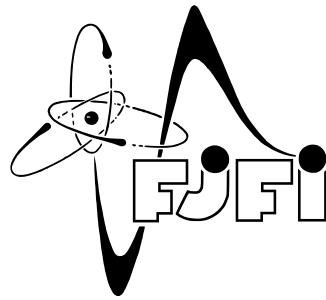
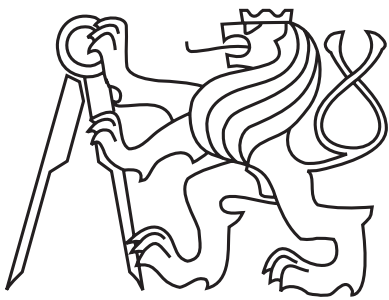


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ



Úvod do fyziky pevných látek

Autor: doc. Ing. Petr Kolenko, PhD.
Rok: 2023

Text a ilustrace ©2023 doc. Ing. Petr Kolenko, Ph.D.
Vydala Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze
ISBN 978-80-01-07139-7
DOI <https://doi.org/10.14311/BK.9788001071397>
Tato publikace podléhá licenci Creative Commons



Předmluva

Fyzika pevných látek popisuje makroskopické vlastnosti pevných objektů na základě vnitřní mikroskopické stavby. Znalost vnitřní stavby je klíčová k pochopení vlastností materiálu a proto jsou jejímu popisu věnovány úvodní dvě kapitoly. Navazují kapitoly makroskopických vlastností fází včetně fázových přechodů a kapitola vlastností mechanických. Následují kapitoly popisující dynamiku krystalové mříže, pásovou strukturu pevných látek, transportní jevy, supravodivost, magnetismus, dielektrika a optické vlastnosti pevných látek. Tento výčet jen podtrhuje, jakou šíří vlastností a metodik se fyzika pevných látek zabývá. Dodatek je především věnován principům experimentálních metodik studia struktury materiálu.

Tato šíře se současně stává problémem, neboť spousta fyzikálních veličin se v rámci svých podoborů značí stejným písmenem. Proto jsem se snažil do maximální možné míry jednoznačně odlišit různé veličiny jinými písmeny a to i na úkor toho, že se v tomto skriptu označují jinak, než je v původních oborech běžné.

Učební text je určen pro studenty prvního ročníku Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské. Vztahuje se k předmětu 11UFPL - „Úvod do fyziky pevných látek“. Předmět i text slouží k prvnímu seznámení se s rozmanitostí tohoto oboru a definici základních pojmů, kterými se budou studenti v navazujících ročnících věnovat. Předpokládá základní středoškolské znalosti fyziky a matematiky včetně úvodního kursu matematické analýzy na FJFI.

Při tvorbě těchto skript jsem se dopustil mnoha chyb. Věřím, že většinu se mi podařilo odstranit díky kontrole textu, se kterou mi pomáhali kolegové prof. Ivo Kraus, prof. Zdeněk Bryknar, doc. Ladislav Kalvoda, Jaroslav Hamrle, Ph.D., Monika Kučeráková, Ph.D. a doc. Štefan Zajac. Všem velice děkuji za množství času, které mi byli ochotni obětovat. Současně se přiznávám k nedostatkům, které se mi odhalit nepodařilo a za které mí kolegové nenesou žádnou odpovědnost.

Obsah

1	Seznam důležitých symbolů a zkratk	7
2	Vazby v pevných látkách	9
2.1	Vazebné síly a energie	9
2.2	Iontová vazba	10
2.3	Kovalentní vazba	11
2.4	Kovová vazba	11
2.5	Slabé vazebné interakce	12
2.5.1	Vazba van der Waalsova	12
2.5.2	Vodíkové můstky	12
2.6	Materiály se smíšenými vazbami	13
3	Struktura krystalů	14
3.1	Krystalické látky	14
3.2	Operace symetrie	14
3.3	Popis krystalové struktury	16
3.3.1	Bravaisova mřížka	16
3.3.2	Báze, asymetrická jednotka	19
3.4	Vazebné charakteristiky	20
3.4.1	Atomové a iontové poloměry	20
3.4.2	Koordináční čísla	20
3.5	Poruchy krystalové struktury	20
3.5.1	Bodové poruchy	20
3.5.2	Čárové poruchy	21
3.5.3	Plošné poruchy	21
3.5.4	Objemové poruchy	22
3.6	Reciproká mřížka	23
3.6.1	Značení rovin atomů v přímém prostoru	23
3.6.2	Konstrukce reciproké mřížky	23
4	Fáze, fázové přechody, slitiny	26
4.1	Fáze, fázové diagramy	26
4.2	Fázové přechody	27
4.3	Slitiny a jejich vlastnosti	29
4.3.1	Binární (dvousložkové) slitiny	29
4.3.2	Tuhé roztoky	30

4.3.3	Uspořádanost	31
4.3.4	Slitiny s vysokou entropií	32
4.3.5	Slitiny s tvarovou pamětí	34
5	Mechanické vlastnosti pevných látek	36
5.1	Tahová zkouška	36
5.2	Vliv deformace na strukturu materiálu	38
5.3	Mechanická pevnost a únava materiálu	39
6	Dynamika krystalové mříže	41
6.1	Kmity krystalové mříže	41
6.2	Molární specifické teplo	42
6.3	Anharmonické kmitání mříže	46
6.3.1	Tepelná roztažnost	46
6.3.2	Tepelná vodivost	48
7	Pásová struktura pevných látek	50
7.1	Vznik pásové struktury	50
7.2	Kovy	51
7.2.1	Drudeho model volných elektronů v kovech	52
7.2.2	Sommerfeldův (kvantový) model volných elektronů	54
7.3	Polovodiče a izolanty	55
7.3.1	Vlastní polovodiče	55
7.3.2	Příměsové polovodiče	57
8	Transportní jevy a nehomogenní systémy	59
8.1	Difuze	59
8.2	P–N přechod	59
8.3	Rozhraní kov–polovodič	62
9	Supravodivost	64
9.1	Supravodiče I. druhu	64
9.2	Meissnerův jev	65
9.3	Vliv krystalové mříže, Cooperovy páry	66
9.4	Landauova–Ginzburgova teorie	67
9.5	Supravodiče II. druhu	67
9.6	Dodatek	68
10	Magnetické vlastnosti	70
10.1	Magnetická susceptibilita	70
10.2	Diamagnetismus	71
10.3	Paramagnetismus	73
10.4	Látky se spontánním magnetickým uspořádáním	73
10.4.1	Feromagnetismus	73
10.4.2	Antiferomagnetismus	76
10.4.3	Ferimagnetismus	77
10.4.4	Jevy provázející uspořádaný magnetický stav látek	78

11 Dielektrika	79
11.1 Dielektrika, polarizace	79
11.2 Polarizovatelnost a mechanismy polarizace	81
11.2.1 Elektronová polarizace	81
11.2.2 Iontová polarizace	82
11.2.3 Orientační polarizace	84
11.3 Průraz dielektrik	85
11.3.1 Tepelný průraz	85
11.3.2 Elektrický průraz	86
11.4 Feroelektrika	86
12 Optické vlastnosti pevných látek	88
12.1 Základní optické jevy	88
12.2 Absorpce a emise fotonu	89
12.3 Elektromagnetická teorie světla	91
12.4 Interference rovinných vln, polarizace	93
12.4.1 Dvě shodně lineárně polarizované monochromatické vlny o stejné frekvenci šířící se ve stejném směru	93
12.4.2 Dvě navzájem kolmo polarizované vlny o stejné frekvenci šířící se ve stejném směru	94
12.5 Elektromagnetická vlna na rozhraní dvou isotropních prostředí	95
12.5.1 Fresnelovy rovnice	95
12.5.2 Brewsterův úhel	97
12.5.3 Totální odraz	97
12.6 Elektromagnetická vlna v anizotropním optickém prostředí	99
12.7 Nelineární optika	101
12.8 Luminiscence	101
12.9 Stimulovaná emise, LASER	102
13 Dodatek	105
13.1 Geometrické principy difrakce	105
13.2 Druhy záření pro strukturní výzkum	106
13.2.1 Rentgenové záření	107
13.2.2 Neutronové záření	109
13.2.3 Transmisní elektronová mikroskopie	111
13.3 Hallův jev	112

Kapitola 1

Seznam důležitých symbolů a zkratek

A	tažnost
\vec{b}	Burgersův vektor
B	magnetická indukce
c	koncentrace
C	Curieova konstanta
d	mezirovinná vzdálenost, tloušťka vzorku
D	difuzní koeficient, elektrická indukce
E	energie
F	síla
f	atomový rozptylový faktor
\mathbf{F}	strukturní faktor
G	Gibbsova volná energie
\hbar	redukovaná Planckova konstanta
(hkl)	Millerovy indexy
$h^*k^*l^*$	bod (vektor) reciproké mřížky
H	intenzita magnetického pole
I	elektrický proud, intenzita elektromagnetické vlny, intenzita reflexe
j	hustota proudu
J	hustota toku (látky)
k_B	Boltzmannova konstanta
M	magnetizace, atomární hmotnost
n	index lomu
p	tlak, dipólový moment
P	polarizace
Q	teplo, tepelné ztráty
r	meziatomární vzdálenost, vzdálenost elektronu od jádra
R	reflektivita
R_p	smluvní mez kluzu
R_H	Hallova konstanta
S	entropie, povrch
T	teplota, koeficient propustnosti
T_N	Néelova teplota

u	výchylka z rovnovážné polohy
U	potenciální energie, napětí
W	přetvárná práce, Weissova konstanta
Y	Youngův model pružnosti v tahu (v literatuře obvykle E)
Z	relativní zmenšení průřezu vzorku
α	absorpční koeficient
ε	relativní prodloužení, permitivita materiálu
\mathcal{E}	intenzita elektrického pole
η	parametr uspořádání
χ	magnetická susceptibilita
\varkappa	elektrická susceptibilita
λ	hustota přetvárné práce, měrná tepelná vodivost, vlnová délka
μ	pohyblivost nositele náboje, magnetický moment, elektrický dipól
μ_0	permeabilita vakua
μ_r	relativní permeabilita
μ_L	přídavný magnetický moment
φ_{Br}	Brewsterův úhel
ρ	hustota, elektrický odpor, hustota volného náboje
σ	parametr uspořádání na krátkou vzdálenost, smluvní napětí, elektrická vodivost
τ	relaxační doba
Θ_D	Debyeova teplota, antiferomagnetická Curieova teplota
ω_D	Debyeova frekvence

Kapitola 2

Vazby v pevných látkách

2.1 Vazebné síly a energie

Základní charakteristikou pevných látek je vnitřní struktura. Struktura látek je odrazem schopností atomů vytvářet mezi sebou vazby. Síla a povaha těchto vazeb společně s jejich prostorovým uspořádáním jsou jedny z nejdůležitějších vlastností materiálu.

Síla vazeb mezi atomy a molekulami je určující pro skupenství, ve kterém se při dané teplotě materiál nachází. Pro látky ve skupenství *plynném* platí, že kinetická energie částic (atomů, iontů, molekul) je větší než energie jejich vzájemného působení. Chování částic je v tomto skupenství popsáno Brownovým pohybem. S klesající teplotou se dostává kinetická energie částic do oblasti rovnováhy s energií vazeb a látka může přejít do skupenství *kapalného*. I v tomto skupenství je pohyb částic chaotický a je popsán Brownovým pohybem, avšak hustota atomů je mnohem větší než u plyných látek. Dalším zchlazováním obvykle vznikají stabilní vazby a materiál přechází do skupenství *pevného*, neboť kinetická energie částic je nižší než energie jejich vzájemných vazeb a částice tak nemají dostatek energie pro nahodilý pohyb.

Kapaliny a pevné látky mají oproti plynům mnohonásobně větší hustotu. Proto je označujeme jako látky *kondenzované*. Nelze však jednoduše říci, že látky pevné mají větší hustotu, než látky kapalné. Například voda (H_2O) se při teplotě 273,15 K (0 °C) a tlaku 100 kPa vyskytuje ve všech třech skupenstvích. Tyto podmínky nazýváme *trojný bod vody*. V tomto bodě má vodní pára hustotu $1,4 \text{ kg m}^{-3}$, destilovaná voda $999,9 \text{ kg m}^{-3}$ a led $916,2 \text{ kg m}^{-3}$. Rozdíl tří řádů v hustotě odpovídá zhruba rozdílu jednoho řádu v délce vazby mezi jednotlivými částicemi. Zatímco u vody v kapalném a pevném skupenství jsou mezimolekulární vzdálenosti v řádu několika desetin nanometrů, u plyné fáze v trojném bodě je meziatomární vzdálenost řádově jednotky nanometrů.

Dominantní vliv na vlastnosti vazeb v pevných látkách má elektrostatická interakce. Magnetické, gravitační i jaderné síly lze při prvním přiblížení zanedbat. Podstatu přitažlivých sil vysvětlíme v následujících kapitolách 2.2 až 2.5. Odpudivé síly jsou převážně vyvolány odpuzováním záporně nabitých elektronových obalů částic.

Zjednodušíme-li mnohočasticový systém jen na dva atomy, lze potenciální energii jejich vzájemného působení E přibližně vyjádřit v závislosti na jejich vzdálenosti r jako

$$E(r) = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n} = E_A + E_R, \quad (2.1)$$

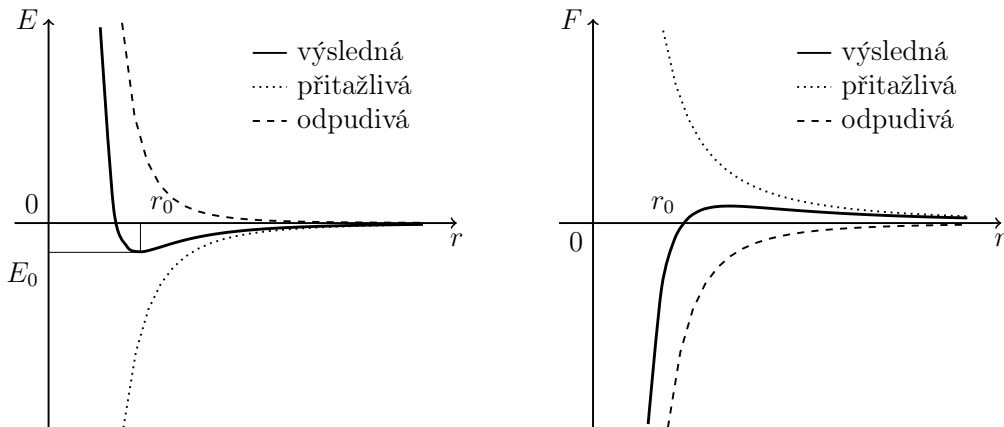
kde α , β , m a n jsou parametry charakterizující vazbu atomů, E_A je energie přitažlivých sil (A - atraktivní) a E_R je energie odpudivých sil (R - repulzivní). Podmínkou rovnovážného stavu s pevně definovanou vzdáleností atomů r_0 je existence minima funkce $E(r)$ v tomto bodě. Výslednice přitažlivé a odpudivé síly v bodě r_0 musí být nulová. Potenciální energii v tomto bodě $E(r_0)$ nazýváme energií vazby. Energií, kterou je třeba atomům dodat k rozštěpení vazby, nazýváme *disociační*.

Má-li funkce $E(r)$ v bodě r_0 minimum, platí

$$\left. \frac{dE}{dr} \right|_{r_0} = 0, \quad \left. \frac{d^2E}{dr^2} \right|_{r_0} > 0. \quad (2.2)$$

Musí nutně platit nerovnost $m > n$, tedy dosah odpudivých sil je kratší, než dosah přitažlivých sil. Přesto, povaha obou sil zajišťuje, že na každý atom působí pouze atomy z jeho nejbližšího okolí, a to i pro látky kondenzované.

Odpudivá síla zajišťuje malou stlačitelnost kondenzovaných látek. S přibližováním atomů pod vzdálenost r_0 převažuje odpudivá síla a výsledná síla mezi atomy monotónně roste. S rostoucí vzdáleností nad r_0 převažuje síla přitažlivá. Výsledná síla nejdříve roste a nabývá svého maxima, které odpovídá síle vazby. Při dalším vzdalování atomů jejich přitažlivá síla klesá k nule. Průběhy přitažlivých a odpudivých sil a energií jsou znázorněny na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Závislosti vazebných energií a sil na vzdálenosti atomů

Vazby mezi atomy lze na základě uspořádání elektronů rozdělit na vazbu iontovou, kovalentní, kovovou a slabé meziatomární interakce.

2.2 Iontová vazba

Iontová vazba se vytváří mezi atomy, které mají velmi rozdílnou *elektronegativitu* (tj. schopnost atomů vázat elektrony). Příkladem sloučeniny s iontovou vazbou je chlorid sodný (NaCl). Atomy s nízkou elektronegativitou ztrácí elektrony z valenční slupky a stávají se kationty s elektronovou konfigurací předcházejícího vzácného plynu. Naopak atomy s vysokou elektronegativitou elektrony přijímají a doplňují tak v podobě aniontů elektronovou

konfiguraci následujícího vzácného plynu. Vazba mezi oběma ionty má čistě elektrostatický charakter a její přitažlivá síla je dána Coulombovým zákonem.

Elektronová hustota iontů má díky zaplněnosti (resp. prázdnoti) valenční slupky zhruba kulovou souměrnost. Proto je iontová vazba nesměrová. Počet iontů, které jsou zapojeny do vazby, je dán pouze jejich vzdáleností a vzdálenost iontů určuje sílu této vazby. Iontová vazba není nasycená a každý iont má tendenci se obklopit maximálním počtem opačně nabitých iontů. Iontové krystaly jsou dobře rozpustné v polárních rozpouštědlech. Atomy jsou vázány velkými vazebnými silami, a proto mají iontové krystaly malou teplotní roztažnost, bývají většinou tvrdé, ale zároveň křehké, dobře štěpné a mají relativně vysoký bod tání.

Iontové krystaly patří mezi izolanty, neboť téměř všechny elektrony jsou pevně vázány k atomům. Elektrická vodivost těchto látek je pevně vázána na pohyb hmoty, resp. celých iontů. Tato skutečnost platí i pro polarizovatelnost materiálů z iontových krystalů. Iontové krystaly bez příměsí obvykle propouští světlo.

2.3 Kovalentní vazba

Kovalentní vazba se vytváří mezi elektricky neutrálními atomy, které mají nízký či nulový rozdíl elektronegativit. Podmínkou pro vznik této vazby mezi dvěma atomy je existence nepárového elektronu na každém atomu, nepárové elektrony však nutně musí mít opačný spin. Kovalentní vazba má svůj původ ve výměnných silách. Při vzniku této vazby dochází k překryvu orbitalů nepárových elektronů z obou atomů, vzniku elektronového páru a jeho sdílení oběma atomy. Tato skutečnost se odráží v tom, že kovalentní vazba je směrová (uskutečňuje se pod určitými úhly) a nasycená (uskutečňuje se mezi dvěma konkrétními atomy).

Zvláštním druhem kovalentní vazby je tzv. *koordinálně kovalentní vazba*. U tohoto typu vazeb dochází k překryvu orbitalů atomů jako u klasické kovalentní vazby, ale jeden z atomů (donor) do této vazby poskytuje plně obsazený orbital a druhý atom (akceptor) orbital neobsazený, který se s obsazeným orbitalem prvního atomu překrývá.

Jsou-li kovalentní vazbou vázány dva stejné atomy, nebo atomy s velmi blízkou elektronegativitou, je vazebný elektronový pár sdílen přibližně rovnoměrně oběma atomy a mluvíme o vazbě *nepolární*. Pokud rozdíl elektronegativit přesáhne určitou mez, sdílení není rovnoměrné a vazbu nazýváme *polární*. Polární vazba se chová jako slabý permanentní dipól.

Kovalentní krystaly se vyznačují velkou tvrdostí (např. diamant), mají vysoký bod tání a v polárních rozpouštědlech se kovalentně vázané sloučeniny nerozpouštějí. Kovalentní krystaly jsou za běžných teplot nevodivé a do polovodičového stavu přichází až při vysokých teplotách. Podobně jako iontové krystaly obvykle bez příměsí propouští světlo.

2.4 Kovová vazba

Atomy kovových prvků snadno uvolňují své elektrony. Jejich ionizační energie je ve srovnání s atomy nekovů nízká. Současně kovové atomy nemají dostatečný počet vhodných elektronů k tomu, aby mohla vzniknout kovalentní vazba se všemi sousedy. Tepelná energie valenčních elektronů převyšuje energii vazby elektronů k jádrům. Elektrony opouští své atomy, které

tak vytváří mříž kationtů, ve které se mohou téměř volně pohybovat a stabilizovat interakci mezi kationty. Takové elektrony nazýváme *elektronovým plynem*.

Elektronový plyn má obvykle koncentraci elektronů řádově 10^{28} m^{-3} . Například měď má koncentraci elektronového plynu $8,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Současně počet atomů ve stejném objemu je rovný $8,3 \cdot 10^{28}$. Znamená to, že na každý atom připadá přibližně jediný elektron, který se podílí na tvorbě elektronového plynu. Elektronový plyn lze rovněž pozorovat u kovalentních vazeb, které jsou schopny se *delokalizovat*. Příkladem látky s delokalizovanou vazbou je grafit.

Kovová vazba je z podstaty izotropní, což umožňuje kovovým materiálům tvorbu slitin. Kovové materiály se mohou vykazovat dobrou kujností a tažností. Díky vysoké koncentraci volných elektronů jsou kovové materiály dobře elektricky i tepelně vodivé. Snadné přechody mezi energetickými hladinami způsobují vysokou absorpci a lesk kovů.

2.5 Slabé vazebné interakce

Slabé vazebné interakce se vyskytují především mezi různými molekulami, případně působí na vzdálenější oblasti molekuly jedné. Mezi nejvýznamnější patří vazba van der Waalsova a vodíkový můstek.

2.5.1 Vazba van der Waalsova

Van der Waalsova vazba je interakcí dipól – dipól, nebo dipól – iont. Jedná se o univerzální vazbu, která může působit mezi libovolnými atomy, ionty a molekulami. Částice, které mají celkový náboj i průměrný dipólový moment nulový, mohou mít časově proměnlivý nebo indukovatelný dipól, který vzniká nerovnoměrným rozložením elektronů. Van der Waalsova vazba pak vede k tomu, že tyto částice mají tendenci k sobě orientovat svůj opačně orientovaný dipól, případně dipólem kompenzovat náboj sousedního iontu. Tento typ vazby se vyskytuje dokonce mezi atomy vzácných plynů, které jinak nevykazují žádné jiné vazebné vlastnosti.

Přitažlivá síla mezi atomy klesá se sedmou mocninou jejich vzdálenosti ($m = 6$ v rovnici 2.1). Jedná se o krátkodosahovou interakci. Ve srovnání s výše uvedenými vazbami je van der Waalsova vazba o tři řády slabší.

2.5.2 Vodíkové můstky

Vodík je atom s nízkou elektronegativitou. Je-li vázan polární kovalentní vazbou k prvku s vysokou elektronegativitou (např. N, O, S, F), dochází k přerozdělení výskytu vazebných elektronů směrem k prvku s vyšší elektronegativitou. Tím vzniká na jádru vodíku parciální kladný náboj, který může elektrostaticky interagovat s plně obsazeným elektronovým párem (parciální záporný náboj) dalších atomů.

Vodíková vazba hraje také důležitou úlohu ve vlastnostech anorganických látek, jako je například teplota varu a tání vody a amoniaku. S určitou mírou nadsázky lze tvrdit, že veškerá biologie se odehrává na úrovni vodíkových vazeb. Vodíkové vazby zprostředkovávají vnitřní stabilitu makromolekul (bílkovin, nukleových kyselin), ale také například interakce makromolekul včetně systémů molekulárního rozpoznávání a buněčné signalizace.

2.6 Materiály se smíšenými vazbami

Výše uvedené vazby představují ideální vazby mezi dvěma atomy. Reálný materiál však obsahuje obvykle více druhů atomů i různé typy vazeb. Tato různorodost i směrová orientace vazeb je v mnoha případech odpovědná za anizotropii materiálu.

Látky, které obsahují pouze jeden typ vazeb, nazýváme látkami *homodesmického typu* (resp. látky s homodesmickou strukturou). Příkladem takové látky je krystal diamantu s kovalentními vazbami mezi atomy uhlíku. Dalším příkladem jsou krystaly inertních plynů, u kterých se vyskytuje pouze vazba van der Waalsova.

Naopak látky, které obsahují dva a více typů vazeb, nazýváme látkami *heterodesmického typu* (resp. látky s heterodesmickou strukturou). Příkladem takové látky je grafit, který je tvořen rovinnými vrstvami atomů vzájemně vázaných kovalentní vazbou (každý atom uhlíku váže tři další atomy uhlíku, vazby svírají úhel 120°), přičemž jednotlivé vrstvy jsou mezi sebou vázány vazbami van der Waalsovými. Toto uspořádání vazeb se projevuje anizotropií magnetických vlastností grafitu. Zkoumáme-li chování látky ve vnějším magnetickém poli orientovaném kolmo k rovinám atomů spojeným kovalentními vazbami, pozorujeme paramagnetické chování látky. Je-li vnější magnetické pole orientováno vektorem ležícím v rovině takto vázaných atomů, grafit vykazuje diamagnetické chování (kapitola 10).

Literatura

- I. Kraus, J. Fiala: *Elementární fyzika pevných látek*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2022.
- I. Kraus, J. Fiala: *Krystalografie*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2021.
- J. Soubusta: *Fyzika pevných látek*. Jan Soubusta, Univerzita Palackého v Olomouci, 2012.

Kapitola 3

Struktura krystalů

3.1 Krystalické látky

Krystalické látky jsou základem mnoha moderních aplikací. Vyznačují se pravidelným vnitřním uspořádáním a mnohdy i pravidelným vnějším tvarem. Tato pravidelnost nám umožňuje popsat krystaly pomocí malého počtu atomů a pomocí operací symetrie. Látky *amorfní* jsou naopak látky, které postrádají tuto pravidelnou strukturu a pro popis poloh jednotlivých atomů by bylo zapotřebí charakterizovat všechny atomy zvlášť.

Krystaly mohou být *přírodní* i *umělé*. Umělé krystaly se v přírodě běžně nevyskytují, avšak i jejich význam může být důležitý. Nalézáme je v širokém oboru průmyslových aplikací, například ve strojírenství, mikroelektronice, optice či v nanotechnologiích. Krystaly nám také umožňují chápat strukturu a funkci široké škály biologických makromolekul, přestože lidské tělo žádné krystaly biologických makromolekul neobsahuje.

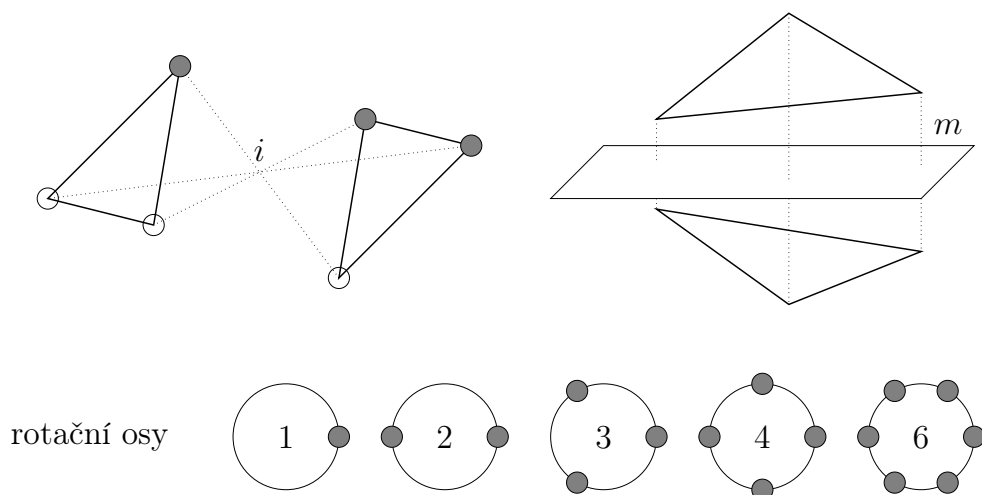
Krystalické látky se od amorfních liší svými fyzikálními vlastnostmi. Krystaly mají obvykle pevně daný bod tání, zatímco látky amorfní tají v určitém rozmezí teplot. Krystaly se vyznačují anizotropií, tj. směrovou závislostí svých fyzikálních charakteristik. Proto se jedná většinou o vektorové či tenzorové veličiny. Fyzikální vlastnosti amorfních látek nejsou směrově závislé, a proto je lze charakterizovat skalární veličinou. Pomineme-li poruchy krystalové struktury, krystalické látky se vyznačují homogenním složením. Látky amorfní mohou vykazovat významné nehomogenity ve svém složení.

Zavádíme pojmy *ideální*, *dokonalý* a *reálný* krystal. Ideální krystal je ve všech směrech nekonečný a jeho vnitřní struktura je zcela pravidelná. Dokonalý krystal splňuje pravidelnost vnitřní struktury, avšak jeho rozměry jsou konečné. Reálný krystal je konečný a obsahuje defekty.

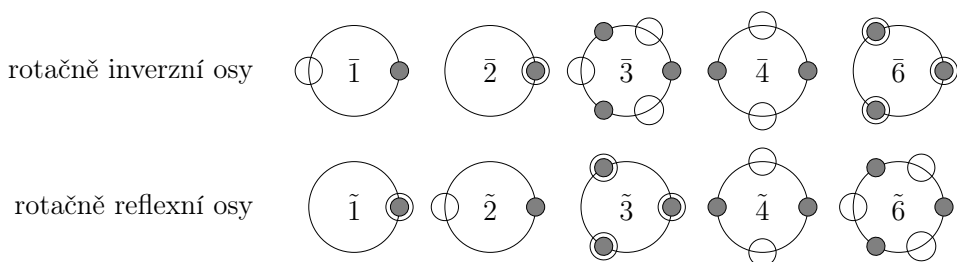
3.2 Operace symetrie

Operace symetrie jsou geometrická zobrazení, která přiřazují výchozímu bodu A (vzor) bod A' (obraz). Opakováním konečného počtu těchto zobrazení uvedeme objekt do původní polohy.

Základní prvky souměrnosti jsou: *inverze v bodě*, *otočení kolem osy* a *odraz v rovině*. Inverze v bodě zobrazuje objekt tak, že poloha inverzního bodu pólí všechny úsečky mezi polohou vzoru a obrazu (obrázek 3.1). Otočení kolem osy je charakterizováno orientací tzv.



Obrázek 3.1: Základní prvky souměrnosti: inverze v bodě (vlevo nahoře), otočení kolem osy (dole) a odraz v rovině (vpravo nahoře). Body nad náčrtnou jsou znázorněny šedým kroužkem, body pod náčrtnou jsou znázorněny prázdným kroužkem.



Obrázek 3.2: Složené prvky souměrnosti. Body pod náčrtnou jsou znázorněny prázdným kroužkem, body nad náčrtnou jsou znázorněny šedým kroužkem.

rotační osy a její četnosti; n -četná osa (osa n -tého řádu) otáčí bodem (tělesem) o úhel $360^\circ/n$. V krystalových strukturách se vyskytují osy prvního, druhého, třetího, čtvrtého a šestého řádu. Odraz v rovině přiřazuje vzoru obraz, jehož úsečka spojující body A a A' je kolmá na rovinu zrcadlení a protíná ji ve svém středu. Základní prvky souměrnosti jsou znázorněny na obrázku 3.1.

Operace symetrie lze vzájemně kombinovat. Kombinací rotační osy s inverzním bodem získáváme *rotačně inverzní osu*, kombinací rotační osy kolmé k rovině zrcadlení *rotačně reflexní osu*. Tyto operace nazýváme složené prvky symetrie (obrázek 3.2).

Výše zmíněné operace symetrie řadíme mezi *uzavřené transformace*. Vícenásobná aplikace tohoto zobrazení generuje pouze omezený počet obrazů. Uvažujeme-li ideální (nekonečný) krystal, můžeme mezi operace symetrie zahrnout také *translace*. Translace generuje nekonečné množství vzorů, proto tuto transformaci považujeme za *otevřenou*.

Pro označení jednotlivých prvků symetrie používáme symboly, které jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Výše zmíněné prvky souměrnosti lze dále kombinovat. Ne všechny kombinace jsou však přípustné. Lze kombinovat například dvojčetnou osu kolmou k rovině zrcadlení ($2/m$). Dále lze kombinovat například dvě dvojčetné osy, které jsou na sebe navzájem kolmé. Tato kombinace automaticky generuje třetí dvojčetnou osu, která je kolmá na obě dvě předchozí

Tabulka 3.1: Symboly prvků souměrnosti kolmých k nákresně

mezinárodní	grafický	mezinárodní	grafický
1	žádný	$\bar{1}$	°
2	⦿	$\bar{2}, m$	—
2/m	⦿	3	▲
$\bar{3}$	▲	4	◆
$\bar{4}$	◆	4/m	◆
6	●	$\bar{6}$	⊙
6/m	⊙		

Tabulka 3.2: Dělení krystalových soustav podle výskytu prvků souměrnosti

Soustava	Minimum prvků souměrnosti
Triklinická (a)	osa jednočetná nebo jednočetná inverzní
Monoklinická (m)	osa dvojitá nebo dvojitá inverzní
Ortorombická (o)	tři osy dvojitá navzájem kolmé nebo dvě osy dvojitá inverzní navzájem kolmé
Trigonální (r)	osa trojitá nebo trojitá inverzní
Tetragonální (t)	osa čtyřčetná nebo čtyřčetná inverzní
Hexagonální (h)	osa šestičetná nebo šestičetná inverzní
Kubická (c)	čtyři osy trojitá ve směru tělesových úhlopříček krychle

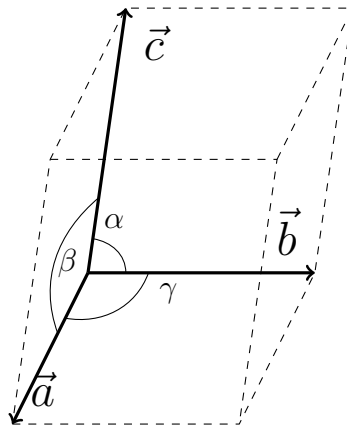
dvojitá osy. Nepřípustnou kombinací je třeba trojitá osy a k ní kolmá šestičetná osy. Kombinace prvků souměrnosti, které charakterizují vnější tvar krystalů, nazýváme *bodové grupy*. Bodových grup, které se vyskytují v krystalech, je 32. Podle společných prvků symetrie můžeme bodové grupy dále dělit do sedmi *krystalových soustav*. Jejich přehled je uveden v tabulce 3.2.

3.3 Popis krystalové struktury

Každou krystalovou strukturu lze popsat pomocí báze a Bravaisovy mřížky. Báze je určující pro složení a typy vazeb molekul obsažených v krystalové struktuře, zatímco Bravaisova mřížka definuje, jak se báze v prostoru opakují (translační periodičita).

3.3.1 Bravaisova mřížka

Bravaisova mřížka je množina bodů (tzv. *uzlové body*), které mají stejné a stejně orientované okolí. Mřížku lze jednoznačně popsat pomocí jejích *základních vektorů*, které definují rovnoběžnostěn – tzv. *základní buňku*. Pokud obsahuje mřížka uzlové body pouze ve vrcholech rovnoběžnostěnu, pak můžeme polohu libovolného uzlového bodu mřížky charakterizovat pomocí základních vektorů \vec{a} , \vec{b} a \vec{c} jako:



Obrázek 3.3: Základní buňka primitivní Bravaisovy mřížky

Tabulka 3.3: Parametry základních buněk Bravaisových mřížek

Soustava	Zkratka	Typ mřížky	Vlastnosti mřížkových parametrů
Triklinická	a	P	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinická	m	P, C	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Ortorombická	o	P, C, I, F	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonální	r	R	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Tetragonální	t	P, I	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonální	h	P	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Kubická	c	P, I, F	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

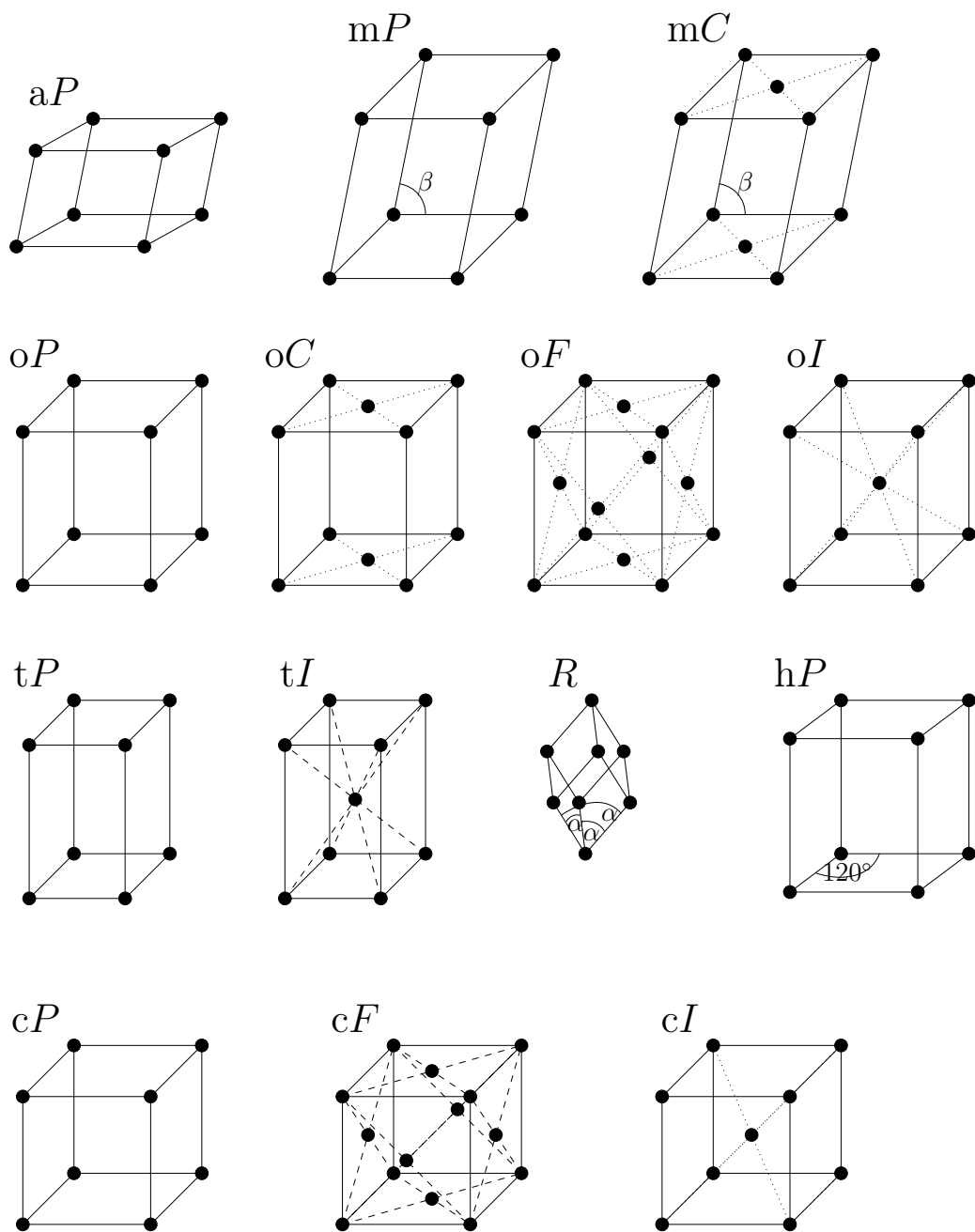
$$\vec{A} = h \cdot \vec{a} + k \cdot \vec{b} + l \cdot \vec{c}, \quad (3.1)$$

kde h, k, l jsou celá čísla. Takovou buňku označujeme za buňku *primitivní*. Standardní značení parametrů základní buňky primitivní Bravaisovy mříže je ukázáno na obrázku 3.3.

