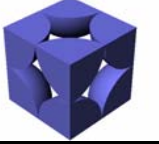


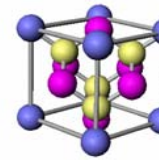
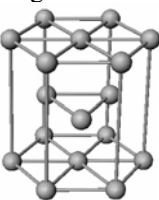
### A rácsrendszerek főbb jellemzői:

1. Koordinációs szám ( a rácsban lévő atom legközelebbi szomszédjainak száma)
2. A rácsparaméter és az atomátmérő kapcsolata
3. Atomok száma a rácsban
4. A térkitöltési tényező
5. Legnagyobb üres hely nagysága és helye a rácsban
6. Legsűrűbb illeszkedésű síkok és irányok (csúsztató rendszerek)

A fenti jellemzőket a leggyakoribb rácsrendszerekre a következő táblázatban mutatjuk be. A gyémántrácsot külön is tárgyaljuk.



# LEGGYAKORIBB KRISTÁLYSZERKEZETEK

Rácstípus	Fémek	Koordinációs szám	Atomátmérő	Atomok száma a rácspan	Térkitöltés	Legnagyobb üres hely	Legszorosabb illeszkedések
Primitív köbös 	Polonium	6	a	1	0,52	0,73 a a rács közepén	$\{1\ 0\ 0\}$ $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$
Térközepes köbös 	Li, Na, K, Ba, V, Nb, Cr, Ta, Mo, W, $\beta$ Ti, $\delta$ Fe, $\alpha$ Fe	8	$\frac{\sqrt{3}}{2} a$	2	0,68	0,252 a az $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ helyen	$\{1\ 1\ 0\}$ $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$
Lapközepes köbös 	Cu, Au, Ag, Al, Th, Pb, $\gamma$ Fe, Ni, Pd, Rn, Ir, Pt	12	$\frac{\sqrt{2}}{2} a$	4	0,74	0,293 a az $\frac{1}{2}\ 0\ 0$ ; és az $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ helyen	$\{1\ 1\ 1\}$ $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$
Gyémánt 	C, Si, Ge, $\alpha$ Sn	4	$a\ \frac{\sqrt{3}}{4}$	8	0,34	A gyémántrács felépítése: egy felületen középpontos rácspan egy $\frac{\sqrt{2}}{2}$ a élű tetraéder csúcspontjaiban még négy db atom helyezkedik el.	
Legsűrűbb hexagonális 	Be, Mg, Zn, Cd, $\alpha$ Ti	12	a $\frac{c}{a}=1,63$	6	0,74	0,235 a a tetraéderes helyeken	$(0\ 0\ 0\ 1)$ $[1\ 1\ \underline{2}\ 0]$

## C gyémánt

Felépítése : a cellája két szabályos lapcentrált cellából vezethető le, amelyeket a térátló  $\frac{1}{4}$ -ével egymásba toltak, így a szénatomok a szabályos lapcentrált cella csúcsain , lapközépen és a változó tényolcadok közepén helyezkednek el.

A gyémántrács legfontosabb jellemzői:

Rácsállandó:  $a = 3.56 \text{ \AA}$

Koordinációs szám:

4

Kötési mód:

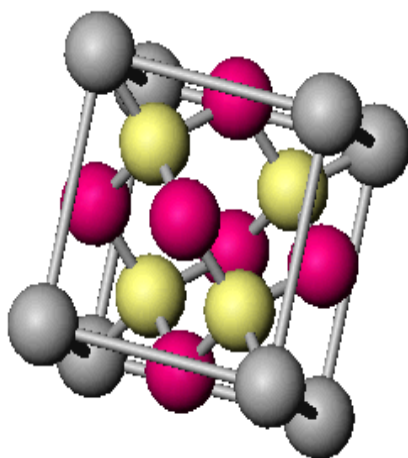
tetraéderes:

Atomkoordináták:

0	0	0								
0	0	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$					
1	0	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$		
0	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$		
0	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$		
1	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
1	0	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$					
1	1	1								

Atomszám:

$\frac{8}{8} + \frac{6}{2} + 4 = 8$



A gyémánt kristályrácsban tehát minden szénatomot tetraéderesen 4 szénatom vesz körül. A szomszédos szénatomok távolsága a kötésirányban  $1,54 \text{ \AA}$ . A gyémánt leggyakoribb és legtipikusabb növekedési alakja, kristályformája az oktaéderes lap. Ugyancsak az oktaéderes lap szerint következik be a gyémánt kitűnő hasadása is, aminek a gyémánt csiszolás technikájának van nagy jelentősége.

