

A folyamatműszerezés érzékelői

Energiaátalakulások szilárd testekben 2.

Dr. Fock Károly

Az előző részben a szilárd testekben végbemenő energiaátalakulásokat termodinamikai alapon tárgyaltuk, és a lineáris állapotegyenlet-rendszer segítségével definiáltuk a kölcsönhatásokat leíró anyagjellemzőket. A folytatásban sor kerül az állapotegyenlet-rendszerből levonható legfontosabb következtetések ismertetésére, majd rátérünk azoknak a kristálytani alapfogalmaknak tárgyalására, amelyek nagy szerepet játszanak az anizotróp tulajdonságok jellemzésében.

Az állapotegyenlet-rendszer értelmezései

Ha a $T_{\lambda\mu}$ mechanikai feszültséget kell állandó értéken tartani, akkor mechanikailag szabad állapotról beszélünk. Azt az állapotot, amelyik ezzel szemben az S_{pq} deformációt tartja állandó értéken, mechanikailag beszorítottnak, befogottnak nevezzük. Hasonló elnevezést használunk a villamos állapot jellemzésére is. Azt az állapotot, amelyben az E_i villamos térerősség állandó, villamosan szabadnak, azt pedig, amelyben a D_j eltolásvektor állandó, villamosan zártnak nevezik. Végül konstans Θ hőmérsékleten izoterm, állandó σ entrópiánál izentrop (adiabatikus) állapotváltozásról beszélünk.

Az állapotegyenlet-rendszer determinánsa¹ szimmetrikus, a főátló két oldalán levő – azonos színnel jelölt – aldeterminánsok egymás transzponáltjai. Az aldeterminánsok jobb felső sarkában a független elemek számát tüntették fel. A főhatások aldeterminánsai fizikai okok miatt szimmetrikusak és elemeik száma fix. A kereszt-hatások aldeterminánsainak feltüntetett száma az elvileg lehetséges maximális érték. Konkrét anyagválasztás esetén az anyagi tulajdonság és a kristálytani szimmetriák döntik el struktúráját és nullától különböző, független elemeinek a számát.

Mindezek figyelembevételével a kiválasztott négyfajta energiakomponensnek az érzékelő anyagával kapcsolatos kölcsönhatását maximálisan 91 db független anyagjellemzővel lehet leírni.

Ne felejtjük el, hogy a fentiekben definiált anyagjellemzőket azon Gibbs-féle potenciálfüggvény másodrendű parciális deriváltjaként definiáltuk, amely potenciálfüggvényt azért kellett választanunk, mert a független változók 16-féle kiválasztási lehetősége közül mi a Θ, E, T és H mennyiségeket jelöltük ki.

Egy új, független változó kvartettel a fenti gondolatmenet alapján – a választáshoz szükséges új potenciálfüggvényből – az anyagjellemzők egy másik 13x13 méretű, mátrixba rendezhető csoportját kapjuk, ami a másképpen definiált, max. 91 db új anyagjellemzővel ugyanúgy leírja az anyagban végbemenő energiaátalakulásokat, mint az előbbieken részletezett csoport.

Tekintettel arra, hogy a szakirodalom a leírás módjában nem egységes, érthető, hogy a különböző jelátalakítási folyamatok leírása egymástól egészen