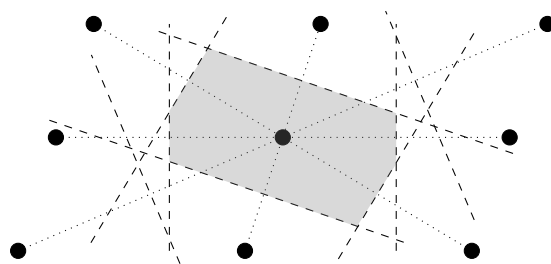
Některé Bravaisovy mřížky obsahují uzlové body, které nejsou vrcholy rovnoběžnostěnu. Ty se mohou vyskytovat jednak ve středech jednotlivých stran nebo ve středu buňky. Takové buňky pak nazýváme *bazálně* (A, B, C), *plošně* (F) nebo *prostorově* (I) *centrované*. V trojrozměrném prostoru existuje celkem 14 Bravaisových mřížek. Jejich základní charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 3.3, schémata jsou uvedena na obrázku 3.4.

Alternativní volbou buňky ke standardním rovnoběžnostěnům je tzv. *Wignerova–Seitzova buňka*. Je tvořena body, které mají k danému uzlovému bodu nejbližší. Sestrojit ji můžeme tak, že od zvoleného uzlového bodu vedeme spojnicí k okolním uzlovým bodům mřížky a ve středech těchto spojníc sestrojíme roviny, které jsou ke spojnícím kolmé. Vnitřní body takového tělesa pak tvoří Wignerovu–Seitzovu buňku. Schéma konstrukce je uvedeno na obrázku 3.5

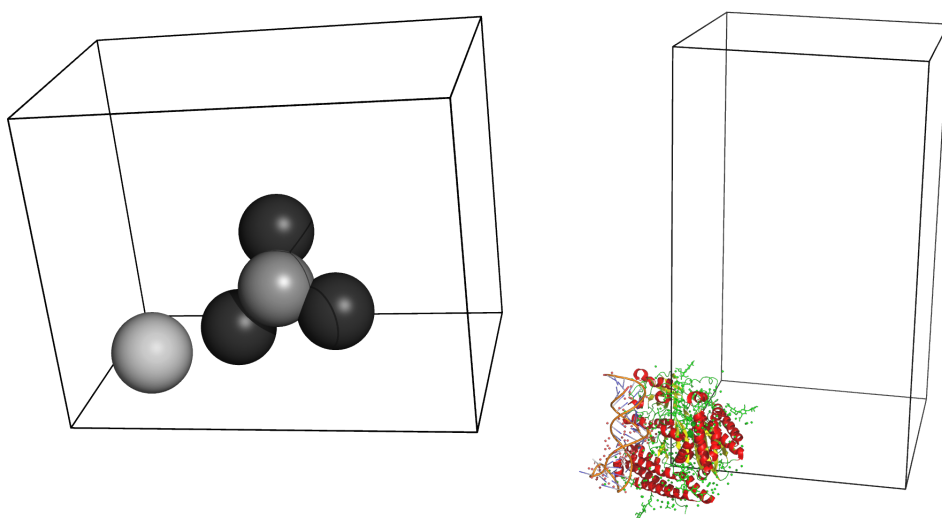
Wignerova–Seitzova buňka má souměrnost stejnou jako odpovídající Bravaisova mřížka.



Obrázek 3.4: Základní buňky 14 Bravaisových prostorových mřížek



Obrázek 3.5: Konstrukce Wignerovy–Seitzovy buňky ve dvojrozměrném prostoru. Uzlové body mříže jsou znázorněny černými tečkami, spojnice počátku s dalšími uzlovými body jsou znázorněny tečkovaně, jejich kolmice ve středu vzdáleností jsou znázorněny čárkovaně, plocha Wignerovy–Seitzovy buňky je šedě zbarvena.



Obrázek 3.6: Základní buňky a asymetrické jednotky vybraných struktur: BaSO_4 v kuličkové reprezentaci (vlevo, 5 atomů) a enzymu v komplexu s krátkým úsekem RNA v reprezentaci sekundární struktury (vpravo, 7273 atomů). Základní buňky jsou znázorněny v rozdílném měřítku.

3.3.2 Báze, asymetrická jednotka

Báze krystalové struktury určuje atomární složení základní buňky. Některé struktury (např. některé kovy) mají bázi tvořenou pouze jedním atomem. Struktury makromolekul obsahují tisíce až statisíce atomů. K úplnému popisu krystalové struktury stačí znát Bravaisovu mřížku a bázi. Všechny zbývající atomy krystalu lze potom popsat pomocí translační symetrie mřížky. K popisu struktur se však běžně používá ještě kompaktnější forma.

Báze samotná může (a nemusí) být symetrická. Mezi prvky vnitřní souměrnosti báze patří translační prvky souměrnosti, šroubové osy a roviny skluzu. Kombinace souměrností bází a čtrnácti Bravaisových mřížek získáváme *prostorové grupy*, kterých je celkem 230. Minimální složení atomů, které postačuje k popisu krystalové struktury s využitím všech operací symetrie obsažených v prostorové grupě, se nazývá *asymetrická jednotka*. Podle výskytu vnitřní symetrie báze může buňka obsahovat jednu i více asymetrických jednotek. Příklady nízkomolekulární a makromolekulární struktury jsou ukázány na obrázku 3.6.

3.4 Vazebné charakteristiky

3.4.1 Atomové a iontové poloměry

Krystalografická měření (kapitola 13.1) nám umožňují stanovit průměrnou polohu atomů (iontů) struktury. Při měřeních do vysokého rozlišení lze velmi přesně studovat vazebné vzdálenosti mezi atomy. Pomocí těchto vzdáleností můžeme definovat tzv. *atomové (iontové) poloměry*. Nejjednodušší případ analýzy atomového poloměru je vazba dvou identických atomů. Atomový poloměr pak definujeme jako polovinu jejich vzdálenosti. U struktur se smíšenými vazbami je nutné stanovit atomový (iontový) poloměr pomocí porovnávání vazebných vzdáleností jednoho atomu s dalšími různými atomy. Takto definovaný atomový (iontový) poloměr je pouze geometrickou konstrukcí, která nevyjadřuje vzdálenost vnější elektronové slupky atomu od jádra.

3.4.2 Koordinační čísla

Koordinační číslo udává počet atomů tvořících nejbližší okolí daného atom (iontu). Je-li báze struktury tvořena pouze jedním atomem (velmi často u kovů), je koordinační číslo pevně spjato s Bravaisovou mřížkou. Kubická primitivní mřížka má koordinační číslo 6, prostorově centrovaná 8 a plošně centrovaná 12. S využitím znalosti atomových poloměrů pak můžeme odvodit tzv. *hustotu uspořádání p* , která udává poměr objemu atomů (definovaného jako objem koule s poloměrem atomu) vůči objemu buňky. Nejtěsnější (nejhustší) uspořádání mají hexagonální a kubická plošně centrovaná mřížka – 74 %.

V případě obsazení báze dvěma a více různými atomy je třeba udávat koordinačních čísel více podle počtu druhů atomů. Mají-li atomy velmi odlišné atomové poloměry, může parametr hustoty uspořádání narůst do hodnot vyšších než 80 %.

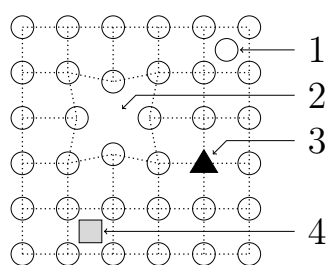
U makromolekulárních struktur je koordinační číslo obvykle dáno vaznostmi atomu uvnitř báze. Volba Bravaisovy mřížky nehraje na jeho velikost vliv.

3.5 Poruchy krystalové struktury

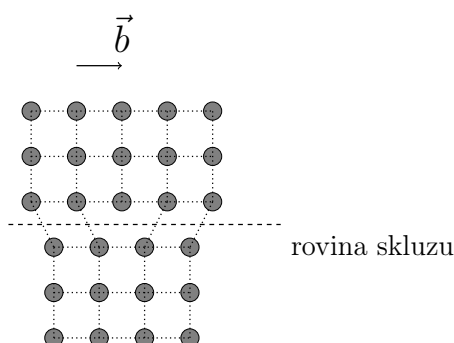
V reálném světě se setkáváme pouze s neideálními krystaly. Základní porušení reálných krystalů od ideálních je jejich konečný objem a povrch. Kromě těchto prostorových omezení se může v krystalu vyskytovat ještě velké množství dalších poruch, které ovlivňují fyzikální vlastnosti materiálu. Tyto poruchy můžeme z geometrického hlediska klasifikovat jako poruchy *bodové, čárové, plošné a objemové*. Při dalších úvahách budeme zanedbávat poruchy, které vznikají tepelným kmitáním atomů okolo rovnovážných poloh.

3.5.1 Bodové poruchy

Bodové poruchy se týkají změn na pozici jediného atomu. Atom je v *intersticiální poloze*, pokud se nachází v poloze mimo uzlové body krystalové mříže. *Vakancí* nazýváme chybějící atom krystalové mříže. Pokud je původní atom nahrazen atomem cizím, hovoříme o *příměsí* (substituci). Bodové poruchy jsou znázorněny na obrázku 3.7.



Obrázek 3.7: Klasifikace bodových poruch: 1 - vlastní intersticiální atom, 2 - vakance, 3 - substituční atom, 4 - cizí intersticiální atom



Obrázek 3.8: Hranová dislokace. \vec{b} značí Burgersův vektor.

3.5.2 Čárové poruchy

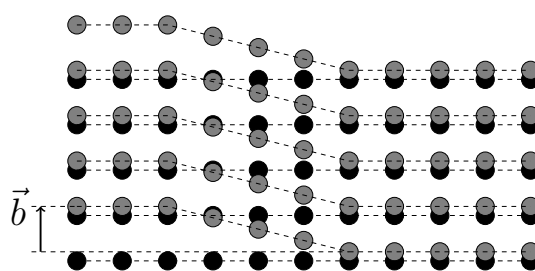
Hranová dislokace vzniká vysunutím linie atomů z krystalové mřížky a adaptací (deformací) okolí. Poruchu můžeme charakterizovat pomocí tzv. *Burgersova vektoru* \vec{b} , který je kolmý na *dislokační čáru*. Dislokační čára je hranice mezi oblastí, v níž se skluz uskutečnil a oblastí, v níž ke skluzu ještě nedošlo. Rovina, která odděluje posunutou a neposunutou oblast krystalu, se nazývá *rovina skluzu*. Okolí roviny skluzu je vystaveno tlakovým a tahovým napětím. Hranová dislokace je znázorněna na obrázku 3.8.

Šroubová dislokace vzniká posunutím celé vrstvy atomů ve směru *Burgersova vektoru*. Burgersův vektor je v tomto případě rovnoběžný s dislokační čarou. Díky tomu, že skluz se může dít téměř v libovolné rovině, je pohyblivost šroubových dislokací vyšší než pohyblivost dislokací hranových. Šroubová dislokace je znázorněna na obrázku 3.9.

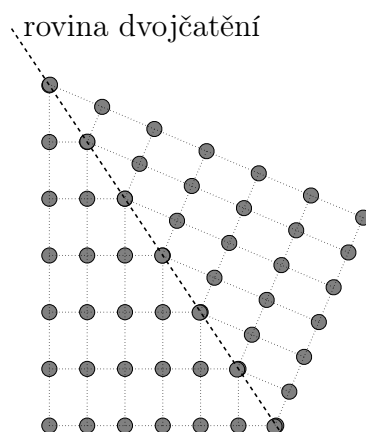
3.5.3 Plošné poruchy

V některých krystalech existuje pravidelné uspořádání vrstev atomů ve schématu ABCABCABC... V případě poruchy tohoto uspořádání (např. ABCBCAABCABB...) mluvíme o plošné poruše.

Mezi plošné poruchy řadíme i dvojčatění krystalů nebo srostlice. Zdvojitelné krystaly vykazují symetrii mezi uspořádáním atomů ve dvou homogenních oblastech, například *rovinu dvojčatění* (obrázek 3.10). Srostlice často vznikají při růstu dvou krystalů, jejichž náhodně orientovaná krystalizační jádra byla na začátku příliš blízko u sebe a během krys-



Obrázek 3.9: Šroubová dislokace. Atomy spodní vrstvy jsou černé, atomy horní vrstvy jsou šedé.



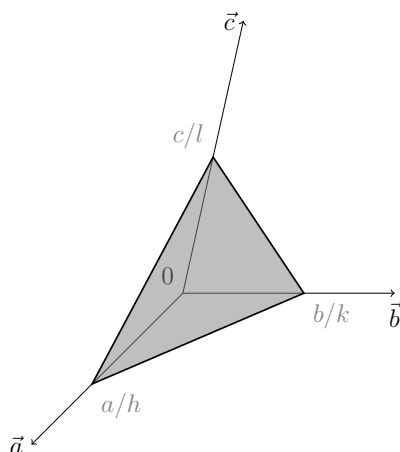
Obrázek 3.10: Dvojčatění krystalů: sdílená rovina dvojčatění představuje plošnou poruchu

talizace došlo ke spojení v jeden objemový celek.

Velká spousta technologických materiálů je tvořena polykrystaly. Jedná se o zrnitý materiál s rozměry zrn v rozmezí $10^{-8} - 10^{-4}$ m. Je-li krystalová struktura uvnitř zrn zachována, pak považujeme plochy styku jednotlivých zrn za plošnou poruchu.

3.5.4 Objemové poruchy

Shlukováním dislokací i jiných poruch krystalové struktury do prostorových objektů vznikají *objemové poruchy*. Může se například jednat o trhliny v materiálu, nebo o slučování substitučních atomů do separovaných vnitřně homogenních zrn (fází). Navazuje-li nová fáze spojitě na mřížkové parametry výchozího materiálu, hovoříme o *koherentní* objemové poruše, při skokové změně mřížkových parametrů nebo přímo změně mřížky hovoříme o *nekoherentní* objemové poruše. Příklady objemových poruch a jejich vzniku jsou uvedeny v kapitole 4.



Obrázek 3.11: Odvození Millerových indexů rovin (hkl)

3.6 Reciproká mřížka

3.6.1 Značení rovin atomů v přímém prostoru

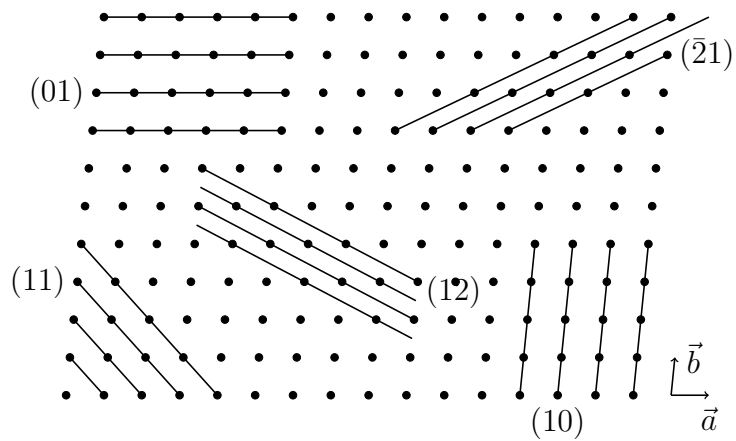
Uzlové body prostorové mřížky se vyskytují na rovinách. Množina vzájemně rovnoběžných rovin se stejnou vzdáleností, které obsahují uzlové body mřížky, se nazývá *osnova*. Každou osnovu lze charakterizovat pomocí normály a mezirovinné vzdálenosti. V praxi se však používají tzv. *Millerovy indexy* (hkl). Millerovy indexy lze odvodit pomocí roviny, která je nejbližší počátku, ale počátkem neprochází. Jestliže nejbližší rovina protíná vektory základní buňky \vec{a} , \vec{b} a \vec{c} ve vzdálenostech a/h , b/k a c/l od zvoleného počátku a h , k , l jsou celá čísla, pak (hkl) značíme Millerovy indexy roviny. Jestliže je jedno nebo více z čísel h , k , l číslo racionální (např. $h = m/n$), pak výsledné Millerovy indexy ($h'k'l'$) dostaneme po převedení na společného jmenovatele jako jednotlivé čitatele (tj. $h' = m$, $k' = n \cdot k$, $l' = n \cdot l$). Geometrická konstrukce odvození Millerových indexů je na obrázku 3.11.

Samotné Millerovy indexy a mezirovinná vzdálenost není dostačující k přesné definici roviny či osnovy rovin. K úplnému popisu je třeba doplnit základní vektory mřížky. Osnov rovin může být nekonečně mnoho a jejich výběr může být libovolný. Výběr několika osnov rovin je znázorněn na obrázku 3.12.

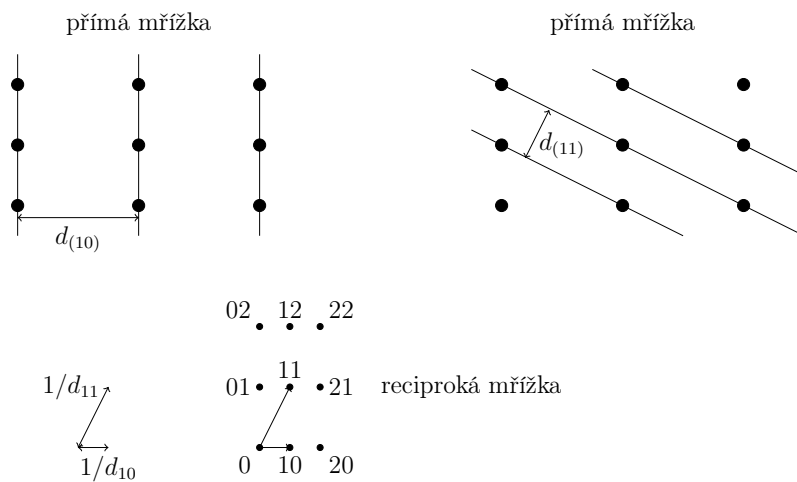
3.6.2 Konstrukce reciproké mřížky

Reciproká mřížka je abstraktní prostorová konstrukce, která je velmi užitečná pro pochopení difrakčních metod (kapitola 13.1). Každý bod reciproké mřížky $h^*k^*l^*$ charakterizuje jednu rovinu (hkl). Body jsou umístěny ve směru normály k rovině (hkl) ve vzdálenosti $1/d_{(hkl)}$. Konstrukce reciproké mřížky je uvedena na obrázku 3.13.

Některé jevy ve fyzice pevných látek se popisují pomocí tzv. *Brillouinovy zóny*. Jedná se o Wignerovu–Seitzovu buňku v recipročném prostoru.



Obrázek 3.12: Příklady výběru osnov rovin ve dvojrozměrném prostoru



Obrázek 3.13: Konstrukce reciproké mřížky na základě znalosti mezirovinných vzdáleností v přímém dvojrozměrném prostoru

Literatura

- I. Kraus, J. Fiala: *Elementární fyzika pevných látek*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2022.
- I. Kraus, J. Fiala: *Krystalografie*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2021.
- V. Valvoda: *Základy strukturní analýzy*. Karolinum, Praha, 1992.
- R.J.D. Tilley: *Crystals and Crystal Structures*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, Anglie, 2006.
- J. Fiala, V. Mentl, P. Šutta: *Struktura a vlastnosti materiálů*. Academia, Praha, 2003.

Kapitola 4

Fáze, fázové přechody, slitiny

4.1 Fáze, fázové diagramy

Fáze je fyzikálně, chemicky i strukturně homogenní část termodynamické soustavy, která je od ostatních částí oddělena ostrým *fázovým rozhraním*, které představuje plocha oddělující dvě různé fáze soustavy. Systém s jednou fází se nazývá *homogenní*, systém s dvěma a více fázemi se nazývá *heterogenní*. Přeměna jedné fáze na fázi druhou se nazývá *fázový přechod*.

Výskyt dvou či více fází, které se nachází ve vzájemné rovnováze, popisuje *Gibbsovo pravidlo fází*, které udává:

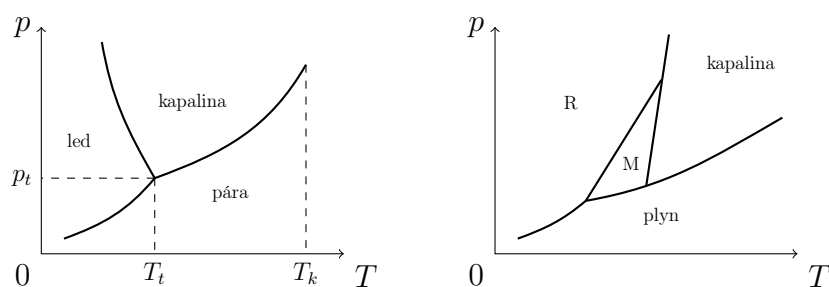
$$v = s - f + 2, \quad (4.1)$$

kde v je počet termodynamických stupňů volnosti, s je počet nezávislých složek systému a f je počet fází.

Platnost tohoto pravidla lze jednoduše ukázat na příkladech různých skupenství vody. Fázový diagram p - T vody obsahuje tři křivky, které vzájemně oddělují fázi pevnou (led), kapalnou a plynnou (vodní páry). Tyto křivky se vzájemně protínají v tzv. *trojném bodě*, ve kterém nastává rovnováha mezi všemi třemi skupenstvími vody. V tomto bodě platí $s = 1$ (jednosložkový systém), $f = 3$, počet stupňů volnosti je nulový, $v = 0$. Neexistuje žádný jiný bod fázového diagramu p - T , který by se vykazoval rovnováhou mezi všemi skupenstvími.

Pokud bychom se z trojného bodu pohybovali ve fázovém diagramu po jedné z křivek určujících rozhraní dvou fází, počet stupňů volnosti v by byl roven jedné. Znamená to, že při libovolném tlaku p existuje pouze jedna teplota T , při které je rovnováha obou fází zachována. Naopak jednofázové oblasti jsou charakterizovány plochami, neboť počet stupňů volnosti při $f = 1$ je roven dvěma. Fázový diagram p - T vody je znázorněn na obrázku 4.1 vlevo.

Fázové rozhraní nemusí nutně znamenat rozhraní mezi dvěma různými skupenstvími látky. Některé materiály se v pevném skupenství vyskytují pouze v jedné fázi, většina se však může vyskytovat v několika různých fázích – krystalových strukturách. Síra se může obecně vyskytovat ve dvou různých krystalových soustavách: jednoklonná (M) a kosočtverečná (R). Fázový diagram síry se skládá ze čtyř oblastí a tří různých trojných bodů. Neexistuje však žádný čtverný bod, ve kterém by se systém mohl nacházet v rovnováze mezi všemi čtyřmi fázemi. Fázový diagram p - T síry je znázorněn na obrázku 4.1 vpravo.



Obrázek 4.1: Fázový diagram p - T vody (vlevo) a síry (vpravo)

4.2 Fázové přechody

Přeměnu jedné fáze v druhou vlivem vnějších sil nazýváme *fázový přechod*. K fázovým přechodům dochází v rámci širokého spektra materiálů a v širokém spektru fyzikálních vlastností. Změny skupenství jsou pozorovány při teplotách od jednotek po tisíce kelvinů. K přechodu mezi paramagnetickou a feromagnetickou fází železa dochází při teplotách okolo 1000 K. Kapalné helium se stává supratekuté při teplotě 2,2 K. Boseův–Einsteinův kondenzát nastává při teplotách okolo 10^{-7} K.

Základně rozlišujeme fázové přechody *prvního* a *druhého druhu*. K jejich popisu je třeba využít základů termodynamiky a statistické fyziky mnohačasticového systému. Vyjdeme ze znalosti Gibbsovy volné energie systému dané vztahem $G = E_0 - TS + pV$ při známé teplotě T a tlaku p . Energie E_0 udává energii systému při teplotě 0 K. Fázové přechody klasifikujeme podle řádu derivace volné energie, při které dochází k její nespojitosti. U fázového přechodu prvního druhu dochází k nespojitosti první derivace volné energie, u fázového přechodu druhého druhu k nespojitosti druhé derivace volné energie.

Příkladem fázového přechodu prvního druhu je změna skupenství při změně teploty. Například voda je za normálního atmosférického tlaku při pokojové teplotě ve stavu kapalném. Pokud vodu zahříváme za konstantního tlaku, její hustota je přibližně 10^3 kg m^{-3} až po dosažení teploty 373 K. Při zahřátí nad tuto teplotu dochází k přechodu z kapalné fáze do fáze plynné, která má výrazně nižší hustotu, zhruba 1 kg m^{-3} . Na přechodové křivce obě fáze mohou koexistovat, ale při tomto fázovém přechodu dochází k nespojitosti hustoty jako funkce teploty. Ta je první derivací termodynamického potenciálu.

Jednou z charakteristických vlastností, pomocí které můžeme odlišit krystalickou látku od amorfni, je existence pevného bodu tání. Amorfní látky mají tento přechod obvykle rozprostřený v určitém intervalu teplot. Tuto skutečnost lze vysvětlit tím, že vazby mezi atomy v krystalické látce jsou směrové a pevně definované, zatímco u amorfni látek se atomy často vyskytují v jiných vzdálenostech a úhlech, než je energetické minimum vazby. Proto mají jinou náchylnost podléhat termálnímu pohybu atomů a amorfni látky nemají pevně definovaný bod tání.

Fázové přechody druhého druhu se nevyznačují přijímáním nebo odevzdáváním tepla, ani se nemění měrný objem látky. Pro jejich popis je vhodné zavádět dodatečný parametr η , takzvaný *parametr pořádku*. Ten musí být podobně jako Gibbsova volná energie funkcí tlaku a teploty, $\eta = \eta(p, T)$. Gibbsovu volnou energii pak můžeme vyjádřit jako funkci tří parametrů pomocí Taylorova rozvoje jako

$$G(p, T, \eta) = G_0(p, T) + \alpha\eta + \beta\eta^2 + \gamma\eta^3 + \delta\eta^4 + \dots, \quad (4.2)$$

kde všechny koeficienty rozvoje jsou rovněž funkcemi tlaku a teploty.

Pro minimum Gibbsovy volné energie je nutno splnit podmínku $\partial G/\partial\eta = 0$, což je splněno pouze za předpokladu, že $\alpha = 0$. Další koeficienty rozvoje jsou závislé na parametru pořádku a odráží charakter fázového přechodu.

Pro následné úvahy se omezíme pouze na izobarické fázové přechody (za konstantního tlaku), u kterých lze Gibbsovu volnou energii zjednodušeně vyjádřit formou

$$G(p, T, \eta) = G_0(p, T) + \beta\eta^2 + \delta\eta^4. \quad (4.3)$$

Požadavek minima volné energie $\partial G/\partial\eta = 0$ a $\partial^2 G/\partial\eta^2 > 0$ vede k rovnici

$$2\beta + 4\delta\eta^2 = 0, \quad (4.4)$$

která má řešení $\eta = 0$ pro teploty $T > T_C$ a $\eta^2 = -\frac{\beta}{2\delta}$ pro teploty $T < T_C$. Z uvedených rovnic dále plyne, že $\beta > 0$ pro $T > T_C$ a $\beta < 0$ pro $T < T_C$, což lze zjednodušeně vyjádřit pomocí lineárního rozvoje jako $\beta(T) = a(T - T_C)$, kde $a > 0$. Koeficient pořádku je závislý na teplotě:

$$\eta \sim \sqrt{T_C - T}, \quad (4.5)$$

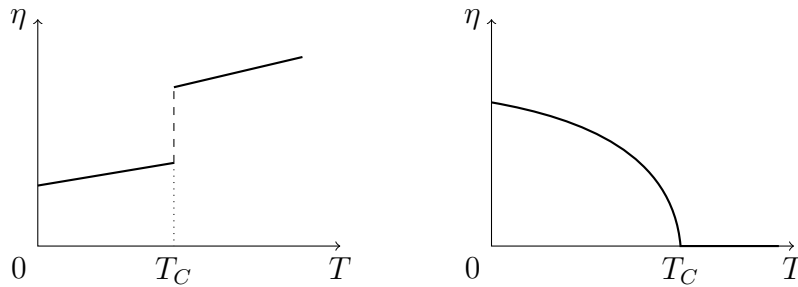
a Gibbsovu volnou energii můžeme vyjádřit:

$$G(T, \eta) = G_0(T) + a(T - T_C)\eta^2 + \delta\eta^4. \quad (4.6)$$

Z uvedených zjednodušení plyne výraz pro entropii celého systému

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} = S_0(T) - a\eta^2. \quad (4.7)$$

Příkladem fázového přechodu druhého druhu je přechod feromagnetické fáze železa na fázi paramagnetickou. Obecný průběh modelového parametru pořádku fázových přechodů prvního a druhého druhu je znázorněn na obrázku 4.2.



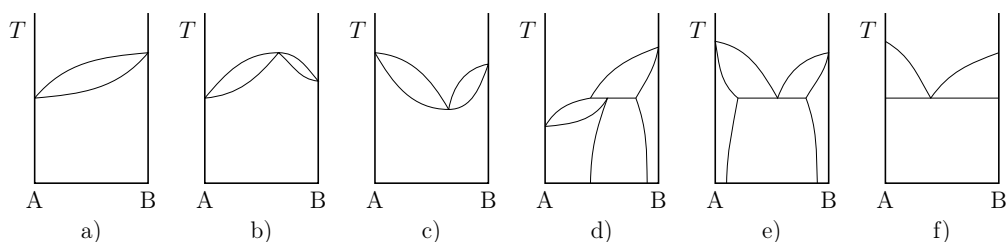
Obrázek 4.2: Závislost parametru pořádku na teplotě fázového přechodu prvního (vlevo) a druhého (vpravo) druhu

4.3 Slitiny a jejich vlastnosti

4.3.1 Binární (dvousložkové) slitiny

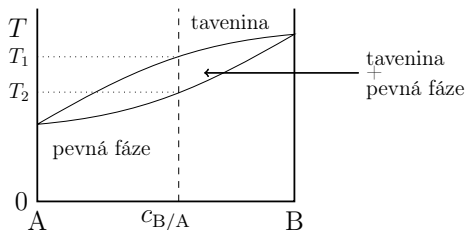
Většina materiálů používaných v technologické praxi jsou slitiny několika různých typů atomů, neboť kombinace dvou a více prvků poskytuje větší pestrost a širší fyzikálních vlastností využitelných v praxi. Z hlediska struktury se může jednat o slitiny *homogenní* nebo *heterogenní*. Homogenní slitiny mohou mít polykrystalický charakter, avšak všechna zrna mají strukturu a vlastnosti jedné fáze. Homogenní slitiny rovněž označujeme jako *tuhé roztoky*. Heterogenní slitina je směsí zrn, která mají strukturu i vlastnosti několika různých fází. Tyto fáze vzájemně odděluje *mezifázové rozhraní*.

Nejjednodušší (binární) slitiny se skládají pouze ze dvou složek, nejčastěji dvou kovů. Výskyt jednotlivých fází při různých teplotách popisuje tzv. *fázový diagram*. Fázové diagramy mohou i pro binární slitiny obsahovat mnoho různých fází. Opakuje se však několik málo topologických vzorů, které se pro různé systémy opakují a mohou se u konkrétní slitiny vyskytovat v různých kombinacích. Tyto vzory se nazývají *Roozeboomovy typy binárních fázových izobarických diagramů* a jsou znázorněny na obrázku 4.3.



Obrázek 4.3: Roozeboomovy binární diagramy složek A a B: a) – c) s úplnou vzájemnou rozpustností, d) – e) s částečnou vzájemnou rozpustností, f) s úplnou vzájemnou nerozpustností složek

Fázové diagramy některých slitin mohou být velmi komplikované a mohou obsahovat několik fází. Způsob jejich interpretace se však příliš neliší. Popíšme jednoduchý případ binární slitiny s úplnou vzájemnou rozpustností složek, jehož fázový diagram je uveden na obrázku 4.4.

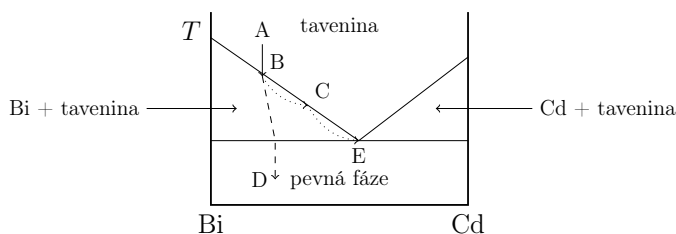


Obrázek 4.4: Fázový diagram binární slitiny složek A a B s úplnou vzájemnou rozpustností v tekutém i tuhém stavu

Při teplotě $T > T_1$ se slitina s určitým poměrem složek A:B nachází v kapalně fázi, tj. ve formě taveniny. Zchlazením na teplotu T_1 se tavenina nachází v bodě fázového přechodu.

Dalším zchlazením dochází uvnitř taveniny k vylučování (krystalizaci) pevné fáze a jejímu postupnému růstu v objemu. Dosažením teploty T_2 a nižší přechází materiál zcela do pevné fáze tuhého roztoku. Tímto fázovým diagramem se řídí například slitiny $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$, jejichž složky jsou vzájemně zcela rozpustné.

Za slitinu s úplnou vzájemnou nerozpustností obou složek můžeme považovat slitiny $\text{Bi}_x\text{Cd}_{1-x}$. Jejich fázový diagram je schématicky uveden na obrázku 4.5. Vyjděme z teploty, ve které jsou obě nemísitelné složky ve formě taveniny a složka Bi převažuje nad Cd - obrázek 4.5, bod A. Zchlazením postupně tavenina přechází do bodu B, který je na rozhraní rovnováhy mezi pevnou fází Bi a taveniny obou směrů. Dalším zchlazením dochází k *precipitaci* (vyloučení) pevné fáze čistého Bi v omezeném objemu, čímž vzrůstá podíl Cd ve zmenšující se tavenině - přechod z bodu B do bodu C. Postupným zchlazováním neustále precipituje čistá fáze Bi, než systém dosáhne *eutektického bodu* - bod E. Dalším zchlazením dochází k přechodu veškeré taveniny do pevné fáze a vzniku zrn dvou rozdílných fází složek Bi a Cd.



Obrázek 4.5: Fázový diagram slitiny $\text{Bi}_x\text{Cd}_{1-x}$, slitiny s úplnou vzájemnou nerozpustností obou složek

Fázové diagramy popisují stav termodynamické rovnováhy, kdy má systém vždy dostatečně dlouhou dobu k ustálení rovnováhy po pomalé změně podmínek. Velmi rychlé zchlazení taveniny nepopisuje na obrázku 4.5 pohyb po křivce A–B–C–E, ale spíše A–B–D.

Při chladnutí vzájemně rozpustných složek obvykle vznikají tuhé roztoky. Nerozpustnost složek vede ke vzniku heterogenního polykrystalického materiálu.

4.3.2 Tuhé roztoky

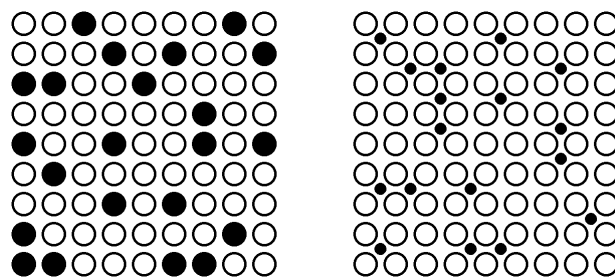
Tuhé roztoky, také označované jako směsné krystaly, vznikají rozpouštěním látky A v látce B takovým způsobem, že atomy látky A nahrazují atomy látky B, případně se mohou umístit v intersticiálních prostorech látky B. Pevné fáze čistých složek musí mít vzájemně velmi blízkou krystalovou mřížku. Mřížkové parametry tuhého roztoku jsou pak spojitou funkcí koncentrace obou složek. *Sloučenina* se od tuhého roztoku liší tím, že její mřížka se liší alespoň od jedné ze složek, resp. parametry mřížky nejsou spojitou funkcí koncentrace obou složek.

Tvorba tuhých roztoků je charakteristická pro kovy, kde je preference ke tvorbě tuhých roztoků z důvodu kovové vazby. K tvorbě tuhých roztoků může docházet jednak zchlazením taveniny, interakcí pevné a kapalné či plynné fáze, nebo přímo v tuhé fázi, kde dominantní úlohu hrají difuzní jevy.

Tuhé roztoky rozdělujeme na *substituční* a *intersticiální*. Jejich příklady jsou ukázány na obrázku 4.6. Substituční tuhé roztoky vznikají nahrazením (substitucí) náhodných poloh

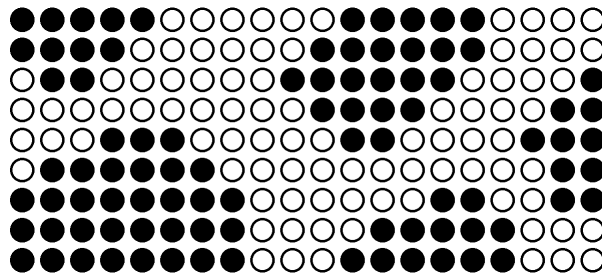
atomů (iontů) A uvnitř krystalické mřížky atomy (ionty) B při přibližném zachování struktury a vazeb. Nutnou podmínkou pro vznik substitučních tuhých roztoků je malý rozdíl mezi atomovými poloměry složek A a B - maximálně 15 %. Avšak malý rozdíl atomových poloměrů nutně neznamena tvorbu tuhého roztoku. Svou roli hrají také vlastnosti atomů, jako je např. elektronegativita a počet valenčních elektronů. Tuhé roztoky se také mohou vyskytovat pouze ve velmi omezeném rozsahu koncentrací obou složek.

Intersticiální tuhé roztoky se vytváří umístěním atomů s výrazně menším atomovým poloměrem do intersticiálních poloh krystalové mříže atomů s výrazně větším atomovým poloměrem. To obvykle vede k nárůstu mřížkových parametrů krystalové mříže. Povaha vzniku intersticiálního tuhého roztoku znamená, že vzájemná rozpustnost jednotlivých složek je při zachování struktury omezená.



Obrázek 4.6: Schéma struktury substitučního (vlevo) a intersticiálního (vpravo) tuhého roztoku

Pokud jsou obě složky vzájemně nerozpustné, vede postupné zchlazování taveniny ke vzniku krystalických zrn separovaných čistých fází. Tyto fáze jsou ohraničeny ostrým rozhraním. Schéma struktury slitiny s úplnou nerozpustností je ukázáno na obrázku 4.7.



