



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

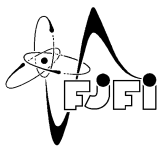


Struktura a mřížková dynamika SrTiO₃

Structure and Lattice Dynamic of SrTiO₃

Bakalářská práce

Autor: **Miroslav Lebeda**
Vedoucí práce: **Ing. Jan Drahokoupil, Ph.D**
Konzultant: **RNDr. Stanislav Kamba, CSc.**
Akademický rok: 2017/2018



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
Katedra inženýrství pevných látek

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Miroslav Lebeda**

Studijní program: **Aplikace přírodních věd**

Obor: **Inženýrství pevných látek**

Akademický rok: **2016/2017**

Název práce: **Struktura a mřížková dynamika SrTiO₃**
(česky)

Název práce: **Structure and lattice dynamic of SrTiO₃**
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

Bakalářská práce je zaměřena na propojení experimentálních technik s teoretickými výpočty. Experimenty budou realizovány v laboratořích rentgenové difrakce a infračervené spektroskopie ve Fyzikálním ústavu AV ČR. Teoretické výpočty pomocí programu Material Studio - modul CASTEP s využitím výpočetního klastru na katedře inženýrství pevných látek FJFI.

Při řešení postupujte podle následujících bodů.

I. Rešeršní část

- 1) Struktura SrTiO₃
- 2) Fonony
- 3) Rentgenová difrakce
- 4) Infračervená spektroskopie
- 5) Ab-initio výpočty v rámci DFT teorie

II. Praktická část

- a. Naměření rtg difrakčních dat a stanovení mřížkových parametrů vzorků SrTiO₃.
- b. Naměření a vyhodnocení infračervených spekter SrTiO₃. Určení parametrů fononů.
- c. Modul CASTEP – geometrická optimalizace mřížky, výpočet fononového spektra.
- d. Srovnání vlastních experimentálních, teoretických dat a jejich porovnání s již publikovanými výsledky v odborných časopisech.

Doporučená literatura:

- [1] R. H. Mitchell: Perovskites Modern and Ancient, Almaz Pres Inc., Ontario, 2002.
- [2] Ch. Kittel: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha 1985.
- [3] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij: Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2003.
- [4] Material studio Online Help – Theory and Tutorials.
- [5] P. Brüesch, Phonons: Theory and Experiments II, III, (selected chapters) Springer-Verlag, Berlin 1982
- [6] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2007.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Ing. Jan Drahokoupil, Ph.D., Katedra inženýrství pevných látek, FJFI ČVUT v Praze.

Jméno a pracoviště konzultanta:

RNDr. Stanislav Kamba, CSc. Fyzikální ústav AVČR.

Datum zadání bakalářské práce: 20. 10. 2016

Termín odevzdání bakalářské práce: 10. 7. 2017

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

.....
vedoucí katedry

.....
děkan

V Praze dne 20. 10. 2016

Poděkování:

Bezmeznou vděčností sem zavázán Honzovi Drahokoupilovi za trpělivost, již mi věnoval, a čas, který si i přes svůj veskrze nabytý rozvrh a nově získaného přírůstku do rodiny na mě vždy našel. Neméně pak můj vděk náleží panu doktoru Kambovi, jehož opravy a rady mi byly při psaní této práce velice nápomocné a vždy rozšířily obzor mého fyzikálního poznání.

Čestné prohlášení:

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne 3. ledna 2018

Miroslav Lebeda

Název:

Struktura a mřížková dynamika SrTiO₃

Autor: Miroslav Lebeda

Obor: Inženýrství pevných látek

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Jan Drahekoupil, Ph.D, Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

Konzultant: RNDr. Stanislav Kamba, CSc. Fyzikální ústav Akademie věd České republiky

Abstrakt: V rámci této bakalářské práce se zabýváme experimentálními metodami rentgenové difrakce a infračervené spektroskopie aplikovanými na perovskitové polykrystalické vzorky SrMn_xTi_{1-x}O₃, kde x nabývá hodnot od 0 do 0,3 měnících se o desetinu. Výsledky měření jsou konfrontovány s hodnotami teoretických výpočtů, jež byly určeny prostřednictvím ab initio (DFT) metod implementovaných v modulu CASTEP programového prostředí Materials Studio 8.0. Naměřené mřížkové parametry s rostoucí koncentrací manganu vykazují lineární pokles. Lineární extrapolací jsme dosáhli mřížkového parametru pro SrMnO₃ 3,8080Å, který je ve velmi dobré shodě s experimentálně zjištěnou hodnotou 3,8060Å. Velikost mřížkového parametru ze simulací pro SrTiO₃ se neliší od experimentálně naměřené hodnoty o více než 2%. Frekvence transversálně a longitudinálně optických fononů v $q \approx 0$ jsou také v dobré korespondenci s frekvencemi odpovídajících napočítaných fononů, jejichž relativní odchylky jsou menší než 6%.

Klíčová slova: CASTEP, fonony, infračervená spektroskopie, Materials Studio, počítačové simulace, rentgenová difrakce, SrTiO₃

Title:

Structure and Lattice Dynamic of SrTiO₃

Author: Miroslav Lebeda

Abstract: This bachelor thesis deals with experimental methods of X-ray diffraction and infrared spectroscopy applied on polycrystalline samples of SrMn_xTi_{1-x}O₃ where x is value from 0 to 0,3 increasing by one tenth. Experimental results of measurement are compared with theoretical results which were calculated by ab initio methods in CASTEP modul of program Materials Studio 8.0. The experimental lattice parameters show linear decrease with increasing concentration of manganase. The value of lattice parametr of SrMnO₃ 3,8080Å was achieved by linear extrapolation. This value is in a very good agreement with experimentaly determined value 3,8060Å. The size of lattice parameter of SrTiO₃ calculated by simulations does not differ from the experimental value by more than 2%. Frequency of transversal and longitudinal optical phonons in $q \approx 0$ are in good correspondence with frequency of corresponding phonos whose relative deviations are less than 6% as well.

Key words: CASTEP, computer simulations, infrared spectroscopy, Materials Studio, phonons, SrTiO₃, X-ray diffraction

Obsah

Úvod	11
1 Oxid titaničito-strontnatý (SrTiO₃)	13
1.1 Perovskitová struktura	13
1.1.1 Toleranční faktor	16
1.2 Dielektrika, feroelektrika a kvantová paraelektrika	17
1.2.1 Feroelektrika	17
1.2.2 Kvantová paraelektrika	19
1.3 Struktura a vlastnosti SrTiO ₃	19
1.4 Průmyslové aplikace SrTiO ₃	22
2 Fonony	23
2.1 Kmity nekonečného jednoatomového lineárního řetězce	23
2.2 Kmity konečného jednoatomového lineárního řetězce	25
2.3 Brillouinova zóna reálných trojrozměrných struktur	26
2.4 Kmitové stavy víceatomových mřížek	27
2.5 Kvantování kmitů mřížky, fonony	28
2.6 Simulace fononového spektra	29
2.7 Koncept měkkých módů (fononů)	29
3 Infračervená spektroskopie	31
3.1 Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FTIR)	32
3.2 Optické vlastnosti pevných látek	34
3.2.1 Určení $\varepsilon(\omega)$ z modelového fitu, tříparametrický Lorentzův model	34
3.2.2 Čtyřparametrický Lorentzův model	35
4 Rentgenová difrakce	37
4.1 Rentgenová prášková difrakce	37
4.1.1 Konstrukce RTG práškového difraktometru X'Pert Pro	38
4.2 Zpracování difrakčního záznamu	38
4.3 Fitování profilů difrakčního záznamu	39
4.3.1 Pseudo-Voightova funkce	39
4.3.2 Asymetrie difrakčních profilů	39
4.4 Aplikace rentgenové difrakce	40
5 Teorie funkcionálu hustoty - DFT (z angl. Density Functional Theory)	41
5.1 CASTEP	42

6	Vzorky	43
7	Výsledky měření rentgenové difrakce	45
7.1	Porovnání fitovacích metod difrakčního záznamu	45
7.2	Mřížkové parametry	48
8	Výsledky měření infračervené spektroskopie	51
9	Počítačové simulace STO a jejich porovnání s experimenty	55
9.1	Nastavení výpočtů v CASTEPu	55
9.1.1	Určení E_{cutoff} a vzorkování k-prostoru	55
9.2	Geometrická optimalizace mřížky, mřížkové parametry	57
9.2.1	Porovnání simulovaných a experimentálních mřížkových parametrů	57
9.3	Mapa elektronové hustoty	58
9.4	Pásová struktura	59
9.4.1	Porovnání šířky zakázaného pásu z experimentu a simulací	59
9.5	Fononové disperzní křivky	59
9.5.1	Porovnání fononů ze simulací a infračervené spektroskopie	61
	Závěr	64

