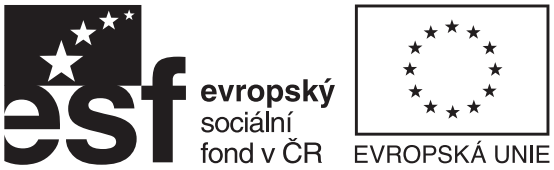


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Modularizace a modernizace studijního programu počáteční přípravy učitele fyziky

Studijní modul

Fyzika pevných látek

Vít Procházka

Olomouc 2012

Recenzovali: Mgr. Milan Vůjtek, Ph.D.
Ing. Adriana Lančok, Ph.D.

Odpovědný redaktor: prof. RNDr. Tomáš Opatrný, Dr.

Zpracováno v rámci řešení projektu Evropského sociálního fondu
a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky
„Modularizace a modernizace studijního programu počáteční přípravy učitele fyziky“
Registrační číslo: CZ.1.07/2.2.00/18.0018
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky

1. vydání
© Vít Procházka, 2012
ISBN 978-80-244-3300-4

Obsah

1 Vazby atomů **11**
- 1.1 Složení pevných látek . . . 11
- 1.2 Vznik krystalů . . . 11
- 1.3 Iontová vazba . . . 14
- 1.4 Kovalentní vazba . . . 14
- 1.5 Kovová . . . 14
- 1.6 Van der Waalsova vazba . . . 14
- 1.7 Vodíková vazba . . . 15
- 1.8 Smíšený charakter vazeb . . . 15

2 Krystalová struktura pevných látek **17**
- 2.1 Geometrický popis trojrozměrných a dvourozměrných krystalů . . . 17
- 2.2 Konstrukce krystalů . . . 18
- 2.3 Symetrie v krystalech . . . 20
- 2.4 Prostorové mříže a prostorové grupy . . . 21
- 2.5 Millerovy indexy . . . 22
- 2.6 Reciproká mřížka . . . 24
- 2.7 Brillouinova zóna . . . 25

3 Poruchy v krystalech, mechanické vlastnosti **27**
- 3.1 Reálný krystal a poruchy krystalu . . . 27
  - 3.1.1 Bodové poruchy . . . 27
  - 3.1.2 Čárové poruchy . . . 29
  - 3.1.3 Rovinné poruchy . . . 30
- 3.2 Napětí . . . 30
- 3.3 Elastické a plastické vlastnosti . . . 31

4 Kmity krystalových mřížek **33**
- 4.1 Energie mřížky . . . 33
  - 4.1.1 Dulong-Petitův zákon . . . 35
  - 4.1.2 Einsteinův model . . . 36

4.1.3 Debyeova teorie 37
4.2 Bornův–Kármánův model 39
4.3 Fonony 41
4.4 Interakce fononů 42

5 Termodynamika pevných látek 43
5.1 Volná energie 43
5.2 Fázová rovnováha 44
5.3 Dvou a vícesložkové systémy 46
5.4 Nukleační procesy 48

6 Elektrony v pevných látkách 51
6.1 Model volných elektronů 51
6.1.1 Sommerfeldův model kovu 53
6.2 Hustota stavů 56
6.3 Elektrony v periodickém krystalovém poli 58
6.3.1 Adiabatická aproximace 59
6.3.2 Blochův teorém 61
6.3.3 Pásové spektrum 62
6.4 Kov, polovodič, izolant 62

7 Metody výpočtu pásové struktury 67
7.1 Kronigův-Penneyův model 67
7.2 Aproximace téměř volných elektronů 67
7.3 Metoda těsné vazby 68
7.4 Teorie funkcionálu hustoty 69

8 Transportní vlastnosti pevných látek 71
8.1 Elektrická vodivost 71
8.2 Boltzmannova transportní rovnice 72
8.3 Drudeho model 73
8.4 Vodivost v Sommerfeldově modelu 73

9 Odezva pevné látky na vnější pole 75
9.1 Dielektrické vlastnosti 75
9.1.1 Polarizační mechanismy 76
9.1.2 Vztah mezi makroskopickými a mikroskopickými veličinami . . 76
9.2 Lineární odezva 77
9.3 Optické vlastnosti 81
9.3.1 Vzájemné působení světla a pevné látky 82

10 Magnetické vlastnosti pevných látek **83**
10.1 Nositelé magnetického momentu 83
10.1.1 Orbitální moment 83
10.1.2 Spinový moment 84
10.1.3 Spin-orbitální vazba 84
10.2 Rozdělení magnetických materiálů 84
10.2.1 Diamagnetické materiály 85
10.2.2 Paramagnetické materiály 86
10.2.3 Fero a ferimagnetické materiály 87
10.2.4 Doménová struktura 89
10.3 Magnetické uspořádání 90
10.3.1 Feromagnetické materiály 91
10.3.2 Antiferomagnetické materiály 91
10.3.3 Ferimagnetické materiály 92
10.3.4 Jevy doprovázející magnetické uspořádání 92
10.4 Magnetické veličiny a jejich jednotky 93

11 Supravodivost **95**
11.1 Supravodivost prvního a druhého druhu 96
11.2 BCS teorie supravodivosti 97
11.3 Využití supravodivosti 97
11.3.1 SQUID 97
11.3.2 Konstrukce supravodivých magnetů 98

12 Měření makroskopických veličin **101**
12.1 Měření mechanických vlastností 101
12.2 Měření vodivostních vlastností 102
12.3 Měření magnetických vlastností 102

13 Měření mikroskopických veličin **105**
13.1 Difrakce 105
13.1.1 Braggův zákon 106
13.1.2 Laueho difrakční podmínky 106
13.1.3 Ewaldova koule 108
13.1.4 Kinematická teorie difrakce 109
13.1.5 Generace a detekce rentgenova záření 114
13.1.6 Neutronová difrakce 117
13.2 Mikroskopické metody 117
13.2.1 Transmisní a skenovací elektronová mikroskopie 117
13.3 Nukleární magnetická rezonance 119
13.4 Mössbauerova spektroskopie 121

13.5 Synchrotronové metody 121
13.5.1 Synchrotron a synchrotronové záření 121
13.5.2 EXAFS 122
13.5.3 NRS 123

Literatura **129**

Předmluva

Tento studijní text je určen především studentům učitelských oborů fyziky. Svým rozsahem pokrývá základní témata fyziky pevných látek a slouží jako úvod do této problematiky. Představuje nejen základní pojmy fyziky pevných látek, ale také základní postupy při budování teoretických modelů pevných látek. Text také poukazuje na souvislost mikrostruktury látek a jejich makroskopických vlastností.
Cílem je poskytnout studentům ucelenou představu o složení, struktuře a vlastnostech pevných látek, nezbytnou pro další studium. Text má představit šíři problematiky spojenou s teoretickým popisem pevných látek, jejich vlastností a možnostech využití. Má poskytnout budoucím učitelům fyziky dostatečný rozhled v problematice pevných látek, umožňující přehledné a srozumitelné vyložení struktury a vlastností pevných látek žákům základních škol, gymnázií a v neposlední řadě středních odborných škol, kde zejména v některých oborech je znalost základních poznatků fyziky pevných látek klíčová.
Při tvorbě textu bylo čerpáno z celé řady materiálů, jejichž výčet je uveden na konci textu. Tento výčet doplněný dalšími tituly je současně literaturou vhodnou k hlubšímu porozumění problematice pevných látek.

Úvod

Lidé odpradávna zkoumali svět, který je obklopuje, a snažili se jej popsat a pochopit zákonitosti, kterými se řídí. To platí jak pro živé organismy, tak pro neživou přírodu. Fyzika pevných látek je obor, jenž si klade za cíl porozumět, popsat a pochopit stavbu a chování pevných látek. Pro dosažení tohoto cíle se využívá jak experimentálního zkoumání, tak teoretických výpočtů. Zkoumání pevných látek se ubírá několika směry, které se mohou více či méně prolínat. Prvním směrem je snaha popsat na základě empirické zkušenosti (fyzikálních experimentů) chování pevných látek. Dále na základě experimentálních výsledků formulovat obecné principy a zákonitosti.
Dalším významným směrem je ověřování modelů a představ o fungování a uspořádání pevné látky. Na začátku je teoretická představa o složení a chování látky a na konci je ověření důsledků této představy pomocí srovnání s experimenty. Dalším aspektem zkoumání pevných látek je snaha objevit nové vlastnosti, které by mohly být využity v různých technických aplikacích. V neposlední řadě je také snaha připravit na základě znalostí pevných látek nové materiály o vhodných vlastnostech pro konkrétní aplikace.

Kapitola 1

Vazby atomů

1.1 Složení pevných látek

Pevná látka je jedno ze čtyř skupenství (kapalina, plyn, pevná látka a plazma), které se vyznačuje především tím, že atomy v pevné látce nemění svou vzájemnou polohu. Atomy jsou vázány v určité rovnovážné poloze, kolem které vykonávají kmity. Zde je vhodné zmínit, že je nutné zohledňovat také takzvané časové okno, v němž pevnou látku pozorujeme, neboť u některých látek dochází k vzájemné změně polohy atomů tak pomalu, že v rámci běžného pozorování tento pohyb prakticky nezaznamenáme. Jako příklad můžeme uvést sklo, které by snadno mohlo být považováno za pevnou látku, nicméně sklo je kapalinou s velmi vysokou viskozitou, a proto se jednotlivé atomy pohybují jen velice pomalu.
Přímým důsledkem toho, že atomy v pevné látce nemění svou vzájemnou polohu je to, že tělesa, která jsou z pevné látky, drží svůj tvar a ke změně tvaru dochází pouze vnějším silovým působením.
V dalších kapitolách se budeme věnovat struktuře pevných látek, příčinám, proč jsou atomy pevných látek vůči sobě vázány a v neposlední řadě jejich vlastnostem a souvislostmi vnitřní struktury látky a jejich vlastností.

1.2 Vznik krystalů

Již ze základní charakteristiky pevné látky, a sice z toho, že pevné látky bez vnějšího silového působení nemění svůj tvar, můžeme usoudit na několik podstatných jevů. Látky, ať už v pevném, kapalném nebo plynném skupenství, jsou složeny z atomů. Aby si pevné látky udržely svůj tvar, musí atomy mezi sebou silově působit. Aby atomy držely u sebe, musí být toto působení přitažlivé. Současně ale musí mezi atomy působit i odpudivé síly. V opačném případě by došlo ke zhroucení pevné látky, již by nedržela svůj neměnný tvar. Tyto odpudivé a přitažlivé síly musí být

v rovnováze. Toto si snadno můžeme ukázat na modelovém případě, kdy dva atomy (například v molekule) na sebe působí přitažlivou silou F_p (obr. 1.1)

$$F_\mathrm{p} = -\frac{\alpha}{r^n} \tag{1.1}$$

a odpudivou silou F_o

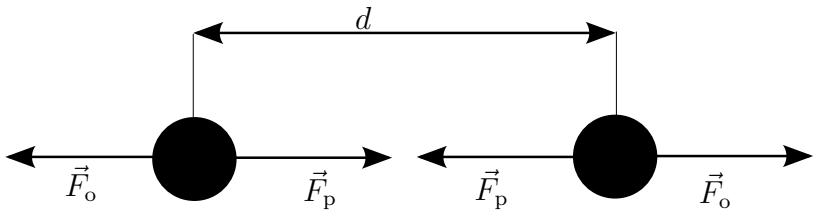
$$F_\mathrm{o} = \frac{\beta}{r^m}, \tag{1.2}$$

kde α a β jsou konstanty vyjadřující míru silového působení přitažlivých, respektive odpudivých sil a m a n jsou exponenty udávající funkční závislost silového působení na vzdálenosti r sledovaných atomů. V rovnovážném stavu budou mít atomy mezi sebou vzdálenost d. Tato vzdálenost odpovídá nulovému silovému působení mezi atomy, tedy stavu, kdy se F_p a F_o vyrovnají,

$$F_\mathrm{o} + F_\mathrm{p} = 0. \tag{1.3}$$

Rovnovážná vzdálenost d je pak dána vztahem

$$d = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\frac{1}{m-n}}. \tag{1.4}$$



Obr. 1.1: Silové působení mezi dvěma atomy

Podívejme se ještě na energetickou bilanci této naší modelové soustavy složené ze dvou atomů. Vzájemnou potenciální energii vyjádříme jako součet potenciální energie odpudivého členu a přitažlivého členu

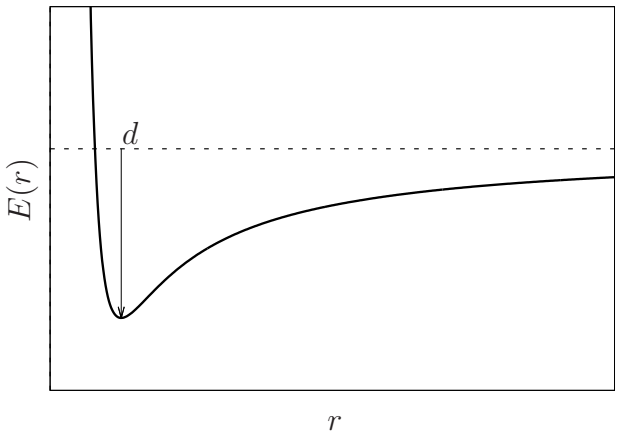
$$E(r) = \frac{\alpha}{(n-1)r^{n-1}} - \frac{\beta}{(m-1)r^{m-1}}. \tag{1.5}$$

Funkce $E(r)$ má pro $r = d$ nulovou derivaci a tedy extrém. Je-li tímto extrémem minimum, pak je molekula stabilní. Průběh energie $E(r)$ je znázorněn na obr. 1.2. Minimum má funkce $E(r)$ v případě, že odpudivá síla klesá rychleji s meziatomovou

vzdáleností než síla přitažlivá. V opačném případě se molekula nachází v metastabilním stavu a pod vlivem vnějšího okolí (například teplotních fluktuací) se systém rozpadá. Představíme-li si, že máme dva atomy, z nichž jeden nese kladný náboj a druhý záporný, pak přitažlivé silové působení je coulombovské a konstanta α je dána vztahem

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}, \tag{1.6}$$

kde ε_0 je permitivita vakua a exponent n pro Coulombův zákon je $n = 2$. Koeficient β vyjadřující míru odpudivých sil je určován experimentálně. Protože se jedná o sílu, která velice rychle klesá se vzrůstající vzdáleností, je tento rychlý pokles vyjádřen mocninou $m > 6$. Někdy se tento rychlý pokles vyjadřuje také exponenciální závislostí. Podstata této odpudivé síly je vlastně dána tím, že když budeme atomy přibližovat, začnou se postupně atomy překrývat a tím je způsobeno odpuzování. Odpudivou sílu můžeme také zdůvodnit Pauliho vylučovacím principem.



Obr. 1.2: Závislost energie $E(r)$ na vzdálenosti r pro dvouatomovou molekulu

Pro pevnou látku, která se skládá z velkého množství atomů, platí stejné principy jako pro uvedený modelový příklad dvou atomů (dvouatomové molekuly). Matematické vyjádření by však bylo poměrně složité. Podstata přitažlivé síly může být i jiná než jen přitažlivá coulombovská síla dvou opačných nábojů. Mechanismy silového působení mezi atomy, které vážou atomy do molekul a pevných látek, nazýváme chemické vazby. Ty rozdělujeme na iontové, kovalentní, kovové, van der Waalsovy a vodíkové.

1.3 Iontová vazba

Iontová vazba se vyskytuje například u alkalických halogenidů. Při jejím vzniku přechází elektron z atomu jednoho prvku na atom druhého prvku. Oba atomy se tak po výměně elektronu stávají ionty s kladným, respektive záporným nábojem. Ty jsou potom k sobě přitahovány coulombovskou silou. Kladné a záporné ionty se v krystalu střídají. Podstatnou charakteristikou pro iontovou vazbu je skutečnost, že elektrony jsou lokalizované těsně v okolí jader kladně i záporně nabitého iontu. Na spojnici mezi ionty je hustota elektronů v podstatě nulová. Důsledkem lokalizace elektronů je například poměrně malá elektrická vodivost za pokojové teploty. Elektrická vodivost roste až se vzrůstem teploty a dominantním mechanismem vodivosti není elektronová vodivost, ale iontová vodivost, kdy za vyšší teploty snadněji dochází k pohybu celých iontů.

1.4 Kovalentní vazba

Kovalentní vazba je založena na sdílení elektronů dvěma sousedními atomy. Atomy jsou stále neutrální, a tedy nevznikají ionty. U této vazby, na rozdíl od vazby iontové je na spojnici mezi atomy vysoká elektronová hustota. Nicméně elektrony jsou stále silně vázány s atomy, a proto sloučeniny s kovalentní vazbou zpravidla vykazují nízkou elektrickou vodivost. Tato vazba je důsledkem výměnných sil (výměnné interakce). Příkladem kovalentně vázaných krystalů je například C, Ge, Si. Kovalentně jsou také vázány atomy ve dvouatomových molekulách plynů N_2, O_2.

1.5 Kovová

Kovová vazba je typická pro krystaly s atomy jednoho typu, například Na, Ca, Cu, Ag, Au a další. Krystal je tvořen mříží kladně nabitých iontů a volnými nebo téměř volnými elektrony, které kompenzují kladný náboj iontové mřížky. Tyto elektrony svým chováním připomínají chování molekul plynu, a proto se těmto elektronům říká elektronový plyn. Ionty jsou pohromadě drženy právě elektronovým plynem. Přítomnost velkého množství volných elektronů vysvětluje velice dobrou elektrickou vodivost.

1.6 Van der Waalsova vazba

Van der Waalsova vazba se projevuje například u molekul vzácných plynů. Neutrální atom s uzavřenými elektronovými slupkami je celkově neutrální, ale projevuje se jako

fluktuující elektrický dipól (střední hodnota elektrického dipólového momentu je nulová). Elektrické pole dipólu vzniklého fluktuací klesá se třetí mocninou vzdálenosti a současně elektrické pole dipólu indukuje vznik dipólového momentu u druhého atomu. Interakční energie E takto vázaných atomů je dána vztahem

$$E = -\frac{A}{r^6}, \tag{1.7}$$

kde A je míra silového působení. Při přiblížení atomů se začne projevovat repulze (odpuzování). Odpudivá síla je způsobená překrytím elektronových orbitalů a k interakční energii tedy musíme přidat ještě člen vyjadřující repulzní energii. Dostaneme tedy vztah

$$E = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^m}, \tag{1.8}$$

kde B je míra silového působení repulze a m je mocnitel vyjadřující závislost odpudivé síly na vzdálenosti. Jedná se o rovnici obdobnou jako v modelovém příkladu, viz rovnice (1.5). Obdobným způsobem pak můžeme najít rovnovážný stav, kdy jsou k sobě atomy vázány.

1.7 Vodíková vazba

Atom vodíku, který je kovalentně vázán na jiný atom, předává elektron do vazebného páru. V případě, že se jedná o vazbu vodíku se silně elektronegativním prvkem, je vazebný pár elektronů lokalizován v určitém směru. Tím ale jistým způsobem odhaluje kladně nabité jádro, které pak může elektrostaticky interagovat s nevazebným elektronovým párem okolních molekul. Tímto způsobem dochází ke vzniku slabé vazebné síly. Tato vazba může vzniknout jak mezi atomy v rámci jedné molekuly, tak i mezi dvěma molekulami. Neboť vodík je rozměrově malý atom, může vodíkovou vazbou k sobě vázat pouze jeden atom.
Vodíková vazba vzniká pouze u molekul se silně elektronegativním prvkem jako je fluor, vodík nebo kyslík. Jedním z příkladů, kde se uplatní vodíková vazba, je vytvoření struktury ledu, kdy jednotlivé molekuly vody jsou k sobě vázány právě vodíkovou vazbou.

1.8 Smíšený charakter vazeb

V některých sloučeninách a krystalech mohou být přítomné různé typy vazeb současně. Takovým příkladem může být například grafit, kde atomy uhlíku jsou k sobě vázány kovalentní vazbou a vytvářejí roviny. Jednotlivé roviny jsou k sobě vázány van der Waalsovou vazbou, která je podstatně slabší než vazba kovalentní. U některých sloučenin je obtížné charakter vazby určit.

Kapitola 2

Krystalová struktura pevných látek

2.1 Geometrický popis trojrozměrných a dvourozměrných krystalů

Atomy v pevné látce zpravidla tvoří krystaly. Na to, že krystaly jsou složeny z periodicky opakujících se částí, bylo usuzováno už dlouho před objevením a rozvojem difrakčních metod, které tuto hypotézu potvrdily. Indíciemi pro hypotézu o periodickém uspořádání krystalů byl například výskyt přírodních ploch u krystalu nebo štěpnost podél určitých rovin. Na obr. 2.1 vidíme příklad krystalu křemene (SiO_2). O tom, zda je materiál krystalický nebo ne, rozhoduje jeho vnitřní struktura, ne jeho vnější tvar.

Obr. 2.1: Krystal křemene. (http://www.hofmann.estranky.cz/img/mid/4535 /krystal.kremen.jpg)

S rozvojem difrakčních metod se rozvinula vědní disciplína krystalografie, která se věnuje charakterizaci a určení krystalových struktur materiálu. V této kapitole před-

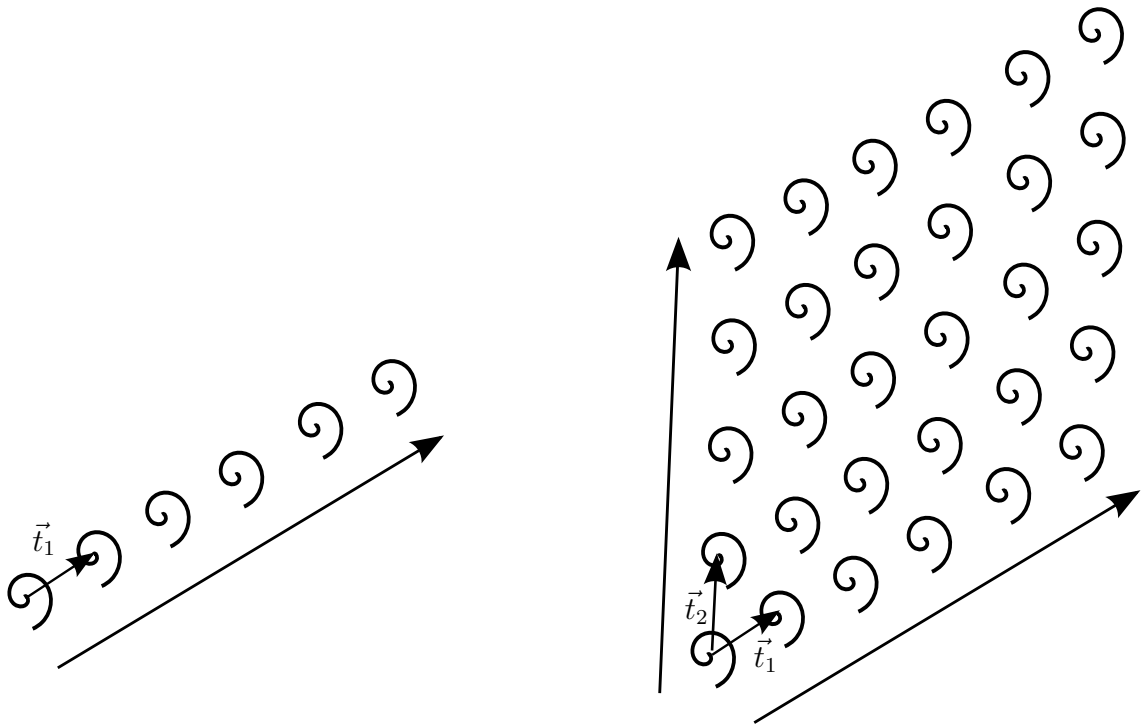
stavíme základní pojmy krystalografie.
Prvním pojmem, který je vhodné pro popis struktury krystalu zavést, je pojem ideální krystal. Jedná se o nekonečný objekt s trojrozměrnou translační periodicitou (opakování stejného motivu ve třech nezávislých směrech), který neobsahuje žádné defekty. Reálné krystaly se k ideálnímu pouze blíží, ale i tak tento pojem je vyhovující a užitečný pro popis struktury, výpočty a empirická vysvětlení vlastností krystalů.

2.2 Konstrukce krystalů

V této kapitole popíšeme, co to je krystalová mříž, jaké má vlastnosti a jakým způsobem jsou krystalové mříže konstruovány.
Jak jsme již zmínili, atomy jsou v krystalu poskládány do pravidelných vzorů. Pravidelný vzor můžeme vytvořit opakováním určitého motivu v určitých směrech, obr. 2.2. Na tento motiv nejsou kladeny v podstatě žádné podmínky. Může se jednat o atom, ale i molekulu, nebo také o charakteristicky uspořádané atomy. Tento motiv může, ale i nemusí vykazovat určitý stupeň symetrie.
Nezávislých směrů (dimenzí), ve kterých tento motiv opakujeme, může být víc. Podle počtů směrů, ve kterých motiv opakujeme, můžeme vytvořit jednodimenzionální krystal (řetízek), dvoudimenzionální krystal (plošný vzor) a nejběžnější je trojdimenzionalní krystal. V teoretické rovině nám nic nebrání konstruovat i vícedimenzionální krystaly, které se však v přírodě nevyskytují.
Opakování motivu v určitém směru $\vec{t}$ o určitou vzdálenost nazýváme translací (posunutím). Translace patří mezi operace symetrie, což je obecně takový úkon, při kterém se zamění polohy alespoň některých bodů v krystalu, ale krystal jako celek nezmění svou podobu. Translace má mezi operacemi symetrie významné postavení, neboť se při ní mění polohy všech atomů a žádný bod nezůstává na původním místě. Matematicky je operace translace vyjádřena vztahem

$$\vec{T} = a_1\vec{t_1} + a_2\vec{t_2} + a_3\vec{t_3} + ... + a_n\vec{t_n}, \tag{2.1}$$

kde vektory $\vec{t_1}$, $\vec{t_2}$, $\vec{t_3}$, ..., $\vec{t_n}$ určují směr a periodu translace, a_1, a_2, ..., a_n jsou celá čísla a n je dimenze krystalu (prostoru). Koncové body těchto vektorů jsou mřížové body a množina mřížových bodů se nazývá mříž. Mřížové body jsou pak body se stejným a stejně orientovaným okolím.
Aplikací translace přechází všechny mřížové body zase na mřížové body, a protože mluvíme o nekonečném krystalu, přechází krystal operací mřížové translace sám na sebe.
Důležitými pojmy při diskuzi ohledně uspořádání atomů do krystalu jsou krystalová struktura a krystalová mříž. Strukturou krystalu rozumíme prostorové uspořádání atomů, naproti tomu krystalová mříž vystihuje pouze translační periodicitu krystalu a tvoří pouze jakousi osnovu, ve které jsou atomy rozmístěny. Strukturu celého



Obr. 2.2: Znázornění opakování určitého objektu (motivu) v jedné a dvou dimenzích. Protože motiv, který opakujeme, neztotožňujeme s atomem, i na tomto obrázku množíme nějaký obecný objekt. Vektory $\vec{t}_2$ a $\vec{t}_2$ jsou vektory posunutí v určitém směru.

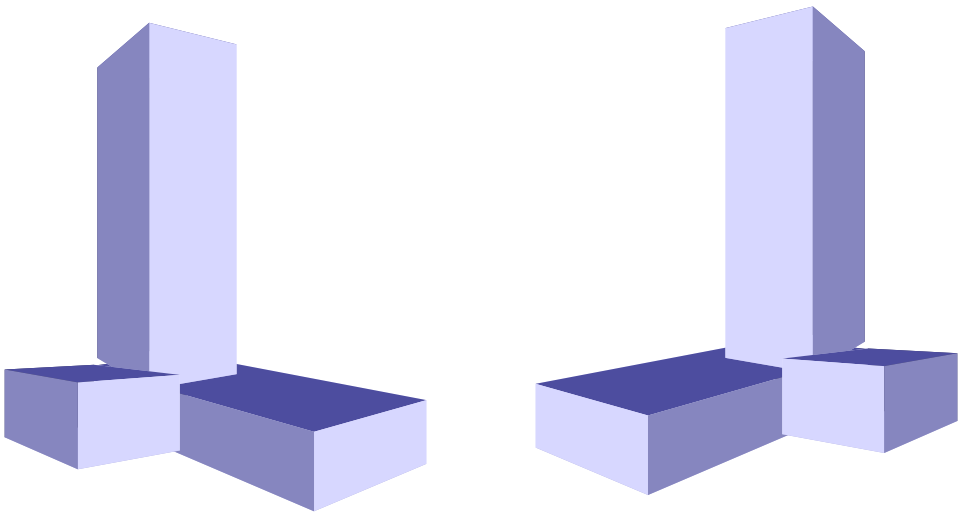
krystalu, známe-li krystalovou mříž, popíšeme tak, že určíme polohy atomů v jedné buňce mříže. Což je takový objekt, jehož opakováním pomocí translací v příslušných směrech vytvoříme celý krystal.

Základní buňkou nazýváme takový objekt, který tvoří translační vektory, které splňují rovnici (2.1) a pomocí kterých je mříž jasně definována. Pro jednu mříž může však existovat několik takových trojic (obecně n-tic) vektorů. Jedna základní buňka může obsahovat jeden nebo několik mřížových bodů. Základní buňku, která obsahuje jeden mřížový bod, nazýváme primitivní. Ta má ze všech možných základních buněk nejmenší objem. Základní buňka, která obsahuje více mřížových bodů, je buňka centrovaná.

Zavedení centrovaných buněk je dáno požadavkem na to, abychom měli stejnou symetrii základní buňky i celé mříže. Translace vymezující základní buňku jsou označovány zpravidla jako vektory $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.

2.3 Symetrie v krystalech

Pravidelný vzor vytvořený translacemi však často vykazuje i vyšší symetrii. Můžeme si všimnout, že jednotlivé mřížové body mohou opět přejít v mřížové body například při otočení o určitý úhel kolem vybraného bodu nebo také budeme-li celý krystal zrcadlit kolem určité roviny (roviny zrcadlení). Všem operacím, při nichž mřížové body přecházejí opět v mřížové body, říkáme operace symetrie. Přičemž těm operacím symetrie, které nechávají alespoň jeden bod v prostoru na původním místě, říkáme bodové operace symetrie. Mezi tyto operace patří rotace, inverze a zrcadlení a složení některých ze zmíněných operací.
Zde je dobré upozornit na skutečnost, že operace inverze a zrcadlení mění povahu zrcadleného objektu z pravého na levý a opačně, obr. 2.3. Pravý a levý objekt neztotožníme žádnou rotací, posunutím ani žádnou jejich kombinací. Abychom z pravého objektu získali levý objekt, musíme použít inverzi nebo zrcadlení. Operacemi translace a rotace se charakter objektu nemění. Všechny objekty vytvořené translací nebo rotací jsou shodné (kongruentní). Pravý a levý objekt vytvořený zrcadlením nebo inverzí jsou protitvaré (enantiomorfní).



Obr. 2.3: Pravý a levý objekt, které na sebe mohou přecházet zrcadlením a inverzí.

Operace symetrie mohou být matematicky snadno vyjádřeny pomocí matic. Například rotace kolem osy z o 90° R_z je vyjádřena maticí

$$R_z = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.2}$$

U krystalů s centrovanou buňkou navíc existují translace o neceločíselný násobek mřížové translace, které převádějí mřížový bod na další mřížový bod. Tyto translace se nazývají subtranslace. Všechny operace symetrie navíc můžeme skládat, takže například kombinací subtranslace a rotace obdržíme operaci skluzové roviny, případně operaci šroubové osy.
Tvarová symetrie přirozeně rostlých krystalů, difrakční obrazce a i minimální symetrie makroskopických fyzikálních vlastností jsou projevy kombinací bodových operací symetrie. Tyto kombinace tvoří bodové grupy. Podle toho, jaké operace krystal obsahuje, může být každý krystal zařazen do své bodové grupy a do své třídy.
Existuje pouze šest netriviálních kombinací rotací. Přidáme-li k rotacím ještě roviny zrcadlení a inverzi, získáme pouze jednu další netriviální kombinaci operací symetrie. Aplikací jednotlivých operací se však tento počet zvýší na konečných 32 bodových grup, které se však podle určité minimální symetrie dělí na sedm krystalových soustav. Těmito soustavami jsou:

- triklinická – jedna inverzní osa,
- monoklinická – dvojčetná a dvojčetná inverzní osa,
- ortorombická – tři vzájemně kolmé dvojčetné nebo dvojčetné inverzní osy,
- tetragonální – čtyřčetná nebo čtyřčetná inverzní osa,
- trigonální – trojčetná nebo trojčetná inverzní osa,
- hexagonální – šestičetná nebo šestičetná inverzní osa,
- kubická – čtyři trojčetné nebo trojčetné inverzní osy ve směru tělesových úhlopříček krychle.

Bodové grupy, které se liší pouze přítomností nebo nepřítomností inverze, zahrnujeme do jedné Laueho grupy. Všechny bodové grupy náležící do jedné Laueho grupy vytváří difrakční obrazec se stejnou symetrií. To hraje důležitou roli při určování symetrie krystalu pomocí difrakčních technik.

2.4 Prostorové mříže a prostorové grupy

Prostorové mříže vzniknou z rovinných mříží periodickým opakováním rovinné mříže ve třetím směru. U rovinného vzoru můžeme vrstvit rovinné mříže v libovolném směru. Vykazuje-li rovinná mříž určité prvky symetrie, není možné roviny vrstvit libovolně. Vrstvení musí probíhat takovým způsobem, aby stále byla zachována symetrie vzniklé, tentokrát už trojrozměrné mříže. Jinými slovy, současně s vrstvením musí operace symetrie převádět body na sebe. Při dodržení všech omezení na

vrstvení rovinných mříží zjistíme, že existuje 14 různých prostorových mříží, které nesou označení Bravaisovy mříže, obrázek 2.4. Konvenční buňky prostorových mříží splňují podmínky:

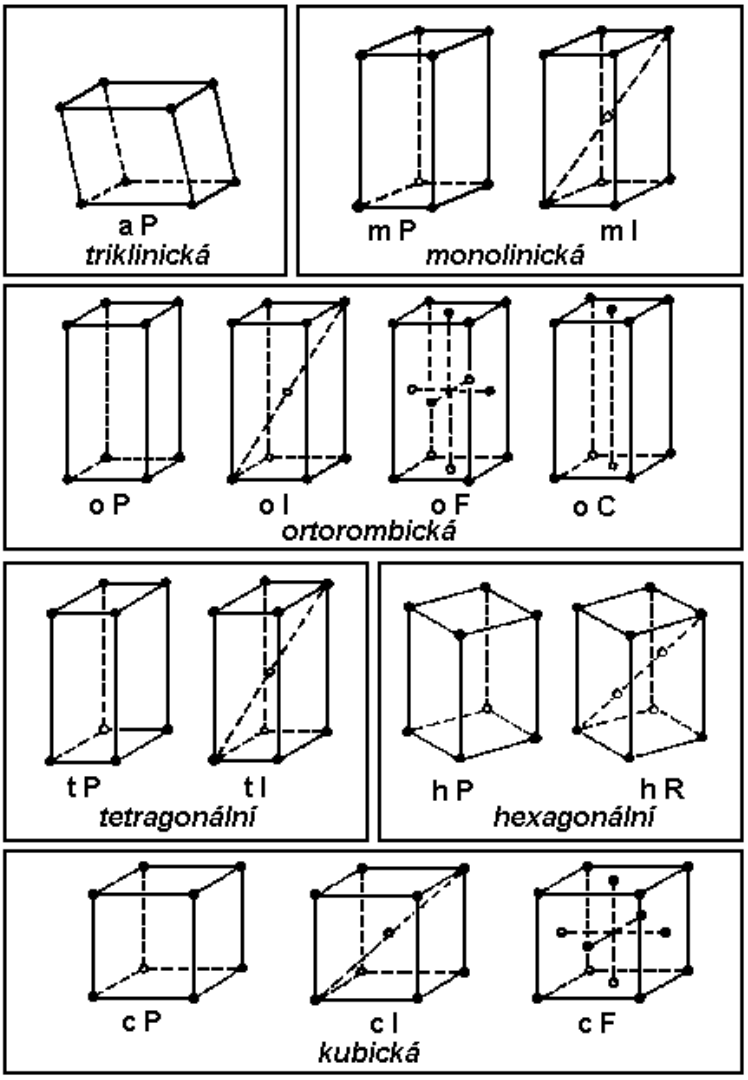
- Symetrie buňky je stejná jako symetrie celé mříže.
- Počet stejných hran a úhlů mezi hranami zvoleného rovnoběžnostěnu je maximální.
- Existují-li mezi hranami pravé úhly, je jejich počet co největší.
- Při splnění předchozích pravidel je objem buňky minimální.

Přidáme-li k bodovým grupám možnost translace, subtranslace, šroubové osy a skluzové roviny, získáme soubory operací symetrie, které popisují symetrie periodických prostorových vzorů, a tedy popisují i strukturu ideálních krystalů.
Bylo dokázáno, že kombinací všech prvků symetrie můžeme získat pouze 230 prostorových grup. Existuje několik způsobů označení prostorových grup na základě minimálních prvků symetrie, které grupy vykazují. Všechny grupy symetrií včetně jejich označení najdeme v mezinárodních krystalografických tabulkách.