Obrázek 4.7: Slitiny s úplnou vzájemnou nerozpustností vytváří heterogenní dvoufázové struktury, které jsou tvořeny zrny obou čistých fází jednotlivých složek

4.3.3 Uspořádanost

Uspořádanost významně ovlivňuje mechanické, tepelné, elektrické i magnetické vlastnosti tuhých roztoků. Rozlišujeme *uspořádání na krátkou a dlouhou vzdálenost*.

Uspořádání na krátkou vzdálenost popisujeme obvykle pomocí dvojic sousedních atomů. Má-li soustava o složení AB strukturu, která je tvořena dvěma prostupujícími mřížkami s definovaným posunutím, pak se v ideálním případě neustále pravidelně střídají atomy A

a B. Uspořádání na krátkou vzdálenost charakterizujeme pomocí parametru σ . Zvolíme-li atom A, pak parametr σ je definován pomocí pravděpodobnosti obsazení nejbližší sousední pozice atomem B jako $(1 + \sigma)/2$, resp. $(1 - \sigma)/2$ atomem A. V případě dokonalého střídání atomů platí:

$$\frac{1 + \sigma}{2} = 1 \Rightarrow \sigma = 1. \quad (4.8)$$

Při náhodném střídání atomů platí:

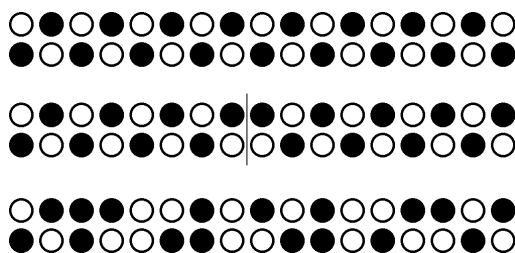
$$\frac{1 + \sigma}{2} = \frac{1 - \sigma}{2} = \frac{1}{2} \Rightarrow \sigma = 0. \quad (4.9)$$

Uspořádání na dlouhou vzdálenost popisujeme pomocí pravděpodobnosti výskytu jednotlivých atomů v mřížce v celém objemu krystalu vzhledem k jedné (dominantní) mřížce. Označíme-li R jako počet správně umístěných atomů a W jako počet nesprávně umístěných atomů z celého počtu N poloh, pak uspořádání na dlouhou vzdálenost můžeme vyjádřit pomocí parametru S jako

$$S = \frac{R - W}{N} = \frac{2R - N}{N}, \quad (4.10)$$

neboť $W = N - R$. Podobně jako parametr uspořádání na krátkou vzdálenost σ , parametr uspořádání na dlouhou vzdálenost $S \in \langle 0, 1 \rangle$.

Schémata různých uspořádání jsou ukázána na obrázku 4.8.

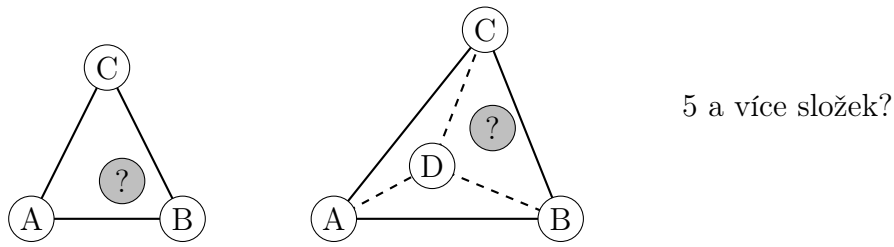


Obrázek 4.8: Schéma různých uspořádání tuhých roztoků: dokonalé uspořádání (nahore), slitina s vysokou mírou uspořádání na krátkou vzdálenost, ale nízkou na dlouhou vzdálenost (uprostřed, hranice mezi dvěma oblastmi s vysokou mírou uspořádání na krátkou vzdálenost je znázorněna čarou), nahodilé uspořádání na dlouhou i krátkou vzdálenost (dole)

4.3.4 Slitiny s vysokou entropií

Fázové diagramy a příslušné fyzikální vlastnosti jednotlivých fází jsou dobře probádány pro mnoho binárních slitin. Metody matematického modelování materiálu jsou rovněž dostatečně zpracované do té podoby, že mnoho fyzikálních vlastností lze dostatečně dobře předpovědět pouze na základě jejich složení. Problémy nastávají, pokud se začneme zabývat víceprvkovými slitinami. Roozenboomovy diagramy přestávají mít lineární charakter a problematika přechází do více dimenzí (obrázek 4.9).

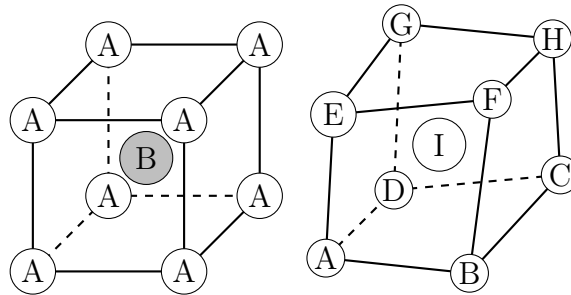
Slitinou s vysokou entropií jsou obvykle označovány takové slitiny, které mají pěti- a vícesprvkové složení, jejich jednotlivé složky mají obvykle 5% – 30% zastoupení. Případně



Obrázek 4.9: Složitost zobrazení fázových diagramů vícesložkových slitin

mohou obsahovat stopová množství dalších modifikujících příměsí. Příkladem je slitina AlCoCrFeNiTi. Název těchto slitin je odvozen od vysoké hodnoty směšovací entropie. Tyto slitiny se mohou vykazovat skvělými mechanickými vlastnostmi, jako je například vysoká pevnost a tvrdost při zachování vysoké plasticity. Své vlastnosti si oproti běžným slitinám udržují i za zvýšených teplot, kdy v kombinaci s odolností vůči oxidaci představují ideální materiál pro vysokoteplotní aplikace.

Slitiny s vysokou entropií charakterizují čtyři základní efekty: vysoká entropie, distorze krystalové mřížky, pomalá difuze a koktejlový efekt. Nejčastější krystalové mřížky slitin s vysokou entropií jsou kubická plošně centrovaná, dále kubická prostorově centrovaná a následně hexagonální. Kubická plošně centrovaná mřížka je obvykle dobře plasticky deformovatelná a málo pevná. Prostorově centrovaná naopak málo plasticky deformovatelná a pevná. Některé slitiny vykazují vysokou mez únavy a dobrou otěruvzdornost. Distorze mřížek se dále projevují nízkou elektrickou a tepelnou vodivostí. Koktejlový efekt znamená, že kombinace různých prvků umožňuje vznik slitiny, jejíž vlastnosti předčí jednotlivé složky. Modelová struktura slitiny s vysokou entropií je ukázána na obrázku 4.10.



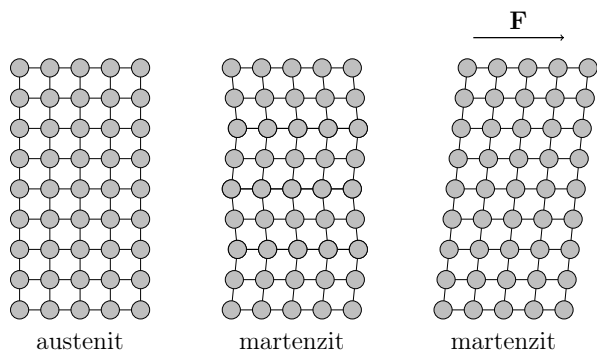
Obrázek 4.10: Ideální struktura standardní slitiny (vlevo) a modelová struktura slitiny s vysokou entropií (vpravo), které vykazují prostorově centrovanou kubickou mřížku

Slitiny s vysokou entropií jsou moderní materiály, které umožňují nové specializované aplikace. Vzhledem k množství neprobádaných oblastí vícerozměrných fázových diagramů lze očekávat objev velkého množství nových fází s nečekanými vlastnostmi. Jejich použití se nemusí nutně omezovat na objemové aplikace, ale zahrnuje rovněž i oblast tenkých vrstev. Vlastnosti slitin s velkou entropií lze do značné míry měnit jejich samotnou přípravou. Bylo například pozorováno, že vyšší rychlost ochlazování vede ke zvýšení pevnosti i plasticity.

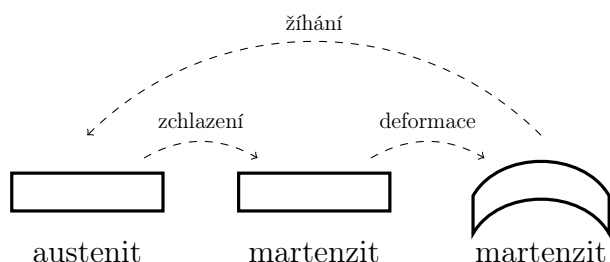
4.3.5 Slitiny s tvarovou pamětí

Slitiny s tvarovou pamětí jsou materiály, které lze za studena plasticky deformovat a následně vnějším působením, například teplotou či magnetickým polem, docílit návratu materiálu do původního stavu. Tento přechod je samozřejmě možný pouze v určitém, avšak velmi širokém rozsahu deformace.

Jedním z prvních materiálů, u kterého byla tvarová paměť pozorována, je slitina Ni – Ti. Podstatou tvarové paměti jsou přechody mezi *martenziticou* (nizkoteplotní) a *austenitickou* (vysokoteplotní) fází. Uvažujme žíhaný materiál ve vysokoteplotní austenitické fázi s určitým tvarem, objemem. Austenitická fáze se vyznačuje kubickou plošně centrovanou mřížkou. Při zchlazení nedochází ke změnám tvaru, ale pouze ke změně vnitřní struktury a přechodu do méně symetrické martenziticé fáze. V této fázi může docházet k vnějším deformacím, které se rovněž projevují deformací krystalové mříže a jednotlivých zrn. Následným vyžháním materiálu dochází k fázovému přechodu do austenitické fáze a návratu materiálu do původního tvaru. Proces tvarové paměti a vnitřní struktura materiálu jsou znázorněny na obrázku 4.11 a 4.12.



Obrázek 4.11: Princip tvarové paměti. Vysokoteplotní austenitická fáze přechází do nedeformované martenziticé fáze snížením teploty. Tu lze vnější silou v omezené míře deformovat tak, aby po zahřátí přešel materiál opět do austenitické fáze a nabyl svůj původní tvar i strukturu.



Obrázek 4.12: Cyklická deformace drátu z materiálu s tvarovou pamětí následovaná uvedením do původního stavu žháním

Literatura

- I. Kraus, J. Fiala: *Elementární fyzika pevných látek*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2022.
- J. Fiala, V. Mentl, P. Šutta: *Struktura a vlastnosti materiálů*. Academia, Praha, 2003.
- M. Gitterman, V. H. Halpern: *PHASE TRANSITION. A Brief Account with Modern Applications*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2004.
- Z. Veselka, F. Průša, A. Šenková, D. Vojtěch: *Slitiny s vysokou entropií - historie, příprava, vlastnosti a výzkum*, Chemické listy, **114**, 26–33, 2020.
- P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, H. Fu: *Strengthening mechanisms in high-entropy alloys: Perspectives for alloy design*, Journal of Materials Research, **33**, 2970–2982, 2018.

Kapitola 5

Mechanické vlastnosti pevných látek

5.1 Tahová zkouška

Mechanická odolnost materiálu vůči vnějším silám se nejčastěji měří pomocí tahového zkušebního stroje, do kterého se vzorek materiálu pevně uchytl a vystaví řízené deformaci. Současně probíhá měření vynaložené síly a tato závislost je zaznamenána do tzv. *pracovního diagramu*. Přestože znalost tlakové zátěže je v mnoha případech taktéž důležitou charakterizací zkoumaného vzorku, omezíme se v dalším popisu pouze na zátěž tahovou, která je v průmyslových aplikacích nejrozšířenější. Typický průběh pracovního diagramu při tahové zátěži je uveden na obrázku 5.1.

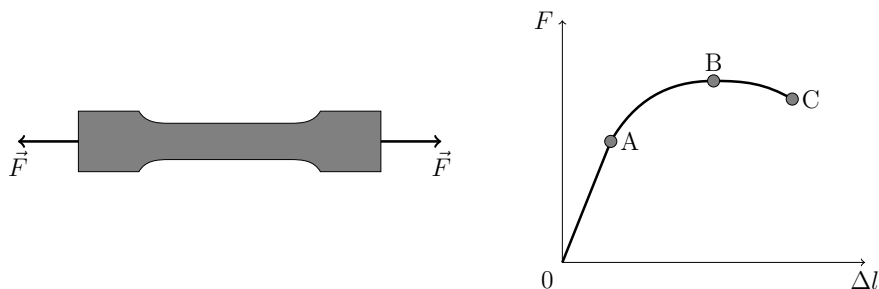
Působení vnější síly F uvnitř zatíženého vzorku vyvolá tzv. *smluvní napětí* σ , které lze vyjádřit:

$$\sigma = \frac{F}{S}, \quad (5.1)$$

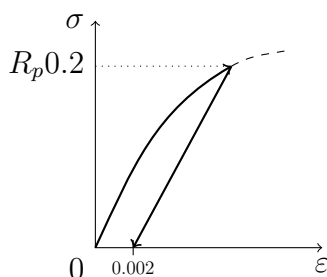
kde S je počáteční plocha průřezu vzorku. Definujme ještě *relativní prodloužení* ε :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (5.2)$$

kde l je délka vzorku vystaveného působení síly F a l_0 jeho původní délka. Plocha, kterou vytíná smluvní křivka pracovního diagramu, určuje *přetvárnou práci* W . *Hustota přetvárné práce* λ udává poměr přetvárné práce k objemu ($\lambda = W/V$).



Obrázek 5.1: Pracovní diagram tahové síly F a prodloužení Δl



Obrázek 5.2: Smluvní mez kluzu $R_p0.2$

Pracovní diagram uvedený na obrázku 5.1 se skládá z několika oblastí: oblast *elastické deformace*, *plastické deformace* a přetržení. Každá z těchto oblastí ukazuje na jednotlivé charakteristiky materiálu.

Počáteční (lineární) oblast pracovního grafu popisuje elastickou deformaci materiálu, tj. oblast vratné deformace. Tato oblast charakterizuje pružnost materiálu. Pokud tažná síla nepřesáhne danou oblast, materiál se po odstranění vlivu vnější síly vrátí do své původní podoby. Napětí uvnitř materiálu se řídí podle *Hookova zákona*:

$$\sigma = Y \cdot \varepsilon, \quad (5.3)$$

kde Y je *Youngův modul pružnosti v tahu* (v literatuře často uváděn jako E).

Pokud zátěžová síla překročí určitou mez, dochází k nevratné deformaci materiálu. Hovoříme o kluzu, jehož počáteční oblast definujeme pomocí *smluvní meze kluzu* $R_p0.2$. Smluvní mez kluzu představuje napětí, které způsobí trvalou deformaci o 0.2 % původní délky vzorku. Znázornění smluvní meze kluzu $R_p0.2$ je uvedeno na obrázku 5.2.

Překročení smluvní meze kluzu vede k velkým deformacím za potřeby velmi nízkého nárůstu vnější síly i malé změny vnitřního napětí materiálu. Materiál je tvárný. Dalším nárůstem lze dosáhnout maximální (mezní) síly, kterou můžeme vzorek zatížit. Maximální hodnota napětí v pracovním diagramu se nazývá *pevnost v tahu*. Za tímto bodem mohou nastat dva případy: nastane zúžení a prodloužení vzorku, které vede ke snížení napětí až do přetržení, nebo nastane přetržení vzorku rovnou (body B a C na obrázku 5.1 splynou). Materiál nazýváme tvárný, pokud je schopný se trvale (plasticky) deformovat. Neschopnost trvalé deformace nazýváme křehkost. Z hlediska plastické deformace definujeme *tažnost A* jako trvalé relativní prodloužení zkušební tyče po přetržení:

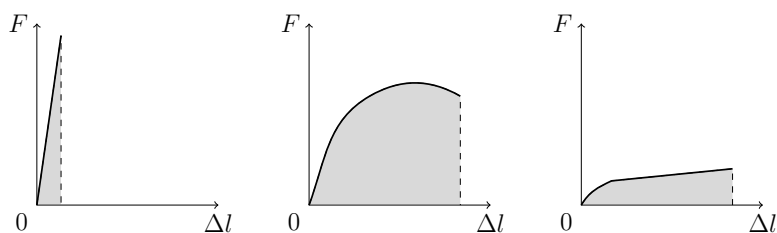
$$A = \frac{l_{max} - l_0}{l_0} = \varepsilon_{max}. \quad (5.4)$$

Zúžení vzorku charakterizujeme pomocí tzv. *kontrakce Z*, která udává relativní zmenšení průřezu (plochy) vzorku při přetržení:

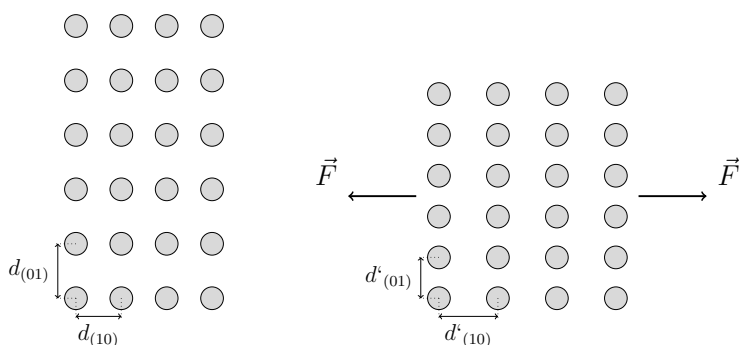
$$Z = \frac{S_0 - S_{min}}{S_0}, \quad (5.5)$$

kde S_0 je počáteční plocha průřezu a S_{min} je plocha průřezu při přetržení.

Energii spotřebovanou na lom jednotkového objemu zkušební tyče lze vyjádřit:



Obrázek 5.3: Pracovní diagramy pro pevný: a současně křehký materiál (vlevo), pevný a současně tvárný materiál (uprostřed) a málo pevný materiál s velkou schopností podléhat plastické deformaci než nastane lom (vpravo).



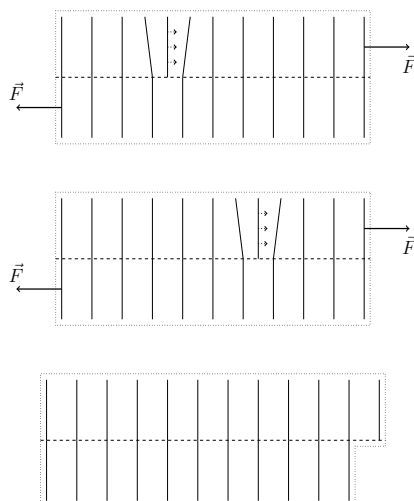
Obrázek 5.4: Deformace krystalové mřížky tahovou zkouškou

$$\frac{W}{V} = \int_0^A \sigma \, d\varepsilon. \quad (5.6)$$

Průmyslové aplikace vytváří rozličné požadavky na kvalitu užitého materiálu. Nejčastější požadavek na výsledný výrobek je vysoká pevnost. Tento požadavek však není vhodný pro některé procesy výroby, kdy je naopak vhodné, aby byl materiál dobře tažný a plasticky tvárný. Velkou výhodou mnoha slitin a kovových materiálů je, že jejich pracovní diagramy mohou být velmi závislé na způsobu zpracování. Prvkové složení není jediná charakteristická vlastnost, která určuje průběh pracovního diagramu. Tepelné zpracování (s výjimkou povrchových úprav) často tvoří poslední technologický krok přípravy výrobku. Rozdílné typy pracovních diagramů jsou uvedeny na obrázku 5.3.

5.2 Vliv deformace na strukturu materiálu

Při deformaci materiálu dochází ke změnám poloh atomů. Představíme-li si vzorek jako monokrystal, pak roviny kolmé ke směru prodloužení budou mít větší mezirovinnou vzdálenost. Naopak ty roviny, které jsou rovnoběžné ke směru prodloužení, budou mít z důvodu zachování celkového objemu materiálu mezirovinné vzdálenosti kratší. Při těchto deformacích vzniká v materiálu jednak napětí tahové, ale rovněž napětí tlakové. Strukturální změny deformovaného monokrystalu jsou uvedeny na obrázku 5.4.



Obrázek 5.5: Šíření dislokace vlivem vnější síly - vznik plastické deformace

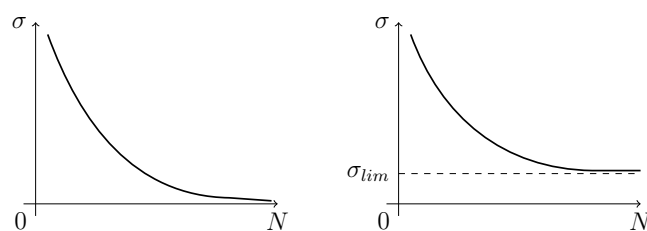
Tento strukturní popis s užitím ideální krystalové mřížky však může charakterizovat pouze oblast elastické deformace. Příčinou plastických deformací jsou naopak poruchy krystalové struktury - především dislokace. Ty se pod vlivem vnější tahové síly pohybují materiálem podobně jako záhyb na koberci při posouvání po podlaze, zatímco většina objemu se při plastické deformaci nepřetváří. Tento mechanismus deformace výrazně snižuje energetickou bariéru, kterou by bylo třeba překonat při přerušení všech vazeb ležících v jedné rovině, posunutí o meziatomovou vzdálenost a vytvoření nových vazeb. Mechanismus plastické deformace realizované postupným pohybem hranové dislokace je uveden na obrázku 5.5.

Při velkém množství poruch krystalové mřížky naopak může docházet ke vzájemnému ovlivňování těchto poruch. Velké množství dislokací si začne vzájemně bránit v pohybu. K takovým jevům dochází především u dislokací s různě orientovanými Burgersovými vektory. Každá dislokace totiž vyvolává ve svém bezprostředním okolí napěťové pole, které jiným dislokacím zabraňuje v pohybu. Dochází k *deformačnímu zpevnění materiálu*.

Substituční atomy, které mají výrazně odlišný poloměr oproti původním atomům také vytváří okolo sebe oblast s lokálním napětím - dochází k *příměsovému zpevnění materiálu*. Je-li rozpustnost příměsového prvku v základním složení materiálu omezená, vznikají precipitáty, které rovněž zabraňují šíření dislokací - dochází k *precipitačnímu zpevnění materiálu*. U polykrystalických materiálů hrají úlohu také hranice zrn - *zpevnění materiálu pomocí hranic zrn*. U polykrystalů s velkým objemem zrn je deformace obvykle dána deformací uvnitř jednotlivých zrn. U polykrystalů s malými zrny dochází ke kluzu po hranicích zrn.

5.3 Mechanická pevnost a únava materiálu

V reálném materiálu jsou vždy přítomné poruchy krystalové struktury. Jedná se často o mikrotrhliny, dutiny, póry a další poruchy, které jsme zmínili v kapitole 3.5. Množství, charakter těchto poruch a jejich šíření je zcela zásadní pro mechanickou pevnost materiálu.



Obrázek 5.6: Wöhlerovy křivky pro materiál s nulovou mezí únavy (vlevo) a nenulovou mezí únavy (vpravo).

Dalším parametrem, který mechanickou pevnost ovlivňuje, je teplota. Mnohé materiály jsou za nízkých teplot křehké, zatímco za vyšších teplot se stávají tvárné. S teplotou rostoucí k bodu tání však roste počet poruch krystalové struktury a materiál dále ztrácí svoji pevnost. Odolnost pevné látky vůči lomu je rovněž větší při pomalejších zatěžování, kdy například šíření dislokací probíhá dostatečně rychle k tomu, aby se mohl materiál vzhledem k vnější působící síle adaptovat.

Cyklické zatěžování průmyslových výrobků způsobuje mnohem více poruch než statické zatěžování. Tento typ zátěže se u strojů vyskytuje často při vibracích způsobených například rotací některých součástí.

K únavovému lomu materiálu dochází po mnoha cyklech zatěžování, přičemž ani v jednom případě nepřesáhla amplituda mezní hodnotu pevnostních charakteristik pro statické zkoušky. S rostoucím zatížením klesá počet cyklů, které jsou k lomu materiálu potřeba. Tuto vlastnost charakterizuje tzv. *Wöhlerova křivka* (obrázek 5.6).

Obecně mohou nastat dva případy průběhu Wöhlerovy křivky v závislosti na zátěži. V prvním případě dochází k porušení celistvosti při libovolné zátěži, pokud je pro zvolenou zátěž překročen limitní počet cyklických zatížení. V druhém případě existuje jisté mezní napětí σ_{lim} , při kterém nedochází k porušení celistvosti materiálu ani při teoreticky nekonečném počtu zatěžovacích cyklů. Toto napětí nazýváme *mez únavy materiálu*. Křivka se s rostoucím počtem zatížení asymptoticky blíží této limitní hodnotě σ_{lim} . K porušení celistvosti materiálu může dojít pouze v případě překročení této hodnoty.

Literatura

- I. Kraus, J. Fiala: *Elementární fyzika pevných látek*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2022.
- J. Fiala, V. Mentl, P. Šutta: *Struktura a vlastnosti materiálů*. Academia, Praha, 2003.

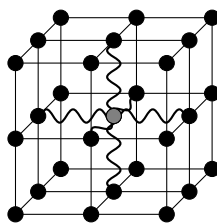
Kapitola 6

Dynamika krystalové mříže a měrné teplo

6.1 Kmity krystalové mříže

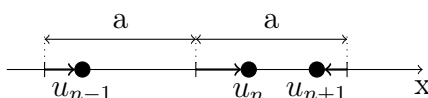
Atomy pevné látky s krystalovou strukturou kmitají kolem své rovnovážné polohy. Toto kmitání se velmi liší od kmitů atomů plynné nebo kapalně látky, neboť v našem přiblížení nebudeme uvažovat difúzi (pohyb) atomů látkou. Tato skutečnost vede k různým omezením kmitů i k jiným fyzikálním přístupům k popisu veličin, jako je například molární specifické teplo (viz kapitola 6.2).

Potenciální energie U krystalu, který je tvořen N elementárními buňkami obsahujícími s atomů je funkcí $3sN$ proměnných. Popis kmitů atomů krystalové mříže jakéhokoliv reálného materiálu vyžaduje komplexní přístup a mnohá zjednodušení. Jedna z možností je uvažovat každý jednotlivý atom jako nezávislý oscilátor, který kmitá ve třech různých směrech (viz obrázek 6.1).



Obrázek 6.1: Schéma jednoho oscilujícího centra uvnitř primitivní kubické mřížky

Nejjednodušší přiblížení však poskytuje přiblížení nekonečně dlouhého lineárního řetězku atomů (viz obrázek 6.2).



Obrázek 6.2: Kmitání atomů okolo rovnovážných poloh

Uvažujme, že na n -tý atom s výchylkou u_n působí pouze síly $(n-1)$ -ho atomu a $(n+1)$ -ho atomu. Tyto síly lze vyjádřit:

$$F_{n,n-1} = -k(u_n - u_{n-1}) \quad (6.1)$$

$$F_{n,n+1} = -k(u_n - u_{n+1}). \quad (6.2)$$

Na n -tý atom tak působí síla $F_n = F_{n,n-1} + F_{n,n+1}$. Obecně je třeba pro každý atom řešit pohybovou rovnici ve tvaru:

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + k(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) = 0. \quad (6.3)$$

Takto obecně a ideálně definovaný systém má řešení pro výchylku u_n ve tvaru:

$$u_n = A e^{i(qdn - \omega t)}, \quad (6.4)$$

kde q je vlnové číslo, d je vzdálenost rovnovážných poloh atomů a n je index uzlu.

Zjednodušíme krystal na jednorozměrný konečný řetízek N atomů o délce l_0 s meziatomovou vzdáleností d , kterým se mohou šířit pouze stojaté vlny. Spektrum frekvencí a vlnových délek vlnění, která se mohou šířit takovým krystalem, je konečné a je dáno vlastnostmi krystalu. Nejdelší možná vlnová délka je rovna $2l_0$. Naopak nejkratší možná vlnová délka je rovna dvojnásobku meziatomové vzdálenosti, resp. $2d$. Rozměry vzorku tímto způsobem určují nejnížší možnou energii kmitů, zatímco nejvyšší energie kolektivních kmitů je limitována charakterem vazby mezi atomy (obrázek 6.3).

Látkou se může současně šířit několik módů vlnění, které nazýváme *fonony*. Fonony mají energii $\hbar\omega$, která není spojitá, ale podobně jako u fotonů je kvantována. Fonony se šíří krystalem rychlostí zvuku v tělese.

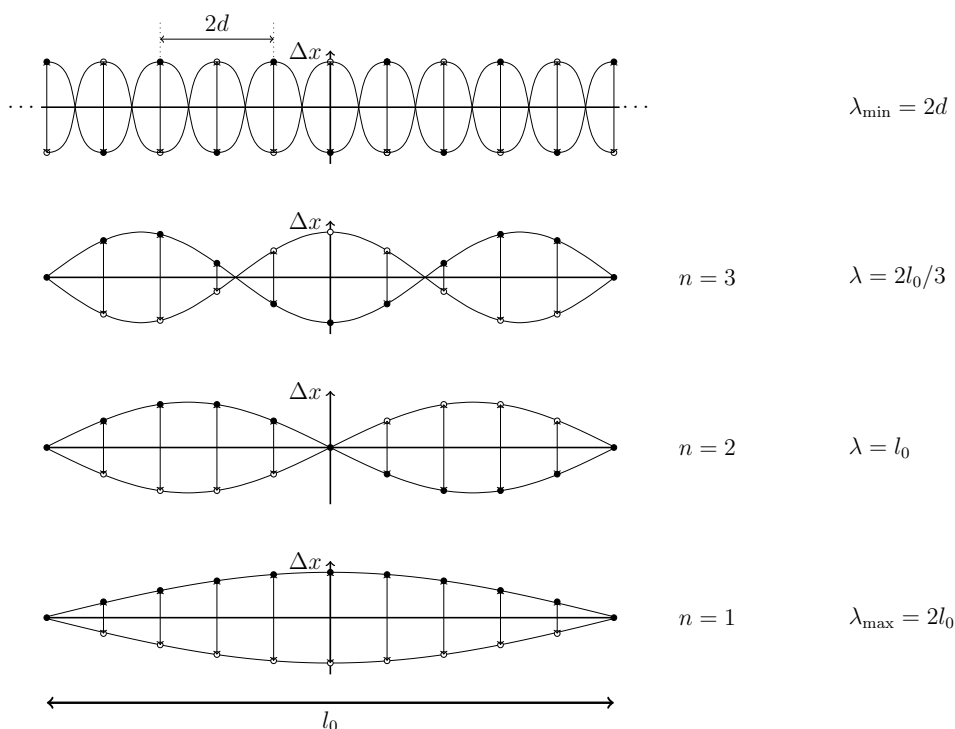
Bylo prokázáno, že vodivostní elektrony mohou s fonony interagovat. Podobně fonony mohou interagovat s poruchami krystalové struktury (vakance, příměsi, apod.). Nejen z tohoto důvodu můžeme fonony považovat za *kvazičástice*. Kvazičástice především kvůli tomu, že fonony jsou pevně spjaty s existencí částic, resp. hmoty jako takové. Fonony nemohou existovat a šířit se ve vakuu. Střední počet fononů závisí na teplotě, a protože fonony nemají spin, řídí se Bose–Einsteinovou statistikou. S rostoucí teplotou roste počet fononů v krystalu. Střední počet fononů ve statistické rovnováze v jednom kvantovém stavu (stav s energií $E = \hbar\omega$) je:

$$n = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (6.5)$$

Obdobný vztah platí také pro fotony záření černého tělesa - *Planckův rozdělovací zákon*.

6.2 Molární specifické teplo

Molární specifické teplo C udává množství tepla, které je potřeba dodat jednomu molu látky k ohřátí o teplotu 1 K. Molární specifické teplo se nejčastěji zkoumá při konstantním tlaku (C_p), nebo při konstantním objemu (C_V). Rozdíl mezi těmito veličinami je za běžných



Obrázek 6.3: Kmitání atomů jednorozměrného řetízku atomů

laboratorních podmínek zanedbatelný (3% až 5%). Molární specifické teplo C_V můžeme vyjádřit jako:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (6.6)$$

Přijímání tepelné energie materiálem probíhá zadržováním energie ve formě vibrací (kmitů) hmotných center. Energie je vázána ve formě potenciální energie elastické pružinky nebo ve formě kinetické energie částice. V jednorozměrném přiblížení můžeme vyjádřit energii kmitů jako:

$$U = U_0 + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 + \frac{1}{2}m \left(\frac{dr}{dt} \right)^2, \quad (6.7)$$

kde k je tuhost pružiny, r_0 je rovnovážná poloha oscilátoru a m jeho hmotnost. Takto definovaný oscilátor má dva stupně volnosti. Pro každý stupeň volnosti platí, že jeho střední energie je rovna $k_B T/2$. V trojrozměrném prostoru a krystalové struktuře má oscilátor šest stupňů volnosti. Střední tepelná energie jednoho molu látky tvořené takovými oscilátory je:

$$U = 3N_A k_B T = 3RT, \quad (6.8)$$

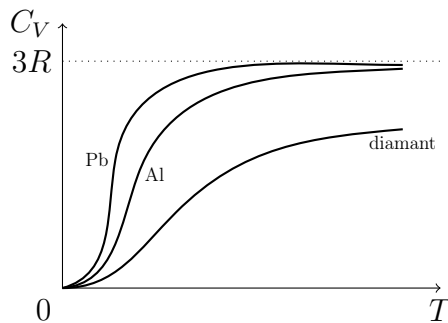
kde N_A je Avogadrovo číslo a R je molární plynová konstanta.

Molární specifické teplo lze vyjádřit jako:

$$C_V = 3R. \quad (6.9)$$

Tato rovnice se nazývá *Dulong–Petitovým zákonem*. Je pozoruhodné, že do tohoto vztahu se nijak nepromítá atomární hmotnost prvků. To má ku příklad za následek to, že k ohřátí 27g hliníku, 56g železa, 65g zinku, či 107g stříbra o 1 K je za běžných podmínek třeba dodání stejného množství energie.

S výjimkou několika málo lehkých prvků (např. bor, berylium, uhlík) bylo zjištěno, že za pokojové teploty pro většinu pevných látek rovnice (6.9) vhodně odpovídá experimentálně změřeným hodnotám. Měření za nízkých teplot však ukázalo, že Dulong–Petitův zákon pozbývá platnosti a že molární specifické teplo s klesající teplotou překvapivě klesá k nule (obrázek 6.4). Existují dva základní teoretické přístupy k popisu kmitů krystalové mřížky v oblasti nízkých teplot: *Einsteinova* a *Debyeova teorie*.



Obrázek 6.4: Průběhy molárního specifického tepla pro různé látky v závislosti na teplotě

Einsteinova teorie předpokládá, že všechny atomy jsou identické nezávislé harmonické oscilátory, které kmitají se stejnou frekvencí. Energie harmonického oscilátoru je kvantována a nabývá hodnot

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, \quad (6.10)$$

kde $n = 0, 1, 2, \dots$. Energie základního stavu každého oscilátoru je sice nenulová, ale je konstantní a nezávislá na teplotě. Střední energie oscilátoru je rovna

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (6.11)$$

Celkovou vnitřní energii $3N_A$ oscilátorů pak můžeme vyjádřit jako:

$$U = 3N_A \bar{E} = \frac{3N_A \hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (6.12)$$

Molární specifické teplo vyjádřeno pomocí Einsteinovy teorie je:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left[e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right]^2}. \quad (6.13)$$

Průběh funkce $C_V = C_V(T)$ musíme vyšetřit pro obor nízkých a vysokých teplot zvlášť. Pro obor vysokých teplot se musíme vrátit k rovnici (6.11). Při vysokých teplotách platí,

že $\hbar\omega < k_B T$. Pomocí Taylorova rozvoje můžeme vyjádřit

$$e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \sim 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}. \quad (6.14)$$

Střední energie \bar{E} oscilátorů je:

$$\bar{E} \sim \frac{\hbar\omega}{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = k_B T. \quad (6.15)$$

Při vysokých teplotách stále platí Dulong-Petitův zákon. Při nízkých teplotách je $\hbar\omega > k_B T$ a vztah (6.11) přechází do formy

$$\bar{E} \sim \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}. \quad (6.16)$$

Tímto zjednodušením získáváme vztah pro střední energii jednotkového množství oscilátorů jako:

$$U = 3N_A \bar{E} \sim 3RT \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}. \quad (6.17)$$

Ze vzorce (6.17) lze jednoduše odvodit

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \sim 3R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}. \quad (6.18)$$

Při nízkých teplotách se podle Einsteinovy teorie molární specifické teplo přibližně exponenciálně blíží nule.

Einsteinova aproximace opět vystačí pouze v omezeném oboru hodnot. Při ještě nižších teplotách bylo experimentálně zjištěno, že $C_V \sim T^3$. Einsteinova teorie selhává v tomto oboru teplot především kvůli přílišnému zjednodušení. Předně, za nízkých teplot nelze považovat oscilátory na nezávislé. Dále, Einsteinova teorie neuvažuje omezení frekvencí kmitů, které jsme zmiňovali v kapitole 6.1.

Debyeův model spočívá v hledání elastických stojatých vln, nikoli nezávislých oscilátorů. Tyto oscilátory kmitají pouze do určité maximální *Debyeovy frekvence* ω_D . Pro snazší zápis zavádíme tzv. *Debyeovu teplotu* Θ_D vztahem

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}. \quad (6.19)$$

Přesné odvození energie přesahuje rámec tohoto skriptu, ale uveďme, že za těchto předpokladů lze celkovou energii systému N kmitajících atomů vyjádřit vztahem

$$U = 9R \frac{T^4}{\Theta_D} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (6.20)$$

Při vysokých teplotách ($T > \Theta_D$) dosahuje proměnná x v integrálu rovnice (6.20) pouze nízkých hodnot. Pomocí Taylorova rozvoje můžeme zjednodušit výraz

$$\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \sim \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{1 + x - 1} = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3. \quad (6.21)$$

Kombinací rovnic (6.20) a (6.21) získáváme celkovou energii ve tvaru $U = 3RT$ a měrné molární teplo $C_V = 3R$, resp. souhlas s Dulong–Petitovým zákonem. V oboru nízkých teplot naopak můžeme uvažovat, že horní mez integrálu v rovnici (6.20) můžeme nahradit nekonečnem:

$$\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \sim \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = konst. \quad (6.22)$$

Tím se stává integrál konstantou nezávislou na teplotě. Celková energie systému přejde do zjednodušeného tvaru

$$U = k_1 \cdot \frac{T^4}{\Theta_D^3}, \quad (6.23)$$

kde k_1 je konstanta. Molární specifické teplo lze vyjádřit pomocí jiné konstanty jako $C_V = k_2 T^3$, čímž nastává kvalitativní shoda teorie s experimentem.