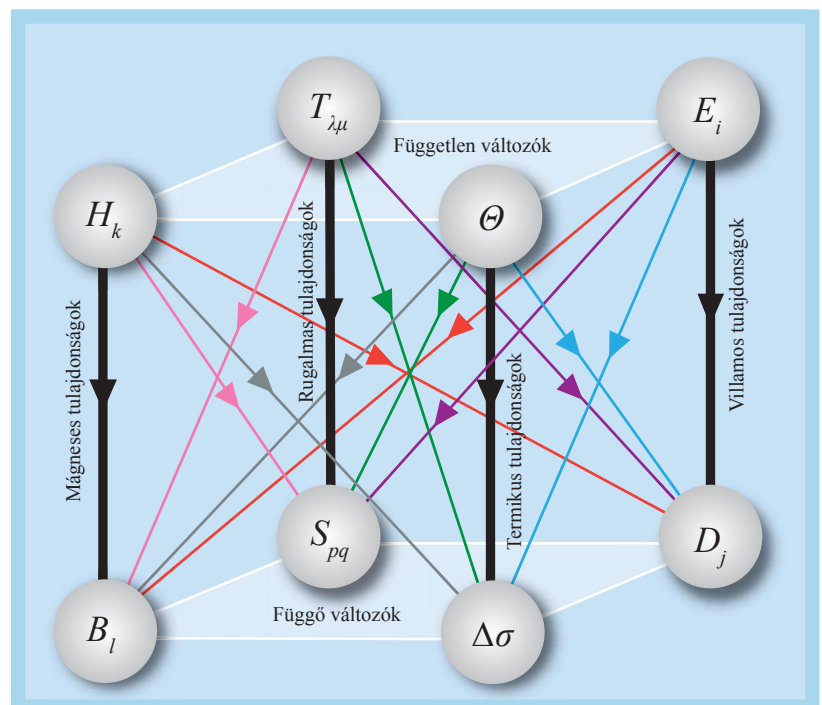
eltérő lehet. Az anyagjellemzők esetenként nehezen összehasonlíthatók még akkor is, ha feltételezzük, hogy azok meghatározása elvileg helyes, és a mérés pontos volt. Az átszámításokra a lineáris algebra megfelelő módszerei rendelkezésre állnak, részletezésüktől terjedelmi okok miatt eltekintünk.

Az elmondottak alapján nyilvánvaló, hogy a bevezetőben miért szorítkoztunk arra, hogy az energiafajtákra értelmezett Miller-indexek nyújtotta lehetőséget szűkítsük. A 4 fajta energiakomponens figyelembevétele is – mint láttuk – elég nehezen áttekinthető rendszert eredményezett.

A könnyebb érthetőség és a szemléltetés érdekében az energiafajták közötti kölcsönhatást grafikusán is szemléltetjük (1. ábra). Ehhez a háromdimenziós térben egy-egy vízszintes síkon helyezük el a független és függő változókat. Ezeket a változókat feltüntetésével gömbök jelölik. A független változók csoportját az eddigi gondolatmenetnek megfelelően jelöltük ki (Θ, E, H, T).