2.5 Millerovy indexy

Rovina, která prochází třemi mřížovými body, které neleží na přímce, se nazývá mřížová rovina. Soustava takových rovin tvoří osnovu mřížových rovin. U takové osnovy můžeme určit mezirovinnou vzdálenost d. Tou rozumíme vzdálenost dvou sousedních mřížových rovin jedné osnovy. Mezirovinná vzdálenost mezi všemi mřížovými rovinami v rámci jedné osnovy je konstantní a je charakteristická pro danou osnovu rovin.
Orientaci mřížové roviny vůči krystalografickým osám popisují Millerovy indexy h, k, l. Jsou to celá nesoudělná čísla, která udávají, na kolik dílů dělí tato rovina příslušné krystalografické osy $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. Millerovy indexy pak můžeme snadno určit z úseku, který mřížová rovina vytíná na osách $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ nejblíže počátku.
Například osnova kolmá k tělesové úhlopříčce bude mít Millerovy indexy (111), rovina rovnoběžná s osou a Millerovy indexy (011) nebo (001). Obecně platí, protíná-li mřížová rovina krystalografickou osu $\vec{a}$ v jedné třetině, osu $\vec{b}$ v jedné polovině a osu $\vec{c}$ také v jedné polovině, pak Milerovy indexy roviny budou (322).
Z Millerových indexu můžeme také snadno určit mezirovinnou vzdálenost. Předpis, jakým vypočítáme mezirovinnou vzdálenost například u kubického krystalu, je

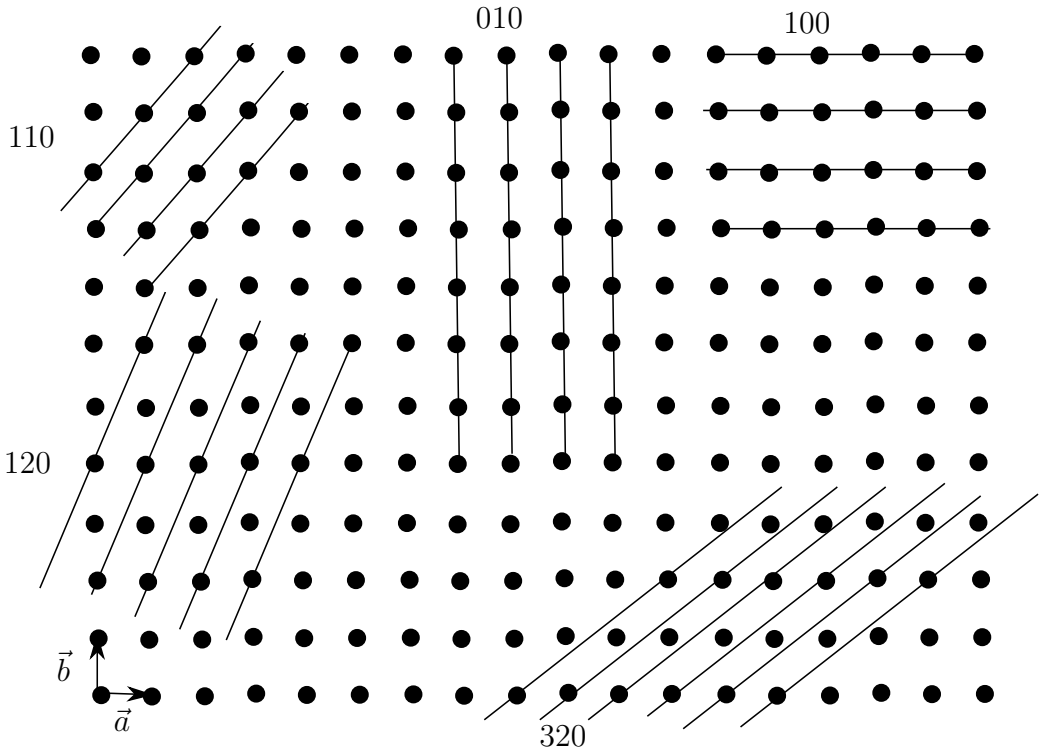
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \tag{2.3}$$



Obr. 2.4: Bravaisovy mříže (převzato z http://www.xray.cz/kryst/str03a.htm)

kde a je mřížový parametr kubické mříže. Výpočty mezirovinných vzdáleností pro další soustavy jsou složitější, neboť je nutné započítat různé mřížové parametry a různé úhly mezi krystalografickými osami.
Obdobně jako popisujeme Millerovými indexy roviny, můžeme také popisovat krystalografické směry. Ty se značí jako $[uvw]$, kde u, v, w označují celá čísla odpovídající složkám vektoru mířícího z počátku do mřížového bodu

$$\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}. \tag{2.4}$$



Obr. 2.5: Osnovy rovin a jejich Millerových indexů

2.6 Reciproká mřížka

V difrakčních experimentech, především při jejich interpretaci, je velice důležitý pojem reciproká mříž. Proč je zavedení reciproké mříže tak důležité, bude ukázáno v kapitole věnované difrakci záření, zde se omezíme pouze na její definici a konstatování, že bod reciproké mříže je totožný se směrem, do kterého se rozptyluje záření při difrakčních experimentech. Konstrukce reciproké mříže je poměrně jednoduchá. Ze společného počátku vedeme kolmice ke všem osnovám rovin a ve vzdálenosti $1/d_{hkl}$ umístíme bod reciproké mříže, kdy d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost příslušné osnovy rovin a indexy h, k, l označují příslušnou osnovu rovin a současně označují i mřížový bod reciproké mříže.
Libovolný mřížový bod $\vec{G}_{hkl}$ reciproké mříže můžeme popsat pomocí vektoru

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \tag{2.5}$$

kde základní translační vektory reciproké mříže $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ jsou definovány jako

$$\vec{a}^* = \vec{n}_{100}/d_{100}, \tag{2.6}$$

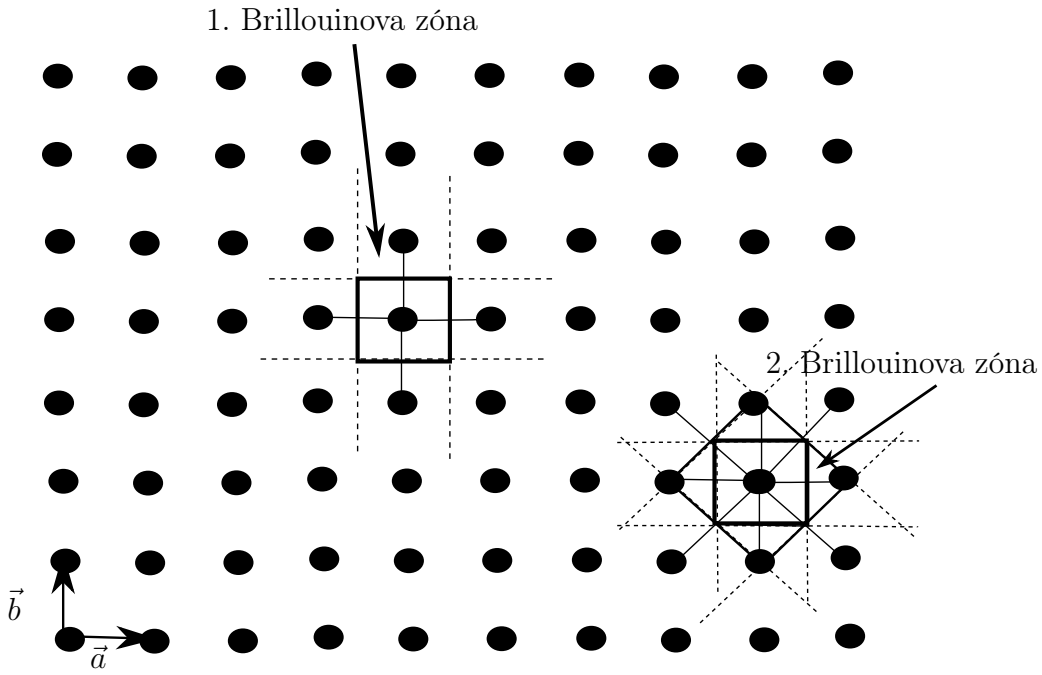
$$\vec{b}^* = \vec{n}_{010}/d_{010}, \tag{2.7}$$

$$\vec{c}^* = \vec{n}_{001}/d_{001}, \tag{2.8}$$

kde vektory $\vec{n}_{hkl}$ jsou jednotkové vektory ve směru normál k rovinám s Millerovými indexy h, k, l.

2.7 Brillouinova zóna

Pro některé výpočty elektronových struktur můžeme místo primitivní buňky (která obsahuje právě jeden mřížový bod) zavést takzvanou Wigner-Seitzovu buňku, která také obsahuje pouze jeden mřížový bod. Tato buňka je konstruována tak, že vybereme jeden mřížový bod, který bude středem Wigner-Seitzovy buňky, uprostřed spojnice se všemi nejbližšími mřížovými body vedeme rovinu kolmou na tuto spojnici a objem, který je ohraničen těmito rovinami, je Wigner-Seitzova buňka. Takto definovaným mnohostěnem může být, stejně jako primitivní buňkou, vyplněn celý krystal.



Obr. 2.6: Konstrukce Brillouinovy zóny

Podobně jako byla pro reálnou krystalovou mříž zavedena Wigner-Seitzova buňka, definujeme také v reciprokém prostoru mnohostěn, který vznikne kolem bodu re-

ciproké mříže tak, že v polovině spojnice s nejbližšími okolními mřížovými body vedeme roviny kolmé k této spojnici. Tomuto mnohostěnu potom říkáme Brillouinova zóna, nebo také první Brillouinova zóna. Takovýmto způsobem zkonstruovaná buňka má plnou symetrii. Opakováním Brillouinovy zóny můžeme opět vyplnit celý reciproký prostor.
Zavedení Brillouinovy zóny je motivováno výpočty elektronových struktur v krystalu. Ukazuje se, že vlnové funkce elektronů v periodickém krystalu mají stejnou periodicitu jako samotný krystal, a proto není nutné počítat vlnové funkce v celém krystalu a stačí se omezit pouze na Brillouinovu zónu.
V některých případech je vhodné zavést i druhou, třetí ... n-tou Brillouinovu zónu. Ty jsou konstruovány podobným způsobem jako první Brillouinova zóna, s tím rozdílem, že neuvažujeme spojnici nejbližších sousedních mřížových bodů, ale spojnici s mřížovými body ve druhém nejbližším okolí mřížového bodu.

Kapitola 3

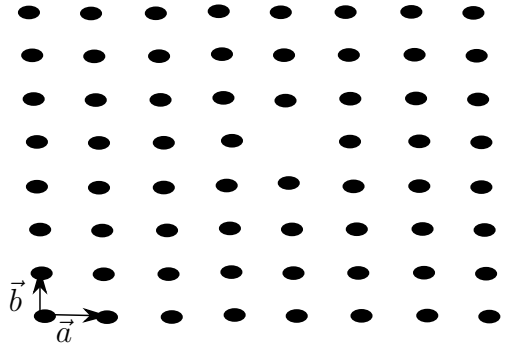
Poruchy v krystalech, mechanické vlastnosti

3.1 Reálný krystal a poruchy krystalu

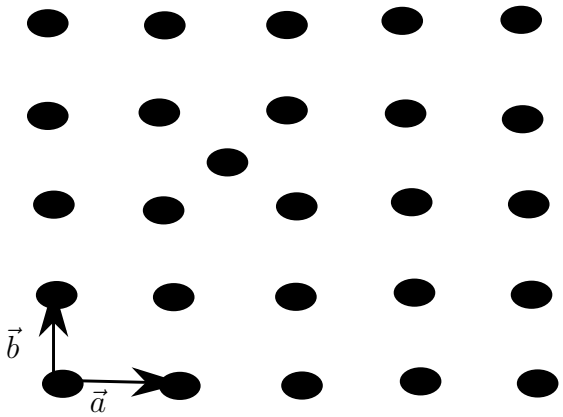
V kapitole 2 jsme zavedli pojem ideálního krystalu. Ukázali jsme také způsob popisování struktury. Ideální krystal je fyzikální abstrakce a skutečné krystaly v přírodě (nebo v laboratořích) se k ideálnímu krystalu mohou pouze více nebo méně přibližovat.
U reálných krystalů se objevují místa, ve kterých je porušena translační periodicita a symetrie. Porušení pravidelnosti krystalu rozdělujeme podle jejich charakteru a dělíme podle toho, v kolika dimenzích se tato porucha šíří. Máme tedy poruchy bodové, čárové, plošné a objemové.
Přítomnost a množství poruch v krystalové mříži zásadním způsobem ovlivňuje některé fyzikální vlastnosti reálného krystalu, a proto je důležité se těmito poruchami a jejich popisem podrobněji zabývat.

3.1.1 Bodové poruchy

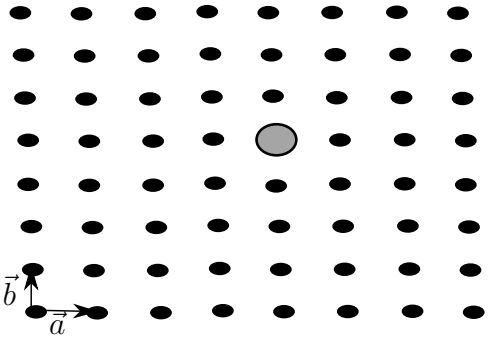
První takovou poruchou je vakance (obr. 3.1). Jedná se o prázdné místo po chybějícím atomu. Další je intersticiální atom (obr. 3.2), itersticiál. Jedná se o atom, který obsazuje nějaký meziatomární prostor v rámci krystalové mřížky.
Mezi bodové poruchy patří také atom příměsi. Jedná se o nahrazení jednoho atomu, který se nachází v určité krystalografické pozici, atomem jiného prvku, atomu příměsi. Takový atom bývá také označován jako substituční.
A poslední možností bodové poruchy je atom příměsi, který se nachází v některém meziatomárním prostoru (obr. 3.3). Jedná se tedy o atom příměsi v intersticiální poloze.



Obr. 3.1: Vakance v krystalu



Obr. 3.2: Intersticiální atom v krystalu



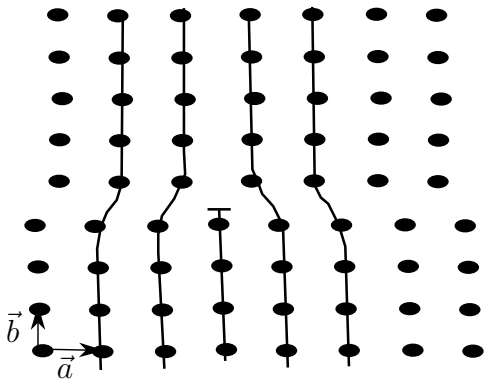
Obr. 3.3: Atom příměsi v krystalu

3.1.2 Čárové poruchy

Představme si situaci, kdy budeme skládat stejné roviny atomu na sebe a v jednom místě místo celé roviny použijeme pouze polorovinu, načež pokračujeme dále s celými rovinami. V místě, ve kterém je pouze polovina roviny, je porušená pravidelnost krystalové mříže. Tato porucha se v určité linii táhne po celé délce krystalu. Jedná se tedy o čárovou poruchu, které říkáme hranová dislokace (obr. 3.4). Po celé její délce dochází k deformaci mříže, aby byla vykompenzována chybějící rovina.

Rovina nemusí chybět přes celý rozměr krystalu, potom hranová dislokace neprobíhá celým krystalem, ale jen v určité omezené délce.

Vznik šroubové dislokace si můžeme znázornit tak, že krystal nařízneme až do určitého bodu A. Část krystalu nad rovinou řezu posuneme vůči krystalu pod rovinou řezu až do místa o jednu meziatomární vzdálenost a krystal opět spojíme.



Obr. 3.4: Dislokace v krystalu

Pro přesné definování typu dislokací se zavádí soustava takzvaných $\vec{t}$ vektorů, které spojují středy atomů se stejným okolím. V místě, kde není žádná porucha, budou vektory $\vec{t}$ stejné jaké by byly v ideálním krystalu. Atomu ve špatné oblasti (v oblasti s poruchou) však nemůžeme přiřadit správné sousední atomy, neboť jejich okolí je v důsledku poruchy rozdílné.

Burgersova smyčka je libovolně orientovaná křivka složená z vektorů $\vec{t}$. V reálném krystalu bez poruch vedeme Burgersovu smyčku takovým způsobem, aby byla uzavřena. Přeneseme-li tuto smyčku do oblasti s čárovou poruchou krystalové mříže, nebude smyčka uzavřena. Vektor, který je nutno doplnit, aby byla smyčka uzavřená, se nazývá Burgersův vektor a tímto vektorem můžeme dislokace charakterizovat.

3.1.3 Rovinné poruchy

Dalším typem poruch krystalové mříže jsou rovinné poruchy. Mějme krystal zkonstruovaný ze tří typů rovin, které se periodicky střídají. Získáváme tedy strukturu ABC ABC ABC..... Když nyní vynecháme jednu z rovin získáme strukturu ABC ABC ABA BCA BCA.... Obdobného výsledku dosáhneme, když naopak rovinu přidáme. Chybám tohoto typu říkáme vrstevnaté chyby.
Zaměřme se nyní na situaci, kdy do určité části krystalu, tvořeného posloupností rovin ABC ABC..., vložíme rovinu typu A s omezenými rozměry. Pak v oblasti s vloženou rovinou vznikne vrstevnatá chyba a na jejích okrajích dislokace. K obdobné situaci dojde v případě, že v určité oblasti odstraníme prostorově omezenou část roviny. I v tomto případě vznikne vrstevnatá chyba ohraničená dislokací.
Plošnou poruchou rozumíme obecně jakoukoli hraniční plochu, která odděluje oblasti mříže s různými vlastnostmi. Jedná se například o Blochovy stěny, hranice mezi uspořádanými a neuspořádanými strukturami, ale také o hranice mezi fázemi.
Reálné krystaly zpravidla obsahují oblasti s jinou prostorovou orientací krystalové mříže, ale stejnou strukturou a složením. Tyto oblasti se nazývají krystalová zrna. Hranicemi zrn rozumíme oblast styku dvou zrn s různou prostorovou orientací krystalové mříže.
Hranice zrn můžeme dělit podle toho, jaký úhel svírají roviny v jednom a ve druhém krystalovém zrně na maloúhlové a vysokoúhlové hranice zrn.
Toto dělení má význam také z toho důvodu, že přítomnost maloúhlových nebo vysokoúhlových hranic zrn má podstatný vliv na mechanické vlastnosti pevných látek.
V oblasti poruch krystalových mříží dochází vždy k nějakému posunu atomů ze své rovnovážné polohy a současně s tím dochází i ke vzniku silových pnutí a tlaků uvnitř krystalu. Toto pnutí je dáno deformací krystalové mříže v okolí poruchy a úzce souvisí s mechanickými vlastnostmi v krystalu.

3.2 Napětí

Nyní se budeme na krystal dívat jako na spojité kontinuum i přes to, že ve skutečnosti hmota v krystalu spojitě rozložena není. Budeme se věnovat silovému účinku na krystaly a to především na deformaci krystalu. Při působení napětí na krystal dochází k jeho deformaci a naším úkolem bude popsat souvislost mezi napětím a deformací. Prvním úkolem je popsat, jakým způsobem můžeme na krystal silově působit a následně se zaměříme na to, jaké účinky toto působení vyvolá.
V tomto případě se zajímáme o účinky silového působení na tvar krystalu, nikoliv na pohyb nebo rotaci krystalu jako celku, z čehož vyplývají omezení na silové působení na krystal. Prvním omezením je, že součet všech sil působících na krystal je nulový, a tedy krystal se nepohybuje (zrychleným pohybem). Druhým omezením je, že součet

momentů síly musí být nulový, aby nedocházelo k rotaci krystalu.
Pro popis silového působení použijme modelu krychle o rozměrech dx, dy, a dz. Silové působení v tlaku nebo v tahu můžeme popsat třemi dvojicemi sil působícími kolmo na jednotlivé stěny krychle. Přepočítáme-li působící sílu na jednotkovou plochu, získáváme napětí, respektive působící tlak σ_{xx}, σ_{yy}, σ_{zz}.
Dále můžeme na naši modelovou krychli působit ve smyku a to celkem v šesti směrech. Získáváme tedy dalších šest dvojic sil, které působí na krychli a můžeme je označit jako τ_{xz}, τ_{zx}, τ_{xy}, τ_{yx}, τ_{yz}, τ_{zy}. Celkem tedy máme devět komponent, které dohromady tvoří tenzor napětí a jsou schopny popsat stav napjatosti krystalu. Tenzor napětí $\overleftrightarrow{\chi}$s má tedy tvar

$$\overleftrightarrow{\chi} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{xx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \tag{3.1}$$

V našem případě musíme uvážit to, že nedochází k rotaci a tedy, že platí

$$\tau_{xy} = \tau_{yx}. \tag{3.2}$$

Tenzor napětí je symetrický a stav napjatosti krystalu je dobře popsán šesti nezávislými komponentami.

3.3 Elastické a plastické vlastnosti

Při mechanickém namáhání můžeme pozorovat několik typů chování materiálů. Přiložíme-li napětí na určitý materiál, jeho odezva (chování při přiložení napětí) se může lišit podle velikosti přiloženého napětí, teploty, ale i rychlosti, s jakou je napětí zvyšováno a dalších podmínek, při jakých k mechanickému namáhání dochází.
Rozeberme nyní podrobněji nejběžnější situaci, kdy na nějaký materiál o délce x působíme určitým napětím v tahu. Při malém aplikovaném napětí dochází k prodloužení materiálu o určitou část Δx. Přestane-li na materiál působit napětí, vrátí se materiál do původního stavu. Toto chování se označuje jako elastická deformace, někdy je používán také výraz pružná deformace. V případě, že je prodloužení přímo úměrné přiloženému napětí, jedná se o oblast platnosti Hookova zákona, podle kterého můžeme vypočítat prodloužení materiálu. Při větším napětí již není prodloužení přímo úměrné napětí, ale ještě stále se může jednat o pružnou deformaci.
Zvyšujeme-li napětí nad jistou kritickou hodnotu napětí, které říkáme mez pružnosti, dochází dále k deformaci, v materiálu už ale dojde k takovým mikrostrukturálním změnám, že se materiál po uvolnění napětí nevrátí do původního stavu a zůstává deformován (v našem případě protažen o určitou délku). Proces, při kterém dochází k nevratné deformaci, nazýváme plastickou deformací.

Zvyšujeme-li napětí dále, dochází k dalšímu protažení materiálu a po překročení určitého napětí, které je označováno jako mez pevnosti, dochází k takzvanému zaškrcení (snižování průřezu zkoumaného vzorku v určitém místě) a roztržení zkoumaného vzorku na dvě části.
Nyní si podrobněji probereme elastické deformace a při matematickém popisu se zaměříme na oblast platnosti Hookova zákona.
Definujme nyní veličinu prodloužení v určitém směru ϵ_x (dále bude tato veličina pro sjednocení značení označena jako ϵ_{xx})

$$\epsilon_{xx} = \frac{\Delta x}{x}, \tag{3.3}$$

kde Δx je změna délky zkoumaného objektu a x je jeho délka. Pro malé deformace platí Hookův zákon, který říká, že deformace je přímo úměrná napětí. Symbolicky vyjádřeno:

$$\epsilon_{xx} = \frac{1}{E}\sigma_{xx}, \tag{3.4}$$

kde $\frac{1}{E}$ je konstanta úměrnosti a veličina E je Youngův modul pružnosti.
Při působení napětí nedochází k deformaci pouze ve směru působení napětí, ale i ve směru kolmém. Mimo prodloužení ve směru působení napětí dochází k smrštění ve směrech kolmých na směr působení síly. Tuto deformaci vyjádříme pomocí vztahu

$$\epsilon_{yy} = -\nu_y \epsilon_{xx}, \tag{3.5}$$

kde ν je Poissonovo číslo, které udává míru smrštění. Rovnici (3.5) můžeme upravit na rovnici

$$\epsilon_{yy} = -\nu_y \frac{\sigma_{xx}}{E}, \tag{3.6}$$

Dále definujeme smykovou deformaci γ_{ij}, kde indexy i a j definují směr, ve kterém došlo k deformaci a směr, ve kterém došlo k působení síly

$$\gamma_{xy} = \frac{\Delta x}{y}. \tag{3.7}$$

Závislost deformace ve smyku na napětí je dána vztahem

$$\gamma_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{G}, \tag{3.8}$$

kde G je modul pružnosti ve smyku. Pro homogenní isotropní prostředí platí mezi modulem pružnosti ve smyku, Youngovým modulem a Poissonovým číslem vztah

$$2(\nu + 1) = E/G, \tag{3.9}$$

z něhož plyne, že pro homogenní izotropní prostředí máme pouze dva nezávislé moduly pružnosti.

Kapitola 4

Kmity krystalových mřížek

4.1 Energie mřížky

V kapitole 1 jsme popsali, jakými mechanismy mohou být atomy k sobě vázány. Zmínili jsme také, že každé takové vazbě můžeme přiřadit určitou energii, kterou bychom museli soustavě vázaných atomů dodat, abychom atomy od sebe oddělili. Energie všech vazeb v atomu přispívá k celkové energii krystalu. Doposud jsme uvažovali pouze situaci, kdy je atom pevně vázán v určitém místě v krystalu. Tato představa však situaci v reálných látkách popisuje jen přibližně. Ve skutečnosti atomy vykonávají pohyb kolem svých rovnovážných poloh. Jestliže uvážíme tento pohyb atomů, musíme do celkové vnitřní energie krystalu zahrnout také kinetickou a potenciální energii takto kmitajících (pohybujících se) atomů. V této kapitole se budeme zabývat vlastnostmi, které jsou závislé na energii mřížky. Při studiu chování a vlastností vnitřní energie krystalu se zpravidla sledují závislosti měrných tepel. Tato závislost byla často testem, kterým se ověřovala platnost teoretických hypotéz.
Rozeberme si pomocí základních termodynamických vztahů situaci v pevné látce. V pevné látce, stejně jako v plynech, musí platit tři termodynamické zákony, i když stavová rovnice má jiný tvar než v případě ideálního plynu, který se zpravidla při výkladu termodynamiky používá.
Definujme nejprve stlačitelnost K (komprese) krystalu o objemu V, teplotě T a tlaku p

$$K = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \tag{4.1}$$

kde index T vyjadřuje, že k ději dochází za konstantní teploty. Podobně je definován také koeficient objemové roztažnosti (s teplotou) α_V

$$\alpha_V = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{4.2}$$

kde index p vyjadřuje, že k ději dochází za konstantního tlaku.
Vnitřní energii krystalu označíme jako U. Podle 1. věty termodynamické, která vyjadřuje zákon zachování energie, platí

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V. \tag{4.3}$$

Dodané nebo odebrané teplo se rozdělí na změnu vnitřní energie a vykonanou nebo přijatou práci. Vnitřní energie je veličina závislá na teplotě a tlaku $U = U(T, V)$, potom v rovnici 4.3 rozepíšeme diferenciál $\mathrm{d}U$

$$\mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + p\mathrm{d}V. \tag{4.4}$$

Dodané teplo $\mathrm{d}Q$, které zvýší teplotu systému o jednotkové hmotnosti o jeden kelvin, označujeme jako měrné teplo c a je dáno vztahem

$$c = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}. \tag{4.5}$$

Dále rozlišujeme měrné teplo při zachování konstantního objemu

$$c_V = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V. \tag{4.6}$$

Experimentálně se však velice obtížně udržuje konstantní objem soustavy (krystalu). Naopak daleko snadnější je měřit měrné teplo při zachování konstantního tlaku c_p. Rozveďme si derivaci $Q(T, p)$ podrobněji

$$c = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_T. \tag{4.7}$$

Pomocí konstant roztažnosti a stlačitelnosti můžeme vyjádřit rozdíl měrných tepel při konstantním tlaku a konstantní teplotě

$$c_p - c_V = \alpha_V^2 TV/K, \tag{4.8}$$

který nám umožňuje určit měrné teplo c a díky němu pak můžeme porovnávat měrné teplo vypočítané na základě teoretických úvah a měrné teplo získané experimentálně.
Vnitřní energie krystalu je složena z několika částí. První částí je takzvaná mřížová energie U_M, která závisí na silách, které váží jednotlivé atomy k sobě a rovná se práci, kterou je potřeba vykonat na rozložení krystalu na jednotlivé atomy (již na sebe silově nepůsobící, neinteragující). Tato energie je vždy záporná, neboť stavu, kdy je krystal rozložen, připisujeme energii $U_\mathrm{M} = 0$. Práci při rozkládání krystalu jsme museli dodávat (atomy byly v krystalu vázány, při jeho vytvoření snižovaly energii systému).

Druhou komponentou přispívající do energie krystalu je energie kmitů atomů v krystalu. Jedná se o kinetickou energii (potažmo potenciální energii související s výchylkou atomu z rovnovážné polohy) atomů, kterou získávají při srážkách atomů s okolním prostředím při ohřevu z nulové teploty ($T = 0$), při které se předpokládá nulový pohyb atomů, na stávající teplotu.
Dalšími příspěvky vnitřní energie jsou energie příměsí, energie volných elektronů, energie spinových vln a podobně. Jimi se zde ale zabývat nebudeme, neboť v našich úvahách se omezíme na model ideálního krystalu a příspěvek volných elektronů, který může v některých případech být podstatný, zanedbáme.

4.1.1 Dulong-Petitův zákon

Předpokládejme, jak již bylo zmíněno, že atomy konají kmitavý pohyb kolem své rovnovážné polohy. Tento pohyb se odehrává ve všech směrech. Je-li atomu dodána kinetická energie, pohybuje se ze své rovnovážné polohy. Síly okolních atomů však působí proti této výchylce a vrací atom zpět do rovnovážné polohy, přičemž tato síla je úměrná výchylce z rovnovážné polohy. Právě tímto způsobem se chová lineární harmonický oscilátor. Pohyb v libovolném směru rozdělíme na složku kmitání ve směru osy x, y a z a každému z těchto tří směrů přisoudíme jeden lineární harmonický oscilátor s energií

$$E_x = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \tag{4.9}$$

kde m je hmotnost pohybujícího se atomu, ω je frekvence kmitání, p je hybnost atomu a x je okamžitá výchylka. Máme tedy energii jednoho oscilátoru. Uvážíme-li, že oscilátor je v kontaktu s rezervoárem energie o teplotě T, pak jeho střední hodnota energie bude dána vztahem

$$\bar{E}_x = \frac{\int_0^\infty E\mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}E}{\int_0^\infty \mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}E}, \tag{4.10}$$

kde k je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. Integrál

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}E \tag{4.11}$$

jednoduše upravíme metodou per-partes na

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}E = \frac{1}{kT}\int_0^\infty E\mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}E, \tag{4.12}$$

a proto střední hodnota energie oscilátoru v kontaktu s rezervoárem je

$$\bar{E}_x = kT. \tag{4.13}$$

Protože předpokládáme, že jednotlivé oscilátory (představující kmitání atomů) spolu neinteragují a každému z celkového počtu N atomů jsme připsali tři nezávislé oscilátory, pak je celková vnitřní energie dána vztahem

$$U = 3NkT = 3RT. \tag{4.14}$$

Derivací vnitřní energie podle teploty získáváme měrné teplo

$$c_V = 3R, \tag{4.15}$$

což je známý Dulong-Petitův zákon. Vztah (4.15) říká, že měrné teplo je nezávislé na teplotě.
Experimentální výsledky ukazují, že Dulong-Petitův zákon pro vysoké teploty je aspoň v prvním přiblížení poměrně dobře splněn. Problém však nastává, srovnáváme-li měrné teplo podle Dulong-Petitova zákona s experimentálními daty při nižších teplotách, kde je závislost měrného tepla na teplotě úměrná třetí mocnině teploty

$$c_V \sim T^3. \tag{4.16}$$

Abychom tuto závislost vysvětlili, je nutné verifikovat teoretické předpoklady a teoretický model zdokonalit.

4.1.2 Einsteinův model

S novým přístupem pro výpočet vnitřní energie krystalu (energie kmitů mříže) přišel Albert Einstein v roce 1906. Ten ve své práci předpokládal, že krystal s N atomy se chová jako soubor $3N$ oscilátorů se stejnou frekvencí, ovšem energie těchto oscilátorů je kvantovaná stejně jako kvantově mechanický harmonický oscilátor. Energetické spektrum takového oscilátoru získáme řešením Schrödingerovy rovnice, podle které se řídí chování všech kvantově mechanických systémů (není-li nutné uvažovat relativistické chování)

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi, \tag{4.17}$$

kde $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta, ψ je vlnová funkce popisující chování harmonického oscilátoru a H je hamiltonián harmonického oscilátoru. Energetické spektrum je kvantováno a vlastní energie nabývají hodnot

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right) h\nu, \tag{4.18}$$

kde ν je vlastní frekvence oscilátoru.

Soubor nezávislých oscilátorů se řídí Maxwell-Boltzmannovou statistikou a střední hodnota energie harmonického oscilátoru v kontaktu s rezervoárem o teplotě T je

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \mathrm{e}^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-nh\nu/kT}}. \tag{4.19}$$

Sečteme-li tyto sumy, získáme střední hodnotu energie oscilátoru

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1}. \tag{4.20}$$

Vibrační příspěvek k vnitřní energii je dán vztahem

$$U_V = 3N\bar{E} = 3N\frac{h\nu}{\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1} \tag{4.21}$$

a měrné teplo je pak dáno derivací

$$c_V = \frac{\partial U_V}{\partial T} = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{h\nu/kT}}{(\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1)^2}. \tag{4.22}$$

Výsledek Einsteinovy teorie už popisuje teplotní chování měrného tepla na teplotě lépe. Měrné teplo už není konstantou, ale závisí na teplotě.

4.1.3 Debyeova teorie

Dalším krokem při popisování vibrační energie krystalu je Debyeova teorie. Debye chápal krystal jako spojité izotropní pružné kontinuum, ve kterém však může docházet k šíření vln hustoty. Pro hmotné prostředí (krystal) napíšeme vlnovou rovnici pro odchylku od střední hodnoty hustoty S,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial^2 t} = c^2 \nabla^2 S. \tag{4.23}$$

Dále budeme hledat řešení této vlnové rovnice ve tvaru

$$S(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}, \tag{4.24}$$

kde

$$\psi(x, y, z) = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{q}\cdot\vec{r}}, \tag{4.25}$$

kde A je amplituda vlny a $\vec{q}$ je vlnový vektor šířící se vlny. V případě krystalu můžeme zavést takzvané periodické okrajové podmínky, jejichž důsledkem je periodicita vlnové funkce

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L). \tag{4.26}$$

Z této vlastnosti plyne omezení hodnot, jakých může vlnový vektor nabývat. Vlnové vektory mohou nabývat pouze celistvých násobků n

$$q_x = n_x \frac{2\pi}{L}, \tag{4.27}$$

pak

$$q^2 = n^2 \frac{2\pi}{L}^2 . \tag{4.28}$$

Vektor $\vec{q}$ je vektor reciprokého prostoru (ne mřížový bod reciproké mříže) a naším úkolem je nyní vyjádřit hustotu stavů s určitou velikostí vlnového vektoru.
Budeme tedy počítat, kolik kmitů mříže má právě jednu určitou velikost vlnového vektoru. Ještě předtím však uvedeme vztah pro energii kmitů, která je

$$E(\omega) = \hbar\omega = \hbar\vec{q}\vec{c}, \tag{4.29}$$

kde $\vec{c}$ je rychlost šíření elastických vln. Zde je nutné zohledňovat, že vlny se mohou šířit v různých modech, ve dvou transverzálních a jednom longitudinálním (to odpovídá třem směrům, ve kterých může probíhat výchylka hustoty, buď ve směru šíření vlny, anebo ve dvou směrech kolmých). Rychlost šíření transverzálních a longitudinálních vln se může lišit. Proto můžeme zavést střední rychlost šíření

$$\frac{3}{c^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}. \tag{4.30}$$

Nyní spočítejme hustotu stavů. Vezměme kouli reciprokého prostoru o poloměru q. Do takovéto krychle se vejde právě

$$Z = \frac{L^3 q^3}{6\pi^2} \tag{4.31}$$

stavů a nyní bude-li nás zajímat počet stavů náležícím intervalu vlnového vektoru $q + \mathrm{d}q$, pak hustota bude vyjádřena jako

$$\rho(q) = \frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}q} = \frac{q^2 L^3}{2\pi}. \tag{4.32}$$

Tento vztah ještě přepíšeme pomocí úhlové rychlosti ω a získáme vztah

$$\rho(\omega) = \frac{3}{2\pi^2}\frac{L^3}{c^3}\omega^2. \tag{4.33}$$

Tento vztah vyjadřuje hustotu stavů, která je kvadratická. Nyní však je třeba ještě do našich úvah zahrnout skutečnost, že celkový počet stavů je omezen, a proto zavedeme podmínku

$$3N = \int_0^{\omega_{\max}} \mathrm{d}Z = \int_0^{\omega_{\max}} \rho(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{1}{2\pi^2}\frac{L^3}{c^3}\omega_{\max}^3, \tag{4.34}$$

kde zároveň tato podmínka zajišťuje, že se v hmotném prostředí nemohou šířit vlny s kratší vlnovou délkou, než je dvojnásobek vzdálenosti atomů.
Zbývá vyjádřit příspěvek energie kmitů (vlnění) k vnitřní energii, započítáme-li navíc skutečnost, že látka je v kontaktu s rezervoárem, pak střední energie kmitů je dána rovnicí

$$U_V = 9N/\omega_{\max}^3 \frac{\int_0^{\omega_{\max}} E(\omega)\rho \mathrm{d}\omega}{\int_0^{\omega_{\max}} \rho \mathrm{d}\omega}. \tag{4.35}$$

Derivací vnitřní energie získáme měrné teplo. Jeho závislost je však poměrně složitá. Za cvičení proveďte odhad měrného tepla v limitních případech. Tato závislost se v limitním případě pro nízké teploty blíží Dulong-Petitovu zákonu a v limitním případě pro vysoké teploty se blíží třetí mocnině, jak je experimentálně pozorováno. Debye také zavedl charakteristickou Debyeovu teplotu Φ_D, která je zavedena rovnicí

$$k\,\Phi_\mathrm{D} = \hbar\omega. \tag{4.36}$$

Debyeova teplota má ve své podstatě význam maximální energie tepelných kmitů mříže a setkáváme se s ní ve fyzice pevných látek poměrně často. Hraje například velice důležitou roli ve studiu pevných látek pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Další oblastí, kde se s tímto pojmem setkáme, jsou například experimenty EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

4.2 Bornův–Kármánův model

Bornův–Kármánův model na rozdíl od Debyeova modelu nevychází z aproximace pružného kontinua a také nepředpokládá energetické spektrum kmitů jako Einsteinova teorie. Bornův–Kármánův model je založen na představě krystalu složeného z atomů, které jsou mezi sebou vázány silovým působením způsobeným chemickými vazbami.
Pro jednoduchost budeme uvažovat jednorozměrný krystal, tedy budeme uvažovat lineární řetízek atomů, kde síla působící na atom je úměrná vzdálenosti nejbližších sousedů. U atomů předpokládáme, že se mohou vychylovat ze svých rovnovážných poloh a potom se navzájem ovlivňují. Pohybová rovnice má potom tvar

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -f(x_n - x_{n-1}) - f(x_n - x_{n+1}), \tag{4.37}$$

kde x_n jsou výchylky atomů z rovnovážných poloh. Řešení této rovnice budeme hledat ve tvaru postupné rovinné vlny, tedy

$$x_n = x_{n0}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t + qna)}, \tag{4.38}$$

kde ω je frekvence rovinné vlny, a je vzdálenost rovnovážných poloh a $q = \omega/c = 2\pi/\lambda$ je vlnový vektor rovinné vlny a x_{n0} je amplituda kmitání. Dosazením do pohybové rovnice získáme vztah

$$-\mathrm{i}m\omega^2 = f(\mathrm{e}^{\mathrm{i}qa} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}qa} - 2). \tag{4.39}$$

Provedeme několik aritmetických úprav s uvážením vztahů pro goniometrické funkce a získáme výraz

$$-m\omega^2 = 4f \sin^2(\frac{qa}{2}). \tag{4.40}$$

Vidíme, že frekvence kmitů je dána rovnicí

$$\omega = \omega_{\max} \left|\sin(\frac{qa}{2})\right|. \tag{4.41}$$

Tento vztah vyjadřuje disperzní křivku. ω není však jednoznačnou funkcí q. Proto, aby funkce byla jednoznačná, omezíme se pouze na první Brillouinovu zónu, tedy na oblast $-2\pi/a < q < 2\pi/a$.
Z Bornova–Kármánova modelu přímo získáváme některé závěry, které jsme museli v Debyeově modelu předpokládat. Především se jedná o maximální energii kmitů. Získáváme navíc vyjádření pro maximální frekvenci těchto kmitů a ta je dána jako

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4f}{m}} \tag{4.42}$$

a je tedy funkcí silového působení (síly vazby) a hmotnosti kmitajících atomů.
U Debyeova modelu jsme předpokládali lineární závislost $\omega(q)$. Ze srovnání závislosti $\omega(q)$ v Debyeově modelu a Bornově-Kármánově modelu vidíme, že Debeyův model je dobrou aproximací Bornova-Kármánova modelu pro malé frekvence.
Nyní budeme jako u Debyeova modelu hledat hustotu kmitových stavů. Nejdříve zavedeme takzvané periodické (cyklické) okrajové podmínky. Předpokládáme, že pro dlouhý řetězec atomů platí

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}qna} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}q(n+N)a}, \tag{4.43}$$

kde N je počet atomů v našem krystalu. V našem modelu lineárního řetízku můžeme aproximaci chápat tak, že řetízek stočíme a spojíme do kruhu. Platí tedy

$$qNa = 2\pi m, m = \pm 1, \pm 2, ..., \pm N/2. \tag{4.44}$$

Proto q může nabývat pouze hodnot, pro které je tato podmínka splněna. Pro $m = 0$ by všechny atomy byly v klidu, a proto tuto možnost neuvažujeme. Nakonec tedy dostáváme předpis pro možné kmitové stavy krystalu

$$q = \frac{2\pi}{Na} m. \tag{4.45}$$

Dále postupujeme podobně jako u Debyeova modelu, kde hledáme počet možných kmitových stavů $Z(\omega)$ připadajících na jednotkový interval frekvence. Protože

$$\omega(q) = \omega(-q), \tag{4.46}$$

pak platí

$$Z(\omega)\mathrm{d}\omega = 2Z(q)\mathrm{d}q, \tag{4.47}$$

kde $Z(q)$ je počet kmitových stavů v intervalu $q + \mathrm{d}q$ a současně můžeme rovnici (4.47) přepsat ve tvaru

$$Z(\omega) = 2Z(q)\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}\omega}. \tag{4.48}$$

Potom vyjádříme-li závislost q na ω a provedeme-li derivaci, získáme výraz

$$Z(\omega) = \frac{2N}{\pi}\frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}. \tag{4.49}$$

Porovnáme-li vztah pro $Z(\omega)$ s výrazem získaným z Debyeova modelu, dojdeme k závěru, že oba výrazy popisují stoupající závislost k nějaké mezní hodnotě.
Postup použitý pro demonstrování Bornova-Kármánova modelu můžeme použít i na složitější soustavy. V první řadě na řetízky atomů, kde se střídají atomy s různou hmotností. Dále pak můžeme model rozšířit do více dimenzí s uvážením různých silových konstant v různých směrech. Výsledky těchto výpočtů pak budou lépe popisovat spektra kmitů mříže reálných krystalů.

