

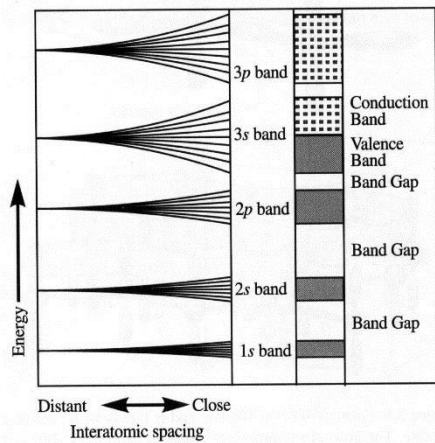
Chemie a fyzika pevných látek – přednáška 12

# **ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI PEVNÝCH LÁTEK**

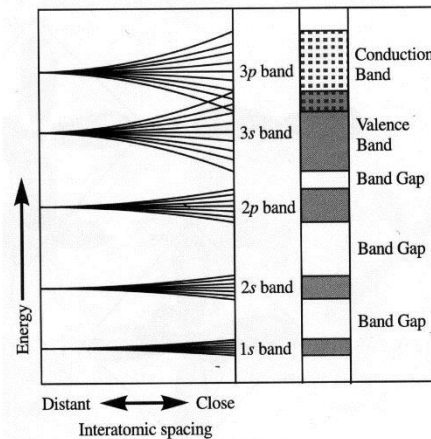
elektrická vodivost – gradient vnějšího elektrického pole vyvolá přenos náboje volnými nositeli (elektrony, díry, ionty)

měrná vodivost  $\sigma = e\mu_n n + e\mu_p p$  [ $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ]

Kovy (vodiče)  $\sigma = 10^6 - 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

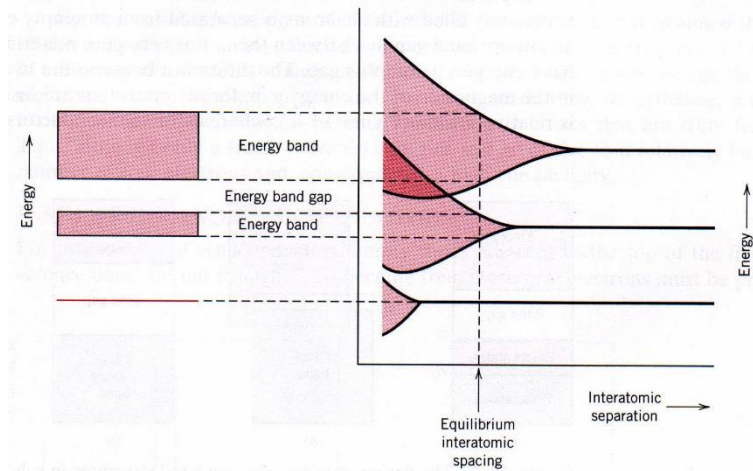


Na:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$



Mg:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

pásová struktura krystalu



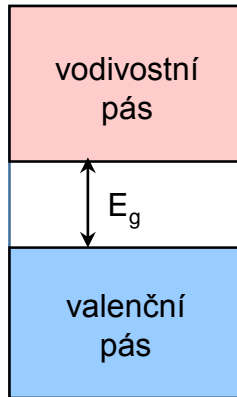
valenční elektrony se mohou v krystalu volně pohybovat, již slabé vnější elektrické pole usměrní přenos náboje

## Polovodiče

$$\sigma = 10^{-6} - 10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

valenční pás zcela zaplněný, od vodivostního pásu oddělen úzkým pásem zakázaných energií ( $E_g < 3 \text{ eV}$ )

tepelná excitace → přechod elektronů do vodivostního pásu  
nositelé náboje – elektrony a díry, u příměsových polovodičů určitý typ vodivosti převažuje

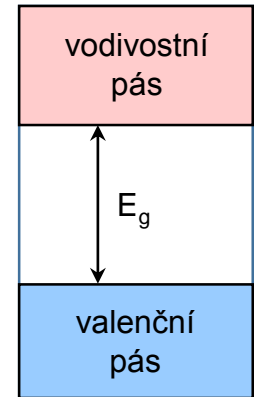


## Izolanty (nevodiče)

$$\sigma = 10^{-9} - 10^{-13} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

valenční pás zcela zaplněný, od vodivostního pásu oddělen širokým pásem zakázaných energií ( $E_g > 3 \text{ eV}$ )

k překonání zakázaného pásu nutné vysoké (průrazné) napětí → porušení struktury



## Supravodiče $\sigma = 10^{23} - 10^{25} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

některé prvky a sloučeniny, náhlý pokles elektrického odporu za velmi nízkých teplot ( $T < T_c$ ), odlišný mechanismus vedení proudu (Cooperovy páry elektronů)

## Iontové vodiče

některé iontové krystaly, pevné elektrolyty; výrazná vodivost při běžných teplotách → superiontové vodiče ( $\sigma = 10^1 - 10^2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ )

# Elektrické vlastnosti kovů

kovová vazba – sdílení valenčních elektronů více atomy, nemá směrový charakter

valenční elektrony se mohou volně pohybovat krystalem (elektronový plyn)

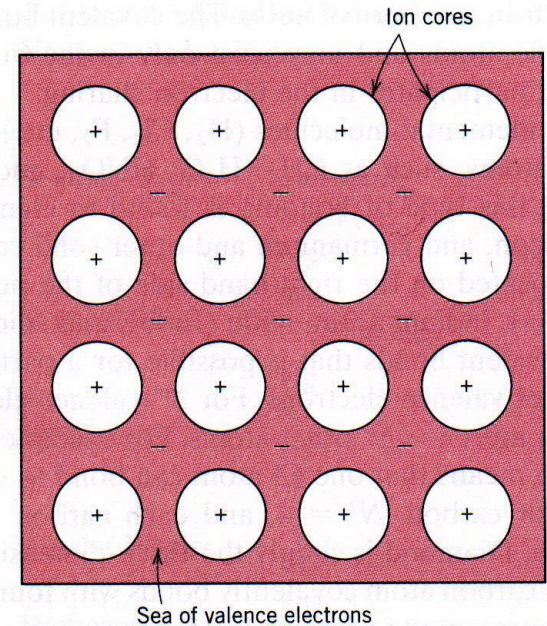
překážky volného pohybu:

- oscilující atomy v mřížce
- mřížkové poruchy (vakance, příměsi, nečistoty, dislokace, hranice zrn)
- vzájemné kolize elektronů

rovnovážná koncentrace poruch a intenzita vibrací se zvyšují s rostoucí teplotou

→ **elektrická vodivost kovů roste s klesající teplotou**

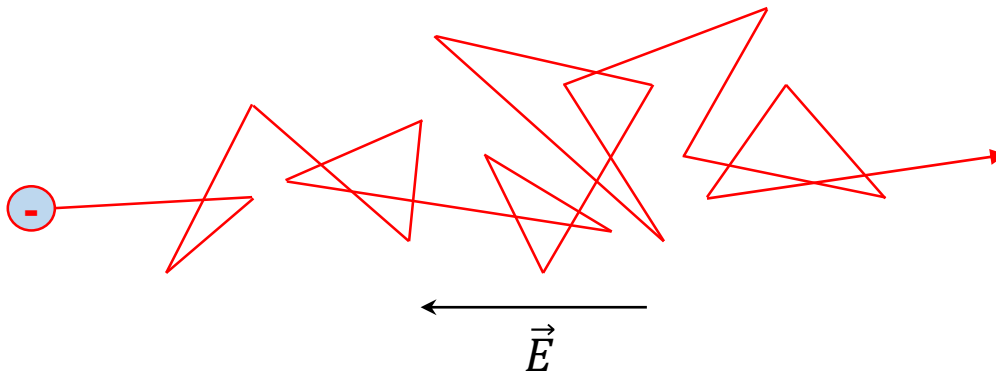
vysvětlení vlastností kovů je založeno na kvantových principech (Sommerfeldův model volných elektronů v kovech)



## Ohmův zákon

absence vnějšího elektrického pole – pohyb elektronů všemi směry, celková rychlost nulová

urychlení volných elektronů v kovu působením vnějšího elektrického pole (pohyb ve směru pole); náhodné srážky s jinými elektrony a ionizovanými atomy → náhodné změny směru; unášení elektronu ve směru potenciálového spádu



pohyb elektronů zahrnuje pouze srážky s oscilujícími atomy v mřížce, nečistotami a defekty, lze aplikovat zákonitosti klasické mechaniky (Drudeho model)

síla působící na elektron ve vnějším elektrickém poli  $F = -eE = -m_e a$

zrychlení elektronu za čas mezi dvěma srážkami (rychlost  $\Delta v$  je maximální v čase  $\tau$ )

$$a = \frac{\Delta v}{\tau}, \quad \Delta v = \frac{e E \tau}{m_e}$$

střední rychlost mezi dvěma srážkami  $v_D = \frac{\Delta v}{2} = \frac{e E \tau}{2m_e} = \frac{e U}{2m_e l} \tau$

(potenciálový rozdíl  $U$  na koncích vodiče o délce  $l$ :  $U = E l$ )

proud protékající vodičem o průřezu  $A$  při koncentraci elektronů  $n$

$$I = n A e v_D = \frac{n A e^2 E \tau}{2m_e} = \frac{n e^2 \tau A}{2m_e l} U = \frac{1}{R} U$$

Ohmův zákon z teorie elektronového plynu

$$\frac{1}{R} = \frac{n e^2 \tau A}{2m_e l} , \quad I = \frac{1}{R} U$$

měrná elektrická vodivost (konduktivita)

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{2m_e} \quad [\Omega^{-1} m^{-1}]$$

pohyblivost volných nositelů náboje (elektronů)

$$\mu_n = \frac{e \tau}{2m_e} \quad [m^2 V^{-1} s^{-1}]$$

měrný odpor (rezistivita)

$$\rho = \frac{1}{n e \mu_n} \quad [\Omega m]$$

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = n e \mu_n$$

# Fermiho-Diracova kvantová statistika

soubor  $N$  nerozlišitelných částic s poločíselným spinem (elektronů) obsazujících jednotlivé energetické hladiny  $E_j; j = 1, \dots, s$

každý energetický stav může být obsazen pouze jednou částicí

degenerace energetických hladin  $\rightarrow$  svazky energeticky blízkých podhladin (energeticky mírně odlišné stavy)  $g_j; j = 1, \dots, s$

( $g_j$  = degenerace  $j$ -té hladiny, více možných energetických stavů ve srovnání s atomy)

energetická hladina  $E_s$  je degenerována na  $g_s$  podhladin a obsazena  $n_s$  elektrony

každá podhladina je buď obsazena jedním elektronem nebo je prázdná (Pauliho princip)

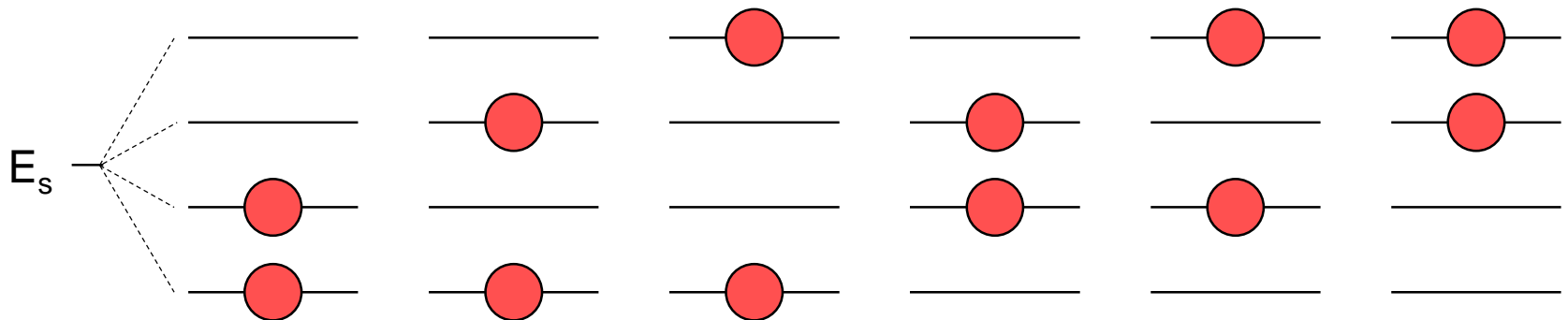
$\rightarrow$  obsazeno  $n_s$  podhladin, neobsazeno  $(g_s - n_s)$  podhladin,  $g_s \geq n_s$

počet mikrostavů na energetické hladině  $E_s$  (tj. počet možných rozdělení  $n_s$  elektronů na hladině  $E_s$ )

$$W_s = \frac{g_s!}{n_s! (g_s - n_s)!}$$

Příklad: počet mikrostavů na hladině  $E_s$  degenerované na 4 podhladiny, která je obsazena různým počtem elektronů

stupeň degenerace hladiny ( $g_s$ )	počet elektronů na hladině ( $n_s$ )	počet mikrostavů na hladině ( $W_s$ )
4	0	1
4	1	4
4	2	6
4	3	4
4	4	1



šest mikrostavů na hladině  $E_s$  degenerované na čtyři podhladiny a obsazené dvěma elektrony ( $g_s = 4, n_s = 2, W_s = 6$ )



počet mikrostavů, jimiž lze uskutečnit určité rozdělení v makrostavu zahrnujícím všechny možné energetické hladiny  $E_j$  (uspořádání v jednotlivých hladinách jsou na sobě nezávislá)

$$W = \prod_j \frac{g_j!}{n_j! (g_j - n_j)!}$$

nejpravděpodobnější rozdělení dáno nejvyšším počtem mikrostavů realizujících makrostav  
→ nalezení maxima  $W$  při zachování celkové energie a celkového počtu částic, platí vazné podmínky

$$U = \sum_j n_j E_j \quad N = \sum_j n_j \quad (U \text{ a } N \text{ jsou konstanty})$$

Fermiho-Diracova rozdělovací funkce ( $f_{FD}$ )

$$\frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_j - E_f}{kT}\right) + 1} = f_{FD}$$

pravděpodobnost obsazení energetického stavu  $E_j$  elektronem

$$0 \leq f_{FD} \leq 1$$

$E_f$  – Fermiho energie

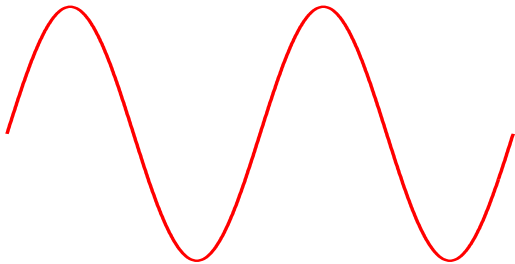
# Dualita částice a vlnění

obecná vlnová funkce (v 1D):  $\psi(x, t) = A \exp\left[i\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \omega t\right)\right] = A \exp[i(kx - \omega t)]$

částice vykazují vlnové vlastnosti, vlnění souvisí s hybností  $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{hk}{2\pi} = \hbar k$ , ( $k$  – vlnový vektor)

vlnová funkce elektronu

$$\psi(x, t) = A \exp[i(kx - \omega t)]$$



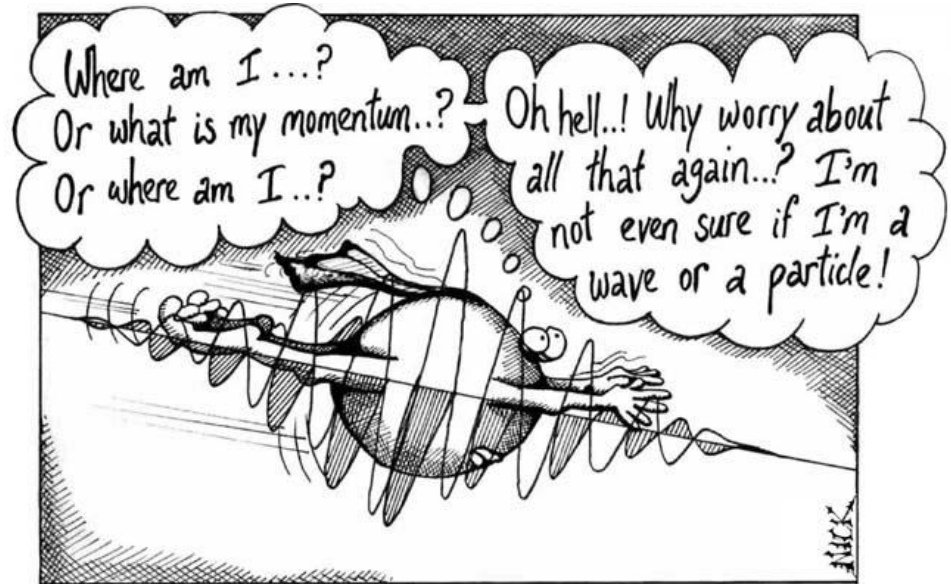
$$\psi(x, t) = A \cos(kx - \omega t) + iA \sin(kx - \omega t)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h}$$

$$\omega = \frac{\omega \hbar}{\hbar} = \frac{E}{\hbar}$$

$p$  – hybnost elektronu  
(de Broglieho vztah)