Oba teoretické přístupy zanedbávají příspěvky tepelných pohybů volných elektronů. Za běžných teplot se tepelná kapacita elektronového plynu téměř neprojevuje. Za velmi vysokých teplot však roste počet volných elektronů tepelnou excitací. Naopak při nízkých teplotách, kdy klesá specifické teplo kmitů krystalové mřížky, začíná pozvolna převládat elektronová tepelná kapacita, což platí především u kovů. Dále je v obou modelech zcela zanedbán vliv krystalové struktury, obsazením různých atomů, příměsemi, krystalovými poruchami atd. Přesto alespoň kvalitativně dobře popisují různé chování v odlišných teplotních oborech.

6.3 Anharmonické kmitání mříže

Doposud jsme uvažovali pouze harmonické kmity mříže. Potenciální energie E harmonických kmitů může být vyjádřena jako funkce výchylky od rovnovážné polohy x_0 ve tvaru $E = U_0 + a(x - x_0)^2$. Harmonické kmitání však neumožňuje vysvětlit jevy, jako je například tepelná roztažnost a tepelná vodivost.

6.3.1 Tepelná roztažnost

Tepelnou roztažnost materiálu mezi teplotami T_0 a T_1 lze charakterizovat rovnicí

$$l_1 = l_0 (1 + \alpha(T_1 - T_0)), \quad (6.24)$$

kde l_i jsou délky vzorku při teplotách T_i . Součinitel tepelné roztažnosti α můžeme vyjádřit:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT}. \quad (6.25)$$

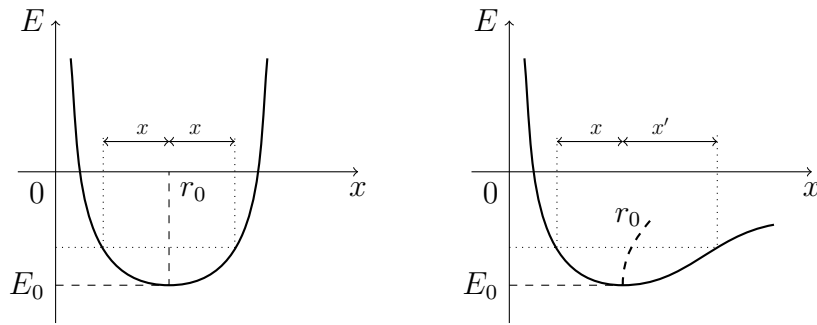
Takto vyjádřený koeficient je závislý na rozměrech vzorku. Abychom vyjádřili *lineární koeficient tepelné roztažnosti*, který je na rozměrech vzorku nezávislý, musíme provést úpravu potenciální energie U jednoho oscilátoru, resp. Taylorův rozvoj do vyššího (třetího) řádu a zavedeme proměnnou x jako výchylku z rovnovážné polohy $x = r - r_0$:

$$U = U_0 + \frac{a}{2}x^2 - \frac{b}{3}x^3. \quad (6.26)$$

Síla působící na atom je:

$$F = -\frac{\partial U}{\partial x} = -a \cdot x + b \cdot x^2. \quad (6.27)$$

Při tomto přiblížení předpokládáme, že oscilující atom se pohybuje v okolí jednoho dalšího pevného atomu. Průběhy potenciálních energií jsou uvedeny na obrázku 6.5.



Obrázek 6.5: Harmonické kmity v symetrickém potenciálu (vlevo) a roztažnost materiálu způsobená asymetrií potenciální energie (vpravo)

Díky asymetrickému rozložení potenciální energie jsou výchylky směrem k sousednímu atomu ($x < 0$) a směrem od sousedního atomu ($x > 0$) rozdílné a s vzrůstající teplotou (energií oscilátoru) vzrůstají výchylky směrem od sousedního atomu. Nezachovává se střední vzdálenost r_0 . Toto chování vysvětluje podstatu teplotní roztažnosti.

Lineární koeficient teplotní roztažnosti lze odvodit z předpokladu, že střední síla působící na atom je nulová:

$$\overline{F} = -a \cdot \overline{x} + b \cdot \overline{x^2} = 0, \quad (6.28)$$

$$\overline{x} = \frac{b}{a} \cdot \overline{x^2}. \quad (6.29)$$

Proveďme následující zjednodušení rovnice (6.26) a uvažujme střední hodnotu potenciální energie jako:

$$\overline{U} = U_0 + a \frac{\overline{x^2}}{2}. \quad (6.30)$$

Střední kvadratická hodnota výchylek $\overline{x^2}$ je rovna $2\overline{U}/a$. Dosazením do rovnice (6.29) získáváme:

$$\overline{x} = \frac{2bU}{a^2}. \quad (6.31)$$

Kmitající oscilátor má kromě potenciální energie U také energii kinetickou E_k , která má střední hodnotu rovnou střední hodnotě energie potenciální. Celková střední energie

oscilátoru \bar{E} je potom rovna $\bar{E} = \bar{E}_k + \bar{U} = 2\bar{U}$. Dosazením do rovnice (6.31) získáváme vztah:

$$\bar{x} = \frac{b}{a^2} \bar{E}. \quad (6.32)$$

Relativní roztažnost systému je:

$$\frac{\bar{x}}{r_0} = \frac{b}{a^2 r_0} \bar{E} \quad (6.33)$$

a lineární koeficient teplotní roztažnosti:

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{b}{a^2 r_0} \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{b}{a^2 r_0} C_V. \quad (6.34)$$

Lineární koeficient teplotní roztažnosti závisí na povaze vazeb uvnitř krystalové mříže. Měření ukazují, že jeho hodnoty kopírují teplotní průběh molárního specifického tepla. V oblasti nízkých teplot nabývá velmi nízkých hodnot a při vysokých teplotách se dále s rostoucí teplotou nemění.

6.3.2 Tepelná vodivost

Schopnost pevných látek vést teplo je charakterizována *měrnou tepelnou vodivostí* materiálu λ . Tepelný tok q plochou S můžeme vyjádřit:

$$q = \lambda S \frac{dT}{dx}. \quad (6.35)$$

Měrný tepelný odpor je převrácenou hodnotou měrné tepelné vodivosti. Pro částice ideálního plynu můžeme měrnou tepelnou vodivost vyjádřit ve tvaru:

$$\lambda = \frac{n \bar{v} l_0 C_V}{3N_A}, \quad (6.36)$$

kde n je koncentrace částic, \bar{v} průměrná rychlost, l_0 střední volná dráha, C_V molární specifické teplo a N_A Avogadrova konstanta. Tepelná vodivost pevných látek je realizována kmity atomů mříže a kmity volných (vodivostních) elektronů ($\lambda = \lambda_f + \lambda_e$). Koncentrace volných elektronů v polovodičích a izolantech je velmi nízká, proto je přenos tepla v těchto materiálech realizován téměř výlučně kmity mříže (fonony). Naopak, v kovech s vysokou koncentrací volných elektronů je tepelná vodivost zprostředkována především elektronovým plynem. Proto je obecně tepelná vodivost kovů vyšší ve srovnání s nekovovými materiály.

Kovy jsou nejen dobrými vodiči tepla, ale i dobrými vodiči elektrického proudu. Volné elektrony hrají dominantní úlohu v obou jevech. Poměr tepelné vodivosti a elektrické vodivosti formuluje Wiedmann–Franzův zákon:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = LT, \quad (6.37)$$

kde σ je elektrická vodivost a L je Lorentzovo číslo. S rostoucí teplotou roste střední rychlost částic a tím pádem i tepelná vodivost. Elektrická vodivost však klesá, neboť více elektronů je rozptylováno při transportu kolizemi s kmitajícími atomy mřížky.

Tepelná vodivost a tepelný odpor jsou rovněž výsledkem anharmonických kmitů. Striktně harmonické vibrace by znamenaly šíření neinteragujících a nerozptylujících vln materiálem, jehož chování by bylo podobné vakuu. Tepelná vodivost krystalu by byla nekonečně veliká. Vyjdeme ze základních vlastností vazeb uvnitř materiálu (rovnice 2.1). Slabší vazby způsobují větší amplitudy vibrací a tím i větší anharmonicitu. Materiály se slabšími meziatomárními vazbami mají obvykle nižší měrnou tepelnou vodivost. Naopak s rostoucí silou vazeb měrná tepelná vodivost roste. Překvapivě, jeden z nejlepších vodičů tepla je diamant, který vede teplo mnohem lépe než kov s nejvyšší tepelnou vodivostí - stříbro.

Literatura

- I. Kraus, J. Fiala: *Elementární fyzika pevných látek*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2022.
- Ch. Kittel: *Introduction to Solid State Physics, eight edition*. John Wiley & Sons, 2004
- J. Soubusta: *Fyzika pevných látek*. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 2012.
- B. Hlaváček, J. J. Mareš: *Fyzika struktur amorfních a krystalických materiálů*. Tiskové středisko Univerzity Pardubice, Pardubice, 2007.
- K. K. Sharma, B. S. Satyal: *Solid State Physics*. Kalyani Publishers, New Delhi, 2017.
- T. M. Tritt: *Thermal Conductivity: Theory, Properties and Application*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2004.
- G. I. Epifanov: *Solid State Physics*, Mir Publisher, Moskva, 1979.

Kapitola 7

Pásová struktura pevných látek

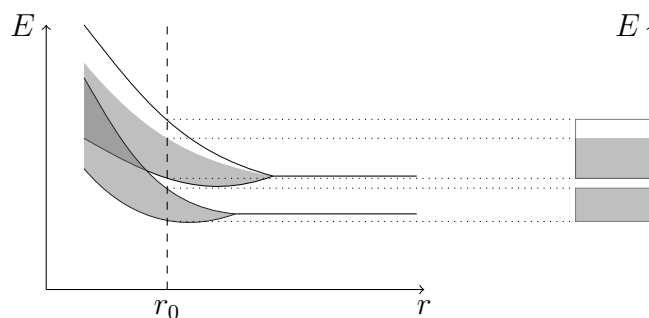
Centrální částicí fyziky pevných látek je elektron. *Volný elektron* je takový elektron, který se nenachází ve svém základním kvantovém stavu, ale ve stavu s vyšší energií a je schopný se přemísťovat vlivem vnějšího pole. Neobsazený kvantový stav, který vzniká přechodem vázaného elektronu do stavu volného, nazýváme *díra*. Jelikož na místo díry mohou z důvodu nerozlišitelnosti přeskakovat další vázané elektrony z jiných vazeb, původní díry zanikají a vznikají díry na nových (původně obsazených) místech. Přestože se ve skutečnosti jedná o přesun elektronů, hovoříme o pohybu děr. Efektivně mají tyto díry kladný náboj, tj. opačný na rozdíl od elektronu.

Chování elektronů je rozhodující pro mnohé vlastnosti, jako je například elektrická vodivost. Elektrony se také velkou měrou podílí na tepelných vlastnostech materiálu. Ale jak jsme již ukázali v kapitole 6.1, tepelné vlastnosti jsou rovněž dány kmity krystalové mřížky - fonony.

7.1 Vznik pásové struktury

Pásová struktura pevných látek představuje základní model chování elektronů v libovolném materiálu. Vyjděme z představy pouhých dvou atomů, které jsou si nekonečně vzdáleny. Vzhledem k nekonečné vzdálenosti těchto atomů, které na sebe nepůsobí, je energetické spektrum tvořeno diskrétními hladinami energií, na kterých se elektrony atomů mohou vyskytovat. Začneme-li atomy postupně přibližovat a uspořádáme ekvidistančně větší množství atomů, začnou se v určité vzdálenosti atomy navzájem ovlivňovat a dochází nejdříve k rozštěpení hladin vnějších elektronových slupek, posléze vnitřních elektronových slupek atomů. Rozštěpením rozumíme vznik dvou a více hladin energií z jedné původní energie pro elektron v závislosti na počtu a vzdálenosti okolních atomů. Se vzrůstajícím počtem atomů (1 m^3 obsahuje zhruba 10^{28} atomů) se stává energetické spektrum kvazispojité, rozdíl dvou sousedních energií je tak malý, že spektrum můžeme považovat za spojitě - *pás*. Schéma vzniku pásového spektra energií pevných látek je ukázáno na obrázku 7.1.

Šíře pásu je v rovnovážném stavu dána vzdáleností atomů a teplota určuje obsazení elektronů na jednotlivých hladinách. Podle Pauliho principu může každý dovolený pás o N hladinách energií obsahovat nanejvýše $2N$ elektronů. Nejprve jsou obsazeny hladiny i pásy s nejnižší energií. Za teoretické teploty 0 K tyto předpoklady platí absolutně. Tepelná energie a různá vnější pole však mohou způsobovat přechody elektronů na vyšší hladiny -



Obrázek 7.1: Schéma rozštěpení hladin elektronů a vzniku pásové struktury pevných látek. r_0 značí ideální vazebnou vzdálenost atomů. Šedá barva označuje obsazení energetických stavů elektronu.

excitaci. Excitované elektrony se stávají volnými elektrony a mohou pak přispívat k vodivosti materiálu.

Obsazení hladin v pásové struktuře materiálu nám umožňuje rozlišit látky na *kovy*, *polovodiče* a *izolanty*. Při rozlišení materiálů vycházíme z jejich teoretického rozložení elektronů při hodnotě 0 K.

Kovové materiály mají při teplotě 0 K nejvyšší energetický pás pouze částečně obsazený. Takový pás nazýváme *vodivostní*. Elektrony jsou v tomto pásu pohyblivé a reagují na vliv vnějšího (např. elektrického) pole.

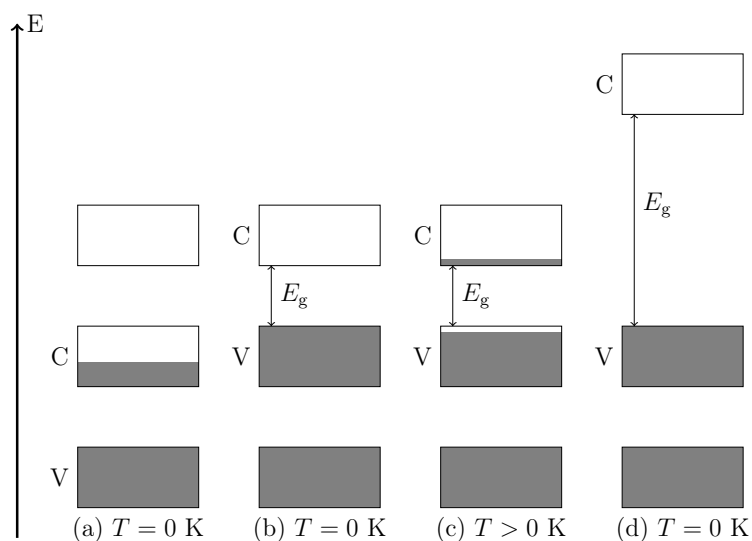
Polovodiče a izolanty mají při teplotě 0 K zcela zaplněný poslední obsazený pás a zcela prázdný pás následující s vyšší energií. Poslední obsazený pás nazýváme pásem *valenčním*. Elektrony jsou v něm pevně vázány a slabá vnější pole nejsou dostatečná k jejich transportu. Následující první neobsazený pás opět nazýváme pásem vodivostním. Energetický rozdíl mezi nejnižší hladinou pásu vodivostního a nejvyšší hladinou pásu valenčního nazýváme *zakázaným pásem* a značíme E_g .

Rozdíl mezi polovodičem a izolantem je v šíři zakázaného pásu. Typickým příkladem polovodiče je křemík (Si), který má šířku zakázaného pásu 1,1 eV. Při pokojové teplotě je termální energie dostatečná k tomu, aby byla část elektronů z valenčního pásu excitována do pásu vodivostního a přispívala tak k vodivosti materiálu. O izolantech hovoříme většinou u materiálu, který má šířku zakázaného pásu přesahující alespoň 3 eV (např. 5,6 eV pro diamant). Pro takovou šíři je již termální energie nedostatečná k excitaci elektronů a materiál zůstává za běžných podmínek izolantem.

Rozčlenění materiálů podle pásové struktury je ukázáno na obrázku 7.2.

7.2 Kovy

Kovy tvoří zhruba tři čtvrtiny prvků periodické soustavy. Kromě toho, že jsou houževnaté, pevné a tvrdé, jsou obvykle velmi dobře elektricky i tepelně vodivé. Aplikaci nachází v různých odvětvích průmyslu od nanotechnologií až po rozsáhlé konstrukce.



Obrázek 7.2: Dělení pevných látek podle jejich pásové struktury: (a) kovy, (b) polovodiče při nulové absolutní teplotě, (c) polovodiče při nenulové teplotě, (d) izolanty. Valenční pás je označen písmenem V (*valence*), vodivostní pás písmenem C (*conductivity*).

7.2.1 Drudeho model volných elektronů v kovech

Nejjednodušší popis chování elektronů v kovech se nazývá *Drudeho model*. Vychází z klasických předpokladů kinetické teorie plynů aplikovaných na plyn vodivostních elektronů, které se pohybují v poli nepohyblivých kladně nabitých částic - jader atomů. Drudeho model počítá s následujícím zjednodušením:

- Elektronů interagují pouze s ionty, vzájemné srážky nejsou uvažovány.
- Elektronů se volně bez směrového omezení pohybují v poli konstantního potenciálu.
- Srážky jsou zcela náhodné a dochází během nich ke změně směru pohybu i rychlosti.
- Elektronů dosahují teplotní rovnováhy díky neustálým srážkám s okolními ionty.

Máme-li takové předpoklady, můžeme definovat pravděpodobnost srážky za jednotku času jako $1/\tau$, kde τ je *relaxační doba*, tj. střední doba mezi dvěma srážkami. Střední kvadratickou rychlost pohybu elektronů \bar{v} můžeme vyjádřit pomocí jeho kinetické energie, která je dána vztahem:

$$\frac{m_e \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (7.1)$$

kde m_e je hmotnost elektronu, k_B je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. Střední kvadratickou rychlost lze vyjádřit:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}}. \quad (7.2)$$

Známe-li střední kvadratickou rychlost \bar{v} a relaxační dobu τ , můžeme vyjádřit *střední volnou dráhu* \bar{l} , kterou elektron urazí mezi dvěma srážkami jako $\bar{l} = \bar{v} \cdot \tau$.

Střední kvadratická rychlost elektronů při běžných teplotách je překvapivě vysoká - v řádu 10^5 až 10^6 m s⁻¹. Jejich teoretická rychlost definovaná Drudeho modelem je při teplotě 0 K nulová. Konstantní potenciál, ve kterém se elektrony pohybují, představuje tzv. *výstupní práci*, tj. energii, kterou je třeba překonat k jejich excitaci.

Uvažujme nyní vnější elektrické pole s intenzitou \mathcal{E} , jehož působení částečně usměrní původně chaotický pohyb elektronů. Následkem toho začne procházet materiálem proud, jehož hustotu (náboj, který projde jednotkovou plochou za jednotkový čas) lze vyjádřit jako:

$$I = nev_u, \quad (7.3)$$

kde n je koncentrace volných elektronů, e je náboj elektronu a v_u je unášivá (*driftová*) rychlost elektronu.

K výpočtu unášivé rychlosti dospějeme následující úvahou. Budeme předpokládat, že síla $F = e\mathcal{E}$, která na elektron působí, má velikost $F = ma$, kde m je hmotnost elektronu a a je jeho zrychlení, které je rovno

$$a = \frac{e\mathcal{E}}{m}. \quad (7.4)$$

Předpokládejme, že jsou elektrony po každé srážce s ionty na okamžik v klidu, mají nulovou rychlost a nadále na ně působí elektrické pole s intenzitou \mathcal{E} . Díky zrychlení a získá elektron po srážce za dobu τ maximální rychlost $v_{u,\max}$, která je rovna

$$v_{u,\max} = a\tau = \frac{e\mathcal{E}\tau}{m_e}. \quad (7.5)$$

Střední unášivá rychlost je při běžně používaných polích výrazně nižší, než rychlost termálního pohybu: $\bar{v} \sim (\bar{v} + v_u)$. Proto nadále platí vztah $\bar{l} = \bar{v} \cdot \tau$.

Provedeme následující zjednodušení problému. Předpokládejme, že střední unášivá rychlost je rovna polovině jeho maximální rychlosti: $v_u = v_{u,\max}/2$. Dosazením do vztahů (7.3), (7.4) a (7.5) získáme vyjádření pro hustotu proudu

$$I = neu = \frac{ne^2\mathcal{E}\tau}{2m_e} = \frac{ne^2\mathcal{E}\bar{l}}{2m_e\bar{v}}. \quad (7.6)$$

Definujme elektrickou vodivost σ a elektrický odpor ρ jako:

$$\sigma = \frac{I}{\mathcal{E}} = \frac{ne^2\bar{l}}{2m_e\bar{v}} = \frac{1}{\rho}. \quad (7.7)$$

S užitím vztahu (7.2) získáváme

$$\rho = \frac{2\sqrt{3m_e k_B T}}{ne^2\bar{l}},$$

kde jediná charakteristika materiálu je střední volná dráha jeho elektronů.

Drudeho model vystihuje základní vlastnosti kovů. Elektrická vodivost roste s množstvím volných nositelů náboje (elektronů) a rovněž přibližuje závislost elektrického odporu

na teplotě. Kovy jsou neprůhledné z toho důvodu, že energie dopadajícího záření je absorbována volnými elektrony a přeměněna na jejich tepelný pohyb. Rovněž tepelnou vodivost kovů lze vysvětlit dominantním příspěvkem tepelného pohybu elektronů.

Z důvodu velkého zjednodušení problému však Drudeho model selhává například v popisu elektrického odporu a jeho závislosti na teplotě. Drudeho model předpokládá $\rho \sim \sqrt{T}$, ale experimentální data potvrzují lineární závislost $\rho \sim T$. Další neshodou je například tepelná kapacita kovů při nízkých teplotách. Zatímco podle klasické teorie je tepelná kapacita elektronového plynu rovna $c_{\text{teor}} = 3nk_{\text{B}}/2$, experimentální tepelná kapacita kovů při nízkých teplotách vykazuje složitější závislost $c_{\text{exp}} = \alpha T + \beta T^3$, kde α a β jsou koeficienty charakteristické pro jednotlivé kovy.

Drudeho model popisu kovů selhává především díky přílišnému zjednodušení elektronového plynu a jeho popisu pomocí plynu ideálního. Hustota elektronového plynu je o tři řády vyšší než hustota plynu ideálního a navíc pohyb částic pod vlivem vnějšího pole přestává být pohybem náhodným.

7.2.2 Sommerfeldův (kvantový) model volných elektronů

Sommerfeldův model kovů vychází z podobných předpokladů, jako Drudeho model. Kov lze charakterizovat jako potenciálovou jámu, ve které se nachází diskrétní energetické hladiny. Každá hladina může být podle Pauliho principu obsazena pouze dvěma elektrony s opačným spinem. Hustota energetických hladin D je úměrná energii, resp. $D(E) \sim \sqrt{E}$. Celkový počet stavů v intervalu $(E, E + dE)$ je dán vztahem $2D(E) \cdot dE$. Abychom získali počet obsazených stavů, musíme tento výraz vynásobit pravděpodobnostní funkcí $f(E)$, která popisuje Fermi–Diracovo rozdělení:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right) + 1}, \quad (7.8)$$

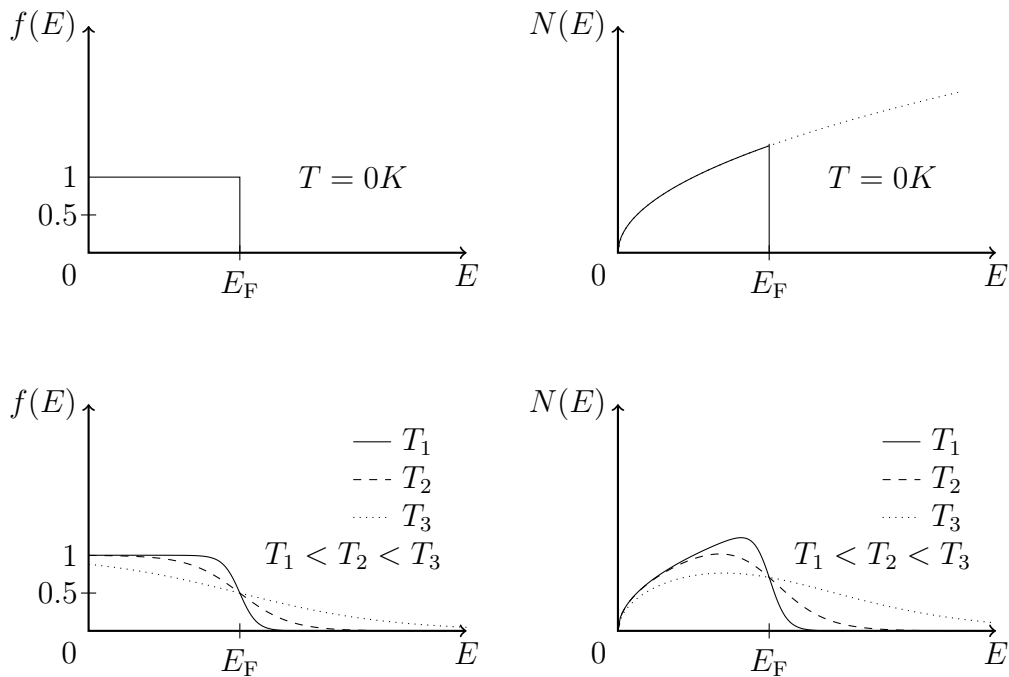
kde E_{F} nazýváme *Fermiho mez*. Počet elektronů na hladině E získáme výpočtem $N(E) = 2f(E) \cdot D(E)$. Funkce pravděpodobnosti obsazení stavů spolu s hustotou stavů je znázorněna na obrázku 7.3.

Při limitní teplotě 0 K platí, že všechny stavy s energií nižší než Fermiho mez jsou plně obsazeny. Naopak všechny stavy s vyšší energií jsou zcela neobsazeny. Fermiho mez tak udává nejvyšší obsazený stav. Pro teploty vyšší než 0 K začíná postupně pravděpodobnost obsazení jednotlivých stavů pod Fermiho mezí klesat a naopak stoupá pravděpodobnost obsazení stavů s vyšší energií než Fermiho mez.

Detailní popis následujících tvrzení přesahuje rámec tohoto skriptu. Přesto uvedme, že Sommerfeldův model lépe vystihuje příspěvek elektronů k tepelné kapacitě kovů včetně jeho teplotní závislosti:

$$c_{\text{el}} = \frac{3nk_{\text{B}}^2T}{E_{\text{F}}}. \quad (7.9)$$

Sommerfeldův model dále vhodně aproximuje hodnotu a teplotní závislost tepelné a elektrické vodivosti kovů. Stále však tento model nedostatečně popisuje interakci elektronů a jader, když uvažuje pouze náhodné srážky těchto částic. Tento nedostatek řeší navazující přístupy zavedením periodického potenciálu jader, ve kterém se elektrony pohybují.



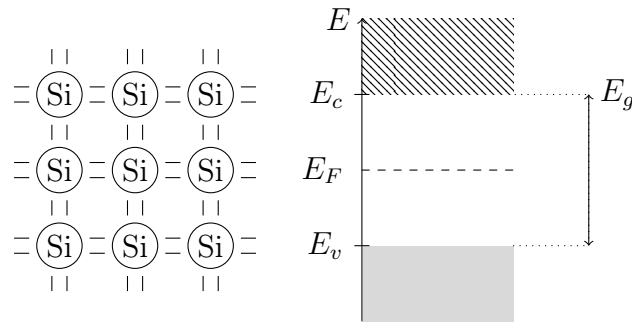
Obrázek 7.3: Závislost Fermi-Diracovy funkce a funkce skutečného obsazení stavů při různých teplotách

7.3 Polovodiče a izolanty

7.3.1 Vlastní polovodiče

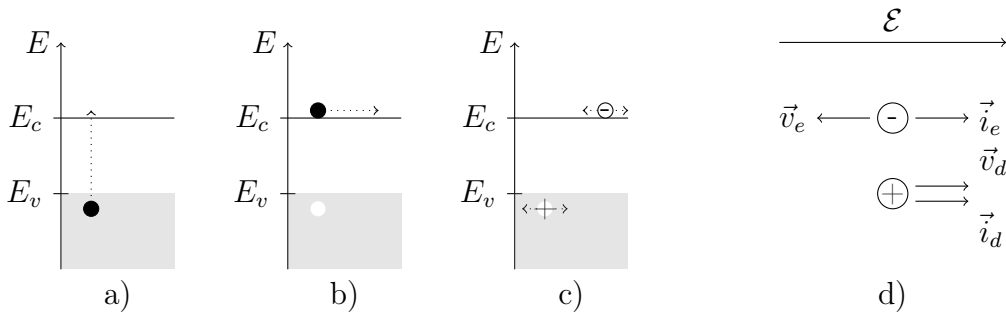
Z hlediska složení i elektrických vlastností rozlišujeme polovodiče na *vlastní* a *příměšové*. Charakteristickým znakem vlastních polovodičů i izolantů je nasycená kovalentní vazba. Typickými zástupci polovodičů jsou prvky ze 4. skupiny periodické tabulky prvků - například křemík a germanium. Polovodiče jsou však také sloučeniny z jiných skupin, jako například GaAs a ZnS. Uvažujme nejjednodušší případ vlastního polovodiče - křemíku. Čistý krystalický křemík má strukturu podobnou diamantu, kubickou plošně centrovanou mříž s atomy v polohách $(0, 0, 0)$ a $(1/4, 1/4, 1/4)$ frakčních souřadnic. Všechny atomy mají koordinaci tetraedru, kovalentně vážou čtyři sousední atomy. Zjednodušené schéma struktury můžeme převést do 2D reprezentace jednoduché mříže na obrázku 7.4.

Při uvažované nulové teplotě jsou díky nasyceným kovalentním vazbám všechny základní energetické stavy elektronů ve valenčním pásu plně obsazeny, zatímco vodivostní pás je prázdný. Při aplikaci slabého elektrického pole se materiál chová jako izolant, neboť k přechodu elektronu z valenčního pásu do pásu vodivostního je potřeba překonat energetickou bariéru zakázaného pásu E_g . S rostoucí teplotou dochází k přechodům některých elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního. Tyto elektrony podléhají vlivu vnějšího elektrického pole s intenzitou \mathcal{E} a jsou odpovědné za elektrickou vodivost polovodiče za nenulové teploty. Atomy, jejichž elektrony překonaly zakázaný pás, mají efektivně kladný náboj a hovoříme o přítomnosti díry. Vlivem nerozlišitelnosti částic může být díra obsazena elektronem sousedního atomu, na který se díra efektivně přesouvá. I pohyb děr podléhá



Obrázek 7.4: Zjednodušené schéma struktury polovodiče křemíku s pásovým schématem a Fermiho hladinou ve středu zakázaného pásu. Čáry znázorňují sdílené vazebné elektrony.

vlivu vnějšího elektrického pole a je jím usměrňován. Na vodivostní vlastnosti polovodičů mají vliv vodivostní elektrony i díry. Schéma tohoto jevu je znázorněno na obrázku 7.5.



Obrázek 7.5: Vznik vlastní vodivosti polovodičů. a) Elektron ve valenčním pásu přechází do pásu vodivostního. b) Ve vodivostním pásu získává elektron volnost pohybu. c) Pohybem elektronu ve vodivostním pásu vzniká přenos záporného náboje elektronu a ke vzniku kladného náboje ve formě díry na neobsazené hladině původního atomu. d) Elektrony ve vodivostním a díry ve valenčním pásu podléhají vlivu vnějšího elektrického pole \mathcal{E} a vzniká proud \vec{i} .

Termální závislost pravděpodobnosti obsazení elektronů na určitých hladinách energie $f_e(E)$ je dáno Fermi-Diracovým rozdělením. Podobně pravděpodobnost výskytu děr $f_d(E)$ lze vyjádřit funkcí

$$f_d(E) = 1 - f_e(E) = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_F-E}{k_B T}\right) + 1}. \quad (7.10)$$

Oba nositelé náboje přispívají k vodivosti materiálu. Liší se však ve vlastnosti, která se nazývá *pohyblivost*. Pohyblivost nosiče náboje definujeme jako

$$\mu = \frac{\bar{v}}{\mathcal{E}}, \quad (7.11)$$

kde \bar{v} je tzv. *střední driftová rychlost nositelů náboje*. Pohyblivost jednotlivých nositelů náboje můžeme vyjádřit jako

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e}, \quad \mu_d = \frac{e\tau_d}{m_d}, \quad (7.12)$$

kde τ je relaxační doba a m je tzv. *efektivní hmotnost* nositelů náboje. Celkovou elektrickou vodivost, která je součtem příspěvků vodivostí obou druhů nositelů náboje, můžeme vyjádřit

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_d), \quad (7.13)$$

kde n a p jsou koncentrace vodivostních elektronů a děr. V ideálním případě dokonalého bezpříměsového vlastního polovodiče jsou obě koncentrace stejné. Na každý vodivostní elektron připadá jedna díra.

7.3.2 Příměsové polovodiče

O příměsových polovodičích hovoříme, dojde-li k záměně atomů v polovodiči různými atomy příměsí. Příměsí dělíme na *donory* a *akceptory*. Mezi donory patří například pětímocné prvky, jako je fosfor (P), mezi akceptory například trojmocné prvky, jako je hliník (Al).

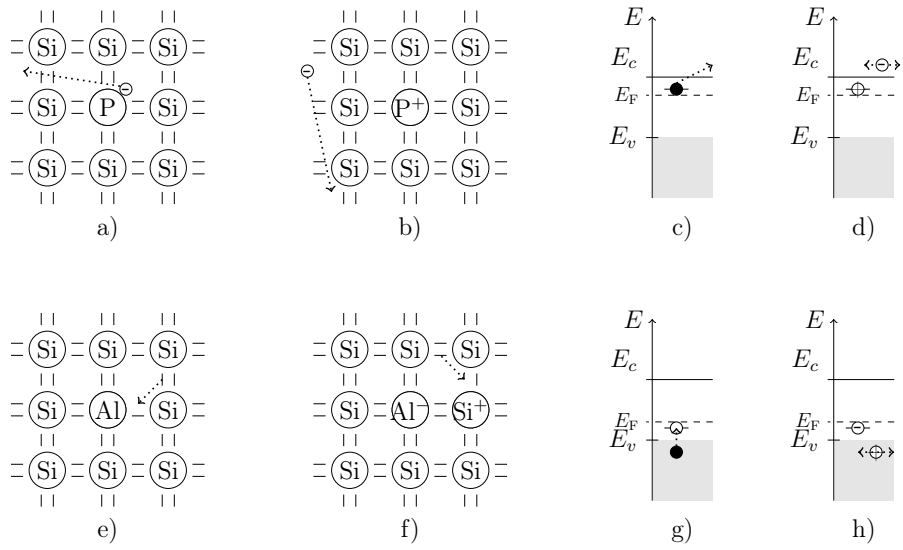
Donorové příměsí se od původních atomů liší přebytkem elektronu. Tyto elektrony obsazují energetické hladiny uvnitř zakázaného pásu v blízkosti vodivostního pásu. Běžná termální energie je dostatečná k ionizaci donorového atomu, který získává kladný náboj. Elektron, který opustil svůj atom se stává volným nositelem náboje a přispívá k vodivosti příměsového polovodiče. Příměsový atom naopak získává kladný náboj, ale jelikož je vázán v krystalové mříži, nemůže podléhat vlivu vnějšího elektrického pole a jeho náboj je nehybný. Současně může docházet k termální excitaci atomů a vzniku stejných koncentrací vodivostních elektronů a děr, jako je tomu u vlastních polovodičů. U polovodičů s převládající donorovou příměsí převažuje koncentrace vodivostních elektronů nad koncentrací děr. Takový polovodič označujeme za polovodič typu N.

Akceptorové příměsí vytváří neobsazené energetické stavy uvnitř zakázaného pásu v blízkosti valenčního pásu. Běžná termální energie je dostatečná k přechodu elektronu z valenčního pásu na hladinu akceptorové příměsí, čímž vzniká ve valenčním pásu díra, která rovněž přispívá k vodivosti příměsového polovodiče. Příměsový atom tak získává záporný náboj. V analogii k příměsovým atomům polovodičů typu N je tento náboj nepohyblivý a nepřispívá k vodivosti materiálu. U polovodičů s akceptorovou příměsí převažuje koncentrace děr nad koncentrací vodivostních elektronů a označujeme je za polovodiče typu P.

Oba druhy příměsí mění hodnotu Fermiho energie. Polovodič typu N má hladinu Fermiho energie posunutou směrem k vodivostnímu pásu, zatímco polovodič typu P má hladinu Fermiho energie posunutou směrem k pásu valenčnímu. Proces ionizace příměsí je znázorněn na obrázku 7.6.

Literatura

- I. Kraus, J. Fiala: *Elementární fyzika pevných látek*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2022.
- J. Fiala, V. Mentl, P. Šutta: *Struktura a vlastnosti materiálů*. Academia, Praha, 2003.



Obrázek 7.6: Mechanismus vzniku příměsové vodivosti typu N (a – d) a typu P (e – f)

- J. Singleton: *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. Oxford University Press, Oxford, 2008.
- J. Soubusta: *Fyzika pevných látek*. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 2012.

Kapitola 8

Transportní jevy a nehomogenní systémy

8.1 Difuze

Difuze, usměrněný přenos látky z místa s vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací, je úměrná gradientu koncentrace difundující látky. V pevných látkách je difuze realizována především díky termickému pohybu atomů. Množství difundované látky, které projde jednotkou plochy za jednotku času, nazýváme *hustotou toku látky* (J) a je úměrné gradientu látkové koncentrace ($\partial c/\partial x$). Jelikož difuze probíhá bez přítomnosti vnějšího pole vždy proti směru gradientu koncentrace, můžeme hustotu toku látky vyjádřit jako

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (8.1)$$

kde D je *difuzní koeficient*. Rovnice (8.1) se nazývá první Fickův zákon difuze.

Difuze probíhá v plynných látkách, kapalinách i v látkách pevných. Nejrychleji probíhá difuze v plynných látkách. Naopak nejpomaleji probíhá difuze u látek pevných, protože mezi atomy pevných látek působí nejsilnější meziatomární interakce. Pokud probíhá difuze atomů v pevné látce, musí nutně docházet ke změnám struktury i vlastností látek. To může mít pozitivní i negativní vliv na výsledný materiál nebo jeho povrchové vlastnosti.

Pro popis difuze celých atomů či molekul existují dva základní mechanismy - *intersticiální* a *vakantní*. Intersticiální difuze probíhá díky strukturním defektům, jako jsou například kanály a dislokace. Skrze kanály se může pohybovat obecně více atomů. V případě výskytu dislokací difundující atom zaujímá původní polohu dislokace, která se dále může materiálem šířit.