4.3 Fonony

V předchozí kapitole věnované Debyeově modelu a Bornově-Kármánově modelu jsme si ukázali, že za jistých předpokladů můžeme chápat krystal jako kontinuum a že v některých případech již tato představa není schopna popsat děje v krystalech správně. Nicméně oba modely popisovaly kmity mříže aspoň kvalitativně správně.
Oba modely popisovaly šíření kmitů atomů jako šíření kmitů s frekvencí ω. Energii kmitového stavu v krystalu vyjádříme jako energii oscilátoru s frekvencí ω

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right)\hbar\omega. \tag{4.50}$$

Kmity se šířily jako rovinné vlny s vlnovým vektorem $\vec{q}$. Situace je podobná jako v případě rovinné elektromagnetické vlny, kdy jednomu kvantu této vlny říkáme foton. Obdobně ke kvantům elektromagnetického záření můžeme zavést pojem kvanta kmitů mříže fonon.

Jedná se o kvazičástici, které připisujeme energii

$$E = h\nu. \tag{4.51}$$

Fonony nenesou žádnou hybnost, neboť při jejich šíření nedochází k transportu hmoty, ale pouze k transportu energie. Nicméně formálně jim můžeme hybnost připsat podle vztahu

$$\vec{p} = \hbar\vec{q}. \tag{4.52}$$

A lze ji interpretovat jako změnu hybnosti všech atomů jako celku.

4.4 Interakce fononů

Zavedení pojmu fonon je velice užitečné například pro popis interakce fotonu a mřížky nebo pro popis interakce elektronu a mřížky.
Jak jsme již naznačili, v krystalu se mohou šířit kmity mříže. Tyto kmity můžeme chápat jako mřížové excitace, čili vzbuzený stav mříže. Například elektron nebo iont o určité hybnosti a kinetické energii narazí do atomu na povrchu krystalu, ten je vychýlen ze své rovnovážné polohy (potažmo je změněno kmitání tohoto atomu) a tento vzruch se prostřednictvím vazeb mezi atomy šíří krystalem dál jako kmit mříže, tedy fonon. V popisovaném procesu došlo k vybuzení kmitu mříže, tedy k emisi fononu. Podobně může dojít také k absorpci fononu, kdy na konci krystalu tento fonon stejným procesem předá svou energii například okolnímu iontu. Částice však mohou s fonony interagovat, aniž by došlo k anihilaci nebo emisi fononu. Při řadě procesů pouze dochází ke změně vlnového vektoru fononu.
Kvalitativně jsme popsali mechanismus interakce fononů s jinými částicemi. Při interakci částic s fonony musí být vždy zachována platnost příslušných zákonů zachování. Jedná se především o zákon zachování energie a hybnosti. V některých procesech je však třeba mít na zřeteli i zachování spinu.
Fonony v krystalu se nemohou pohybovat s libovolnými vlnovými vektory $\vec{q}$ a s libovolnou energií. Vektor $\vec{q}$ může nabývat pouze těch hodnot, které jsou povolené disperzními relacemi a disperzní relace zase závisí na rozmístění atomů v krystalu a síle jejich vzájemných vazeb.
Velice důležitými interakcemi jsou interakce fononů s elektrony a interakce fononů s fotony, které úzce souvisí s optickými vlastnostmi pevných látek. Fononové spektrum krystalu (povolené kmity mříže) významně ovlivňuje absorpci světla pevnou látkou.

Kapitola 5

Termodynamika pevných látek

Zákony termodynamiky jsou platné pro plyny i pro pevnou látku. Jediné, co se změní při přechodu od plynu k pevné látce, je tvar stavové rovnice. To je ovšem stejné jako pro přechod od popisu plynu pomocí modelu ideálního plynu k popisu pomocí aproximace van der Waalsova plynu.

5.1 Volná energie

Pevná látka se skládá z velkého počtu atomů a všechny tyto atomy můžeme chápat jako jeden termodynamický systém, pro který musí platit termodynamické zákony. Z těch je známo, že termodynamický systém je v rovnováze (je stabilní), když je Gibbsova volná energie minimální. Gibbsova volná energie je dána předpisem

$$G = H - TS, \tag{5.1}$$

kde H je volná entalpie, T je termodynamická teplota a S je entropie systému. Volná entalpie je dána vztahem

$$H = E + pV, \tag{5.2}$$

kde E je vnitřní energie a p a V jsou stavové proměnné tlak a objem.
Při studiu pevných látek uvažujeme často chování za konstantního tlaku a navíc je známé, že změny objemu jsou poměrně malé a často je můžeme zanedbat. V tomto případě je užitečné zavést vztah pro volnou energii F

$$F = E - TS. \tag{5.3}$$

Z diferenciálu Gibbsovy energie a diferenciálu volné energie snadno uvidíme, že pro případ malé objemové roztažnosti a konstantního tlaku jsou si tyto diferenciály rovny a tedy systém v rovnováze nabývá současně minima volné energie i Gibbsovy energie

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}E - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p, \tag{5.4}$$

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}E - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T. \tag{5.5}$$

V některých případech je jednodušší najít volnou energii systému než Gibbsovu energii. Z obou rovnic je však zřejmé, že pro určení minima energie je podstatné znát vnitřní energii systému, což je veličina, která se zpravidla hledá velmi obtížně. A určení vnitřní energie pevné látky se vlastně stalo jednou z klíčových otázek teorie pevných látek, neboť na základě znalosti vnitřní energie již poměrně snadno můžeme určit různé vlastnosti materiálu.

5.2 Fázová rovnováha

Jak jsme uvedli v předchozím odstavci, termodynamický systém spěje vždy do rovnovážného stavu, který je dán minimem energií. Uvažujme nyní látku, která může existovat ve dvou různých strukturních modifikacích, A a B. Abychom zjistili v jaké strukturní modifikaci bude soustava existovat při dané teplotě T, musíme zjistit, která strukturní modifikace má při dané teplotě nižší volnou energii.
Při isochorickém ději (konstantní objem), který uvažujeme, je přírůstek vnitřní energie dán dodaným teplem, tedy

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}Q. \tag{5.6}$$

Současně dodané teplo se projeví nárůstem teploty

$$\mathrm{d}Q = C_p\mathrm{d}T, \tag{5.7}$$

kde C_p tepelná kapacita. Získáme tedy rovnici

$$\mathrm{d}E = C_p\mathrm{d}T, \tag{5.8}$$

neboť platí

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S \tag{5.9}$$

a tedy

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T. \tag{5.10}$$

Pak se výraz (5.5) redukuje na

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T. \tag{5.11}$$

A po integraci

$$F = F_0 + \int_0^T S\mathrm{d}T, \tag{5.12}$$

kde F_0 je volná energie při teplotě $T = 0$ K. Když dosadíme za S, pak

$$F = F_0 + \int_0^T \int_0^T \frac{C_p}{T} \mathrm{d}T \mathrm{d}T. \tag{5.13}$$

Máme tedy výraz pro volnou energii a ta je závislá na F_0, ale pak také na teplotě a měrném teplu. Dvě strukturní fáze mají pak volné energie F_A a F_B dány vztahy

$$F_A = F_{A_0} + \int_0^T \int_0^T \frac{C_{p_A}}{T} \mathrm{d}T \mathrm{d}T, \tag{5.14}$$

a

$$F_B = F_{B_0} + \int_0^T \int_0^T \frac{C_{p_B}}{T} \mathrm{d}T \mathrm{d}T. \tag{5.15}$$

Má-li fáze A větší F_0 a současně větší C_p, pak se vzrůstající teplotou bude volná energie fáze A klesat rychleji než volná energie fáze B. Systém bude na počátku ve formě B. Jakmile však teplota překročí jistou kritickou teplotu T_C, přejde systém z formy B na formu A. Další poznatek, který můžeme z této úvahy zjistit, je, že strukturní forma závisí na měrném teplu. To zároveň je dáno kmitovými stavy krystalu (fononovým spektrem).

Mějme termodynamický systém složený z více různých spolu neinteragujících složek. Počet složek systému označíme jako s. Pro tento systém, je-li v rovnováze, musí platit rovnováha teplot, $T_i = T_j$, tlaků $p_i = p_j$, kde indexy i a j značí jednotlivé složky, ale i rovnováha chemických potenciálů, $\mu_i = \mu_j$. To znamená, že jedna složka v rovnováze nepřechází na druhou.

Uvažujeme tedy systém v termodynamické rovnováze, pak je systém určen pomocí r intenzivních parametrů, pomocí počtu fází f a při konstantním množství fází je nutné určit množství $s-1$ složek. Tedy celý systém je určen $f(s-1)+r$ hodnotami. Gibbsovo pravidlo říká, že v rovnováze může být nejvýše

$$\Phi = s + r \tag{5.16}$$

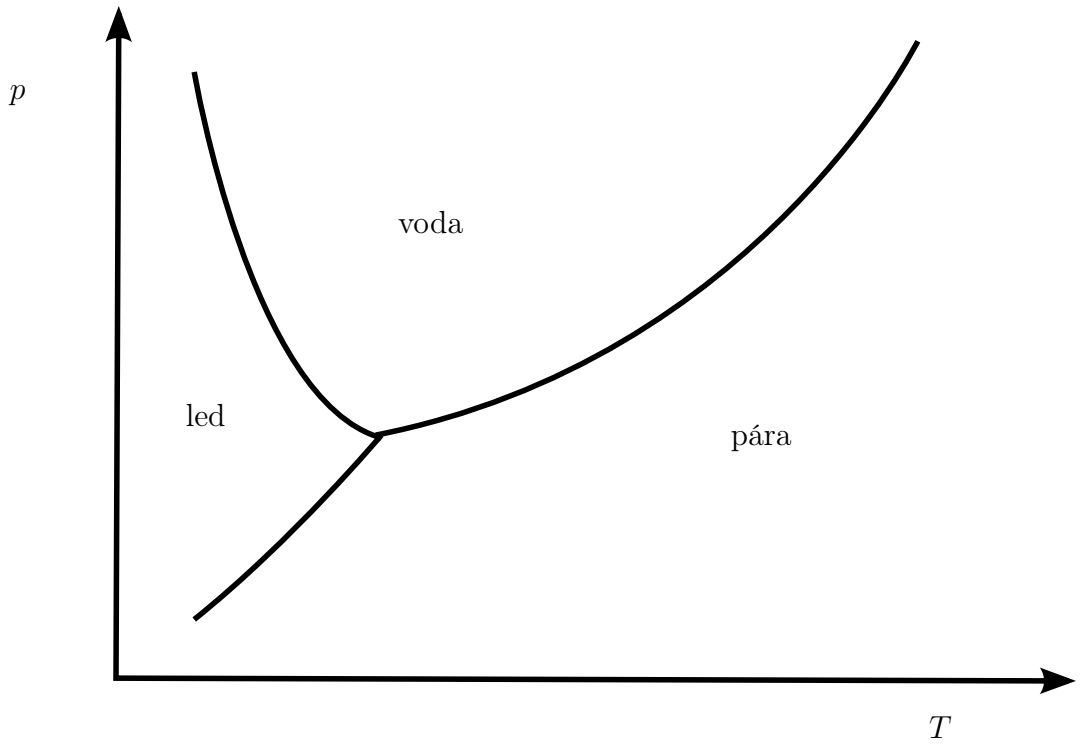
fází.

Počet stupňů volnosti v, kde

$$v = \Phi - f, \tag{5.17}$$

udává počet parametrů, které nejsou podmínkou rovnováhy jednoznačně určeny a mohou tedy nabývat určitého intervalu hodnot. Každý takový interval je určen krajními body. Souhrnně jsou údaje o všech takových krajních bodech intervalů znázorněny v rovnovážném fázovém diagramu.

Tento fázový diagram je konstruován tak, že v každém bodě fázového prostoru (prostoru intenzivních parametrů) určíme počet a druh jednotlivých fází.
Pro jednosložkový systém je situace poměrně jednoduchá a jako příklad rovnovážného fázového diagramu můžeme uvést fázový diagram vody (obr. 5.1). Z tohoto diagramu je například patrné, že tři fáze mohou koexistovat pouze v jednom bodě fázového prostoru.



Obr. 5.1: Příklad jednosložkového fázového diagramu

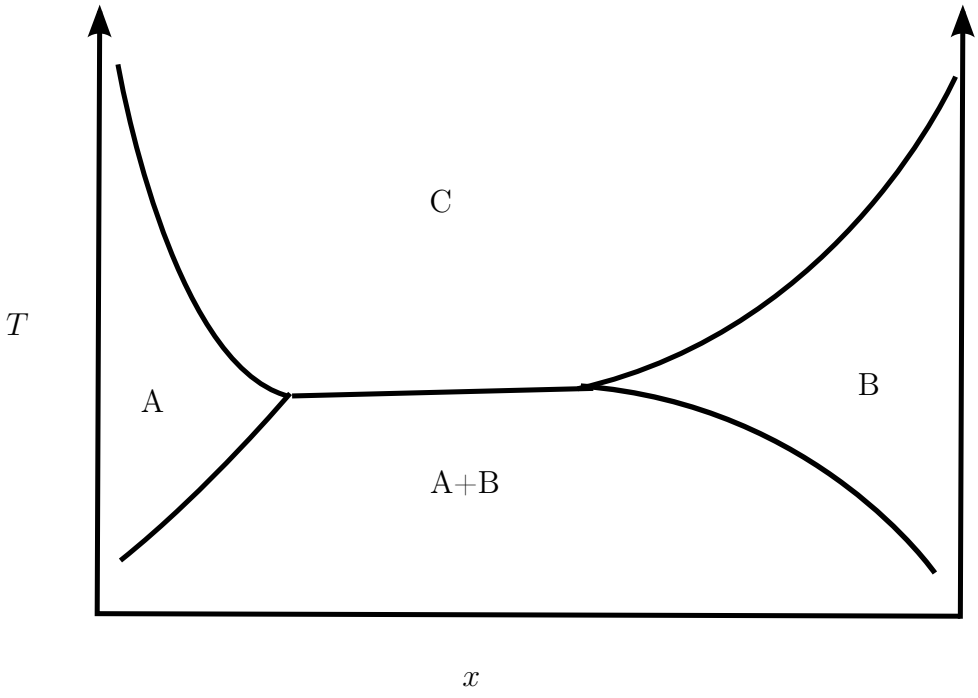
5.3 Dvou a vícesložkové systémy

V této kapitole nejprve zmíníme, jak vypadají typické grafy vícesložkových systémů. Z Gibbsova pravidla (5.16) a z počtů stupňů volnosti například dvousložkového systému (obecně s složkového systému) vyplývá, že v případě například dvou intenzivních parametrů p a T budeme mít ještě další parametr a to množství jednotlivých fází x, kdy množství jedné a druhé složky x_A a x_B je normováno na jednotkové

množství, a tedy platí

$$x_A + x_B = 1. \tag{5.18}$$

Pak fázový prostor je dán třemi parametry, které tvoří trojrozměrný prostor, ve kterém rozhraní mezi fázemi mohou tvořit plochy. Orientace v trojrozměrných grafech může být někdy obtížnější, a proto se zpravidla pro zobrazování takového systému používají řezy tímto prostorem, kdy řez můžeme provést například pro jeden konkrétní tlak. Příklad takového fázového diagramu pro jeden zvolený tlak máme na obr. 5.2. Z něj je zřejmá jedna z podstatných vlastností dvou a více složkových systémů, a sice vznik směsných fází, čili oblastí, kde spolu koexistují dvě fáze o různém složení x.



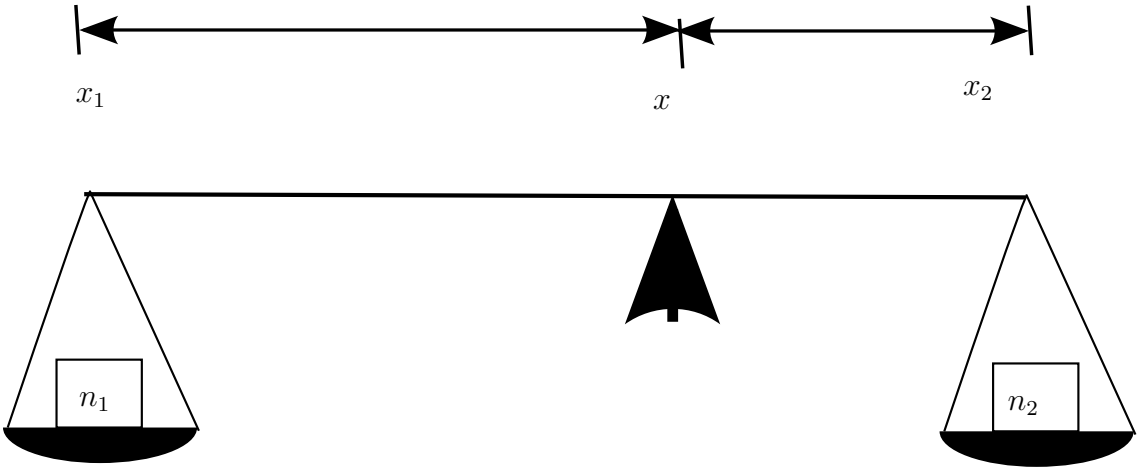
Obr. 5.2: Dvousložkový fázový diagram. Symboly A, B a C jsou označení pro různé fáze systému a $A + B$ je označení směsi dvou fází.

Další významnou vlastností je skutečnost, že mezi jednotlivými složkami v menší nebo větší míře dochází k rozpouštění jedné složky ve druhé a opačně.
Nyní si odvodíme to, v jakém poměru budou jednotlivé fáze v případě směsných fází. Mějme počet molů n, které jsou tvořeny počtem molů jedné fáze n_1 o složení x_1 a n_2 o složení x_2. Pro počet molů pak platí rovnice

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{x_2 - x}{x - x_1}, \tag{5.19}$$

$$\frac{n_2}{n} = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}, \tag{5.20}$$

$$\frac{n_2}{n} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}. \tag{5.21}$$



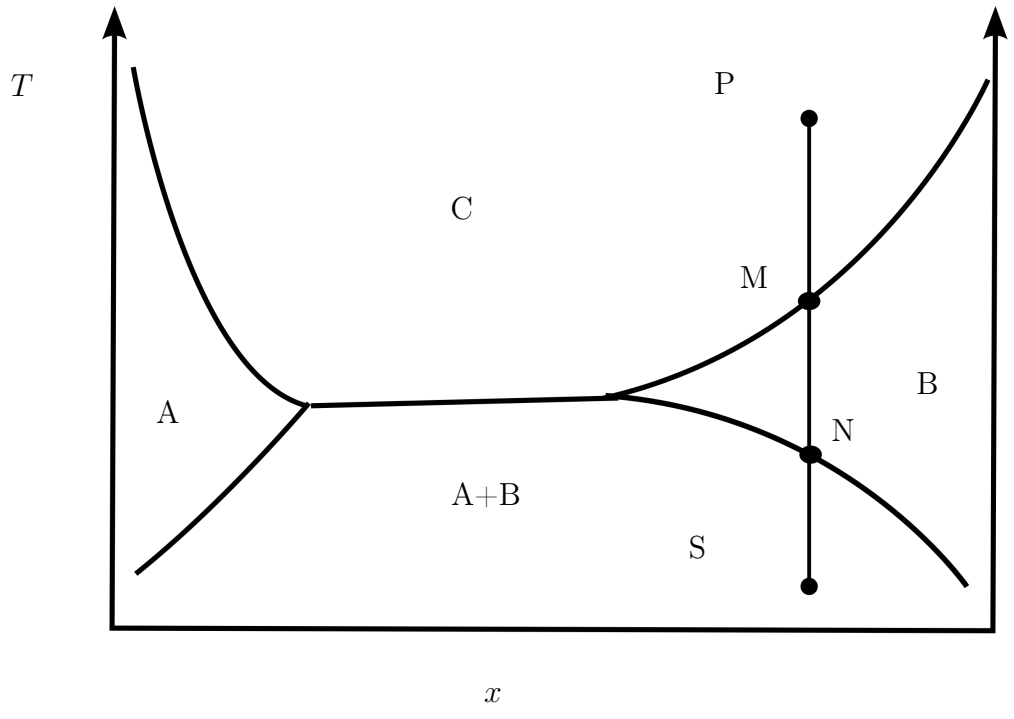
Obr. 5.3: Grafické znázornění fázového pravidla. x_1 a n_1 je složení a množství jedné fáze a x_2 a n_2 je složení a množství druhé fáze

Výrazy (5.19), (5.20) a (5.21) se zpravidla nazývají váhovým pravidlem, neboť je možné ho přehledně znázornit graficky, obr. 5.3.

5.4 Nukleační procesy

Doposud jsme se zabývali pouze situací v určitém rovnovážném stavu. Nyní se budeme zabývat situací, kdy zůstává složení systému stálé, ale měníme například teplotu. V takovém případě se pohybujeme ve fázovém diagramu po přímce rovnoběžné s osou teploty. Představme si proces, kdy na obr. 5.4 se budeme pohybovat po přímce z bodu S do bodu P přes body N a M. Všimněme si, k jakým procesům bude docházet při přechodu čáry označující fázové rozhraní. Při průchodu bodem N bude kontinuálně klesat zastoupení fáze A ve směsi až do jejího úplného vymizení. K zajímavějším jevům však bude docházet při přechodu fázového rozhraní v bodě M, kde systém přechází z fáze B do fáze C.

K přechodům mezi fázemi může docházet jak mezi pevnou fází a kapalinou (změna skupenství), ale také mezi dvěma fázemi pevné látky. Tento jev je poměrně běžný u různých binárních nebo ternárních (třísložkových) slitin kovů.
Při tvorbě nové fáze dochází v blízkosti fázového rozhraní v důsledků infinitisimálních fluktuací (například tepelného charakteru), kdy lokálně dojde ke vzniku zárodku nové fáze, nukleaci. Kolem tohoto zárodku pak roste nová fáze.
Z hlediska místa, kde k nukleaci dochází, můžeme nukleační procesy rozdělit na homogenní a heterogenní nukleaci, kde homogenní nukleací rozumíme proces, při kterém zárodky nové fáze vznikají uprostřed materiálu. U heterogenní nukleace vzniká nová fáze na rozhraní s dalším prostředím. Takovým prostředím může být například podložka, povrch, případně nějaká nehomogenita v materiálu, přítomnost cizího tělesa, atom příměsi, případně dislokace.



Obr. 5.4: Dvousložkový fázový diagram. Symboly A, B a C jsou označení pro různé fáze systému a A+B je označení směsi dvou fází

Kapitola 6

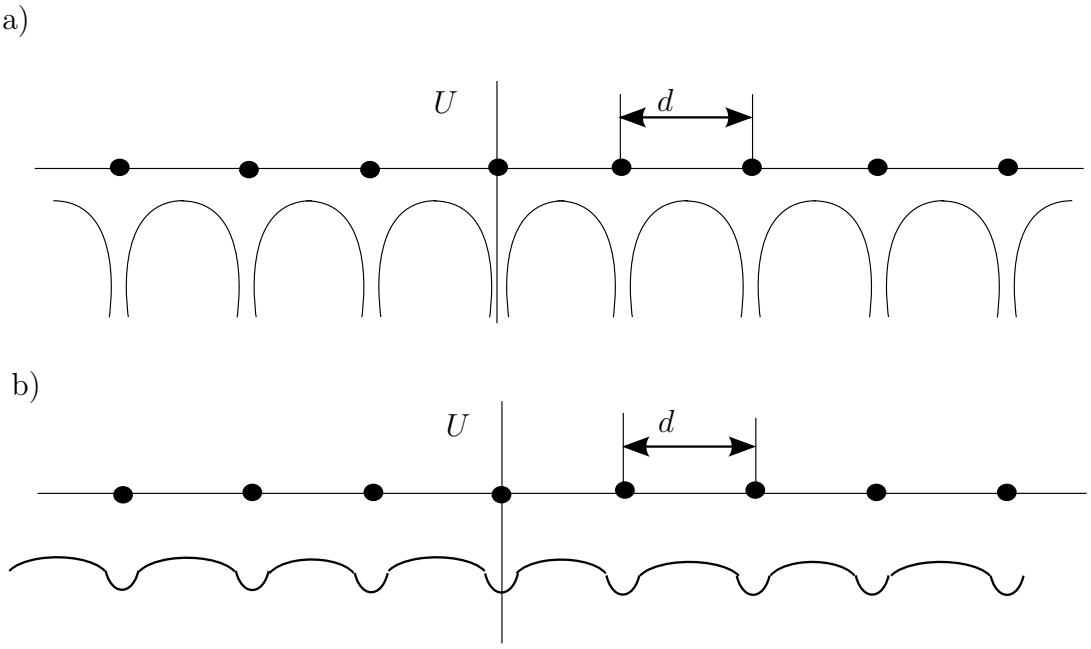
Elektrony v pevných látkách

V předchozích kapitolách jsme se zabývali jak vazbami mezi atomy, které utváří pevnou látku, tak pravidelnými strukturami (krystaly), které atomy pevných látek zpravidla tvoří. Síla vazby, která v konečném důsledku určuje, jak kmitové chování pevných látek, tak její mechanické vlastnosti, je dána především rozložením elektronů v látce. To určuje vlastnosti dielektrické, optické i vodivostní.
Pro zkoumání podstaty, proč právě ta a ta látka má právě takové vlastnosti, jaké má, je klíčová právě znalost rozložení elektronů v látce čili znalost elektronové struktury látek. Během rozšiřování znalostí o struktuře látek a o elektronových strukturách byla vyvinuta celá řada modelů a teoretických přístupů, které popisují chování elektronů a elektronové struktury v různých materiálech, ať už se jedná o izolanty, kovy nebo polovodiče. Na základě těchto modelů můžeme určit elektronovou strukturu látky a následně usuzovat na její makroskopické vlastnosti, které například mohou být potenciálně využitelné v technologických aplikacích, ale mohou také poskytnout další důležité informace pro základní výzkum ve fyzice pevných látek. V této kapitole stručně představíme základní modely popisu elektronových látek.

6.1 Model volných elektronů

Velká řada pevných látek je tvořena kovovou vazbou. U krystalů (nebo i amorfních materiálů) je přitažlivé působení mezi atomy realizováno, jak již bylo vysvětleno v kapitole 1.5, prostřednictvím elektronů, které nejsou pevně lokalizovány u nějakého konkrétního atomu.
Představme si, že neutrální atomy prvku, který vytváří kovovou vazbu, budeme umísťovat do krystalu, kde vzdálenost sousedních atomů je d. Je-li vzdálenost atomů v krystalu tak malá, že se elektronové orbitaly budou překrývat, dochází k tomu, že se valenční (vnější) orbitaly překrývají. Elektrony valenčních orbitalů dvou sousedních atomů spolu interagují a odtrhnou se (uvolní se) od „svých“ atomů a dále

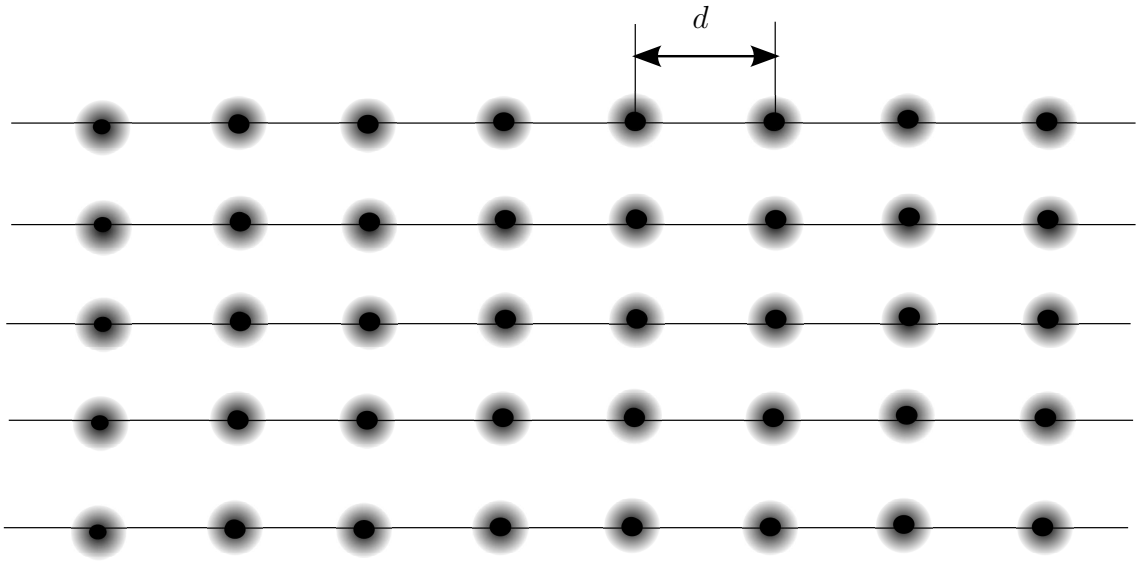
se mohou pohybovat prakticky v celém krystalu. Již nejsou vázány na konkrétní atom, ale vytváří elektronový plyn. Pojem elektronový plyn byl zaveden proto, že pohyb elektronů v kovových krystalech je obdobou chaotického a náhodného pohybu atomů v plynu. Z původně neutrálních atomů se stanou ionty a elektronový oblak. Elektronový plyn a kladné ionty spolu přitažlivě interagují a vytváří krystal.
Do elektronového plynu (jehož elektrony se v podstatě volně pohybují v krystalu) se však uvolňují pouze elektrony z vnějších (valenčních) orbitalů. Elektrony z vnitřních slupek atomů dále zůstávají lokalizované u konkrétního atomu a jejich stav se při zabudování atomu do krystalové mříže oproti stavu volného atomu příliš nezmění. Tyto elektrony bývají někdy označovány jako kórové (z angl. core).
Elektrony elektronového plynu se pohybují v potenciálovém poli kladně nabitých jader, které jsou pravidelně umístěny ve svých krystalografických polohách. Zde je však nutno uvážit i přítomnost lokalizovaných elektronů kórových orbitalů, které odstiňují pole jádra. Elektronový plyn se tedy pohybuje v potenciálovém poli stíněných jader.



Obr. 6.1: Potenciálové pole stíněných jader v kovovém krystalu a) na přímce procházející jádry, b) na přímace neprocházející jádry

Znázorněme si nyní potenciální energii elektronu, který se pohybuje ve zmíněném potenciálovém poli stíněných jader, (obr 6.1). Pro elektrony blízko centra (jádra) je záporná energie poměrně velká a elektron je vázán. Na druhou stranu nachází-li

se elektron ve větší vzdálenosti od jádra (centra kladného iontu), je potenciálové pole poměrně slabé a především jeho hodnota se příliš nemění. Na obr. 6.2 jsou znázorněny oblasti, ve kterých se potenciálové pole příliš nemění a ze zmíněného obrázku je zřejmé, že ve většině objemu krystalu se potenciálové pole mění jen pozvolna.



Obr. 6.2: Potenciálové pole stíněných jader v kovovém krystalu

6.1.1 Sommerfeldův model kovu

Nyní přistoupíme k základní aproximaci a to takové, že potenciálové pole, které se ve většině objemu krystalu mění jen pozvolna, popíšeme v celém krystalu konstantním potenciálem U_0, zatímco na okrajích krystalu bude potenciální energie nekonečná. Nekonečnost potenciálu na okrajích vyjadřuje požadavek na to, že elektron nemůže opustit krystal. Z kvantově mechanického pohledu je přesnější říci, že pravděpodobnost výskytu elektronu mimo krystal velice rychle klesá k nule.
Máme tedy elektron v potenciálové krabici. Pro jednoduchost uvažujme krystal o hraně L. Náš elektron v potenciálové krabici popíšeme hamiltoniánem H

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla^2 + U_0, \tag{6.1}$$

kde první člen vyjadřuje kinetickou energii a druhý člen potenciální energii elektronu, m_e je hmotnost elektronu. Chceme-li zjistit, jakých energií může elektron nabývat,

řešíme Schrödingerovu rovnici ve stacionárním tvaru, neboť hamiltonián explicitně nezávisí na čase

$$H\psi = E\psi, \tag{6.2}$$

a tedy

$$-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla^2\psi(\vec{r}) + U_0\psi = E\psi(\vec{r}). \tag{6.3}$$

Uvážíme-li okrajové podmínky, tedy že $\psi(0) = 0$ a $\psi(L) = 0$ (ve směrech os x, y a z), pak řešení Schrödingerovy rovnice má tvar

$$\psi(\vec{r}) = A\sin(\pi n_1 x/L)\sin(\pi n_2 y/L)\sin(\pi n_3 z/L), \tag{6.4}$$

kde x, y a z jsou prostorové souřadnice a n_1, n_2, n_3 jsou kladná celá čísla. Řešením rovnice je tedy stojatá vlna. Pro úplnost řešení ještě musíme z normovací podmínky určit integrační konstantu A. Neboť pravděpodobnost výskytu elektronu v krystalu musí být jedna, pak tedy

$$\int \psi(\vec{r})\psi^*(\vec{r})\mathrm{d}\vec{r} = 1, \tag{6.5}$$

tedy

$$A^2\int \sin^2(\pi n_1 x/L)\sin^2(\pi n_2 y/L)\sin^2(\pi n_3 z/L)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1. \tag{6.6}$$

Po integraci získáváme

$$A = \sqrt{\frac{8}{L^3}}. \tag{6.7}$$

Naším cílem je zjistit energetické spektrum elektronu a tedy naše nalezené řešení dosadíme zpět do Schrödingerovy rovnice a získáme

$$E_n = U_0 + \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\frac{\pi^2}{L^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \tag{6.8}$$

Jak jsme již uvedli, naše řešení je stojatou vlnou a ta může být popsána vlnovým vektorem $\vec{k}$, jehož složky musí splňovat vztahy

$$k_x L = 2\pi n_1, \tag{6.9}$$

$$k_y L = 2\pi n_2, \tag{6.10}$$

$$k_z L = 2\pi n_3, \tag{6.11}$$

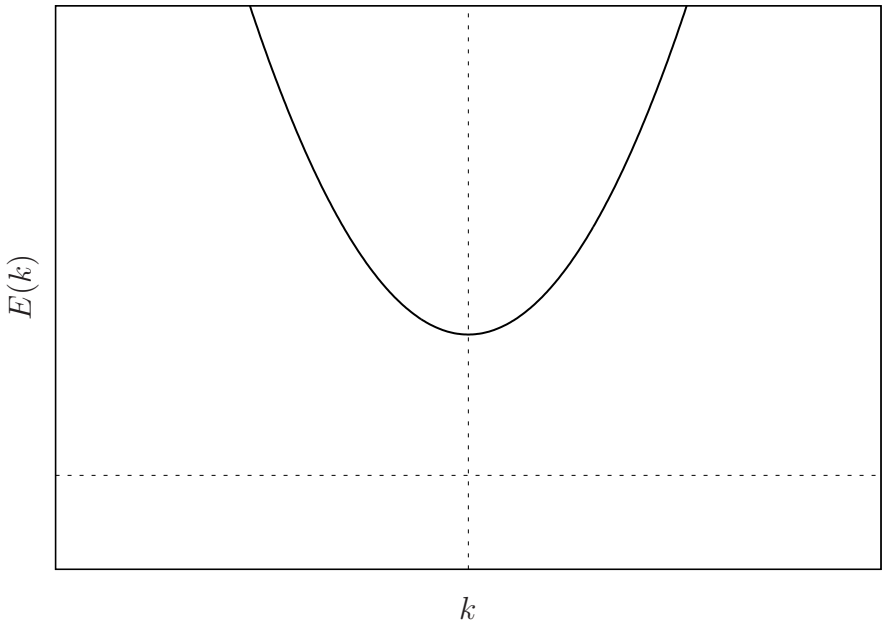
kde $n_i = 0, \pm 1, \pm 2....$
Energii můžeme vyjádřit pomocí vlnového vektoru

$$E = U_0 + \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^n). \tag{6.12}$$

Velikost vlnového vektoru je spojena s vlnovou délkou podle vztahu

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \tag{6.13}$$

Jak je zřejmé z rovnice (6.12), závislost energie na vlnovém vektoru $\vec{k}$ má kvadratickou závislost, obr 6.3.