$E$  – energie elektronu  
(Planckův vztah)



# Základní aproximace v kvantové teorii pevných látek

kvantová teorie pevných látek – řešení Schrödingerovy rovnice pro stacionární stav (pevná látka – soustava  $N$  atomů obsahující  $N$  jader a  $NZ$  elektronů ( $Z$  = atomové číslo), interakce mezi všemi částicemi v soustavě)

vlnová funkce  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{NZ}; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ ,  $\vec{r}_k$  a  $\vec{R}_i$  - polohové vektory elektronu a jádra

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

operátor celkové energie (Hamiltonián)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{U} \right] \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\left[ -\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_c} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{e_r^2}{r_{kl}} + U_2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{NZ}; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) + U_3(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \right] \psi = E\psi$$

$$U_1 = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{e_r^2}{r_{kl}} \quad \text{- potenciální energie párové interakce elektronů, } e_r^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$U_2$  - potenciální energie interakce elektronů s jádrem,  $U_3$  - potenciální energie jader

## Bornova-Oppenheimerova adiabatická aproximace

systém částic → podsystem elektronů a podsystem jader

$m_e \ll m_c$ , elektrony se pohybují v poli stacionárních jader,  $U_3 = 0$

$$\left[ -\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{e_r^2}{r_{kl}} + U_2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{NZ}; \vec{R}_1^0, \dots, \vec{R}_N^0) \right] \psi_e = E_e \psi_e$$

## Hartreeho-Fockova jednoelektronová aproximace

vzájemná interakce elektronů → interakce elektronu se středním polem ostatních elektronů a všech jader

potenciální energie elektronu v poli stacionárních jader

$$U_2 = \sum_k U_k(\vec{R}_1^0, \dots, \vec{R}_N^0) = \sum_k U_k(\vec{r}_k)$$

potenciální energie elektronu v poli všech ostatních elektronů

$$\frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{e_r^2}{r_{kl}} = \sum_k U'(\vec{r}_k)$$

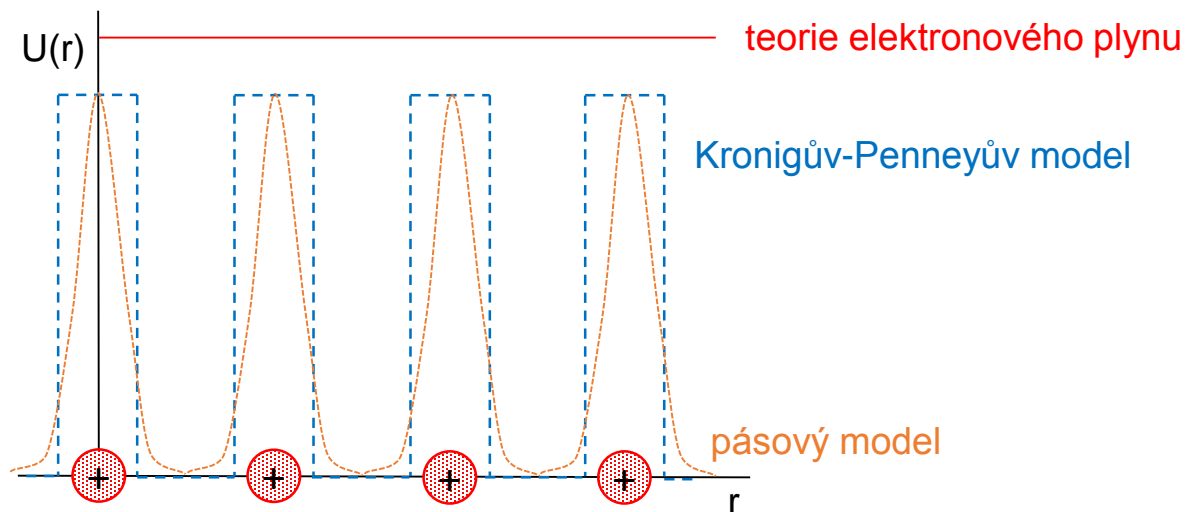
jeden elektron v potenciálovém poli všech stacionárních jader a ostatních elektronů

$$\tilde{U}(\vec{r}_k) = U(\vec{r}_k) + U'(\vec{r}_k)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k + \tilde{U}(\vec{r}_k) \right] \psi_k = E_k \psi_k$$

### *Kronigův-Penneyův model*

potenciálové pole  $\tilde{U}(\vec{r}_k)$  je periodické s periodou mřížky, má tvar nekonečné řady pravoúhlých potenciálových jam

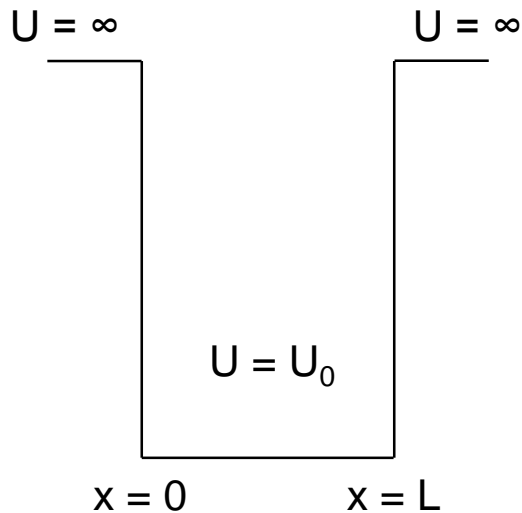
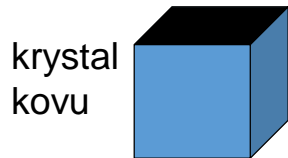


potenciální energie elektronů v pevné látce

# Teorie elektronového plynu

Předpoklady:

- neomezený pohyb elektronů uvnitř kovu (konstantní potenciální energie)
- kvantovaná energie elektronů, obsazování energetických hladin podle Pauliho principu
- pravděpodobnost obsazení hladin při  $T > 0$  K podle Fermiho-Diracovy statistiky



potenciálová jáma o hraně  $L$

Schrödingerova rovnice pro elektron  
v potenciálové jámě

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + U_0 \right] \psi = E\psi$$

vlnová funkce periodická podle  $x, y, z$  s periodou  $L$   
(Bornovy-Kármánovy okrajové podmínky)

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L)$$

$$\psi(\vec{r}) = A \exp(i\vec{k}\vec{r}) \rightarrow \text{hledání vztahu mezi } E \text{ a } \vec{k}$$

$\vec{r}$  – polohový vektor,  $\vec{k}$  – vlnový vektor,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $A = konst$

periodicita vlnové funkce:  $\exp(ik_x x) = \exp[ik_x(x + L)] = \exp(ik_x L) \exp(ik_x x)$

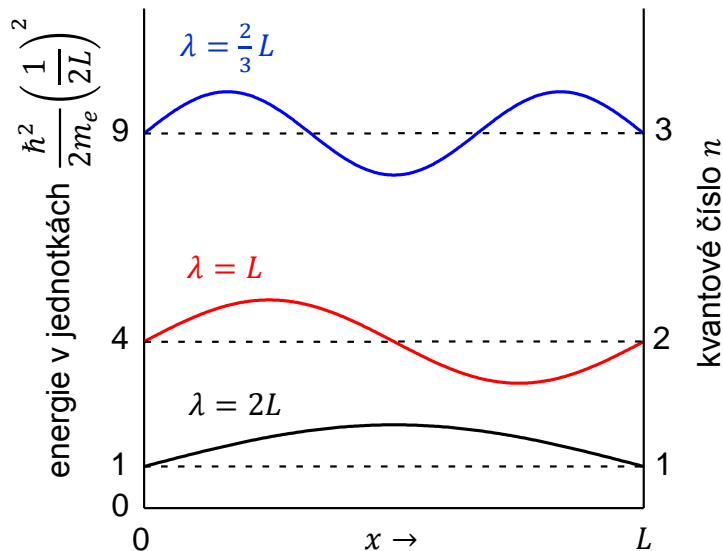
tedy  $\exp(ik_x L) = \cos(k_x L) + i \sin(k_x L) = 1$

složka vlnového vektoru  $k_x L = 2\pi n_x \Rightarrow k_x = 2\pi n_x / L$ , analogicky  $k_y = 2\pi n_y / L$ ,  $k_z = 2\pi n_z / L$

$n_x, n_y, n_z$  - kvantová čísla volného elektronu (0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ , ...)

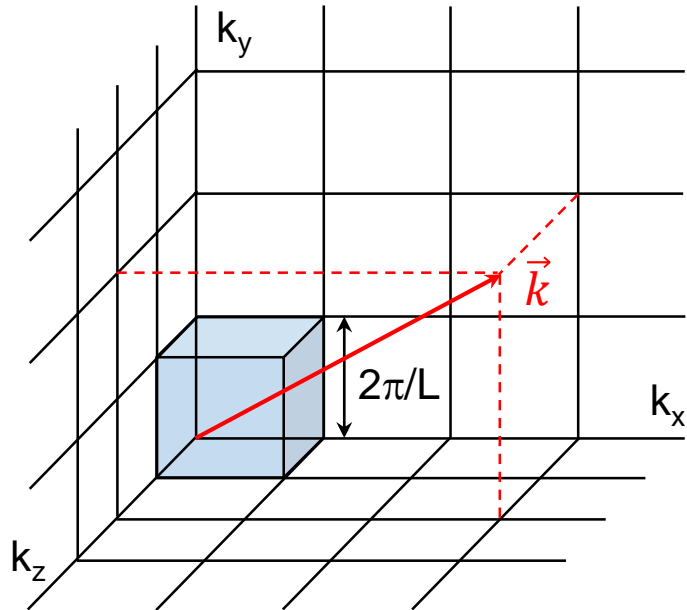
hodnoty energie vztažené k referenční hladině  $U_0$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$



energetické hladiny a vlnové funkce volného elektronu; kvantové číslo udává počet půlvln vlnové funkce

(převzato z Kittel C., Úvod do fyziky pevných látek, Academia Praha 1985)



**k-prostor** vyplněný buňkami  
o objemu  $(\frac{2\pi}{L})^3$

jedna buňka v k-prostoru = jedna hladina energie  
(uzel) pro dva elektrony s opačným spinem

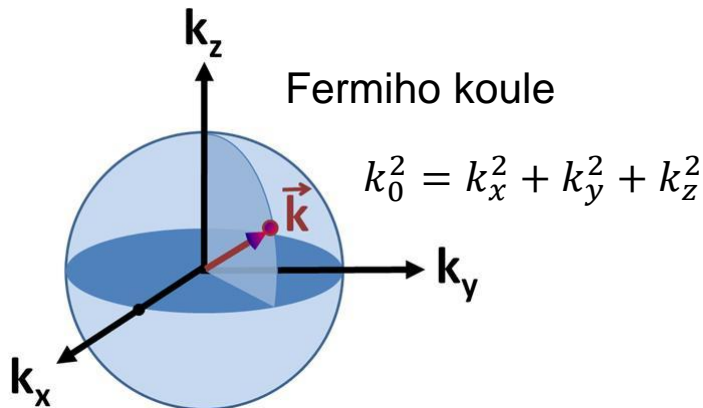
elektrony obsazují energetické hladiny uvnitř  
koule o poloměru  $k_0$  –  $N$  elektronů obsadí  $N/2$   
buněk

$$\frac{\frac{4}{3}\pi k_0^3}{\frac{8\pi^3}{L^3}} = \frac{L^3 k_0^3}{6\pi^2} = \frac{N}{2} \quad \Rightarrow \quad k_0 = \left(\frac{3\pi^2 N}{L^3}\right)^{\frac{1}{3}}$$

### Fermiho hladina

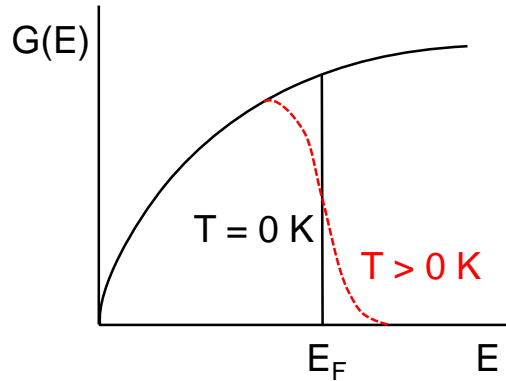
energie nejvyššího obsazeného stavu při  
teplotě  $T = 0$  K

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 N}{L^3}\right)^{\frac{2}{3}}$$



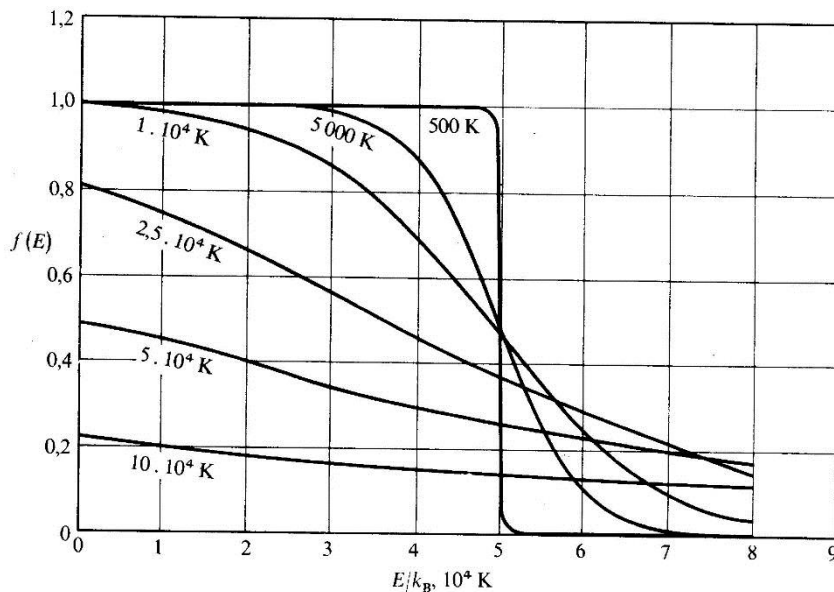
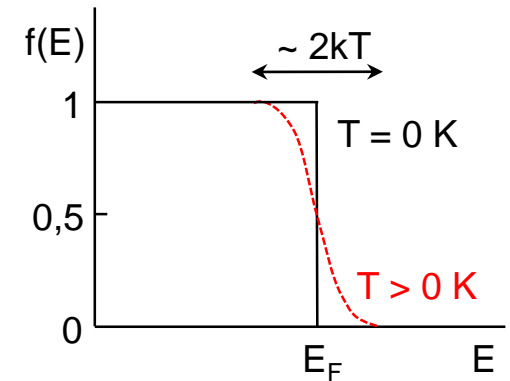


hustota energetických stavů v závislosti na energii: při  $T > 0$  K přerozdělení elektronů na energetických hladinách, některé elektrony vystoupí na hladiny  $E > E_F$  (celkový počet elektronů se nemění)



přerozdělení se řídí Fermiho-Diracovou statistikou

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$$



platí do  $T \sim 10^4$  K

při  $T \gg 0$  K může být překročena kritická teplota  $T_F = E_F/k \rightarrow E - E_F \gg kT$

tepelné excitace se zúčastní všechny elektrony pod Fermiho hladinou

## Fermiho-Diracovo rozdělení při různých teplotách

( $T_F = E_F/k = 50000$  K; C. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek, Academia Praha 1985)

# Pohyb elektronu v periodickém potenciálovém poli

teorie elektronového plynu – konstantní průběh potenciálu v krystalové struktuře

3D periodicitu krystalové struktury → potenciálové pole se periodicky mění

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + U(\vec{r}) \right] \psi = E\psi$$

periodická změna potenciální energie  $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{t})$ ,  $\vec{t} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 + t_3 \vec{a}_3$

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  – základní mřížkové vektory

→ řešení – Blochova funkce  $\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r})$

postupující rovinná vlna modulovaná funkcí  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{t})$

funkce  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  závisí na vlnovém vektoru  $\vec{k}$  a na průběhu  $U(\vec{r})$

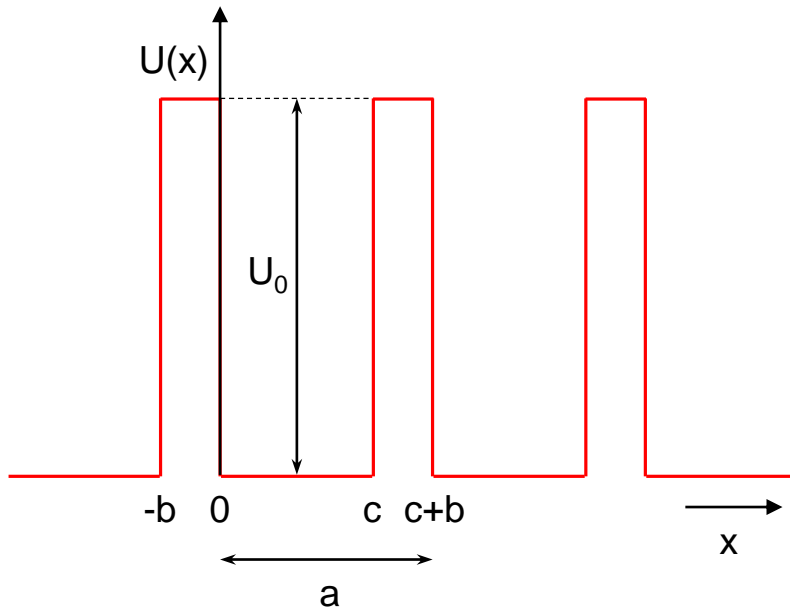
⇒ energie elektronu E má periodický průběh

periodický průběh potenciální energie podle Kronigova-Penneyova modelu

→ pásový model pevných látek

## Kronigův-Penneyův model

jednorozměrný průběh periodického potenciálu, nekonečná řada obdélníkových jam konečné hloubky



$$t = a = c + b$$

$$0 < x < c \quad U = 0$$

$$-b < x < 0 \quad U = U_0$$

úprava Schrödingerovy rovnice

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} E\psi = 0 \quad 0 < x < c,$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - U_0)\psi = 0 \quad -b < x < 0$$