Úvod

V přírodě nalzááme pevné látky různorodého složení s rozličnými vlastnostmi, jejichž prvotní charakteristikou, která nám bez dalšího zkoumání předem prozradí, jaké význačné znaky lze od daného materiálu očekávat, může být rozdělení do dvou stavů zhotovené na základě uspořádání stavebních částic. V případě jejich nahodilého rozmístění ve struktuře hovoříme o tzv. amorfním stavu látky, který se vyznačuje především izotropií fyzikálních či mechanických vlastností a nejednoznačnou hodnotou teploty tání. V běžném životě se s látkami tohoto typu setkáváme velmi často, amorfní stav je totiž příznačným znakem pro skla. Druhá třída pevných látek je naopak charakterizována uspořádáním stavebních jednotek v prostoru na delší vzdálenosti a nese název krystalická. O této fázi můžeme prohlásit, že experimentálně zjištěvané veličiny budou vykazovat anizotropní povahu. Proto je také při provádění měření podstatné znát a uvádět, v jakém směru byla příslušná fyzikální veličina zkoumána. Pro názornost si demonstrováme tuto vlastnost na příkladu elektrické vodivosti v grafitu, již bychom docílili značně odlišných hodnot při různě usměrněném pohybu elektronů: V krystalu jsou stavební prvky vzájemně svázány silami různého typu a velikosti. Tato soudržná působení, zvané vazby, jsou tříděny podle své povahy vzniku, síly a stability na několik známých vzájemně odlišných druhů. Struktura grafitu je držena pohromadě jak vazbami kovalentními, které svazují ve vrstvách (kolmých k šestičetné rotační ose hexagonální mřížky) atomy uhlíku vždy se třemi nejbližšími sousedy, tak silami van der Waalsovými mezi těmito vrstvami. Jelikož je však uhlík 4-valenční, elektron nepodílející se na vazbě má schopnost pohybovat se po uhlíkových vrstvách. Elektrická vodivost je tak přibližně 105 krát větší ve směru těchto vrstev než ve směru osy šestičetné [1].

Náležitý výzkum krystalických látek je nesmírně důležitý pro pochopení jejich vlastností, struktury, růstu a chování těchto látek za proměnných podmínek, které jím poté umožňuje nalezení vhodné aplikace ve společnosti. Nauka, která se zabývá čistě studiem krystalů, se nazývá krystalografie a její počátky lze vystopovat až do starověkého Řecka 4. století př. n. l. k filozofovi Theofrastosovi, jenž systematicky shromažďoval informace o nalezených minerálech [2]. A byť by bylo velice báječné budovat tuto vědeckou disciplínu již od dob antických, první skutečně odborná práce dorazila až ve století 17. roku 1669, kdy Nicolaus Steno objevil zákon stálosti úhlu hran protilehlých stěn krystalu [3].

Stanovovat struktury či vlastnosti pevných látek je tedy přirozeně jedním z nejdůležitějších úkolů krystalografie a věd s ní spojených. Experimentálních metod, které nám toto studium zprostředkovávají, existuje značné množství. Jedna z běžně užívaných a velmi spolehlivých je metoda měření pomocí rentgenové difrakce, které nám dovoluje kromě jiného definovat právě vnitřní strukturu zkoumané látky. V dnešní době však, kdy je již téměř celosvětově rozšířena technologie počítačů jak v běžných domácnostech, tak jejich aplikace snad v každém experimentálním zařízení, se bezprostředně nabízí otázka jejich využití pro studium materiálů v rámci teoretického pojetí. Program, jenž uživateli umožní libovolně zadat vstupní parametry a provede výpočet odhadu, jak se bude obecný systém vyvíjet s těmito daty, nazýváme simulační. Celý proces pak označujeme pojmem počítačové simulace. Pro ilustraci nesporné důležitosti

využití této metody kromě studia pevných látek uvedeme její aplikaci při předpovědi počasí, bez níž by ji ani nebylo možné provést a pohybovali bychom se pouze v rovinách středověkého věštění.

Často vůbec prvotním krokem, jenž potřebujeme znát, dostane-li se nám do rukou neznámý krystalický materiál, je stanovení jeho vnitřní struktury. Aniž bychom byli nuceni k tomuto použít experimentálního měření, můžeme se obrátit na počítačové simulace a využít jejich možnosti také k predikci chování materiálu z různých fyzikálních hledisek. Je však třeba mít vždy na paměti, že výsledky těchto simulací nelze nikdy brát v absolutní platnosti a je nutné je konfrontovat s daty experimentálně naměřenými, neboť samy simulace se mohou dopouštět velkých nepřesností.

My si v této práci klademe za cíl především základní pochopení a osvojení si experimentálních metod rentgenové difrakce a infračervené spektroskopie a interpretace jejich výsledků, které nám dávají k dispozici. Rozvoj počítačových technologií v nedávné době umožnil implementovat teoretické metody výpočtů vlastností pevných látek a přednesl otázku, jak dokázat propojit předpovězených výsledků s experimentálními metodami studia. Počítačové simulace se tak svými možnostmi při studiu stávají rovněž stejně podstatnými jako experimentální metody a proto bychom rádi dále poznali možnosti, jež nám ke studiu látek poskytují. Bylo by však nad rámec této práce zabývat se do hloubky jejich teoretickým podkladem, který je značně náročný a obširný. Rozhodli jsme se proto jít pouze po povrchu a využít některých vybraných výsledků z ab initio výpočtů. Na závěr pak porovnáme ať již námi naměřené nebo dříve publikované výsledky experimentální s hodnotami ze simulací. A abychom bylo tohoto srovnání schopni provést, vybrali jsme ke studiu vzorek krystalu SrTiO_3 , který je již dobře znám a prozkoumán.

Kapitola 1

Oxid titaničito-strontnatý (SrTiO_3)

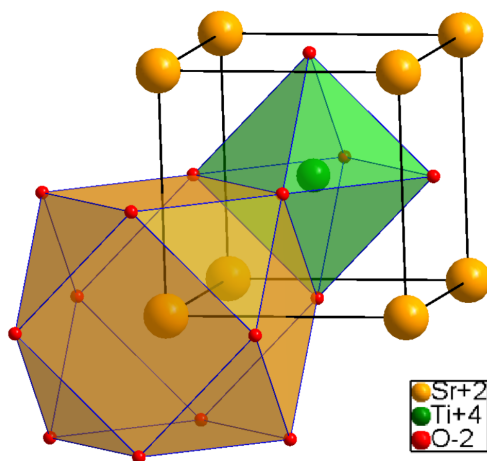
Krystalické látky se jeví příhodně třídit do jistých kategorií, jež nám mohou předem dopomoci například k odhadu vlastností studovaného materiálu porovnáním s látkou již známou, nacházející se ve stejné rodové skupině. Ačkoliv pro krystalické látky je již postavena zcela funkční teorie souměrnosti, jež nám dává možnost jednoznačně přiřadit látku v krystalickém stavu do jedné ze sedmi krystalových soustav a poté určit patřičnou prostorovou grupu (obsahující všechny kombinace prvků souměrnosti popisující symetrii struktury), je dále přínosné a také výhodné umístit jisté vybrané látky pod stejnou rodinu - skupinu navzájem různých, avšak značně podobných krystalů, jejichž jednotným rysem může být jednak obecně zapsatelné chemické složení ve společném tvaru, jednak příbuzná (stejná) struktura či chování a vlastnosti. Jednu takovouto rozsáhlou krystalickou rodinu tvoří perovskity, do které náleží i námi zkoumaný materiál oxid titaničito-strontnatý. Pro zajímavost jako příklad velké podobnosti (nikoliv však stoprocentní) s SrTiO_3 uvedme krystal EuTiO_3 . Jejich rozdílné vlastnosti zde však dále nediskutujeme, neboť pro tuto práci to není podstatné a jsou k dispozici například zde [4].

V praxi perovskity nalézají velké množství uplatnění (viz část 1.4 Průmyslové aplikace SrTiO_3). Zabývat se jimi v širší perspektivě tak znamená nejen informační obohacení z hlediska badatele, ale také umožňuje odhalení nových poznatků poskytujících doposud neznámé či nenaplněné potenciální využití ve společnosti. Shrneme proto dále nejpodstatnější informace, jež lze v obecnosti tvrdit pro celou rodinu perovskitů, a poté se již konkrétně zaměříme na popis SrTiO_3 , který je studijním vzorkem této práce.