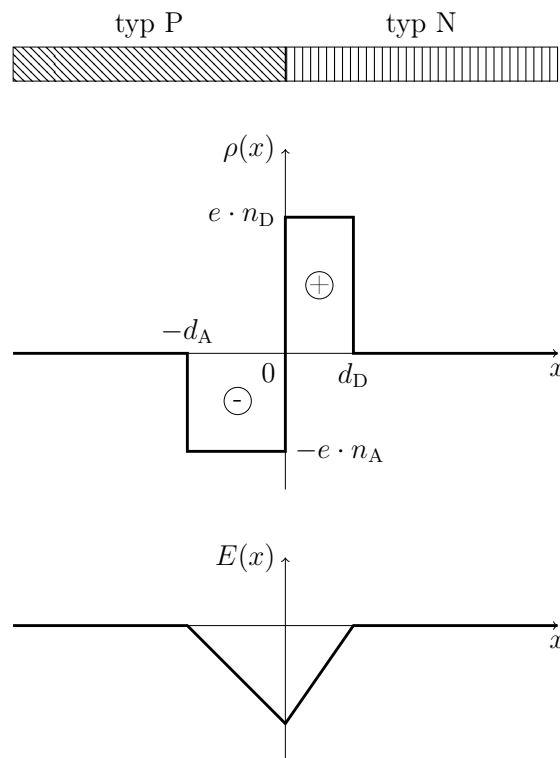
Materiálem však mohou difundovat i volní nositelé náboje - volné elektrony a díry. V případě kovů jsou strukturní defekty překážkou k jejich difuzi a snižují tak difuzní koeficient materiálu. To má za následek sníženou vodivost kovového materiálu.

8.2 P–N přechod

Homogenní příměsovou vodivost u polovodičů lze v praxi využít pouze v několika málo případech. Široké uplatnění naopak poskytují jevy, ke kterým dochází díky nehomogenitám

v polovodičích, nebo na kontaktech polovodič – kov.

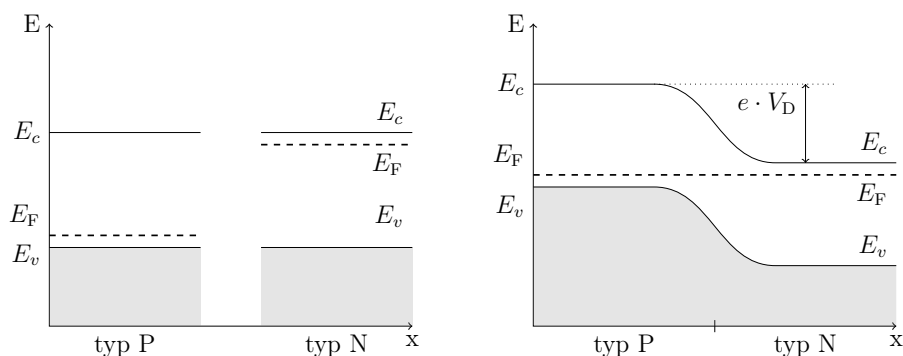
Uvažujme ideální případ polovodiče, u kterého se skokově mění druh příměsí z P na N, jejichž jednotlivé koncentrace příměsí jsou rovny n_A (A - akceptor) a n_D (D - donor). Rozhraní polovodičů typu P a N lze zjednodušeně popsat tzv. *depletiční aproximací*. V místě kontaktu nastává rozdíl koncentrací obou typů volných nositelů náboje - elektronů i děr. Obě složky difundují přes rozhraní, kde vytváří tzv. *depletiční vrstvu* s opačným nábojem na obou stranách rozhraní. V depletiční oblasti polovodiče typu P je díky přebytku volných elektronů náboj záporný, v depletiční oblasti polovodiče typu N převažuje náboj kladný kvůli přebytku děr. Přestože v původně elektricky neutrálním materiálu vzniká oblast s rozhraním opačných nábojů, systém se nachází v termodynamické rovnováze. Rovnováhu ustanovuje vzniklé elektrické pole spolu s difúzí volných nositelů náboje. Šířka depletičních vrstev d_A a d_D , ve kterých se náboje nachází, je na obou stranách přechodu rozdílná a je charakterizována koncentracemi dopantů, resp. jejich poměrem. Ze zákona zachování náboje platí $n_A \cdot d_A = n_D \cdot d_D$. Schéma P–N přechodu je ukázáno na obrázku 8.1.



Obrázek 8.1: Schéma ideálního rozložení nábojové hustoty ρ a intenzity elektrického pole E v oblasti P–N přechodu

Z hlediska pásové struktury dochází k vyrovnání Fermiho energií obou oblastí s rozdílnou koncentrací dopantů. Rozdíl Fermiho energií lze vyjádřit pomocí difuzního napětí V_D a náboje elektronu e jako $E_{F,N} - E_{F,P} = eV_D$. Pásové schéma P–N přechodu je znázorněno na obrázku 8.2.

Zatímco například kovové materiály se chovají stejně oproti libovolně orientovanému elektrickému poli, k velikým rozdílům dochází u polovodičů s P–N přechody. Přiložíme-li napětí U takovým způsobem, že na polovodič typu P přiložíme anodu (kladný náboj) a na



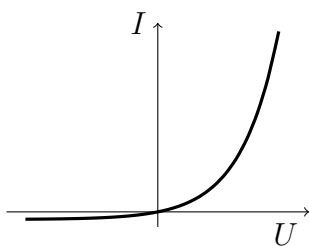
Obrázek 8.2: Pásové schéma P–N přechodu

polovodič typu N katodu (záporný náboj), dojde ke snížení difuzního napětí na hodnotu $V_D - U$, snížení náboje na P–N přechodu, zvýší se difuze elektronů z oblasti N do oblasti P a dochází k jejich dalšímu putování materiálem směrem k anodě, resp. nárůstu proudové hustoty. Toto zapojení nazýváme *zapojení v přímém směru*. Je-li napětí opačně orientováno, dochází k nárůstu náboje na P–N přechodu, což má za následek zvýšení rozdílů energetických hladin v pásové schématu 8.2, proud téměř vůbec neprochází. Takovéto součástky nazýváme *diody*.

Odvození přesných materiálových konstant zasluhuje detailnější popis celého systému, přesto poznamenejme, že proudová hustota j v závislosti na přiloženém napětí U je rovna

$$j = K \cdot \left[\exp \left(\frac{e \cdot U}{k_B T} \right) - 1 \right], \quad (8.2)$$

kde K je konstanta zohledňující koncentrace obou druhů příměsí. Takovéto charakteristiky lze v praxi využít například k usměrňování střídavého proudu. Závislost procházejícího proudu na přiloženém napětí je ukázána na obrázku 8.3.



Obrázek 8.3: Voltampérová charakteristika P–N přechodu, diody

Polovodičová součástka, která má P–N přechody dva, se nazývá *tranzistor*. Může se jednat o složení P–N–P, nebo N–P–N typů polovodičů. V určitém zapojení takové součástky lze jeho vlastností využít k zesílení signálu.

Složení tří různých typů vodivostí využívají také tzv. PIN diody. Jedná se o klasické diody, které mají mezi dva polovodiče typu P a N s dodatečnou vrstvou nedopovaného polovodiče s vlastní vodivostí. Tato přechodová vrstva sice dělá z PIN diody méně kvalitní

usměrňovač proudu, ale slouží k vylepšení pro aplikace jako jsou fotodetektory a vysoko-frekvenční či vysokonapěťové součástky.

P–N přechodu se rovněž využívá u součástek, jako jsou například *fotovoltaické články*, které slouží k přeměně energie dopadajícího světla na energii elektrickou. Při velkém zjednodušení lze popsat tento jev tak, že fotony dopadající na polovodič typu N excitují atomy, ze kterých se uvolňují vodivostní elektrony. Efektivně se součástka dále chová jako klasický P–N přechod v přímém zapojení, podobně jako při zapojení katody na polovodič typu N. Toto napětí pak lze přiložit ke spotřebiči a získanou energii využít.

8.3 Rozhraní kov–polovodič

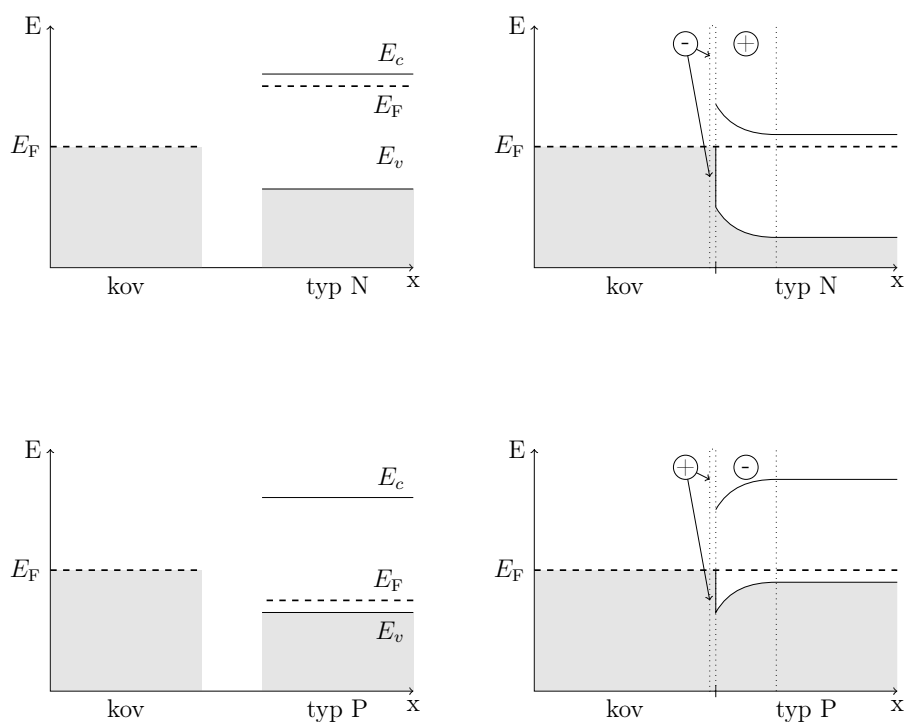
Přechod kov–polovodič je nedílnou součástí moderních elektronických zařízení. Přinejmenším je nutné, aby jakákoliv polovodičová součástka byla připojena do elektrického obvodu pomocí kontaktu s kovem. Avšak rozhraní kov–polovodič může představovat mnohem více, než jen pouze tzv. *Ohmický odpor*. Na tomto rozhraní může docházet k podobným jevům, jako se vyskytují u P–N přechodu.

Kovy obecně mají řádově větší množství vodivostních elektronů, než polovodiče. Přesto je u těchto druhů rozhraní důležité, jestli se jedná o polovodič typu N, nebo P, resp. jaký typ vodivosti převládá v daném polovodiči. K popisu tohoto rozhraní opět využijeme zjednodušení, tzv. *depletiční aproximaci*.

Uvažujme kov, který z hlediska pásové struktury charakterizuje Fermiho energie uvnitř vodivostního pásu. Ta udává nejvyšší obsazenou hladinu elektronů. Dále uvažujme polovodič typu N, který je charakterizován pásem valenčním, vodivostním a Fermiho energií, která se nachází uprostřed zakázaného pásu v blízkosti pásu vodivostního. Uvažujme ideální spojení mezi těmito dvěma materiály. Elektrony z vodivostního pásu začnou díky rozdílu energií přecházet z vyšších hladin vodivostního pásu polovodiče typu N do kovu, kde vytvoří miniaturní vrstvu záporného náboje. Jejich odčerpáním vznikne v oblasti poblíž rozhraní náboj kladný a toto elektrické pole dále zamezí další difúzi elektrického náboje. Dojde k vyrovnání Fermiho energií obou materiálů a vzniku součástky s podobnými vlastnostmi, jako je P–N přechod.

V případě ideálního rozhraní kov–polovodič typu P dochází k opačné situaci, k přechodu vodivostních elektronů z kovu na neobsazené hladiny - díry - v oblasti polovodiče typu P, kde rekombinují s děrami a v oblasti rozhraní vznikají opačné náboje, než tomu bylo v případě rozhraní kov-polovodič typu N.

Z důvodu významného rozdílu množství vodivostních elektronů na stranách kovu a obou typů polovodičů je v obou případech šířka rozhraní, tj. šířka prostorového náboje, na straně kovu řádově menší, než šířka prostorového náboje na straně polovodičů. Diody využívající rozhraní kov – polovodič se nazývají *Schottkyho diody* a s přihlédnutím k případné opačné polaritě mají tyto diody podobnou Volt - Ampérovou charakteristiku, jako diody využívající P–N přechod (viz obrázek 8.4).



Obrázek 8.4: Pásové schéma vzniku Schottkyho rozhraní kov–polovodič typu N (nahore) a kov–polovodič typu P (dole)

Literatura

- I. Kraus, J. Fiala: *Elementární fyzika pevných látek*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2022.
- J. Fiala, V. Mentl, P. Šutta: *Struktura a vlastnosti materiálů*. Academia, Praha, 2003.
- N. Manini: *Introduction to the Physics of Matter: Basic Atomic, Molecular, and Solid-State Physics*. Springer International Publishing, Switzerland, 2014.
- H. Ibach, H. Lüth: *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009.

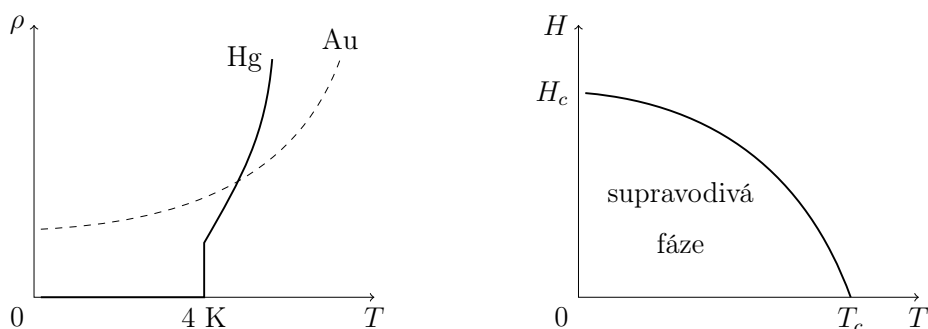
Kapitola 9

Supravodivost

Na začátek kapitoly ve zkratce připomeňme princip, který vysvětluje vodivost kovů (kapitola 7). Elektrony na nejvyšších hladinách v okolí Fermiho energie (Fermiho plyn) jsou vlivem vnějšího elektrického pole urychlovány. Postupnými srážkami s atomy, ionty a příměsi látky jsou bržděny, což způsobuje veličinu známou jako elektrický odpor. S rostoucí teplotou roste amplituda kmitů atomů krystalové mříže, což způsobuje další nárůst elektrického odporu. Za nízkých teplot naopak nastává u některých látek přechod do stavu supravodivého.

9.1 Supravodiče I. druhu

S teplotou klesající k absolutní nule klesá měrný elektrický odpor některých elektrických vodičů asymptoticky k určité nenulové hodnotě. U supravodivých materiálů však existuje určitá *kritická teplota* T_c , při které látka přechází do supravodivého stavu, tj. hodnota měrného elektrického odporu přestává být měřitelná. Supravodivý stav může být narušen několika způsoby: překročením *kritické intenzity magnetického pole* H_c , procházejícím elektrickým proudem nebo ozařováním elektromagnetickým polem. S rostoucí teplotou se snižuje intenzita magnetického pole nutná k rozrušení supravodivého stavu. Průběh měrného elektrického odporu a fázový diagram supravodiče je ukázán na obrázku 9.1.



Obrázek 9.1: Závislost elektrického odporu běžného vodiče a supravodivého materiálu na teplotě (vlevo) a fázový diagram supravodiče I. druhu (vpravo)

Prvním prvkem, u kterého byl přechod do supravodivé fáze pozorován, byla rtuť. Příměsi jiných prvků hrají totiž významnou roli u zvyšování odporu materiálu při běžných teplotách a rtuť bylo možno snadno dokonale čistit. Překvapivě bylo posléze zjištěno, že příměsi nehrají u supravodivosti zásadní roli, naopak v některých případech mohou pozitivně supravodivé vlastnosti materiálu ovlivnit. Analýza slitin supravodivých prvků ukázala, že správná kombinace může dokonce předčít vlastnosti jednotlivých prvků a to jak z hlediska kritické teploty, tak kritické intenzity magnetického pole. Překvapivě, supravodivá fáze nebyla pozorována pro velmi dobré vodiče za pokojových teplot, například pro zlato.

U supravodivých materiálů neplatí Ohmův zákon. Neměřitelně nízkou hodnotu elektrického odporu lze vysvětlit absencí srážek vodivostních elektronů s atomy a příměsemi supravodiče. V případě klasického výkladu elektrického odporu by ale intenzita elektrického pole způsobovala neustálé urychlování elektronů na relativistické rychlosti. Napětí (resp. intenzita elektrického pole) na supravodiči by způsobila nekonečně velký proud protékající supravodičem.

9.2 Meissnerův jev

Měření magnetických vlastností supravodičů I. druhu prokázalo, že magnetické pole je vytlačováno z objemu supravodivého materiálu, pokud byl supravodič zchlazen pod kritickou teplotu T_c bez přítomnosti vnějšího magnetického pole. Tento jev je způsoben indukovaným elektrickým proudem, který prochází po povrchu supravodivého materiálu (obrázek 9.2). Takto ochlazené supravodiče po vložení do magnetického pole levitují, neboť indukované magnetické pole kompenzuje sílu gravitační.

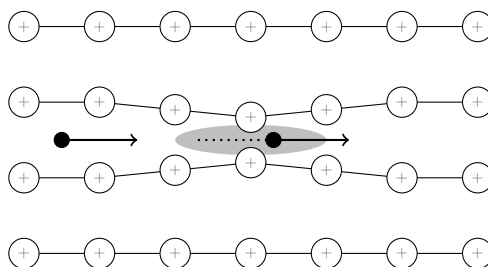


Obrázek 9.2: Supravodič (šedý kruh) uvnitř magnetického pole nad kritickou teplotou (vlevo) a pod kritickou teplotou (vpravo)

V opačném případě, kdy je supravodič nejprve vystaven vnějšímu magnetickému poli H a pak je následně zchlazen pod kritickou teplotu T_c , v supravodiči nenulové magnetické pole setrvává a je funkcí teploty. Toto pozorování potvrzuje, že supravodivý stav není stavem rovnovážným, ale metastabilním. Pro tento stav neplatí základní zákony termodynamiky a statistické fyziky.

9.3 Vliv krystalové mříže, Cooperovy páry

Základní vysvětlení supravodivosti spočívá ve tvorbě *Cooperových párů*. Cooperovy páry jsou páry elektronů, které jsou vzájemně svázané pomocí interakcí s krystalovou mříží. Pokud elektron putuje krystalovou mříží, dochází vlivem elektrostatických sil k deformaci atomů mříže, resp. jejich posunu ze stabilních poloh směrem k elektronu. Tento posun vytváří lokální kladný náboj, který přitahuje druhý elektron z Cooperova páru. Ten je tímto nábojem urychlován a následuje trajektorii elektronu prvního. Tímto způsobem je překonána Coulombovská síla, která v normálním případě způsobuje odpuzování elektronů se stejným záporným nábojem a vzniká tak slabě vázaný stav mezi dvěma elektrony. Během interakce prvního elektronu s krystalovou mříží dochází ke ztrátě energie, která je ale následně předána elektronu druhému a energie celého systému zůstává zachována. Tento typ interakce se nazývá elastická elektron–fononová interakce. V ideální supravodiči jsou veškeré elektrony spárovány. Vznik Cooperových párů je ukázán na obrázku 9.3.



Obrázek 9.3: Mechanismus vzniku Cooperových párů. Posun kladných iontů uvnitř krystalové mříže nastává z důvodu procházejícího elektronu. Lokální kladný náboj (šedá oblast) přitahuje druhý elektron, který se pak šíří ve stejném směru, jako elektron první.

Elektron–fononová interakce rovněž vysvětluje skutečnost, proč mnoho dobrých vodičů za pokojových teplot není supravodiči za teplot nízkých. Dobře vodivé kovy vykazují slabou elektron–fononovou interakci a tedy nízký odpor. Slabá elektron–fononová interakce naopak nezpůsobuje supravodivost. Naopak silná elektron–fononová interakce způsobuje vysoký odpor za pokojové teploty, ale vyšší pravděpodobnost toho, že materiál bude supravodivý při teplotách dostatečně nízkých. Je zřejmé, že příměsi, které ovlivňují chování mříže (vnitřní napětí apod.) mohou pozitivně i negativně ovlivňovat výsledné supravodivé vlastnosti materiálu.

Měření interakce mezi elektrony uvnitř Cooperova páru může být provedeno měřením reflektivity elektromagnetických vln. U běžného kovu se některé elektrony nachází blízko Fermiho hladiny a libovolně nízká energie dopadajících elektromagnetických vln způsobuje jejich excitaci a dochází k absorpci. U supravodičů existuje určitá hladina energie, kterou je třeba překonat, aby materiál absorboval. Při nižší energii supravodič elektromagnetické vlnění odráží. Při vyšších energiích je energie spotřebována k narušení Cooperových párů, dochází k absorpci záření a materiál přestává být supravodičem.

Kritická teplota supravodiče složeného z čistých prvků je závislá na atomární hmotnosti M . I různé izotopy téhož prvku mají rozdílné kritické teploty. Kritická teplota totiž souvisí s frekvencí oscilací iontů ω okolo jejich rovnovážných poloh. Uvažujme jednoduchý model pružiny (klasického harmonického oscilátoru) s tuhostí k . Pro kmitající ionty platí rovnost

$$M\omega^2 x = kx, \quad (9.1)$$

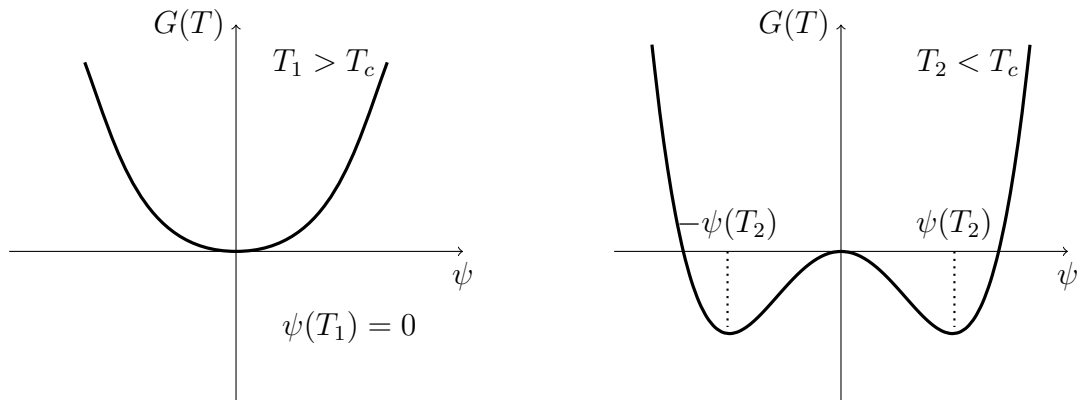
kde x je výchylka iontu okolo rovnovážné polohy. Z této rovnosti plyne vztah pro frekvenci $\omega = \sqrt{k/M} \sim M^{-1/2}$, což je experimentálně pozorovaná závislost.

9.4 Landauova–Ginzburgova teorie

Landauova–Ginzburgova teorie supravodivosti vychází z obecného popisu fázových přechodů (kapitola 4) a předpokladu, že systém ve stavu rovnováhy se nachází v nejnižším možném energetickém stavu. Vycházíme-li z obecného popisu Gibbsovy volné energie G a jejího obecného rozvoje podle parametru uspořádání uvedeného v rovnici (4.2). Jako parametr uspořádání můžeme zvolit vlnovou funkci $\psi(r)$, která charakterizuje stav částice způsobující supravodivost. Funkce $|\psi(r)|^2$ vyjadřuje hustotu této částice. Vlnou energii v rovnovážném stavu bez vlivu vnějšího pole lze zapsat ve tvaru

$$G = G_0 + \alpha |\psi(x)| + \frac{\beta}{2} |\psi(x)|^2 + \dots \quad (9.2)$$

Podobně jako u fázových přechodů II. druhu můžeme koeficient α považovat za závislý na teplotě $\alpha(T) = A \cdot (T - T_c)$, kde A je konstanta parametru α . Pro parametr uspořádání $\psi(r)$ platí, že jeho hodnota je nulová pro $T > T_c$ a nenulová pro $T < T_c$. Detailnějším odvozením, které je nad rámec tohoto skriptu, lze dokázat, že supravodivá částice má náboj rovný náboji dvou elektronů. Landauova–Ginzburgova teorie je v naprostém souhlasu s teorií založenou na tvorbě Cooperových párů. Průběh Gibbsovy energie v závislosti na parametru uspořádání ψ je ukázán v grafu 9.4.



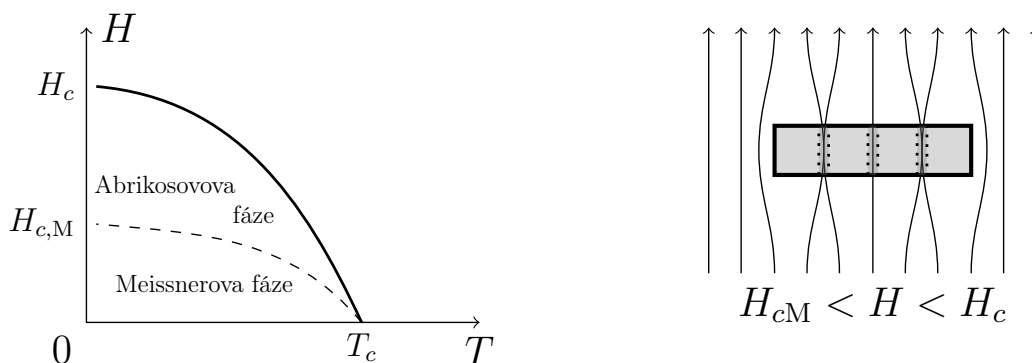
Obrázek 9.4: Průběh Gibbsovy energie nad kritickou teplotou (vlevo) a pod kritickou teplotou (vpravo)

9.5 Supravodiče II. druhu

Prakticky všechny supravodiče II. druhu jsou slitiny, oxidy obsahující měď a jiné sloučeniny. Vykazují se vyššími kritickými hodnotami T_c i H_c než supravodiče I. druhu. Jejich chování

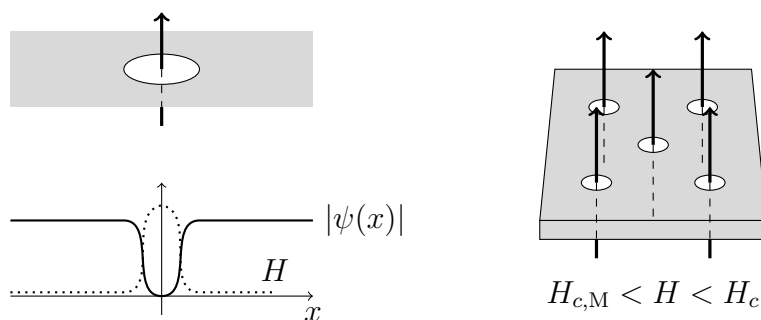
v magnetickém poli je ale odlišné.

Supravodiče I. druhu mají obecně pouze jednu supravodivou fázi, ve které se zcela uplatňuje Meissnerův jev. Supravodiče II. druhu vykazují Meissnerův jev pouze do určité intenzity magnetického pole $H_{c,M}$ závislé na teplotě. S rostoucí intenzitou magnetického pole přestává být supravodič ideálním diamagnetikem. Magnetické pole začne pronikat objemem materiálu v podobě magnetických tokotrubic - *Abrikosovových vírů*. Fázový diagram a chování supravodiče II. druhu je ukázán na obrázku 9.5.



Obrázek 9.5: Fázový diagram supravodičů II.druhu (vlevo) a jejich chování v magnetickém poli v Abrikosově fázi (vpravo)

Abrikosovovy víry mají uspořádání pravidelné mříže. Uvnitř oblasti vírů ztrácí materiál supravodivé vlastnosti, ale zbytek materiálu je nadále supravodivý. Vlnová funkce $|\psi(r)|^2$ má v oblasti vírů ostré minimum v nule a mimo oblast vírů zůstává prakticky nezměněna. Uspořádání Abrikosovových vírů a jeho charakterizace je uvedena na obrázku 9.6.



Obrázek 9.6: Izolovaný Abrikosovův vír (vlevo) a jeho mřížkové uspořádání (vpravo)

Po překročení mezní hodnoty kritického pole H_c ($H_c > H_{c,M}$) ztrácí materiál supravodivé vlastnosti v celém svém objemu.

9.6 Dodatek

Přes ohromné úsilí věnované do výzkumu vysokoteplotní supravodivosti a jejího pochopení se doposud nepodařilo vytvořit či objevit materiál, který by vykazoval supravodivost za tep-

lot, které jsou běžně na zemi pozorovány. Ani teoretické pochopení vysokoteplotní supravodivosti není dostatečné. Většina fyzikálních vlastností, které jsou popisovány v tomto skriptu, jsou odvozeny na základě jednoduchých modelů, často zjednodušených na úroveň jednoho či dvou atomů. Právě v tomto zjednodušení zřejmě spočívá problém. Z výše uvedeného popisu vyplývá, že supravodivost není vlastností několika atomů či elektronů, ale jedná se o kolektivní mnohočasticovou vlastnost některých látek v mikro- i makroskopickém uspořádání.

Literatura

- I. Kraus, J. Fiala: *Elementární fyzika pevných látek*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2022.
- S. Blundel: *Superconductivity: A Very Short Introduction*. Oxford University Press, Oxford, 2009.
- S. Takács, L. Cesnak: *Supravodivosť*. Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, Bratislava, 1979.
- M. Maheľ a kol.: *Supravodivosť*. Univerzita Komenského, Bratislava, 1997.
- C. P. Poole Jr., H. A. Farach, R. J. Creswick, R. Prozorov: *Superconductivity*. Elsevier Ltd., London, 2007.
- J. F. Annett: *Superconductivity, Superfluids and Condensates*. Oxford University Press, 2003.

Kapitola 10

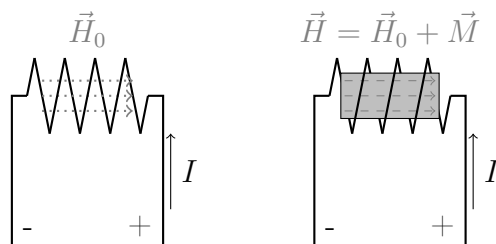
Magnetické vlastnosti pevných látek

10.1 Magnetická susceptibilita

Magnetické vlastnosti pevných látek jsou dány pohybem, resp. změnou pohybu, elektronů v atomech a molekulách. Každá elektronová dráha (orbit) představuje elementární magnet. Elektrony i nukleony mají ještě spinový magnetický moment. Z těchto složek, které mohou být částečně nebo úplně kompenzovány, se skládá celkové magnetické chování materiálu.

Magnetické pole je silové pole, jehož silové účinky charakterizujeme *intenzitou magnetického pole* \vec{H} , resp. *magnetickou indukcí* \vec{B} .

Magnetické vlastnosti látek lze zkoumat pomocí jejich chování ve vnějším magnetickém poli. Nechť cívkou (solenoidem) protéká elektrický proud, který ve vakuu generuje magnetické pole s intenzitou \vec{H}_0 (obrázek 10.1). Vložíme-li dovnitř cívky těleso, které se vlivem magnetického pole cívky zmagnetizuje, vytvoří vlastní přídavné pole s magnetickou indukcí \vec{M} , které nazýváme *magnetizace*. Výsledná intenzita magnetického pole uvnitř cívky je superpozicí obou polí, čili $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{M}$.



Obrázek 10.1: Intenzita magnetického pole uvnitř cívky ve vakuu (vlevo) a uvnitř magnetického materiálu (vpravo)

Pro charakterizaci magnetického prostředí (materiálu) zavádíme *relativní permeabilitu*:

$$\mu_r = \frac{H}{H_0} = 1 + \frac{M}{H_0} \quad (10.1)$$

a dále *magnetickou susceptibilitu*:

$$\chi = \frac{M}{H_0} = \mu_r - 1. \quad (10.2)$$

Mezi intenzitou magnetického pole \vec{H} a magnetickou indukcí \vec{B} platí následující vztahy:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H}_0 + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H}_0 = \mu_0\mu_r\vec{H}_0, \quad (10.3)$$

kde μ_0 je permeabilita vakua.

Magnetická susceptibilita je bezrozměrná fyzikální veličina, která charakterizuje vlastnosti materiálu uvnitř magnetického pole. Pro magneticky izotropní látky je to skalární veličina. V případě anizotropního magnetického materiálu se stává tenzorem druhého řádu. Podle hodnot a teplotních průběhů magnetické susceptibility rozlišujeme materiály do tří základních skupin:

- *diamagnetika* - $\chi_d < 0$,
- *paramagnetika* - $\chi_p > 0$,
- *látky se spontánním magnetickým uspořádáním* - $\chi_{\text{smu}} \gg 0$.

Nadále se omezíme na klasický, zjednodušený, resp. fenomenologický popis jednotlivých případů.

10.2 Diamagnetismus

Diamagnetismus je vždy přítomný jev, který je však vzhledem k jiným magnetickým jevům (paramagnetismus, feromagnetismus) relativně slabý. Klasický popis tohoto jevu vychází z představy oběhu elektronu o hmotnosti m_e s úhlovou rychlostí ω po kruhové dráze s poloměrem r_0 okolo kladně nabitého jádra atomu. V rovnovážném stavu bez vnějšího magnetického pole musí být účinky Coulombovy a odstředivé síly kompenzovány. Platí:

$$m\omega^2 r_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r_0^2}, \quad (10.4)$$

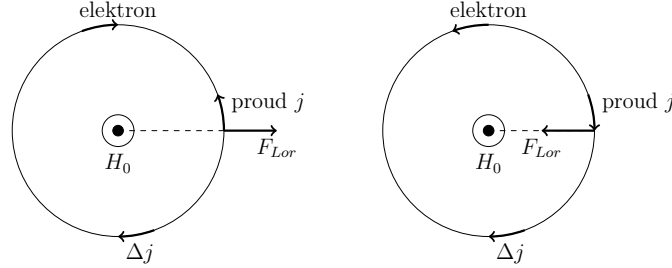
kde ϵ je permitivita prostředí. Uvažujme nyní magnetické pole \vec{H}_0 , které je orientováno kolmo k ploše, na které se elektron pohybuje. Toto magnetické pole působí na elektron Lorentzovou silou $\vec{F}_{\text{Lor}} = -\mu_0 e (\vec{v} \times \vec{H}_0)$, kde \vec{v} je rychlost elektronu. Pro tuto konkrétní orientaci lze Lorentzovu sílu vyjádřit jako $F_{\text{Lor}} = \mu_0 e \omega r_0 H_0$. Tato síla způsobí změnu úhlové rychlosti $\Delta\omega$, která dle orientace pole \vec{H}_0 a směru pohybu elektronu způsobí zvětšení či zmenšení Coulombovy síly. Výraz (10.4) lze upravit:

$$m_e (\omega + \Delta\omega)^2 r_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r_0^2} \pm \mu_0 e \omega r_0 H_0. \quad (10.5)$$

Změnu úhlové rychlosti elektronu můžeme v prvním přiblížení vyjádřit jako $(\omega + \Delta\omega)^2 = \omega^2 + 2\omega\Delta\omega$ a člen $(\Delta\omega)^2$ zanedbáme. Nadále předpokládáme, že platí výraz (10.4), můžeme vyjádřit změnu úhlové rychlosti:

$$|\Delta\omega| = \frac{\mu_0 e H_0}{2m_e} = \omega_L, \quad (10.6)$$

ω_L se nazývá *Larmorova kruhová frekvence*. Překvapivě nezávisí na poloměru oběžné dráhy r_0 ani na původní úhlové rychlosti elektronu ω . Výraz (10.6) udává změnu frekvence pouze v absolutní hodnotě. Nicméně, přídavný magnetický moment je vždy orientován proti poli \vec{H}_0 . Tato skutečnost je vysvětlena na obrázku 10.2.



Obrázek 10.2: Změna pohybu elektronu v závislosti na přiloženém magnetickém poli

Pokud Lorentzova síla působí směrem ven z orbity, elektron zpomaluje ($\Delta\omega < 0$) a proud procházející smyčkou klesá ($\Delta j < 0$). V opačném případě, kdy elektron zrychluje ($\Delta\omega > 0$), proud naopak roste ($\Delta j > 0$). V obou případech je magnetický moment příslušející změně proudu stejný a shodně orientovaný opačným směrem od pole \vec{H}_0 .

Přídavný proud můžeme vyjádřit:

$$\Delta j = e \frac{\Delta\omega}{2\pi} = e \frac{\omega_L}{2\pi}. \quad (10.7)$$

Obsah smyčky s poloměrem r_0 je roven πr_0^2 . S využitím vztahu (10.1) a (10.6) můžeme vyjádřit přídavný magnetický moment μ_L :

$$\mu_L = -\frac{\mu_0 r_0^2 e^2}{4m_e} H_0 \quad (10.8)$$

a pro susceptibilitu platí:

$$\chi_d = \frac{\mu_L}{H_0} = -\frac{\mu_0 r_0^2 e^2}{4m_e}. \quad (10.9)$$

Výraz (10.9) vystihuje modelový případ, který nezohledňuje obecnou orientaci pole \vec{H}_0 , počet elektronů v atomu, či tvar orbity. Přesto však vystihuje základní charakteristiky diamagnetismu, jako je nezávislost na vnějším poli, na teplotě a taky skutečnost, že diamagnetismus je vlastní všem látkám. Zobecněním vzorce (10.9) lze dospět ke tvaru:

$$\chi_d = -\frac{\mu_0 n e^2}{6m_e} \sum_i \overline{r_i^2}, \quad (10.10)$$

kde n je počet atomů v objemové jednotce a $\overline{r_i^2}$ je střední hodnota druhé mocniny vzdáleností elektronů od jádra.

Klasický diamagnetismus je pozorován pouze u inertních plynů, u jejichž atomů jsou všechny elektronové slupky uzavřeny a nemají vlastní magnetický moment, resp. vlastní magnetický moment je zcela kompenzován. Mezi diamagnetické prvky se však také považují

kovy zakončující skupiny tranzitivních prvků, jako je například měď, stříbro a zlato. U těchto kovů lze pozorovat diamagnetické i paramagnetické příspěvky vodivostních elektronů (elektronového plynu v kovech).

10.3 Paramagnetismus

Popis paramagnetismu vychází ze skutečnosti, že paramagnetická látka obsahuje nositele magnetických momentů μ , jejichž kolektivní orientace je rušena vlivem jejich tepelných pohybů. V rovnovážném stavu jsou si energie způsobené orientačním účinkem vnějšího pole \vec{H}_0 a energie tepelného pohybu ($k_B T$) rovny:

$$\mu_0 \mu H_0 \sim k_B T. \quad (10.11)$$

Magnetizace vzorku M je řádově rovna $M \sim n\mu$, kde n je počet nositelů magnetického momentu μ v objemové jednotce. Využitím vztahů (10.2) a (10.11) získáváme magnetickou susceptibilitu jako:

$$\chi_p \sim \frac{n\mu_0\mu^2}{k_B T}. \quad (10.12)$$

Chování magnetické susceptibility v teplotním oboru lze vyjádřit pomocí jednoduchého vztahu $\chi_p \sim C/T$ zvaného Curieův zákon, kde

$$C \sim \frac{n\mu_0\mu^2}{k_B} \quad (10.13)$$

je *Curieova konstanta* charakteristická pro každý materiál. Mezi klasická paramagnetika patří například hliník, platina, chrom a kyslík.