A gyémántot természetes állapotban bányásszák és mesterségesen is előállítják. Az ékszergyémánt egykristály, a szintetikus nem.



A gyémánt fő ipari felhasználási területe a forgácsolószerszámok, csiszoló, köszörűanyagok. Újabban eredményesen alkalmazzák felületi bevonatként is. Gyémánt típusú szerkezete van az elemek közül a Si-nek, a Ge-nek és az  $\alpha$ Sn-nek.

## Reális rácsok, rácshibák

Kristályhibának nevezzük a kristályrács bármiféle eltérését a tökéletesen periodikus ráctól vagy szerkezettől. A valódi kristályok valamiféleképp mindig tökéletlenek. Számos fontos tulajdonság legalább annyira befolyásolható a rácshibák által, mint az alakristály tulajdonságaival. Néhány félvezető vezetőképessége teljesen a nyomelemnyi mennyiségű kémiai szennyezésektől ered. A rácshibáktól származik sok kristály színe is. A hibák igen nagymértékben meggyorsítják az atomok diffúzióját. Általában az anyag mechanikai és képlékeny tulajdonságai is függenek a rácshibáktól.

### Pontszerű rácshibák

#### Üres rácshelyek

A kémiai szennyezések, a vakanciák (üres rácshelyek) és a nem szabályos rácshelyeken elhelyezkedő fölös atomok mind ponthibák. Az ötvözeteket igen sűrű ponthibás kristálynak tekinthetjük. Termikus egyensúlyban az egyébként tökéletes kristályban mindig létezik bizonyos számú vakancia, mivel a szerkezet rendezetlensége növeli az entrópiát. Szorosan illeszkedő szerkezetű fémekben az üres rácshelyek részaránya közvetlenül az olvadáspont alatti hőmérsékleten  $10^{-3} \dots 10^{-4}$ , az átmeneti fémek igen kemény karbidjaiban (pl. TiC-ban) azonban az egyik komponens vakanciáinak részaránya akár 50% is lehet.

Wagner-Schottky-féle rácshiba. Egy atom vagy ion hiánya, mely a kristály határán keletkezik, és diffúzió révén kerül a kristály belsejébe. Az üres rácshelyek és az intersticiós atomokra vonatkozóan termodinamikai megfontolásokkal bizonyítható, hogy koncentrációjuk a hőmérséklettel exponenciálisan nő:

$$n \cong N \exp(-E_p/2k_B T)$$

ahol  $N$  az atomok száma,  $n$  az üres helyek száma ( $N \gg n$ ),  $\exp(-E_p/2k_B T)$  a Boltzmann tényezővel arányos, ahol  $E_p$  az atomnak a kristály belsejében lévő rácshelyről a felületi rácshelyre való távozásához szükséges energia nagysága.

A hőmérséklet csökkenésével csökken a vakanciasűrűség. Ha a kristályt a növesztés után hirtelen lehűtjük, akkor a tényleges vakanciasűrűség nagyobb lesz az egyensúlyi értéknél. Így az üres rácshelyek „befagynak”.

Frenkel féle rácshiba. Egy atom a rácsban termikus mozgása során olyan nagy energiára is szert tehet, hogy helyét elhagyja, egyidejűleg egy üres rácshely és egy intersticiós (saját) atom keletkezik.

$$n \cong (NN')^{1/2} \exp(-E_i/2k_B T)$$

ahol N a rácshelyek száma, ahol N' az intersticiós helyek száma, n a Frenkel hibák száma ( $N \gg n$  és  $N' \gg n$ ),  $E_i$  az ahhoz szükséges energia, hogy az atom a rácshelyről az intersticiós helyre kerüljön.

Fémekben e kettős hiba keletkezéséhez olyan nagy energiára van szükség, hogy létrejöttek kis valószínűségű. Jelentős számú üres rácshely és intersticiós saját atom jöhet létre nagyenergiájú radioaktív részecskék (pl. neutronok) becsapódásakor.