1.1 Perovskitová struktura

V roce 1839 německý chemik a mineralog Gustav Rose našel v horách Uralu do té doby neznámý krystal, jehož studium odhalilo složení oxidu titaničito-vápenatého (CaTiO_3), a pojmenoval jej po ruském mineralogovi Lvovi Perovskim [5] (tedy perovskit, až později se toto označení začalo používat pro celou soustavu podobných krystalů). Pravděpodobně první vědeckou zmínku o perovskitu Rose uvedl v článku [6]. V nynější době ve svém největším zobecnění perovskitem rozumíme a nazýváme krystalický materiál mající stechiometrický vzorec tvaru ABX_3 , kde A a B značí kationty, X anionty. Kationty A bývají větší (vyšší protonové číslo) nežli kationty B, přičemž anionty X jsou nejmenší. Oxidační čísla těchto materiálů jsou relativně rozličná, běžně se u atomů A vyskytují hodnoty +1 až +3, zatímco u atomů B to jsou hodnoty v rozmezí +3 až +5, nejsou to však jediné přirozeně se vyskytující varianty [7]. K popisu vnitřní struktury (to jest určení Bravaisovy mřížky + báze látky spjaté s uzlovými body) ideálního perovskitu můžeme použít primitivní mřížky s bází tvořenou jedním kationtem A (obecněji to může být skupina rozličných kationtů), jedním kationtem B a třemi anionty X. K analytickému popisu dále

zavedeme souřadnice atomů v jednotkách základního translačního vektoru \mathbf{a} . V základní buňce mřížky umístíme atom A do jednoho rohu a spojíme s ním počátek souřadnic. Kationt B se pak bude nacházet ve středu buňky o souřadnicích $(1/2, 1/2, 1/2)$ a tři anionty X uprostřed ploch buňky se souřadnicemi $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$ a $(1/2, 1/2, 0)$. Ostatní ekvivalentní body získáme posunutím těchto souřadnic o celé násobky translačního vektoru \mathbf{a} ve třech směrech standardně zvolených os souřadnic x, y, z . Vezmeme-li v úvahu již takto postavenou strukturu krystalu, vyzorujeme jistý tvar koordinačních mnohostěňů, které svými spojnicemi vytvářejí anionty X. Každý kationt A (koordinační číslo = 12) je obklopen dvanácti anionty X, které vykazují koordinační uspořádání tvaru tzv. kuboooktaedru. Kationt B je pak obklopen 6 anionty X rozmístěných v rozích oktaedru, přičemž B (koordinační číslo = 6) se nachází v jeho středu [8]. Grafickou představu takového ztvárnění vidíme na obrázku 1.1 pro konkrétní případ $A = \text{Sr}$, $B = \text{Ti}$, $X = \text{O}_3$, jenž byl vytvořen programem Diamond 4 za použití volně dostupných dat z Crystallography Open Database naměřených v práci [9].



Obrázek 1.1: Ideální perovskitová struktura ABX_3 pro případ SrTiO_3 . Oranžovou barvou vyplněné stěny kuboooktaedru tvoří koordinační mnohostěň z kyslíků kolem atomu stroncia, zatímco barvou zelenou je vyznačen koordinační oktaedr, uprostřed něhož se nachází kationt titanu.

Defekty těchto mnohostěňů a jejich případné natočení vůči sobě při pozměnění vnějších podmínek (teplota a tlak) posluhují k vysvětlení mnoha fyzikálních jevů a deformací mřížky, jimiž se určitý perovskit může vyznačovat (např. feroelektrický jev). Dodejme, že pro SrTiO_3 se při fázových krystalických transformacích používá popisu právě pomocí oktaedrů, kdy hovoříme o jejich natočení vůči sobě. Popis chování struktury, který by zahrnoval vztahy mezi kuboooktaedry, se prakticky nevyužívá.

Jak je známo, existuje celkem pouze 14 možných rozmístění uzlových bodů v prostoru, která vyhovují definici Bravaisovy mřížky používané k popisu krystalové struktury [1]. S každým jednotlivým typem je spjata jistá maximální kombinace prvků souměrnosti, z nichž všechny popisují symetrii základní buňky. Zavedením báze do uzlových bodů se tato skupina snižuje a její redukovaná varianta se odvíjí od rozmístění základního motivu látky kolem bodů mřížky. Takto lze každému materiálu na základě znalosti jeho struktury přiřadit skupinu obsahující kombinace základních prvků symetrie - prostorovou grupu. Ideální perovskit krystalizuje v kubické prostorové grupě $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [8].

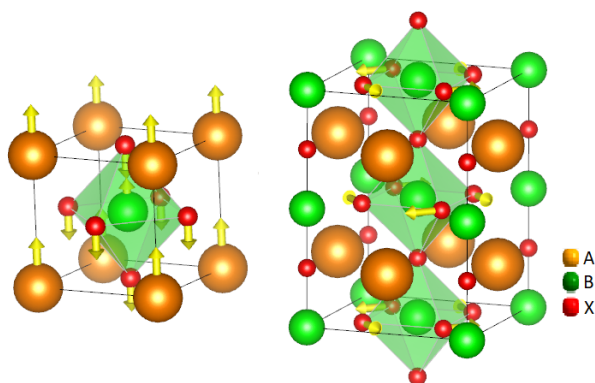
Předpokládat však kubickou perovskitovou strukturu u každého objeveného materiálu této rodiny by bylo pošetilé. Tu můžeme použít k popisu pouze některých krystalických látek, které pak náležitě ozna-

čujeme jako ideální perovskity. Ve skutečnosti za pokojové teploty je množství těchto krystalů dokonce velmi malé, nicméně jak prověřily léta zkoumání struktur známých perovskitů, mnoho sloučenin se k ideální přibližuje s tím, jak zvyšujeme teplotu (viz také níže případ titaničitanu vápenatého) [10]. Uvedeme tedy další možné nejčastěji se vyskytující krystalové soustavy symetrie s náležící prostorovou grupou, které pozorujeme u struktur neideálních perovskitů: Značná část perovskitových látek za standardní teploty patří do soustavy ortorombické s prostorovou grupou Pnma, Pm̄3m nebo Pbnm (například EuFeO₃, GdScO₃, LaGaO₃ [11]), případně jejich symetrie je odpovídající soustavě romboedrické R̄3c (LaAlO₃, NdAlO₃, PbZr(0.8)Ti(0.2)O₃ [10]). Tetragonální fáze prostorové grupy I4/mcm či P4/mbm se běžně vyskytuje při přechodu z vyšší kubické symetrie pod jistou teplotou (SrZrO₃, SrTiO₃, KNbO₃ [8]).

Je poměrně překvapivé, že ačkoliv samotný krystal CaTiO₃ stanul na prvopočátku vzniku této rodiny, ani on samotný za standardních podmínek nevykazuje povahu ideální perovskitové struktury. Jeho soustava symetrie je ortorombická (Pbnm), při teplotě 1100 °C přechází do tetragonální (I4/mcm) a teprve až po dalším zahřátí na 1250 °C nastává kubická fáze o prostorové grupě Pm̄3m [12].

Ve struktuře perovskitů často dochází za pozměnění standardních podmínek (teploty a/nebo tlaku) při dosažení jistých hodnot k deformaci mřížky, neboť se mění polohy atomů. Ty se vůči sobě posunou (při užití popisu pomocí mnohostěnů hovoříme o jejich natočí, respektive mohou být vůči sobě i nakloněny v horizontálním směru) v určitých směrech, čímž nastane změna grupy symetrie a s tím související případný vznik nových vlastností (podle toho, zda uvažujeme deformaci z vyšší symetrie do nižší či naopak). Dvě nejdůležitější změny umístění, které v těchto materiálech pozorujeme, jsou:

1. Feroelektrické (FE) posunutí (obrázek 1.2 v levo): vzájemné posunutí mezi katonty a anionty látky vedoucí ke vzniku elektrické polarizace (dipólového momentu) v základní buňce materiálu [13]. Při uskutečnění této deformace v perovskitu může obecně docházet k jeho feroelektrickému stavu, jenž je vyžadován v řadě praktických aplikací.
2. Antiferodistortivní (AFD) rotace (obrázek 1.2 v pravo): protichůdná rotace sousedících BX₆ oktaedrů [13]. Její výskyt nalezneme například u SrTiO₃ při teplotě 105 K, kde je důsledkem deformace mřížky kubické do tetragonální [14].



Obrázek 1.2: Levá část: Feroelektrické posunutí kationtů a aniontů vůči sobě. Tento defekt struktury vede (za nízké teploty) k velké dielektrické konstantě látky, neb ta se může dostat do feroelektrického stavu. Pravá část: AFD rotace v případě SrTiO₃ za teploty \approx 105 K a nižší [14].

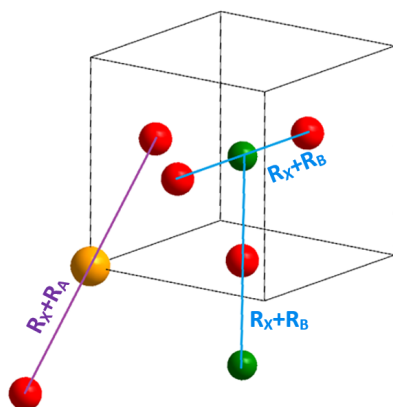
K odhadnutí, zda se u dané perovskitové sloučeniny projeví více FE posunutí či AFD rotace, je možné použít toleranční faktor (o něm více dále). Pro hodnoty $t > 1$ očekáváme převažující feroelektrická posunutí a perovskit je s velkou pravděpodobností feroelektrický. V případě $t < 1$ ve struktuře perovskitu mohou převládat antiferodistortivní rotace.

Bylo by ohromně užitečné, kdybychom disponovali analytickým nástrojem na přesné určení symetrie daného perovskitového materiálu, aniž bychom byli nuceni používat experimentálního měření, které může přece jen být relativně náročné na realizaci, zabere čas a jistě i finance v dnešním světě značně důležité. Takovýto stoprocentně funkční matematický prostředek sice neexistuje, nicméně k prvotnímu odhadu, zda-li je daný perovskitový materiál kubický či nikoliv, nám může pomoci metoda odhalená již na počátku druhé čtvrtiny 20. století Victorem Goldschmidtem [15], rakouským mineralogem a nazvaná tak po svém objeviteli jako Goldschmidtův toleranční faktor. Kromě této metody se v dnešní době k odhadu struktury a vlastností materiálu rozsáhle využívají počítačové simulace. Konkrétní případ jejich aplikace na našem materiálu popíšeme v kapitole 9. Počítačové simulace STO. Nyní se však detailněji věnujme tolerančnímu faktoru.