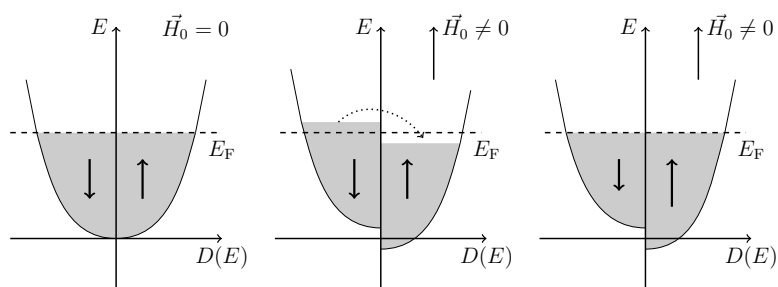
Paramagnetický příspěvek elektronového plynu (vzájemně neinteragujících částic) u některých alkalických kovů a ušlechtilých kovů popisuje tzv. *Pauliho paramagnetismus*. Vychází ze základní představy, že při nulovém vnějším poli je obsazení hladin elektronů pro obě spinové orientace totožné. V krystalu kovu jsou obsazeny všechny energetické stavy až po hladinu E_F s hustotou $D(E)$ (viz kapitola 7.2.2). Přiložením magnetického pole klesne energie elektronů s paralelně orientovanými spiny a zvýší se energie elektronů s opačně orientovanými spiny. Převrácením spinů elektronů nad Fermiho hladinou dochází k rovnováze a systém se ustálí ve stavu, kdy převládá množství elektronů se stejně orientovaným spinem, jako je vnější magnetické pole (viz obrázek 10.3).

10.4 Látky se spontánním magnetickým uspořádáním

10.4.1 Feromagnetismus

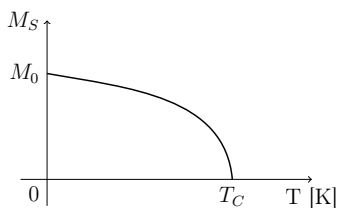
Feromagnetika jsou látky, jejichž magnetická susceptibilita může nabývat hodnot mnohem větších než susceptibilita paramagnetik. Hodnota magnetické susceptibility obecně závisí na poli \vec{H} , historii vzorku (magnetická hystereze) a teplotě.

Z hlediska teplotního průběhu lze chování feromagnetik rozdělit na dvě oblasti oddělené mezní teplotou T_C - *Curieovou teplotou*. V oblasti nízkých teplot se u feromagnetických



Obrázek 10.3: Pauliho paramagnetismus. Šedé oblasti znázorňují obsazení hladin elektrony s paralelně (\uparrow) a antiparalelně (\downarrow) orientovanými spiny vůči vnějšímu poli \vec{H}_0 .

materiálů vyskytují domény, které jsou spontánně zmagnetovány do jednoho směru i bez působení vnějšího pole \vec{H}_0 (*spontánní magnetizace* - \vec{M}_s). Toto uspořádání se nazývá *doménová struktura feromagnetik*. S rostoucí teplotou spontánní magnetizace domén klesá. Při dosažení Curieovy teploty se doménová struktura rozpadá. Během postupného ochlazování materiálu a jeho přechodu přes Curieovu teplotu se doménová struktura vytváří. Při teplotě $T = 0K$ nabývá spontánní magnetizace domény maxima - *absolutní nasycené magnetizace*. Teplotní průběh spontánní magnetizace domény je znázorněn na obrázku 10.4.



Obrázek 10.4: Teplotní průběh spontánní magnetizace feromagnetické domény

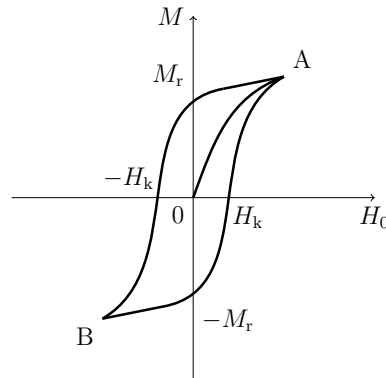
Nad Curieovou teplotou ($T > T_C$) se feromagnetické materiály chovají přibližně jako klasická paramagnetika a jejich susceptibilita se řídí *Curieovým-Weissovým zákonem*:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (10.14)$$

kde C je *Curieova konstanta* feromagnetika.

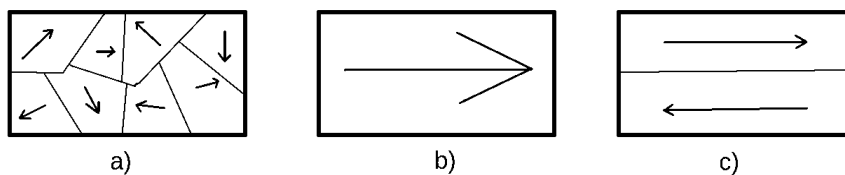
Při přechodu z paramagnetické (vysokoteplotní) do feromagnetické (nizkoteplotní) fáze vznikají v materiálu náhodně orientované magnetické domény, jejichž výsledná magnetizace se vzájemně vyruší. Feromagnetický materiál tak může i při teplotách pod Curieovou teplotou vykazovat nulovou celkovou spontánní magnetizaci. Chování takového vzorku je znázorněno na obrázku 10.5. S postupným zesilováním vnějšího magnetického pole dochází k nárůstu magnetizace materiálu až do bodu technického nasycení - *nasycené magnetizace*. Křivka, která tento jev popisuje, se nazývá *panenská křivka feromagnetika* (obrázek 10.5, oblast 0-A). S následným růstem intenzity vnějšího magnetického pole magnetizace vzorku dále nestoupá. Při vypnutí vnějšího magnetického pole v materiálu přetrvává tzv. *remanentní magnetizace* - M_r .

Ovlivnění vzorku vnějším magnetickým polem, které je opačně orientováno, způsobí nejprve pokles magnetizace materiálu až na nulovou hodnotu přídavného magnetického pole. Tato hodnota se nazývá *koercitivní intenzita magnetického pole* - H_k . Postupným zesilováním opačně orientovaného magnetického pole dospějeme k bodu opačného technického nasycení (bod B). Změnou orientace magnetického pole do původního směru dospějeme analogicky k bodu technického nasycení A, čímž je uzavřena tzv. *hysterezní smyčka* (viz obrázek 10.5).



Obrázek 10.5: Magnetizační křivka feromagnetika

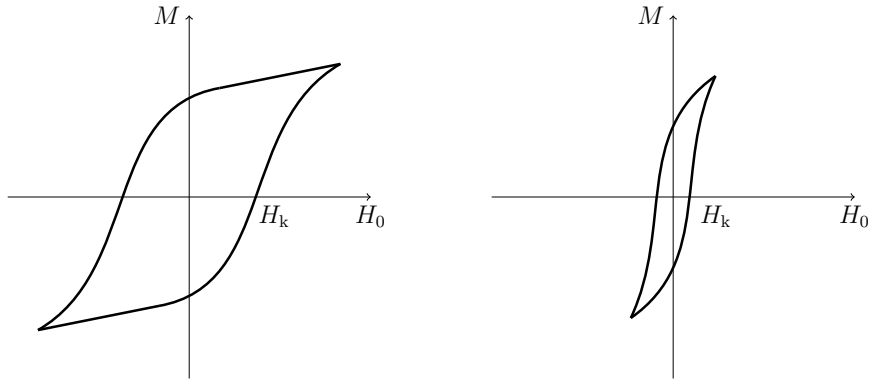
Feromagnetický materiál má doménovou strukturu. Doménami rozumíme oblasti s homogenní spontánní magnetizací. V případě technického nasycení jsou magnetické momenty shodně orientovány, zatímco při nulové celkové magnetizaci jsou domény orientovány tak, aby docházelo ke kompenzaci magnetizace jednotlivých domén. Feromagnetika lze odmagnetizovat zahřátím nad Curieovu teplotu a následným zchlazením. V tomto případě se spontánní magnetizace domén uspořádá náhodně. Odmagnetování lze rovněž dosáhnout vystavením vzorku střídavému magnetickému poli s klesající amplitudou magnetické indukce. V tomto případě však nedochází k náhodnému uspořádání a orientaci magnetických domén, neboť jednotlivé domény zůstanou přednostně orientovány v kladném a záporném smyslu střídavého magnetického pole. Tento proces je znázorněn na obrázku 10.6.



Obrázek 10.6: Doménová struktura feromagnetik: a) náhodná orientace spontánní magnetizace jednotlivých domén, b) technické nasycení vzorku, c) demagnetizace střídavým zeslabujícím se magnetickým polem.

Podle tvaru magnetizační křivky rozlišujeme feromagnetika *tvrdá* a *měkká*. Liší se především velikostí koercitivní intenzity magnetického pole H_k . Tvrdá feromagnetika, např. uhlíková ocel, jsou vhodná k tvorbě trvalých (*permanentních*) magnetů. Ta se využívají například v elektromotorech nebo k separaci a přenášení magnetických materiálů. Naopak

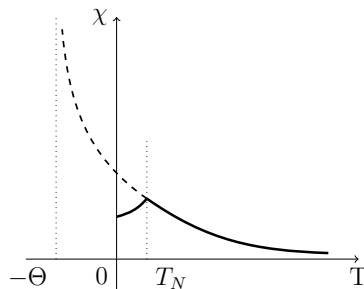
měkká feromagnetika mají hodnotu koercitivní magnetické indukce velmi nízkou a lze je využít například k výrobě transformátorových plechů. Nízká hodnota H_k zajišťuje, že nedochází k přílišným energetickým ztrátám a přeměně na teplo. Hysterezní smyčky tvrdých a měkkých feromagnetik jsou znázorněny na obrázku 10.7.



Obrázek 10.7: Magnetizační křivky tvrdých (vlevo) a měkkých (vpravo) feromagnetik

10.4.2 Antiferomagnetismus

Antiferomagnetismus je považován za nejrozšířenější typ magnetického uspořádání látek v přírodě. Antiferomagnetické látky mají kladnou susceptibilitu, která se řádově i teplotním průběhem podobá látce paramagnetické, avšak liší se průběhem v oblasti nízkých teplot. Typický průběh susceptibility antiferomagnetik je uveden na obrázku 10.8.



Obrázek 10.8: Teplotní průběh susceptibility antiferomagnetik

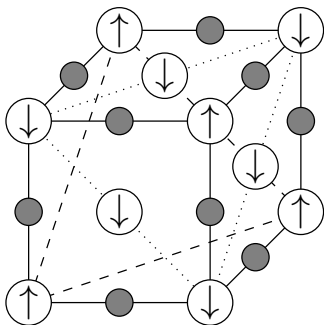
Nad tzv. *Néelovou teplotou* T_N lze susceptibilitu vyjádřit:

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta},$$

kde C je Curieova konstanta a Θ je *antiferomagnetická Curieova teplota*. V bodě T_N má susceptibilita své maximum. S klesající teplotou klesá i susceptibilita antiferomagnetika, avšak její průběh lze jen velmi obtížně vyjádřit.

V antiferomagnetickém materiálu jsou magnetické momenty orientovány antiparalelně tak, že se navzájem navenek vyruší. Pro teploty nad T_N se antiparalelní uspořádání magnetických momentů rozpadá. Toto uspořádání můžeme popsat jako dvě magnetické podmřížky, které jsou kladně (+ nebo \uparrow) a záporně (– nebo \downarrow) magneticky orientovány.

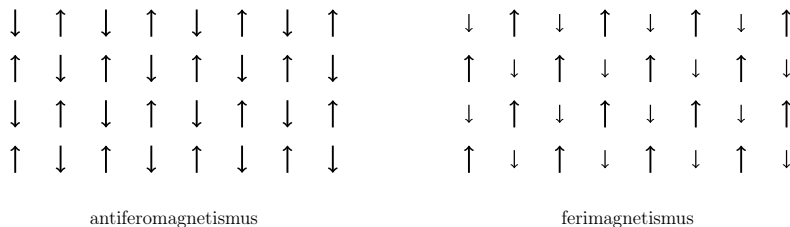
Příklad antiferomagnetické struktury MnO je uveden na obrázku 10.9.



Obrázek 10.9: Magnetická struktura MnO. Ionty manganu jsou znázorněny s kladně i záporně orientovanými magnetickými momenty. Ionty kyslíku jsou znázorněny jako šedé koule. Řezy rovinami atomů různě orientovaných magnetických momentů jsou znázorněny čárkovaně pro \uparrow a tečkovaně pro \downarrow .

10.4.3 Ferimagnetismus

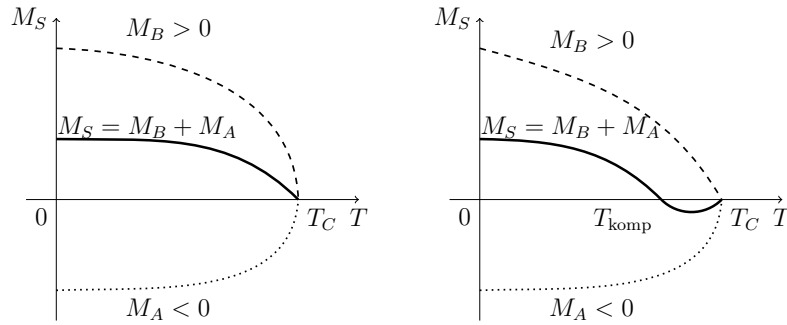
Ferimagnetismus je obvykle popisován jako částečně kompenzovaný (nevykompenzovaný) antiferomagnetismus. Pod Curieovou teplotou T_C (ferimagnetickou Néelovou teplotou T_{FN}) se materiál skládá ze dvou magnetických podmřížek, které jsou antiparalelně orientovány. Velikosti magnetických momentů těchto mřížek si nejsou rovny. Schématické znázornění antiferomagnetických a ferimagnetických mřížek je uvedeno na obrázku 10.10. Podobně jako u feromagnetických látek vytváří ferimagnetika doménovou strukturu. Pro teploty nad T_C platí, že doménová struktura se rozpadá a susceptibilita je řádově srovnatelná s paramagnetickými látkami, avšak teplotní průběh funkce $\chi^{-1}(T)$ není přímkový, jako u paramagnetik.



Obrázek 10.10: Schéma struktury antiferomagnetické a ferimagnetické látky

Vzhledem k různé povaze nositelů magnetických momentů obou rozdílných magnetických mřížek může teplotní průběh spontánní magnetizace u ferimagnetických látek vykazovat překvapivou křivku. V případě, že spontánní magnetizace silnější mřížky ubývá s

teplotou výrazně rychleji než magnetizace mřížky slabší, křivka celkové magnetizace vykazuje existenci tzv. *kompensačního bodu* (teploty), kdy celková spontánní magnetizace materiálu je nulová a současně nad touto teplotou materiál vykazuje opačně orientovanou spontánní magnetizaci, než za nižších teplot. Základní teplotní průběhy spontánní magnetizace u ferimagnetik jsou znázorněny na obrázku 10.11.



Obrázek 10.11: Spontánní magnetizace podmřížek a celková magnetizace ferimagnetických materiálů

10.4.4 Jevy provázející uspořádaný magnetický stav látek

Látky se spontánním magnetickým uspořádáním vykazují zajímavé nemagnetické vlastnosti, nejčastěji při přechodu přes Curieovu teplotu. Některé nemagnetické fyzikální veličiny mohou v tomto případě vykazovat anomální průběhy, zlomy, či extrémy. Mezi nejběžněji pozorované jevy patří:

- změna měrného tepla při přechodu přes Curieovu teplotu,
- *magnetokalorický jev* - změna teploty vzorku o ΔT při změně H_0 ,
- *magnetostrikce* - deformace vzorku vyvolaná jeho zmagnetováním,
- *Villariho jev* - změna magnetických vlastností vzorku vlivem jeho deformace,
- *magnetorezistence* - změna elektrického odporu při magnetování vzorku,
- odchylky od Hookova zákona, změny Youngova modulu.

Literatura

- D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra, C.S. Sunandana: *Electrical, Electronic and Magnetic Properties of Solids*. Springer, 2014.
- C.-G. Stefanita: *Magnetism. Basics and Application*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012.
- J. Šternberk: *Úvod do magnetismu pevných látek I*. SPN, Praha, 1979.
- I. Kraus, J. Fiala: *Elementární fyzika pevných látek*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2022.

Kapitola 11

Dielektrika

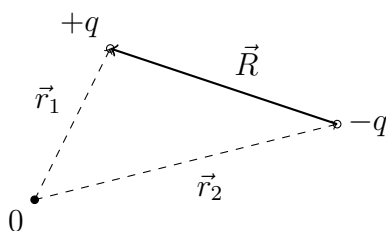
11.1 Dielektrika, polarizace

Dielektrika jsou látky, které neobsahují téměř žádné volné nositele náboje a jsou schopny se vlivem vnějšího elektrického pole polarizovat. Šíře zakázaného pásu u dielektrik obvykle přesahuje 3 eV. Za vysokých teplot může dojít k dramatickému nárůstu volných nositelů náboje termální excitací a látka tak ztrácí svůj charakter dielektrika.

Polarizace je jev, při kterém vzniká *elektrický dipól*, což je nerovnoměrné rozložení náboje v prostoru. Uvažujme nejjednodušší případ elektrického dipólu, kdy jsou v prostoru rozmístěny náboje $+q$ a $-q$. Pak dipólový moment těchto dvou nábojů je roven:

$$\vec{p} = q\vec{r}_1 - q\vec{r}_2 = q(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = q\vec{R}, \quad (11.1)$$

kde \vec{r}_1 , \vec{r}_2 jsou vektory poloh nábojů $+q$ a $-q$ a \vec{R} je jejich rozdílový vektor (viz obrázek 11.1).



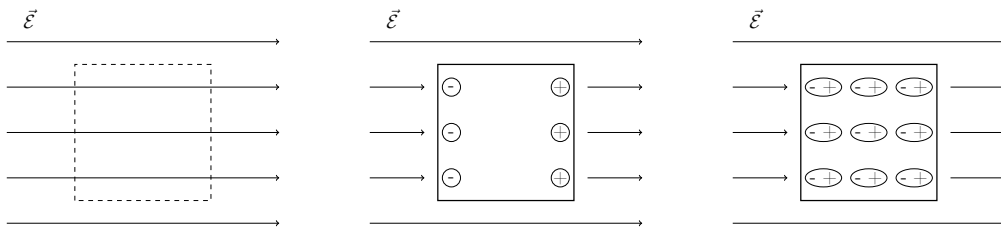
Obrázek 11.1: Dipólový moment $\vec{p} = q\vec{R}$

Již z podstaty stavby atomu nemůže být rozložení náboje v prostoru zcela homogenní. Většinou však dochází k tomu, že veškeré dipólové momenty se kompenzují natolik, že se látka navenek chová jako elektricky neutrální. Neutrální atomy či molekuly nejsou bez přítomnosti vnějšího pole polarizovány. Naopak *polární molekuly* mají nenulový dipólový moment i bez vlivu vnějšího pole. Příkladem je molekula vody H_2O . Termální pohyb molekul ve vodném prostředí však způsobuje kompenzaci jednotlivých molekul (nositelů dipólového momentu) do takové míry, že se voda navenek jeví jako elektricky neutrální. Polarizace

se projeví až vlivem vnějšího elektrického pole, které způsobí stáčení dipólů dle směru působení pole.

Vodiče mají bez vlivu vnějšího pole rovnoměrné rozdělení volných nositelů náboje, takže se dají považovat za elektricky neutrální. Umístěním vodiče do elektrického pole však dojde k přerozdělení elektrického náboje. Volné elektrony putují materiálem proti směru elektrického pole, díry ve směru elektrického pole. Takto vzniká na povrchu materiálu náboj, který vnější elektrické pole kompenzuje.

Vložení dielektrika, které nemá volné nositele elektrického náboje, nemůže dojít k přenosu elektrického náboje tak, jak k tomu dochází u vodivých materiálů. Dochází však k polarizaci a vzniku makroskopického elektrického dipólového momentu, který také vnější elektrické pole kompenzuje. Vložení vodiče a dielektrika do vnějšího elektrického pole je ukázáno na obrázku 11.2.



Obrázek 11.2: Vliv vnějšího elektrického pole $\vec{\mathcal{E}}$ (vlevo) na vodivý materiál (uprostřed) a dielektrikum (vpravo)

Hustotu elektrického dipólového momentu označujeme jako *elektrickou polarizaci* P . Ve vnějším elektrickém poli \mathcal{E} ji lze charakterizovat pomocí *vektoru polarizace* \vec{P} rovné dipólovému momentu objemové jednotky dielektrika:

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV}. \quad (11.2)$$

Pro izotropní lineární dielektrika a slabá pole $\vec{\mathcal{E}}$ zavádíme *elektrickou susceptibilitu* \varkappa , pro kterou platí:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \varkappa \vec{\mathcal{E}}, \quad (11.3)$$

kde ε_0 je permitivita vakua.

Dále zavádíme *elektrickou indukci* \vec{D} vztahem:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}} + \varepsilon_0 \varkappa \vec{\mathcal{E}} = \varepsilon_0 (1 + \varkappa) \vec{\mathcal{E}}. \quad (11.4)$$

Člen $(1 + \varkappa)$ označujeme za *relativní permitivitu* ε_r , která společně s elektrickou susceptibilitou vyjadřují schopnost dielektrika se polarizovat ve vnějším elektrickém poli. V případě neizotropního dielektrika se stává relativní permitivita tenzorem 2. řádu a skalární tvar rovnice $D = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathcal{E}$ přechází do tvaru:

$$D_k = \varepsilon_0 \sum_l \varepsilon_{kl} \mathcal{E}_l. \quad (11.5)$$

11.2 Polarizovatelnost a mechanismy polarizace

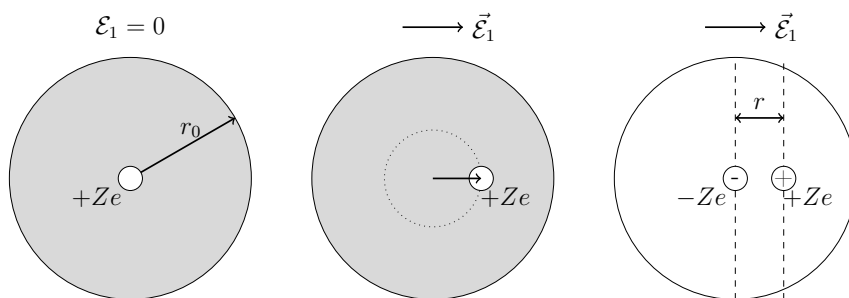
Polarizovatelnost α vyjadřuje schopnost látky se polarizovat ve vnějším elektrickém poli, resp. koeficient úměrnosti mezi dipólovým elektrickým momentem elementárního dipólu \vec{p} a vnějším elektrickým polem $\vec{\mathcal{E}}$:

$$\vec{p} = \alpha \vec{\mathcal{E}}. \quad (11.6)$$

Polarizovatelnost dielektrika velmi záleží na frekvenci vnějšího elektrického pole. Rozlišujeme tři základní složky polarizovatelnosti: *elektronovou*, *iontovou* a *orientační*. Vzhledem k rychlosti odpovědi na vnější elektrické pole se mechanismy polarizace uplatňují v různých pásmech frekvencí.

11.2.1 Elektronová polarizace

Elektronovou polarizaci obvykle popisujeme pomocí posunu elektronového obalu atomu vzhledem k jádru. Uvažujme jednoduchý atomární model, kdy je bodové jádro s nábojem $+Ze$ uvnitř homogenního kulového oblaku náboje elektronů s poloměrem r_0 a opačným celkovým nábojem $-Ze$, kde Z je počet elektronů (protonů) v atomu. Přiložením vnějšího pole \mathcal{E}_1 dojde k posunu jádra o vzdálenost r a nově k ustavení rovnováhy. Toto schéma je znázorněno na obrázku 11.3.



Obrázek 11.3: Elektronovou polarizaci lze v prvním přiblížení popsat vychýlením polohy jádra atomu od jeho rovnovážné polohy

Síla F_1 , která na jádro působí, je rovna $F_1 = Ze\mathcal{E}_1$. Pole $\mathcal{E}_2(r)$, které působí proti vnějšímu poli \mathcal{E}_1 , lze pomocí Gaussovy věty vyjádřit:

$$\mathcal{E}_2(r)4\pi r^2 = \frac{\rho}{\epsilon_0} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3. \quad (11.7)$$

Předpokládáme-li homogenní oblak náboje elektronů, pak hustota elektrického náboje ρ je rovna

$$\rho = -\frac{Ze}{\frac{4}{3}\pi r_0^3}. \quad (11.8)$$

Pro pole $\mathcal{E}_2(r)$ platí:

$$\mathcal{E}_2(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r_0^3} r. \quad (11.9)$$

Elektronový oblak působí na posunuté jádro silou:

$$F_2 = Ze\mathcal{E}_2(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{r_0^3} r. \quad (11.10)$$

Vzhledem k rovnováze obou sil platí $F_1 + F_2 = 0$, tedy:

$$Ze\mathcal{E}_1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{r_0^3} r = 0 \quad (11.11)$$

a dále

$$Zer = 4\pi\epsilon_0 r_0^3 \mathcal{E}_1. \quad (11.12)$$

Přiložením vnějšího pole \mathcal{E}_1 vzniká elektrický dipól, který lze interpretovat vložením záporného náboje do jádra a vložením kladného náboje o velikosti Ze do vzdálenosti r od původní polohy jádra atomu. Elektrický dipólový moment je roven $p = Zer$. Elektronovou polarizovatelnost můžeme v prvním přiblížení vyjádřit:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 r_0^3. \quad (11.13)$$

Tímto způsobem vypočtená elektronová polarizovatelnost dává pouze řádovou shodu s experimentálně naměřenými hodnotami. Navíc tento model nezohledňuje časově proměnné pole \mathcal{E}_1 . Alespoň však vysvětluje pozorování, že polarizovatelnost závisí na třetí mocnině poloměru atomu a lze tímto způsobem kvalitativně předpovědět chování prvků v Mendělejevově tabulce prvků. Z hlediska rychlosti odezvy je elektronová polarizace nejrychlejší z výše uvedených mechanismů. Proto se projevuje i pro pole s frekvencemi dosahujícími řádu 10^{15} Hz.

11.2.2 Iontová polarizace

Iontovou polarizaci lze popsat pomocí posunu nabitých iontů vzhledem k ostatním iontům. Ideální materiály pro tento typ polarizace jsou iontové krystaly. Vyjdeme ze základní představy soustavy dvou iontů s náboji $+q$ a $-q$, které mají díky rovnovážné poloze a charakteru iontové vazby od sebe vzdálenost a . Tato vzdálenost je dána podmínkou rovnováhy přitažlivých Coulombových sil a repulzivních sil elektronových obalů:

$$F(a) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{a^2} + \frac{n\beta}{a^{n+1}} = 0. \quad (11.14)$$

Koeficient β lze vyjádřit:

$$\beta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2 a^{n-1}}{n}. \quad (11.15)$$

Vnější pole \mathcal{E}_1 způsobí posun iontů o vzdálenost Δr (viz obrázek 11.4). Potenciální energie tohoto stavu $U(a + \Delta r)$ lze v blízkém okolí vyjádřit:

$$U(a + \Delta r) = U(a) + \left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_a \Delta r + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \right|_a (\Delta r)^2 + \dots \quad (11.16)$$



Obrázek 11.4: Posuny iontů vlivem vnějšího pole \mathcal{E}_1 .

Protože se ionty ve vzdálenosti a nachází v rovnovážné poloze, platí:

$$\left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_a = 0. \quad (11.17)$$

Změnu potenciální energie lze v prvním přiblížení vyjádřit:

$$\Delta U(a + \Delta r) = U(a + \Delta r) - U(a) = \frac{1}{2} k (\Delta r)^2. \quad (11.18)$$

Pomocí vztahů (11.16) a (11.18) lze totiž vyjádřit vratnou sílu F_2 působící na vychýlené ionty:

$$F_2 = - \frac{\partial U(a + \Delta r)}{\partial(\Delta r)} = - \left. \frac{\partial^2 U(a + \Delta r)}{\partial r^2} \right|_a \Delta r = -k \Delta r. \quad (11.19)$$

Rovnováhu sil $F_1 + F_2 = 0$ působících na ionty můžeme vyjádřit:

$$q\mathcal{E}_1 - k\Delta r = 0. \quad (11.20)$$

Ze vztahu (11.20) plyne vztah pro iontovou polarizovatelnost:

$$\alpha = \frac{q\Delta r}{\mathcal{E}_1} = \frac{q(k\Delta r)}{k\mathcal{E}_1} = \frac{q^2\mathcal{E}_1}{k\mathcal{E}_1} = \frac{q^2}{k}. \quad (11.21)$$

Konstantu k vypočteme:

$$k = \left. \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \right|_a = - \left. \frac{\partial F(r)}{\partial r} \right|_a = -2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{a^3} + \frac{n(n+1)\beta}{a^{n+2}} \quad (11.22)$$

Pomocí vztahu pro β (11.15):

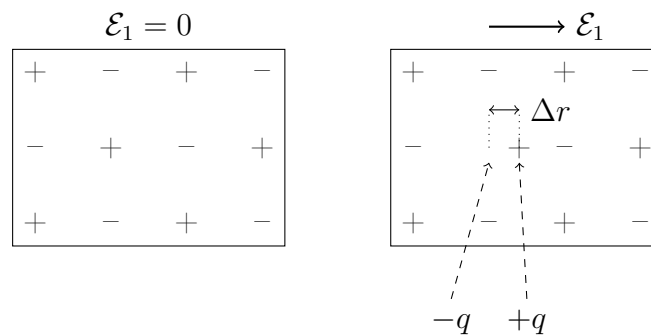
$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{a^3} (n-1). \quad (11.23)$$

Užitím vztahů (11.21) a (11.23) můžeme iontovou polarizovatelnost vyjádřit:

$$\alpha = \frac{q^2}{k} = \frac{4\pi\epsilon_0 a^3}{n-1}. \quad (11.24)$$

Vztah pro iontovou polarizovatelnost (11.24) připomíná vztah (11.13) pro elektronovou polarizovatelnost. Avšak vzdálenost a v případě iontové polarizovatelnosti odráží vzdálenost dvou iontů a je v jednoduchých případech přibližně rovna dvojnásobku iontových poloměrů. Iontová polarizace je spjata s posunem iontů. Proto se nemůže projevat do tak vysokých frekvencí, jako polarizace elektronová. Frekvence polí, při kterých je ještě iontová polarizovatelnost pozorovatelná, dosahují maximálně řádu 10^{12} Hz.

Pro dokonalejší popis iontových krystalů lze postupovat podobně jako u elektronové polarizovatelnosti. Posun iontu (např. kladného) o vzdálenost Δr lze aproximovat vložením náboje $-q$ na jeho původní místo a náboje $+q$ na místo o Δr vzdálené. Schéma této náhrady je uvedeno na obrázku 11.5. Ani v tomto případě však není tato teorie natolik dokonalá, aby dokázala správně předpovídat hodnoty relativní permitivity jednotlivých materiálů pouze na základě jejich struktury. Detailnější popis je však nad rámec tohoto skriptu.



Obrázek 11.5: Iontová polarizace uvnitř iontového krystalu

11.2.3 Orientační polarizace

Orientační polarizaci lze pozorovat u látek, které se skládají z molekul s vlastním permanentním elektrickým dipólovým momentem $\vec{\mu}_p$, který lze vlivem vnějšího pole cíleně orientovat. To znamená, že tyto molekuly musí mít uvnitř látky jistou volnost pohybu ve smyslu translace, nebo rotace.

Úvahou, která je podobná základnímu odvození chování paramagnetik, lze dospět k závěru, že orientační polarizovatelnost můžeme vyjádřit:

$$\alpha \sim \frac{\mu_p^2}{kT}. \quad (11.25)$$

Tato závislost přibližně odráží skutečnost, že orientační polarizovatelnost závisí na druhé mocnině velikosti dipólového momentu molekul μ_p . Experimentální měření však ukazují, že relativní permitivita ϵ_r může s teplotou růst i klesat, v závislosti na zvoleném materiálu. Vysvětlení pro oba protichůdné jevy lze najít v jiných vlastnostech materiálu. Zvýšení teploty vede ke zmenšení počtu částic v objemové jednotce materiálu z důvodu teplotní roztažnosti. Tento jev způsobuje snížení ϵ_r s rostoucí teplotou. Naopak některé materiály jsou složeny z molekul, které mají v rámci uspořádání krystalové mřížky pouze omezenou možnost se orientovat vnějším elektrickým polem a nárůst teploty způsobuje snadnější možnost

orientace elektrického dipólového momentu. Tím dochází k nárůstu relativní permitivity při rostoucí teplotě. Oba jevy jsou svým vlivem protichůdné a skutečný průběh relativní permitivity je závislý na tom, který z uvedených jevů v daném materiálu převládá.

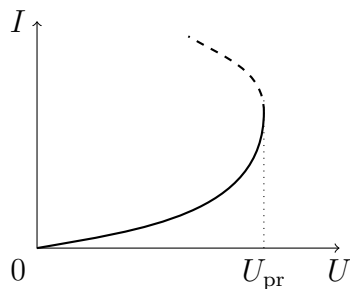
Významný vliv na orientační polarizaci dielektrika mají samozřejmě i fázové přechody. U některých molekul, např. nitrometan, dochází vlivem tuhnutí k potlačení možnosti rotace molekul. Obecně platí, že symetričtější molekuly si snadněji zachovávají volnost rotačního pohybu i v pevném skupenství.

11.3 Průraz dielektrik

Při velmi vysokých polích přestává u dielektrik platit Ohmův zákon. Proudová hustota začne růst přibližně exponenciálně a při dosažení kritického napětí dochází k *narušení elektrické pevnosti* (průrazu) *dielektrika* a dielektrikum se nevratně stává vodičem. Průraznou intenzitu elektrického pole značíme \mathcal{E}_{pr} . Elektrickou pevnost dielektrika můžeme vyjádřit jako:

$$\mathcal{E}_{\text{pr}} = \frac{U_{\text{pr}}}{d}, \quad (11.26)$$

kde d je tloušťka dielektrika a U_{pr} je *průrazné napětí*. Voltampérová charakteristika průrazu dielektrika je zjednodušená na obrázku 11.6.



Obrázek 11.6: Voltampérová charakteristika průrazu dielektrika

Rozlišujeme dva mechanismy průrazu dielektrik: *tepelný* a *elektrický*.

11.3.1 Tepelný průraz

Tepelný průraz lze zjednodušeně popsat zahříváním dielektrika při průchodu elektrického proudu. Tepelné ztráty Q , ke kterým při průchodu elektrického proudu dochází, lze vyjádřit jako:

$$Q \sim \frac{U^2}{R}, \quad (11.27)$$

kde U je napětí a R odpor dielektrika. Teplo, které je generováno elektrickým proudem uvnitř dielektrika, lze v omezeném rozsahu odvádět. Pokud množství generovaného tepla

při zátěži překročí množství tepla, které lze při zatížení odvádět, dochází k dramatickému nárůstu teploty uvnitř dielektrika, zvýšení vodivosti a následně k tepelnému průrazu. Z rovnice (11.27) plyne, že $U_{\text{pr}} \sim \sqrt{R}$. Podobně, jako tomu bylo u mechanismů polarizace dielektrik, hodnota průrazného napětí také závisí na dalších charakteristikách užitého napětí, např. frekvence střídavého proudu vs. stejnosměrný proud.

11.3.2 Elektrický průraz

Elektrický průraz nastává u dielektrik za mnohem vyšších polí, než průraz tepelný. Při jeho úplném popisu je třeba zvážit lavinový efekt a defekty materiálu. K narušení dielektrika dochází často v mikrotrhlinách, kde je elektrické pole nehomogenní. Experimentální hodnota potom velmi závisí i na kvalitě výrobního procesu a od vypočtené hodnoty se může výrazně lišit.

Pouze zjednodušenou představu o intenzitě elektrického pole nutné k elektrickému průrazu můžeme získat, vyjdeme-li z rovnice (11.14). Při zvyšování vzdálenosti iontů nejdříve roste výsledná přitažlivá síla, nabývá maxima ve vzdálenosti r_{pr} a v další oblasti postupně klesá. Elektrický průraz nastává při překonání maxima výsledné přitažlivé síly. Pro toto maximum platí:

$$\left. \frac{dF}{dr} \right|_{r_{\text{pr}}} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_{\text{pr}}^3} - \frac{(n+1)n\beta}{r_{\text{pr}}^{n+2}} = 0. \quad (11.28)$$

Koeficient β získáme z rovnice (11.15) a můžeme vyjádřit r_{pr} jako:

$$r_{\text{pr}} = \sqrt[n-1]{\frac{n+1}{2}} a, \quad (11.29)$$

kde a je rovnovážná hodnota vzdálenosti iontů. Z tohoto výrazu můžeme vypočítat maximální přitažlivou sílu mezi molekulami F_{max} . Aby došlo k porušení jejich vazeb, musí být splněno $q\mathcal{E}_{\text{pr}} \geq F_{\text{max}}$. Omezením tohoto přístupu však je, že uvažujeme pouze iontové krystaly a stejnosměrné napětí. Ani v tomto případě však složitost celého problému neumožňuje s uspokojivou přesností elektrický průraz vysvětlit.

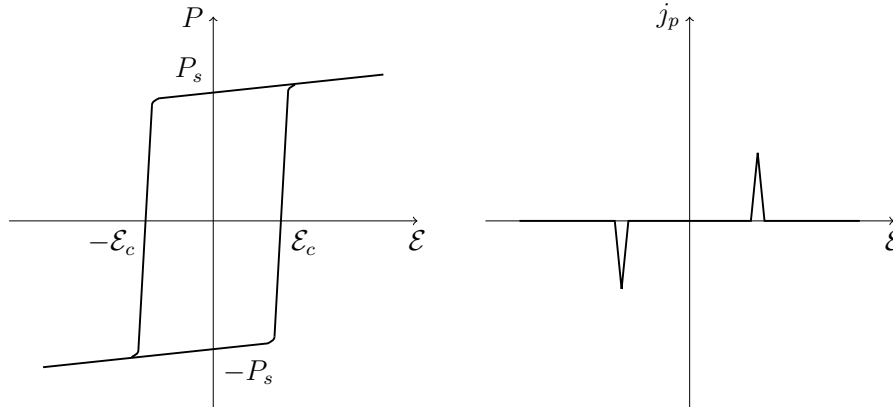
11.4 Feroelektrika

Feroelektrika jsou látky se spontánní polarizací P_s , které jsou schopny vlivem vnějšího působení (elektrické pole, napětí) měnit směr polarizace. Feroelektrické látky se v mnoha ohledech podobají látkám feromagnetickým. Spontánní polarizaci vykazují pouze pod Curieovou teplotou T_C , zatímco při teplotách nad T_C vykazují paraelektrické vlastnosti. V paraelektrické fázi se relativní diferenciální permitivita ϵ_d řídí Curieovým-Weissovým zákonem:

$$\epsilon_d = \frac{C}{T - T_C} + \epsilon_{el}, \quad (11.30)$$

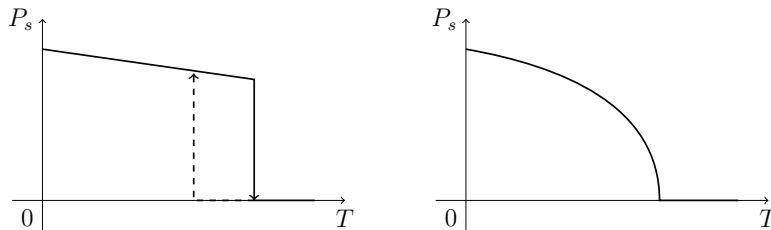
kde ϵ_{el} je relativní permitivita odpovídající elektronové polarizaci.