(tiszta alkáli- halogenidekben a Schottky-hibák, ezüst halogenidekben viszont általában a Frenkel – hibák fordulnak elő.

### **Idegen atomok a rácsban: intersticiós és szubsztitúciós ötvözetek**

### **Diszlokációk**

A kristályos szilárd anyagok képlékeny mechanikai tulajdonságait a diszlokációk elmélete alapján adhatjuk meg. Míg a rugalmas tulajdonságok reverzibilis folyamatokkal függnek össze, addig a képlékeny tulajdonságok irreverzibilis deformációval kapcsolatosak. Valójában az egykristályok nagyon könnyen képlékeny alakváltozásra készíthetők. A tiszta alumíniumkristályok  $10^{-5}$  körüli deformációikig rugalmasak (követik a Hook törvényt), felette maradó alakváltozást szenvednek. A tökéletes kristályok rugalmassági határára az elméleti becslések alapján a mérhető értékek  $10^2 \dots 10^4$  szerese adódott. Ez a nagy különbség a valódi kristályokban található speciális rácshibáknak, a diszlokációknak köszönhető. A diszlokációok fogalmát Prandtl és Dehlinger vezette be. Az a gondolat, hogy a csúszás diszlokációk mozgásával terjed, valamivel később, 1934-ben egymástól függetlenül Taylor, Orowan és Polányi ismertette. Többfajta diszlokáció ismeretes. A továbbiakban az éldiszlokációval és a csavardiszlokációval foglalkozunk.

Ha a kristályt térfogatának egy részét deformáljuk, az elcsúszott és a csúszásmentes tartományok közti határt nevezzük diszlokációnak. Az éldiszlokáció esetén az elmozdulás iránya merőleges a diszlokáció irányára, csavardiszlokációnál párhuzamos.

A diszlokáció mozgásához szükséges feszültség meglehetősen kicsi, ha a kristálybeli kötési erők nem túlságosan irányfüggők. A diszlokációk igen képlékennyé tehetik a kristályokat, áthaladásuk a kristályon a kristály egy részének csúszási elmozdulásával egyenértékű. A kristálybeli éldiszlokáció elmozdulása a szőnyegen haladó ránc vagy redő mozgására emlékeztet: a ránc maga könnyebben mozog, mint maga a szőnyeg.

Amikor a csúszási sík egyik oldalán lévő atomok elmozdulnak a másik oldalon lévő atomokhoz képest, akkor a csúszási síkban fekvő atomok egyes szomszédai vonzzák, más szomszédai pedig taszítják.

Csavardiszlokációt kapunk, ha a kristályt képzeletben bevágjuk majd a vágási széleket egymástól 1 atomnyi távolsággal-párhuzamosan elcsúsztatjuk, a csavardiszlokációk a szomszédos atomi síkokat spirálfelületté egyesítik, innen származik nevük.

Burgers feltételezte, hogy a szomszédos kristallitok vagy szemcsék kisszögű szemcsehatárai diszlokációsorokból állnak. A kísérletek igazolták e modell használhatóságát. Elektronmikroszkóppal a szemcsehatár menti diszlokációeloszlás jól megfigyelhető. A szemcsehatárok és a diszlokációk jóval kisebb ellenállást fejtenek ki az atomok diffúziójával szemben, mint a tökéletes kristályok.

A diszlokációk és a ponthibák a főlös atomfelsík mászását (kúszását) eredményezi, azaz a csúszási irányra merőlegesen mozog.

A diszlokációsűrűség-mérések jellegzetes eredményei szerint a képlékeny deformáció a  $10^8$  diszlokáció/cm<sup>2</sup> értékről  $10^{11}$ -re, azaz 1000 szeresére növeli a diszlokációsűrűséget. (Eszerint egy 100 atomnyi élhosszúságú négyzetten körülbelül egy diszlokáció halad át). A diszlokációsűrűség növekedés mechanizmusát a Frank-Read források működésével magyarázhatjuk.

A diszlokációk hatással vannak a kristályosodásra is. Kis túltelítettségű folyadékból kristályosítva a kristályosodási sebesség többszöröse az ideális kristályra kiszámítottnál.

### **Felületszerű hibák**

- szemcsehatárok
- szubszemcsehatárok
- fázishatárok (koherens és inkoherens)
- rétegeződési hibák
- ikresedés, ikersíkok