Obr. 6.3: Kvadratická závislost energie na vlnovém vektoru elektronu

Vlnový vektor nemůže nabývat libovolných hodnot, ale pouze takových, které splňují podmínky (6.9) až (6.11). Vlnový vektor je kvantován a celá čísla n_1, n_2 a n_3 jsou kvantovými čísly, která jednoznačně určují stav elektronu. Uvážíme-li, že elektron má vlastní spin, který je popsán kvantovým číslem $m_s = \pm 1/2$ a musí splňovat Pauliho vylučovací princip, pak každý stav popsaný čísly n_1, n_2 a n_3 může být obsazen maximálně dvěma elektrony (elektronem se spinem nahoru a dolů).
Všimněme si, že vlnový vektor je prvkem reciprokého prostoru a že povolené vektory tvoří mříž. Celý prostor můžeme tedy rozdělit na buňky o hraně $2\pi/L$, kdy každá buňka reprezentuje jeden povolený stav elektronu.
Když bude mít krystal teplotu $T = 0$ K, pak elektrony v krystalu obsazují povolené energetické stavy tak, aby celková energie byla minimální. Současně platí, že

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} k^2, \tag{6.14}$$

kde jsme pro jednoduchost položili $U_0 = 0$ (úroveň nulové energie můžeme volit libovolně). Tedy v prostoru vlnových vektorů leží všechny povolené stavy o stejné energii na kulové ploše.
Krystal, který má termodynamickou teplotu $T = 0$ K, bude mít obsazeny všechny stavy tak, aby celková energie elektronů byla minimální. Když bude mít krystal N atomů, pak protože každý stav zabírá objem $8\pi^3/L^3$, bude objem všech obsazených stavů $8N\pi^3/L^3$ a tyto stavy budou uvnitř koule o poloměru k_F. Sférická plocha na povrchu této koule je Fermiho plocha a energie této plochy je Fermiho energie. Ta je dána vztahem

$$E_\mathrm{F} = \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} k_\mathrm{F}^2. \tag{6.15}$$

Současně víme, že objem celé Fermiho koule je

$$V_\mathrm{F} = \frac{4}{3}\pi k_\mathrm{F}^3 \tag{6.16}$$

musí splňovat vztah

$$V_\mathrm{F}/(8\pi^3/L^3) = 2N. \tag{6.17}$$

Faktor 2 na pravé straně rovnice vyjadřuje skutečnost, že každý stav je obsazen dvěma elektrony s různým spinem.

6.2 Hustota stavů

Často pro výpočty elektronových struktur a především pro výpočty různých fyzikálních vlastností z určené elektronové struktury potřebujeme znát, kolik možných stavů elektronů připadá na jednotkový objem energie. Tuto veličinu označujeme jako hustotu stavů $g(E)$ a výraz $g(E)\mathrm{d}E$ pak určuje počet stavů připadajících na interval energie $(E, E + \mathrm{d}E)$.
Hustotu stavů pro Sommerfeldův model kovu bychom mohli velice snadno vyjádřit ze znalosti toho, že ekvienergetickými plochami jsou sférické plochy, my zde však použijeme obecnější přístup, který můžeme aplikovat i pro složitější systémy.
Na obecné ekvienergetické ploše si vymezíme malý plošný element $\mathrm{d}S$. Přírůstek vektoru $\vec{k}$ ve směru normály k této ploše označíme jako $\mathrm{d}k$. Počet stavů $\mathrm{d}g$ v objemovém elementu $\mathrm{d}k\mathrm{d}S$ je dán vztahem

$$\mathrm{d}g = \frac{2V}{8\pi^3}\mathrm{d}k\mathrm{d}S \tag{6.18}$$

a faktor 2 pochází od dvou možných spinových stavů elektronu. Celkový počet stavů na ekvienergetické ploše je pak dán integrálem po celé ekvienergetické ploše

$$g(E)\mathrm{d}E = \frac{V}{4\pi^3}\int_S \mathrm{d}S\mathrm{d}k. \tag{6.19}$$

Přírůstek vlnového vektoru vyjádříme pomocí přírůstku energie z

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k} = |\nabla_{\vec{k}}(E(\vec{k}))|, \tag{6.20}$$

a tedy

$$\mathrm{d}k = \frac{\mathrm{d}E}{|\nabla_{\vec{k}}(E(\vec{k})|}. \tag{6.21}$$

Pak celkový výraz je

$$g(E)\mathrm{d}E = \frac{V}{4\pi^3}\int_S \frac{\mathrm{d}S\mathrm{d}E}{|\nabla_{\vec{k}}(E(\vec{k})|}. \tag{6.22}$$

S využitím rovnice (6.22) můžeme určit hustotu stavů pro Sommerfeldův model kovu. Za $E(k)$ dosadíme z rovnice (6.14) a po derivaci získáme

$$g(E)\mathrm{d}E = \frac{V}{4\pi^3}\int_S \frac{\mathrm{d}S\mathrm{d}E}{\frac{2\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}k}. \tag{6.23}$$

Nakonec ještě za k dosadíme z rovnice

$$k = \sqrt{\frac{2m_\mathrm{e}}{\hbar^2}}\sqrt{E} \tag{6.24}$$

a po integraci přes sférickou plochu získáme výsledný výraz

$$g(E)\mathrm{d}E = \frac{V(2m_\mathrm{e})^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{E}\mathrm{d}E. \tag{6.25}$$

Závislost hustoty stavů na energii je znázorněna na obr. 6.4.
Dosud jsme se zabývali stavem krystalu, kdy teplota $T = 0$ K, čili obsazeny jsou všechny stavy až po Fermiho energie, zatímco všechny stavy nad Fermiho energií jsou neobsazené (obr. 6.5).
Reálně je však teplota krystalu vždy větší než nula, a proto obsazení jednotlivých stavů neodpovídá obr. 6.5. Zajímá nás obsazení stavů elektrony, což jsou fermiony, a proto pro jejich popis použijeme Fermiho-Diracovu statistiku (Fermiho-Diracovo rozdělení), které nám udává pravděpodobnost obsazení daného stavu v případě, že systém má termodynamickou teplotu T. Toto rozdělení je vyjádřeno vztahem

$$f_0(E) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{E-\mu}{k_\mathrm{B}T}} + 1}, \tag{6.26}$$

kde μ je chemický potenciál závislý na teplotě, složení látky a elektrostatickém potenciálu, k_B je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota systému. Pro případ $T = 0$ K, je chemický potenciál Fermiho energií. Na obr. 6.6 je znázorněno obsazení stavů pro případ teploty $T > 0$ K.

6.3 Elektrony v periodickém krystalovém poli

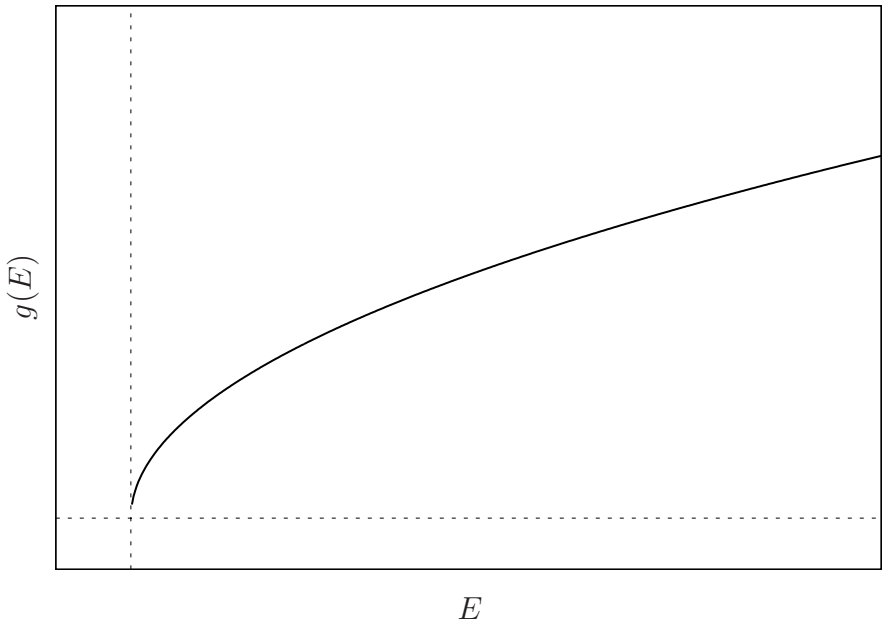
V kapitole věnované Sommerfeldově modelu kovu jsme ukázali, že i při použití velice hrubého přiblížení můžeme získat alespoň přibližnou představu o elektronové struktuře krystalu kovu. Nicméně je zřejmé, že pro získání přesnějšího popisu krystalu je nutné tento problém rozebrat podrobněji. Zde si uvedeme pouze základní přístup, jež vedl k důležitým závěrům o chování elektronů v pevných látkách. Pro hlubší seznámení s problematikou odkazujeme na prostudování textů věnovaných tomuto tématu.

Jak víme, abychom vyřešili chování systému podléhajícího zákonitostem kvantové mechaniky (což chování elektronů v pevné látce beze sporu je), musíme nejdříve sestavit hamiltonián problému.

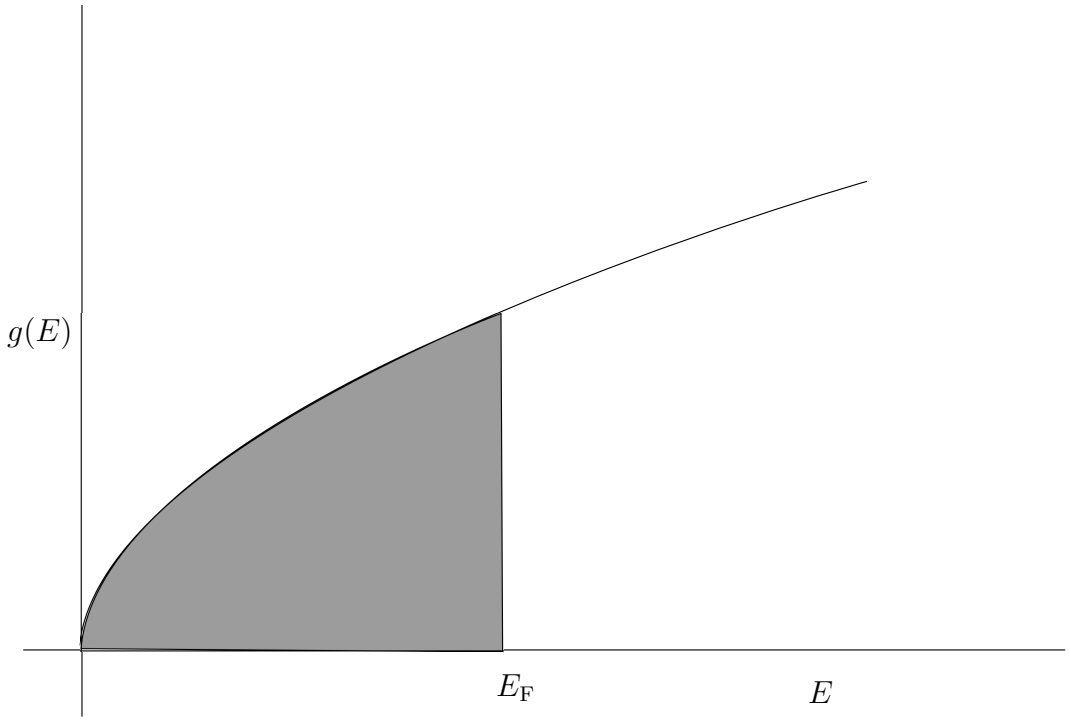
Krystal, jak víme, se skládá z atomových jader a elektronových obalů (elektronů). Celkový hamiltonián je součtem příspěvků elektronů a jader, kdy elektrony a jádra spolu interagují. Celkový hamiltonián má tedy tvar

$$H = T_{\mathrm{J}} + U_{\mathrm{J}} + T_{\mathrm{e}} + U_{\mathrm{e}} + U_{\mathrm{Je}}, \tag{6.27}$$

kde T_{J} je kinetická energie jader, U_{J} je potenciální energie jader, a obdobně T_{e} a U_{e} jsou kinetická a potenciální energie elektronů a konečně U_{Je} vyjadřuje vzájemné



Obr. 6.4: Závislost hustoty stavů na energii v Sommerfeldově modelu kovu.



Obr. 6.5: Obsazení stavů při teplotě $T = 0$ K.

potenciálové působení elektronů a jader. Potenciální energie U_{J} je dána coulombovským působením mezi jádry a totéž platí i pro členy U_{e} a U_{Je}. Jako cvičení si napište přesný tvar těchto členů. Operátor kinetické energie pro jednu částici T_{p} má tvar

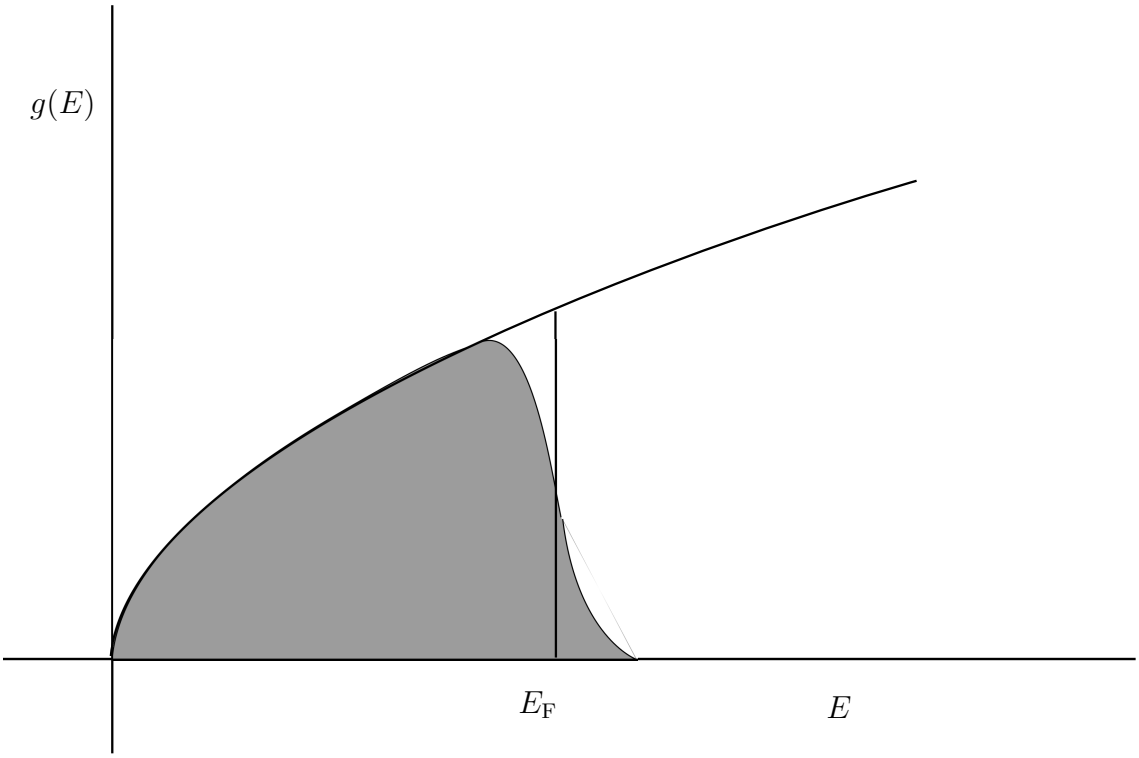
$$T_{\mathrm{p}} = -\frac{i\hbar}{2m_{\mathrm{p}}}\nabla^2, \tag{6.28}$$

kde m_{p} je hmotnost částice.
Vlnovou funkci popisující krystal $\psi(\vec{R}_1, ..., \vec{R}_N, \vec{r}_1, ..., \vec{r}_M)$, kde $\vec{R}_i$ a $\vec{r}_j$ jsou polohové vektory jednotlivých jader a elektronů, získáme řešením stacionární Schrödingerovy rovnice, neboť ani jeden člen celkového hamiltoniánu není explicitně závislý na čase.

$$H\psi = E\psi \tag{6.29}$$

6.3.1 Adiabatická aproximace

Exaktní řešení rovnice (6.29) však není ani za použití současné výpočetní techniky v reálném čase možné, a proto pro řešení musíme použít určitých zjednodušení (aproximací). První aproximací, kterou použijeme, je adiabatická aproximace, která



Obr. 6.6: Obsazení stavů při teplotě $T > 0$ K.

bývá také podle fyziků, kteří tuto aproximaci vypracovali, nazývána jako Bornova-Openheimerova aproximace.
Všimněme si, že hmotnost jádra je více než tisíckrát větší, než je hmotnost elektronu. Proto od sebe oddělíme pohyb těžkých jader a pohyb lehkých elektronů a budeme je vyšetřovat zvlášť, kdy předpokládáme, že elektrony se pohybují mnohem rychleji než jádra, a tedy v poli kvazistatických jader (adiabaticky následují pohyb jader), zatímco jádra jsou ovlivňována střední hodnotou pole elektronů. Díky této úvaze můžeme celkovou vlnovou funkci ψ vyjádřit jako součin dvou vlnových funkcí ϕ_{J} a ϕ_{e}

$$\psi = \phi_{\mathrm{J}}\phi_{\mathrm{e}}, \tag{6.30}$$

kde vlnové funkce hledáme jako řešení dílčích Schrödingerových rovnic pro jádra a elektrony

$$T_{\mathrm{J}}\phi_{\mathrm{J}} + U_{\mathrm{J}}\phi_{\mathrm{J}} + U_{\mathrm{eJ}} = E_{\mathrm{J}}\phi_{\mathrm{J}} \tag{6.31}$$

$$T_{\mathrm{e}}\phi_{\mathrm{e}} + U_{\mathrm{e}}\phi_{\mathrm{e}}E_{\mathrm{e}}\phi_{\mathrm{e}} = E_{\mathrm{e}}\phi_{\mathrm{e}}, \tag{6.32}$$

kde jsme zanedbali neadiabatickou situaci, kdy elektrony nenásledují adiabaticky pohyby jader.

Celkový hamiltonián je pak dán jako

$$H = H_{\mathrm{J}} + H_{\mathrm{e}} - E_{\mathrm{J}}. \tag{6.33}$$

Problém i po tomto výrazném zjednodušení není řešitelný, proto musíme hledat další aproximace. Zaměřme se nyní pouze na řešení systému elektronů, neboť mnoho vlastností pevné látky je právě dáno chováním elektronů.
Jednou z dalších často používaných aproximací při řešení mnohaelektronového systému je jednoelektronová aproximace. Ta převádí systém N interagujících částic na systém N neinteragujících částic. Ve výsledku pak již řešíme chování jednoho elektronu, jenž je popsán jednoelektronovým hamiltoniánem H' a vlnová funkce je dána součinem jednoelektronových vlnových funkcí.

6.3.2 Blochův teorém

Uvažujme dále, že máme jednoelektronový hamiltonián H', který popisuje chování elektronu v potenciálovém poli krystalu, kdy hamiltonián H' má tvar

$$H' = -\hbar^2/2m_{\mathrm{e}}\nabla + U(\vec{r}), \tag{6.34}$$

kde $U(\vec{r})$ je potenciálové pole jader. To má samozřejmě periodický charakter

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{a}_n), \tag{6.35}$$

kde $\vec{a}_n$ je vektor příslušné mřížové translace.
Je-li funkce ψ řešením rovnice

$$H'\psi = E\psi, \tag{6.36}$$

pak funkce $\psi(\vec{r} + \vec{a}_n)$ musí splňovat vztah

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = c_n\psi(\vec{r}), \tag{6.37}$$

kde c_n je linární koeficient. Protože z fyzikálního hlediska jsou body $\vec{r}$ a $\vec{r} + \vec{a}_n$ ekvivalentní, musí být řešení Schrödingerovy rovnice v bodě $\vec{r}$ řešením i v bodě $\vec{r} + \vec{a}_n$.
Z normovací podmínky $\psi(\vec{r}+\vec{a}_n)\psi^*(\vec{r}+\vec{a}_n) = 1$ plyne, že $c_n^2 = 1$, a tedy že koeficient c_n je obecně komplexní jedničkou, a tedy

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{a}_n}\psi(\vec{r}). \tag{6.38}$$

Rovnici (6.38) nazýváme Blochův teorém a říká nám, že pro libovolnou vlnovou funkci, která je řešením Schrödingerovy rovnice s periodickým potenciálem, existuje vektor k takový, že při translaci o vektor $\vec{a_n}$ se u funkce ψ mění pouze fáze a to o faktor $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{a}_n}$.

Vlnovou rovnici pro řešení Schrödingerovy rovnice s periodickým potenciálem můžeme zapsat ve tvaru

$$\psi(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{a}_n} u(\vec{r}). \tag{6.39}$$

Jedná se tedy o rovinnou vlnu s měnící se amplitudou, kde je možné ukázat, že

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{a}_n). \tag{6.40}$$

A je tedy také periodickou funkcí s translační periodicitou shodnou s potenciálovým polem.

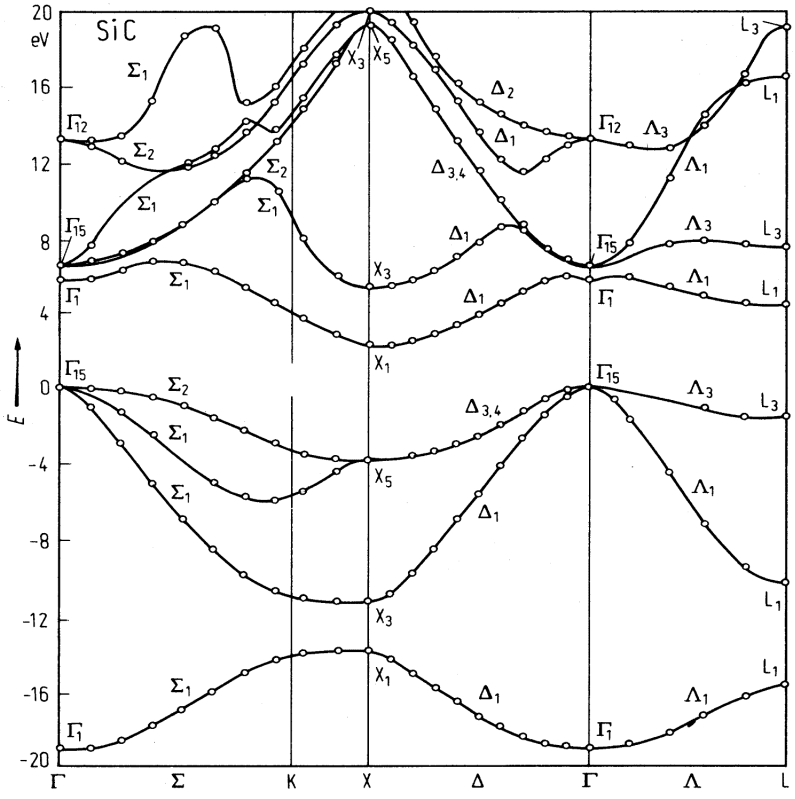
6.3.3 Pásové spektrum

V Sommerfeldově modelu, kde jsme uvažovali krystal určité velikosti L, jsme dospěli k závěru, že elektrony mohou nabývat pouze určitých hodnot, energie je kvantována. Energetické spektrum je tvořeno pásy povolených energií. Soubor všech povolených energií (kterých může krystal v pevné látce nabývat) se nazývá pásová struktura. Obor energií, které elektrony nabývat nemohou, nazýváme zakázaný pás, anglicky také gap.
Protože vlnová funkce má translační periodicitu, pak také závislost energie E na vlnovém vektoru k, kde vektor k je vektorem reciproké mříže, má translační periodicitu reciproké mříže. Proto pro vyšetřování elektronových vlastností se můžeme omezit na vyšetřování chování pouze v první Brillouinově zóně reciproké mříže, obr. 6.7

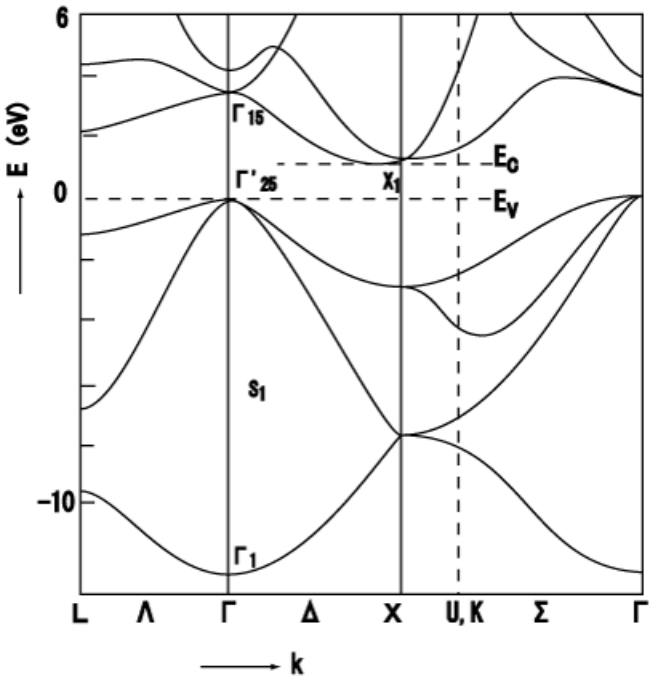
6.4 Kov, polovodič, izolant

Pásová struktura elektronů v pevných látkách je důsledkem těsné vazby mezi atomy v pevné látce. Jak jsme již zmínili, některé vlastnosti pevných látek jsou projevem jejich elektronové struktury. Proto nalezení pásové struktury u krystalických materiálů nám může vysvětlit například jejich absorpční chování nebo transportní vlastnosti. Současně ze znalosti pásové struktury můžeme určit například jejich vodivostní vlastnosti.
Energetické pásy jsou zaplňovány elektrony až po Fermiho mez (nejvyšší energie obsazeného stavu při teplotě $T = 0$ K). Nejvýše postavenému alespoň částečně zaplněnému pásu říkáme valenční pás. Leží-li Fermiho mez uvnitř valenčního pásu, pak materiál bude dobrým elektrickým vodičem. Je-li však valenční pás zcela zaplněn, pak Fermiho mez definujeme do poloviny energetické vzdálenosti mezi poslední zaplněný a první nezaplněný pás. Šířka tohoto zakázaného pásu je pak určující, zda materiál bude polovodič nebo izolant.
Mezi pásy, především mezi pásem valenčním a vodivostním (první nezaplněný), může docházet k přechodům. Tyto mohou být přímé (nemění se k) nebo nepřímé. U nepřímých přechodů se mění vlnový vektor elektronu k (čili hybnost elektronu). Při

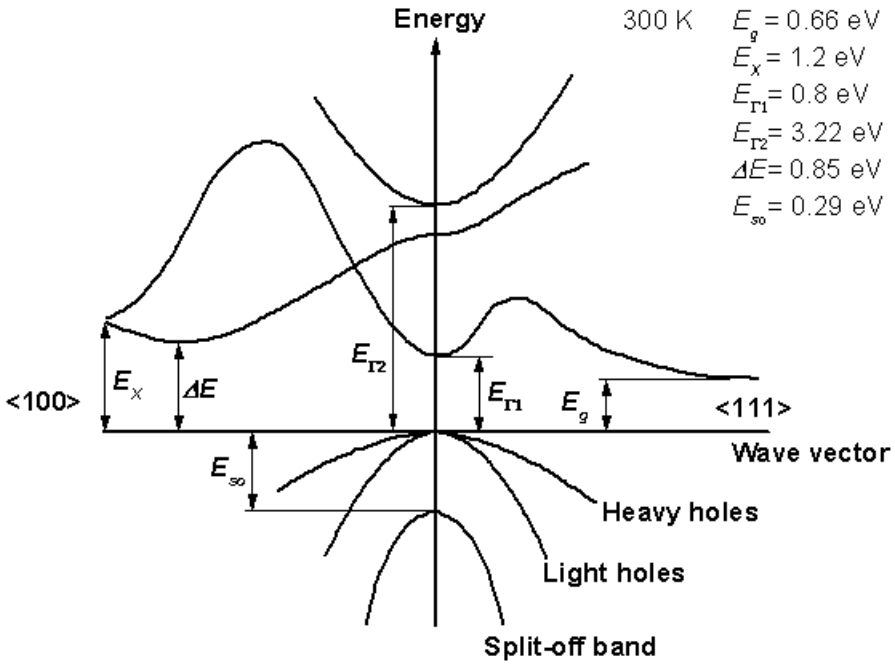
libovolném přechodu musí být splněny zákony zachování hybnosti a energie. Přímé přechody jsou doprovázeny absorpcí nebo emisí fotonu o příslušné rozdílové energii. U nepřímých přechodů by při emisi nebo absorpci fotonu nebyl splněn zákon zachování hybnosti (foton nese příliš malou hybnost), proto k nepřímému přechodu může dojít pouze za současné interakce s fononem, kdy fonon může být při přechodu mezi pásy jak vyzářen, tak pohlcen.
Pásovou strukturu s takzvaným nepřímým pásem má například křemík. Nejmenší rozdíl energie valenčního a vodivostního pásu je pro různé k, obr 6.8.
Naopak germanium má pásovou strukturu s přímým pásem. Nejmenší rozdíl energie valenčního a vodivostního pásu je pro stejná k, obr 6.9.



Obr. 6.7: Pásová struktura SiC. Zdroj http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/ Semicond/SiC/bandstr.html



Obr. 6.8: Pásová struktura Si, zdroj: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Si-band-schematics.PNG



Obr. 6.9: Pásová struktura Ge, zdroj: http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/bandstr.html

Kapitola 7

Metody výpočtu pásové struktury

V této kapitole uvedeme stručný přehled metod, které umožňují výpočet elektronových struktur. Právě konfrontace experimentálních výsledků s výpočty z prvních principů vedou k hlubšímu porozumění procesům, ke kterým v pevných látkách dochází.

7.1 Kronigův-Penneyův model

Velice jednoduchý Kronigův-Penneyův model je založený na poměrně hrubé aproximaci, kdy se složitý průběh potenciálu v krystalu nahrazuje schodovitým potenciálem, kdy v blízkosti jádra je potenciál $-U_0$ a dál od jádra je potenciál nulový. Průběh potenciálu je znázorněn na obr. 7.1

Způsob řešení Schrödingerovy rovnice v případě takového potenciálu je podobný jako u Sommerfeldova modelu a výsledky, které na základě tohoto modelu získáváme, kvalitativně správně popisují pásovou strukturu.

Ze závislosti energie na vlnovém vektoru je zřejmé, že výsledkem tohoto modelu je existence povolených a zakázaných energií, obr. 7.2.

7.2 Aproximace téměř volných elektronů

Aproximace téměř volných elektronů je založena na myšlence, že známe řešení Schrödingerovy rovnice volných elektronů. My ale víme, že se pohybují v periodickém poli jader. Předpokládáme, že toto periodické pole je slabé, a proto ho můžeme brát jako poruchu k případu volných elektronů. Celkový hamiltonián H je tedy dán jako

$$H = H_0 + U(r), \tag{7.1}$$

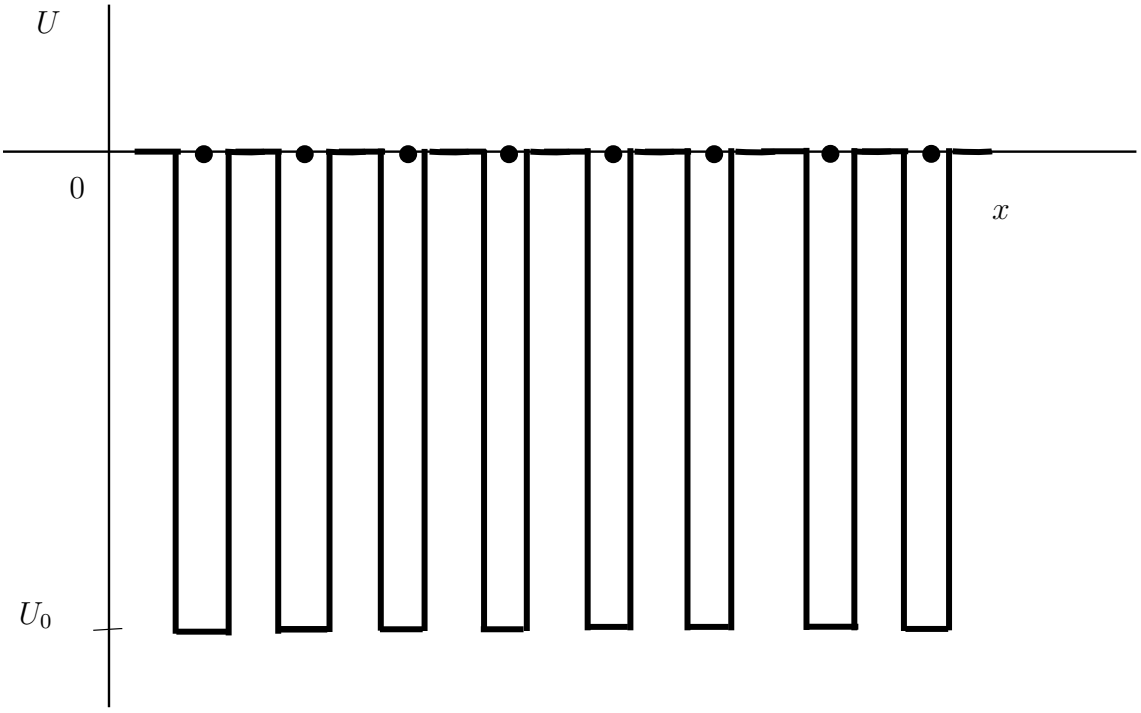
kde H_0 je hamiltonián volných elektronů a $U(r)$ je periodický potenciál ve tvaru

$$U(r) = \sum_g U_g \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{b}_g\vec{r}}, \tag{7.2}$$

kde $\vec{b}_g$ je vektor reciproké mříže a U_g je slabá amplituda potenciálu. Pro řešení problému pak použijeme formalismus poruchového počtu.

7.3 Metoda těsné vazby

Zatímco metoda téměř volných elektronů je vhodnou metodou pro studium valenčních elektronů, metoda těsné vazby je naopak vhodná především pro vyšetřování chování elektronů v hlubších energetických pásech.
Metoda je založená na myšlence, že stav elektronu v izolovaném atomu se změní jen nepatrně, je-li atom zabudován do krystalu. Vycházíme tedy ze stavu elektronu v izolovaném stavu a hledáme, jak se změní stav elektronu vlivem interakcí s elektrony a jádry okolních atomů.

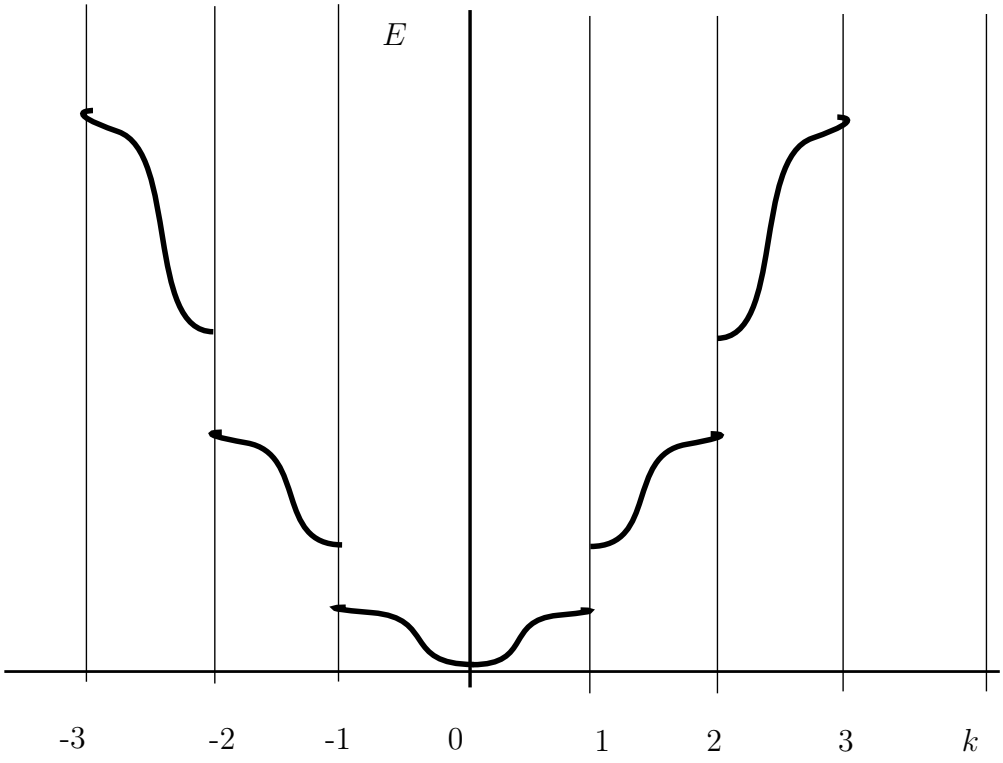


Obr. 7.1: Průběh potenciálu pro Kronigův-Penneyův model

Elektron v izolovaném atomu má energii E. Složíme-li krystal z N stejných atomů a nebudeme-li uvažovat jejich vzájemnou interakci, bude tato hladina N-krát degenerovaná. Uvážíme-li interakci elektronu s okolními atomy, pak je v závislosti na této interakci degenerace sejmuta a původně jedna hladina se rozštěpí na pás.

7.4 Teorie funkcionálu hustoty

Od šedesátých let dvacátého století se začala rozvíjet teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory, DFT). Tato metoda výpočtu elektronových struktur získala postupem času významné místo mezi metodami *ab-initio* výpočtů. *Ab-initio* výpočty rozumíme výpočty, u kterých vycházíme z takzvaných prvních principů. Tedy například pro určitý fyzikální problém sestavíme úplný hamiltonián a pro takto popsaný systém řešíme Schrödingerovu nebo Dirackovu rovnici. Po jejich vyřešení a získání příslušných vlnových funkcí můžeme určit fyzikální vlastnosti, jaké by náš systém měl mít. Ty pak můžeme srovnávat s experimentálními výsledky. Mezi další



Obr. 7.2: Závislost energie na vlnovém vektoru pro Kronigův-Penneyův model

metody *ab-initio* výpočtů patří například Hartree-Fockova aproximace. DFT našla široké uplatnění pro výpočty elektronových struktur molekul ale i pevných látek. Teorie hustotního funkcionálu je založena na myšlence, že pro popis systému nepoužijeme vlnové funkce, ale elektronovou hustotu ρ.