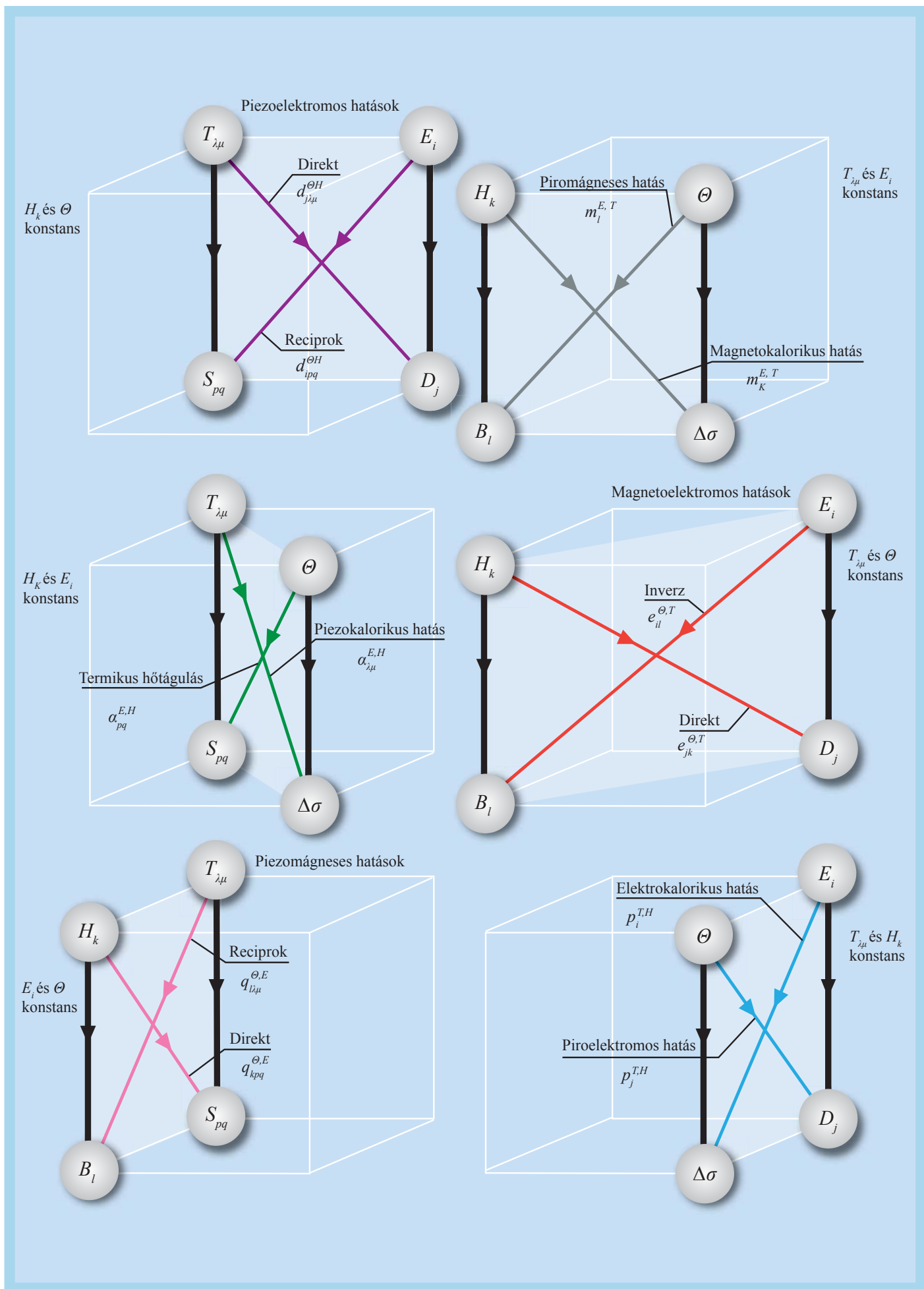
Kiindulásként feltételeztük, hogy az anyag belsejében minden energiakomponens egymással kapcsolatban van, amit a független és függő változókat összekötő hatásvonalal és a független változóból kiinduló nyílal jelölünk.

1. ábra Fő- és kereszt-hatások négyféle energiaátalakulás során



¹ Dr. Fock K.: Folyamatműszerezés érzékelői, Energiaátalakulások szilárd testekben 1., Magyar Elektronika, 2011/4, 40-44. old.

2. ábra Energiafajták kölcsönhatásai az anyagjellemzők definíciójához



Az áttekinthetőség érdekében a kereszthatások elnevezését ezen az ábrán nem tüntettük fel. A kereszthatások két-két energiaváltozást kapcsolnak össze, amelyeket a 2. ábrán szemléltetünk. Látható, hogy az 1. ábrából úgy származtathatók a 2. ábra variációi, hogy abból egy-egy függőleges síkkal kiválasztjuk a változók által kifeszített hasáb egy-egy oldallapját, vagy egy-egy lapátló menti metszősíkját. A variációk, vagyis a hatásvonalak száma megegyezik a lineáris állapotegyenlet-rendszer aldeterminánsainak a számával. A síkon kívül eső változók hatásától ilyenkor eltekintünk (referenciafeltételek).

Anyagok anizotrop tulajdonságai

Az anyagjellemzők definiálásának szisztematikus módszerre lehetővé teszi a szilárd testekben végbemenő változások fenomenológikus leírását. A leírásmód eleve anizotrop anyagot tételez fel, akár villamos vagy mágneses, akár mechanikai viselkedésről legyen is szó. Ez az általános eset, az izotrópia az anizotrópia egy speciális esetének is tekinthető. Az anizotrópia feltételezése azért fontos, mert csak speciális gyártástechnológiával készíthetők olyan anyagok, amelyek valamilyen energiaátalakulási folyamatban izotropnak tekinthetők. Ebbe a körbe tartoznak pl. a különböző polikristályos anyagszerkezetű fémek mágneses vagy rugalmas tulajdonságai, vagy speciális gyártástechnológiával előállított, kerámia alapanyagú szigetelők elektrosztatikus tulajdonságai.