1.1.1 Toleranční faktor

Většina materiálů patřících do kategorie perovskitů je iontovými sloučeninami. Aproximujeme-li atomy jako koule, lze k nim přiřadit jistý iontový poloměr značený R (uváděný v jednotkách ångström $\text{\AA} = 10\text{nm}$). K odvození tolerančního faktoru se dále podíváme na obrázek 1.3. Představíme-li si počátek souřadnic v kationtu A, pak za předpokladu, že kationt B je stejně velký jako aniont X, délka spojující X-A-X bude rovna $2R_X + 2R_A$, a podle Pythagorovy věty také $\sqrt{2}$ krát délka hrany buňky, jenž je $2R_X + 2R_B$. Tedy po podělení dvěma dostáváme rovnost

$$R_X + R_A = \sqrt{2}(R_X + R_B). \quad (1.1)$$



Obrázek 1.3: K odvození tolerančního faktoru. Pro přehlednost byla ponechána základní buňka pouze s vybranými atomy. Oranžová částice značí atom A, zelená atom B a červenou jsou označeny prvky X.

V reálných strukturách je tento vztah nutné kvůli rozdílným velikostem atomů A, B a X doplnit o parametr t , Goldschmidtův toleranční faktor. Pak platí

$$t = \frac{R_X + R_A}{\sqrt{2}(R_X + R_B)}. \quad (1.2)$$

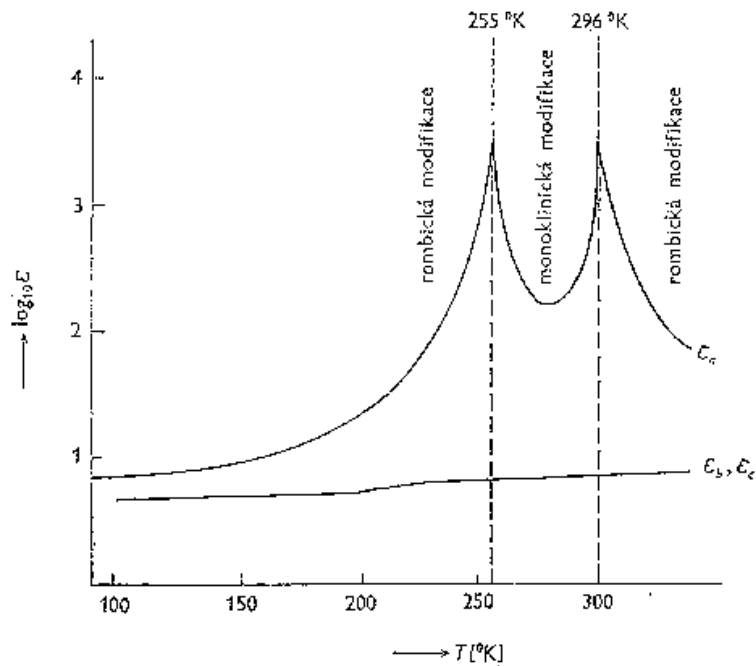
Pro kubickou perovskitovou strukturu je t rovno jedné [8]. Toleranční faktor nám dává (kromě jiného) poměrně silný způsob, jak předpovědět soustavu symetrie daného perovskitového materiálu bez praktického měření, nebo alespoň nás informuje, jak velký rozdíl studovaného perovskitu oproti kubické struktuře lze mít v očekávání. Čím více se t blíží k jedničce, tím spíše materiál patří do kubické soustavy symetrie. Jak bylo již zmíněno v posledním odstavci předchozí kapitoly, tato metoda bohužel není vždy stoprocentně přesná. Její variabilita souvisí s navržením intervalů hodnot t , kterým poté přiřazujeme krystalovou soustavu. Ty totiž nejsou dány zcela jednoznačně, neboť to, co platí pro t u značné části perovskitových krystalů, nemusí být pravda pro vybrané jedince a nelze tak proto jednoznačně zobecnit rozmezí intervalů hodnot. Přesto tedy, že se u některého krystalu dopustíme špatného přiřazení, je dobré jistým způsobem toto rozdělení provést. Bylo navrženo [16], že v rozmezí $1.00 < t < 1.13$ materiál vykazuje hexagonální symetrii (např. LaAlO_3). Pro $0.90 < t < 1.00$ lze očekávat kubickou soustavu a pro $0.75 < t < 0.90$ soustavu ortorombickou nebo tetragonální. Pro $t < 0.75$ se perovskit transformuje do struktury ilmenitu (FeTiO_3) [11]. A třebaže je toto provedení značně funkční, není dokonalé. Jako příklad chyby (velmi malé) uveďme zrovna SrTiO_3 , pro který toleranční faktor je roven 1.02, jeho soustava symetrie je však kubická (při $T > 105\text{K}$) [8].

1.2 Dielektrika, feroelektrika a kvantová paraelektrika

Značné množství perovskitových materiálů je elektricky nevodivých, nazývají se proto patřičně dielektrika. V těchto materiálech dochází za působení vnějšího elektrického pole o intenzitě E ke změně rozložení nosičů vázaného náboje (náboje, který není schopen podílet se na vedení elektrického proudu). Tento efekt je využit zejména u kondenzátorů pro akumulaci elektrické energie [17]. Po ustálení intenzity dochází ke vzniku elektrického dipólového momentu materiálu P , který přetrvává po dobu působení elektrického pole. Kromě těchto klasických dielektrik existují ještě dielektrika speciální. Ta jsou buď trvale polarizovaná bez přítomnosti elektrického pole, nebo u nich dochází k polarizovatelnosti jiným způsobem. Pouze krátce uveďme tři konkrétní typy, jejichž delší diskuze by zde nebyla na místě, neboť těchto pojmů již nevyužijeme: ne příliš často viděným materiálem je elektret, permanentně polarizované dielektrikum, jenž je v přírodě elektrickou analogií trvalému magnetu. Piezoelektrika jsou polarizovatelná působením mechanického tlaku a u pyroelektrik je vytvoření dipólového momentu způsobeno změnami teploty [1]. Obecně existuje implikační vztah mezi feroelektriky, piezoelektriky a pyroelektriky. U feroelektrického materiálu (např. BaTiO_3) existuje piezoelektrický i pyroelektrický jev, to jest makroskopický dipólový moment lze měnit také jak napětím, tak i teplotou. Každé feroelektrikum je tedy piezoelektrikem a pyroelektrikem, opačně to však platit nemusí. Kromě těchto tří druhů nyní detailněji rozebereme další dvě možná speciální dielektrika, jmenovitě feroelektrika a kvantová paraelektrika, jejichž utříbené znalosti poté přijdou vhod při popisu studovaného SrTiO_3 .

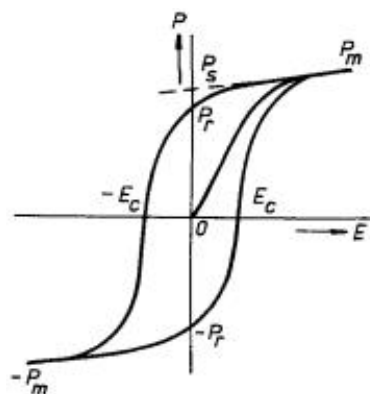
1.2.1 Feroelektrika

Feroelektrika značí materiály vykazující spontánní polarizaci (trvalý dipólový moment) i při nulovém vnějším elektrickém poli. Spontánní polarizace u těchto materiálů existuje pouze v určitém teplotním intervalu. Krajními body tohoto rozmezí jsou takzvané Curieovy teploty (T_c), při nich dochází k přechodu mezi paraelektrickým (stavu bez samovolného elektrického dipólového momentu) a feroelektrickým stavem materiálu. Při provádění experimentálního měření závislosti dielektrické konstanty ϵ_r látky na teplotě T pozorujeme v bodech Curieovy teploty prudký nárůst hodnot (dochází k divergenci) a ostrá maxima této veličiny. Na obrázku 1.4 vidíme naměřenou závislost permitivity na teplotě v Seignettově soli, jež byla vůbec první pevnou látkou, u níž byly pozorovány feroelektrické vlastnosti [18].



Obrázek 1.4: Logaritmus permitivity Seignettovy soli ve směru os a, b, c v závislosti na absolutní teplotě. (Převzato z [18].)