Kapitola 8

Transportní vlastnosti pevných látek

8.1 Elektrická vodivost

Elektrickou vodivostí látek rozumíme přesun elektrického náboje v důsledku přiloženého elektrického pole na látku. Těmito přenášenými náboji jsou elektrony nebo ionty. Vodivost je definována pomocí vztahu

$$\vec{I} = \sigma \vec{E}, \tag{8.1}$$

kde $\vec{I}$ je elektrický proud, σ je elektrická vodivost a $\vec{E}$ je intenzita elektrického pole. Neboť mluvíme o přenosu částic nesoucích elektrický náboj (elektronů nebo iontů), které jsou nějakým způsobem vázané v látce, je zřejmé, že elektrická vodivost bude určena vazbami v pevné látce. Pro pevné látky je však podstatnější elektronová vodivost, a proto iontovou vodivostí se dále zabývat nebudeme.
Je všeobecně známo, že látky podle jejich elektrické vodivosti dělíme na vodiče, polovodiče a izolanty. Pevné látky mohou charakterem jejich vodivostí patřit do všech třech skupin. Vodivost kovů leží v oblasti 10^6–10^7 $\Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1}$, zatímco vodivost polovodičů leží v oblasti 10^{-12}–10^6 $\Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1}$.
Pro kovy a polovodiče je typické, že elektrony se vyskytují v pásech dovolených energií, které jsou od sebe odděleny pásy zakázaných energií. Elektrony mohou přecházet mezi pásy a tento přechod je vždy doprovázen pohlcením nebo naopak uvolněním energie. Pohyb elektronů v pásu může být způsoben elektrickým polem nebo tepelným pohybem. Energie těchto procesů jsou však mnohem menší než šířka zakázaných energii, proto i elektrické pole může způsobovat pouze pohyb v rámci jednoho pásu a ne přechod mezi pásy. U kovů, kde je vodivostní pás (elektrony se mohou pohybovat v celém krystalu a nejsou vázány na určitý atom) částečně zaplněn i za teploty $T = 0$ K, může za této teploty elektrické pole způsobit pohyb elektronů. U polovodičů je za teploty $T = 0$ K vodivostní pás prázdný, a proto se chovají jako izolátory.

8.2 Boltzmannova transportní rovnice

Jedním ze způsobů, jak řešit poměrně složitý problém transportního chování látek, je zavedení semiklasické Boltzmannovy rovnice, jejíž odvození vychází z představy, že elektrony v látce jsou charakterizovány vlnovým vektorem k a závislostí energie $E(k)$ (ta je výsledkem pásové teorie). Působení vnějších sil (nejčastěji je uvažované elektrické a magnetické pole) však způsobuje pohyb elektronů a následné srážky s atomy, elektrony a fonony. V semiklasickém přiblížení Botzmannovy rovnice předpokládáme, že vlivem působení polí dochází pouze ke změně obsazení jednotlivých stavů.
Celkový proud vztažený na jednotkovou buňku je dán jako

$$\vec{j}(R,t) = -e \int \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k},\vec{R},\vec{t}) \mathrm{d}k, \tag{8.2}$$

kde $\vec{v}$ je rychlost a $f(\vec{k},\vec{R},\vec{t})$ je rozdělovací funkce určující obsazení jednotlivých stavů.
Zbývá tedy nalézt rozdělovací funkci $f(\vec{k},\vec{R},\vec{t})$. Předpokládáme, že časové změny pole jsou malé, a proto v každém okamžiku se ustaví rovnovážný stav, a tedy

$$\frac{\mathrm{d}f(\vec{k},\vec{R},\vec{t})}{\mathrm{d}t} = 0. \tag{8.3}$$

Vyjádříme si celkovou časovou derivaci rozdělovací funkce jako

$$\frac{\mathrm{d}f(\vec{k},\vec{R},\vec{t})}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial f}{\partial \vec{k}}\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{R}}\frac{\mathrm{d}\vec{R}}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial f}{\partial t}. \tag{8.4}$$

Vektor $\vec{k}$ se mění v důsledku působení vnější síly $\vec{F}$ a vlivem srážek a tedy

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{k}}\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar}\vec{F}\frac{\partial f}{\partial \vec{k}} - (\frac{\partial f}{\partial t})_s. \tag{8.5}$$

Druhý člen v rovnici (8.4) je driftový. Vyjadřuje možnost opuštění buňky R elektronem a můžeme ho vyjádřit pomocí střední rychlosti elektronu $v(\vec{k})$ jako

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{R}}\frac{\mathrm{d}\vec{R}}{\mathrm{d}t} = v(\vec{k})\frac{\partial f}{\partial \vec{R}}. \tag{8.6}$$

Nakonec pak s uvážením podmínky (8.3) získáváme výsledný tvar Boltzmannovy transportní rovnice

$$(\frac{\partial f}{\partial t})_s = \frac{1}{\hbar}\vec{F}\frac{\partial f}{\partial \vec{k}} - (\frac{\partial f}{\partial t})_s + v(\vec{k})\frac{\partial f}{\partial \vec{R}}. \tag{8.7}$$

Přímé řešení Boltzmannovy transportní rovnice je poměrně obtížné a vždy vyžaduje určité zjednodušení, jako například aproximativní vyjádření srážkového členu v přiblížení relaxační doby.

8.3 Drudeho model

Ještě před formulováním postulátů kvantové mechaniky navrhl Drude model pro výpočet vodivostních vlastností založený na představě elektronů jako plynu se střední rychlostí $\vec{v}_\mathrm{D}$ danou jako

$$\vec{v}_\mathrm{D} = \frac{\sum_{i=1}^{n} v_i}{n}, \tag{8.8}$$

kde n je koncentrace elektronů v jednotce objemu a v_i jsou jejich rychlosti.
Při působení vnějšího elektrického pole dochází působením síly k urychlování elektronu. Současně je rychlost elektronů zpomalována, neboť pohybující se elektrony se sráží (jako u plynu) s ostatními elektrony, fonony a atomy. Pak celá pohybová rovnice má tvar

$$m_\mathrm{e}\left(\frac{\mathrm{d}v_\mathrm{D}}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{\tau}v_\mathrm{D}\right) = -e\vec{E}, \tag{8.9}$$

kde $\vec{E}$ je intenzita elektrického pole a τ je relaxační doba. Jedná se o charakteristický čas pro ustanovení rovnováhy v systému.
V případě, že se pole $\vec{E}$ v čase nemění, dochází k ustavení rovnováhy a pak

$$\frac{\mathrm{d}v_\mathrm{D}}{\mathrm{d}t} = 0, \tag{8.10}$$

a tedy

$$\vec{v}_\mathrm{D} = -\frac{e\tau\vec{E}}{m_\mathrm{e}}. \tag{8.11}$$

Hustota elektrického proudu je dána jako množství náboje proteklého jednotkovou plochou za jednu sekundu, a tedy

$$\vec{J} = -en\vec{v}_\mathrm{D}. \tag{8.12}$$

Dosadíme za $\vec{v}_\mathrm{D}$ a získáme

$$\vec{J} = \frac{ne^2\tau}{m_\mathrm{e}}\vec{E}, \tag{8.13}$$

což je výraz pro Ohmův zákon, kde vodivost σ je dána výrazem

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_\mathrm{e}}. \tag{8.14}$$

8.4 Vodivost v Sommerfeldově modelu

Obdobě jaku u Drudeho modelu můžeme i v přiblížení elektronů v Sommerfeldově modelu dospět k výrazu pro vodivost, kdy zavádíme relaxační člen vyjadřující zpomalování elektronů v důsledků srážek. Výsledky, které poskytuje Sommerfeldův model, jsou obdobné těm získaným Drudeho modelem.

Kapitola 9

Odezva pevné látky na vnější pole

9.1 Dielektrické vlastnosti

U nevodivých materiálů (dielektrik) je studováno chování látky v slabých elektrických polích. Tím rozumíme takové pole, které nezpůsobují přenos nábojů na makroskopickou vzdálenost. Veličinou, kterou popisujeme dielektrické chování (dielektrické vlastnosti) materiálu, je permitivita ε. Studium dielektrických vlastností nám poskytuje možnost získat informace o struktuře látek, neboť aplikované elektrické pole nezpůsobuje přenos náboje na dlouhou vzdálenost, ale dochází pouze k lokálnímu přeuspořádání elektrických nábojů.
Molekuly, ze kterých jsou dielektrika složena, mohou mít obecně velice složitou strukturu. Může se jednat i o velice nesymetrické molekuly, u kterých rozložení atomů v molekule způsobuje to, že v okolí molekuly je nenulové elektrické pole, i když vnější elektrické pole je nulové. Takové látky nazýváme polární. Nepolární látky naopak jsou takové látky, které jsou složeny z takových molekul, které ve svém okolí bez přítomnosti vnějšího elektrického pole elektrické pole nevytvářejí.
Aplikujeme-li na nepolární molekulu externí elektrické pole v místě molekuly $\vec{E}_\mathrm{e}$, dochází vlivem působení elektrických sil na náboje v molekule k jejich posunu a vytvoření elektrického dipólu $\vec{m}$ podle vztahu

$$\vec{m} = \alpha \vec{E}_\mathrm{e}, \tag{9.1}$$

kde α je konstanta úměrnosti, která může obecně mít tenzorový charakter. U polárních látek je třeba vzít v úvahu i skutečnost, že molekula sama vytváří elektrické pole, které můžeme v prvním přiblížení dobře aproximovat elektrickým dipólem $\vec{\mu}$. Celkový elektrický dipól polární molekuly bude vyjádřen součtem vlastního dipólového momentu a indukovaného dipólového momentu podle vztahu

$$\vec{m} = \vec{\mu} + \alpha \vec{E}_\mathrm{e}. \tag{9.2}$$

Máme-li látku složenou z N molekul, pak celkový elektrický moment $\vec{P}$ vyjádříme jako

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^{N} (\vec{\mu}_i + \alpha_i \vec{E}_\mathrm{e}). \tag{9.3}$$

Výraz (9.3) udává vztah mezi makroskopickou veličinou $\vec{P}$ a mikroskopickými strukturními parametry $\vec{E}_\mathrm{e}$, α_i a $\vec{\mu}_i$.
Z elektřiny a magnetismu [Sedl2002] jsou známy vztahy vyjadřující souvislost mezi elektrickou polarizací $\vec{P}$ a elektrickou intenzitou $\vec{E}$ nebo elektrickou indukcí $\vec{D}$ vyjádřené pomocí materiálových konstant ε a χ

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \tag{9.4}$$

a

$$\vec{P} = \vec{D} - \varepsilon_0 \chi \vec{E} = (\varepsilon - \varepsilon_0)\vec{E}, \tag{9.5}$$

kde permitivita vakua $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}\mathrm{A{\cdot}kg{\cdot}s^{-1}{\cdot}m^{-1}}$.

9.1.1 Polarizační mechanismy

U dielektrických materiálů pozorujeme tři hlavní mechanismy polarizace.

1. **Posuvná polarizace** – K posuvné polarizaci dochází díky vychýlení nábojů z rovnovážných poloh v důsledku působení elektrického pole. Podle toho, zda se vychylují elektrony nebo celé atomy/ionty, mluvíme o elektronové nebo atomové polarizaci.

2. **Uspořádávací polarizace** – U dielektrik, u kterých existují dvě a více rovnovážných poloh, které jsou od sebe odděleny energetickou bariérou, může v důsledku aplikace elektrického pole docházet ke změně populace jednotlivých poloh a tedy i ke změně polarizace.

3. **Orientační polarizace** – K prvním dvěma mechanismům se u polárních látek přidává orientační mechanismus polarizace. Tento mechanismus spočívá v orientujícím účinku elektrického pole na elektrické dipóly. Ty se v poli natáčí do směru pole tak, aby minimalizovaly energii systému. Celkovému uspořádání do směru elektrického pole pak brání neuspořádaný tepelný pohyb.

9.1.2 Vztah mezi makroskopickými a mikroskopickými veličinami

Jedním z nejdůležitějších teoretických úkolů teorie dielektrik je najít vztah mezi materiálovými konstantami ε a χ a strukturními parametry $\vec{E}_\mathrm{e}$, α_i a $\vec{\mu}_i$.

Nalezení těchto vztahů pro libovolný materiál je velmi složité. My zde nastíníme způsob hledání těchto vztahů alespoň na nejjednodušších případech jako je ideální plyn.
V hrubém přiblížení můžeme jednotlivé mechanismy polarizace považovat za nezávislé. Díky tomu celkovou polarizaci vyjádříme jako součet příspěvků pocházejících od jednotlivých mechanismů

$$\vec{P} = N\langle m\rangle + N\alpha\vec{E}_{\mathrm{e}}, \tag{9.6}$$

kde $\langle m\rangle$ je střední hodnota průmětu elektrického momentu do směru pole, která je dána vztahem

$$\langle m\rangle = \mu^2\vec{E}/3kT, \tag{9.7}$$

pak tedy

$$\vec{P} = N\mu^2\vec{E}_{\mathrm{e}}/3kT + N\alpha\vec{E}_{\mathrm{e}} \tag{9.8}$$

a materiálové konstanty jsou pak dány výrazem

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = N(\alpha_{\mathrm{p}} + \mu^2/3kT). \tag{9.9}$$

Důležitou technologickou aplikaci našly dielektrické materiály při konstrukcích kondenzátorů. Kdy, jak je dobře známé, použitím vhodného dielektrického materiálu můžeme zvětšit jeho kapacitu.

9.2 Lineární odezva

V této kapitole představíme, jakou odezvu v látce vyvolává časově proměnné pole. My zde budeme uvažovat dielektrické vlastnosti, ale ekvivalentní postup můžeme aplikovat i na jiné fyzikální vlastnosti.
Měníme-li intenzitu pole s časem, bude se samozřejmě v čase měnit i polarizace. Vychýlení nábojů, případně orientace elektrických momentů se však neděje okamžitě, ale má za aplikovaným polem určité zpoždění, které je závislé na mechanismu. Zatímco elektrony sledují elektrické pole velice rychle a to přibližně v čase 10^{-14} s, u orientačních mechanismů jsou procesy natáčení mnohem pomalejší. Z tohoto pohledu můžeme elektrickou polarizaci rozdělit do dvou složek, složku nezávislou na čase (elektronová a atomová polarizace) a složku závislou na čase pocházející od orientačního mechanismu.
Při studiu frekvenční nebo časové závislosti dielektrických vlastností se zabýváme právě touto složkou. Naproti tomu dynamika pohybu elektronů a atomů ovlivňuje optické vlastnosti látek.
Časově nezávislou složku permitivity určuje vysokofrekvenční složka ε_∞. Uvažujeme lineární systém, tedy že odezvy na předcházející vzruchy se sčítají. Proto taky představený postup bývá označován jako lineární odezva. Pro lineární systém můžeme

elektrickou indukci zapsat pomocí Boltzmannova superpozičního principu

$$D(t) = \varepsilon_\infty E(t) + \int_0^t E(u)\alpha(t-u)\mathrm{d}u, \tag{9.10}$$

kde $\alpha(t)$ je funkcí lineární odezvy.
Uvažme jednoduchý případ. Elektrické pole naráz v čase $t = 0$ zapneme z nuly na hodnotu E_0. Pak pro $t < 0$

$$D(t) = 0 \tag{9.11}$$

a pro čas $t > 0$

$$D(t) = \left(\varepsilon_\infty + \int_0^t \alpha(t-u)\mathrm{d}u\right) E_0. \tag{9.12}$$

Pak protože platí

$$D = \varepsilon E, \tag{9.13}$$

platí

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + \int_0^t \alpha(t-u)\mathrm{d}u. \tag{9.14}$$

Odezvová funkce je pak dána jako

$$\alpha(t) = \frac{\mathrm{d}\varepsilon(t)}{\mathrm{d}t}. \tag{9.15}$$

Dielektrické vlastnosti se často sledují v harmonických polích daných předpisem

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t), \tag{9.16}$$

neboť harmonické pole je velice snadné experimentálně realizovat.
Uvažujeme rovnovážný stav dlouho po zapnutí pole, proto můžeme meze integrace posunout, $t \to \infty$. Elektrickou indukci pak můžeme rozdělit do dvou složek. Jedna složka je ve fázi s budícím elektrickým polem a druhá složka má fázi posunutou o $\pi/2$

$$D(t) = \left[\varepsilon_\infty + \int_0^\infty \alpha(t-u)\right] \cos(\omega(t-u))\mathrm{d}u) E_0 \cos(\omega t) + \left[\int_0^\infty \alpha(t-u)\sin(\omega(t-u))\mathrm{d}u\right] E_0 \sin(\omega t). \tag{9.17}$$

Složka elektrické indukce ve fázi s budícím polem je disperzní složka a je dána permitivitou

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \alpha(t-u)\cos(\omega(t-u))\mathrm{d}u. \tag{9.18}$$

Druhá, absorpční složka, je dána permitivitou

$$\varepsilon_2 = \int_0^\infty \alpha(t-u)\sin(\omega(t-u))\mathrm{d}u. \tag{9.19}$$

Celkově pak

$$D(t) = \varepsilon_1 E_0 \cos(\omega t) + \varepsilon_2 E_0 \sin(\omega t). \tag{9.20}$$

Celý výraz potom můžeme vyjádřit v komplexním tvaru jako

$$D^* = \varepsilon^* E^*, \tag{9.21}$$

kde $*$ označuje veličinu v komplexním tvaru.
Známe-li časovou závislost ε, můžeme pomocí Fourierovy transformace vyjádřit také frekvenční závislost složek permitivity, kdy

$$\varepsilon_1(\omega) = \mathrm{FT}(\varepsilon_1(t)) \tag{9.22}$$

a

$$\varepsilon_2(\omega) = \mathrm{FT}(\varepsilon_2(t)). \tag{9.23}$$

Výhodné je to především proto, že v experimentech studujících dielektrické vlastnosti je velice snadné měnit frekvenci budícího elektrického pole.
Mezi složkami z uvážení rovnic (9.18) a (9.19) platí Kramersovy-Kronigovy relace, které umožňují ze znalosti frekvenční závislosti jedné složky permitivity určit druhou složku a mají tvar

$$\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \varepsilon_2(\omega')\frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}\mathrm{d}\omega', \tag{9.24}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty (\varepsilon_1(\omega') - \varepsilon_\infty)\frac{\omega}{\omega'^2 - \omega^2}\mathrm{d}\omega', \tag{9.25}$$

kde ω' je integrační proměnná.
Abychom získali frekvenční závislost permitivity, je třeba znát průběh odezvové funkce. Jako nejjednodušší model pro odezvovou funkci můžeme brát ten, kdy změna funkce je úměrná rozdílu aktuální hodnoty a rovnovážného stavu, tedy

$$\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\tau}(D - D_0), \tag{9.26}$$

kde τ je relaxační doba a D_0 je nový rovnovážný stav dielektrika. Pro tento model po několika úpravách [Vace1981] dostaneme tvar odezvové funkce

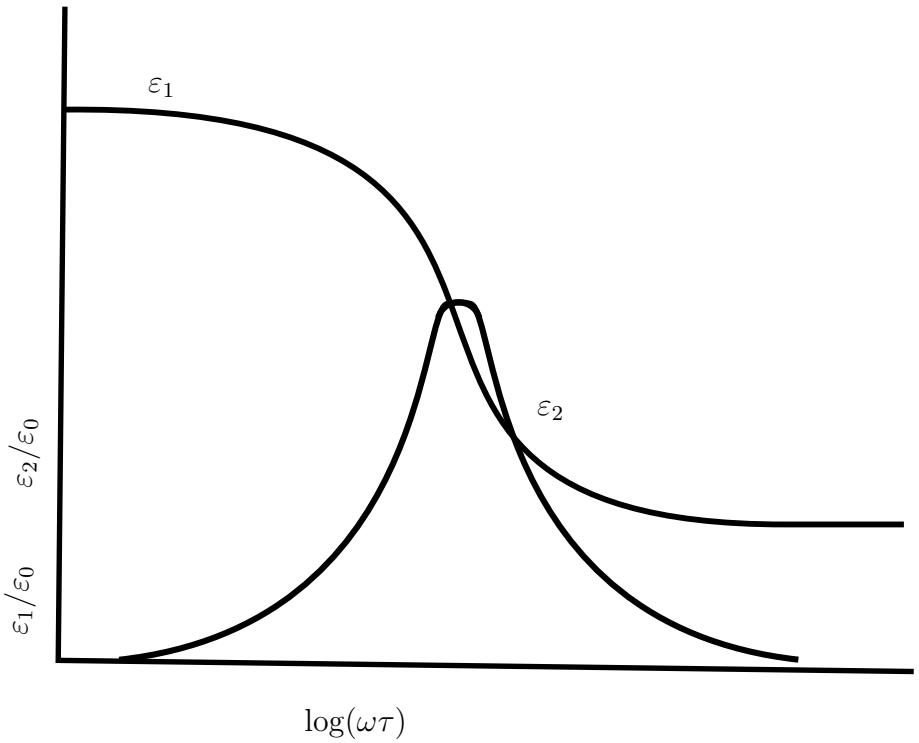
$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau}\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}} \tag{9.27}$$

a frekvenční závislost obou složek permitivity jako

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \tag{9.28}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \tag{9.29}$$

Průběh obou složek permitivity je znázorněn na obrázku 9.1.



Obr. 9.1: Frekvenční závislost složek permitivity pro případ dielektrika s odezvovou funkcí podle rovnice (9.27).

9.3 Optické vlastnosti

Nyní budeme vyšetřovat odezvu pevné látky na dopadající elektromagnetickou vlnu. V předchozí kapitole jsme zmínili skutečnost, že elektrony a atomy poměrně rychle následují změnu elektrického pole. To však platí jen pro nízké frekvence. U frekvencí srovnatelných s frekvencí viditelného světla to již neplatí, a je proto nutné uvažovat zpoždění reakce elektronů (případně iontů) za budícím polem, tak jak to bylo ukázáno v kapitole věnované lineární odezvě dielektrik. U dielektrických materiálů se jedná o interakci světla s vázanými elektrony a atomy. U vodivých materiálů je nejvýznamnější interakce s vodivostními elektrony.
I zde jsou, podobně jako u dielekrických vlastností, optické vlastnosti důsledkem uspořádání atomů a molekul v látce. Určující pro optické vlastnosti látek je pak především uspořádání elektronů a to především ve vodivostním a valenčním pásu.
Při dopadu světla na pevnou látku může docházet k celé řadě procesů. Ty můžeme rozdělit do několika skupin:

a) odraz,

b) lom,

c) absorbce,

d) ohyb,

e) rozptyl.

Při absorpci světla dochází k následujícím pochodům:

a) luminiscenci– zpětnému vyzáření světla, ale již o jiné vlnové délce,

b) fotoefektu – vyražení elektronu,

c) fotochemické reakci – chemické reakci umožněné díky dodané energii,

d) tepelné degradaci energie (ohřevu látky přechodem energie na kmity mříže).

Chování látky při dopadu světla může být popsáno pomocí makroskopických materiálových konstant, jak jsou zavedeny Maxwellovými rovnicemi. Jak je známo z optiky, pro popis průchodů světla látkou je podstatný index lomu n a jeho disperzní vlastnosti, tedy závislost na vlnové délce.
Jedním ze základních problémů řešených při studiu optických vlastností pevných látek je určení indexu lomu na základě znalosti elektronové struktury látky a především určení závislosti indexu lomu (komplexního indexu lomu) na vlnové délce.

9.3.1 Vzájemné působení světla a pevné látky

Mechanismus interakce světla s pevnou látkou může být různý a často je založen na vzájemném působení fotonu a jiné částice nebo kvazičástice případně absorpci nebo emisi kvazičástice.
Prvním takovým případem je vznik excitonu. Bylo pozorováno, že v pevné látce může za určitých podmínek dojít k absorpci fotonu s energií nižší, než je přechod mezi valenčním a vodivostním pásem. J. I. Frankel v roce 1931 tento jev vysvětlil tak, že se jedná o lokalizovanou excitaci jedné molekuly, a tedy tento proces není spojen se změnou vodivosti. Tato excitace ale může přeskakovat na sousední molekuly a tímto způsobem se šířit krystalem.
Dalšími procesy, ke kterým v pevných látkách dochází, jsou mezipásové optické přechody. Ty byly stručně představeny v kapitole 6.4.
Dalším důležitým procesem je luminiscence. Jedná se o proces, kdy materiál při absorpci fotonu přechází do vzbuzeného stavu. Látka následně z excitovaného stavu přechází dále do stavu s nižší energií. Tento přechod je doprovázen emisí fotonu o vlnové délce větší, než byla vlnová délka dopadajícího fotonu. Vymizí-li emise současně s dopadajícím zářením, je tento jev označován jako fluorescence, přetrvává li emise i po tom, co již není látka ozařována, mluvíme o fosforescenci.

Kapitola 10

Magnetické vlastnosti pevných látek

Magnetismus je fenomén známý od starověku, kde bylo pozorováno silové působení magnetovce, rudy obsahující Fe_3O_4. Známý je také čínský kompas, který je samozřejmě také založen na působení magnetického pole (v tomto případě magnetického pole Země) na magneticky aktivní látku. V této kapitole stručně představíme, co je původcem magnetického chování látek a nastíníme základní dělení látek podle toho, jakým způsobem látka reaguje na působení magnetického pole.

10.1 Nositelé magnetického momentu

Jak již dobře víme, látky jsou složeny z atomů. Budeme-li se zabývat chováním elektronů v elektronovém obalu atomu, můžeme dojít k poznatkům, které mají zásadní dopad na magnetické vlastnosti látek. Podívejme se nejdříve na závěry vycházející z Bohrova modelu atomu vodíku, případně z řešení Schrödingerovy rovnice pro atom.

10.1.1 Orbitální moment

V Bohrově modelu atomu vodíku se elektron pohybuje na kruhové dráze kolem jádra. Odstředivá a Coulombova přitažlivá síla elektronu a jádra jsou v rovnováze. Elektron obíhající kolem jádra má určitý moment hybnosti L, pro jehož velikost bylo postulováno, že může nabývat pouze celistvých násobků redukované Planckovy konstanty $\hbar$, tedy

$$L = n\hbar, \tag{10.1}$$

kde n je celé číslo. Neboť elektron nese záporný elektrický náboj e, vytváří při pohybu kolem jádra proudovou smyčku. Ta vytváří magnetický moment o velikosti

$$\mu = e\hbar/2m_\mathrm{e}. \tag{10.2}$$

Atom tedy může být nositelem magnetického momentu orbitálního původu.

Složitější situace je u atomů s větším počtem protonů v jádře. U takových atomů se elektrony na jednotlivých energetických hladinách sčítají. Zde je však nutné připomenout Pauliho vylučovací princip a způsob, jakým jsou jednotlivé hladiny v atomu elektrony zaplňovány. Atomy, které mají jednotlivé orbitaly zaplněny z poloviny nebo celé, mají výsledný orbitální moment nulový a tedy i nulový magnetický moment. U atomů, které se účastní chemických vazeb, je nutné při vyšetřování orbitálního momentu zohledňovat i tyto vazby. V takovém případě je vhodnější se zabývat magnetickým momentem ne celých neutrálních atomů, ale iontů.

10.1.2 Spinový moment

Na základě Stern-Gerlachova experimentu bylo usouzeno, že elektrony mají vlastní moment hybnosti neboli spin. Existence spinu elektronu plyne i z řešení relativistické Schrödingerovy rovnice, tedy Diracovy rovnice. Současně se spinem, podobně jako u orbitálního momentu, elektron nese spinový magnetický moment m_s. Spin je popsán dvěma kvantovými čísly s a m_s. Kvantové číslo s udává velikost spinu pomocí vztahu

$$|S| = \hbar\sqrt{s(s+1)}. \tag{10.3}$$

Jednotlivé spiny v celém atomu se sčítají do výsledného spinu, a tedy i do výsledného magnetického spinového momentu. Tedy atom/iont jako celek může nést magnetický moment nejenom orbitálního, ale i spinového původu. Opět tedy máme atom jako nositele magnetického momentu.

10.1.3 Spin-orbitální vazba

U atomů s větším počtem elektronů, kde se již projevují u elektronů relativistické efekty, je nutné použít namísto Schrödingerovy rovnice rovnici Diracovu. Orbitální a spinový magnetický moment již nejsou nezávislé a je nutné zohlednit spin-orbitální vazbu. Pro úvahy a výpočty týkající se magnetického chování atomu je nutné spinový a orbitální moment hybnosti nahradit celkovým momentem hybnosti.

10.2 Rozdělení magnetických materiálů

V předchozí kapitole bylo ukázáno, že atomy, ze kterých jsou látky složeny, mohou nést nenulový magnetický moment. U takovýchto látek je zřejmé, že budou interagovat s magnetickým polem. Nicméně naším úkolem v této kapitole je popsat chování všech látek vůči magnetickému poli. Budeme tedy hledat odezvu látek na působení vnějšího magnetického pole.

Nejprve se podívejme, jak bude vypadat interakce jednoho magnetického momentu $\vec{\mu}$ s magnetickým polem $\vec{B}$. Energie E momentu $\vec{\mu}$ v magnetickém poli bude dána

vztahem

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{B}. \tag{10.4}$$

Minimální energii bude magnetický moment mít v případě, že bude bude orientován ve směru pole $\vec{B}$. Bude-li interagovat s okolím takovým způsobem, aby mohl přebytečnou energii předat, pak se i do směru pole $\vec{B}$ stočí.
Látky můžeme podle chování v magnetickém poli rozdělit do tří základních kategorií: diamagnetické, paramagnetické a feromagnetické materiály.
Pro popis chování látky v magnetickém poli zavedeme magnetizaci $\vec{M}$, což je součet všech magnetických momentů $\vec{\mu}$ v látce obsažených (magnetické momenty atomů nebo iontů)

$$\vec{M} = \sum \vec{\mu}_i, \tag{10.5}$$

kde index i označuje sčítání přes všechny momenty v látce.
Mírou odezvy látky na magnetické pole je magnetická susceptibilita χ zavedená jako

$$\overleftrightarrow{\chi} = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}, \tag{10.6}$$

kde $\vec{H}$ je vektor magnetické indukce. Tuto rovnici můžeme přepsat také do tvaru

$$\vec{M} = \overleftrightarrow{\chi}\vec{H}. \tag{10.7}$$

Magnetická susceptibilita je bezrozměrová veličina, která podle konkrétní látky může být skalárem, nebo může mít vektorový nebo tenzorový charakter.
Látky podle velikosti susceptibility dělíme na dia, para a feromagnetické.

10.2.1 Diamagnetické materiály

U diamagnetických materiálů je magnetická susceptibilita $\overleftrightarrow{\chi} < 0$. Jedná se o látky, jejichž atomy a molekuly nemají vlastní magnetický moment. Magnetizace v látce je indukovaná působením magnetického pole a míří vždy proti poli. Susceptibilita diamagnetických materiálů má zpravidla hodnoty řádu 10^{-5} a nezávisí na teplotě a na velikosti magnetického pole. Mezi diamagnetické materiály patří například inertní plyny, měď, stříbro a zlato.
Diamagnetické chování inertních plynů může být snadno odvozeno na základě Bohrova modelu atomu vodíku.
Dalším příkladem jsou kovy s vodivostními elektrony, které můžeme v prvním přiblížení chápat jako volné. Diamagnetický příspěvek volných elektronů v kovu je označován jako Landauův diamagnetismus.

10.2.2 Paramagnetické materiály

Paramagnetické látky obsahují atomy, ionty nebo molekuly nesoucí magnetický moment a jejich magnetická susceptibilita je kladná, $\chi > 0$. Susceptibilita je nezávislá na poli, ale závisí na teplotě podle Curieova zákona

$$\chi = C/T, \tag{10.8}$$

kde C je Curieova konstanta, která je charakteristická pro každou látku.
V následujícím odstavci vysvětlíme podrobněji chování paramagnetických látek na základě představ klasické fyziky. Ke shodným výsledkům pak můžeme dojít i na základě kvantově mechanického popisu. Při působení magnetického pole na paramagnetickou látku jsou magnetické momenty, které látka obsahuje, orientovány do směru magnetického pole. Tímto způsobem se minimalizuje magnetická energie. Na druhou stranu proti tomuto uspořádání působí tepelný pohyb molekul. Látka se nachází v rovnovážném stavu, jsou-li tyto dva procesy v rovnováze.
Klasickou teorii paramagnetismu poprvé zformuloval P. Langevin v roce 1905. Tato teorie předpokládá, že nositelé magnetického momentu $\vec{\mu}$ jsou klasické částice, které se řídí klasickou statistikou a předpokládáme dále spojité rozložení magnetických momentů.
Energie E magnetického momentu $\vec{\mu}$ v magnetickém poli $\vec{H}$ je dána vztahem

$$E = \mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H}, \tag{10.9}$$

kde μ_0 je magnetická permeabilita vakua. Tento výraz upravíme do tvaru

$$E = \mu_0 |\mu||H| \cos\varphi, \tag{10.10}$$

kde úhel φ je úhel mezi vektory $\vec{\mu}$ a $\vec{H}$.
Je-li systém v termodynamické rovnováze s tepelným rezervoárem o termodynamické teplotě T, pak počet částic $\mathrm{d}n$ o energie E v infinitezimálním objemu $\mathrm{d}V$ je dán vztahem

$$\mathrm{d}n = \frac{n \mathrm{e}^{-E/kT} \mathrm{d}V}{\int \mathrm{e}^{-E/kT} \mathrm{d}V}. \tag{10.11}$$

Po několika krocích pak odvodíme vztah pro celkovou magnetizaci a dostáváme výraz

$$M = \frac{n \mu_\mu^2 H}{3kT}, \tag{10.12}$$

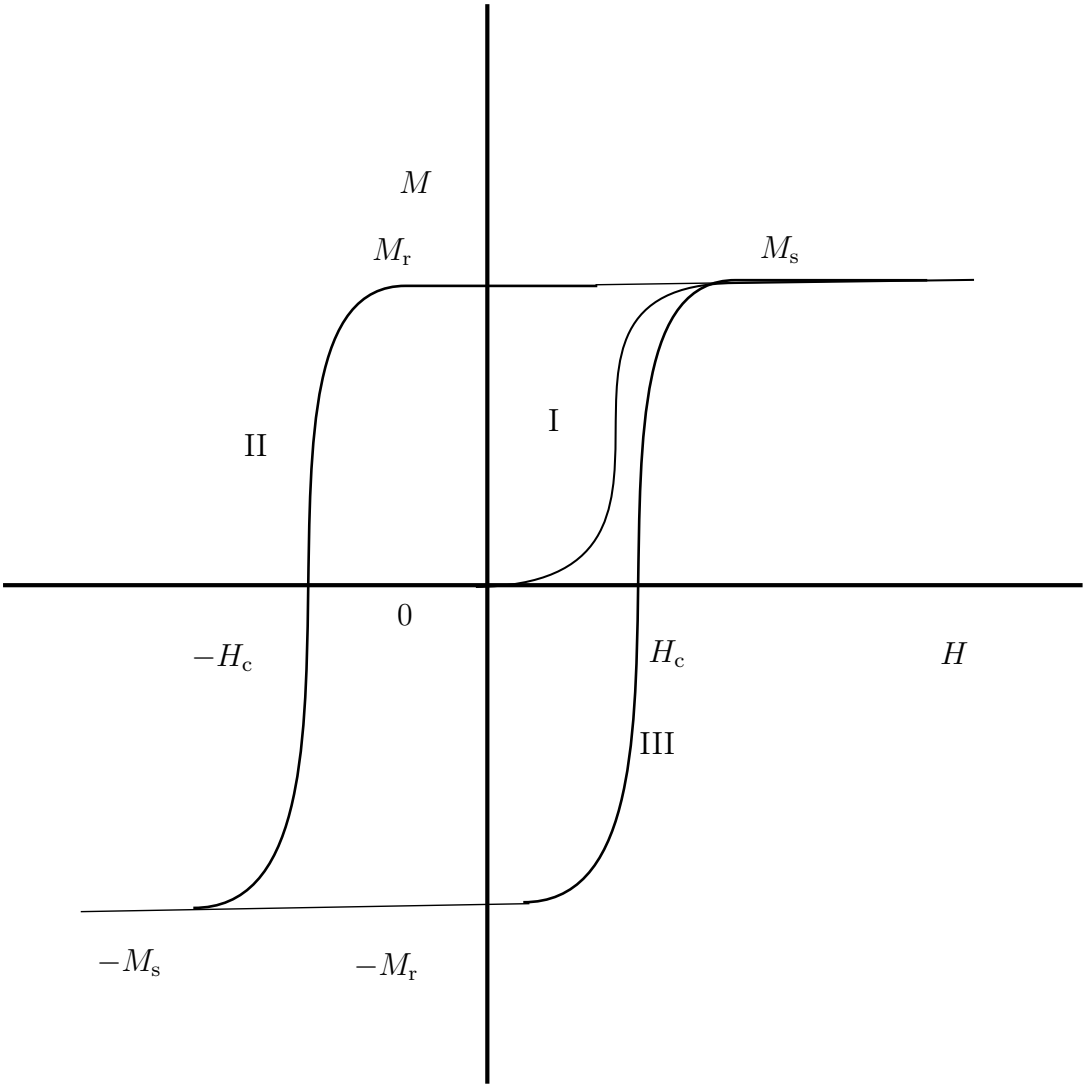
z kterého už snadno získáme Curieův zákon

$$\chi = \frac{n \mu_0 \mu^2}{3kT}. \tag{10.13}$$

V této teorii však neoprávněně předpokládáme spojité rozložení magnetického momentu a v důsledku toho výsledek odporuje třetí větě termodynamické. Nicméně i tak dává správné výsledky pro vyšší teploty.
Z odvození, i přes to že Langevinova teorie selhává pro nízké teploty, je patrné, jaké mechanismy jsou původci paramagnetického chování látky.