Az érzékelők anyagának többségét azonban anizotropnak kell tekintenünk (pl. egy kovácsolt acélrugó, egy irányított kristályszerkezetű, lágymágneses lemez, egy erős villamos térben lehűtött, speciális kerámia), és ehhez még hozzá kell vennünk az érzékelők meghatározó számú típusát jelentő egykristályokat, amelyek legfontosabbika közé tartozik pl. a kvarckristály α -módosulata vagy a Si-egykristály.

A kristályos felépítés struktúrája erősen befolyásolja az anyagi tulajdonságokat. Ismerjük azokat a kristályszerkezeteket, amelyekben meghatározott fizikai folyamatok lejátszódhatnak, illetve azokat, amelyekben azok elvileg sem lehetségesek. Ezekből a vizsgálatokból fog kiderülni, hogy az állapotegyenlet-rendszerből képzett mellékátlóiban feltüntetett aldeterminánsok melyik eleme létezik, és melyik eleme zérus (jelezvén ezzel az adott hatás létrejöttének lehetetlenségét).

Tekintettel az egykristályok anizotróp tulajdonságainak nagy jelentőségére, célszerű az érzékelők részletesebb tárgyalása előtt feleleveníteni a kristálytani alapismereteket.

Kristálytani alapfogalmak^{2,3}

A **kristályok** szilárd testek, amelyek alkotórészei – atomok, ionok, molekulák – egy rács pontjaiban helyezkednek el (lásd alább). Sok tulajdonságuk anizotrop, azaz különböző irányokban különböző értékekkel rendelkeznek (pl. hőtágulási együttható, keménység, hasíthatóság, rugalmasság, elektromos vezetés, fénytörés stb.). Ezek az anizotrop tulajdonságok a kristályok alkotórészeinek rendezettségén, szabályos elrendezésén alapsznak. A gázok és folyadékok majdnem mindig izotrópok.

A kristályrácsok a kristályok geometriai felépítését írják le. Bennük a kristály minden alkotórészének helyét egy idealizált pont adja meg.

A **pontrácsok** olyan rendszerek, amelyek szimmetrikusan és periodikusan elhelyezkedő rácspontokból állnak. Megkülönböztetünk lineáris rácsot, síkrácsot és térrácsot. A rácsvektor (jele: \vec{R})

a rács egy tetszőleges pontjából egy másik rácspontba mutat.

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

ahol:

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ a rács lineárisan független – nem egy síkban fekvő – translációs vektorai (bázisvektorai)

n_1, n_2, n_3 egész számok.

A **rácsállandók** a szomszédos rácspontok közötti legkisebb távolságok. Ha $n_1=n_2=n_3=1$, akkor a bázisvektorok a térrács elemi celláját feszítik ki. Az elemi cella translációja útján a különböző rácspontok fedésbe hozhatók, és a teret tökéletesen kitöltik. A térrács felépítését a rácsállandók és a bázisvektorok közötti α, β, γ szögek határozzák meg.

NIKOLAUS STENO (1638-1686) 1669-ben megfogalmazta a **szögállandóság törvényét**: Azonos kémiai vegyületekből felépülő kristályokban az azonos fajtájú felületek közötti hajlásszög azonos. A törvény következménye: annak ellenére, hogy a külső megjelenési forma eltérő, a vizsgált kristályok szerkezetileg azonosak lehetnek.