řešení – vlnová funkce  $\psi$  v Schrödingerově rovnici je nahrazena Blochovou funkcí v jednorozměrném tvaru

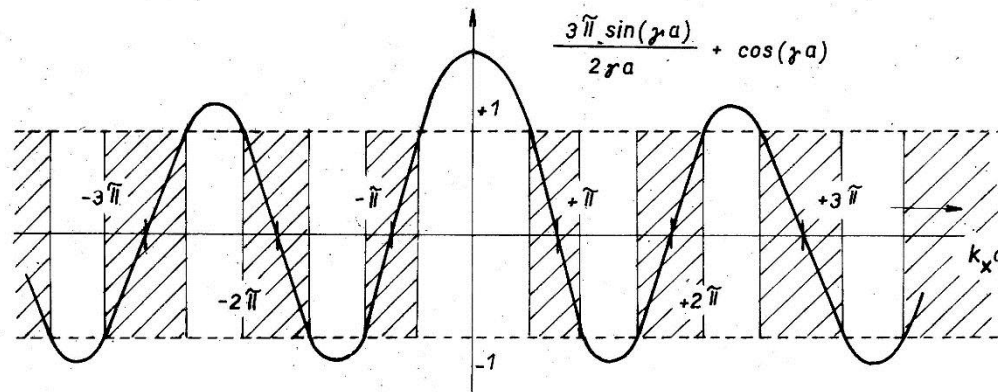
$$\psi(x) = u_{k_x}(x) \exp(ik_x x)$$

(popis řešení rovnic po dosazení Blochovy funkce viz skripta)

→ zjednodušený vztah

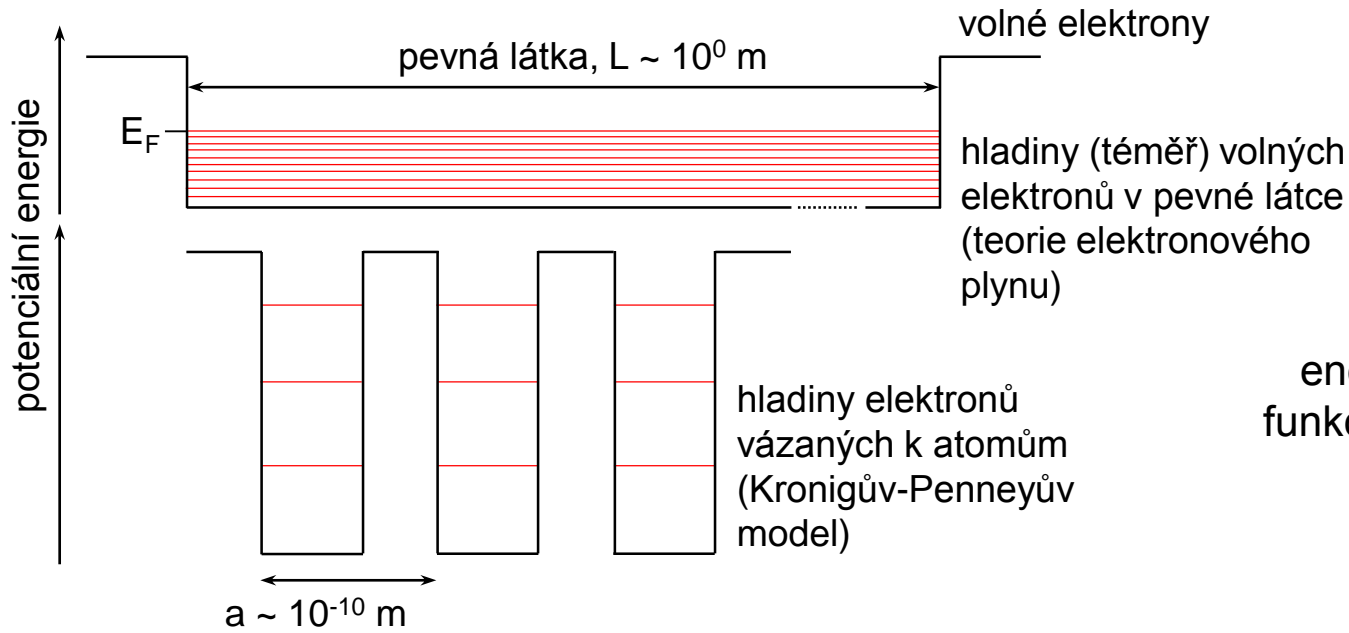
$$P \frac{\sin(\gamma a)}{\gamma a} + \cos(\gamma a) = \cos(k_x a) \quad \gamma^2 = \frac{2m_e E}{\hbar^2} \quad P = \text{konst}$$

$\cos(k_x a)$  může nabývat pouze hodnot od -1 do +1, vztah vyhovuje pouze pro určité hodnoty energií → **dovolené hodnoty energie E** (energetické pásy)



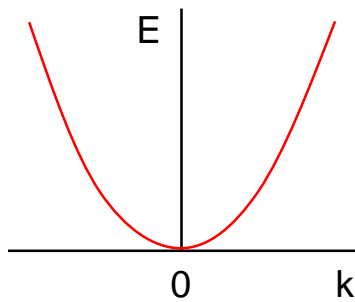
závislost  $\left[ \frac{\sin(\gamma a)}{\gamma a} + \cos(\gamma a) \right]$  na  $k_x a$  pro  $P = 3\pi/2$

# Energie elektronů a periodická mřížka

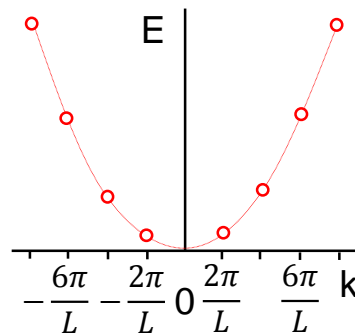


energie elektronů jako funkce vlnového vektoru  $k$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$

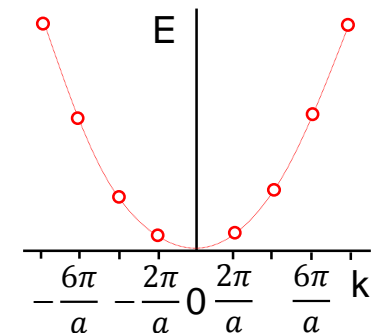


volné elektrony



volné elektrony v pevné látce

dovolené hladiny

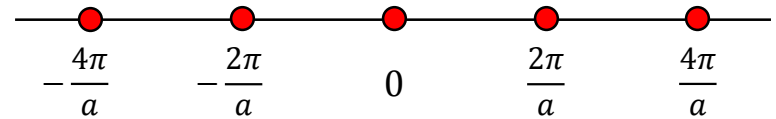


vázané elektrony  
 $\frac{n\pi}{a} \gg \frac{n\pi}{L}$

reciproká mřížka → informace o periodicitě mřížky v reciprokém prostoru  
periodicita v přímém prostoru (meziatomová vzdálenost)  $a \rightarrow 2\pi/a$  v reciprokém prostoru

dovolené vlnové vektory  $\vec{k}$  (dovolené energie elektronu) → v reciprokém prostoru velikost v reciprokých jednotkách ( $\lambda \rightarrow 2\pi/\lambda$ )

jednorozměrná mřížka v reciprokém prostoru  
(periodicita  $2\pi/a$ )

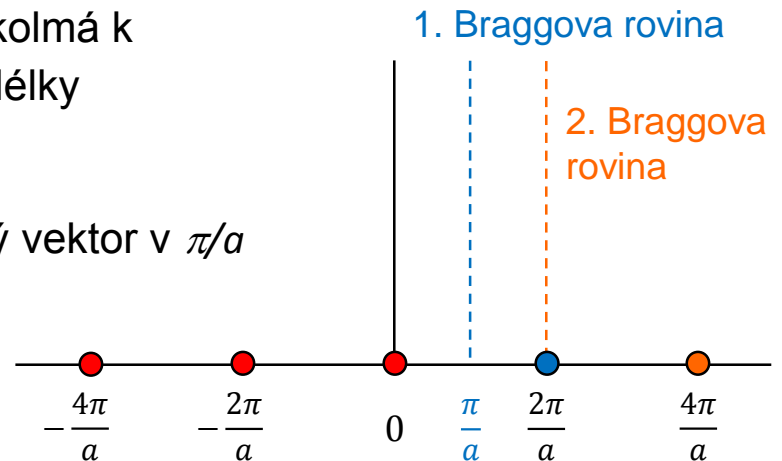


elektron prochází pevnou látkou jako postupná vlna → difrakční jevy při jeho interakci s pravidelně uspořádanými atomy  
( $\lambda$  srovnatelná s periodicitou mřížky)

Braggova rovina - rovina v reciprokém prostoru kolmá k vlnovému vektoru  $\vec{k}$ , protíná ho v polovině jeho délky

první bod reciproké mřížky v k-prostoru  $2\pi/a$

→ první Braggova rovina kolmo protíná mřížkový vektor v  $\pi/a$

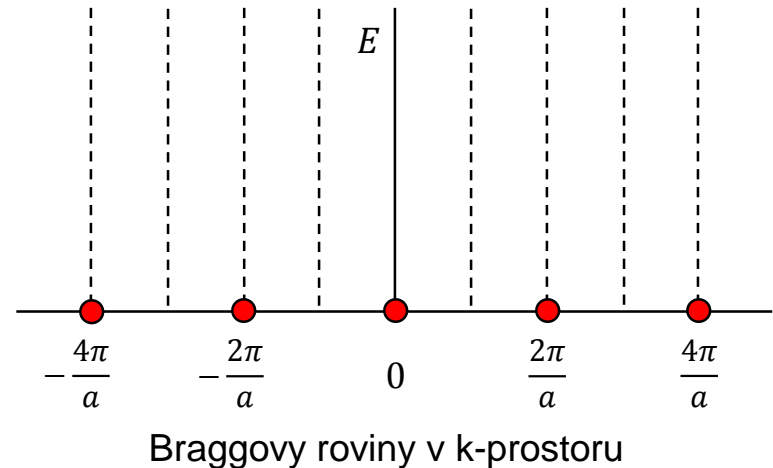


když se konec vlnového vektoru dotkne Braggovy roviny, dojde k difrakci

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

interakce elektronových vln s periodickou mřížkou → difrakce při určitých hodnotách vlnového vektoru  $\vec{k}$

→ pro  $k = \pm \frac{n\pi}{a}$  diskontinuity na Braggových rovinách, funkce  $E(\vec{k})$  není spojitá



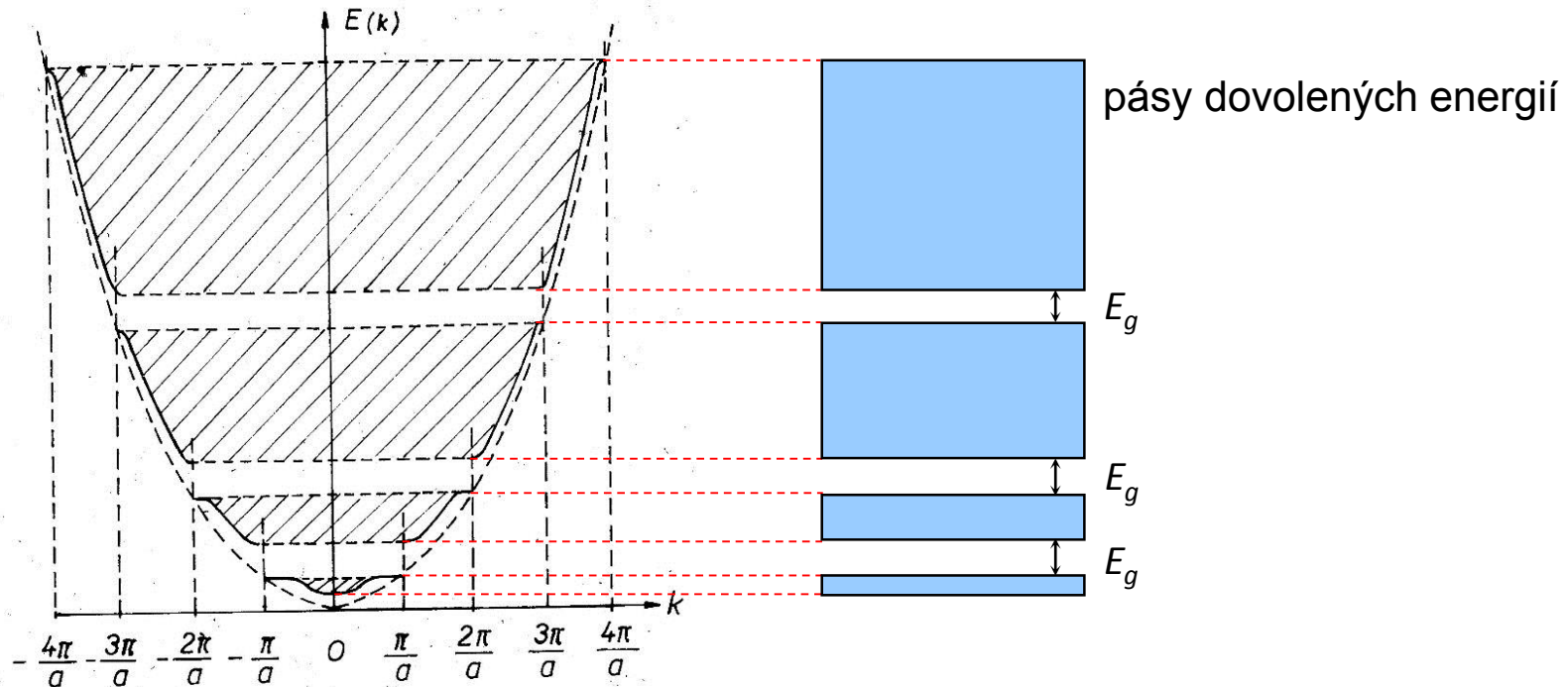
### *Teorie elektronového plynu*

diskrétní hodnoty vlnových vektorů volných elektronů v pevné látce  $k = n\pi/L$  o mnoho řádů menší ve srovnání s periodicitou mřížky

→ velmi těsné uspořádání energetických hladin – „kontinuum“

# Brillouinovy zóny

závislost energie  $E$  na vlnovém vektoru  $\vec{k}$  není spojitá v bodech  $k = \pm \frac{n\pi}{a}$ ,  $n = 1, 2, \dots$



první dovolený energetický pás ( $n = 1$ ) pro hodnoty  $k$  od  $-\pi/a$  do  $\pi/a \rightarrow$  1. Brillouinova zóna  
hodnoty  $k$  od  $-\pi/a$  do  $-2\pi/a$  a od  $\pi/a$  do  $2\pi/a \rightarrow$  2. Brillouinova zóna  
pás zakázaných energií  $\rightarrow$  diskontinuita na hranicích zón



opakování průběhu funkce  $E(\vec{k})$  v mřížkových bodech reciproké mřížky s periodicitou  $2\pi/a$