10.2.3 Fero a ferimagnetické materiály

Feromagnetické materiály jsou materiály, které vykazují nenulovou magnetizaci i bez přiloženého magnetického pole. Přesněji můžeme říci, že se jedná o materiály, které vykazují spontánní uspořádání magnetických momentů v krystalové mříži.
Z atomárního hlediska se jedná o materiály složené z atomů, iontů nebo molekul nesoucích magnetický moment. Susceptibilita feromagnetických materiálů je kladná a v porovnání se susceptibilitou paramagnetických látek je poměrně vysoká. Susceptibilita je závislá na teplotě, poli i historii vzorku. Magnetizace v závislosti na magnetickém poli feromagnetického materiálu vykazuje hysterezní chování.
Fenomén magnetického uspořádání v pevných látkách je poměrně komplikovanou záležitostí a my se zde omezíme na uvedení základních zákonitostí.
Zastavme se nejprve u hysterezního chování feromagnetických látek. Máme-li feromagnetický materiál a sledujeme-li magnetizaci vzorku v závislosti na velikosti přiloženého pole, budeme pozorovat křivku jako na obr. 10.1. Část křivky označená jako I je křivka prvotní (panenské) magnetizace. Jedná se o nárůst magnetizace s vzrůstajícím polem, z nezmagnetovaného stavu, čili ze stavu, kdy magnetizace vzorku je nulová.
Se vzrůstajícím polem dochází magnetizace své saturace a i se zvětšováním magnetického pole magnetizace už dále neroste. Hodnota maximální magnetizace se nazývá saturační magnetizace a obvykle je značena jako M_{s}. Saturovaný stav odpovídá takovému stavu látky, kdy všechny magnetické momenty jsou stočeny do směru pole. Budeme-li následně pole snižovat, bude magnetizace vlivem tepelného pohybu klesat, případně u anisotropních materiálů se budou magnetické momenty stáčet zpět do směru snadné magnetizace. Jak je patrné z obrázku 10.1, průběh magnetizace je jiný než u křivky prvotní magnetizace, viz část křivky označená jako II. Klesne-li přiložené pole na nulu, magnetizace má stále zbytkovou remanentní magnetizaci. Aby magnetizace klesla na nulu, je nutné přiložit magnetické pole opačného směru. Zvyšujeme-li pole dále v opačném směru až do saturace a opět měníme postupně velikost pole zase do kladných hodnot, získáme průběh hysterezní smyčky. U hysterezních smyček zpravidla kromě remanentní magnetizace určujeme koercitivní pole. Koercitivní pole H_{c} je takové pole, které je nutné přiložit, aby remanentní magnetizace klesla do nuly, viz obr. 10.1
Podle koercitivního pole rozlišujeme magnetické materiály na tvrdá feromagnetika a slabá feromagnetika. Každá z těchto skupin nalezla své využití v průmyslových apli-

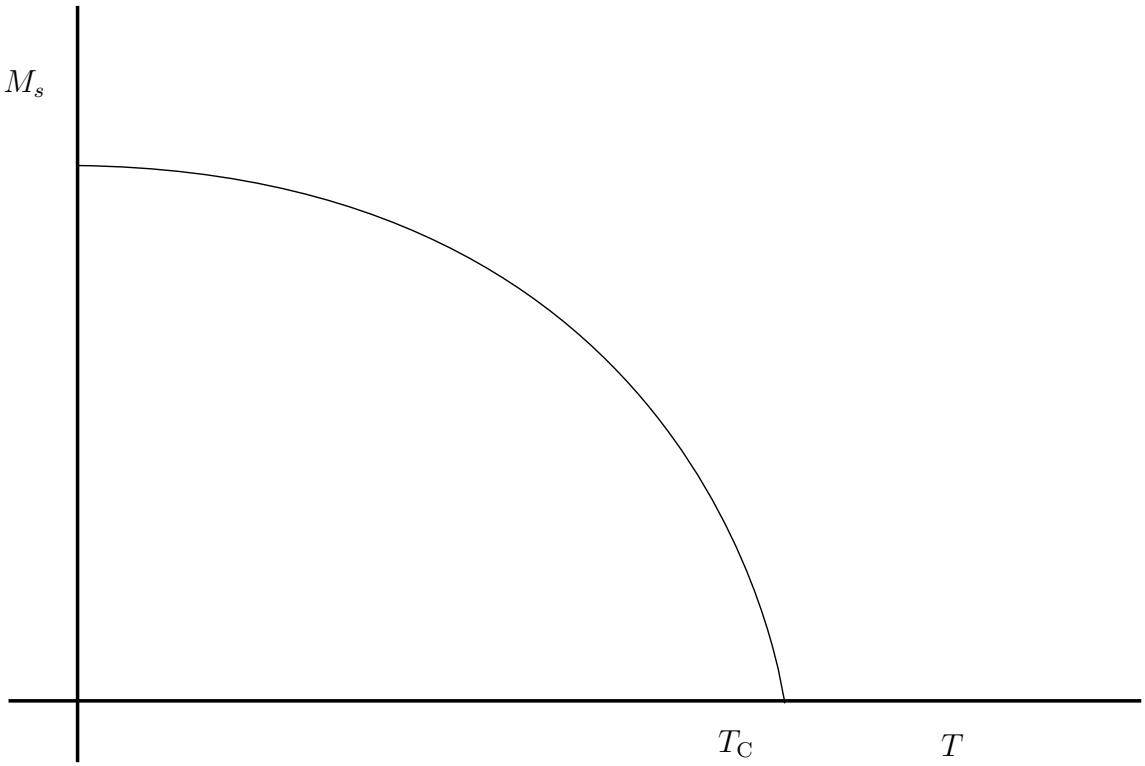


Obr. 10.1: Hysterezní křivka magnetizace

kacích. Zatímco slabá feromagnetika jsou využívána jako jádra v transformátorech elektrického napětí, silná feromagnetika jsou využívána jako záznamová média.

Spontánní magnetizace, která u feromagnetických materiálů udává velikost magnetizace bez přiloženého magnetického pole, je funkcí času. Se vzrůstající teplotou spontánní magnetizace klesá až do Curieho bodu (Curieovy teploty), ve kterém vymizí spontánní uspořádání magnetických momentů v důsledku tepelného pohybu atomů a molekul, obr. 10.2. Materiál se při teplotách vyšších než je tato kritická (Curieova) teplota chová jako paramagnet.

V oblasti nad Curieho bodem se pak susceptibilita v závislosti na teplotě chová



Obr. 10.2: Závislost spontánní magnetizace na teplotě

podle Curie-Weissova zákona

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \tag{10.14}$$

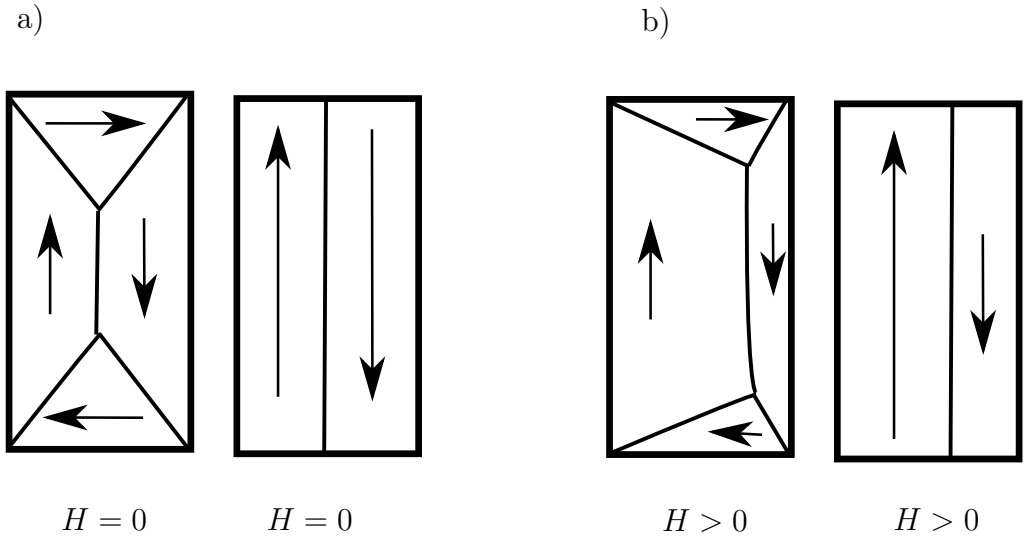
kde T_C je Curieova teplota. Je zřejmé, že se jedná o obdobu Curieova zákona s tím rozdílem, že počátek je posunut z nulové teploty do Curieovy teploty.

10.2.4 Doménová struktura

Vlastnosti feromagnetických materiálů se vysvětlují tím, že tyto látky jsou složeny z oblastí, ve kterých jsou magnetické momenty uspořádány jedním směrem a tyto domény mohou vůči sobě být různě orientovány. Proto i výsledná magnetizace složená z mnoha domén může být nulová i přes to, že jednotlivé části jsou magneticky uspořádány, obr. 10.3.

Mezi magnetickými doménami jsou doménové stěny. Jedná se o oblasti, ve kterých se mění směr magnetizace. Tyto doménové stěny mohou být různého typu. Jedním z hlavních rysů je skutečnost, že doménové stěny se mohou v látce posouvat a to například působením vnějšího magnetického pole. V důsledku přesunutí stěny

se mění také objem jednotlivých domén, kdy se zvětšuje objem domén souhlasně orientovaných s aplikovaným polem. Následně roste magnetizace celého vzorku.



Obr. 10.3: Doménová struktura. a) nulové externí magnetické pole H, b) nenulové externí magnetické pole H

10.3 Magnetické uspořádání

Vzájemné kolineární, nebo antikolineární uspořádání magnetických momentů je důsledkem výměnných interakcí v materiálu. K výměnné interakci mezi atomy dochází tam, kde se projevuje překryv orbitalů jednotlivých atomů. Tato interakce může podle konkrétní situace vést na kolineární nebo antikolineární uspořádání atomů. Její síla se vyjadřuje pomocí výměnného integrálu J. Výměnná energie E_{ex} dvou atomů je dána vztahem

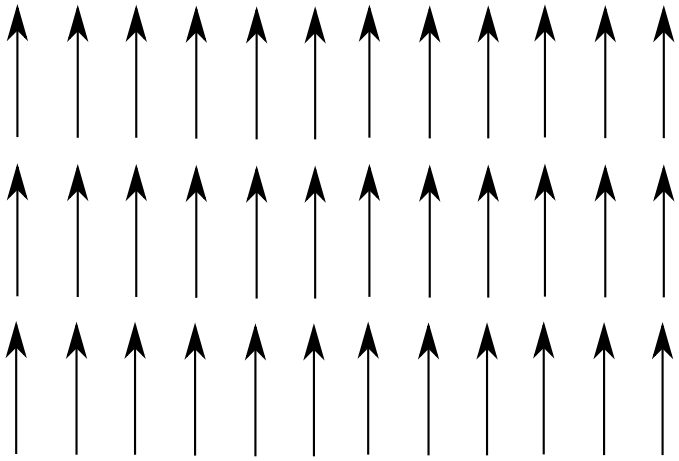
$$E_{\mathrm{ex}} = J_{ij} I_i I_j, \tag{10.15}$$

kde I_i, I_j jsou interagující magnetické momenty. Výměnný integrál může být kladný i záporný. Jeho znaménko udává, je-li preferováno kolineární nebo antikolineární uspořádání. To, které uspořádání je v dané konkrétní látce preferováno, výrazně závisí na teplotě a i ostatních fyzikálních podmínkách, jako je tlak, přítomnost vnějších polí, defekty, příměsi a další. To, jak budou magnetické momenty v látce uspořádány, je dáno rozložením elektronové hustoty, která je vázána na krystalovou mříž a meziatomární vazby. Z toho důvodu je u řady materiálů pozorováno anisotropní

chování a stočení magnetických momentů do určitých význačných směrů, směrů snadné magnetizace. Jsou-li magnetické momenty stočeny právě do směru snadné magnetizace, pak je energie magnetokrystalové energie minimální.
Velikost výměnných integrálů nabývá značně rozdílných hodnot. Výměnné integrály jsou zpravidla uváděny v jednotkách K. Pro převod na energii je nutné použít přepočet pomocí Boltzmannovy konstanty.
U krystalů pevných látek můžou mít výměnné integrály iontů z různých krystalografických poloh různé hodnoty. Například u ferimagnetického materiálu, jakým je magnetit (Fe_3O_4), který má dvě různé krystalografické polohy, tetraedrické A-polohy a oktaedrické B-polohy, máme tři různé výměnné integrály, J_{AA}, J_{AB}, J_{BB}.
Podle toho, jakým způsobem jsou uspořádány magnetické momenty v látce, dělíme magneticky uspořádané materiály do několika kategorii.

10.3.1 Feromagnetické materiály

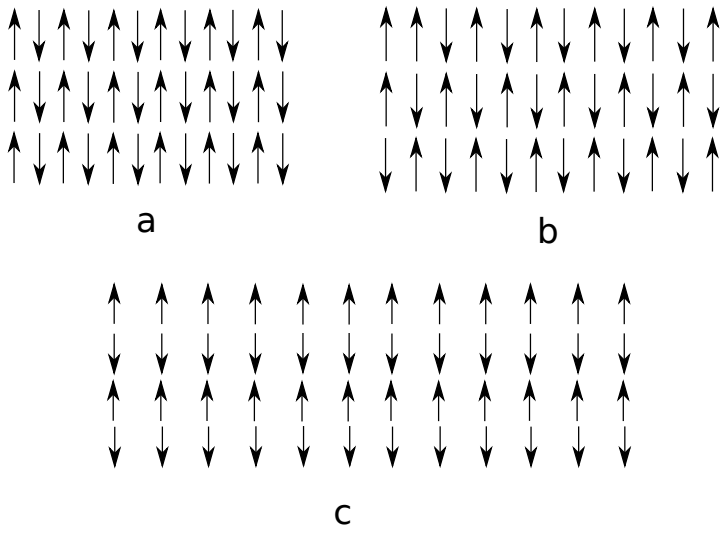
Feromagnetické materiály obsahují magnetické momenty jedné velikosti, které jsou všechny uspořádány jedním směrem. Výsledná magnetizace je tedy daná součtem všech momentů, obr. 10.4.



Obr. 10.4: Uspořádání magnetických momentů ve feromagnetickém materiálu

10.3.2 Antiferomagnetické materiály

Antiferomagnetické materiály obsahují magnetické momenty jedné velikosti, kdy polovina magnetických momentů je uspořádána paralelně a polovina antiparalelně, obr. 10.5. Existuje několik různých způsobů, jak mohou být magnetické momenty



Obr. 10.5: Uspořádání magnetických momentů v antiferomagnetickém materiálu

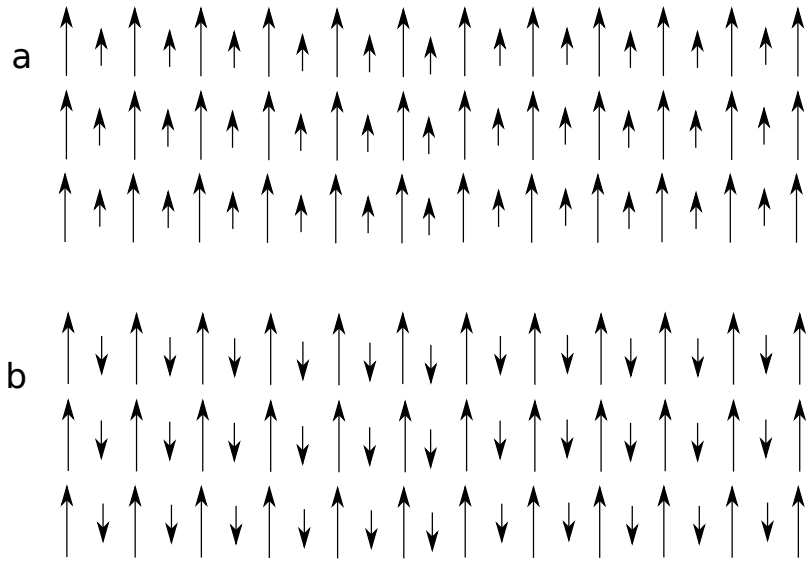
v antiferomagnetickém materiálu uspořádány. Na obr. 10.5 je znázorněno několik možností.
Výsledná magnetizace je nulová. Se vzrůstající teplotou však dochází stejně jako u feromagnetických materiálů k převážení vlivu tepelného pohybu a k přechodu do paramagnetického stavu. Teplota přechodu do paramagnetického stavu je označována jako Néelova teplota T_{N}.

10.3.3 Ferimagnetické materiály

Ferimagnetické materiály obsahují momenty o různých velikostech (různé magnetické ionty), které mohou být uspořádány kolineárně nebo antikolineárně, obr. 10.6. Magnetické momenty téhož typu pak tvoří magnetickou podmříž a u té můžeme určovat magnetizaci podmříže. Teplotní průběh magnetizace jednotlivých podmřížek může být různý a proto u materiálů s antiparalelně orientovanými magnetickými podmřížkami můžeme pozorovat kompenzační bod. Tím rozumíme teplotu pro kterou je součet magnetizací všech podmříží nulový, i když magnetizace podmříží nulová není.

10.3.4 Jevy doprovázející magnetické uspořádání

Magnetická energie magnetických momentů v krystalu přispívá k celkové vnitřní energii krystalu. Fázové přechody mezi různými magnetickými stavy látky mohou být doprovázeny zlomem nebo skokem na teplotní závislosti měrného tepla. Z tep-



Obr. 10.6: Uspořádání magnetických momentů ve ferimagnetickém materiálu

lotní závislosti můžeme následně usuzovat na to, k jakému typu fázového přechodu v látce dochází.
Magnetické chování látky se může projevit celou řadou jevů. Mimo jiné například magnetostrikcí, čili závislosti objemu látky (nebo délky vzorku) na magnetickém poli.

10.4 Magnetické veličiny a jejich jednotky

Při zavádění základních pojmů a veličin elektřiny a magnetismu je v České republice zpravidla používána soustava jednotek SI, nicméně v anglosaských zemích je často používána soustava CGS. Při použití této soustavy mají definované veličiny jiné jednotky. V odborné literatuře je často pro vyjádření magnetického chování materiálů použito jednotek soustavy CGS, a proto zde uvádíme tabulku, jednotek magnetických veličin v CGS a SI soustavě včetně převodních vztahů, tab. 10.1.

Značka	Veličina	jednotka (cgs)	jednotka (SI)	převod
Φ	magnetický tok	Mx	Wb, V·s	1 Mx = 10^{-8} Wb = 10^{-8} V·s
B	hust. mag. toku, mag. ind.	G	T, Wb/m^2	1 G = 10^{-4} T = 10^{-4} Wb/m^2
H	intenzita magnetického pole	Oe	A/m	1 Oe = $10^3/(4\pi)$ A/m
m	magnetický moment	erg/G = emu	A· = J/T	1 emu = 10^{-3} A·m^2
M	magnetizace	erg/(G·cm^3)	A/m	emu/cm^3 = A/m
$4\pi M$	magnetizace	G	A/m	1 G = $10^3/(4\pi)$ A/m
σ	měrná magnetizace	erg/(G·g) = emu/g	emu/g	1 erg/(G·g) = 1 emu/g = 1 A·m^2/kg
j	magnetický dipólový moment	erg/G = emu	Wb·m	1 erg/G = 1 emu = $4\pi \times 10^{-10}$ Wb·m
J	magnetická polarizace	erg/(G·cm^3)	T	1 erg/(G·cm^3) = 1 emu/cm^3 = $4\pi \times 10^{-4}$ T
χ	susceptibilita			$1 = 4\pi$
μ	permeabilita	H/m	Wb/(A·m)	$1 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m = $4\pi \times 10^{-7}$ Wb/(A·m)
μ_r	relativní permeabilita			$\mu = \mu_r$
w, W	hustota energie	erg/cm^3	J/m^3	1 erg/cm^3 = 10^{-1} J/m^3
N, D	demagnetizační faktor			$1 = 1/(4\pi)$

Tab. 10.1: Gaussovská soustava má stejné jednotky jako cgs emu soustava. Mx = maxwell, G = gauss, Oe = oersted; Wb = weber, V = volt, s = sekunda, T = tesla, m = metr, A = ampér, J = joule, kg = kilogram, H = henry.

Kapitola 11

Supravodivost

Objev supravodivosti byl úzce spjat s pokusy nízkoteplotní fyziky a především se zkapalněním plynů. Neboť úspěšné zkapalnění plynů, především helia, poskytlo dostatek chladícího média, aby bylo možné měřit nejrůznější fyzikální veličiny až po teplotu kapalného helia, tedy po teplotu $T = 4,2$ K.

První, komu se podařilo zkapalnit helium, byl Heike Kamerlingh Onnes. Již při prvním zkapalnění byla měřena teplotní závislost elektrického odporu rtuti. V teplotní závislosti byl pozorován náhlý pokles odporu až na neměřitelnou hodnotu.

Stav látky, kdy měrný odpor klesá na nulu, byl označen jako nový stav látky, jako supravodivý stav. Látkám vykazujícím za určitého stavu (tlaku a teploty) supravodivé chování říkáme supravodiče.

Tento experiment odstartoval poměrně rozsáhlý výzkum tohoto stavu látky bez odporu, neboť je zřejmé, že materiály bez odporu se nabízí jako vhodné pro řadu průmyslových aplikací a to nejen v energetice, kde odpor elektrického vedení způsobuje velké ztráty.

Teplotu, při níž materiál přechází do supravodivého stavu, nazýváme kritickou teplotou T_c. Postupně byla supravodivost pozorována u velkého množství materiálů s kritickými teplotami od nejnižších teplot až po teplotu 133 K u $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$. Paradoxně se ukázalo, že materiály, které jsou za normálních podmínek nevodivé, například některé keramické materiály, mohou vykazovat přechod do supravodivého stavu již při poměrně vysokých teplotách.

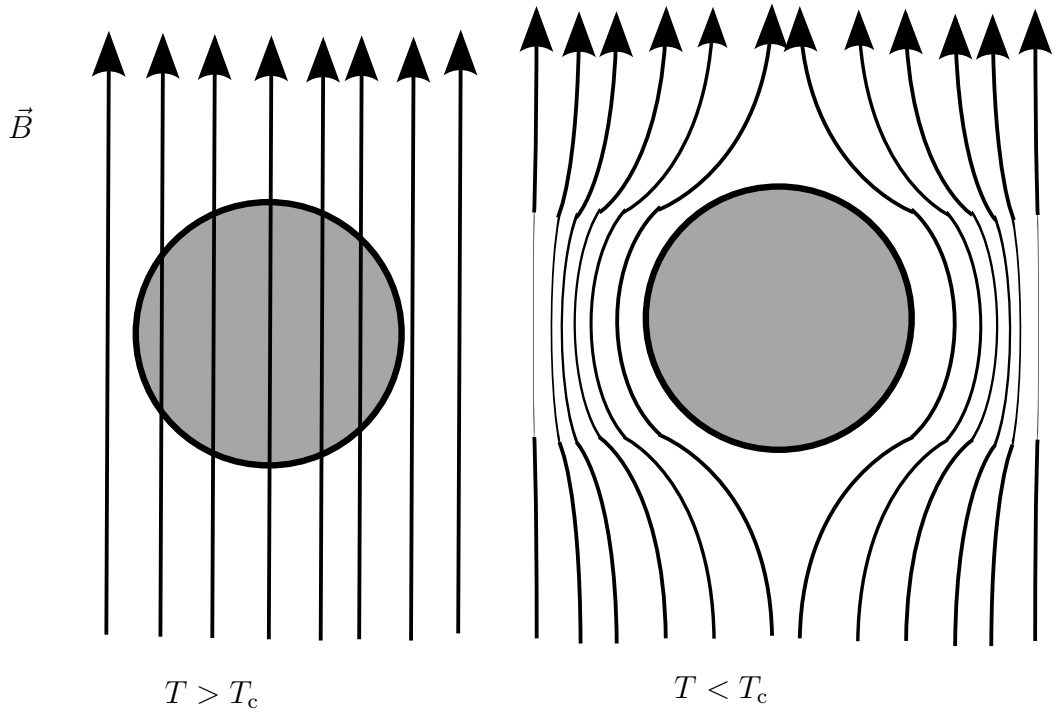
Technologickou nevýhodou řady supravodivých materiálů s vysokou kritickou teplotou je, že se poměrně špatně technicky zpracovávají (z keramického materiálu není možné vyrobit drát).

Nulový odpor však není jediným fenoménem, který odděluje supravodiče od ostatních materiálů.

11.1 Supravodivost prvního a druhého druhu

S rozšířením poznatků o jevech spojených se supravodivostí bylo také pozorováno různé chování supravodičů vzhledem k magnetickému poli.

Supravodič prvního druhu je ideálním diamagnetikem, a tedy magnetické pole je ze supravodiče vytlačeno úplně. Jevu, kdy je magnetické pole z materiálu při přechodu do supravodivého stavu vytlačeno, říkáme Meisnerův jev, obr. 11.1. Přiložíme-li na materiál v supravodivém stavu magnetické pole B o velikosti větší než určité kritické pole B_c, přechází látka zpět do normálního stavu. Hodnota tohoto kritického pole klesá s rostoucí teplotou až po kritickou teplotu.



Obr. 11.1: Meisnerův jev. Vytlačení magnetického pole ze supravodiče prvního druhu

U supravodiče druhého druhu je situace složitější. U něj jsou pozorována dvě kritická magnetická pole, B_{c1}, B_{c2}. Překročí-li magnetické pole působící na supravodič hodnotu B_{c1}, může do supravodiče magnetické pole částečně pronikat a to vždy po celistvých násobcích elementárního kvanta magnetického toku.

11.2 BCS teorie supravodivosti

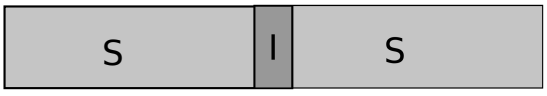
Teoretický popis, který je momentálně považovaný za správný, vypracovali pánové Bardeen, Cooper, Schrieffer a podle nich se také nazývá BCS teorie. Teorie předpokládá vznik vázaných párů vodivostních elektronů, které se po jednom z objevitelů BCS teorie nazývají Cooperovy páry. V Cooperových párech jsou elektrony k sobě vázány prostřednictvím fononů. Právě tyto páry jsou zodpovědné za jev supravodivosti. Cooperovy páry mají rozměry řádově desítky až stovky nm. Díky tomuto rozměru u nich dochází ke značnému překryvu a všechny Cooperovy páry v supravodiči jsou koherentní. Cooperovy páry mají spin rovný nule a proto se chovají jako bosony.

11.3 Využití supravodivosti

Supravodivé materiály našly významné využití například v konstrukci zařízení pro fyzikální experimenty. A to především pro konstrukci vysoko citlivých magnetometrů a pro konstrukci supravodivých solenoidů poskytujících velmi vysoká pole pro fyzikální experimenty

11.3.1 SQUID

Zařízení, zpravidla označované jako SQUID (superconducting quantum interference device), je založeno na využití jevu slabé supravodivosti, který byl objeven v roce 1962 B. D. Josephsonem v laboratoři v Cambridge. Jev slabé supravodivosti, nebo také Josephsonův jev, je pozorován tam, kde je supravodič přerušen rozměrově velmi malou bariérou izolátoru, obr. 11.2.



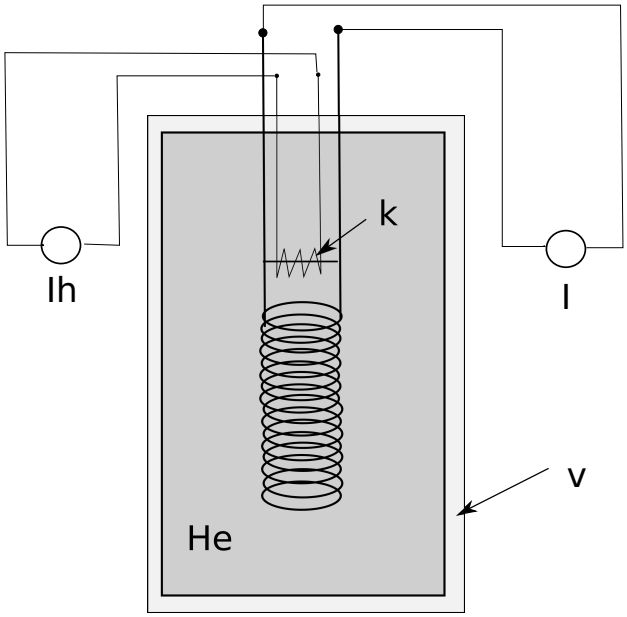
Obr. 11.2: Konstrukce spoje vykazujícího slabou supravodivost

Tohoto jevu se využívá ke konstrukci zařízení, které je schopno detekovat magnetický tok na úrovni elementárního kvanta magnetického toku. Tohoto zařízení je hojně využíváno ke konstrukci například velice citlivých magnetometrů, ale v principu ho lze použít na detekci jakékoli veličiny, kterou je možné převést na magnetické pole.

11.3.2 Konstrukce supravodivých magnetů

Díky schopnosti beze ztrát vést elektrický proud jsou supravodiče vhodnými materiály pro konstrukci magnetů schopných generovat velmi vysoká pole. V současnosti jsou konstruovány supravodivé magnety schopné generovat pole o velikosti až 20 T. Supravodivé magnety jsou solenoidy z drátů tvořených supravodivým materiálem. Tato cívka je ponořena do lázně kapalného plynu, který zajišťuje ochlazení supravodiče pod kritickou teplotu. Do supravodivé cívky je přiveden pomocí přívodních vodičů (většinou měděných vodičů s velkým průřezem) elektrický proud, obr 11.3. Ještě před spojem supravodivého drátu a přívodních vodičů je na cívce supravodivý klíč. Ten spojuje oba konce cívky. Jedná se o supravodivý drát, který je v kontaktu s topným tělesem. Topné těleso je zpravidla realizováno pomocí odporového drátu, který se Joulovým teplem zahřívá, když ním teče elektrický proud. Zahříváním klíče způsobíme jeho přechod do normálního stavu, ve kterém se chová jako izolant nebo velmi špatný vodič. V takovém případě protéká proud cívkou a přívodními vodiči. V tomto nastavení můžeme postupným pomalým zvětšováním dodávaného proudu generátorem nabudit cívku. Jakmile proud tekoucí cívkou dosáhne požadované hodnoty, a tedy i magnetické pole v cívce dosáhne požadované hodnoty, vypneme zahřívání klíče, který po krátkém čase (ochlazením) přejde do supravodivého stavu. Po přechodu klíče do supravodivého stavu je proud uzavřen v supravodivém solenoidu a přívodní vodiče můžeme odpojit od zdroje proudu. Proud nabuzený do cívky zůstává v uzavřené smyčce solenoidu a poskytuje požadované magnetické pole v podstatě po neomezenou dobu.

V případě, že by došlo chladící médium, nebo z nějakého jiného důvodu došlo k přejití byť malé části magnetu do normálního stavu, začne se energie uzavřeného proudu rychle přeměňovat na teplo a následně dojde rychlému odpaření chladícího media (helia), což může poškodit magnet a v kritických případech může dojít k poškození zdraví při výbuchu, proto při práci s tímto i jinými kryogenními zařízeními je nutno dbát bezpečnostních pokynů a zásad při práci s kryogenními kapalinami.



Obr. 11.3: Konstrukce supravodivého magnetu. v– vakuový plášť, k – supravodivý klíč, Ih – zdroj proudu pro topné těleso ohřívající supravodivý klíč, I – zdroj proudu pro supravodivý solenoid

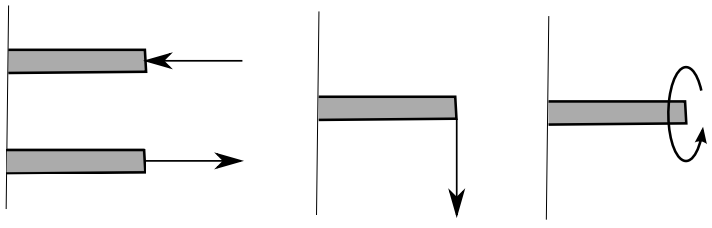
Kapitola 12

Experimentální metody studia pevných látek, měření makroskopických veličin

Doposud jsme se zabývali různými vlastnostmi pevných látek, ale nezabývali jsme se metodami a metodikou, jak tyto vlastnosti zjišťovat. Experimentálně změřit některé fyzikální veličiny je poměrně jednoduché a změření jiných veličin může vyžadovat složitou, drahou a sofistikovanou aparaturu. Navíc u některých fyzikálních veličin, jako například u tvrdosti, existuje celá řada postupů, které mohou sloužit pro zjištění tvrdosti. Nicméně není vždy zřejmé, který postup by bylo nejvhodnější použít. V této kapitole zmíníme jen stručně některé metody studia makroskopických vlastností.

12.1 Měření mechanických vlastností

Pro měření mechanických vlastností se zpravidla používá různých zařízení, ve kterých jsou zkoumané vzorky různým způsobem namáhány. Toto namáhání může být realizováno v tlaku, tahu, ohybu a torzi, obr. 12.1.



Obr. 12.1: Mechanické působení v tlaku, tahu, ohybu a torzi.

Mezi veličiny, které jsou zpravidla experimentálně zjišťovány, patří Youngův modul, mez pružnosti, mez pevnosti a další. Pro zkoumání plastické deformace je často využíváno metody konstantního tahu nebo konstantní rychlosti.

12.2 Měření vodivostních vlastností

Pro měření elektrické vodivosti existuje samozřejmě také celá řada metod, které jsou pro některé vzorky vhodnější a pro některé vzorky méně vhodné. Zde si uvedeme jen dvě.
První metodou je metoda přímá, kdy se zkoumaný vzorek zapojí do elektrického obvodu, na vzorek se přivede elektrické napětí U a měříme proud I procházející obvodem. U této metody se setkáváme s problémem správného provedení kontaktů, kdy je nutné zvolit správné přívodní vodiče a zvolit správně metodu spojení přívodů ve vzorku. K vytvoření kontaktu může být použito vodivé pasty, pájených kontaktů, přítlačných kontaktů, naprašovaných kontaktů atd.
Druhou metodou, kterou zde představíme, je metoda čtyřbodová. Jejím základem je měřící hlava se čtyřmi hrotovými kontakty, které se nachází v jedné přímce a jejich vzdálenost je stejná. Hlavice je na vzorek umístěna tak, aby všechny kontakty byly v dotyku se vzorkem. Dvěma kontakty přivádíme elektrický proud a dvěma měříme elektrické napětí (obr. 12.2). Důležitým předpokladem pro použití této metody je skutečnost, že tloušťka vzorku d musí být minimálně pětinásobek vzdálenosti dvou sousedních kontaktů s. Měrný odpor je pak dán výrazem

$$\rho = 2\pi s \frac{U}{I}. \tag{12.1}$$

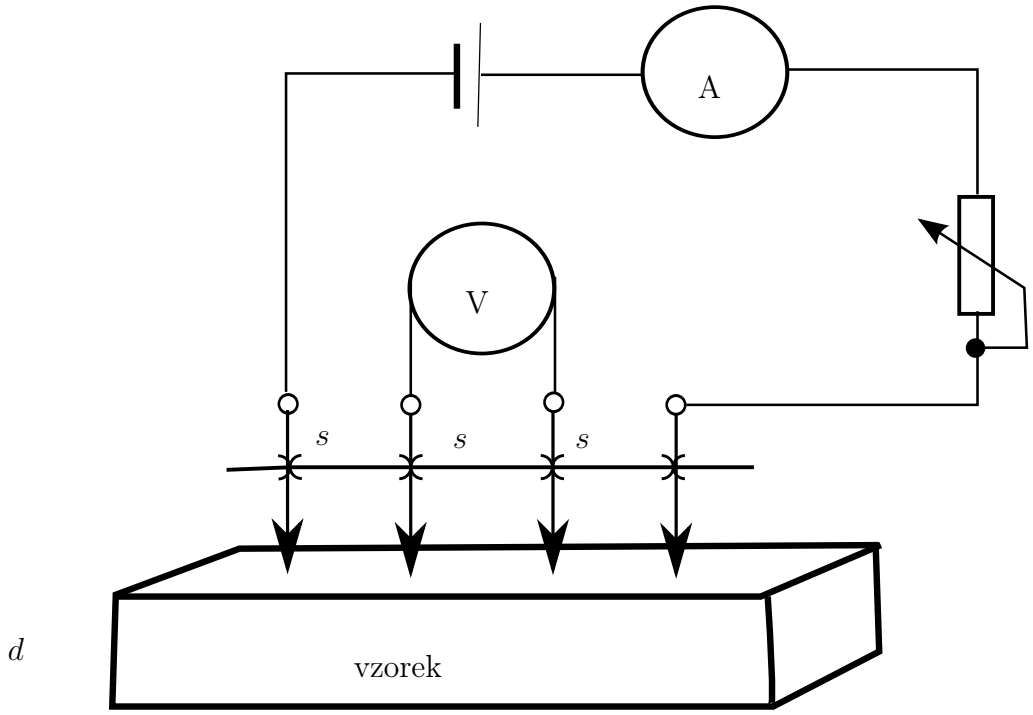
Pro vzorky, které jsou tenké, byl odvozen vztah

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} h F(h/s), \tag{12.2}$$

kde h je tloušťka vzorku a $F(h/s)$ je korekční faktor.

12.3 Měření magnetických vlastností

Měření magnetických vlastností můžeme realizovat na základě silového působení (torzní magnetometr) nebo na základě elektromagnetické indukce. Nyní je již většina magnetometrů konstruována s využitím SQUID, který umožňuje měření magnetizace s daleko větší citlivostí než indukční nebo torzní magnetometr.
Komerčně jsou dostupná kompaktní zařízení nazývaná jako PPMS (Physical Properties Measurement System), což je jedno zařízení obsahující supravodivý magnet



Obr. 12.2: Schéma čtyřbodové metody

pracující až do magnetických polí kolem 10 T a kryostat umožňující experimenty v širokém teplotním oboru. Typicky je to 1,5–500 K. Se zařízením je dodávána celá řada sond umožňujících měření vodivosti, magnetizace, měrného tepla a dalších. Na obr. 12.3 je PPMS zařízení od firmy Quantum Design.

Obr. 12.3: Zařízení PPMS od firmy Quantum Design

Kapitola 13

Experimentální metody studia pevných látek, měření mikroskopických veličin

Experimentálních metod zkoumajících složení látky a vlastnosti látky na úrovni mikrosvěta je veliké množství. Zde uvádíme jen omezený výběr několika z nich.

13.1 Difrakce

Difrakční metody a především rentgenová difrakce jsou jedny ze základních metod zkoumání struktury pevných látek. Proto věnujeme rozboru difrakce záření krystalem a rentgenovým difrakčním metodám více prostoru než ostatním. Mimo jiné i proto, že rozvoj difrakčních metod stál na počátku rozvoje krystalografie a zjištění struktury jakéhokoliv materiálu, ať už je uměle připraven nebo jedná-li se o přírodní materiál, je zpravidla jedním z prvních a klíčových úkolů při vyšetřování a zdůvodnění vlastností takového materiálu.

V roce 1895 německý fyzik Wilhelm Conrad Röntgen, který působil na univerzitě ve Würtzburgu, objevil, že při dopadu urychlených elektronů na elektrodu v katodové trubici vzniká velmi pronikavé záření, které nazval jako paprsky X a pro které se v češtině ustálilo označení rentgenové (nebo také röntgenové) záření (v anglické literatuře se však stále používá označení X-ray radiation). Následně v roce 1905 C. G. Barkly ukázal, že rentgenové záření se chová tak, jako by se jednalo o příčnou rovinou vlnu.

V roce 1912 Max von Laue na základě diskuze s P. P. Ewaldem o šíření světla v krystalech, kdy pro popis interakce světla s hmotou byl použit model oscilátorů v sítí, kde oscilátory byly vzdáleny přibližně 10^{-10} m, navrhl první difrakční experiment. Ten ještě v témže roce provedli W. Friedrich a R. Knipping, kteří získali první

difrakční záznam na krystalu CuS.
W. H. Bragg a W. L. Bragg sestrojili první zařízení, které umožňovalo měřit závislost intenzity difraktovaného záření na úhlu rozptylu, čili zařízení měřící difrakci (difraktometr). Toto zařízení však umožňovalo také změření samotného spektra rentgenova záření vycházejícího z katodové trubice, čili se jednalo také o spektrometr.
Dosud známé experimenty bylo nutné vysvětlit a najít závislost rozptylového úhlu θ a vlnové délky záření λ. Tento vztah poprvé odvodil W. L. Bragg na základě úvah o rozptylu záření na atomech v krystalech.