Kristályrácsokkal kapcsolatos fogalmak

Szimmetriatengely: A szimmetriatengely körüli forgatással a rács vele azonos rácsba megy át. A forgatási szimmetriát egyrészt a forgástengelyek (girek) száma jellemzi, másrészt az, hogy az egyes forgástengelyek körüli teljes körülfordulás hányad része viszi a kristályt önmagával egyenrangú helyzetbe. Csak 1-, 2-, 3-, 4- és 6-forgású tengelyek léteznek a 360°, 180°, 120°, 90° és 60° nagyságú szögelfordulásnak megfelelően. Példa: az oktaédernek 1-, 2-, 3- és 4-forgású szimmetriatengelyei vannak.

A **szimmetriasík** a rácsot két olyan részre osztja, amelyek egymás tükörképeiként viselkednek.

Az összes lehetséges szimmetriasík, szimmetriatengely és szimmetriacentrum kombinációjával **32 kristályosztályt** lehet megkülönböztetni.

A kristályokat **7 kristályrendszerbe** lehet sorolni (1. táblázat):

1. táblázat Kristályrendszerek tulajdonságai

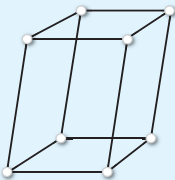
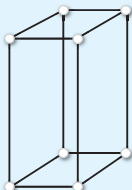
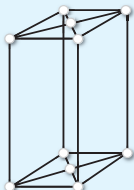
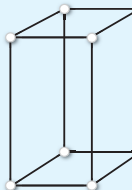
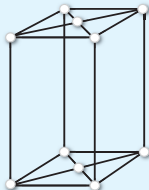
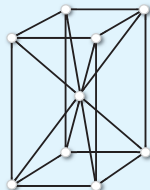
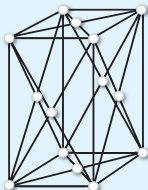
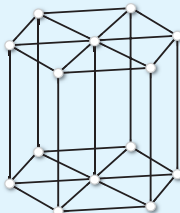
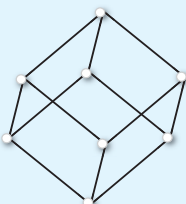
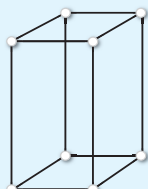
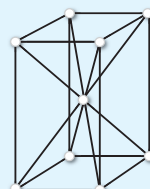
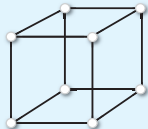
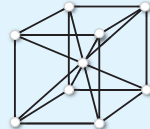
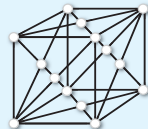
triklin:	az a_1, a_2 és a_3 bázisvektorok és az α, β és γ hajlásszögek nem egyenlők, azaz minden kristálytengely különböző hosszúságú, és egymással ferdeszöget zárnak be, tehát $a_1 \neq a_2$ és $\alpha \neq \beta \neq 90^\circ$.		
monoklin:	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	és	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
rombos:	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	és	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonális:	$a_1 = a_2 \neq a_3$	és	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
köbös:	$a_1 = a_2 = a_3$	és	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonális:	$a_1 = a_2 \neq a_3$	és	$\alpha = \beta = 90^\circ$ és $\gamma = 120^\circ$
trigonális:	$a_1 = a_2 = a_3$	és	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

A **Bravais-rácsok** – amelyeket **AUGUSTE BRAVAIS** (1811-1863) állított össze 1850-ben – a kristályrendszerekből építhetők fel úgy, hogy azoknak nemcsak a csúcspontjai, hanem további rácspontjai is tartalmaznak atomokat. A rácspontok helyzetének 4 lehetséges változata van: térben centrált, lapon centrált – és nem köbös rácsok esetén – bázislapon vagy más felületen centrált. 14-féle **Bravais-rács** van.

² J. Tichy – G. Gautschi: Piezoelektrische Messtechnik, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, New-York, 1980.

³ F. Reinhardt – H. Soeder: SH atlasz Matematika, Springer-Verlag, Budapest- Berlin-Heidelberg-New-York- London-Paris-Tokio-Hong Kong – Barcelona, 1993.