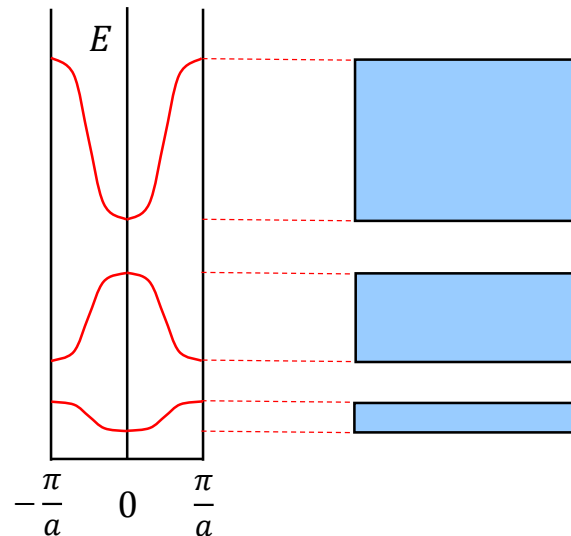
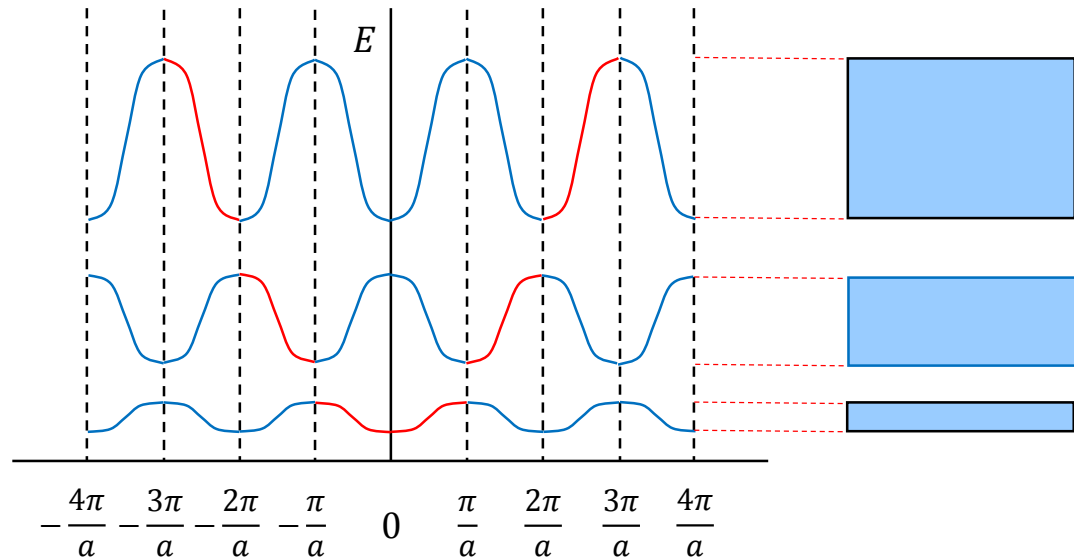
průběh funkce reprezentuje energetický pás



redukované zónové schéma

zobrazuje průběh funkce  $E(\vec{k})$  v k-prostoru mezi prvními Braggovými rovinami od počátku (od  $-\pi/a$  do  $\pi/a \rightarrow 1.$  BZ)

reprezentuje informaci o interakci vlnových vektorů s periodickou mřížkou



## Původ pásu zakázaných energií

postupná vlna podél osy  $x$   $\psi_{trav} = \exp(ikx)$  nebo  $\psi_{trav} = \exp(-ikx)$

elektronová hustota u postupné vlny je konstantní  $\rho \sim |\psi_{trav}|^2 = \exp(ikx) \exp(-ikx) = 1$

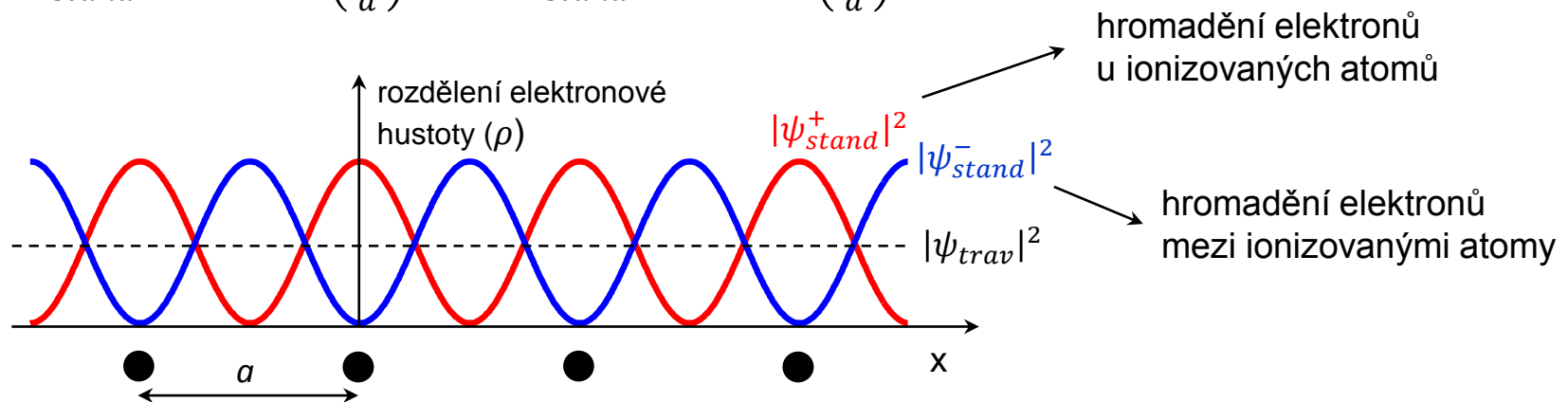
vlna s vlnovým vektorem  $k = \pm \frac{\pi}{a}$   $\rightarrow$  splněna Braggova podmínka, vlna šířící se libovolným směrem je odražena a šíří se opačným směrem, každým dalším odrazem se směr šíření obrací  $\rightarrow$  vzniká stojatá vlna

$$\psi_{stand}^+ = \exp\left(i\frac{\pi x}{a}\right) + \exp\left(-i\frac{\pi x}{a}\right) = \sqrt{2} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$\psi_{stand}^- = \exp\left(i\frac{\pi x}{a}\right) - \exp\left(-i\frac{\pi x}{a}\right) = i\sqrt{2} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

rozdílná distribuce elektronové hustoty u stojatého vlnění

$$\rho \sim |\psi_{stand}^+|^2 = 2\cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right), \rho \sim |\psi_{stand}^-|^2 = 2\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

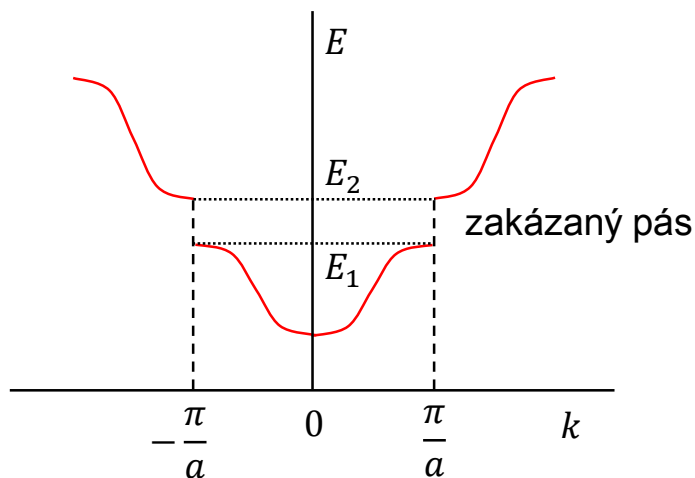


interakce mezi ionizovanými atomy  $\rightarrow$  snížení potenciální energie elektronů

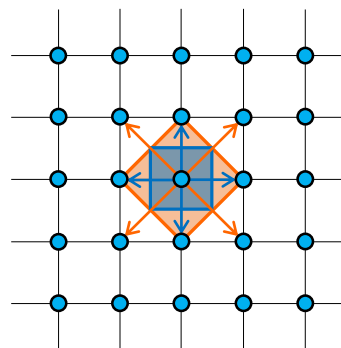
$$E_1(\psi_{stand}^+) < E_2(\psi_{stand}^-)$$

$$E_2 - E_1 = E_g$$

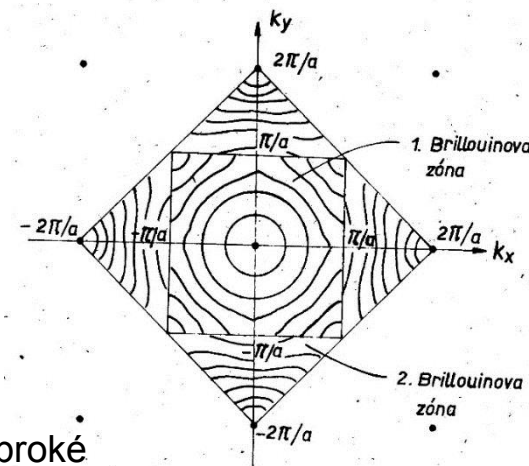
neexistuje jiné řešení pro  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ , žádný elektron nemůže nabýt energii v intervalu mezi  $E_1$  a  $E_2$



vlnový vektor  $k < \pi/a \rightarrow$  volný pohyb elektronu krystalem



Brillouinovy zóny v reciproké 2D čtvercové mřížce



deformace čar spojujících místa o stejné energii blízko hranice 1. BZ – na hranici mezi zónami ( $k = \pm \pi/a$ ) má energie elektronu dvě hodnoty (funkce  $E = f(\vec{k})$  není spojitá)

# Polovodiče

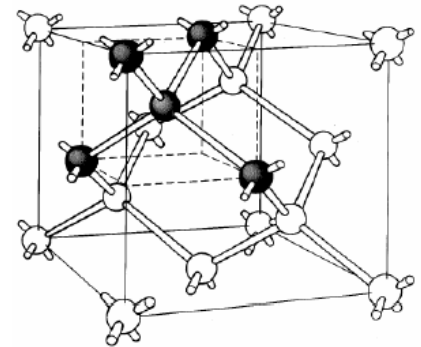
kovalentní vazba mezi atomy → zcela zaplněný valenční pás, prázdný vodivostní pás, odděleny úzkým pásem zakázaných energií ( $E_g < \sim 3 \text{ eV}$ )

elementární polovodiče (Si, Ge) – kovalentní vazba, strukturní typ diamantu

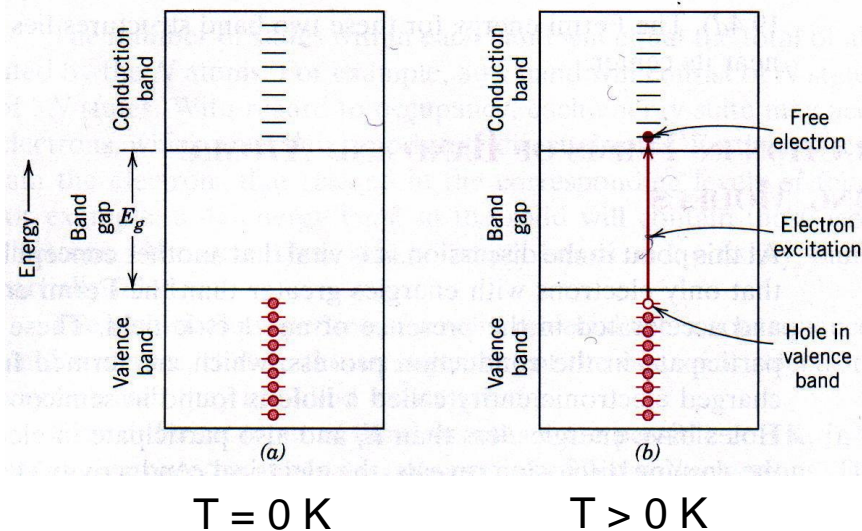
sloučeninové polovodiče – polární vazba, strukturní typ sfaleritu

$A^{III}B^V$  (GaAs, AlAs, InP, ...)

$A^{II}B^{VI}$  (CdS, ZnTe, ...)



## Vlastní polovodiče

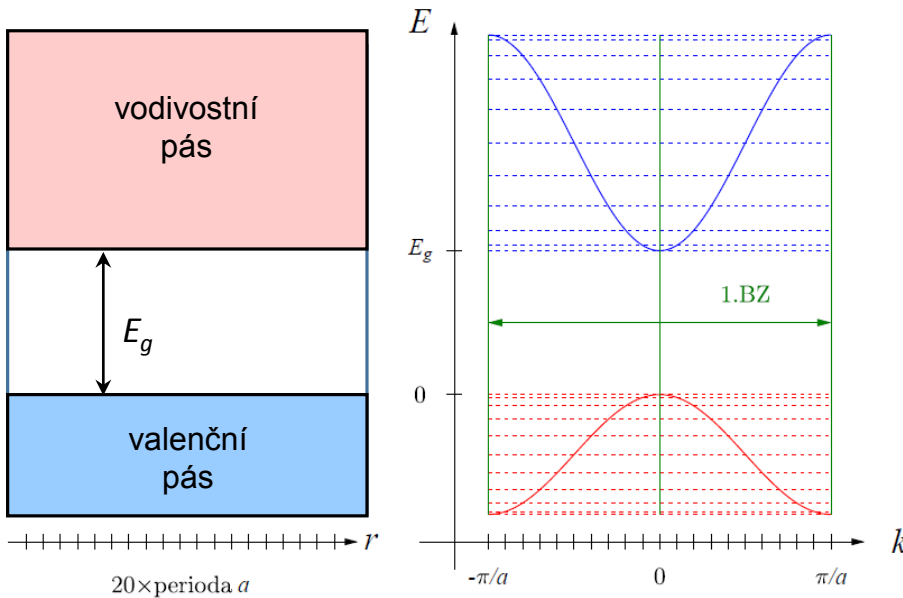


excitace elektronů ( $e^-$ ) do vodivostního pásu → elektrická vodivost v elektrickém poli

neobsazené hladiny ve valenčním pásu - díry ( $h^+$ ); přeskoky elektronů ze sousedních vazeb do pozic děr → děrová vodivost

elektron + díra = exciton (kvazičástice)

termodynamická rovnováha: generování párů elektron-díra odpovídá rekombinaci



minimum (hrana) vodivostního pásu ( $E_C$ ) – vnější elektrické pole udělí elektronu s potenciální energií  $E > E_C$  kinetickou energii

maximum valenčního pásu ( $E_V$ ) – potenciální energie elektronu  $E < E_V$ ; zvýšení potenciální energie díry = zvýšení potenciální energie některého elektronu ve valenčním pásu

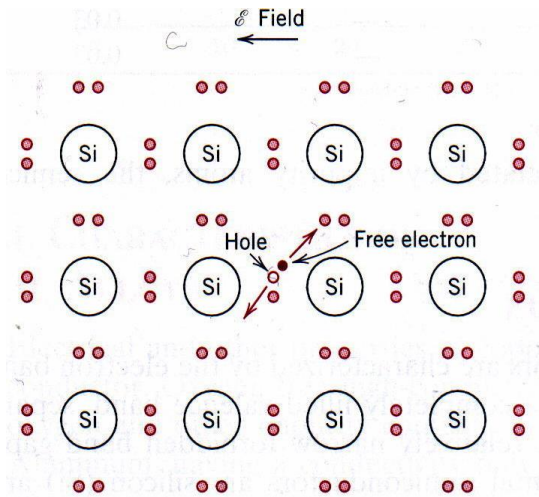
šířka zakázaného pásu  $E_g = E_C - E_V$

pásová struktura polovodiče v přímém prostoru a disperzní relace v reciprokém prostoru uvnitř 1.BZ

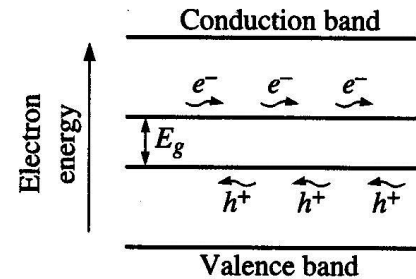
pravděpodobnost obsazení energetického stavu elektronem při  $T = 0$  K:  $f(E_V) = 1, f(E_C) = 0$

$$\frac{1}{\exp\left(\frac{E_C - E_F}{kT}\right) + 1} = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) + 1} \quad \text{platí pouze pro } E_F = \frac{E_C + E_V}{2}$$

→ pro polovodiče platí  $f(E_F) = 0,5$



elektrický proud způsobený oběma nositeli teče ve směru elektrického pole



měrná vodivost:  $\sigma = \sigma_n + \sigma_p = n e \mu_n + p e \mu_p$

vlastní polovodič:  $n_i = p_i$

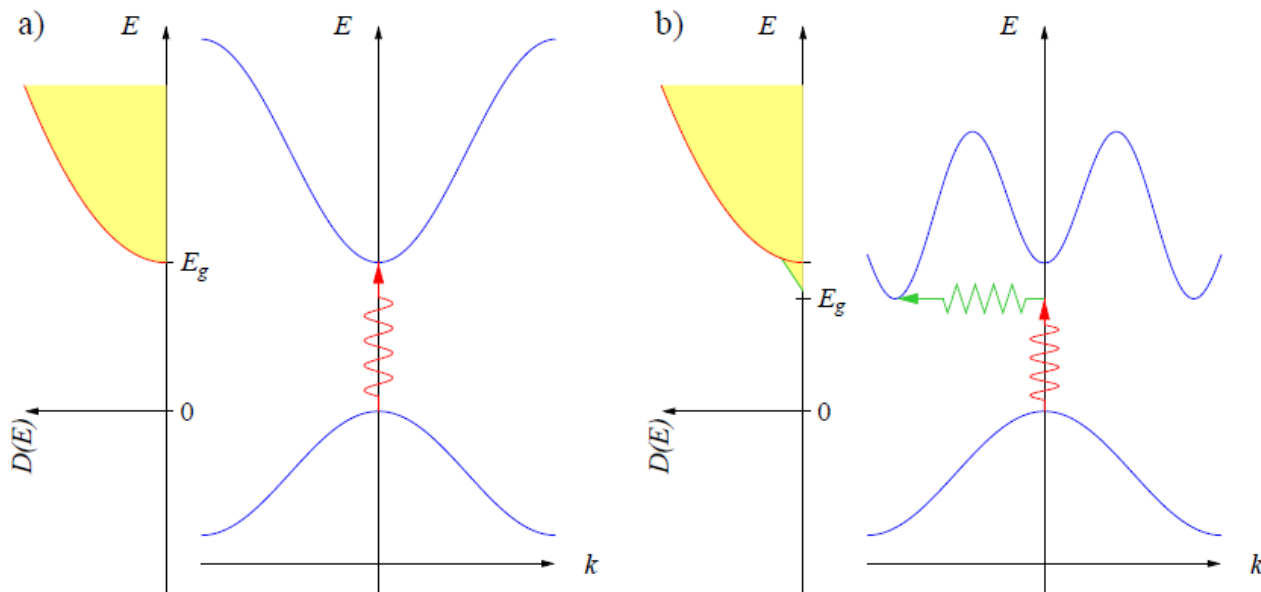
polovodič	$E_g$ [eV]	$\sigma$ [ $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ]	$\mu_n$ [ $\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	$\mu_p$ [ $\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]
Si	1,11	$4 \cdot 10^{-4}$	0,14	0,05
Ge	0,67	2,2	0,38	0,18
GaP	2,25	-	0,05	0,002
GaAs	1,42	$10^{-6}$	0,85	0,45
InSb	0,17	$2 \cdot 10^4$	7,7	0,07
CdS	2,40	-	0,03	-
ZnTe	2,26	-	0,03	0,01