13.1.1 Braggův zákon

Máme atomy uspořádané pravidelně do rovin a tyto roviny jsou na sebe pravidelně vrstveny (obr. 13.1). Vzdálenost těchto rovin je d. Na povrch dopadá paprsek záření s jednou čelní vlnou (všechny paprsky jsou ve fázi). Směr dopadajícího záření je dán vektorem $\vec{s}_0$. Předpokládejme, že se záření rozptyluje do směru daného vektorem $\vec{s}$, který s rovinou atomů svírá stejný uhel Θ jako záření dopadající. Nyní napišme rovnici, která musí být splněna, aby paprsky rozptýlené rovinami v různé hloubce byly ve fázi, a tedy došlo ke konstruktivní interferenci. Vzdálenost, kterou musí navíc urazit paprsek, který se rozptýlí v nižší vrstvě atomů oproti paprsku rozptýlenému horní vrstvou atomů, je dána vtahem

$$\Delta = d \sin \theta. \tag{13.1}$$

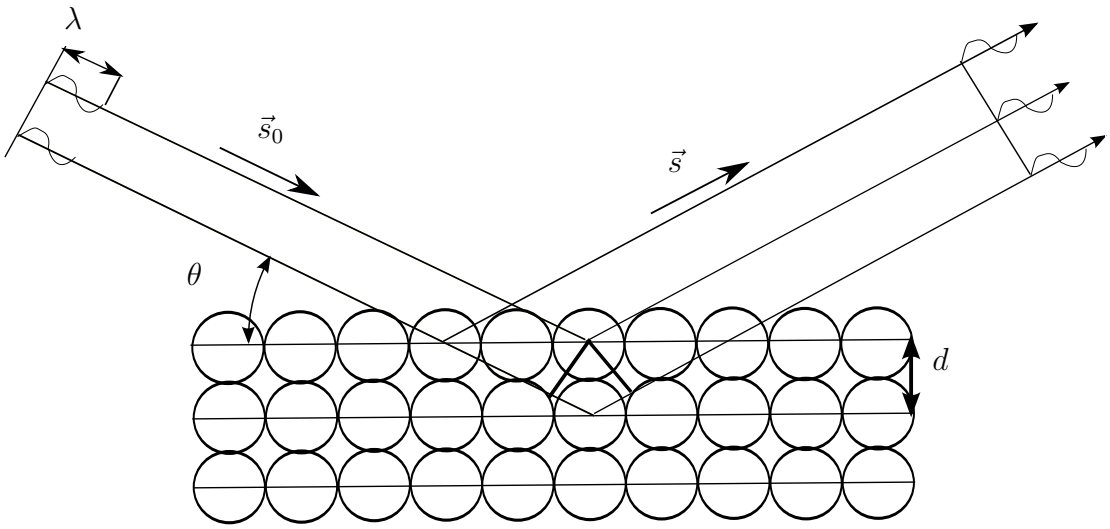
Tuto vzdálenost musí, oproti paprsku rozptýlenému horní vrstvou atomů, paprsek urazit ještě jednou při cestě z krystalu. Pak tedy celkový rozdíl v drahách paprsků je 2Δ. Nás zajímá případ, kdy dochází ke konstruktivní interferenci. Tedy případ, kdy vzdálenost 2Δ je rovna celočíselnému násobku vlnové délky dopadajícího záření. Matematicky je tato podmínka vyjádřena Braggovým zákonem (Braggovou rovnicí, Braggovou difrakční podmínkou)

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \tag{13.2}$$

kde $n = 1, 2, 3...$ je řád difrakce. V souvislosti s difrakcí se často používají slova difrakce a reflexe jako synonyma, nicméně skutečně se jedná o difrakci záření, byť obr. 13.1 navozuje dojem odrazu.

13.1.2 Laueho difrakční podmínky

Difrakční podmínky lze vyjádřit mnoha způsoby a jedním z nich jsou i takzvané Laueho podmínky. Mějme řadu atomů, jejichž vzdálenost je dána vektorem $\vec{a}$ (velikost vektoru udává vzdálenost mezi atomy). Na atomy dopadá záření ve směru



Obr. 13.1: Odvození Braggova vztahu pro difrakci záření na krystalu

jednotkového vektoru $\vec{s}_0$ s vlnovým vektorem $\vec{k_0}$

$$\vec{k}_0 = \frac{\vec{s}_0}{\lambda}. \tag{13.3}$$

Záření je rozptýleno do směru $\vec{s}$ (obr. 13.2) a pro konstruktivní interferenci platí podmínka, že dráhový rozdíl záření rozptýleného na dvou sousedních rozptylových centrech (dvou sousedních atomech) musí být roven celočíselnému násobku λ

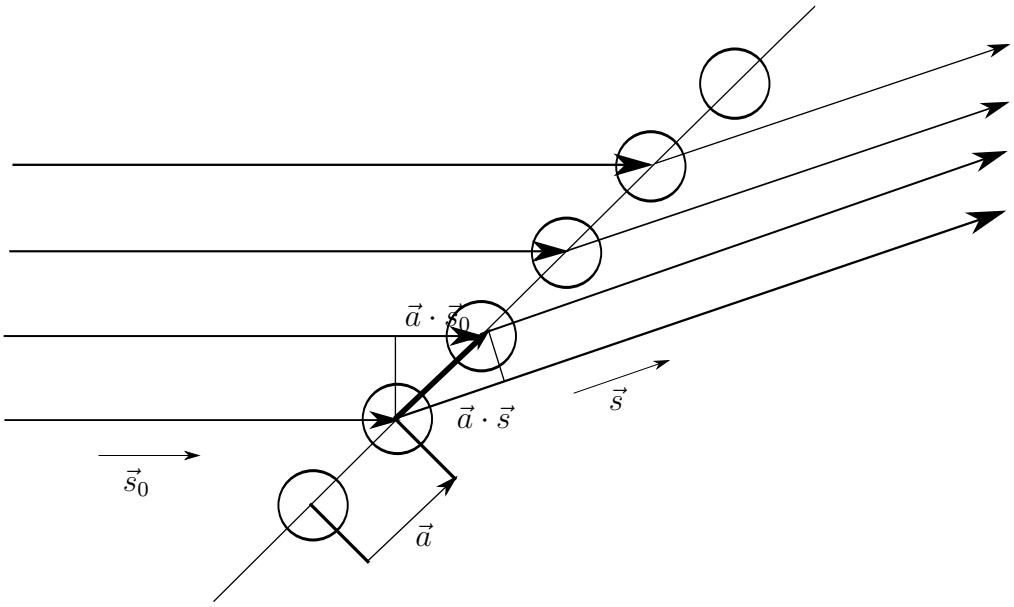
$$\vec{a} \cdot \vec{s}_0 - \vec{a} \cdot \vec{s} = h\lambda, \tag{13.4}$$

kde λ je vlnová délka dopadajícího záření a h je celé číslo.
Rovnici (13.4) můžeme upravit na tvar

$$\vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda, \tag{13.5}$$

ze kterého je zřejmé, ža tato podmínka není splněna pouze pro jeden vektor $\vec{s}$, ale pro vektory ležící na kuželové ploše. Dále budeme uvažovat celý krystal, ve kterém jsou atomy rozmístěny ve třech nezávislých směrech, kdy vzdálenosti mezi atomy v jednotlivých směrech jsou dány vektory $\vec{a}$, $\vec{b}$ a $\vec{c}$. Pro případ takové krystalové mříže můžeme napsat podmínku (13.5) pro každý směr zvlášť a získáme tak Laueho difrakční podmínky

$$\vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda, \tag{13.6}$$



Obr. 13.2: Odvození Laueho difrakčních podmínek.

$$\vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda, \tag{13.7}$$

$$\vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda. \tag{13.8}$$

My hledáme situaci, kdy nastává konstruktivní interference pro všechny tři podmínky současně. Z každé podmínky získáme jednu kuželovou plochu, na které musí ležet vektor rozptýleného záření. Tyto tři kulové plochy se však mohou protínat pouze v jedné přímce a z toho plyne, že směr, ve kterém dochází ke konstruktivní interferenci, je definován jednoznačně. Můžeme se na to podívat i z čistě algebraického pohledu, kdy máme tři nezávislé lineární rovnice a hledáme tři neznámé souřadnice vektoru rozptýlené vlny.

13.1.3 Ewaldova koule

Všimněme si, že vlnový vektor $\vec{k}$ je vektorem reciprokého prostoru (jeho jednotka je [1/m]). Stejně tak vektor $(\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$, pro který zavedeme označení

$$\vec{q} = (\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda \tag{13.9}$$

a budeme ho nazývat jako rozptylový nebo difrakční vektor, musí být vektorem reciprokého prostoru a můžeme ho tedy vyjádřit jako

$$\frac{\vec{s}-\vec{s}_0}{\lambda} = \vec{q} = p\vec{a}^* + q\vec{b}^* + r\vec{c}^*, \tag{13.10}$$

kde $\vec{a}^*$ $\vec{b}^*$ a $\vec{c}^*$ jsou primitivní vektory translace v reciprokém prostoru, které jsou zavedené vztahy (2.6–2.8) a p, q, r jsou obecně neceločíselné. Dosadíme-li vztah (13.10) do Laueho podmínek a budeme-li bez újmy na obecnosti předpokládat, že vektory $\vec{a}$, $\vec{b}$ a $\vec{c}$ jsou primitivní translační vektory přímé (reálné mříže), získáme vztahy

$$\lambda p = h\lambda, \lambda q = k\lambda, \lambda r = l\lambda. \tag{13.11}$$

h, k, l však musí být celočíselné. Tedy k difrakci dochází v případě, že difrakční vektor je bodem reciproké mříže

$$\frac{\vec{s}-\vec{s}_0}{\lambda} = \vec{q} = G_{hkl}. \tag{13.12}$$

Graficky toto můžeme znázornit pomocí Ewaldovy konstrukce. Kolem krystalu vytvoříme kouli o poloměru $1/\lambda$ (Ewaldova koule). V bodě, ve kterém Ewaldovu kouli protíná směr dopadajícího záření, umístíme počátek reciproké mříže. Bodem, kde koule protíná bod reciproké mříže, prochází směr difraktovaného paprsku (obr. 13.3). K difrakci záření na určité osnově rovin tedy dochází vždy, když je difrakční vektor roven bodu reciproké mříže náležící těmto rovinám. Někdy se pro difrakci na určité rovině používá výraz reflexe rovin, nebo také odraz rovin, kdy v tomto smyslu se pojem reflexe (odraz) používá jako synonymum difrakce. Proces je difrakcí z toho důvodu, že dochází k interakci s objekty o rozměrech srovnatelných s vlnovou délkou záření. Kdyby vlnová délka záření byla mnohem větší než velikost interagujících objektů, mohli bychom mluvit o odraze tak, jak je to v případě interakce viditelného světla s látkou. Pro popis látky je pak možné použít popis jako kontinua.

13.1.4 Kinematická teorie difrakce

Rozptyl na volném elektronu

Doposud jsme se zabývali pouze tím, do kterých směrů může být záření rozptýleno, nikoliv však principem, jakým k rozptylu dochází, a ani intenzitami rozptýleného záření.

Při dopadu záření na atom záření interaguje jak s elektrony atomového obalu, tak s atomovými jádry. Nejprve vyřešme interakci záření se samotným volným elektronem. Při dopadu elektromagnetického pole na elektron působí střídavé elektrické pole (pole elektromagnetického záření) o síle F_E

$$F_\mathrm{E} = -eE_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}. \tag{13.13}$$

Pro elektron v tomto poli má pohybová rovnice tvar

$$m\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} = -eE_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}. \tag{13.14}$$

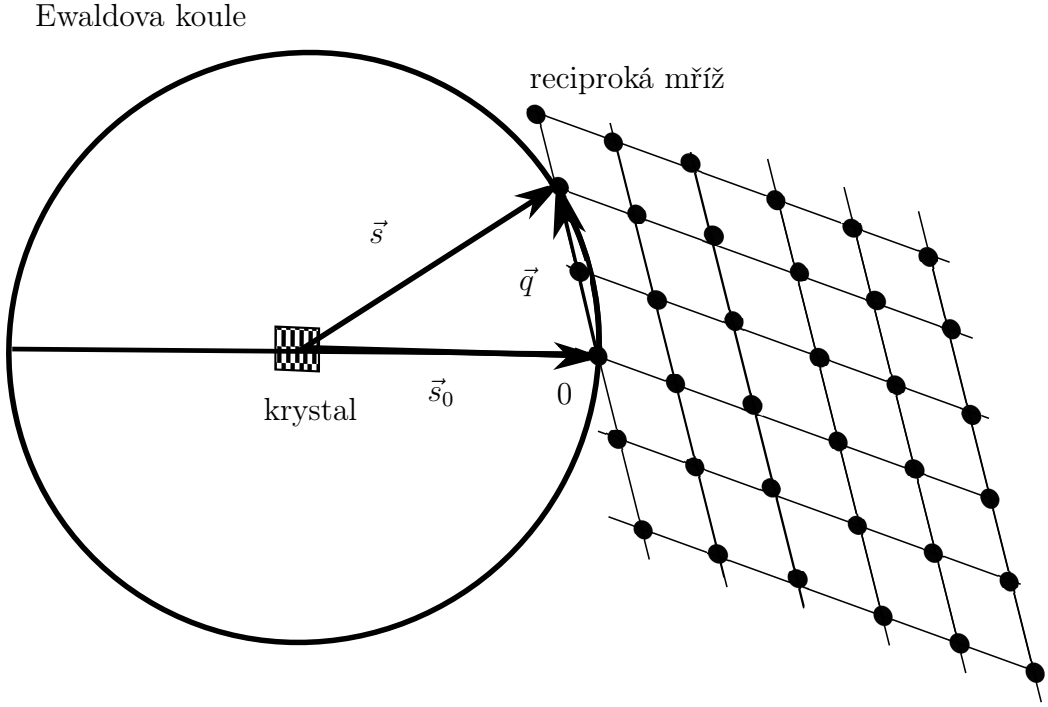
Zde předpokládáme, že elektrická intenzita má nenulovou pouze z-tovou složku. Řešením rovnice je výraz

$$z = eE_0/(m\omega^2)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}. \tag{13.15}$$

Elektron tedy kmitá kolem rovnovážné polohy. Jak je známo z elektrodynamiky, amplituda elektrického pole kmitajícího dipólu má tvar

$$E = -\frac{e^2 E_0}{4\pi\varepsilon_0 mRc^2}\sin\Phi, \tag{13.16}$$

kde Φ je úhel mezi směrem polohového vektoru a směrem z, ve kterém kmitá elektron (dipól). Rozptýlené záření od volného elektronu je v opačné fázi než dopadající záření.



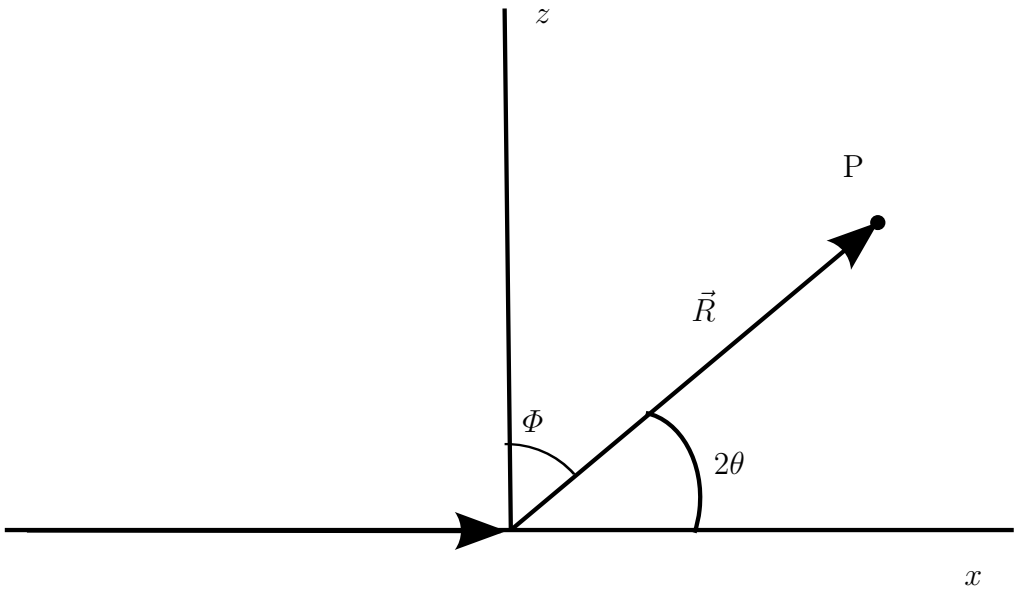
Obr. 13.3: Konstrukce Ewaldovy koule.

Doposud jsme uvažovali dopad lineárně polarizovaného záření. V klasických experimentech rentgenové difrakce není záření polarizované, a proto musíme uvažovat obě složky jak ve směru z tak y, záření se šíří ve směru x. Máme tedy

$$\vec{E} = \vec{E}_y + \vec{E}_z. \tag{13.17}$$

Soustavu souřadnou volíme podle obr. 13.4, pak pro složku záření polarizovaného podél z je $\Phi_y = \pi/2$ a pro složku zaření polarizovaného podél z je $\Phi_z = \pi/2 - 2\theta$. My ale detekujeme pouze amplitudu záření, proto nás zajímá především I, kde

$$I = E^2 = E_y^2 + E_z^2 = E_0^2 \sin^2 \Phi_y + E_0^2 \sin^2 \Phi_z. \tag{13.18}$$



Obr. 13.4: Zavedení soustavy souřadné pro rozptyl nepolarizovaného záření.

Uvažujeme svazek se stejnými amplitudami obou polarizací, pak je intenzita rozptylu na elektronech I_e dána Thompsonovým vztahem

$$I_\mathrm{e} = I_0 \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m R c^2} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right). \tag{13.19}$$

Nyní známe amplitudu rozptýleného záření od jednoho volného elektronu. Jestliže je elektron pevně vázaný, pak je difraktované záření ve fázi a jeho amplituda je dána vztahem

$$E = \frac{e^2 E_0}{4\pi\varepsilon_0 L R c^2} \sin \Phi, \tag{13.20}$$

kde L je konstanta vyjadřující sílu vazby.
Doposud jsme uvažovali rozptyl elastický, nicméně při interakci fotonu s elektronem dochází k takzvanému Comptonovu jevu a foton při interakci s elektronem část energie ztrácí, a tedy se prodlužuje vlnová délka. Vlnová délka rozptýleného záření je delší o $\Delta\lambda$, kde

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc}\sin^2\theta, \tag{13.21}$$

kde h je Planckova konstanta.

Rozptyl na atomu

Zatím jsme určili, jak bude rozptylovat dopadající záření jeden volný elektron. Nyní uvažujme celý atom, který je složen z hmotného jádra a elektronů v elektronovém obalu.
Rozptyl na celém atomu budeme charakterizovat pomocí atomového rozptylového faktoru f, který je dán vztahem

$$f = E_\mathrm{a}/E_\mathrm{e}. \tag{13.22}$$

Jedná se tedy o poměr amplitud vln rozptýlených atomem a vln rozptýlených jedním volným elektronem.
Chceme-li zjistit, jak bude rozptylovat celý atom, musíme uvážit prostorové rozložení elektronů. To popíšeme pomocí hustoty elektronů $\rho(r)$. Malý element objemu $\mathrm{d}V$ bude mít tedy náboj $\mathrm{d}q$

$$\mathrm{d}q = \rho(r)e\mathrm{d}V. \tag{13.23}$$

Poměr amplitudy rozptýlené tímto elementárním objemem a elektronem je dán poměrem jejich nábojů

$$\mathrm{d}E_\mathrm{a}/E_\mathrm{e} = \mathrm{d}q/e = \rho(r)\mathrm{d}V. \tag{13.24}$$

Abychom zjistili jak bude rozptylovat celý atom, musíme provést integraci přes celý objem atomu, ovšem při této integraci je nutné zohlednit fázový posun, který je různý pro různé elementy $\mathrm{d}V$

$$f = \int \rho(\vec{r})\mathrm{e}^{(2\pi\mathrm{i}/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{r}}\mathrm{d}V. \tag{13.25}$$

V prvním přiblížení můžeme atom považovat za sféricky symetrický, potom integrace přes úhlovou závislost vede na vztah

$$f = \int_0^\infty 4\pi r^2\rho(r)\frac{\sin kr}{kr}\mathrm{d}r. \tag{13.26}$$

Ve vztahu (13.26) je již integrace pouze přes vzdálenost od počátku.
Atomové rozptylové faktory pro jednotlivé atomy a ionty jsou tabelovány.

Rozptyl na souboru atomů

Nyní již známe, jak rozptylují jednotlivé atomy a můžeme se zabývat případem rozptylu na souboru atomů, tedy na nějaké látce.
Uvažujme náhodně uspořádaný soubor atomů, kde vektor $\vec{R}_m$ je polohový vektor m-tého atomu. Naším cílem je nalézt intenzitu záření rozptýleného do směru $\vec{s}$. Budeme postupovat obdobně jako u předchozího případu, kde jsme hledali, jakým způsobem bude rozptylovat jeden atom. Zde budeme sčítat příspěvky k rozptýlené vlně od jednotlivých atomů a i zde musíme uvážit fázový posuv. Faktor určující amplitudu rozptýleného záření je tedy dán výrazem

$$\Sigma_m f_m \mathrm{e}^{(2\pi\mathrm{i}/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{R}_m}. \tag{13.27}$$

Sumace probíhá přes všechny atomy ve studovaném souboru.
Intenzita rozptýleného záření je tedy úměrná součinu výrazu (13.27) a výrazu komplexně sdruženého. Po přerovnání sumací získáváme vztah

$$I \sim \Sigma_m \Sigma_n f_m f_n^* \mathrm{e}^{(2\pi\mathrm{i}/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{r}_{mn}}, \tag{13.28}$$

kde

$$\vec{r}_{mn} = \vec{R}_m - \vec{R}_n, \tag{13.29}$$

kdy tento výraz je nejobecnějším vyjádřením intenzity rozptýleného záření.

Strukturní faktor

Máme-li atomy uspořádány v krystalové struktuře, můžeme ve výrazu (13.27) sčítat nejdříve přes všechny atomy v základní buňce a teprve potom sčítat příspěvky základních buněk.
Polohy n atomů v m-té základní buňce jsou dány výrazem

$$\vec{R}_m^n = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c} + \vec{r}_n. \tag{13.30}$$

Amplituda záření rozptýleného jednou buňkou je dána strukturním faktorem $F(\vec{s})$

$$F(\vec{s}) = \Sigma_{n=1}^{N} f_n \mathrm{e}^{(2\pi\mathrm{i}/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{R}_n}, \tag{13.31}$$

kde se sčítá přes všechny atomy v základní buňce. Strukturní faktor v sobě obsahuje informaci o struktuře látky.
Když uvážíme, že k difrakci dochází pouze, je-li rozptylový vektor $(\vec{s} - \vec{s}_0)$ roven vektoru reciproké mříže, pak můžeme určit strukturní faktor pro danou reflexy h, k, l. Vektor reciproké mříže je dán vztahem

$$G_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \tag{13.32}$$

a současně vektor r_n

$$\vec{r_n} = x_n\vec{a} + y_n\vec{b} + z_n\vec{c} \tag{13.33}$$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^{N} f_n \mathrm{e}^{(2\pi\mathrm{i}/\lambda)(hx_n+ky_n+lz_n)\vec{R}_n}. \tag{13.34}$$

Pokud známe polohy atomů v základní buňce, můžeme snadno spočítat strukturní faktor pro jednotlivé reflexe dané indexy $h\ k\ l$.
Nás samozřejmě zajímá nejvíce intenzita rozptýleného záření od celého krystalu, který obsahuje M atomů. Je možné ukázat, že tato intenzita je dána vztahem

$$I = I_\mathrm{e} F_{hkl}^2 M^2, \tag{13.35}$$

kde I_e je intezita rozptýlená jedním volným elektronem.
Při vyšetřování intenzity rozptýleného záření a následné srovnávání teoreticky vypočítaných hodnot s experimentem je nutné také uvážit šířky difrakčních čar.
Šířka čáry difrakčních maxim je dána celou řadou faktorů. Jedním z nejdůležitějších je teplotní faktor. S vzrůstající teplotou dochází ke stále větším výkyvům z rovnovážných poloh, a tedy k lokální změně vzdálenosti atomů. Se změnou lokální vzdálenosti atomů dochází ke změně úhlu, pod kterým dochází v daném místě k difrakci a výsledkem je rozšíření difrakčního maxima. Podobně difrakční maxima rozšiřují i poruchy mříže.

Vyhasínání reflexí

Jak jsme vyložili v předchozích odstavcích, intenzita reflexe záření od určité osnovy rovin pro daný materiál je dána strukturním faktorem F_{hkl}.
Pro některé centrované mřížky, ve kterých jsou přítomny subtranslace, jakožto prvky některých složených operací symetrie, dochází k vyhasínání reflexí. Subtranslace způsobí, že pro některé atomy je vždy v základní buňce přítomen atom, který rozptyluje s opačnou fází a výsledkem je to, že daná reflexe „vyhasíná“ a v difrakčním záznamu se reflexe neobjeví.
V konkrétních případech pak mohou vyhasnout například všechny reflexe s Millerovými indexy typu $(0k0)$, $(k00)$, $00k$ kde k je liché číslo. Nebo pro struktury se skluzovou rovinou vyhasínají reflexe typu $(0hk)$. Pro centrované základní buňky můžeme vytvořit tabulku nevyhasínajících reflexí.

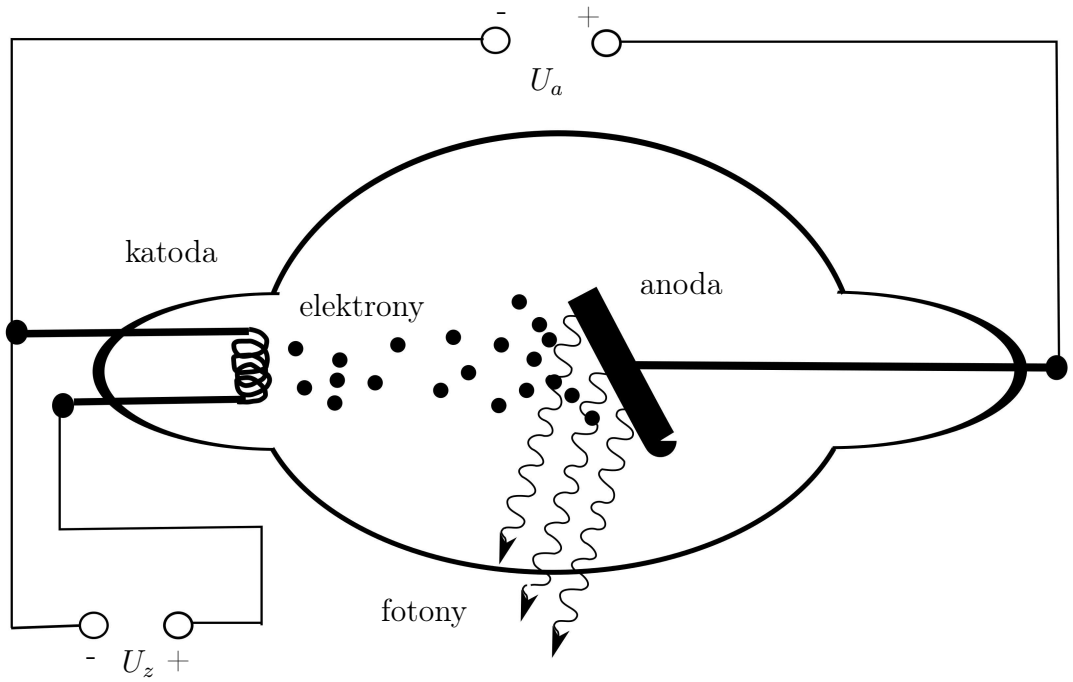
13.1.5 Generace a detekce rentgenova záření

Ke generaci rentgenova záření se dosud používají takzvané rentgenky. Čili skleněné baňky s katodou a anodou, kde jsou urychlovány elektrony, které dopadají na anodu,

která je tvořena vhodně vybraným kovem, viz obr. 13.5. Elektrony z vnitřních hladin (pro generaci rentgenového záření je důležité vyražení elektronu z K-hladiny) atomů kovů jsou vyraženy dopadajícími elektrony. Tímto procesem jsou atomy excitovány a při přechodu do základního stavu přechází elektron z vyšší energetické hladiny, zpravidla hladiny L o energii E_L na hladinu K (o energii E_K), za současného emitování jednoho fotonu o energii E_{fot} rovné rozdílu energií hladin ΔE. Vlnové délka fotonu (rentgenovského záření) je pak dána vztahem

$$E_L - E_K = \Delta E = E_{\text{fot}} = \hbar\nu = \hbar c/\lambda. \tag{13.36}$$

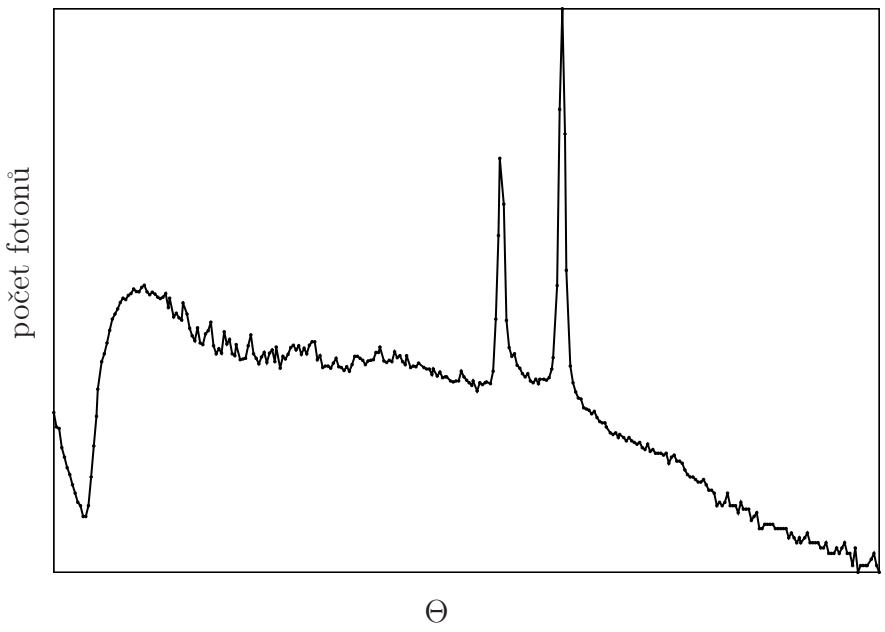
Konstrukce rentgenky prodělala v průběhu let vývoj a optimalizaci tak, aby poskytovala co možná nejvyšší intenzity záření. Jeden z podstatných aspektů generace rentgenova záření je silné zahřívání anody při dopadu elektronů. To je nutno kompenzovat a proto součástí rentgenové lampy je zpravidla i mechanismus chlazení.



Obr. 13.5: Konstrukce rentgenové lampy. Skleněná trubice je evakuovaná. U_z je žhavící napětí katody. Při nažhavení materiálu katody snáze dochází k vytržení elektronu. U_a urychlovací napětí, zpravidla desítky kV.

Z rentgenky však nevychází záření pouze o jedné vlnové délce, ale celé spektrum záření. Příklad takového spektra je zobrazen na obr. 13.6. Pro studium struktur

a určování mřížových parametrů pomocí difrakce je žádoucí, abychom měli záření pokud možno pouze o jedné vlnové délce. Proto je za rentgenku nutné zařadit monochromátor, který je schopný vybrat z celého spektra pouze jednu vlnovou délku, přesněji úzkou spektrální oblast právě v místě, kde je záření nejintenzivnější, tedy pro vlnové délky odpovídající přechodu elektronu z L na K hladinu.



Obr. 13.6: Spektrum záření rentgenky

Detekce rentgenova záření může probíhat různými zařízeními. Nejjednodušším detekčním zářením pro rentgenové paprsky je fotografický film. Fotocitlivý materiál fotografického filmu, nejčastěji AgBr, reaguje na paprsky rentgenového záření v podstatě stejně jako na viditelné záření. Po vyvolání má film v oblastech, kam dopadalo rentgenové záření, černou barvu. Ze stop po dopadu rentgenova záření můžeme vypočítat úhly, pod kterými se záření rozptylovalo. Fotografického filmu bylo nejčastěji používáno při použití Laueho metody, jejímiž výsledky jsou takzvané lauegramy.
Dalším detekčním zařízením je scintilační detektor, který pracuje na principu převodu rentgenového záření na viditelné světlo. Pro tento převod je využito vlastností scintilačního krystalu, například NaI, který po excitaci fotonem v rentgenové oblasti vyzařuje ve viditelné oblasti. Záblesk viditelného světla je dále zesílen ve fotonásobiči a následně je změřen fotoproud, který je úměrný energii detekovaného záření.
Dalším detekčním zařízením je například Geiger-Müllerova trubice nebo takzvaná lavinová fotodioda (Avelanche photodiode).

Samostatnou kapitolou je monochromatizace rentgenového paprsku a jeho fokusace a kolimace. Zpravidla se využívá difrakcí na speciálně upravených monokrystalech. Ovšem jakákoliv úprava rentgenového paprsku má za následek výrazné snížení intenzity záření.

13.1.6 Neutronová difrakce

V kapitole 13.1 jsme se zabývali difrakcí rentgenova záření na látce. De Broglie zformuloval hypotézu dualismu vln a částic. Tato hypotéza tvrdí, že stejně jak je možné vlnám přiřadit částicové chování, je možné také částicím přisoudit chování vlnové.
V důsledku tohoto teorému můžeme částicím přiřadit takzvanou de Broglieho vlnu, jejíž vlnová délka je dána vztahem

$$\lambda = h/p, \tag{13.37}$$

kde p je hybnost částice. Je zřejmé, že vlnová délka neutronů je několikanásobně kratší což udává rozmezí úhlů, do kterých jsou elektrony a neutrony difraktovány.
Dalším specifikem neutronové difrakce je to, že neutrony mají vlastní spin a tedy i magnetický moment. Proto při průchodu látkou s elektrony a ionty interagují i prostřednictvím magnetické interakce, a tedy přináší informaci o magnetické struktuře. Pomocí neutronové difrakce můžeme určovat magnetické uspořádání v látce.

13.2 Mikroskopické metody

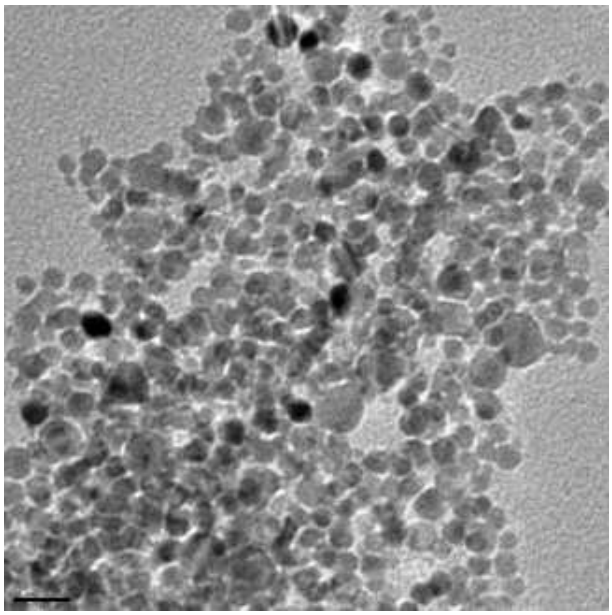
Mikroskopické metody mají mezi experimentálními technikami významné postavení také z toho důvodu, že poskytují přímý obraz studovaného materiálu. Dávají morfologickou informaci o zkoumaném objektu. Určují například velikost zrn, ze kterých je materiál složený a jejich tvar. V některých případech umožňují určit také distribuci velikosti částic. U některých materiálů si kvůli velikosti toho, co chceme sledovat, nevystačíme se zobrazováním pomocí optických mikroskopů, neboť vlnová délka optického spektra (360–700 nm) umožňuje sledovat jen objekty s rozměry většími, než je vlnová délka. Proto je pro zobrazování objektů pod 100 nm nutné použít jiných mikroskopických technik.

13.2.1 Transmisní a skenovací elektronová mikroskopie

Transmisní a skenovací elektronová mikroskopie využívá toho, že elektronům, stejně jako neutronům, přiřazujeme de Broglieho vlnu. Ta má však mnohem menší vlnovou délku, než je vlnová délka viditelného světla, a tedy je možné zobrazovat objekty o menších rozměrech. Další výhodou je skutečnost, že elektron je nabitou částicí

(nese elementární náboj e), a tedy trajektorii jeho pohybu je možné ovlivňovat magnetickým a elektrickým polem. Vhodnou volbou magnetického pole můžeme dosáhnout toho, že se elektrony v poli chovají jako při průchodu optickou čočkou.

Elektronový mikroskop je složen ze zdroje elektronů, soustavy magnetických čoček, držáku vzorku a detekčního zařízení. Nejnovější elektronové mikroskopy vybavené speciálním korekčním systémem na potlačení optických vad čoček dosahují až atomárního rozlišení. Na obr. 13.7 vidíme typický snímek z transmisního elektronového mikroskopu (TEM).



Obr. 13.7: Ukázka TEM snímku nanočástic, zdroj: http://cnx.org/content/-m19597/latest/?collection=col10700/latest

Na rozdíl od transmisního elektronového mikroskopu, kde objekt pozorujeme ve vzorkem prošlém paprsku, skenovací elektronový mikroskop využívá k detekci sekundární nebo zpětně odražené elektrony (sekundární elektrony (SE) – elektrony dopadajícím svazkem vyražené z atomů ve vzorku) (zpětně odražené elektrony (BSE) – elektrony, které se při interakci se vzorkem rozptylují do směru, ve kterém je detektor.) Základní konstrukce je shodná s transmisním elektronovým mikroskopem. Svazek je však fokusován na povrch vzorku. Svazkem je pomocí vychylovacích cívek (podobně jako u vakuových monitorů) skenováno po celém vzorku a intenzita sekundárních nebo zpětně odražených elektronů se zaznamenává v závislosti na poloze vzorku. Příklad snímku ze skenovacího elektronového mikroskopu je na obr. 13.8.