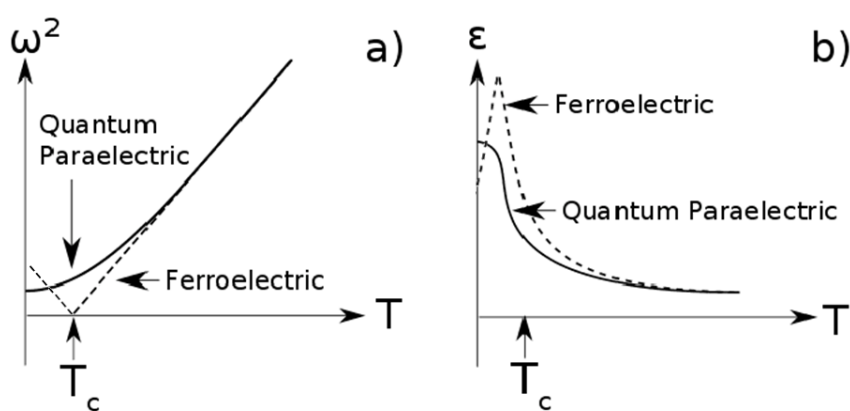
Existenci spontánní polarizace ferroelektrik lze vysvětlit (podobně jako u feromagnetik) pomocí domén - oblastí uvnitř objemu krystalu, které mají nenulový vektor polarizace v jistém směru i bez přítomnosti vnějšího elektrického pole. Bez předchozího působení elektrické intenzity směr vektorů polarizace jednotlivých domén je však nahodilý a výsledná polarizace látky tak bude nulová. Přiložíme-li elektrické pole, začnou se vektory polarizace domén orientovat ve směru intenzity E a tím dochází ke vzniku makroskopického elektrického dipólového momentu materiálu (orientovaného do preferovaného směru polární osy souměrnosti). Tento dipólový moment přetrvává i pokud odebereme elektrické pole. Směr výsledného vektoru polarizace ferroelektrik lze měnit velikostí a polaritou přiloženého vnějšího elektrického pole intenzity. Závislost celkového vektoru polarizace P na intenzitě E pak tvoří hysterézní křivku, jež je vyobrazena na obrázku 1.5. Kromě výše popsaného chování se dielektrikum ve ferroelektrické fázi vyznačuje také jevem piezoelektrickým a pyroelektrickým [1].



Obrázek 1.5: Hysterézní křivka ferroelektrika. (Převzato z [19].)

1.2.2 Kvantová paraelektrika

Kvantová paraelektrika, nebo též nevlastní feroelektrika, jsou látky, které vykazují stejnou teplotní závislost permitivity jako jiné paraelektrické materiály blízko nad feroelektrickým fázovým přechodem. Jejich teoretická kritická teplota T_c je buď kladná (potom se takové materiály nazývají kvantová paraelektrika), protože jejich feroelektrické uspořádání je narušeno kvantovými fluktuacemi pod hodnotou T_c , nebo je $T_c < 0$ a takovéto materiály nazýváme jako incipientní feroelektrika, jelikož k jejich feroelektrickému přechodu by došlo teoreticky jen při záporných Kelvinových teplotách. Naměřený anomální růst permitivity s ochlazováním je způsoben měknutím jednoho módu kmitů krystalové mřížky, nazývaný též jako měkký mód. Tento mód je polární a lze jej tedy detekovat v infračervených spektrech. Při velmi nízkých teplotách fonon přestává měknout a proto se permitivita nasycuje - viz obr. 1.6 [20].



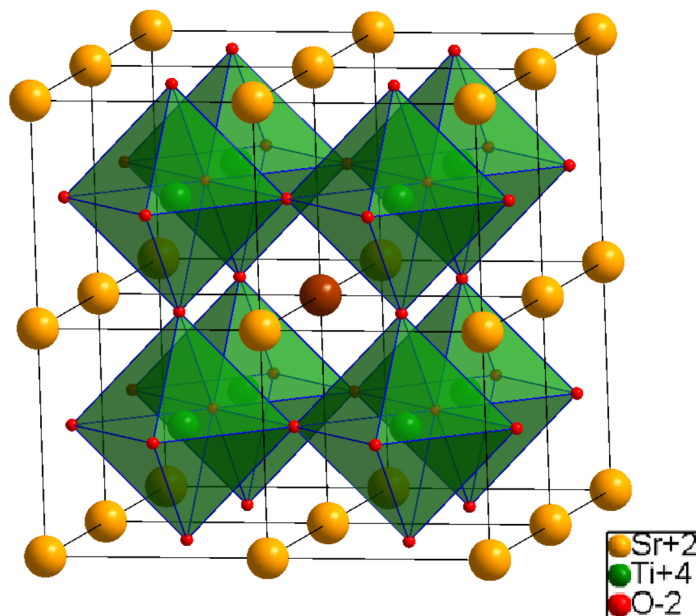
Obrázek 1.6: a) závislost úhlové frekvence ω měkkého módu na teplotě T . Plná čára ukazuje chování kvantově paraelektrického materiálu, čára čárkovaná pak materiálu feroelektrického. Hodnota T_c značí Curieovu teplotu. b) závislost dielektrické konstanty (relativní permitivity) ϵ na teplotě T . Pro feroelektrický materiál ϵ diverguje při T_c . (Převzato z [20].)

1.3 Struktura a vlastnosti SrTiO₃

Oxid titaničito-strontnatý, dále se přidržme nepřesného, ale běžně užívaného označení jako stroncium titanát či STO, je jeden z nejlépe prozkoumaných materiálů z řady perovskitů. V této kapitole se o něm pokusíme shrnout nejpodstatnější ověřené informace, jež nám poskytnou stabilní oporu při vypracování počítačové simulace v praktické části.

Za pokojové teploty se struktura STO velmi blíží ideálnímu perovskitu. Mřížka je kubická primitivní se základním mřížkovým parametrem $a = 0.3905\text{nm}$ [8]. Bázi tvoří jeden atom stroncia, jeden atom titanu a tři atomy kyslíku. Rozmístění těchto atomů v základní buňce vidíme na obrázku 1.1. Z něj si také povšimneme, že kationty Ti^{4+} jsou obklopeny šesti anionty kyslíku O^{2-} vytvářejícími svými spojnicemi oktaedr. Zobrazíme-li si více těchto buněk najednou (obrázek 1.7), je zřejmé vidno, že Kationt Sr^{2+} se nachází mezi čtyřmi těmito oktaedry TiO_6 .

Tato výše popsaná struktura se u STO udržuje s klesající teplotou až do hodnoty $T \approx 105\text{K}$, kdy nastává strukturální fázový přechod z kubické soustavy symetrie ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) do tetragonální (I4/mcm) [14]. Sousedící kyslíkové oktaedry jsou vůči sobě natočeny kolem hlavní čtyřčetné osy. Základní buňka této struktury o



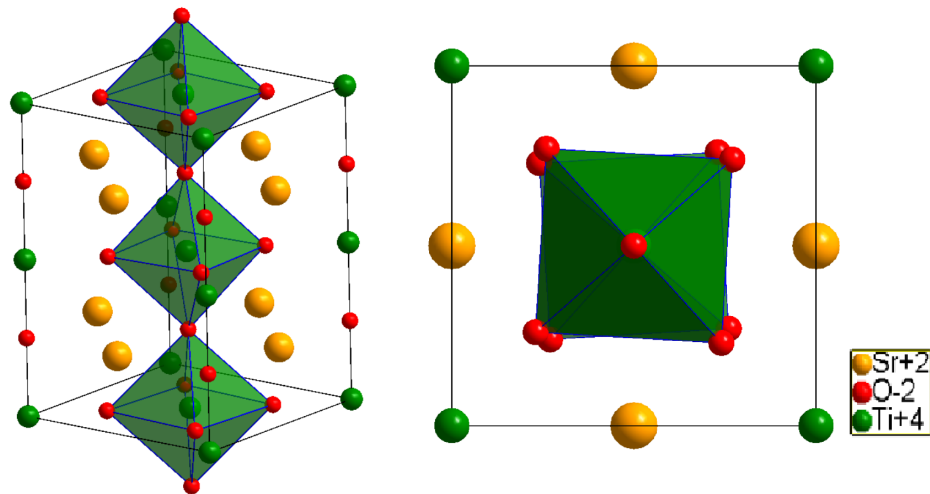
Obrázek 1.7: Kubická struktura SrTiO_3 s vyznačenými kyslíkovými oktaedry atomů titanu. Uprostřed těchto osmi vyobrazených se nachází hnědě vybarvený atom stroncia.

mřížkových parametrech $a = b = 5.511\text{Å}$, $c = 7.796\text{Å}$ [21] je vyobrazena na obrázku 1.8. Nastávají zde tedy antiferodistortivní rotace. Původce této transformace nalezneme v měknutí transverzálního optického módu v R bodě Brillouinovy zóny [14]. Víme totiž, že tento mód odpovídá rotacím TiO_6 oktaedrů, a při teplotě $T < 105\text{K}$ měkne jeho vibrační frekvence do nulové hodnoty. Kmity těchto oktaedrů se tedy stávají nestabilní a zůstanou vůči sobě natočeny, čímž je právě způsoben fázový přechod do tetragonální struktury [22].