## Přímá a nepřímá pásová struktura polovodičů

minimum vodivostního pásu a maximum valenčního pásu odpovídají určité hybnosti krystalové struktury (charakteristické hodnoty vlnového vektoru uvnitř 1.BZ)

přímá pásová struktura: minimum vodivostního pásu v k-prostoru nad maximum valenčního pásu → možný vertikální přechod elektronu v k-prostoru (excitace elektronu beze změny vlnového vektoru)

nepřímá pásová struktura: minimum vodivostního pásu vzdálené od maxima valenčního pásu, přechod elektronu mezi energetickými stavy beze změny vlnového vektoru není možný, na přechodu elektronu se podílí ještě další kvazičástice (fonon)



absorpce fotonu v polovodiči s přímou a nepřímou pásovou strukturou

(J. Soubusta, Fyzika pevných látek SLO/PL, Univerzita Palackého v Olomouci, 2012)

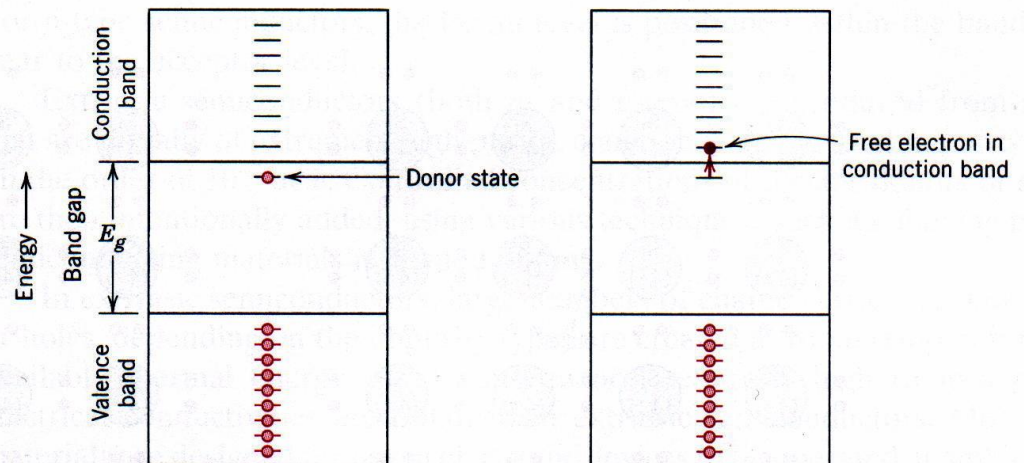
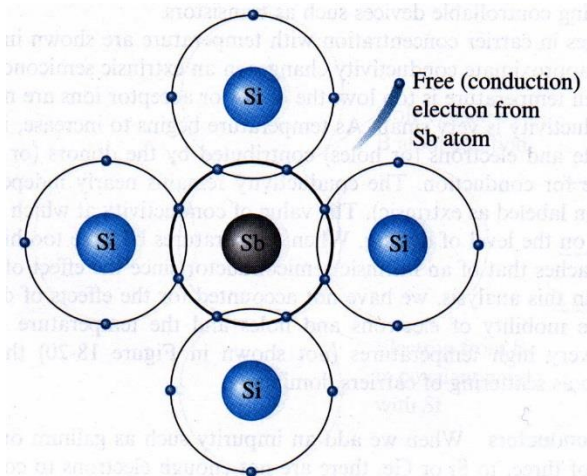
# Příměsové polovodiče

elektrická vodivost je ovlivněna poruchami krystalové struktury, substituční atomy s jiným počtem valenčních elektronů (donory nebo akceptory elektronů)

v polovodiči současně donory i akceptory elektronů → typ vodivosti určuje příměs o vyšší koncentraci

## polovodič typu n

malá energie potřebná k ionizaci donorového atomu, donorová elektronová hladina uvnitř zakázaného pásu v blízkosti vodivostního pásu

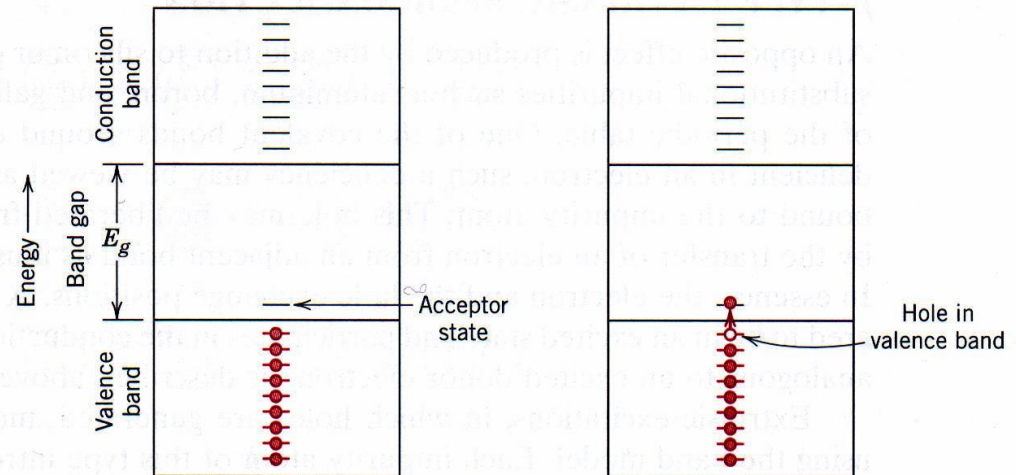
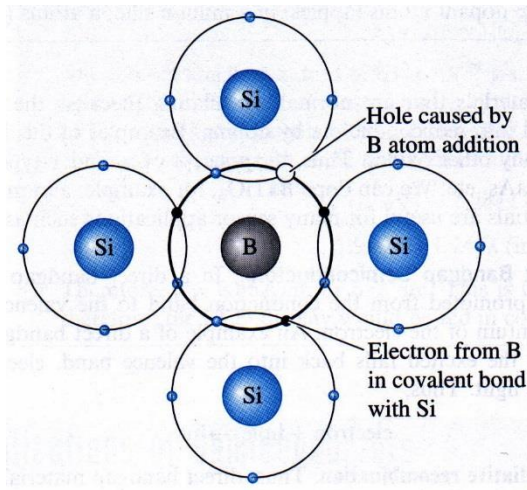




## polovodič typu p

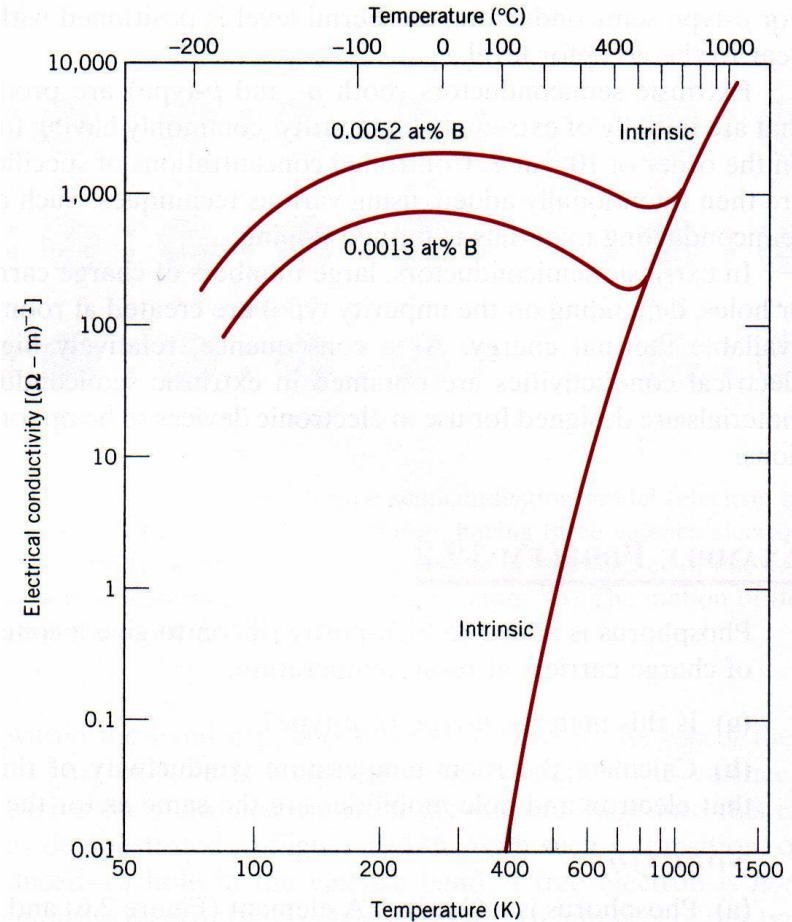
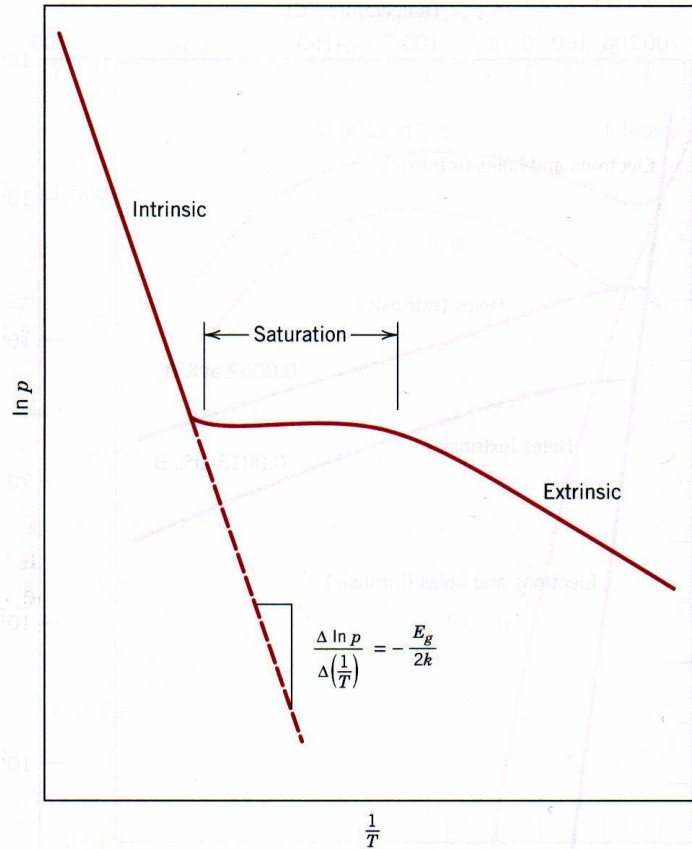
chybějící elektron se doplní elektronem z valenčního pásu krystalu, vznikne volná díra, akceptorová hladina leží uvnitř zakázaného pásu v blízkosti valenčního pásu

dostatečné množství akceptorů v krystalové mřížce → díry jako majoritní nositelé náboje



příměsová polovodiče se jeví elektricky neutrální – volné elektrony blízko ionizovaného donorového atomu, díry sdružené se sousedním negativně nabitým atomem akceptoru

vysoká koncentrace příměsí → chování podobné vodičům (degenerované polovodiče)



teplotní závislost elektrické vodivosti příměsového (Si dotovaný B) a vlastního polovodiče (Si)

(W.D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering, An Introduction. Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000)

po vyčerpání všech donorů nebo po nasycení všech akceptorů elektrony z valenčního pásu se koncentrace nositelů náboje s teplotou nemění, dokud se neprojeví vlastní polovodivost

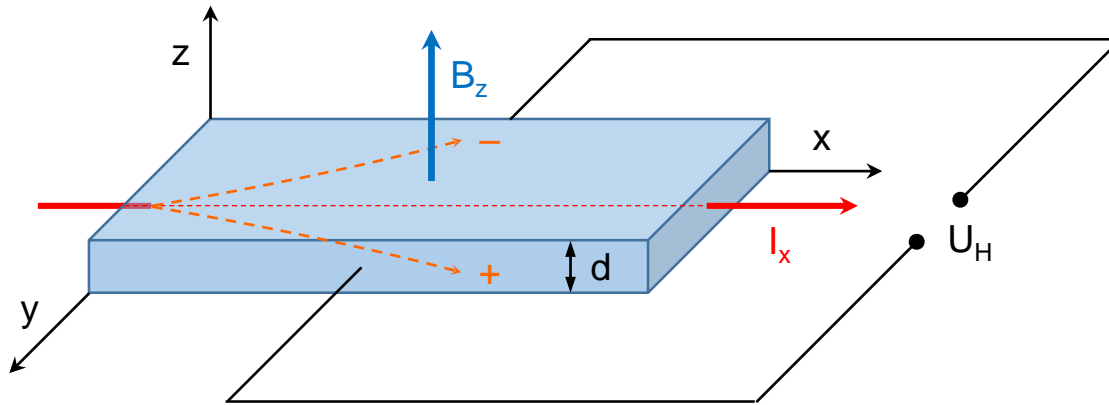
# Hallův jev

galvanomagnetický jev – vliv magnetického pole na volné nositele náboje

určení převažujícího typu vodivosti v polovodičích

vzorkem prochází proud v příčném magnetickém poli → vychýlení elektronů z původního směru

napětí vznikající na bocích kompenzuje vliv magnetického pole



$$U_H = \frac{R_H I_x B_z}{d}$$

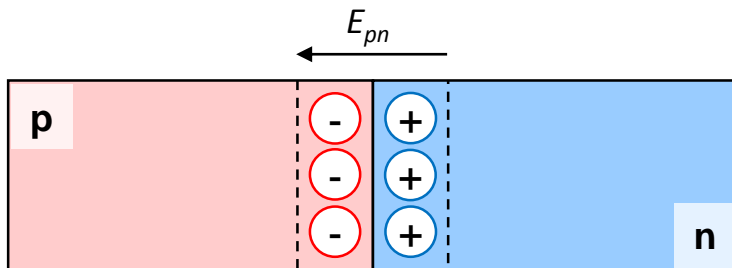
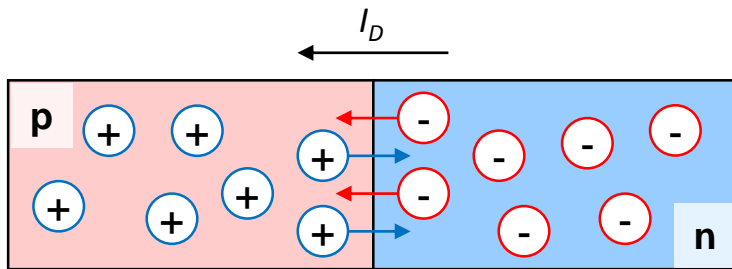
$R_H$  – Hallův koeficient, vyjadřuje reciprokou hodnotu hustoty volných nábojů

$$R_H = -\frac{1}{n e} \quad (\text{typ } n) \quad R_H = \frac{1}{p e} \quad (\text{typ } p)$$

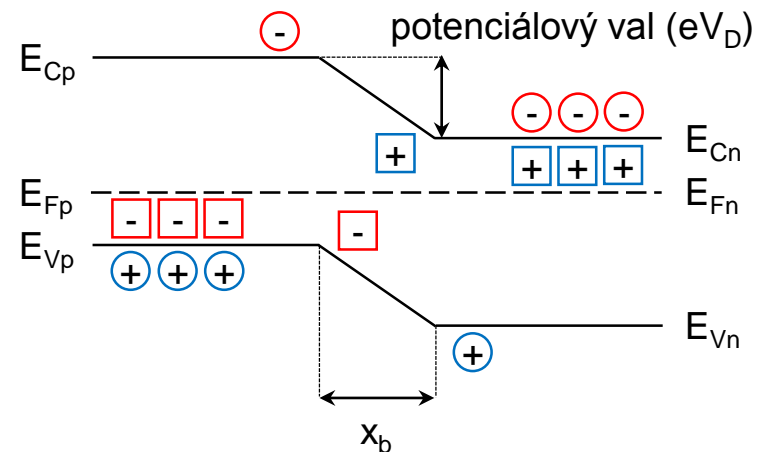
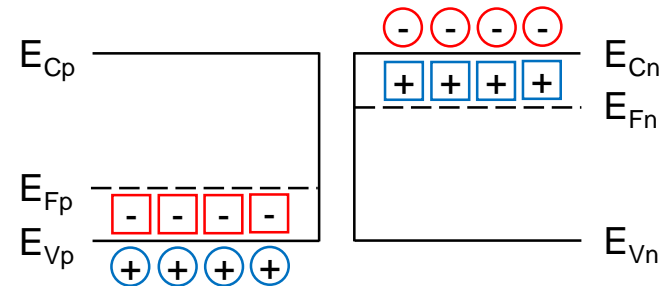
# Přechod p-n

difúze majoritních nositelů náboje přes rozhraní mezi částí n a p → difúzní proud (hnací silou je koncentrační gradient)

ionizace donorů v části n a akceptorů v části p → oblasti prostorového náboje, zvyšování intenzity vnitřního elektrického pole  $E_{pn}$  u přechodu p-n brání vyrovnávání koncentrací elektronů a děr v obou částech