13.3 Nukleární magnetická rezonance

Vložíme-li částici s nenulovým magnetickým momentem $\vec{\mu}$ do stacionárního magnetického pole $\vec{B}_0$, je energie dána hamiltoniánem H

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0. \tag{13.38}$$

Vztah (13.38) můžeme přepsat do tvaru

$$H = -\gamma\hbar\vec{J} \cdot \vec{B}_0, \tag{13.39}$$

kde γ je gyromagnetický poměr uvažované částice, $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta a $\vec{J}$ je operátor momentu hybnosti.
Vztah (13.39) lze, bez újmy na obecnosti, zjednodušit tím, že uvažujeme magnetické pole orientované do směru osy z zvolené soustavy souřadné. Statické pole $\vec{B}_0$ má tedy tvar $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Zjednodušený hamiltonián má poté tvar

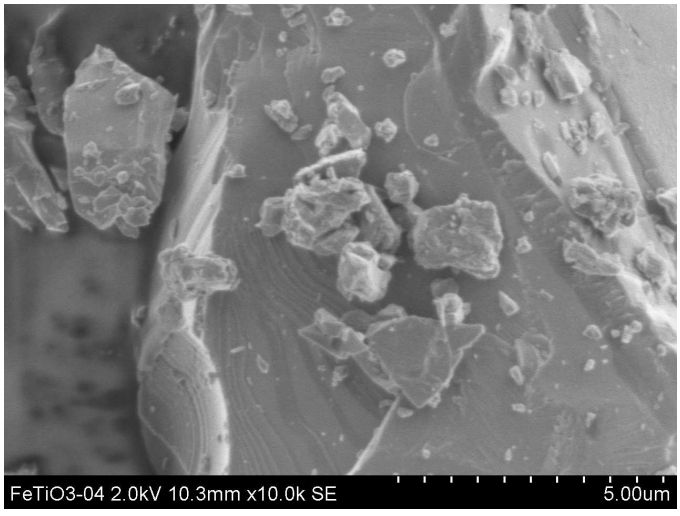
$$H = -\gamma\hbar J_z B_0, \tag{13.40}$$

kde J_z je operátor průmětu momentu hybnosti částice do osy z. Řešením stacionární Schrödingerovy rovnice

$$H\psi = E\psi \tag{13.41}$$

jsou ekvidistantní energetické hladiny E_m, které jsou nazývány Zeemanův multiplet,

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m. \tag{13.42}$$



Obr. 13.8: Ukázka SEM snímku mikrokrystalů

Veličina m je magnetické kvantové číslo nabývající $2l+1$ hodnot v intervalu $\langle -l, ..., l \rangle$. Přechody mezi hladinami Zeemanova multipletu lze indukovat vysokofrekvenčním magnetickým polem $\vec{B}_1$ kolmým na statické pole $\vec{B}_0$. Pravděpodobnost přechodu mezi hladinami $\langle m|$ a $\langle m'|$ je úměrná kvadrátu maticového elementu poruchového hamiltoniánu H_1 ($H_1 \sim I^+ + I^-$, kde I^+ a I^- jsou kreační a anihilační operátory)

$$P_{mm'} \sim |\langle m| H_1 |m'\rangle| . \tag{13.43}$$

Ve spektru se objeví příslušná spektrální linie, pouze pokud je splněno

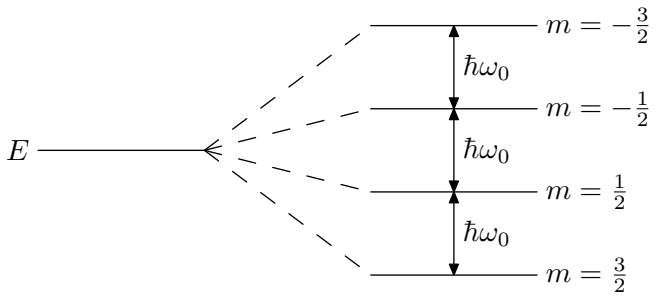
$$\langle m| H_1 |m'\rangle \neq 0, \tag{13.44}$$

což nastává pro $m' = m \pm 1$. Přechody mezi jednotlivými hladinami jsou spojeny s absorbcí nebo emisí kvanta energie ΔE, viz obr. (13.9)

$$\Delta E = |\gamma| \hbar B_0 = \hbar \omega_0. \tag{13.45}$$

Ze vztahu (13.45) plyne podmínka pro frekvenci ω_0 vysokofrekvenčního pole $\vec{B}_1$

$$\omega_0 = |\gamma||B_0|. \tag{13.46}$$



Obr. 13.9: Zeemanův multiplet. Štěpení energetických hladin jádra se spinem I=$\frac{3}{2}$ v magnetickém poli B_0.

Tento jev, kdy střídavým polem indukujeme přechody mezi hladinami Zeemanova multipletu, nazýváme magnetickou rezonancí. Jsou-li sledované částice atomová jádra, pak o tomto jevu mluvíme jako o nukleární magnetické rezonanci (NMR). Veličinu ω_0 nazýváme Larmorovou frekvencí.
NMR je metoda, která je hojně využívána v chemii i fyzice a poskytuje důležité informace o elektronové struktuře látek prostřednictvím interakce jádra s magnetickým nebo elektrickým polem.

13.4 Mössbauerova spektroskopie

Při přechodech mezi jednotlivými stacionárními stavy jádra dochází k vyzáření nebo pohlcení fotonu. Při procesu absorpce nebo emise fotonu jádrem musí platit zákony zachování energie, hybnosti, momentu hybnosti a parity.
Uvažujme jádro s nulovou rychlostí v prvním excitovaném stavu. Toto jádro spontánní deexcitací přejde do základního stavu za současného vyzáření fotonu. Každý foton má nenulovou hybnost a zároveň pro celou studovanou soustavu (jádro a foton) musí platit zákon zachování hybnosti, tedy celkový součet hybnosti soustavy po vyzáření musí být nulový (nulová rychlost jádra před deexcitací). Aby byl splněn zákon zachování hybnosti, musí jádro po deexcitaci mít hybnost stejné velikosti jako vyzářený foton, ale opačného směru. Dojde k takzvanému zpětnému rázu.
Jinak bude vypadat situace v látce, například v krystalu, kde jsou jádra pevně vázána v určitých krystalografických pozicích. Při vyzáření fotonu vázaným jádrem musí také platit zákon zachování hybnosti. Zpětný ráz jádra v krystalu však vede ke generaci kmitu mříže (fononu). Ne vždy však může být fonon o dané hybnosti generován (fononové spektrum neumožňuje vybuzení takového fononu) a tehdy zpětný ráz získává krystal jako celek. Tento jev se nazývá bezodrazová emise záření nebo také Mössbauerův jev a to podle německého fyzika Rudolfa Mössbauera, který tento jev poprvé popsal. Analogicky k bezodrazové emisi fotonu známe také jev bezodrazové absorpce.
Mössbauerova spektroskopie stejně jako NMR umožňuje studium elektronových struktur. Především je schopna detekovat různý valenční stav atomů, různou lokální symetrii okolí rezonujícího iontu a také magnetické uspořádání v látce.
Další podrobnosti je možné se dočíst ve speciálních publikacích věnovaných Mössbauerově spektroskopii, například v [Gons1975], [Gerd1985], [Sedl1978] a mnoha dalších.

13.5 Synchrotronové metody

13.5.1 Synchrotron a synchrotronové záření

Synchrotron a synchrotronové záření se staly během posledních dvou desetiletí nenahraditelnými nástroji vědeckého zkoumání světa kolem nás. K získání nových poznatků jsou využívány širokou škálou oborů, například fyzikou, chemií, biologií, medicínou, atd. Ve všech těchto oborech využití synchrotronového záření přineslo zcela nové poznatky a často se také otevřel nový směr výzkumu.
V souvislosti se synchrotronem a se vznikem synchrotronového záření se zpravidla dovíme, že nabité částice vyzařují elektromagnetické vlny (elektromagnetické záření). V současnosti jsou synchrotrony budovány jako velké vědecké infrastruktury za účelem generace intenzivního elektromagnetického záření pro vědecké účely. Toto

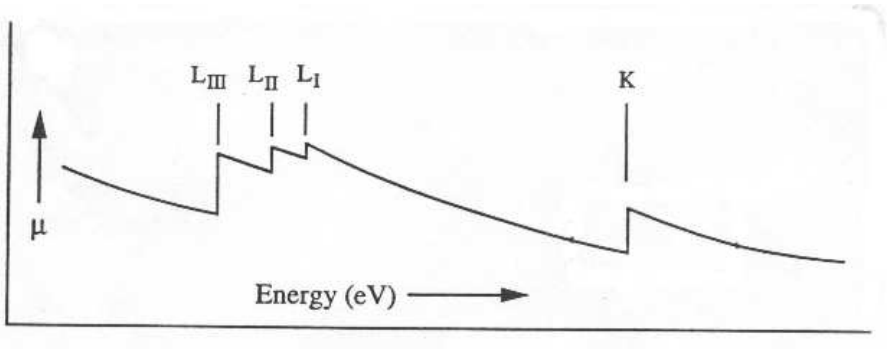
záření může být využito širokým spektrem experimentálních technik. V tomto textu je vybráno jen několik z nich.

13.5.2 EXAFS

EXAFS (z anglického Extended X-ray Absorption Fine Structure) je spektroskopická metoda poskytující informaci o lokálním uspořádání atomů. V experimentech sledujeme absorpci záření v závislosti na jeho energii. Tento proces je popsán absorpčním zákonem

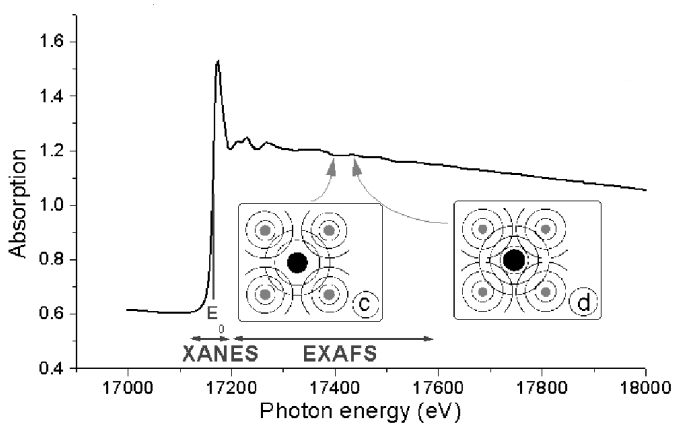
$$\mu(E) = \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right), \tag{13.47}$$

kde I_1 je intenzita dopadajícího záření, I_2 je intenzita prošlého záření, $\mu(E)$ je absorpční koeficient. Závislost absorpce na energii je schématicky ukázána na obr. 13.10.



Obr. 13.10: Závislost absorpce na energii. V grafu jsou znázorněny absorpční hrany.

V energetické závislosti $\mu(E)$ můžeme pozorovat tři základní charakteristiky. První je pokles absorpce v závislosti na energii. To je způsobeno fotoefektem. Druhou charakteristikou je skokový vzrůst $\mu(E)$ v oblasti absorpční hrany. A poslední charakteristikou jsou oscilace $\mu(E)$ o velikosti několika procent nad absorpční hranou, viz 13.11, [Zaja2007], [Siko2002].
Metoda EXAFS je založena na tom, že dopadající foton vyráží fotoelektron z vnitřní slupky atomů (absorpční hrana). Tento fotoelektron získává určitou kinetickou energii a interaguje s okolními atomy. Při interakci dochází k rozptylu elektronů na atomech a následné interferenci těchto rozptýlených elektronů. To, zda v místě absorbujícího jádra dochází ke konstruktivní nebo destruktivní interferenci, ovlivňuje pravděpodobnost absorpce a způsobuje zvlnění absorpční funkce za absorpční hranou - spektrum EXAFS (viz obr. 13.11). Tyto oscilace jsou analyzovány a můžeme získat vzdálenosti mezi atomy a Debye-Wallerův faktor.



Obr. 13.11: Spektrum EXAFS. Konstruktivní nebo destruktivní interference ovlivňuje absorpci záření.

13.5.3 NRS

Jaderný rezonanční rozptyl (Nuclear Resonance Scaterring, NRS) prošel na konci 80. a začátku 90. let 20. století rychlým rozvojem spojeným s vybudováním synchrotronů třetí generace [Kunz2001], [Bild2005]. Jak již samotný název této metody navozuje, jedná se o rozptyl záření na jádrech.
Jaderný rezonanční rozptyl (někdy také nazývaný jako synchrotronová Mössbauerova spektroskopie) je jedna z experimentálních metod vhodných ke studiu hyperjemných polí a hyperjemných interakcí. Jaderný rezonanční rozptyl ale umožňuje také například měření fononových spekter.

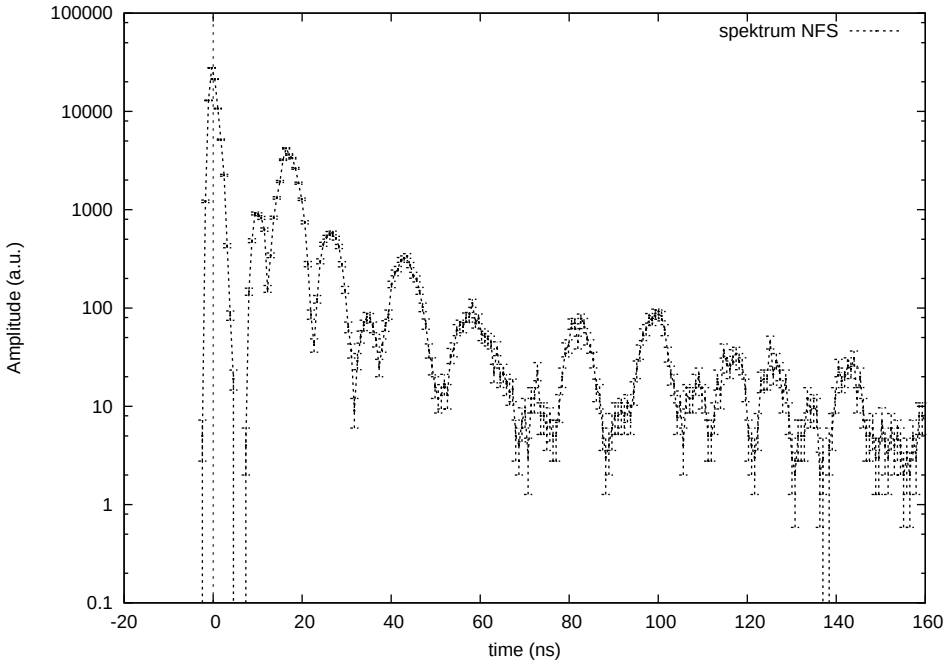
Jaderný dopředný rozptyl

Uvažujme krystal, který obsahuje jádra určitého prvku. Vlnovou funkci základního stavu jednoho jádra a jeho energii označíme ψ_{g} a E_{g}. Analogicky ψ_{e} a E_{e} jsou vlnová funkce a energie prvního excitovaného stavu. Rozdíl energií prvního excitovaného a základního stavu označíme jako $\Delta E = E_{\mathrm{e}} - E_{\mathrm{g}}$.
Krystal ozáříme krátkým impulzem elektromagnetického záření o energii $E_\gamma = \hbar\omega$, kde ω je frekvence záření. Elektromagnetické záření (proud fotonů) se následně bude šířit prostředím (krystalem) obsahujícím jádra. Bude-li platit rezonanční podmínka

$$\Delta E = E_\gamma, \tag{13.48}$$

můžeme mluvit o šíření elektromagnetického záření rezonančním prostředím, nebo také o rezonančním rozptylu.
V literatuře bylo popsáno několik způsobů popisu interakce elektromagnetického záření s rezonančním prostředím [Stur1994], [Labb2001], [Shvy1999]. V tomto textu

se nebudeme zabývat podrobným matematickým popisem, ale spíše se pokusíme ozřejmit základní principy jaderného rezonančního rozptylu.
Studujeme systém obsahující izotopy určitého prvku, nejčastěji železa. Přirozená směs železa obsahuje asi 2 % izotopu ^{57}Fe, který má rozdíl energií základního a prvního excitovaného stavu jádra přibližně 14,4 keV (ostatní izotopy železa nejsou pro jaderný rezonanční rozptyl použitelné). Na tento systém dopadá elektromagnetické záření o energii 14,4 keV a to je systémem rozptýleno. S určitou pravděpodobností je kvantum elektromagnetického záření jádrem absorbováno a to přejde do excitovaného stavu. Excitovaný stav je ale nestabilní a s poločasem rozpadu Γ přechází zpět do základního stavu za současné emise kvanta elektromagnetického záření (fotonu). O fotonech, které excitovaly jádro, říkáme, že byly rezonančně rozptýleny. Fotony, které neexcitují jádra, buď prochází látkou bez interakce s ní (transmise) nebo interagují s elektronovými obaly atomu a fonony, čili jsou rozptýleny nerezonančně. V důsledku nenulové doby života excitovaného stavu jádra je rezonančně rozptýlené záření za přímým svazkem (excitačním pulzem) a nerezonančně rozptýleným zářením zpožděné. Nerezonančně rozptýlené záření je za excitačním pulzem také zpožděné, ale v porovnání s rezonančním rozptylem je toto zpoždění zanedbatelné. Příklad takového experimentu je na obr. 13.12.



Obr. 13.12: Příklad spektra NFS v logaritmické škále.

Toto rozptýlené záření je detekováno v závislosti na zpoždění za excitačním pul-

zem. Intenzita tohoto záření v závislosti na zpoždění za excitačním pulzem je signál jaderného rozptylu.
Je-li rozptýlené záření koherentní s dopadajícím zářením a detekujeme-li záření ve směru dopadajícího záření, v přímém (dopředném) směru, mluvíme o tomto experimentu jako o jaderném dopředném rozptylu (Nuclear Forward Scattering, NFS). Detekujeme-li koherentně rozptýlené záření difraktované podle Braggova zákona, mluvíme o takzvaném jaderném Braggovském rozptylu (Nuclear Bragg Scattering, NBS). V obou těchto případech se jedná o elastický rozptyl, čili energie dopadajícího a rozptýleného záření je shodná. Případ, kdy se tyto energie liší, označujeme jako neelastický rozptyl.
V experimentech klasické Mössbauerovy spektroskopie měříme absorpční, případně emisní energetické (frekvenční) spektrum $g(\omega)$. Zatímco v experimentech jaderného rezonančního rozptylu získáváme časové spektrum $G(t)$. Pro funkce $g(\omega)$ a $G(t)$ platí

$$G(t) \sim |E|^2(t) \tag{13.49}$$

$$g(\omega) \sim |E|^2(\omega). \tag{13.50}$$

Funkce $E(\omega)$ je Fourierovým obrazem funkce $E(t)$

$$E(\omega) = FT(\sim E(t)). \tag{13.51}$$

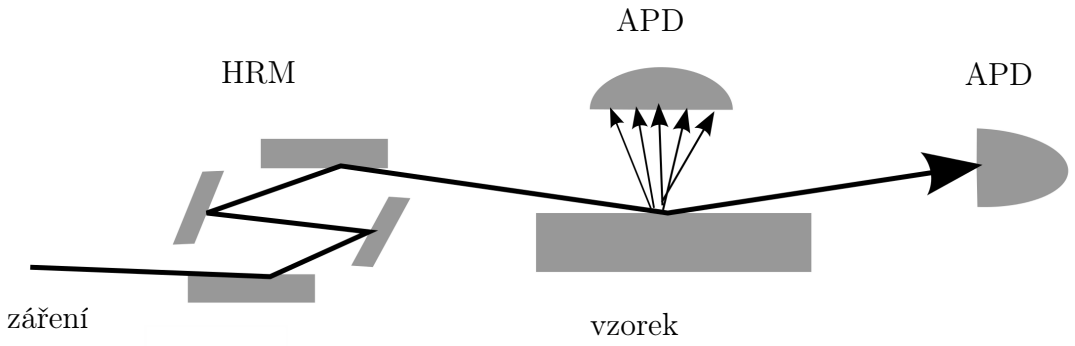
To ovšem neplatí pro druhé mocniny jejich absolutních hodnot a tedy ani pro funkce $g(\omega)$ a $G(t)$

$$g(\omega) \neq FT(\sim G(t)). \tag{13.52}$$

V Mössbauerovských experimentech a NRS experimentech, stejně jako v RTG experimentech, detekujeme pouze amplitudu záření, a tedy ztrácíme informaci o fázi elektromagnetického záření, a proto spektrum $g(\omega)$ již není Fourierovým obrazem spektra $G(t)$, jak uvádí i rovnice (13.52).
Důsledkem tohoto tzv. fázového problému je to, že pro vyhodnocení spekter NFS a NBS nemůžeme použít Fourierovu transformaci, ale musíme experimenty jaderného rezonančního rozptylu vyhodnocovat přímo v časové doméně.

Využití jaderného dopředného rozptylu

Díky svým vlastnostem je jaderný dopředný rozptyl vhodným nástrojem ke studiu hyperjemných interakcí, a to především v případech, kdy klasická Mössbauerova spektroskopie je, kvůli nízké intenzitě zdroje záření, příliš pomalou metodou. NFS je díky využití intenzivního synchrotronového záření schopný změřit spektrum s dostatečným poměrem signálu k šumu nepoměrně rychleji. Zatímco klasická transmisní Mössbauerova spektroskopie pro načtení jednoho spektra potřebuje čas okolo minimálně jedné hodiny (v některých případech i týdny), čas pro načtení NFS se pohybuje okolo jedné minuty, ale v některých případech může být i kratší. Výhodou je také polarizace synchrotronového záření.

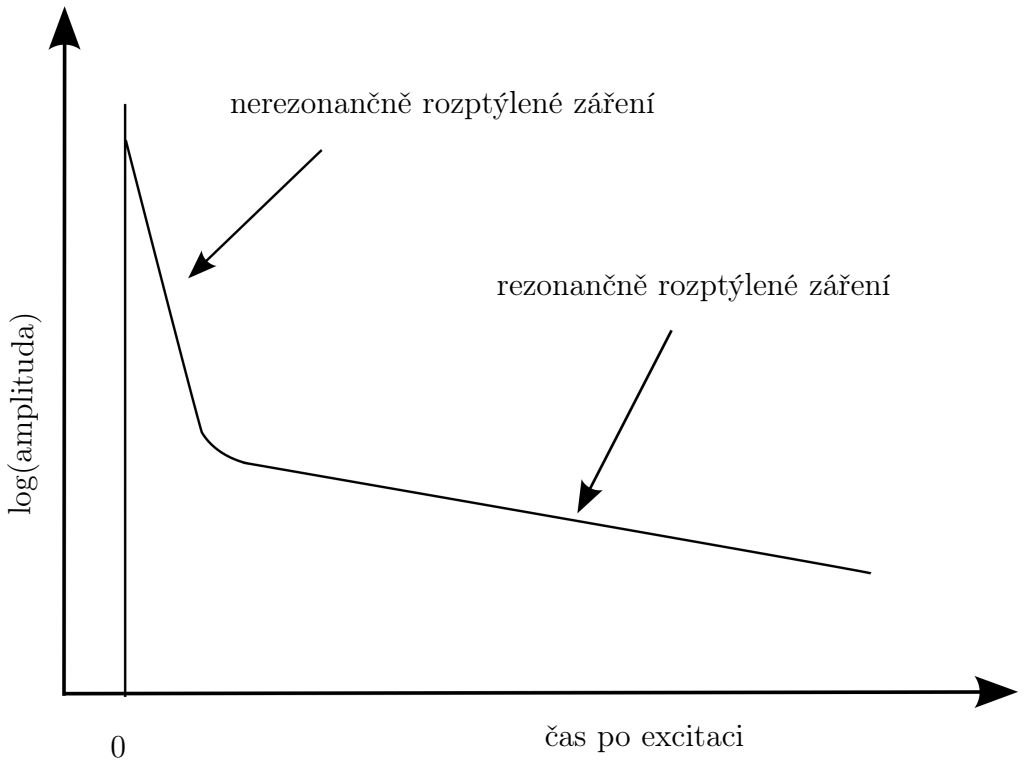


Obr. 13.13: Schéma experimentálního uspořádání pro měření jaderného neelastického rozptylu. HRM – monochromátor s vysokým rozlišením, APD – detektor (lavinová fotodioda).

Díky této rychlosti se pro NRS otvírá velice široké pole využití, a to především ke studiu rychlých procesů, jako je difuze, nebo chemické reakce a fázové transformace, krystalizační a rekrystalizační procesy.

Neelastický rozptyl

Liší-li se energie dopadajícího záření, může k jaderným přechodům dojít pouze za současné emise nebo absorpce fononu (kmitu mříže), který dodá (odvede) chybějící (přebývající) energii. K absorpci fotonu dochází, je-li k dispozici fonon s patřičnou energií, případně když může být takový fonon emitován [Stur1995]. Jádro je v tomto případě jakousi sondou pro studium kmitů mříže (fononů) a samotný jaderný přechod (elastický) hraje roli energetické reference.
Na obr. 13.13 je znázorněno základní uspořádání pro měření jaderného neelastického rozptylu.
Pomocí monochromátoru s vysokým rozlišením postupně měníme energii dopadajícího záření ve vhodném energetickém intervalu. Toto záření je neelasticky absorbováno a následně opět vyzářeno. Deexcitace jader může probíhat třemi různými kanály. Prvním je jaderná fluorescence, druhým je atomová fluorescence a třetím kanálem jsou konverzní elektrony. Toto rozptýlené záření je zaznamenáváno detektorem (zpravidla lavinovou fotodiodou), který se umísťuje co možná nejblíže studovanému vzorku, ovšem mimo přímý směr dopadajícího paprsku. Záření je detekováno ještě jedním detektorem, tentokrát v přímém směru a tento detektor je ve větší vzdálenosti od detektoru.
Stejně jako v případě koherentního elastického experimentu i zde je detekováno



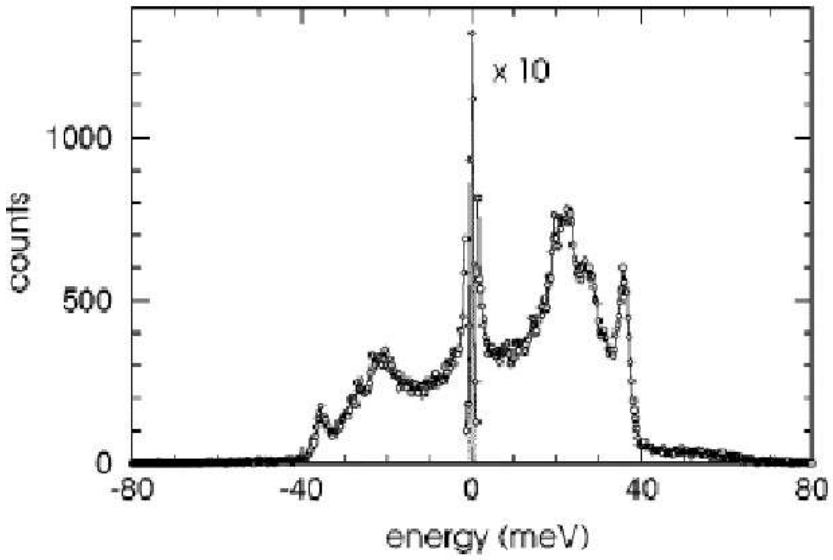
Obr. 13.14: Zpoždění rezonančně rozptýleného záření za nerezonančně rozptýleným zářením.

rozptýlené záření v závislosti na čase (zpoždění za excitačním pulzem), viz obr. 13.14. Toto zpoždění nám umožňuje rozlišit a od sebe separovat rezonančně a nerezonančně rozptýlené záření.

Zpožděné záření je následně integrováno ve zvoleném časovém okně. Typicky se jedná o interval od 30 ns do 300 ns pro experimenty na izotopu ^{57}Fe. Tato integrální intenzita signálu $I(E)$ je úměrná hustotě stavů fononů a je funkcí energie dopadajícího záření, viz obr. 13.15. Jaderný neelastický rozptyl je jedinou experimentální metodou, která umožňuje měřit přímo hustotu stavu fononů.

Vraťme se nyní k funkci detektoru umístěného v dopředném směru. Tento detektor má za úkol určení aparaturní funkce (nestability monochromatizace, atd.) Tento detektor také detekuje elastický pík, neboť detektor pro neelastický rozptyl bývá zpravidla přehlcen. Jeho kvalitní proměření hraje následně roli při vyhodnocení celého experimentu.

Pro vyhodnocení experimentů je nutné použít speciální software, který umožňuje určit hustotu stavu fononů. Takovým softwarem je například PHOENIX [Stur2000]



Obr. 13.15: $I(E)$, příklad měření INS. Převzato z [Stur2000].

nebo DOS.
Díky možnosti určit hustotu stavů fononů je NIS dobrým nástrojem pro určení termodynamických veličin jako příspěvek mřížových oscilací k vnitřní energii a měrnému teplu.

Literatura

[Abra1961] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford Claredon Press 1961, Oxford.

[Bild2005] DH Bilderback, P Elleaume, Weckert E. *Review of third and next generation synchrotron light sources*. Journal of Physics B-AtomicMolecular and Optical Physics, 38:S773–S797, 2005.

[Fran1984] H. Frank, *Základy fyziky pevných látek*, České vysoké učení technické, 1984, Praha.

[Fullprof] http://www.ill.eu/sites/fullprof/downloads/FullProf_Manual.zip

[Gerd1985] E. Gerdau, R. Rüffer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C. P. Klages, J. P. Hannon, *Nuclear bragg diffraction of synchrotron radiation in yttrium iron garnet*, Physical Review Letterss, 54:835–838, 1985.

[Gons1975] U. Gonser, *Mössbauer Spectroscopy*, Springer-Verlag 1975, Berlin Heidelberg New York.

[Guim1998] A. P. Guimraẽs, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley & Sons Inc 1998, New York.

[Gunt1992] G. Schatz, A. Wiedinger, *Nuclear Condensed Matter Physics*, John Wiley & Sons Inc 1992, New York.

[Krat1978] P. Kratochvíl, R. Kužel, *Úvod do fyziky pevných látek II*, Státní pedagogické nakladatelství, 1978, Praha.

[Krat1982] P. Kratochvíl, V. Valvoda, *Úvod do fyziky pevných látek*, Univerzita Karlova, 1982, Praha.

[Krau2011] I. Kraus, J. Fiala, *Elementární fyzika pevných látek*, Česká technika-nakladatelství ČVUT, 2011, Praha.

[Kunz2001] C. Kunz, *Synchrotron radiation: third generation sources*, Journal of Physics-Condensed Matter, 13:7499–7510, 2001.

[Kuze1974] R. Kužel, *Transportní jevy v pevných látkách–I. Základy pásové teorie*, Státní pedagogické nakladatelství, 1974, Praha.

[Labb2001] C. L'abbé, R. Callens and J. Odeurs, *Time-integrated synchrotron mössbauer spectroscopy*, Hyperfine Interactions, 135:275–294, 2001.

[Lang1996] J. C. Lang, George Srajer, and Roger J. Dejus. *A comparison of an elliptical multipole wiggler and crystal optics for the production of circularly polarized x rays.*, Review of Scientific Instruments, 67:62, 1996.

[Maje1999] E. Majerníková, *Fyzika pevných látek*, Vydavatelství University Palackého v Olomouci, 1999, Olomouc.

[Mulh1999] G. Mulhaupt and R. Rüffer, *Properties of synchrotron radiation*, Hyperfine Interaction, 123/124:13–30, 1999.

[Rott1982] M. Rotter, *Fyzikální základy a technika nízkoteplotního experimentu*. Státní pedagogické nakladatelství, 1982, Praha.

[Safr1998] R. S. Šafrata, J. Englich, Z. Janů, M. Koláč, M. Rotter, B. Sedlák, J. Skrbek, M. Trhlík, *Fyzika nízkých teplot*, MatfyzPress, 1998, Praha.

[Saxl1978] M. Saxlová, *Elektronová struktura kovů – Základy teorie elektronové struktury kovů*, Státní pedagogické nakladatelství, 1978, Praha.

[Sedl1978] B. Sedlák and R. N. Kuz'min, *Jaderné resonanční metody ve fyzice pevných látek*. Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1978.

[Sedl2002] B. Sedlák, I. Štoll, *Elektřina a magnetismus*, Academia, 2002.

[Shvy1999] Y. V. Shvyd'ko, *Nuclear resonance forward scattering of x rays: Time and space picture.*, Physical Review B, 59:9132, 1999.

[Siko2002] M. Sikora, *Magnetyzm związków* $La_{2/3} - yRE_yCa_{1/3}MnO_3$ *badany metodą magnetycznego dichroizmu promieniowania X*, Thesis (2002), Cracow.

[Slic1990] C.P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, Springer Verlag Berlin 1990, Heidelberg, New York.

[Smol1983] B. Smola, *Transmisní elektronová mikroskopie ve fyzice pevných látek*, Státní pedagogické nakladatelství, 1983, Praha.

[Spru1981] B. Sprušil, *Termodynamika pevných látek*, Státní pedagogické nakladatelství, 1981, Praha.

[Ster1979] J. Šternberk, *Úvod do magnetismu pevných látek I.*, Státní pedagogické nakladatelství, 1979, Praha.

[Stur1994] W. Sturhahn and E. Gerdau, *Evaluation of time-differential measurements of nuclear-resonance scatterin of x rays*, Physical Review B, 49:9285, 1994.

[Stur1995] W. Sturhahn, T. S. Toellner, E. E. Alp, X. Zhang, M. Ando, Y.Yoda, S Kikuta, M. Seto, C. W. Kimball, and B. Dabrowski, *Phonon density of states measured by inelastic nuclear resonant scattering*, Physical Review Letters, 74:3832, 1995.

[Stur1998] W. Sturhahn, E.E. Alp, T.S. Toellner, P. Hession, M. Hu, and J. Sutter, *Introduction to nuclear resonant scattering with synchrotron radiation*, Hyperfine Interactions, 113:47–58, 1998.

[Stur2000] W. Sturhahn. *Conuss and phoenix: Evaluation of nuclear resonance scattering data*, Hyperfine Interactions, 125:149–172, 2000.

[Tous1977] J. Toušek, *Fotoelektrické jevy v polovodičích*, Státní pedagogické nakladatelství, 1977, Praha.

[Vace1981] K. Vacek, R. Bakule, S. Vacková, *Úvod do fyziky kondenzovaného stavu II.*, Univerzita Karlova, 1981, Praha.

[Valv1979] V. Valvoda, *Rentgenografické difrakční metody*, Státní pedagogické nakladatelství, 1979, Praha.

[Valv1982] V. Valvoda, *Rentgenová strukturní analýza*, Státní pedagogické nakladatelství, 1982, Praha.

[Valv1992] V. Valvoda, M. Polcarova, P. Lukáč, *Základy strukturní analýzy.* Karolinum 1992, Praha

[Wink1991] G. Winkler, *Magnetic Garnets.* Friedr. Vieweg & Sohn 1991, Branunschweig/Wiesbaden.

[Zaja2007] D. Zając, *NMR and XAS study of magnetic and electronic properties of double perovskites*, Thesis (2007), Cracow.

Rejstřík

absorpce
    bezodrazová, 121
aproximace
    Born-Openheimerova, 60

bod
    mříže, 18
bosony, 97
Bragg, W. H., 106
Bragg, W. L. , 106
buňka
    primitivní, 19
    základní, 19

chyba
    vrstevnatá, 30

deformace
    elastická, 31, 32
    plastická, 31
    smyková, 32
diagram
    fázový, 45
difrakce
    neutronová, 117
dislokace, 30
    šroubová, 29
    hranová, 29

elektrony
    sekundární, 118
    zpětně odražené, 118
emise
    bezodrazová, 121
enantiomorfní objekty, 20
energie
    Gibbsova, 43
    vnitřní, 34
    volná, 43
entalpie, 43
Ewald, P. P., 105

fluorescence
    atomová, 126
    jaderná, 126
fonon, 41, 121, 126
frekvence
    Larmorova, 120
funkce
    vlnová, 123

grupa
    bodová, 21
    Laueho, 21
    prostorová, 21

hranice zrn
    maloúhlové, 30
    vysokoúhlové, 30
hustota stavu
    fononů, 127

index
    Curieho, 88
indexy
    Millerovy, 22
interakce
    fononů, 42

výměnná, 14
intersticiál, 27

jev
Meissnerův, 96

konstanta
Boltzmannova, 35
koule
Ewaldova, 109
krystal
ideální, 18
reálný, 18, 27
krystalografie, 17

mříž, 18
Bravaisova, 22
prostorová, 21
reciproká, 24
materiály
antiferomagnetické, 91
ferimagnetické, 92
feromagnetické, 91
mez
pevnosti, 32
pružnosti, 31
model
Bornův–Karmánův, 39
Einsteinův, 36
modul pružnosti
Youngův, 32
multiplet
Zeemanův, 119

NBS, 125
NFS, 125
NIS, 128
NMR, 119
nukleace
heterogenní, 49
homogenní, 49
nulkeace, 48

objekty
kongruentní, 20
osa
šroubová, 21
osnova mřížových rovin, 22

PHOENIX, 127
plyn
elektronový, 14, 52
podmínky
Laueho, 106
poměr
gyromagnetický, 119
porucha
čárová, 29
bodová, 27
krystalu, 27
rovinná, 30
pravidlo
Gibbsovo rovnováhy, 45
princip
Pauliho vylučovací, 13
problém
fázový, 125

Röntgen, Wilhelm Conrad, 105
ráz
zpětný, 121
rezonance
nukleární magnetická, 119
rovina
skluzová, 21
rovnice
Schrödingerova, 119
vlnová, 37
rovnováha
fázová, 44
rozdělení
Maxwellovo-Boltzmannovo, 37
rozptyl
jaderný bragovský, 125

jaderný dopředný, 125
jaderný neelastický, 126
neelastický, 126
RTG, 125

síla
coulombovská, 14
smyčka
Burgersova, 29
soustava
hexagonální, 21
krystalová, 21
kubická, 21
monoklinická, 21
ortorombická, 21
tetragonální, 21
trigonální, 21
triklinická, 21
spektroskopie
Mössbauerova, 121
spektrum
fononové, 45
SQUID, 97
stěna
Blochova, 30
doménová, 89
struktura
doménová, 89
substituce, 27
subtranslace, 21
supravodivost, 95
systém
dvousložkový, 46

teorie
BCS, 97
Debyeova, 37
teplo, 34
teplota
Debyeova, 39
kritická, 95
transformace
Fourierova, 125

uspořádání
magnetické, 90

vakance, 27
vazba
chemická, 13
iontová, 13, 14
kovalentní, 13, 14
kovová, 13, 14
van der Waalsova, 13, 14
vodíková, 13, 15
vektor
Burgersův, 29
difrakční, 109
veličiny
magnetické, 93
vlna
de Brogliho, 117
vodivost
elektrická, 14
elektronová, 14
iontová, 14

záření
synchrotronové, 121
zákon
Braggův, 106
Curiův, 86
Dulong-Petitův, 35
Hookův, 32
zachování, 121
zóna
Brillouinova, 25
zrna
krystalová, 30

Vít Procházka

Fyzika pevných látek

Výkonný redaktor prof. RNDr. Tomáš Opatrný, Dr.
Odpovědná redaktorka Mgr. Lucie Loutocká
Technická úprava textu Mgr. Vít Procházka, Ph.D.
Návrh obálky Jiří Jurečka

Vydala a vytiskla Univerzita Palackého v Olomouci
Křížkovského 8, 771 47 Olomouc
http://www.upol.cz/vup
e-mail: vup@upol.cz

Olomouc 2012

1. vydání

Publikace neprošla ve vydavatelství redakční ani jazykovou úpravou.

Neprodejné

ISBN 978-80-244-3300-4