Čistý (to jest bez přidání atomů příměsí - dopantů) materiál SrTiO_3 se jeví jako kvantové paraelektrikum. Již za pokojové teploty a slabého elektrického pole má značně velkou dielektrickou konstantu ($\epsilon_r \approx 300$), která s tím, jak snižujeme teplotu, neustále roste a saturuje teprve při dosažení $T = 4\text{K}$, kdy nabývá velikosti až $\epsilon \sim 30000$. Frekvence ω_{TO} transverzálního optického měkkého módu vykazuje závislost $\omega_{TO}^2 = T - T_c$ pro $T > T_c$, kde $T_c = 35\text{K}$. Při teplotách blízcích se k T_c shora se však tato závislost ω_{TO}^2 již odchyluje, v bodě T_c není nulová a dále pomalu klesá i pro $T < T_c$. Toto chování je právě typické pro kvantové paraelektrické materiály, kdežto u ferroelektrických látek frekvence měkkého módu je minimální při dosažení hodnoty T_c (obrázek 1.3) a opět roste pod T_c . Je užitečné poznamenat, že Curieova teplota tuhého roztoku titaničitanu stronnatého s jinými ferroelektrickými perovskity (např. BaTiO_3 , PbTiO_3) se mění lineárně s mřížkovým parametrem [18].

Máme-li STO zcela bez defektů a příměsí, pouze změnami teploty nikdy nedospějeme k jeho ferroelektrické fázi. Nicméně existují ověřené metody, jak tohoto stavu docílit. Uvedeme tři základní z nich:

1. Elektrické pole: Působením elektrického pole o velikosti větší než $2 \cdot 10^5 \text{V/m}$ se STO stane ferroelektrickým při nabytí teploty kolem $\approx 30\text{K}$ [23]. Pod T_c dielektrická konstanta ϵ_r s přiloženým elektrickým polem rychle poklesne [24].



Obrázek 1.8: Tetragonální struktura SrTiO_3 za teploty 105K a nižší. V pravé polovině je vyobrazen pohled shora na základní buňku pro detailní viditelnost natočení kyslíkových oktaedrů.

2. Tlak či napětí: Použitím tlaku o velikosti 0.5 GPa při teplotě $T=2\text{K}$ lze dospět k ferroelektrické fázi látky [25]. Často používaná metoda, jak docílit požadovaného napětí, je nanášení SrTiO_3 v tenké vrstvě (filmu) na substrát s podobným avšak nutně jiným mřížkovým parametrem.
3. Dopování kationtů: Nahradíme-li kationty Sr například kationtem Ca nebo Ba, získáme ferroelektrický materiál. Množství dopantů potřebné k dosažení ferroelektricity se liší podle použitého typu atomu. Například pro $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ je to $x_c = 0.0018$ [26], kdežto pro $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ $x_c = 0.035$ [27].

Krystalické látky z hlediska toho, jak vedou či naopak nevedou elektrický proud, je dále možné třídit do tří kategorií podle velikosti šířky zakázaného energetického pásu (zakázaným pásem rozumíme oddělenou oblast energetických hladin, na nichž se nemůže nacházet žádný elektron, důvod vzniku této oblasti nalezneme v periodické struktuře krystalů). Šířka tohoto pásu u kovů je nulová, Fermiho mez tak leží ve vodivostním pásu - jsou to tedy vynikající vodiče. Naproti tomu látky o šířce větší než $3,5\text{eV}$ jsou izolanty (typický příklad - diamant). Ani značný tepelný pohyb v mřížce totiž nedokáže vyexcitovat elektrony z pásu valenčního do vodivostního, kde by se mohly podílet na vedení elektrického proudu. Mezi těmito dvěma kategoriemi nalezneme tzv. polovodiče. Ty dále rozlišujeme na vlastní a nevlastní, přičemž u vlastních polovodičů mohou některé elektrony získat dostatek energie vlivem tepelného pohybu a přeskóčit tak z valenčního pásu do vodivostního, kdy můžeme docílit jejich usměrněného pohybu a tím získat elektrický proud. Nevlastní polovodiče toto chování vykazují také, ale jejich vodivost lze razantně navýšit přidáním příměsí do látky. Podle toho, zda dopujeme materiál atomy o nižším, respektive vyšším valenčním počtu elektronů, hovoříme o polovodiči typu P, respektive typu N. Dokonalý STO bez defektů je z pohledu tohoto dělení izolantem. Šířka přímého zakázaného pásu (největší rozdíl energie mezi maximální energetickou hladinou ve valenčním pásu a minimální energetickou hladinou v pásu vodivostním při stejném vlnovém k-vektoru) je 3.75 eV a nepřímého zakázaného pásu (největší rozdíl energie mezi maximální energetickou hladinou ve valenčním pásu a minimální energetickou hladinou v pásu vodivostním, avšak při různém k-vektoru) 3.25 eV . Dopováním atomy Nb, La nebo defektem kyslíkových vakancí se z materiálu stává polovodič typu N. Valenční pás je převážně obsazen elektrony z $2p$ orbitalů kyslíkových atomů, zatímco vodivostní je tvořen $3d$ orbitaly titanu [13].

1.4 Průmyslové aplikace SrTiO₃

Perovskity obecně jsou hojně využívané materiály v technické praxi. Jejich často užitečné a námi požadované vlastnosti jsou především iontová, případně smíšená vodivost, supravodivost, optoelektrické vlastnosti, katalytická aktivita či transportní vlastnosti jako je kupříkladu dobrá propustnost kyslíku. Teprve v nedávné době došlo k průlomů ve využití nové generace organo-metalických perovskitů v solárních článcích, jenž jsou značně levné a vysoce účinné. Výzkumy týkající se této problematiky jsou prováděny od roku 2009, avšak byl, a stále je, zde problém s časovou stabilitou těchto fotovoltaických článků. Tento problém je aktuálně v režimu hledání řešení [28].

Studovaný STO je díky své vysoké dielektrické konstantě (řádu $10^4 - 10^5$) obvykle užíván k výrobě miniaturních kondenzátorů. [1]. Kromě toho může posloužit k rozložení molekul vody na vodík a kyslík, je-li na něj zapůsobeno zářením o energii zakázaného pásu $3,2\text{eV}$. Tato relativně značná šířka však klade limity na účinnost tohoto rozkladu, neboť pouze ultrafialová část světla tvořící čtyři procenta solární energie dopadající na zem může být absorbována. Je proto předmětem studia a diskuze, jak rozšířit působnost absorpce světla STO směrem k viditelné oblasti. Efektivní cesta vede skrze dopování cizím materiálem, aby se snížila šířka zakázaného pásu či se vytvořily donorové nebo akceptorové hladiny v pásu. Studie, zabývající se vodní absorpcí na povrchu SrTiO₃ s a bez dopování atomy Cr a využívající ab initio výpočtů, byla například tato [29].

Obrovská permitivita a nízké dielektrické ztráty (při nízkých teplotách) dále činí STO ideálním materiálem do mikrovlnných rezonátorů používaných v mikrovlnných součástkách (např. MW filty) na kosmických družicích [30].

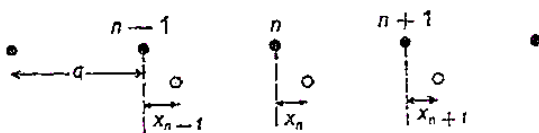
Kapitola 2

Fonony

Je zcela přirozené očekávat z paralel makroskopického světa ku světu mikroskopickému, že ani v něm není nic zcela statické. Částice v látkách krystalické fáze se nenachází na pevně daných místech, leč při teplotách odlišných od absolutní nuly tepelným pohybem kmitají kolem svých rovnovážných poloh. Přestože při popisu a zobrazování struktury krystalu si často vystačíme s aproximací atomů jako koulí nacházejících se na rigidních pozicích a držících pohromadě neměnnými silami chemických vazeb, ve skutečnosti může být vychýlení z těchto pozic kmitavým pohybem v řádu až deseti procent [31]. Pochoopení mřížkové dynamiky a její studium v příslušných materiálech je tedy nesporně důležité pro správné vysvětlení fyzikálních jevů, jež se v látkách projevují. Jako příklady těchto jevů uved' me šíření zvukové vlny, interakci krystalu se světlem, dále vlastnosti jako termodynamika, supravodivost, strukturní fázové přechody, tepelná vodivost či tepelná roztažnost lze také připsat na účet mřížkové dynamice. Abychom tak získali kompletní přehled této problematiky a dospěli ke zdárnému zavedení pojmu fononu, jenž je klíčovým prvkem při studiu kmitů mřížky, předneseme v rámci této kapitoly základní fakta vycházející při postupu budování teorie mřížkové dynamiky tak, jak standardně bývá prováděno. Nepůjdeme však po detailním odvozování těchto výsledku, ta mohou být nalezena v řadě učebnic, a zaměříme se pouze na podstatné výsledky, přičemž se opřeme o standardní knihu [18].

2.1 Kmity nekonečného jednoatomového lineárního řetězce

Začneme nejprve hledáním kmitových stavů pro případ nekonečného lineárního řetězce s jedním druhem atomu. Necht' se všechny atomy v rovnovážném stavu nachází stejně daleko od sebe o hodnotu a a mají hmotnost rovnu m (obrázek 2.1).



Obrázek 2.1: Lineární řetízek stejných atomů o hmotnosti m . Vyplněné kroužky značí pozice atomů v rovnovážné poloze, prázdné poté polohu vychýlených částic. (Převzato z [18].)