Feroelektrická fáze se vyznačuje doménovou strukturou a hysterezní smyčkou podobnou feromagnetickým látkám (viz obrázek 11.7). Ta je charakterizována bodem technického nasycení, remanentní polarizací a koercitivním polem. Významnou odlišností feroelektrických látek od látek magnetických je tzv. *přepolarizační proud* j_p . Ten protéká feroelektrikem při jeho přepolarizování (obrázek 11.7). K tomuto jevu u magnetických látek při přemagnetování domén nedochází.



Obrázek 11.7: Hysterezní křivka feroelektrik (vlevo) a průběh přepolarizačního proudu j_p (vpravo)

Přechod mezi paraelektrickou a feroelektrickou fází je u některých feroelektrik fázovým přechodem 1. druhu, u jiných fázovým přechodem 2. druhu (obrázek 11.8). Analogicky k antiferomagnetikům existují antiferoelektrické materiály, v nichž jsou spontánní dipóly uspořádány antiparalelně. Výsledný dipólový moment krystalu bez vlivu vnějšího elektrického pole je nulový.



Obrázek 11.8: Závislost spontánní polarizace na teplotě pro feroelektrika s fázovým přechodem 1. druhu (vlevo) a fázovým přechodem 2. druhu (vpravo)

Literatura

- I. Kraus, J. Fiala: *Elementární fyzika pevných látek*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2022.
- Z. Brykner: *Fyzika dielektrik*. ČVUT Praha, Praha, 1983.

Kapitola 12

Optické vlastnosti pevných látek

Elektromagnetické záření interaguje s látkou mnoha různými způsoby. Kovy se lesknou, ale voda je průhledná. Barevná skla a drahokamy propouštějí některé barvy, ale absorbují jiné. Některé optické jevy mohou nastávat i v kapalinách a plynech, některé však pouze v pevných látkách a naopak.

Tato kapitola představuje úvod do základních optických jevů se zaměřením na pevné látky a jejich technologickou aplikaci.

12.1 Základní optické jevy

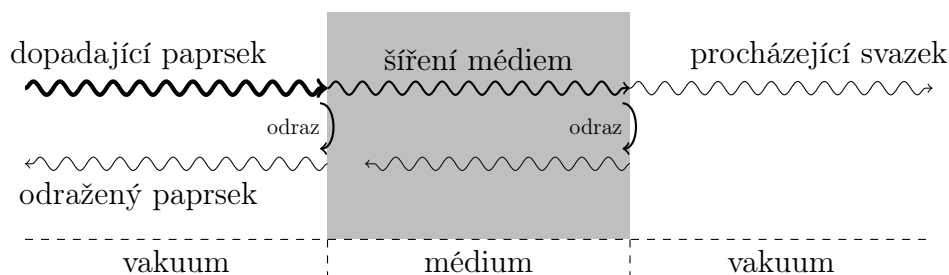
Optické vlastnosti pevných látek mohou být klasifikovány pomocí tří základních jevů - *odraz*, *šíření* a *průchod*. Tyto jevy jsou znázorněny na obrázku 12.1. Dopadá-li paprsek generovaný na optické médium, část paprsku je odražena zpět a část se médiem šíří dál. Dopadá-li šířící se paprsek na zadní hranu média, může opětovně dojít k odražení části paprsku a k částečnému průchodu skrz optické médium. Intenzita procházejícího paprsku je úměrná odrazivosti obou rozhraní a také vlastnostem šíření paprsku skrz médium. Odrazivost materiálu vyjádříme pomocí *reflektivity* R , která udává poměr intenzity odraženého svazku vůči intenzitě svazku dopadajícího. Podobně je definován koeficient *propustnosti* T . Ze zákona zachování energie nutně vyplývá:

$$R + T = 1. \quad (12.1)$$

K jevům, ke kterým dochází při šíření paprsku materiálem, patří *disperse*, *absorpce* a *rozptyl*. Tyto jevy jsou znázorněny na obrázku 12.2. Disperzí nazýváme jev, kdy paprsek dopadající na optické médium při průchodu změní rychlost šíření v . Pro daný materiál pak zavádíme *index lomu* n , který charakterizuje rychlost tohoto šíření vztaženou k rychlosti světla ve vakuu c :

$$n = \frac{c}{v}. \quad (12.2)$$

Při absorpci je paprsek při průchodu zeslabován. Intenzita procházejícího světla je v tomto případě závislá nejen na odrazu, ale i absorpci. Selektivní absorpce určitých vlnových délek je odpovědná za zabarvení materiálu. Například krystaly rubínu (Al_2O_3 s příměsí Cr) jsou červené (ružové), protože absorbují modré a zelené světlo, nikoli červené.



Obrázek 12.1: Základní optické jevy pro neabsorbující prostředí: odraz, šíření a průchod skrz optické médium

Absorpci záření materiálem lze charakterizovat pomocí *absorpčního koeficientu* α . Je definována jako úbytek intezity dopadajícího svazku, který je absorbován na jednotkové délce materiálu. Dopadá-li svazek na materiál podél osy z , pak úbytek intezity $I(z)$ v bodě z lze vyjádřit:

$$dI = -\alpha I(z) dz. \quad (12.3)$$

Tento výraz lze převést do tvaru:

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z), \quad (12.4)$$

kde I_0 je intenzita v bodě $z = 0$.

Absorpční koeficient je velmi závislý na frekvenci záření. Proto některé optické materiály mohou absorbovat v určitých oblastech vlnových délek, ale ne v oblastech dalších.

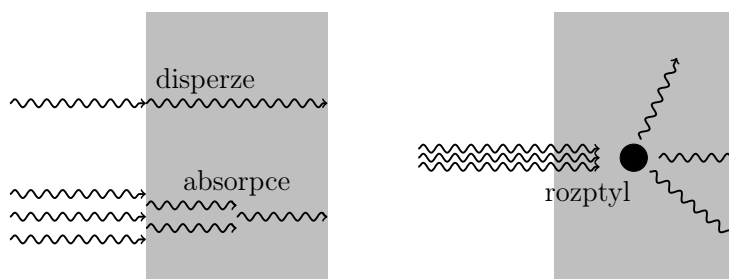
Rozptyl je jev, při kterém paprsek po interakci s materiálem mění směr šíření, případně frekvenci. Celkový počet fotonů zůstává nezměněn, ale část fotonů je rozptýlena do jiných směrů. Proto klesá počet fotonů šířících se ve stejném směru, jako dopadající paprsek. Pokud nedochází ke změně frekvence u rozptýlených paprsků, hovoříme o rozptylu *elastickém*. Pokud ke změně frekvence dochází, nazýváme takový rozptyl *neelastický*.

Luminiscence je obecný termín popisující spontánní emisi záření excitovanými atomy materiálu. Jedna z možností, jak k excitaci atomů může docházet, je absorpce fotonů. V takovém případě k luminiscenci může docházet pouze u absorbujícího materiálu. Záření generované luminiscencí je emitováno do všech směrů a má jinou frekvenci, než dopadající svazek. Luminiscencí se budeme podrobněji zabývat v kapitole 12.8.

Výčet těchto jevů je možno doplnit jevy dalšími, které však vyžadují detailnější fyzikální popis, který přesahuje rámec tohoto skriptu. Například *generace druhé harmonické vlny*, či jiné jevy vysvětlitelné pomocí nelineární optiky. Mnoho z těchto jevů se podařilo odhalit až pomocí laserů, velmi výkonných zdrojů světelných paprsků – kapitola 12.9.

12.2 Absorpce a emise fotonu

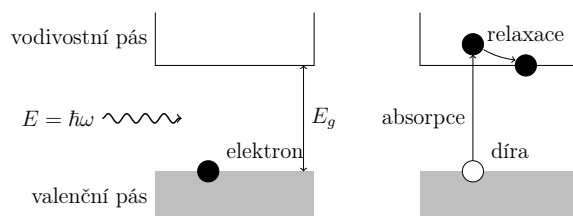
Částice se v látce nachází ve stavu s nejnižší energií, není-li vystavena vnějšímu působení. Takový stav nazýváme *základní*. Nabývá-li částice některé z vyšších hodnot dovolených



Obrázek 12.2: Optické jevy při průchodu paprsku homogenním a izotropním materiálem: disperze, absorpce, rozptyl

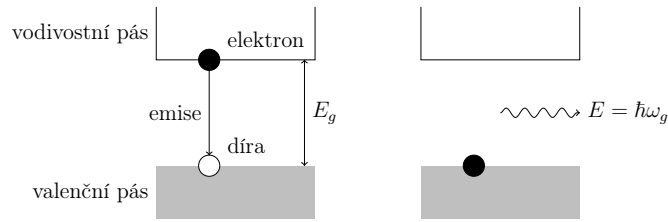
energií, hovoříme o stavu *excitovaném*. Excitovaný stav obvykle není trvalý a po určitém čase samovolně nastává přechod zpět do základního stavu. Tento přechod může a nemusí být doprovázen vyzářením energie. U polovodičů, resp. dielektrik, hovoříme o základním stavu, pokud všechny elektrony obsazují nejnižší povolené hladiny energií v pásovém schématu. Excitovaný stav reprezentuje atom s alespoň jedním elektronem na vyšší hladině, případně s elektronem v pásu vodivostním.

Dopadá-li foton na materiál, může v principu docházet k několika různým druhům interakcí. Foton může interagovat s krystalovou mříží a předat kmitům mříže kvantum energie. Dochází-li k přenosu dostatečné energie fotonu na elektron (např. ve valenčním pásu) tak, že elektron přeskočí na vyšší energetickou hladinu (např. překoná bariéru zakázaného pásu a přejde do pásu vodivostního $E \geq E_g$), hovoříme o *absorpci fotonu* elektronem. Schéma absorpce fotonu je uvedeno na obrázku 12.3.



Obrázek 12.3: Absorpce fotonu

Spontánní emise je děj, při kterém přechází elektron z vyšší energetické hladiny (např. vodivostní pás) na hladinu nižší (např. valenční pás, rekombinace s dírou) za současného vyzáření kvanta energie - fotonu. Při přechodu jednoho elektronu dochází k vyzáření jednoho fotonu s energií, která je právě rovna rozdílu energetických hladin mezi přechody. Takovému přechodu rovněž říkáme *zářivý přechod*. Přechod elektronu z vyšší hladiny na nižší nemusí nutně být provázen emisí fotonu. V tomto případě hovoříme o *nezářivém přechodu*. Schéma zářivého přechodu je znázorněno na obrázku 12.4.



Obrázek 12.4: Spontánní emise

12.3 Elektromagnetická teorie světla

Šíření elektromagnetických vln v pevných látkách popisují Maxwellovy rovnice:

$$\text{rot}\vec{\mathcal{E}} = -\mu_0\mu_r \frac{\partial\vec{H}}{\partial t} \quad (12.5)$$

$$\text{rot}\vec{H} = \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \quad (12.6)$$

$$\text{div}\vec{D} = \rho \quad (12.7)$$

$$\text{div}\vec{H} = 0, \quad (12.8)$$

kde μ_0 je permeabilita vakua, μ_r je relativní permeabilita, ρ hustota volného náboje a \vec{j} je proudová hustota. V případě slabých kvazistacionárních elektromagnetických polí a pro nemagnetické, elektricky vodivé, homogenní a izotropní prostředí můžeme vyjádřit materiálové vztahy:

$$\mu_r = 1 \quad (12.9)$$

$$\rho = 0 \quad (12.10)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0\epsilon_r\vec{\mathcal{E}} \quad (12.11)$$

$$\vec{j} = \sigma\vec{\mathcal{E}}, \quad (12.12)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua, ϵ_r relativní permitivita a σ je měrná vodivost materiálu. Hustota volného náboje v rovnici (12.10) je nulová, neboť v homogenním vodivém prostředí nemůže trvale existovat objemový náboj. Vztahy (12.11) a 12.12 jsou lineární a platí pro tzv. *lineární optiku*.

Rovnice (12.5) - (12.8) je pak možno převést do tvaru:

$$\text{rot}\vec{\mathcal{E}} = -\mu_0 \frac{\partial\vec{H}}{\partial t} \quad (12.13)$$

$$\text{rot}\vec{H} = \epsilon_0\epsilon_r \frac{\partial\vec{\mathcal{E}}}{\partial t} + \sigma\vec{\mathcal{E}} \quad (12.14)$$

$$\text{div}\vec{\mathcal{E}} = 0 \quad (12.15)$$

$$\text{div}\vec{H} = 0. \quad (12.16)$$

Řešení této soustavy rovnic lze hledat ve tvaru lineárně polarizované rovinné harmonické postupné vlny:

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos \left[\omega \left(t - \frac{\vec{s} \cdot \vec{r}}{v} \right) \right], \quad (12.17)$$

kde \vec{s} je vektor směru šíření elektromagnetické vlny. Pro nevodivé prostředí ($\sigma = 0$) platí:

$$\frac{1}{v^2} = \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r. \quad (12.18)$$

Ve vakuu, kde $\varepsilon_r = 1$ platí:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = c. \quad (12.19)$$

Pro šíření elektromagnetických vln prostředím zavádíme materiálové konstanty. Index lomu n pro nevodivé prostředí je definován vtažením (12.2) a platí vztah: $n^2 = \varepsilon_r$. Ve vodivém prostředí zavádíme komplexní index lomu $N = n + ik$, kde k nazýváme *index absorpce* a charakterizuje tlumení elektrické amplitudy elektromagnetické vlny ve vodivém prostředí. Zavedeme-li komplexní permitivitu $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, lze odvodit:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (12.20)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = 2nk. \quad (12.21)$$

Ve vodivém prostředí dochází k energetickým ztrátám. Tyto ztráty převedené na Jouleovo teplo lze vyjádřit pomocí vztahu:

$$Z = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \omega \mathcal{E}^2. \quad (12.22)$$

Materiálová konstanta ε_2 je charakteristikou energetických ztrát elektromagnetické vlny Jouleovým teplem v jednotce objemu. S koeficientem absorpce je svázána vztahem:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{2\pi \varepsilon_2}{n\lambda}. \quad (12.23)$$

Snažíme-li se charakterizovat vlastnosti nových materiálů, můžeme k určení α a k použít vzorků různých tloušťek. Velikost n lze určit z měření rychlosti světla v prostředí. Tato měření však lze spolehlivě provádět pouze pro prostředí s malou absorpcí (například různá skla). Pro silně absorbující materiály (například kovy) je nutno použít reflexních měření.

Další vlastností plynoucí z rovnic popisujících šíření paprsku materiálem je podmínka $\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \vec{s} = 0$. Analogická podmínka platí pro \vec{H} . Pro šíření elektromagnetické vlny prostředím platí $\vec{\mathcal{E}} \perp \vec{s}$ a $\vec{H} \perp \vec{s}$, tj. prostředím se může šířit pouze příčné elektromagnetické vlnění.

12.4 Interference rovinných vln, polarizace

Interference je jev, při kterém se dvě nebo více vln skládá do výsledné vlny s vlastní amplitudou. Skládá-li se více vlnění současně, lze každé z vlnění jednotlivě popisovat tak, jako by se jednotlivá vlnění šířila nezávisle. Výsledná amplituda je dána principem superpozice kmitání jednotlivých vlnění.

12.4.1 Dvě shodně lineárně polarizované monochromatické vlny o stejné frekvenci šířící se ve stejném směru

Nechť se dvě shodně lineárně polarizovaná monochromatická vlnění o stejné frekvenci šíří ve stejném směru $\vec{k}_1 = \vec{k}_2 = \vec{k}$. Intenzitu elektrického pole můžeme pro obě vlny zjednodušeně vyjádřit:

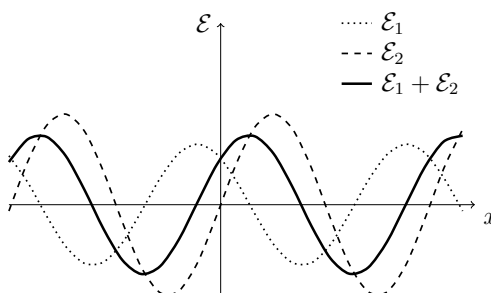
$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_{01} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) = \mathcal{E}_{01} \cos \psi \quad (12.24)$$

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{02} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta) = \mathcal{E}_{02} \cos(\psi + \delta). \quad (12.25)$$

Vlna, která vznikne superpozicí, má stejnou frekvenci jako obě původní vlny. Pro intenzitu složené vlny platí:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta. \quad (12.26)$$

Ze vztahu (12.26) plyne, že maximální hodnoty intenzity složená vlna dosáhne při splnění podmínky $\cos \delta = 1$ (konstruktivní interference) a minimální hodnoty intenzity při $\cos \delta = -1$ (destruktivní interference). Příklad interference je ukázán na obrázku 12.5.



Obrázek 12.5: Interference dvou shodně lineárně polarizovaných monochromatických vln o stejné frekvenci

Výše odvozené vztahy jsou v praxi platné pouze s určitým omezením. Většina zdrojů záření není schopna udržet podmínku konstantního fázového posuvu v čase, $\delta \neq konst.$, ale $\delta = \delta(t)$. Z toho důvodu v praxi zavádíme veličiny *koherenční délka* l a *koherenční doba* τ , které souvisí vztahem $l = v\tau$. Na této vzdálenosti, resp. po tuto dobu, je přibližně zachována stálost amplitudy, frekvence a fáze vlny, kterou daný zdroj budí. Typickým příkladem zdroje nekoherentního světla jsou žárovky a výbojové trubice. Naopak mezi zdroje s nejlepšími koherenčními vlastnostmi patří LASER (kapitola 12.9).

12.4.2 Dvě navzájem kolmo polarizované vlny o stejné frekvenci šířící se ve stejném směru

Zvolme soustavu souřadnic tak, že obě interferující vlny se šíří ve směru osy z , jedna vlna je polarizována ve směru osy x , druhá ve směru osy y . Obě vlnění lze vyjádřit:

$$\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_{0x} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_x) = \mathcal{E}_{0x} \cos(\psi + \delta_x) \quad (12.27)$$

$$\mathcal{E}_y = \mathcal{E}_{0y} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_y) = \mathcal{E}_{0y} \cos(\psi + \delta_y). \quad (12.28)$$

Výslednou elektrickou intenzitu $\vec{\mathcal{E}}$ získáme jako vektorový součet intenzit $\vec{\mathcal{E}}_x$ a $\vec{\mathcal{E}}_y$. Pomocí vzorce $\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cdot \cos \beta - \sin \alpha \cdot \sin \beta$ lze vlnové reprezentace (12.27) a (12.28) převést do tvaru:

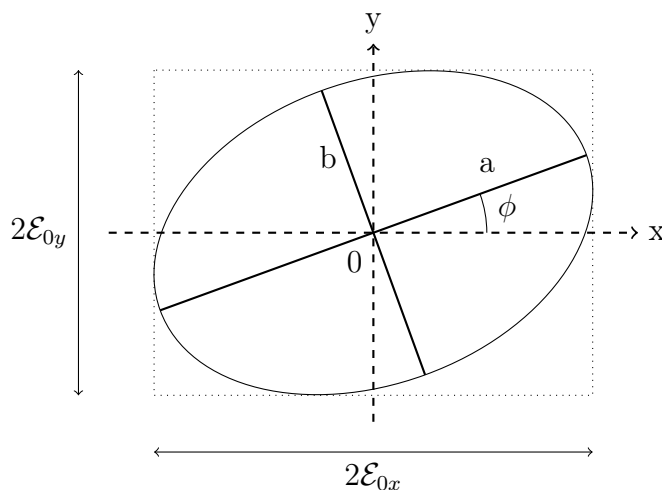
$$\frac{\mathcal{E}_x}{\mathcal{E}_{0x}} = \cos \psi \cdot \cos \delta_x - \sin \psi \cdot \sin \delta_x \quad (12.29)$$

$$\frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_{0y}} = \cos \psi \cdot \cos \delta_y - \sin \psi \cdot \sin \delta_y. \quad (12.30)$$

Po dalších úpravách a zavedení $\delta = \delta_y - \delta_x$ získáváme konečnou rovnici:

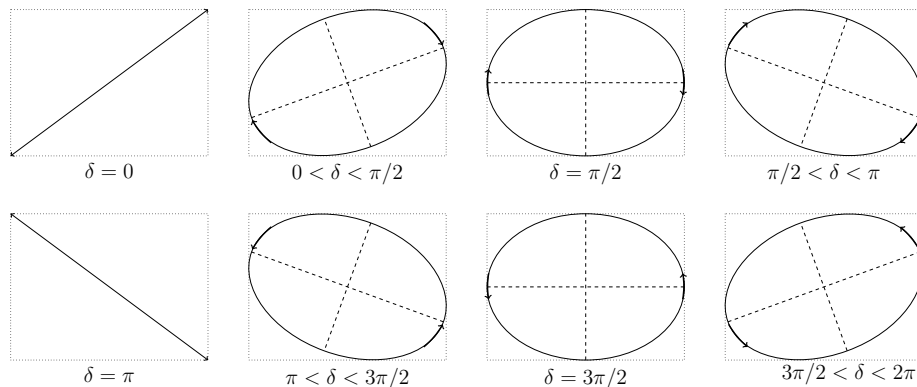
$$\left(\frac{\mathcal{E}_x}{\mathcal{E}_{0x}}\right)^2 + \left(\frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_{0y}}\right)^2 - 2\frac{\mathcal{E}_x \mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_{0x} \mathcal{E}_{0y}} \cos \delta = \sin^2 \delta. \quad (12.31)$$

Rovnice (12.31) je rovnicí elipsy a výslednou vlnu obecně nazýváme *elipticky polarizovanou*. Grafické znázornění elipsy je zobrazeno na obrázku 12.6. Elipsa je opisována vrcholem vektoru $\vec{\mathcal{E}}$.



Obrázek 12.6: Výsledkem interference dvou navzájem kolmo polarizovaných vln je obecně elipticky polarizovaný paprsek

Pro různé hodnoty úhlu δ mohou nastávat speciální případy polarizace paprsku. Je-li δ rovno celočíselným násobkům π , je výsledný interferenční paprsek opět lineárně polarizovaný. Pro hodnoty δ v intervalu $(0, \pi)$ vzniká interferencí pravotočivé elipticky polarizované světlo, pro hodnoty δ v intervalu $(\pi, 2\pi)$ vzniká interferencí levotočivé elipticky polarizované světlo. Detailnější rozbor eliptické polarizace je uveden na obrázku 12.7.



Obrázek 12.7: Eliptická polarizace světla pro různé hodnoty δ

12.5 Elektromagnetická vlna na rozhraní dvou isotropních prostředí

12.5.1 Fresnelovy rovnice

Dopadá-li elektromagnetické vlnění šířící se prostředím charakterizovaným indexem lomu N na rovinné rozhraní s prostředím s indexem lomu N' pod obecným úhlem φ , dochází k lomu a odrazu. Předpokládejme, že rovina rozhraní obou prostředí je totožná s rovinou $z = 0$ a směr šíření vlny leží v rovině $y = 0$. Amplitudu elektrické komponenty $\vec{\mathcal{E}}_0$ rozložíme na složku kolmou (\mathcal{E}_{0s}) a podélnou (\mathcal{E}_{0p}) vůči rovině šíření $y = 0$ (viz obrázek 12.8). Nechť úhel φ je úhel mezi směrem šíření vlny a kolmicí na rovinu rozhraní.

Dopadající vlnu můžeme vyjádřit:

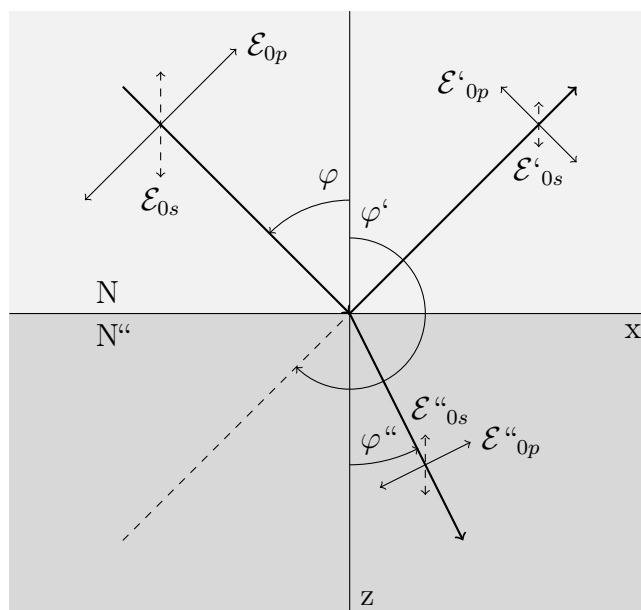
$$\mathcal{E}_y = \mathcal{E}_{0s} \exp \left[-i\omega \left(t - N \frac{x \sin \varphi + z \cos \varphi}{c} \right) \right] \quad (12.32)$$

$$\frac{\mathcal{E}_x}{\cos \varphi} = -\frac{\mathcal{E}_z}{\sin \varphi} = \mathcal{E}_{0p} \exp \left[-i\omega \left(t - N \frac{x \sin \varphi + z \cos \varphi}{c} \right) \right]. \quad (12.33)$$

Odraženou vlnu můžeme vyjádřit:

$$\mathcal{E}'_y = \mathcal{E}'_{0s} \exp \left[-i\omega \left(t - N' \frac{x \sin \varphi' + z \cos \varphi'}{c} \right) \right] \quad (12.34)$$

$$\frac{\mathcal{E}'_x}{\cos \varphi'} = -\frac{\mathcal{E}'_z}{\sin \varphi'} = \mathcal{E}'_{0p} \exp \left[-i\omega \left(t - N' \frac{x \sin \varphi' + z \cos \varphi'}{c} \right) \right]. \quad (12.35)$$



Obrázek 12.8: Lom a odraz světelné vlny na rozhraní dvou homogenních isotropních prostředí

Lomenou vlnu můžeme vyjádřit:

$$\mathcal{E}_y'' = \mathcal{E}_{0s}'' \exp \left[-i\omega \left(t - N'' \frac{x \sin \varphi'' + z \cos \varphi''}{c} \right) \right] \quad (12.36)$$

$$\frac{\mathcal{E}_x''}{\cos \varphi''} = -\frac{\mathcal{E}_z''}{\sin \varphi''} = \mathcal{E}_{0p}'' \exp \left[-i\omega \left(t - N'' \frac{x \sin \varphi'' + z \cos \varphi''}{c} \right) \right]. \quad (12.37)$$

Na rozhraní obou prostředí musí platit okrajové podmínky pro složky $\vec{\mathcal{E}}$ i \vec{H} . Proto platí:

$$N \sin \varphi = N \sin \varphi' = N'' \sin \varphi'' \quad (12.38)$$

Z rovnosti (12.38) plynou následující Snellovy (W. Snellius) zákony:

- $\varphi = \pi - \varphi'$ - zákon odrazu,
- $N \sin \varphi = N'' \sin \varphi''$ - zákon lomu.

Z dalších okrajových podmínek lze odvodit čtveřici rovností:

$$\mathcal{E}_{0p} \cos \varphi + \mathcal{E}'_{0p} \cos \varphi' = \mathcal{E}''_{0p} \cos \varphi'' = (\mathcal{E}_{0p} - \mathcal{E}'_{0p}) \cos \varphi \quad (12.39)$$

$$\mathcal{E}_{0s} + \mathcal{E}'_{0s} = \mathcal{E}''_{0s} \quad (12.40)$$

$$(\mathcal{E}_{0s} - \mathcal{E}'_{0s}) N \cos \varphi = \mathcal{E}''_{0s} N'' \cos \varphi'' \quad (12.41)$$

$$(\mathcal{E}_{0p} + \mathcal{E}'_{0p}) N = \mathcal{E}''_{0p} N'' \quad (12.42)$$

Na základě těchto okrajových podmínek a znalosti materiálových konstant obou prostředí nám Fresnelovy rovnice umožňují vypočítat hodnoty reflectivity R a propustnosti $T = 1 - R$ pro daný úhel φ :

$$R_s = \left| \frac{N \cos \varphi - N'' \sqrt{1 - \left(\frac{N}{N''} \sin \varphi\right)^2}}{N \cos \varphi + N'' \sqrt{1 - \left(\frac{N}{N''} \sin \varphi\right)^2}} \right|^2 \quad (12.43)$$

$$R_p = \left| \frac{N \sqrt{1 - \left(\frac{N}{N''} \sin \varphi\right)^2} - N'' \cos \varphi}{N \sqrt{1 - \left(\frac{N}{N''} \sin \varphi\right)^2} + N'' \cos \varphi} \right|^2 \quad (12.44)$$

V případě neabsorbujících prostředí a kolmého dopadu na rozhraní dvou prostředí přechází výrazy pro reflektivitu a propustnost do zjednodušené podoby:

$$R = R_s = R_p = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (12.45)$$

$$T = T_s = T_p = \frac{4n_2n_1}{(n_2 + n_1)^2}. \quad (12.46)$$

Index lomu pro vzduch je přibližně roven $n_v = 1$, pro led $n_l = 1,3$ a pro sklo $n_s = 1,5$. Dopadá-li kolmo světlo ze vzduchu na led, jsou hodnoty reflektivity a propustnosti rovny $R_1 = 0,02$, $T_1 = 0,98$. Při dopadu na sklo jsou $R_2 = 0,04$ a $T_2 = 0,96$. Při kolmém dopadu na obě prostředí velká většina záření projde a pouze jednotky procent jsou odraženy zpět.

12.5.2 Brewsterův úhel

Průběh reflektivit R_s a R_p (i odpovídajících propustností T_s a T_p) v závislosti na úhlu dopadu se liší. Koeficient R_s s rostoucím úhlem φ monotónně roste od určité hodnoty v bodě $R_s(0)$ až k limitě $R_s(\pi/2) = 1$. Průběh hodnoty koeficientu R_p nejprve klesá od hodnoty $R_p(0) = R_s(0)$ do úhlu, při kterém platí $R_p(\varphi_{\text{Br}}) = 0$. Úhel φ_{Br} nazýváme *Brewsterův*. Pro hodnoty $\varphi > \varphi_{\text{Br}}$ hodnota R_p opět stoupá až do hodnoty $R_p(\pi/2) = 1$. Průběh reflektivit v závislosti na úhlu dopadu je uveden na obrázku 12.9.

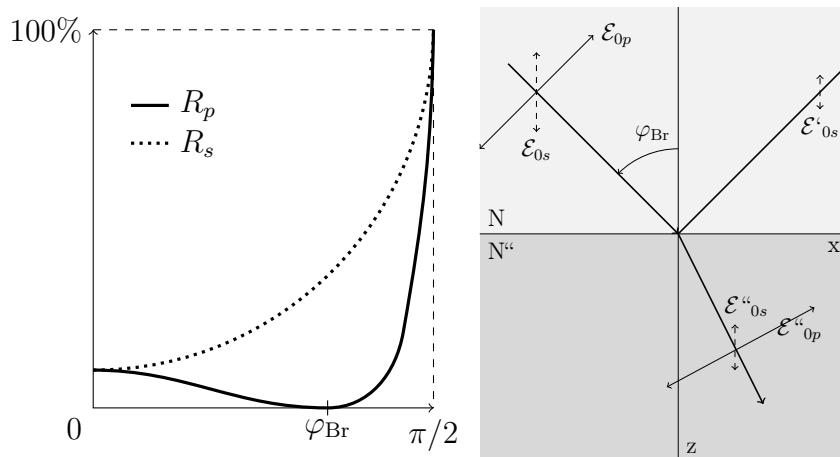
Pro Brewsterův úhel platí:

$$\tan \varphi_{\text{Br}} = \frac{n_2}{n_1} \quad (12.47)$$

Odrazu světla při Brewsterově úhlu lze využít k získání lineárně polarizovaného světla nezávisle na druhu polarizace dopadajícího světla. Z grafu 12.9 lze odhadnout, že intenzita paprsku odraženého při Brewsterově úhlu je oproti intenzitě původního svazku značně redukována, neboť se odráží pouze část složky \mathcal{E}_{0s} . Takový proces generování lineárně polarizovaného světla je velmi energeticky ztrátový. Procházející paprsek zůstává nadále obecně polarizován.

12.5.3 Totální odraz

V některých aplikacích, např. optická vlákna, se světlo šíří prostředím opticky hustším a okolí tvoří prostředí opticky řidší ($n_2 < n_1$). Za této situace se světlo láme od kolmice,



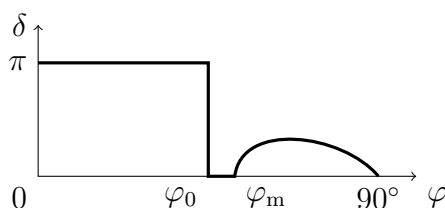
Obrázek 12.9: Obecná závislost reflektivit R_s a R_p na úhlu dopadu (vlevo) a schéma vystihující polarizaci odraženého paprsku při Brewsterově úhlu (vpravo)

$\varphi'' > \varphi$. V takovém případě existuje mezní úhel φ_m , pro který platí, že $\varphi'' = \pi/2$. Úhel φ_m lze vyjádřit:

$$\sin \varphi_m = \frac{n_2}{n_1}. \quad (12.48)$$

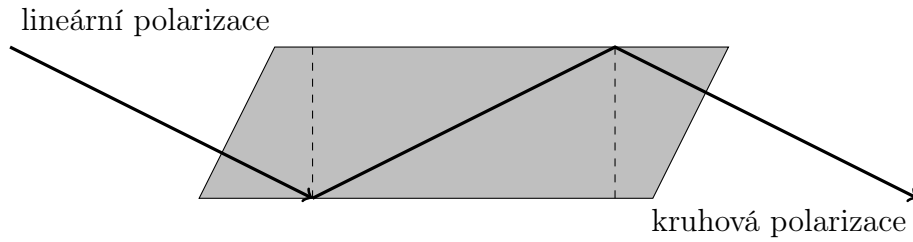
Pro reflektivitu platí $R_n(\varphi_m) = R_p(\varphi_m) = 1$. Pro úhly $\varphi \geq \varphi_m$ dochází k tzv. „totálnímu odrazu“, kdy veškerá světelná energie je odražena zpět do hustšího prostředí a do řidšího prostředí paprsek neprochází.

Při totálním odrazu dochází ke změně fáze odražených vln vzhledem k dopadajícím vlnám. Tyto změny se dokonce liší pro obě vzájemně kolmé složky δ_n a δ_p . Vzájemné fázové posunutí mezi těmito dvěma složkami $\delta = \delta_p - \delta_n$ je uvedeno na obrázku 12.10



Obrázek 12.10: Obecný průběh fázového posunutí mezi složkami $\delta = \delta_p - \delta_n$

Této změny fáze mezi různými složkami odraženého paprsku lze využít k modulaci polarizace svazku. Vhodným počtem odrazů lze totiž například způsobit fázový posuv o liché násobky $\pi/2$, což může sloužit k získání kruhově polarizovaného světla z původně lineárně polarizovaného, či naopak. Jedním z takových optických prvků může být tzv. *Fresnelův hranol*, obrázek 12.11.



Obrázek 12.11: Fresnelův hranol

12.6 Elektromagnetická vlna v anizotropním optickém prostředí

V elektricky anizotropním prostředí přestávají platit jednoduché skalární vztahy mezi vektory elektrické indukce \vec{D} a elektrické intenzity \vec{E} . Materiálové vztahy přechází do formy:

$$D_x = \varepsilon_0 \varepsilon_{xx} \mathcal{E}_x + \varepsilon_0 \varepsilon_{xy} \mathcal{E}_y + \varepsilon_0 \varepsilon_{xz} \mathcal{E}_z \quad (12.49)$$

$$D_y = \varepsilon_0 \varepsilon_{yx} \mathcal{E}_x + \varepsilon_0 \varepsilon_{yy} \mathcal{E}_y + \varepsilon_0 \varepsilon_{yz} \mathcal{E}_z \quad (12.50)$$

$$D_z = \varepsilon_0 \varepsilon_{zx} \mathcal{E}_x + \varepsilon_0 \varepsilon_{zy} \mathcal{E}_y + \varepsilon_0 \varepsilon_{zz} \mathcal{E}_z. \quad (12.51)$$

Tyto vztahy můžeme zjednodušeně zapsat:

$$D_k = \varepsilon_0 \sum_l \epsilon_{kl} \mathcal{E}_l. \quad (12.52)$$

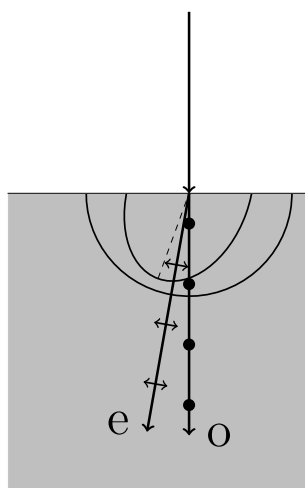
Struktura optických krystalů hraje zásadní roli na podobu tenzoru ε_{kl} . Průhledné krystaly můžeme rozdělit do tří následujících skupin:

- izotropní krystaly: $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$,
- jednoosé krystaly: $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$,
- dvojosé krystaly: $\varepsilon_{xx} \neq \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$.

Opticky izotropní krystaly obvykle patří mezi krystaly s kubickou symetrií. Z optického hlediska jsou tyto krystaly ekvivalentní amorfním látkám a kapalinám. Jednoosé krystaly obvykle patří do soustavy trigonální, tetragonální, nebo hexagonální. Dvojosé optické krystaly náležejí ke zbývajícím krystalovým soustavám – rombická, monoklinická a triklinická.

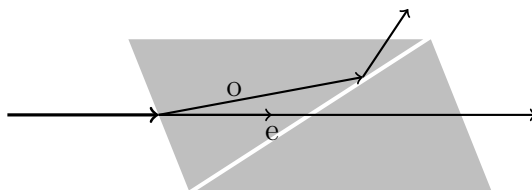
Při kolmém dopadu paprsku na povrch jednoosého krystalu, jehož optická osa svírá obecný úhel s rozhraním, dochází k tomu, že v místě dopadu nastává rozdělení paprsku na dva navzájem kolmo polarizované paprsky, které se šíří různým směrem. *Paprsek řádný* se šíří ve směru nezměněném vzhledem k dopadajícimu paprsku, *paprsek mimořádný* šikmo k rozhraní, podle orientace tzv. *optické osy*, která daný krystal charakterizuje. Tento jev se nazývá *dvojlom* a je znázorněn na obrázku 12.12.

Dvojlomu lze využít k polarizaci paprsků. Příkladem takového využití je tzv. *Nikolův hranol*. Nikolův hranol se skládá ze dvou kusů islandského vápence (CaCO_3). Na povrchu



Obrázek 12.12: Vznik řádného (o) a mimořádného (e) svazku na rozhraní s anizotropním prostředím. Čárkovaně je vyznačena optická osa krystalu.

prvního kusu vápence dojde k rozdělení paprsku na řádný a mimořádný, přičemž jeden z nich lze totálním odrazem na vhodně orientovaném rozhraní obou krystalů ze směru šíření odstranit (viz obrázek 12.13).