3. ábra Kristályrendszerek és Bravais-rácsok a háromdimenziós térben

Kristályrendszer	Rácsszimbólum			
	P Elemi	C Bázisalapon centrált	I Térben centrált	F Lapon centrált
<p><i>triklin</i> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$</p>				
<p><i>monoklin</i> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$</p>				
<p><i>rombos</i> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>				
<p><i>hexagonális</i> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$</p>				
<p><i>trigonális</i> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $\alpha \neq 90^\circ$</p>				
<p><i>tetragonális</i> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>				
<p><i>köbös</i> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>				

A 3. ábra foglalja össze a kristályrendszereket és a *Bravais*-rácsokat. Ha a 32 kristályosztályt a lehetséges transzformációkkal kombináljuk, akkor 230-féle tércsoportot különböztethetünk meg.

A kristályok rácspontjait atomok, ionok vagy molekulák foglalják el. A **koordinációs szám** az azonos értékű, közvetlen szomszédok számát adja meg. A koordinációs szám gyakori értékei: 4, 6, 8 és 12.

Fontos fogalmak

Izomorfia: az azonos összetételű és szerkezeti típusú ionkristályokat (lásd alább) – amelyeknek ionsugara (lásd alább) csak kevésbé különbözik egymástól – izomorfoknak nevezzük (izomorf jelentése: azonos alakú). Szilárd oldatok, amelyekben az anionok és a kationok rögzített rácspontokban foglalnak helyet. Példák: NaCl+AgCl, MgSO₄+FeSO₄.

Izotópia: az azonos összetételű és szerkezeti típusú, de eltérő ionsugarú kristályokat izotípeknek nevezzük (izotíp: azonos típusú). Izotíp kristályok például az NaCl, PbS, TiCl és MgO.

Allotropia: az azonos elem különböző módosulatokban való előfordulása. Bizonyos hőmérsékleten túl az egyik módosulat a másikba alakul át, egyidejűleg az anyag több tulajdonsága (színe, sűrűsége, kristálytípusa stb.) is megváltozik. Pl. a szén allotrop módosulatai a gyémánt és a grafit.

Polimorfia: az azonos vegyület különböző módosulatokban való előfordulása. Példa: a ZnS polimorf módosulatai a cinóber (vörös) és a metacinnabarit (fekete).

Kristályképződés

A kristályok alkotórészei között elektrosztatikus erők működnek, magnetosztatikus erők nem lépnek fel. A következő kristálytípusokat különböztetjük meg (megjegyezzük, hogy számos átmeneti típus is létezik):

- **Ionrácsos kristályok.** Az alkotórészek felváltva pozitív és negatív töltésűek; ionos kötés tartja őket össze. Minél meszebb állnak egymástól az ionok a periódusos rendszerben, annál stabilabb a kötés. Az ionkristályok alig alakíthatók, mert a rácssíkok eltolásakor azonos töltésű ionok közelednek egymáshoz. Az ionok elrendezésének térkitöltéséből megállapítható az ionok sugara. Példák: NaCl, CsCl, ZnS.
- **Atomrácsos kristályok.** A kristály alkotórészeit kovalens kötés kapcsolja össze, azaz a szomszédos atomoknak egy vagy két közös elektronjuk van. Azonos, vagy a periódusos rendszerben egymáshoz közeli atomok képeznek atomrácsos kristályt. Az ilyen felépítésű anyagok nagyon kemények. Példák: C (gyémánt), Si, Ge, SiC.
- **Molekularácsos kristályok.** A kristályok alkotórészeit gyenge *Van der Waals*-kötés kapcsolja össze, amelyet néha hidrogénhidkötés is kiegészít. A molekularácsos kristályok keménysége és olvadáspontja alacsony. Példák: S₂, szerves molekulák (pl. DNS kettős spirál).
- **Fémrácsos kristályok.** Az atomok nagyon szoros elrendezésűek. A vegyértékelektronok egyformán tartoznak minden atomhoz, és a rácsban szabadon mozgó elektrongázt alkotnak. A koordinációs szám nagy, elérheti a tizenkettőt is. A rácssíkok könnyen elmozdulnak egymáson, ezért könnyen alakíthatók. Példák: fémek és átmeneti fémek.