Předpokládejme dále, že k interakci dochází jen mezi nejbližšími sousedy (harmonická aproximace) a že platí Hookův zákon, to jest síla mezi nimi působící je lineárně úměrná prodloužení délky vazby. Pro pohybovou rovnici n -té částice lze tak psát

$$m\ddot{x} = -f(x_n - x_{n-1}) - f(x_n - x_{n+1}) = f(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n), \quad (2.1)$$

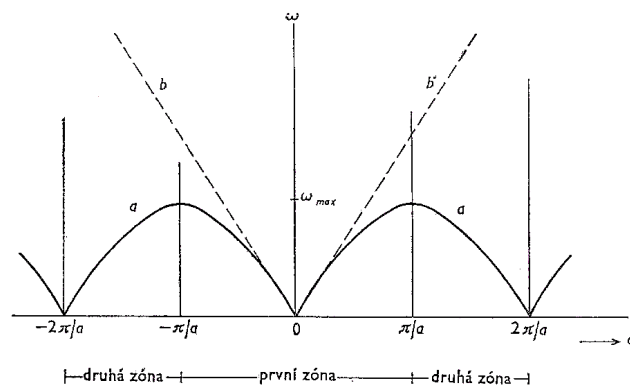
kde f značí silovou konstantu charakteristickou pro danou interakci nejbližších sousedů. Tuto rovnici lze řešit postupnou vlnou typu

$$x_n(t) = Ae^{i(\omega t - qna)}, \quad (2.2)$$

kde $q = 2\pi/\lambda$ je vlnový vektor a na rovnovážná poloha n -té částice vzhledem k počátku. Po dosazení této rovnice do diferenciální rovnice (2.1) dospějeme ke vztahu pro úhlovou frekvenci kmitů v závislosti na velikosti vlnového vektoru:

$$\omega = \omega_{max} \sin\left(\frac{qa}{2}\right), \quad \omega_{max}^2 = 4\frac{f}{m}. \quad (2.3)$$

Graf této funkce vidíme na obrázku níže.



Obrázek 2.2: Úhlová frekvence pružných vln v jednoatomovém lineárním řetízku (křivka a) jako funkce vlnového vektoru. Pro porovnání je vyobrazen čarou čárkovanou případ spojitě struny (křivka b). Je vyznačena první a také druhá Brillouinova zóna. (Převzato z [18].)

Povšimneme si tak, že každému vlnovému vektoru q náleží jistá odpovídající frekvence kmitání atomů $\omega(q)$. Z tohoto výsledku dále pozorujeme, že funkce $\omega(q)$ z rovnice (2.3) je periodická: nahradíme-li v řešení (2.2) q veličinou

$$q_m = q + 2\pi\frac{m}{a}, \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (2.4)$$

získáme totožný kmitový stav řady hmotných bodů jak pro q , tak i pro q_m , jinými slovy dvě vlny o vlnových vektorech q a q_m nám popisují stejné kmitavý pohyb atomů a není třeba je proto odlišovat. K jednoznačnému popisu kmitů nám tedy stačí omezit se hodnotami q na oblast jedné periody $\frac{2\pi}{a}$. Zpravidla se tato oblast volí tak, aby platilo

$$-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}. \quad (2.5)$$

Tomuto intervalu hodnot říkáme první Brillouinova zóna (obrázek 2.2). Neopomeňme také zdůraznit existenci maximální frekvence

$$v_{max} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}, \quad (2.6)$$

jež ještě může být v této struktuře uskutečněna. Řetězec atomů se tak chová jako filtr: jestliže je jistým zdrojem o konstantní frekvenci rozkmitán, vlna se bude šířit pouze v případě, nachází-li se tato frekvence v intervalu mezi nulou a v_{max} . Toto je podstatný rozdíl v porovnání se spojitou strunou, u které frekvenční

mez neexistuje. Jednoduše aproximovat řetízek atomů strunou by tak vedlo ke zcela špatným výsledkům. Přesněji řečeno jsme této aproximaci oprávněni použít pouze v případě, kdy jest $qa \ll 1$ (jak je k nahlédnutí z obrázku 2.2), tj. když $\frac{1}{2\pi} \gg a$. Tedy vlnové délky módů jsou dostatečně velké vůči meziatomové vzdálenosti a výchylky sousedních atomů se proto zřejmě liší velmi málo [18].

2.2 Kmity konečného jednoatomového lineárního řetězce

V předchozí části jsme se zabývali nekonečným řetězcem atomů. Neuvažovali jsme tedy žádné okrajové podmínky a dospěli k výsledku, že možné hodnoty vlnového čísla q v první Brillouinově zóně mohou nabývat libovolné hodnoty - jsou spojité. Přiblížme se více reálnému světu a zmírníme tuto idealizaci na uvažování konečného řetězce se zavedením specifických okrajových podmínek.

Jedna možnost, jak tyto podmínky uvažovat, je zavedení tzv. pevných konců: Mějme řadu $(N+1)$ stejných atomů očíslovaných od nuly do N a necht' okrajové podmínky (pevné konce) jsou

$$x_0(t) = 0, \quad x_N(t) = 0 \quad (2.7)$$

v každém čase t . Obecné řešení pohybové rovnice (2.1) s těmito podmínkami pro jistou vlnovou délku lze psát jako součet dvou postupných vln, z nichž jedna postupuje doprava, druhá doleva:

$$x_n(t) = (A_1 e^{iqna+i\beta_1} + A_2 e^{-iqna+i\beta_2}) e^{-i\omega t}. \quad (2.8)$$

Dosažením a diskuzí dospějeme k závěru, že počet možných hodnot q je roven počtu pohyblivých atomů, v uvažovaném případě to tedy znamená $(N-1)$ diskrétních hodnot a pro matematický popis kmitového stavu nám vychází stojatá vlna [18].

Jiný způsob zavedení okrajových podmínek navrhli Born a Karmán. Jedná se o tzv. periodické okrajové podmínky, které jsou velmi výhodné, představujeme-li si kmitové stavy jako postupné vlny. Necht' máme v řetězci N atomů, jež nám vytváří kruh, takže jeho celková délka je $L = Na$. Označme symboly $1, 2, 3, \dots, N$ atomy po řadě tak, jak jdou za sebou. Uvažujeme-li indexy n a $n+N$ vztahující se ke stejné částici, pak

$$x_n(t) = x_{n+N}(t) \quad (2.9)$$

a dosažením postupné vlny (2.2) dospějeme k rovnosti

$$e^{iqNa} = 1, \quad (2.10)$$

což je možné splnit pouze tehdy, jsou-li hodnoty q rovny

$$q = \frac{2\pi}{Na} g = \frac{2\pi}{L} g, \quad (2.11)$$

kde g je celé číslo. Jelikož však uvažujeme pouze první Brillouinovu zónu, g může nabývat pouze:

$$g = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm N/2. \quad (2.12)$$

Celkem tedy připadá v úvahu N možných hodnot q , což je stejně jako v případě pevných konců číslo odpovídající počtu atomů, které se mohou volně pohybovat [18]. Frekvenční spektrum tak opět vytváří soustavu diskrétních čar, avšak zde hodnoty q mohou být i záporné, neboť kmity atomů popisujeme

vlnami postupnými, jež se mohou šířit v kladném i záporném směru. Počet možných kmitových stavů připadajících na interval vlnového vektoru u šířce dq je dán jako

$$dg = \frac{L}{2\pi} dq. \quad (2.13)$$

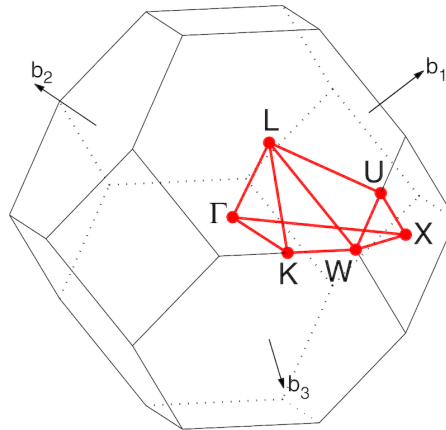
Ve skutečnosti se sice o kruhové řetězce atomů příliš nezajímáme, to nám však nevznáší rozpor do reálné jednorozměrné struktury. Můžeme si totiž například dlouhý řetězec atomů představit rozdělený na úseky o délce $L = Na$. Je-li $N \gg 1$, z fyzikálního hlediska by se měl každý úsek chovat stejně, neboť vezmeme-li navíc v úvahu, že interakce mezi atomy je omezena pouze na velmi malou vzdálenost, jsou okolí všech atomů uvažovaného úseku stejná [18].

Zmíňme se ještě o případě trojrozměrné struktury s kubickou primitivní mřížkou s jedním atomem. Jestliže budeme předpokládat pouze interakci nejbližších rovin, dospějeme ke stejnému vztahu pro úhlovou frekvenci jako v případě (2.3). Zde je však třeba brát navíc v potaz existenci tří módů pro každý možný vlnový vektor: jeden s polarizací podélnou (longitudinální, atomy kmitají ve směru šíření vlny) a dva s polarizací příčnou (transverzální, atomy kmitají ve směru kolmém na vektor q) [32].