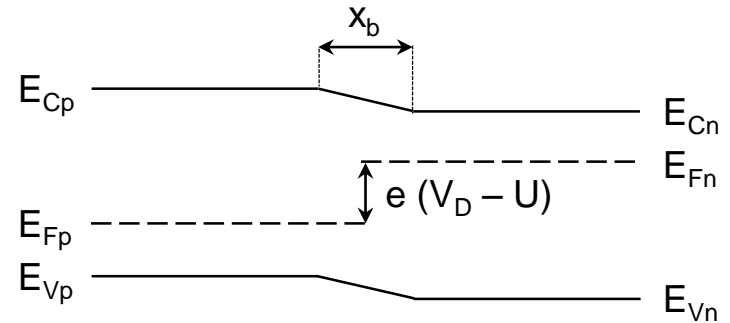
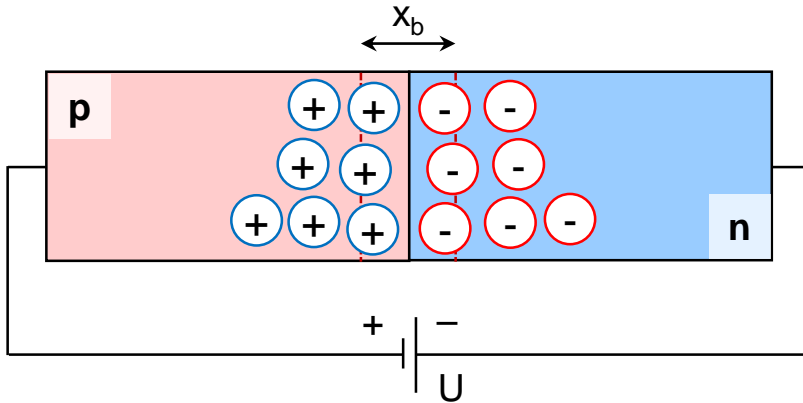
difúzní napětí  $V_D$



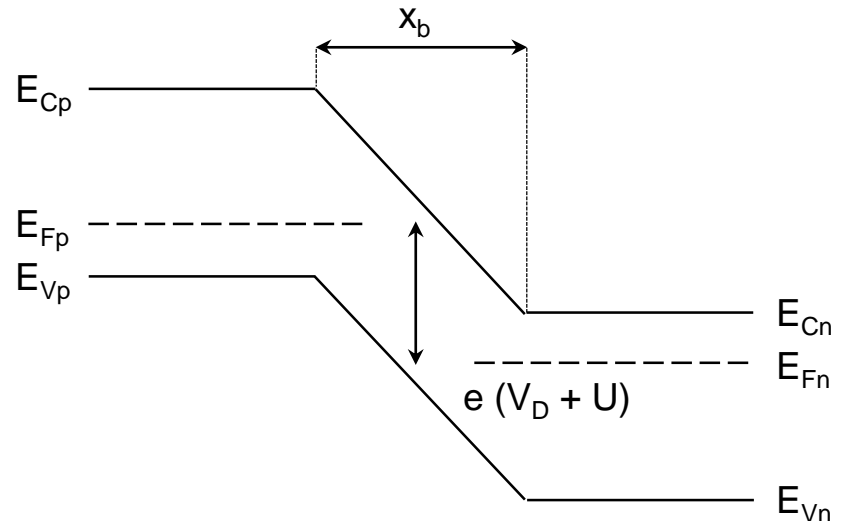
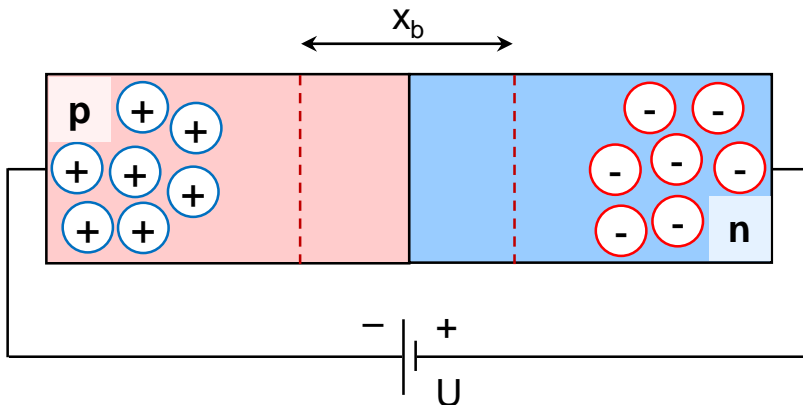
# Diodový jev

elektrický odpor přechodu p-n závisí na polaritě vnějšího zdroje napětí

zapojení v propustném směru: nižší potenciálový val, vyšší hodnota difúzního proudu, přes rozhraní prochází velké množství nositelů náboje, má nízký odpor



zapojení v závěrném směru: vtahování nositelů náboje do polovodiče, difúzní proud se snižuje, rozhraní působí izolačně



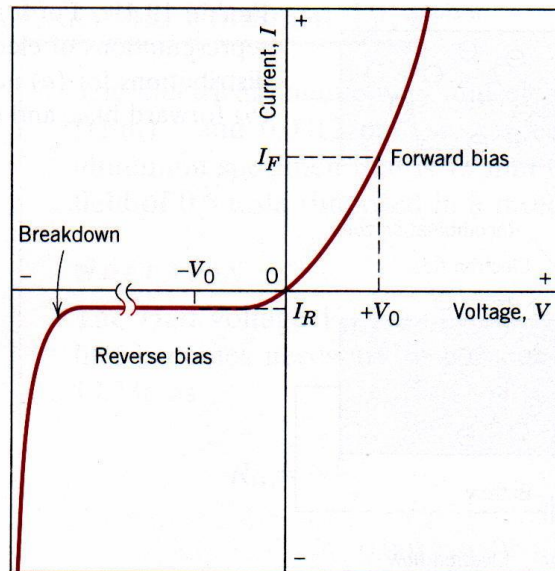
## Voltampérová charakteristika přechodu p-n

$$I = I_R \left[ \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right]$$

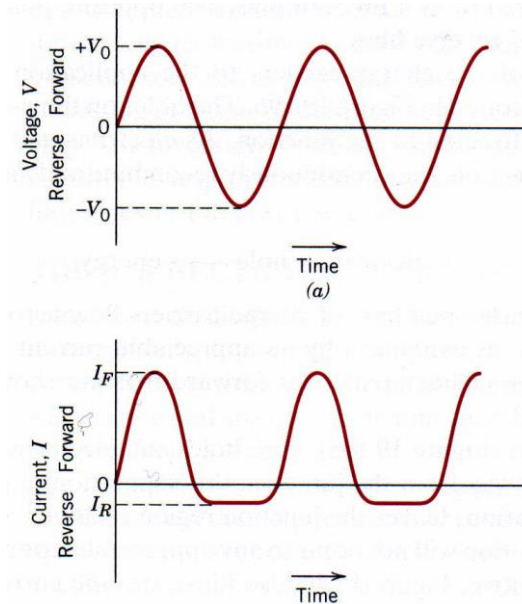
$I_R$  – zbytkový proud, zapojení v propustném směru  $U > 0$ , zapojení v závěrném směru  $U < 0$

při překročení kritického napětí v závěrném směru náhlá excitace elektronů do vodivostního pásu, prudké zvýšení proudu tekoucího přes přechod p-n (průraz)

Zenerova dioda: nedestruktivní průraz při poměrně nízkém napětí, velmi úzká oblast prostorového náboje u přechodu p-n (vysoká koncentrace příměsí), tunelový efekt při přechodu elektronů mezi valenčním pásem části p a vodivostním pásem části n → stabilizace napětí v elektrických obvodech



voltampérová charakteristika přechodu p-n



usměrnění elektrického proudu ze zdroje střídavého napětí polovodičovou diodou

## Interakce přechodu p-n s elektromagnetickým zářením

excitace elektronu do vodivostního pásu po interakci s fotonem ( $h\nu > E_g$ )

### Fotoelektrický jev

ozáření fotodiody zapojené v závěrném směru → vznik párů elektron-díra, zvýšení proudu protékajícího elektrickým obvodem

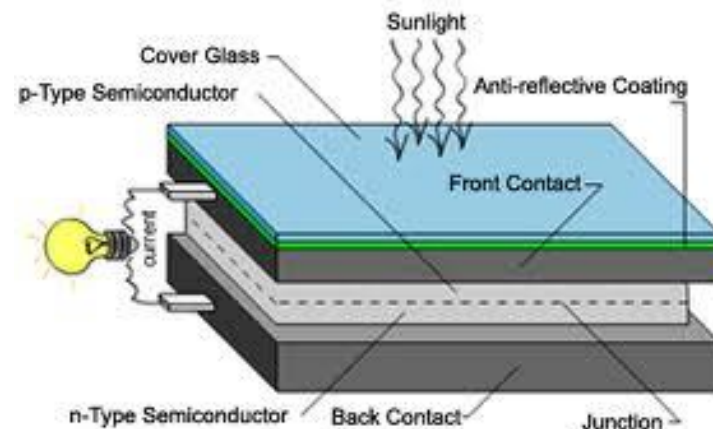
aplikace: konverze optického záření na elektrický signál, detekce záření

### Fotovoltaický jev

přechod p-n zapojen v propustném směru, elektrony generované dopadem světelného záření procházejí obvodem a jsou přitahovány do volných děr → osvětlený přechod p-n dodává energii do vnějšího obvodu



křemíkový fotovoltaický panel

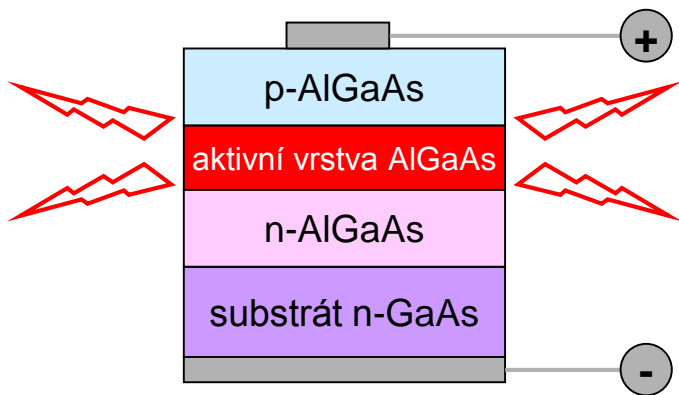


## Využití přechodu p-n jako zdroje záření

elektroluminiscence – vznik fotonů při zářivé rekombinaci párů elektron-díra ( $h\nu \sim E_g$ )

### LED diody

dioda zapojená v propustném směru → fotony jsou produkovány rekombinací elektronů a děr v blízkosti přechodu p-n



konstrukce AlGaAs LED diody

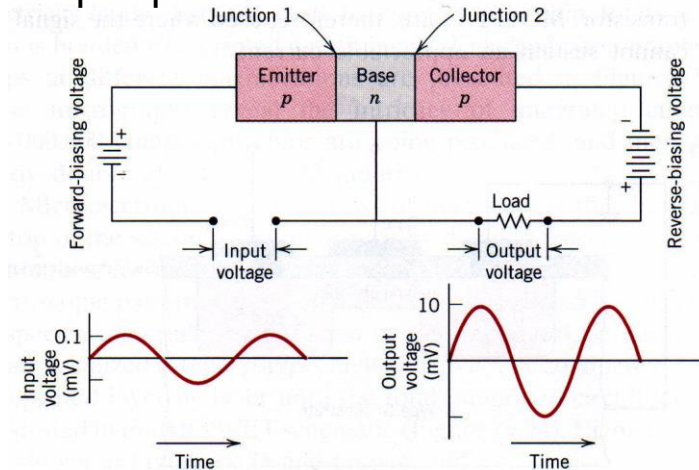
polovodič	vlnová délka (nm)	účinnost (%)	výkon (lm/W)
$\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$	650	0,2	0,15
$\text{GaAs}_{0.35}\text{P}_{0.65}\text{:N}$	630	0,7	1
$\text{GaAs}_{0.14}\text{P}_{0.86}\text{:N}$	585	0,2	1
GaP:N	565	0,4	2,5
GaP:Zn-O	700	2	0,40
AlGaAs	650	4 – 16	2 – 8
AlInGaP	620	6	20
AlInGaP	585	5	20
AlInGaP	570	1	6
SiC	470	0,02	0,04
GaN	450	2	0,6



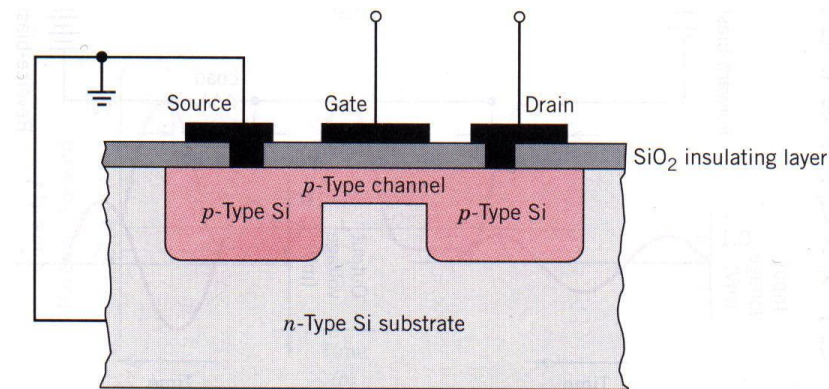
## Kombinace přechodů p-n: tranzistorový jev

mezi částmi s jedním typem polovodivosti (emitem a kolektorem) je vložena část s druhým typem polovodivosti (báze) o malé tloušťce: n-p-n nebo p-n-p

většina nositelů náboje z emitoru prochází bází do kolektoru, zvyšuje proud mezi bází a kolektorem (p-n přechod zapojený v závěrném směru)  
→ zvýšení výstupního napětí



## MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect-transistor)



v polovodiči jednoho typu jsou vytvořeny dvě malé části s polovodivostí druhého typu spojené úzkým kanálem; hradlo je připojeno do obvodu přes povrchovou izolační vrstvu oxidu

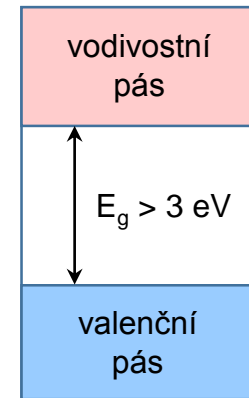
aktivní je pouze jeden typ nositelů náboje, proud procházející hradlem je řízen elektrickým polem na něj vloženým (hradlo simuluje bázi)

malá změna elektrického pole na hradle způsobí velké změny proudu, proud směřující do hradla je velmi malý a zdrojový signál lze výrazně zesílit

# Dielektrika

pásová struktura: valenční pás zcela zaplněný elektrony  
prázdný vodivostní pás, široký pás zakázaných energií  
vnější elektrické pole nevyvolá změnu rychlosti elektronů  
ani jejich přeskok na vyšší energetické hladiny  
→ nevedou elektrický proud

změna distribuce nosičů vázaného náboje → elektrická polarizace



## Izolační vlastnosti dielektrik

reálný izolant obsahuje malé množství nositelů elektrického náboje

vnější elektrické pole o slabé intenzitě → platí Ohmův zákon, velmi silné elektrické pole ( $> 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ ) → průraz dielektrika (skokové zvýšení proudu)