Idegen atomok beépülése a rácsba megnehezíti a rácssíkok elcsúszását, az ilyen fémötvözetek nagyon kemények.

A **kristálynövekedés** megkezdett rácssíkokon, az energetikailag legkedvezőbb helyen indul meg. Az új rácssíkok képződése a göcök körül kezdődik el. A kristályosítás olvadékból, gőzből vagy oldatból történhet. A kristályosítást technikailag különbözőképpen hajtják végre: pl. hideg oltókristály olvadékba

helyezésével és lassú kihúzásával, vagy polikristályos anyagokból zónaolvasztásos módszerrel.

Miller-féle indexek

A kristálylapok kölcsönös helyzetének leírására esetenként alkalmas koordináta-rendszert használunk, és a lapok helyzetét ehhez viszonyítva jellemezzük. Legyenek a koordináta-rendszer egységvektorai $p_1 = me_1, p_2 = ne_2, p_3 = pe_3$ akkor a lap síkjának egyenlete:

$$\frac{x}{m} + \frac{y}{n} + \frac{z}{p} = 1$$

Az m, n, p számhármast tehát a lap helyzetét egyértelműen megszabja. Mivel az állandó lapszögek törvénye szerint a lapoknak az origótól való távolsága nincs befolyással a megfelelő lapok által bezárt szögre, az m, n, p számok helyett elegendő csak a viszonyukat ($m:n:p$) figyelembe venni.

A **racionalitás törvénye** szerint e számok viszonya mindig racionális; ez a geometriai kristálytan másik fontos tapasztalati törvénye. A lapok helyzetének jelölésére az m, n, p felhasználásával kiszámíthatók a

$$h = \frac{[m, n, p]_x}{m}, k = \frac{[m, n, p]_x}{n}, l = \frac{[m, n, p]_x}{p}$$

számok.

Az így kapott h, k, l számokat **Miller-féle indexeknek** nevezzük, amelyek a racionalitás törvényéből következően egész számok. Szokásos jelöléssel a szóban forgó lap indexeit kerek zárójelbe tesszük: (h, k, l) .

Pl.: a kocka (hexaéder) lapjainak jellemzésére úgy választjuk meg a koordináta-rendszert, hogy az origó a kocka középpontjába essék, és a koordináta-tengelyek merőlegesek legyenek a lapokra. Ekkor az x -tengely pozitív szárára merőleges lap jellemzésére szolgáló viszonzyszámok: $m:n:p = 1 : \infty : \infty$, ami alapján a lap indexei $(1, 0, 0)$. Ha az index negatív szám, akkor ezt a szám fölé húzott vonással juttatjuk kifejezésre. Például az x -tengely negatív szárát merőlegesen metsző lap indexe $(\bar{1}, 0, 0)$.

Ha az indexekkel egész kristályformát akarunk jelölni, akkor kapcsolos zárójeleket használunk: $\{h, k, l\}$. Ez az összes lapok indexeit jelenti, melyek a h, k, l számokkal kifejezhetők. Például oktaéder esetében $\{1, 1, 1\}$ az oktaéder összes lapjára vonatkozik, ezek indexei rendre:

$$\begin{matrix} (1,1,1); & (\bar{1},1,1); & (1,\bar{1},1); & (1,1,\bar{1}); \\ (\bar{1},\bar{1},1); & (\bar{1},1,\bar{1}); & (1,\bar{1},\bar{1}); & (\bar{1},\bar{1},\bar{1}). \end{matrix}$$

Az ilyen felületeket egyenértékű felületeknek nevezzük. A kis indexű felületek gyakoribbak, mint a nagyok. Nyilvánvaló, hogy az indexértékek a koordináta-rendszer megválasztásától függenek. A kristálytanban minden kristályformához meghatározott koordináta-rendszer tartozik, amelyre vonatkoztatva az indexek már egyértelműen megszabják a lap helyzetét.

(Folytatjuk!)