Obrázek 12.13: Nikolův hranol

V případě, že jedna z optických os je rovnoběžná se směrem šíření dopadajícího svazku, oba dva paprsky (řádny i mimořádný) se šíří stejným směrem, ale s jinou rychlostí. Tento rozdíl je charakterizován rovněž termínem *dvojlom* Δn . Máme-li destičku tloušťky d , pak na výstupu z destičky vzniká mezi oběma paprsky fázové posunutí δ , které lze vyjádřit:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} c \left(\frac{1}{v_e} - \frac{1}{v_o} \right) d = \frac{2\pi}{\lambda} (n_e - n_o) d = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d. \quad (12.53)$$

Dopadá-li lineárně polarizované světlo pod úhlem $\pi/4$ vzhledem k polarizaci paprsku řádného či mimořádného, vznikají uvnitř destičky dvě stejně intenzivní vlny navzájem kolmo polarizované. Pokud je tloušťka destičky taková, že fázový posuv mezi oběma paprsky je roven lichému násobku $\pi/2$, pak na výstupu z destičky získáváme kruhově polarizované světlo (viz kapitola 12.4). Destička, u níž je fázový posuv roven právě $\pi/2$, resp. dráhový roven $\lambda/4$, nazýváme *čtvrtvlnnou destičkou*.

12.7 Nelineární optika

Předchozí materiálové vztahy vycházely z lineární závislosti polarizace materiálu \vec{P} na intenzitě elektrického pole $\vec{\mathcal{E}}$. Tento předpoklad však platí pouze pro slabá pole. Objevení vysoce výkonných zdrojů světla (např. laserů) však umožnilo pozorovat jevy, které není možno fyzikálně popsat pomocí tzv. *lineární optiky*. Připomeňme, že pro vektor elektrické indukce platí:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}} + \vec{P}. \quad (12.54)$$

Nelineární prostředí lze popsat Taylorovým rozvojem polarizace látky:

$$P = \varepsilon_0 \kappa \mathcal{E} (1 + a_1 \mathcal{E} + a_2 \mathcal{E}^2 + \dots), \quad (12.55)$$

kde κ je lineární relativní susceptibilita prostředí.

Mezi nelineární optické jevy patří například generace vlny s dvojnásobnou frekvencí (tzv. generace druhé harmonické), generace vyšších harmonických, závislost indexu lomu na amplitudě světelné vlny a samofokuse, generace vyšších harmonických kmitočtů při odrazu na nelineárním prostředí, apod.

Aby mohlo docházet ke generaci druhé harmonické, je nutné opticky anizotropní prostředí a musí být splněna podmínka synchronizace mezi polarizační a generovanou vlnou. Tyto podmínky nemusí být nutně splněny ve všech dvojlomných krystalech.

Mezi další nelineární optické jevy patří generace světelných vln s frekvencí ω_3 pomocí vln s frekvencemi ω_1 a ω_2 - tzv. *směšování frekvencí*. Pro změnu intenzit jednotlivých vln platí:

$$\frac{\Delta I_1}{\omega_1} = \frac{\Delta I_2}{\omega_2} = -\frac{\Delta I_3}{\omega_3}. \quad (12.56)$$

12.8 Luminiscence

Rovnovážné záření, které vyzařuje těleso v rovnováze při teplotě T , je popsáno Planckovým vyzářovacím zákonem:

$$dI(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}. \quad (12.57)$$

Luminiscenci nazýváme záření, které emituje těleso navíc oproti tomuto rovnovážnému záření, a které trvá výrazně delší dobu, než je perioda světelné vlny. Tím se liší například od Čerenkovova záření a různých druhů rozptylu. Podle délky trvání luminiscence hovoříme o *fluorescenci* (řádově 10^{-9} s až 10^{-6} s), nebo *fosforescenci* (řádově několik sekund až hodin). Luminiscenci vykazují materiály s různou strukturou a skupenstvím, například plyny, kapaliny, pevné látky v krystalickém i amorfním stavu, polymery, či skla. Přestože luminiscenci mohou vykazovat i anorganické látky, převážná většina luminiskujících látek jsou organického charakteru. Pro inorganické krystaly však obecně platí, že luminiscence je vlastností krystalového uspořádání, neboť rozpuštěné či natavené krystaly ztrácí tuto vlastnost.

K emisi záření potřebuje materiál nejdříve energii absorbovat, či generovat. Materiál musí přejít do excitovaného stavu. Excitace může být buzena různými fyzikálně-chemickými procesy, na jejichž základě dělíme luminiscenci do následujících druhů:

- *Fotoluminiscence* - vzniká ozářením tělesa elektromagnetickým zářením. Vzhledem k energetickým ztrátám, způsobeným většinou relaxací vzbuzeného stavu, je vlnová délka luminiscence vždy delší, než vlnová délka buzení.
- *Elektroluminiscence* - vzniká jako následek přiloženého elektrického napětí a protékajícího elektrického proudu. Na tomto principu pracují světlo emitující diody (Light Emitting Diode, LED).
- *Mechanoluminiscence* - vzniká vlivem mechanického působení. Jedná-li se o tření, nazýváme ji *triboluminiscence*.
- *Krystaloluminiscence* - vzniká uvolňováním energie při krystalizaci z roztoku.
- *Chemiluminiscence* - vzniká při některých exotermických chemických reakcích.
- *Bioluminiscence* - vzniká při biologických procesech.

12.9 Stimulovaná emise, LASER

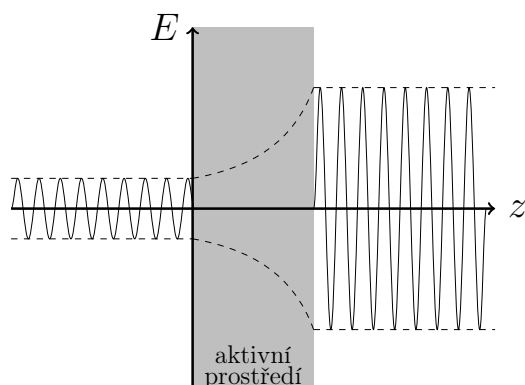
Stimulovaná emise je děj, při kterém foton dopadající na elektron v excitovaném stavu (E_2) vyvolá přechod elektronu na nižší hladinu (E_1). Má-li dopadající foton energii rovnou $E_2 - E_1$ vyvolá přechod excitovaného elektronu na nižší hladinu za současné emise dalšího fotonu, který má stejné vlastnosti jako foton dopadající. Pokud se dále tyto dva fotony šíří materiálem a v materiálu existuje dostatečné množství jiných excitovaných stavů, mohou tyto dva fotony stimulovat generaci dalších dvou fotonů a po určitou dobu může počet generovaných fotonů růst lavinovitě.

Požadavek na lavinovitý vzrůst generovaných fotonů nutně závisí na distribuci elektronů na energetických hladinách. Základní rovnovážný stav látky je takový, že počet elektronů na hladině E_1 převažuje nad počtem elektronů na hladině E_2 . K lavinovému růstu generovaných fotonů může však docházet pouze v prostředí s *inverzní populací* elektronů, kdy počet elektronů na hladině E_2 převažuje nad počtem elektronů na hladině E_1 . Toho lze dosáhnout cílenou excitací - *čerpáním*. Prostor s aktivní populací nazýváme *aktivním prostředím*. zesílení vstupní vlny uvnitř aktivního prostředí je schématicky znázorněno na obrázku 12.14.

Zesílení vstupní vlny šířící se ve směru osy z lze vyjádřit pomocí vztahu $I = I_0 \cdot e^{\alpha z}$. Koeficient α nazýváme *koeficientem kvantového zesílení*. Dochází-li v prostředí současně k absorpci charakterizované koeficientem β , je výsledná intenzita vlny vystupující z aktivního prostředí při zanedbání odrazu rovna:

$$I = I_0 e^{(\alpha - \beta)z}. \quad (12.58)$$

Z rovnice (12.58) je patrné, že nutnou podmínkou k zesílení vstupní vlny v aktivním prostředí je nerovnost $\alpha > \beta$.



Obrázek 12.14: Zesílení vstupní vlny uvnitř aktivního prostředí

Na principu stimulované emise je založen zesilovač světla - *laser* (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Výhodou laserů oproti jiným zdrojům světla je koherence a monochromaticnost záření. Fokusační záření lze dosáhnout extrémních hustot výkonu (cca 10^{14} W/cm²). Takovýchto výkonů se však dosahuje na velmi krátkou dobu - 10^{-12} s až 10^{-9} s.

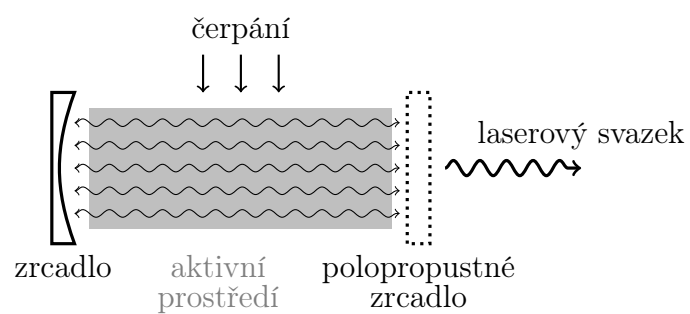
Lasery můžeme klasifikovat dle různých měřítek:

- Podle povahy aktivního prostředí - pevnolátkové, kapalinové, plynové, plasmatické, apod.
- Podle způsobu buzení - optické, elektrickým polem, chemické, apod.
- Podle počtu energetických hladin - dvou-, tří-, čtyř- a vícehladinové.
- Podle režimu práce - pulzní, kontinuální.
- Podle vyzařované vlnové délky - od submilimetrové oblasti přes viditelnou po oblast rentgenovou.
- Podle výkonu - malé výkony (jednotky až desítky W), velké výkony (stovky W).

Laser se obvykle skládá z optického rezonátoru, aktivního prostředí a zdroje buzení. Optický rezonátor se skládá ze dvou zrcadel, z nichž jedno je polopropustné, resp. propouští jen zlomek dopadajících fotonů. Uvnitř laseru se může nacházet zdroj primárních fotonů, které spouští lavinově stimulovanou emisi. Některé konstrukce však tuto část nevyžadují, protože aktivní prostředí samo o sobě není v rovnovážném stavu a k přeskokům mezi hladinami dochází i spontánně. Zjednodušené schéma laseru je ukázáno na obrázku [12.15](#).

Literatura

- Č. Koňák: *Základy fyzikální optiky*, Vydavatelství ČVUT, Praha, 1977.
- M. Fox: *Optical properties of Solids*, Oxford University Press Inc., New York, 2001.



Obrázek 12.15: Základní schéma laseru

- J. Soubusta, A. Černoch: *Optické vlastnosti pevných látek*. Univerzita Palackého v Olomouci, 2014.
- I. Obodovskiy: *Radiation. Fundamentals, Applications, Risks, and Safety*. Elsevier B.V., 2019.

Kapitola 13

Dodatek

13.1 Geometrické principy difrakce

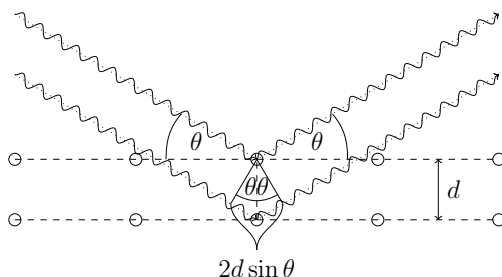
K určování struktur krystalů se využívá především difrakčních metod - rozptylu na mřížce. Toto měření je s výjimkou makromolekulárních krystalů možno považovat za nedestruktivní metodu. V praxi běžně používáme tři druhy svazků: rentgenový, neutronový a elektronový. Každá metoda má své výhody i omezení. Proto je ke konkrétní aplikaci vždy nutná správná volba metodiky, případně je vhodné metodiky kombinovat. Základní principy rozptylu jsou však ve všech třech případech totožné.

Uvažujme elastický rozptyl primárního svazku s vlnovou délkou λ na krystalu, který si můžeme představit jako soustavu rovin obsazených atomy, resp. molekulami. Ty rozptylují záření do všech směrů, což přispívá ke vzniku pozadí na difrakčním snímku. Ke konstruktivní interferenci mezi odrazenými paprsky dochází pouze v případě takových úhlů θ , kdy dráhový rozdíl odrazených paprsků je roven násobku vlnové délky. Tato podmínka se nazývá *Braggův zákon*:

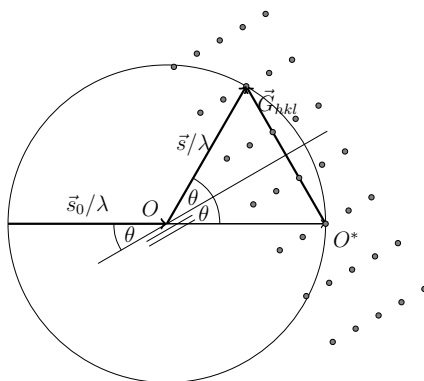
$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (13.1)$$

kde d je mezirovinná vzdálenost. Geometrická konstrukce Braggova zákona je na obrázku 13.1.

Krystal je možno chápat jako nekonečné množství různě orientovaných osnov rovin s Millerovými indexy (hkl) a se svými mezirovinnými vzdálenostmi d_{hkl} . Ne všechny mohou současně splňovat Braggovu podmínku. K pochopení toho, které roviny budou při dané



Obrázek 13.1: Rozptyl na rovinách atomů - geometrické odvození Braggova zákona



Obrázek 13.2: Ewaldova konstrukce

orientaci krystalu přispívat k difrakci, je vhodné sestavit tzv. *Ewaldovu konstrukci* (viz obrázek 13.2).

Nechť \vec{s}_0 je směrový vektor dopadajícího záření s vlnovou délkou λ . Záření dopadá na krystal v bodě O . V bodě O sestojíme kružnici o poloměru $1/\lambda$ – tzv. *Ewaldova kulová plocha*. Bod, ve kterém procházející paprsek opouští, označme O^* a umístěme do něj počátek reciproké mřížky krystalu. Při této konstrukci bude Braggovu podmínku splňovat taková rovina (hkl) , jejíž vektor reciproké mřížky $\vec{G}_{hkl} = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*$ se nachází na povrchu Ewaldovy kulové plochy.

13.2 Druhy záření pro strukturní výzkum

Nejběžnější typy záření užívané pro strukturní výzkum jsou záření rentgenové, neutronové a elektronové. Odlišné typy interakcí záření s hmotou umožňují poskytovat odlišné informace o struktuře.

Před tím, než se budeme věnovat charakteristickým znakům jednotlivých metodik, uveďme ještě jeden společný jev – *absorpce*. Uvažujme svazek záření s intenzitou I_0 , který se šíří podél osy x . Záření dopadá na destičku tloušťky d . Úbytek intenzity záření dI ve směru dx bude roven

$$dI = -I_0 \mu dx, \quad (13.2)$$

kde μ je *lineární absorpční koeficient* charakteristický pro daný materiál. Intenzitu procházejícího záření můžeme vyjádřit

$$I = I_0 e^{-\mu d} = I_0 e^{-\mu_m \rho d}, \quad (13.3)$$

kde μ_m je *látkový absorpční koeficient* a ρ hustota materiálu. Materiály, které vykazují polymorfismus, mají stejný látkový absorpční koeficient, avšak různé polymorfy mají různou hustotu, která je jedinou příčinou rozdílné schopnosti absorpce.

Absorpční koeficienty jsou dále velmi závislé na vlnové délce a typu záření. Toho se může do jisté míry využít k filtrování zvolených vlnových délek rentgenového záření a získu téměř monochromatického svazku.

13.2.1 Rentgenové záření

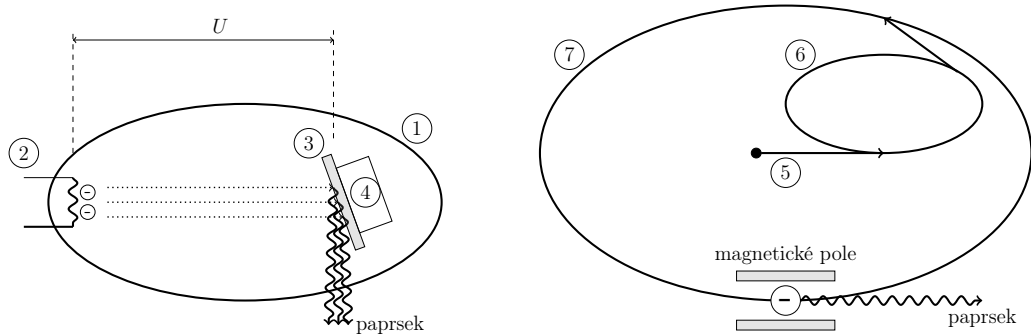
V materiálovém výzkumu se využívá nejčastěji rentgenového záření. To je dáno především snadnou konstrukcí přístrojů generujících toto záření a rovněž relativně nízkou absorpcí ve vzduchu při vlnových délkách srovnatelných s meziatomovou vzdáleností (tj. 10^{-10} m).

Zdroje rentgenového záření v materiálovém výzkumu dělíme na *konvenční* a *nekonvenční*. Příkladem konvenčního zdroje je zatavená rentgenová trubice s katodou a anodou. Ze žhavené katody jsou emitovány elektrony, které jsou urychlovány vysokým napětím směrem k anodě. Dopadem na anodu se přemění většina energie na teplo a pouze zlomek energie je vyzářen ve formě rentgenového záření. Toto záření má dvě složky: *spojité* (brzdné) a *charakteristické spektrum*. Spojité spektrum je generováno vždy. Při určité energii dopadajících elektronů však dochází k vyražení elektronů z hlubších slupek atomů, na jejichž místo přeskakují elektrony z vyšších hladin současně s vyzářením emisního spektra, které je dáno kvantovanými energetickými hladinami elektronů. Některé experimentální přístupy využívají obou složek spektra (spojitého i charakteristického), avšak většina experimentů je prováděna za použití pevně definované vlnové délky, k čemuž se využívají různé filtry a monochromátory. Limitujícím faktorem pro intenzitu získaného rentgenového svazku je schopnost odvádět teplo. Moderní zdroje využívají například vysoké tepelné vodivosti diamantu, ale nejvyšších intenzit s současností dosahují zdroje s tekutou anodou. Schéma rentgenky je uvedeno na obrázku 13.3.

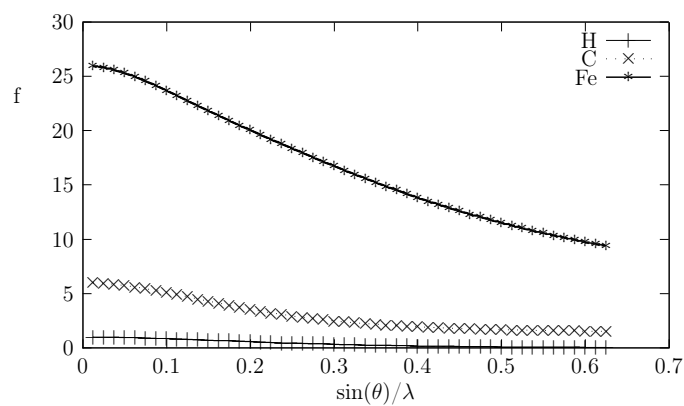
Mezi nekonvenční zdroje rentgenového záření patří například urychlovač částic (nejčastěji elektronů) – *synchrotron* (obrázek 13.3). Synchrotron se obvykle skládá ze tří součástí: lineární urychlovač, booster a akumulární prsteneček. V lineárním urychlovači jsou generovány a po lineární trajektorii urychleny volné elektrony. Z lineárního urychlovače přechází částice do boosteru, kde jsou dále urychleny po kruhové dráze na úroveň relativistických rychlostí, odkud jsou dále injektovány do akumulárního prstence. V akumulárním prstenci opisují částice trajektorii mnohoúhelníku (téměř kruhu). Záření je generováno vložení magnetického pole do trajektorie rychle letících nabitých částic, které v magnetickém poli mění směr a emitují záření ve směru tečny ke své trajektorii. Synchrotronové záření poskytuje mnohonásobně intenzivnější svazek rentgenového záření, než běžné konvenční (laboratorní) zdroje. Navíc má záření široké spektrum a vlnovou délku lze takřka libovolně zvolit v závislosti na potřebách jednotlivých experimentů. Dalším typem nekonvenčního zdroje záření je laser na volných elektronech, což je v principu lineární urychlovač částic.

Rentgenové záření je rozptylováno především elektronovým obalem atomů. Příspěvek rozptylu jader je zanedbatelný. Rozptyl záření jedním atomem je charakterizován *atomovým rozptylovým faktorem* f . Ten je závislý na počtu elektronů, resp. na atomovém čísle Z . Těžké prvky rozptylují mnohem intenzivněji než prvky lehké. Proto je možné snadno tyto prvky rozlišit. Obtíže nastávají v případě prvků s podobným atomovým číslem Z (např. ${}_{27}\text{Co}$, ${}_{28}\text{Ni}$), které snadno odlišit nelze. Nejčastějším problémem difrakce na makromolekulárních krystalech je slabý příspěvek atomů vodíku, který ve většině případů nelze experimentálně pozorovat. Atomy vodíku však často hrají v biologických procesech klíčovou roli. Atomový rozptylový faktor je rovněž velmi závislý na úhlu rozptylu θ . Teoretický průběh atomových rozptylových faktorů vybraných atomů je uveden na obrázku 13.4.

Rozptyl na souboru atomů lze charakterizovat pomocí *strukturního faktoru* \mathbf{F} , který vyjadřuje příspěvky rozptylu jednotlivých atomů uvnitř asymetrické jednotky. Strukturní faktor souboru o N atomech pro reflexi rovin s Millerovými indexy (hkl) lze vyjádřit



Obrázek 13.3: Schéma zdrojů rentgenového záření. Vlevo: 1 - zatavená trubice, 2 - žhavená katoda emitující elektrony, 3 - anoda, 4 - chlazení anody. Vpravo schéma synchrotronu: 5 - lineární urychlovač, 6 - booster, 7 - akumulární prstenec.



Obrázek 13.4: Atomové rozptylové faktory pro atomy vodíku, uhlíku a železa (https://www.ruppweb.org/new_comp/scattering_factors.htm)

součtem atomových rozptylových faktorů jednotlivých atomů zohledněných vůči jejich polohám jako

$$\mathbf{F}_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \cdot e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} = |\mathbf{F}_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}}, \quad (13.4)$$

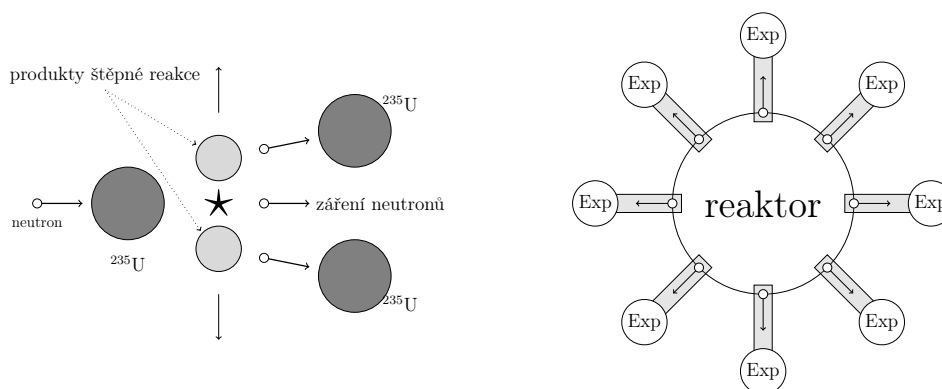
kde x_i , y_i a z_i jsou souřadnice i -tého atomu. Úhel φ_{hkl} vyjadřuje *fázi* strukturního faktoru \mathbf{F}_{hkl} , který je obecně komplexním číslem. Experimentálně měřená hodnota – intenzita – reflexí (hkl) je úměrná čtverci amplitudy strukturního faktoru, tj. $I_{hkl} \sim |\mathbf{F}_{hkl}|^2$. Při měření tedy přicházíme o fázovou informaci důležitou ke stanovení poloh jednotlivých atomů. Tato neznalost se nazývá *fázový problém*. Řešení tohoto problému přesahuje rámec tohoto skriptu. Uveďme alespoň názvy či princip některých metod, které se k tomuto účelu v krystalografii používají: metoda těžkého atomu, izomorfní záměny, anomálního rozptylu, molekulárního nahrazení a přímé metody.

Většina běžných látek s krystalickou strukturou se nenachází ve stavu ideálního monokrystalu, ale ve stavu polykrystalickém, tj. je složena z mnoha mikrokrystallků s náhodou orientací. Výsledkem difrakčního měření pak není soubor bodově lokalizovatelných reflexí, ale soubor intenzit pozorovaných na soustředných kružnicích, z nichž každá odpovídá tožné reflexi na všech náhodně orientovaných mikrokrystallcích. Každá látka i její krystalová forma má tento difrakční záznam unikátní a proto je mnohdy snadné nízkomolekulární látky takto odlišit. Lze rovněž provádět analýzu složení polykrystalických látek, které obsahují dvě a více fází – *kvalitativní fázová analýza*. Ze srovnání intenzit jednotlivých reflexí lze určit i poměr zastoupení jednotlivých fází – *kvantitativní fázová analýza*. Je-li intenzita reflexí nerovnoměrná vzhledem k orientaci vzorku, lze provést analýzu preferenční orientace krystalových zrn – *texturní analýza*. Dochází-li k posunu difrakčních linií, je možné monitorovat stav vnitřní napjatosti materiálu. Tato měření jsou však pro makromolekulární látky z důvodu velikého množství překrývajících se reflexí prakticky nepoužitelná.

13.2.2 Neutronové záření

Významnou výhodou aplikace neutronového záření je vysoká pronikavost materiálu ve srovnání s rentgenovými a elektronovými svazky. Běžná hodnota lineárního absorpčního koeficientu μ pro neutronové záření je okolo 0.1 cm^{-1} , zatímco typická hodnota μ pro rentgenové paprsky je okolo 10^3 cm^{-1} . Neutrony nejsou citlivé na povrchové vrstvy a poskytují tak informace o vnitřních oblastech materiálu. Existují však prvky, které značně pohlcují neutrony – bór, kadmium, gadolinium, lithium a další vzácné zeminy, které jsou používány jako stínění. Z výše uvedených důvodů je neutronová difrakce vhodnou metodou pro studium hrubozrnných materiálů (například hornin). U analýzy krystalů biologických makromolekul však pronikavost způsobuje významné problémy, neboť získání krystalů požadovaných rozměrů je u většiny případů nemožné.

Nenahraditelnou vlastností je především charakter interakce neutronového záření s hmotou. Při rozptylu neutronů hraje nejdůležitější roli interakce rychle letících neutronů s jádry atomů. Amplituda atomového rozptylového faktoru na atomovém čísle jako v případě rentgenového záření. To umožňuje snadné odlišení lehkých atomů od těžkých, odlišení atomů sousedících v periodické tabulce prvků a dokonce odlišení různých izotopů stejného prvku. Neutronový rozptyl má i magnetickou složku, která je výsledkem interakce magnetického



Obrázek 13.5: Schéma štěpného reaktoru. Vlevo schéma jaderné reakce produkující dva až tři neutrony, které mohou být dále využity k lavinové štěpné reakci, nebo jako zdroj neutronů pro další měření. Vpravo základní experimentální uspořádání s reaktorem uprostřed a radiálně orientované vlnovody (šedé obdélníky) pro tok neutronů směrem k experimentálním stanovištím (Exp).

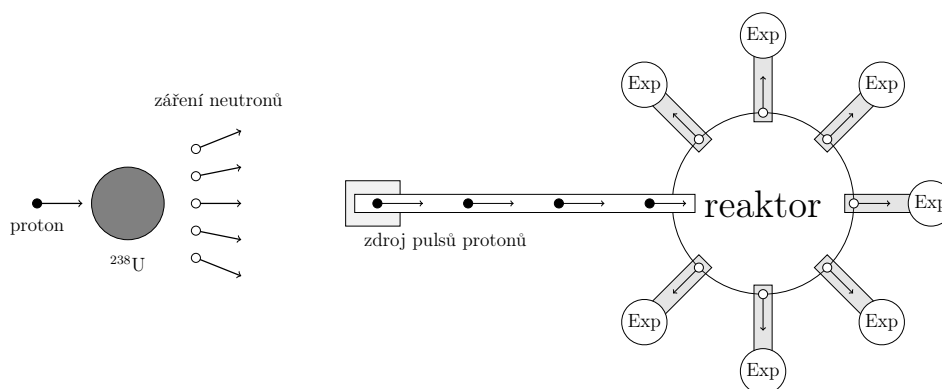
momentu neutronu a magnetického momentu atomu. Tato metodika je tedy vhodná i pro studium magnetických struktur.

Na rozdíl od komerčně dodávaných rentgenových difraktometrů je každý neutronový difraktometr jedinečný a navržený přesně pro účely daných experimentů. Přesto však lze obecně napsat, že součásti neutronových difrakčních zařízení jsou zdroj neutronů (viz níže), kolimátor (pro geometrické formování svazku), monochromátor (výběr neutronů s jendou vlnovou délkou), detektor a stínění.

Zdroje neutronového záření pro materiálový výzkum dělíme na dva základní typy: *štěpný* (taktéž kontinuální) a *spalační*. Oba zdroje se liší konstrukcí, reakcí vedoucí ke vzniku neutronů a časovým průběhem intenzity neutronového záření na výstupu z reaktoru směrem ke zkoumanému materiálu. Méně využívané jsou zdroje založené na urychlovačích částic nebo zdroje termojaderné.

Štěpné reaktory zajišťují stálý (kontinuální) tok neutronů na výstupu z reaktoru díky štěpení těžkých nuklidů, nejčastěji ^{235}U a ^{239}Pu . Náraz letícího neutronu do jádra štěpného atomu vyvolá jaderné štěpení, jejímž produktem jsou fragmenty původního atomu, rychle letící neutrony a další druhy záření. Uvolněné neutrony lze dále využít k iniciaci další štěpné (řetězové) reakce, ale nejprve je třeba snížit jejich rychlost pomocí moderátoru, který může obsahovat například lehkou nebo těžkou vodu. Z hlediska experimentálního uspořádání se reaktor nachází uprostřed kruhového uspořádání a okolo něj jsou radiálně uspořádány jednotlivá měřící stanoviště. Schéma štěpné reakce a uspořádání reaktoru je uvedeno na obrázku 13.5.

Značně omezujícím prvkem v dalším rozvoji štěpných reaktorů je odvod tepla vznikajícího při štěpných reakcích. Spalační zdroje neutronů poskytují mnohem vyšší toky neutronů, protože odvod tepla u nekontinuálních zdrojů není tak náročný. Neutrony jsou generovány pomocí srážek rychle letících vodíkových iontů s jádry těžkých atomů, např. ^{238}U . Další výhodou spalačních zdrojů je, že jedna taková reakce produkuje větší množství neutronů za snížené generace sekundárního záření. Experimentální uspořádání spalačního zdroje je velmi podobné uspořádání štěpných reaktorů s výjimkou urychlovače vodíkových iontů, které jsou přiváděny dovnitř reaktoru. Schéma reakce a uspořádání spa-



Obrázek 13.6: Schéma spalačního zdroje neutronů. Vlevo schéma ozařování jádra těžkého atomu rychle letícími protony, při kterém se z jader uvolňují jednotky až desítky neutronů pro materiálový výzkum. Vpravo experimentální uspořádání se zdrojem protonů směřujících doprostřed reaktoru, ve kterém probíhají srážky protonů s jádry těžkých atomů. Experimentální stanoviště včetně vlnodů mají opět radiální uspořádání.

lačního zdroje je uvedeno na obrázku 13.6

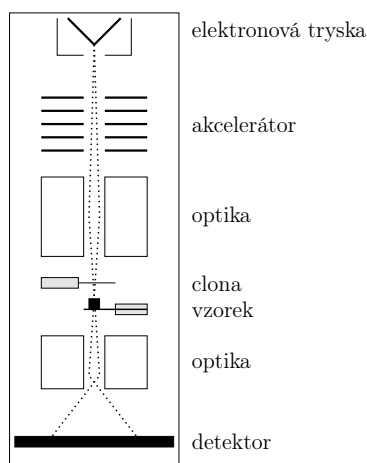
Velkou nevýhodou metodiky strukturní analýzy neutronovým zářením je nízká dostupnost měření z důvodu rozměrů a nepřenositelnosti zdrojů neutronového záření. Velmi diskutovanou otázkou je rovněž jaderná bezpečnost těchto zařízení. Přes veškeré nevýhody a nebezpečí představuje aplikace neutronového záření nenahraditelnou metodiku v materiálovém výzkumu.

13.2.3 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronový mikroskop je laboratorní zařízení, které poskytuje širší spektrum analýz než pouze difrakci elektronového záření. Je to dáno širokým spektrem možných interakcí elektronového svazku s hmotou. Elektronová mikroskopie pokrývá zvětšení v řádu $10^4\times$ až $10^8\times$, což umožňuje dosahovat atomárního rozlišení. Velkou nevýhodou transmisní elektronové mikroskopie je nutnost provádět veškerá měření ve vakuu. Ve vzduchu dochází k silné absorpci svazku elektronů.

Z hlediska zachování kinetické energie rozptýleného svazku rozlišujeme interakce pružné (zanedbatelná změna) a nepružné. Pružných interakcí lze využít například k difrakci, zatímco spektroskopie ztrát energií elektronů a analýzy sekundárních procesů (např. emise rentgenových fotonů) umožňují analyzovat chemické složení vzorku. Interakce elektronů s materiálem je o mnoho řádů intenzivnější než rentgenové záření. To má za následek významné radiační poškození zkoumaného materiálu, ke kterému během měření často dochází. Objem zkoumaného materiálu je řádově $10 - 10^3 \text{ nm}^3$.

Transmisní elektronový mikroskop je velmi složité zařízení. Při velkém zjednodušení můžeme prohlásit, že se skládá ze zdroje elektronů – katody (např. wolframový hrot nebo vlákno, krystal s hrotem), akcelerátoru – urychlovací anody, optiky (např. magnetické čočky), několika clon, držáku vzorku a detektoru záření (např. CCD kamera nebo CMOS detektor). Skenovací transmisní elektronové mikroskopy umožňují vizualizaci na atomární úrovni a jsou obvykle vybaveny dalšími spektrometry, např. ztráty energie elektronů nebo



Obrázek 13.7: Zjednodušené schéma transmisního elektronového mikroskopu

rentgenového záření. Základní schéma transmisního elektronového mikroskopu je uvedeno na obrázku 13.7

Transmisní elektronový mikroskop lze používat i v difrakčním režimu a provádět pomocí něj difrakční měření na mikrokrystalech. Z důvodu silné interakce elektronového svazku s hmotou a kvůli násobnému odrazu uvnitř materiálu je potřeba, aby rozměry krystalů nepřesahovaly 10^{-7} m. Velkou výhodou elektronových difrakčních měření je, že atomové rozptylové faktory vzrůstají výrazně pomaleji, než atomové rozptylové faktory pro rentgenové záření. To umožňuje snadnější pozorování látek obsahujících atomy s velmi rozdílnými atomovými čísly Z . Zvláště u krystalových struktur biologických makromolekul lze pozorovat atomy vodíku, což není obvykle možné u rentgenové difrakce.

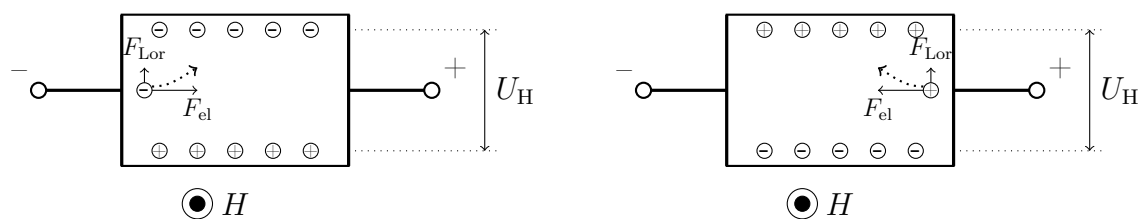
Stále důležitější roli hraje transmisní elektronová mikroskopie ve strukturní biologii. Zdokonalení mikroskopů umožnilo provádět 3D rekonstrukce z transmisních měření makromolekulárních struktur a komplexů, které se doposud nepodařilo studovat krystalograficky. Radiační poškození představuje významný problém. Proto se obvykle strukturní měření provádí za velmi nízkých – kryogenních teplot. Příprava vzorků je z tohoto důvodu mnohdy náročnější než příprava a mražení krystalů. Limitujícím faktorem pro strukturní mikroskopii biologických molekul a jejich komplexů je jejich velikost. Překvapivě, větší molekuly se obvykle studují jednodušeji než malé. V současné době se daří zkoumat molekuly o velikostech přesahujících alespoň 5000 nevodíkových atomů.

13.3 Hallův jev

Důsledkem působení Lorentzovy síly na volné nosiče náboje je tzv. *Hallův jev*. Lorentzova síla působící na náboj q pohybující se rychlostí \vec{v} magnetickém poli \vec{H} je rovna

$$\vec{F}_{\text{Lor}} = q(\vec{v} \times \vec{H}). \quad (13.5)$$

Uvažujme nejprve elektron pohybující se vlivem elektrického pole polovodičem o šířce d rychlostí v_z (podél osy z) uvnitř magnetického pole B_x (podél osy x). Zakřivení jeho dráhy ve směru osy y Lorentzovou silou způsobí nerovnoměrnou distribuci náboje uvnitř



Obrázek 13.8: Hallův jev v polovodičích. *Vlevo:* Vodivostní elektron je vychylován Lorentzovou silou vlivem magnetického pole H orientovaného kolmo k nákresně. Na jedné straně polovodiče vzniká záporný náboj, na opačné straně polovodiče kladný, vzniká Hallovo napětí. *Vpravo:* Při stejném směru proudu i orientaci magnetického pole H působí na díru pohybující se opačným směrem než elektron stejně orientovaná Lorentzova síla. Náboje na stranách polovodiče i nově vzniklé Hallovo napětí má opačné znaménko.

polovodiče (viz obrázek 13.8). Ve směru osy y vzniká Hallovo napětí U_H , které lze vyjádřit jako

$$U_H = R_H \frac{I_z B_x}{d}, \quad (13.6)$$

kde R_H je tzv. *Hallova konstanta*, která charakterizuje dominantní typ vodivosti polovodičového materiálu. Převažuje-li vodivost děrového typu (polovodič typu P), je hodnota R_H kladná. Pro materiál s dominantní vodivostí volných elektronů (většina kovů, polovodiče typu N) je hodnota R_H záporná. Překvapivě existují kovy (např. Fe, Zn), u kterých je hodnota R_H kladná.

Literatura

- I. Kraus, J. Fiala: *Elementární fyzika pevných látek*. Nakladatelství ČVUT, Praha, 2022.
- M. Karlík: *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*. ČVUT Praha, Praha, 2011.
- R. J. D. Tilley: *Crystals and Crystal Structures*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, Velká Británie, 2006.