(vytrhávání elektronů z atomů a následné kolize urychlených elektronů s dalšími atomy, vytváření vodivých drah, změna vlastností a trvalé poškození materiálu)

elektrická pevnost dielektrika  $E_{pr} = U_{pr}/d$  ( $U_{pr}$  – průrazné napětí,  $d$  – tloušťka vzorku)

tepelný průraz – destrukce teplem vznikajícím při průchodu proudu

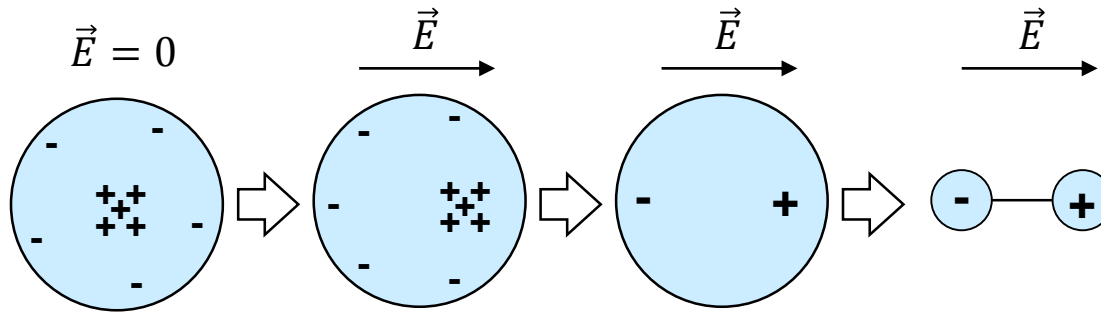
elektrický průraz – při dostatečném odvodu vznikajícího tepla

**každý izolant je dielektrikem, ale ne každé dielektrikum je izolantem**

# Elektrická polarizace

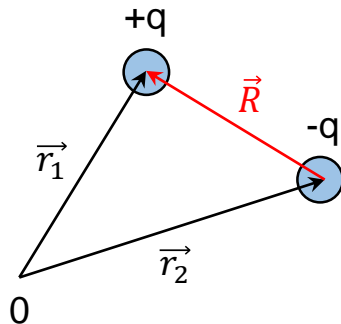
interakce dielektrik s vnějším elektrickým polem  $\rightarrow$  změna rozložení elektrického náboje uvnitř dielektrika

elektricky nabitě částice v atomech (protony, elektrony)  $\rightarrow$  v elektrickém poli posun těžiště kladných a záporných nábojů, vznik elektrického dipólu



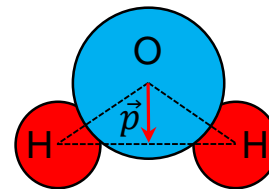
dipól = dipólový moment dvou nábojů

$$\vec{p} = q\vec{r}_1 - q\vec{r}_2 = q(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = q\vec{R}$$



nepolární dielektrikum – dielektrikum bez permanentních dipólů

polární molekuly a skupiny:  $\vec{p} \neq 0$  bez přítomnosti vnějšího elektrického pole, náhodná orientace



molekula  $\text{H}_2\text{O}$

dipólový moment  
 $p = 6,1 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$

# Makroskopická polarizace

dipóly se orientují podle směru působení vnějšího elektrického pole

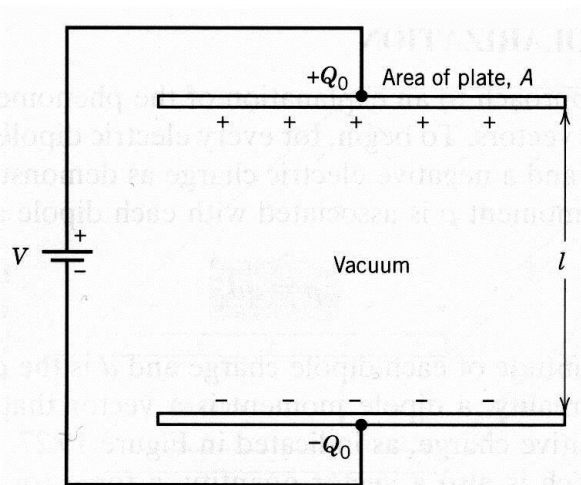
celkový dipólový moment objemové jednotky látky (polarizace):  $\vec{P} = \frac{\sum \vec{p}_i}{dV}$

elektrická indukce  $\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  [C m<sup>-2</sup>]

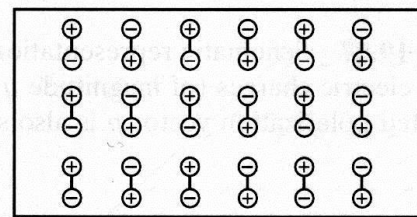
lineární dielektrika (izotropní, nepřilíš vysoká intenzita  $\vec{E}$ ):  $\vec{P} = \epsilon_0 \kappa \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}$

$\epsilon$  – permitivita prostředí;  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F m<sup>-1</sup> – permitivita vakua,  $\kappa$  - elektrická susceptibilita

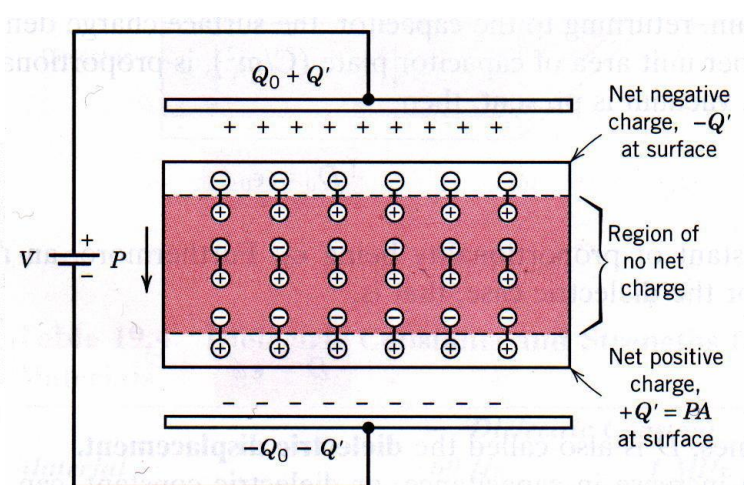
relativní permitivita  $\epsilon_r = 1 + \kappa = \epsilon / \epsilon_0 > 1$



nabíjení desek kondenzátoru ve vakuu



uspořádání dipólů v dielektriku před polarizací



zvýšení nábojové hustoty v důsledku polarizace dielektrika

výsledné elektrické pole v dielektriku se zeslabuje, kapacita kondenzátoru roste ( $C = \epsilon A / l$ )

# Mechanismy polarizace

látka s identickými elementárními dipóly  $\vec{p}$  indukovanými lokálním elektrickým polem  $\vec{E}_{loc}$

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc} \quad \alpha - \text{polarizovatelnost}$$

polarizace  $\vec{P} = N\vec{p}$ ,  $N$  = počet dipólů v jednotce objemu

## Elektronová polarizace

u všech atomů a iontů, posun center elektronového obalu vzhledem k jádrům atomů, velmi rychlá odezva na vnější elektrické pole

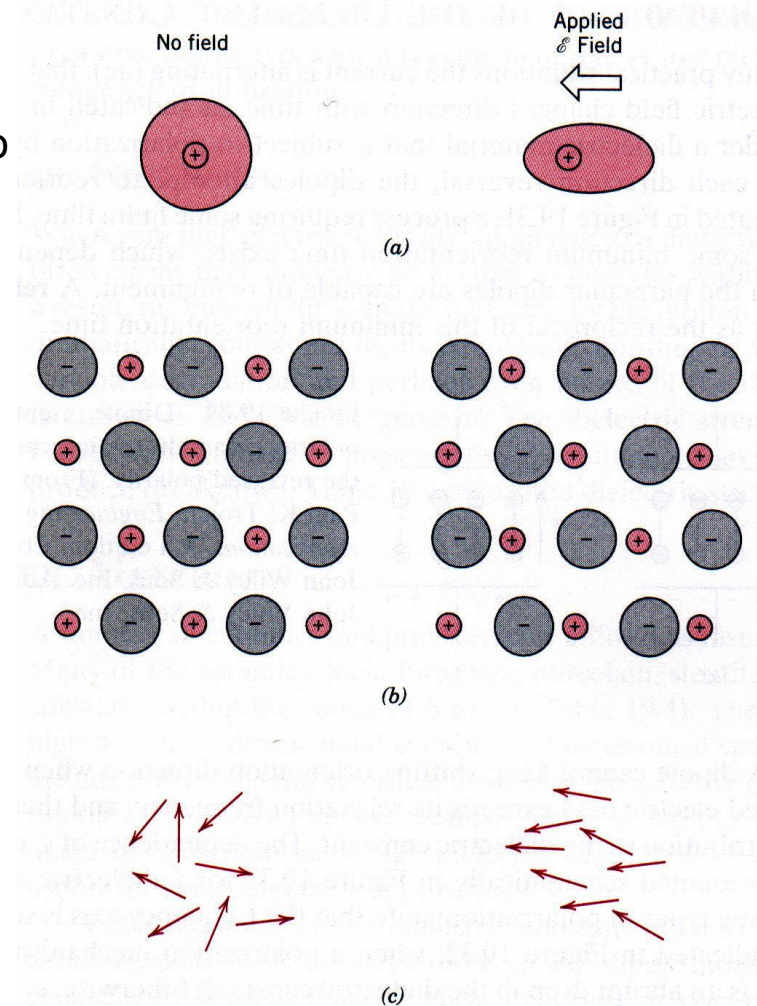
## Iontová polarizace

u iontových krystalů, posun opačně nabitých iontů z rovnovážných poloh v krystalové mřížce, dipólový moment úměrný nábojům iontů a změně jejich vzájemné polohy

## Orientační polarizace

u látek obsahujících polární molekuly nebo skupiny, změna orientace permanentních dipólů, uspořádání ve směru působícího vnějšího pole, v pevných látkách omezená změna orientace permanentních dipólů

$$\text{celková polarizace } \vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_o$$



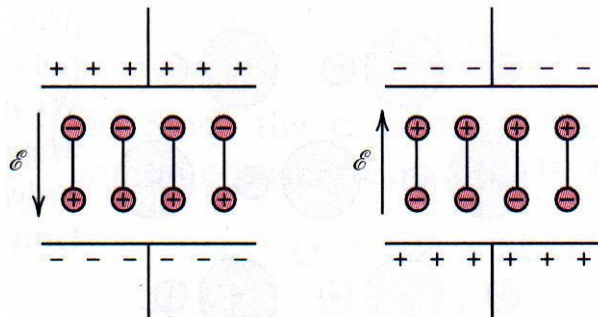


## Polarizace v časově proměnném elektrickém poli

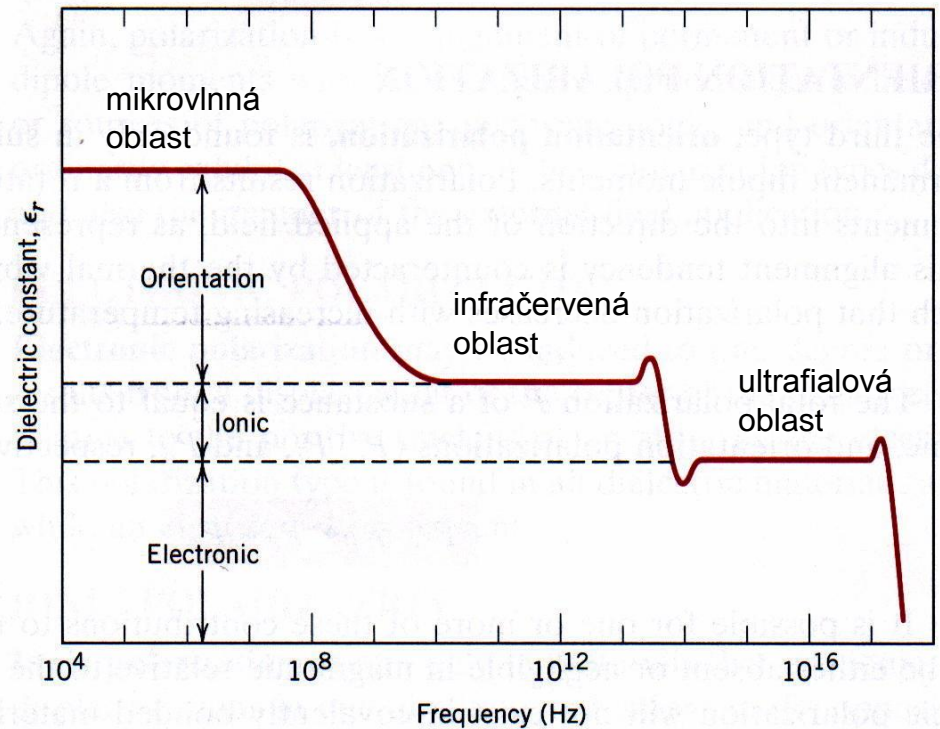
polarizace je závislá na intenzitě vnějšího pole:  $\vec{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0\vec{E}$

k zorientování dipólů v elektrickém poli je nutný určitý čas (liší se podle mechanismu polarizace)

periodická změna směru vnějšího elektrického pole  $\rightarrow$  při frekvenci vyšší než relaxační frekvence určitého typu polarizace se její příspěvek neprojeví



změna orientace dipólů při změně polarity vnějšího elektrického pole



změna relativní permitivity v závislosti na frekvenci střídavého elektrického pole

# Feroelektrika

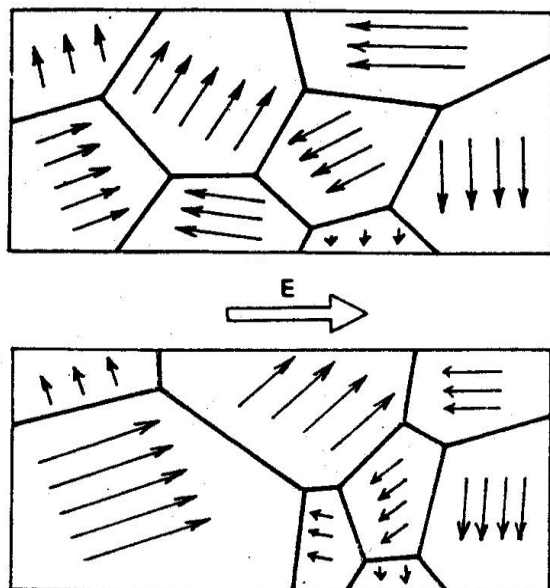
v určitém teplotním rozmezí vykazují spontánní polarizaci  $\vec{P} \neq 0$  při  $\vec{E} = 0$

doménová struktura – malé oblasti v materiálu spontánně polarizované jako celek (feroelektrické domény), každá doména má jinou orientaci vektoru  $\vec{P}$

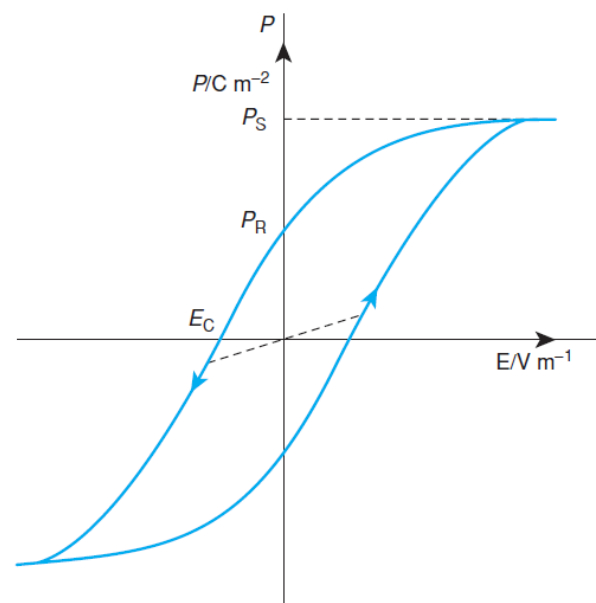
ve vnějším elektrickém poli domény orientované ve směru pole rostou na úkor ostatních

→ při určité intenzitě elektrického pole budou vektory  $\vec{P}$  všech domén rovnoběžné s  $\vec{E}$

ke zrušení spontánní polarizace je nutné opačně orientované koercitivní pole o intenzitě  $E_c$



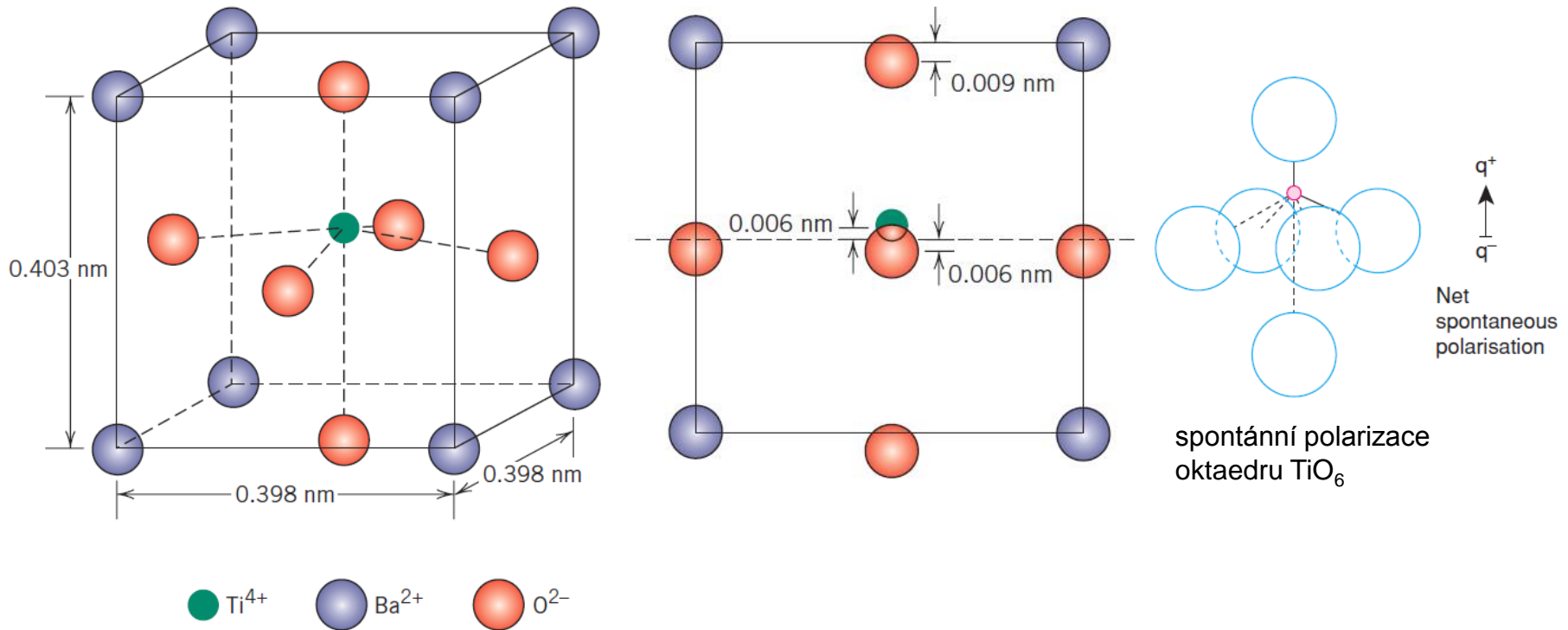
změna doménové struktury při polarizaci feroelektrika



závislost celkové polarizace feroelektrika na intenzitě elektrického pole

Feroelektrické chování  $\text{BaTiO}_3$  – spontánní polarizace v důsledku vychýlení pozic atomů O a Ti proti kubické struktuře perovskitu při  $T < 120\text{ }^\circ\text{C}$  (Curieova teplota  $T_C$ )

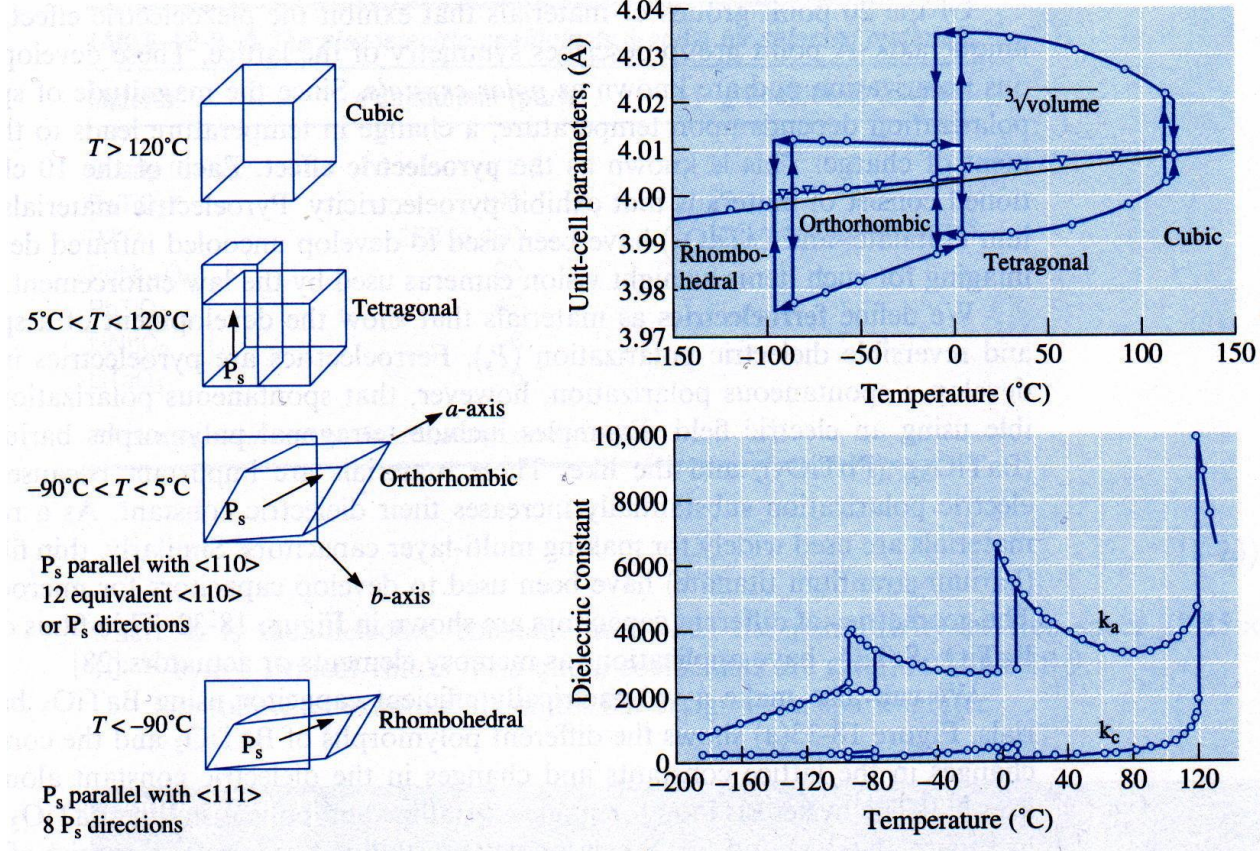
při  $T > T_C$  uspořádaná kubická struktura, ztráta feroelektrických vlastností, přechod do paraelektrického stavu



(převzato z W.D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering, An Introduction. 7th Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2007)



# tři feroelektrické fáze BaTiO<sub>3</sub> a směry vektoru spontánní polarizace $\vec{P}$

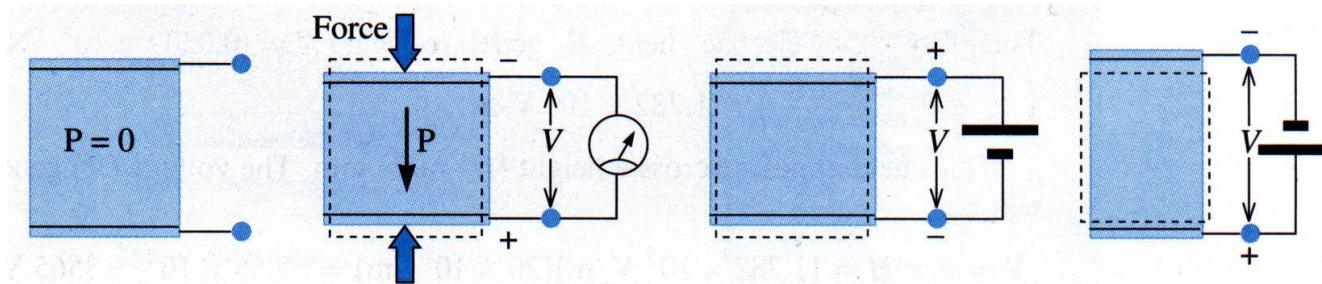


(převzato z D.R. Askeland, P.P. Phulé, The Science and Engineering of Materials (4th Edition). Thomson Brooks/Cole 2003)

Poznámka: **antiferoelektrika** – sousedící atomy vychýlené z pravidelných mřížkových poloh o stejnou vzdálenost v opačném směru, dipólové momenty v doménách uspořádány proti sobě, celková polarizace je nulová (např. PbZrO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>)

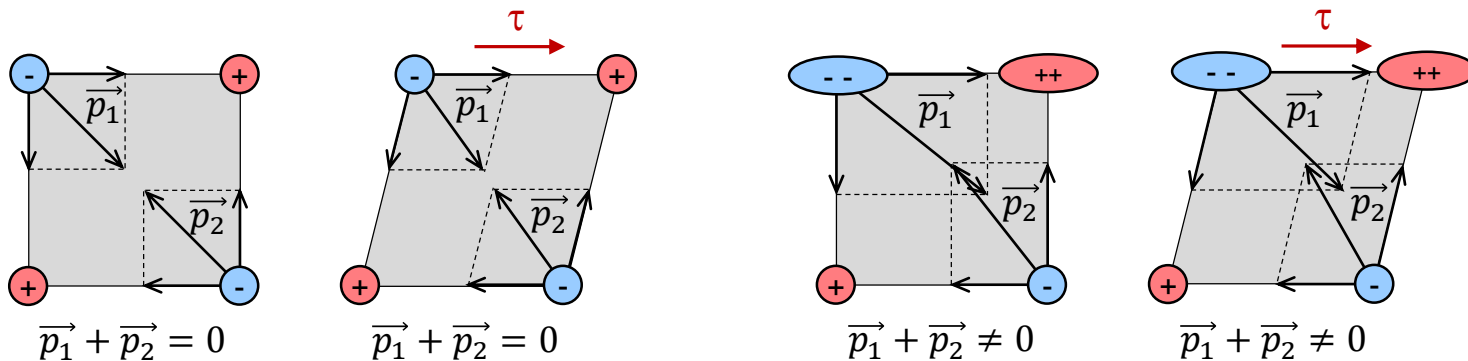
# Piezelektrika

polarizace polárně vázaného dielektrika při mechanické deformaci → elektrický náboj opačné polarity na koncích krystalu

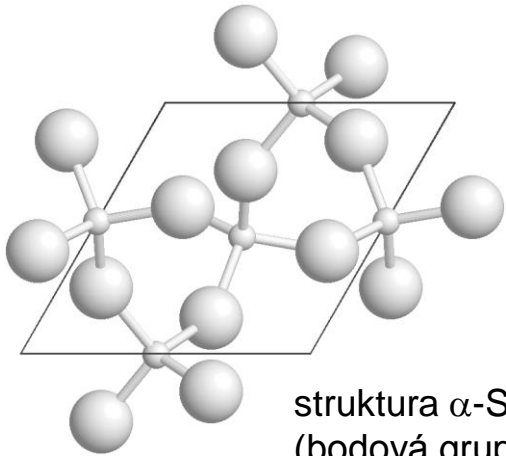


vychýlení atomů z rovnovážných pozic vnějším elektrickým polem → mechanická deformace (elektrostriktce)

piezoelektrické struktury nemají střed symetrie (20 bodových grup: 1, 2,  $m$ , 222,  $mm2$ , 4,  $\bar{4}$ , 422,  $4mm$ ,  $\bar{4}2m$ , 3, 32,  $3m$ , 6,  $\bar{6}$ , 622,  $6mm$ ,  $\bar{6}2m$ , 23,  $\bar{4}3m$ )



příspěvek iontových dipólových momentů k celkové polarizaci při mechanické deformaci centrosymetrické a necentrosymetrické struktury



struktura  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>  
(bodová grupa 32)

$$P = d\tau \quad d - \text{piezoelektrický koeficient (tenzor 3. řádu)}$$

Všechna feroelektrika vykazují piezoelektrický jev.  
Piezoelektrický jev mohou vykazovat i krystaly, které nejsou ve feroelektrickém stavu.

piezoelektrika: BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>, Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT), LiNbO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP), SiO<sub>2</sub> (křemen), ZnO, ...

## Pyroelektrika

posun kladných a záporných nábojů v krystalové mřížce při změně teploty → změna polarizace a povrchového elektrického náboje

všechna pyroelektrika mají piezoelektrické vlastnosti (10 polárních bodových grup: 1, 2, *m*, *mm*2, 3, 3*m*, 4, 4*mm*, 6, 6*mm*)

$$\Delta \vec{P} = \vec{\pi} \Delta T \quad \pi - \text{pyroelektrický koeficient [C m}^{-2} \text{ K}^{-1}]$$

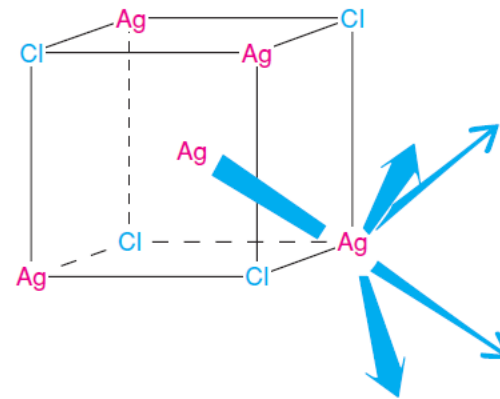
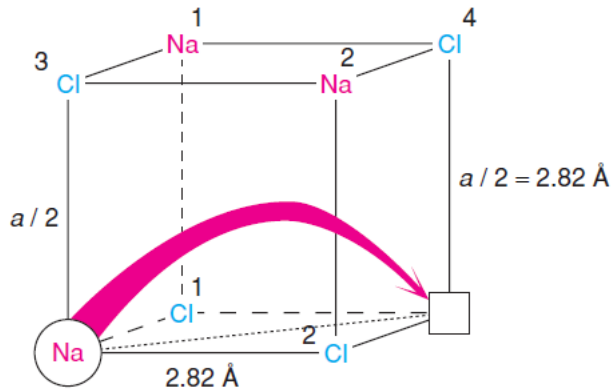
pyroelektrika: BaTiO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>

# Iontové vodiče

pevné elektrolyty – sloučeniny s iontovou vazbou, pevné roztoky

migrace iontů strukturou pevné látky (difúze) v elektrickém poli → iontová vodivost

celková vodivost zahrnuje elektronovou a iontovou vodivost



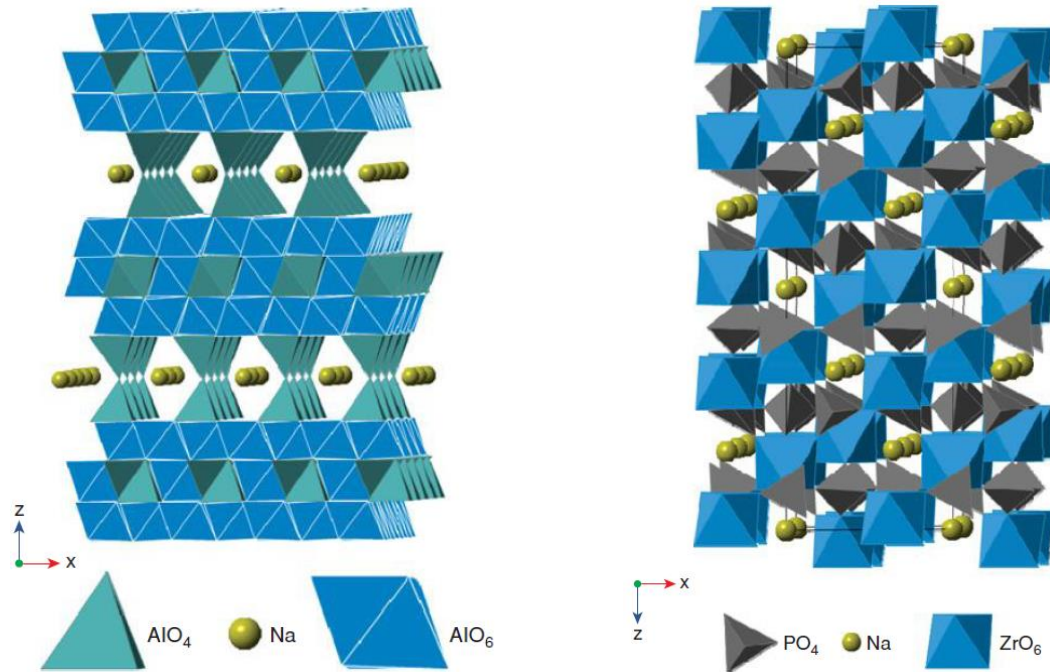
Přeskok kationtu  $\text{Na}^+$  do vakance ve struktuře  $\text{NaCl}$  a kationtu  $\text{Ag}^+$  z intersticiální polohy ve struktuře  $\text{AgCl}$  (do jiné intersticiální polohy nebo do mřížkové polohy, odkud se jiný kation  $\text{Ag}^+$  přesune do intersticiální polohy)

některé materiály vykazují vysokou iontovou vodivost při běžných teplotách → superiontové vodiče ( $\sigma = 10^{-1} - 10^2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ )

## vlastnosti:

- struktura umožňující pohyb iontů (deficitní kationtová nebo aniontová substruktura – vakance, prázdné intersticiální pozice) a velký počet mobilních iontů a prázdných pozic
- nízké energetické bariéry pro přeskok mezi volnými pozicemi ve struktuře ( $\sim 0,1 \text{ eV}$ )
- souvislé vodivostní dráhy pro pohyb iontů





Struktura  $\beta$ -aluminy ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ) a Nasiconu ( $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ )

(převzato z A. R. West, Solid State Chemistry and its Applications, Second Edition/Students Edition, J. Wiley & Sons 2014)

**Kationtové vodiče:**

$\text{Na}^+$   $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\beta$ -alumina),  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ , NASICON)

$\text{Ag}^+$   $\text{AgI}$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$

$\text{Li}^+$   $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ ,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (c-LLZO)

$\text{H}^+$   $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

**Aniontové vodiče:**

$\text{F}^-$   $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$

$\text{O}^{2-}$   $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$  (YSZ),  $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ , defektní perovskity  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-y}$

**Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.**

**Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.**

**Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.**

**Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.**

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

**© VŠCHT Praha 2020**