2.3 Brillouinova zóna reálných trojrozměrných struktur

Při interpretaci elektronů v periodickém poli potenciálu krystalové struktury jako Blochových vln je dospěno k závěru, že řešení Kohnovy-Shamovy rovnice [33] mohou být zcela jednoznačně charakterizována svým chováním v libovolné primitivní buňce reciproké mřížky. Trojrozměrná první Brillouinova zóna nám představuje takovouto primitivní buňku reciprokého prostoru. Stejným způsobem, jakým každá Bravaisova mřížka reálného prostoru může být rozdělena do Wignerových-Seitzových buňek, lze i mřížku prostoru reciprokého rozdělit prvními Brillouinovými zónami. Konstruktivní definice první Brillouinovy zóny může znít takto: představuje nám soubor bodů v recipročném prostoru, jež jsou blíže k počátku než ke kterémukoliv jinému mřížkovému bodu. Můžeme zkonstruovat také druhé, třetí a další Brillouinovy zóny, ty však poskytují stejné informace jako zóna první a jsou proto velmi málo užívané a podstatné. Z tohoto důvodu tak první Brillouinovu zónu jednoduše nazýváme svým jménem bez řadové číslovky.

Za velkou výhodou konstrukce Brillouinovy zóny lze považovat také to, že mnohostěn, který spojnici svých hran vytváří, má nejvyšší bodovou symetrii reciproké mřížky. V něm zavádíme jisté kritické specificky značené body, které jsou svým způsobem význačné a liší se dle typu krystalické mříže. Ukažme si je na příkladu plošně centrované kubické mřížky na obrázku 2.3, kdy Brillouinova zóna tvoří komolý osmistěn. Bod Γ (G) představuje střed Brillouinovy zóny, K se nachází uprostřed spojnice dvou hexagonálních stěn, L je uprostřed hexagonální stěny, U ve středu hrany spojující hexagonální a čtvercovou stěnu, W v rohu a X nazýváme střed čtvercové stěny [34]. Různé fyzikálními závislosti na q -vektoru pak vynášíme velikostně po cestě danou těmito význačnými body.

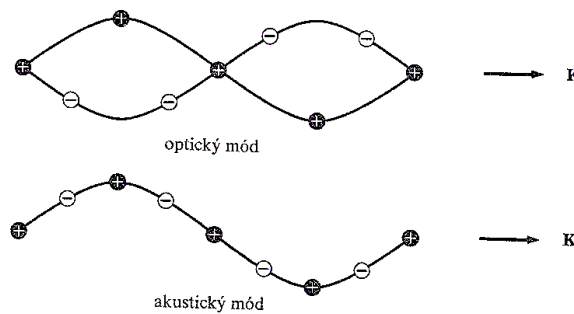


Obrázek 2.3: Brillouinova zóna s vyznačenými osami reciprokého prostoru b_1 , b_2 , b_3 FCC mřížky. (Převzato z [34].)

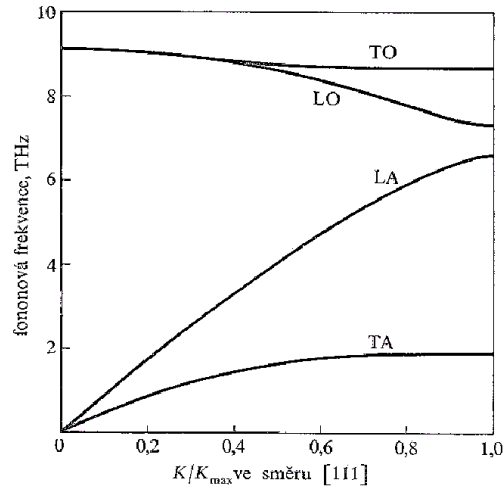
2.4 Kmitové stavy víceatomových mřížek

Obecně je dokázáno, že obsahuje-li primitivní buňka p atomů (ať již o různé či stejné hmotnosti), existuje v disperzním zákonu pro daný směr šíření vlny celkem $3p$ větví, přičemž z toho vždy 3 jsou tzv. akustické (pro něž $\omega(q) = 0$) a $3p - 3$ je optických ($\omega(q) \neq 0$). Kromě toho rozlišujeme módy podélné (LA) a příčné (TA) akustické, a podélné (LO) a příčné (TO) optické.

Dále také uved' me, že v případě optické větve ve středu Brillouinovy zóny, kde jest $q = 0$, atomy kmitají proti sobě tak, že jejich těžiště zůstává na místě. Mají-li atomy navíc opačné náboje, disponují jistým proměnlivým dipólovým moment a lze proto tento druh pohybu vyvolat elektrickým polem elektromagnetické vlny. To je také důvod, proč nazýváme tuto větev optickou. Naproti tomu pro $q \rightarrow 0$ v případě kmitů náležících akustické větvi se atomy pohybují ve fázi (jako vlna zvuková) [32].



Obrázek 2.4: Akustická příčná a příčná optická vlna v lineární dvouatomové mřížce pro $q \rightarrow 0$. (Převzato z [32]).



Obrázek 2.5: Disperzní křivky ve směru [111] pro germanium při teplotě 80K. Ge má dva atomy v primitivní kubické buňce, proto pro něj existuje celkem šest větví: jedna větev LA, dvě TA, jedna LO a dvě větve TO. (Převzato z [32]).

2.5 Kvantování kmitů mřížky, fonony

Podobně jako je kvantována energie elektromagnetického záření fotonu, lze i pro kmitání atomů ve struktuře krystalů dospět užitím kvantové teorie ke specifickým kvazičásticím, jež nám budou reprezentovat základní energetická kvanta mřížkové dynamiky. Totiž analýzou a vzájemným porovnáním kvantového harmonického oscilátoru a harmonického módu odhalíme jejich ekvivalenci [18]. Jestliže je mód charakterizovaný úhlovou frekvencí ω excitován na jistou energetickou hladinu n , její velikost bude odpovídat energii harmonického oscilátoru ve stavu

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega. \quad (2.14)$$

Vidíme, že spektrum možných hodnot energií harmonického módu je diskrétní a ekvidistantní, zavádíme proto pojem kvazičástice fononu a přisuzujeme ji hodnotu základního energetického kvanta $\hbar\omega$. O jednotlivé odpovídající vlně danému ω nesoucí energii (2.14) tak hovoříme, že je tvořena n excitovanými fonony typu ω . Energie nulových kmitů $\frac{1}{2}\hbar\omega$ je vždy přítomna a je nutné ji brát v úhvu, jak vyplývá z kvantové teorie harmonického oscilátoru, jenž nemůže být nikdy zcela v klidu. Nicméně v praxi nepotřebuje znalost přesného počtu fononů pro určení energie daného kmitového módu, ale vystačíme si s její střední hodnotou, jenž je závislá na teplotě dle vztahu:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(q)}{k_B T}} - 1}. \quad (2.15)$$

Ze znalosti této veličiny může být vypočtena řada podstatných fyzikálních vlastností látky jako je kupříkladu tepelná kapacita. Pro vysvětlení řady fyzikálních jevů projevujících se na krystalech lze fononu přisuzovat takové chování, jako by měl hybnost $\hbar\mathbf{q}$ (kvazihybnost). Fonon pak interaguje s jinými částicemi jako jsou fotony, neutrony či elektrony [32].

2.6 Simulace fononového spektra

Fononové disperzní křivky popisují závislost energie fononů na vlnovém vektoru q podél vysoce symetrických směrů v první Brillouinově zóně. Experimentálně tyto informace mohou být zjištěny pomocí neutronového nebo rentgenového rozptylu na monokrystalech. Tato data jsou však dostupná pouze pro malé množství materiálů, takže jejich teoretická simulace zde hraje velmi důležitou roli při studiu vlastností látek [52]. DFT (viz kapitola 9) prostřednictvím implementace CASTEP nám umožňuje tyto křivky napočítat společně s příslušnou hustotou fononových stavů a tím nám tak umožňuje spočítat řadu dalších podstatných fyzikálních rysů materiálů.

2.7 Koncept měkkých módů (fononů)

Koncem padesátých let 20. století Cochran a Anderson nezávisle na sobě učinili předpoklad, že fázové přechody v některých feroelektrících mohou být důsledkem mřížkové nestability. Představili tak poprvé koncept jistých výjimečných módů, které učinili odpovědnými za případný vznik takového mřížkové nestability krystalických látek a jejich následného přechodu v novou strukturní symetrii. Tyto módy nazvali měkkými v analogii k jejich chování úhlové frekvence ω se změnami teploty. Jak si totiž můžeme povšimnout z obrázku 1.6 (lehce jsme tuto problematiku nastínili již v kapitole o kvantových paraelektrících), při přibližování k teplotě fázového přechodu T_c se fononová frekvence snižuje anomálním způsobem. Říkáme, že mód "měkne". První potvrzení o správnosti této představy provedl v roce 1962 Crowley při experimentech neutronového rozptylu na SrTiO_3 . Prokázal, že jeden z optických módů v $q = 0$ vykazuje měknutí se snižující teplotou. Bohužel s tímto módem se neprojevil žádný fázový přechod, nicméně o něco později již byl měkký mód odpovědný za fázový přechod STO do tetragonální struktury nalezen na hranici Brillouinovy zóny [35].

Na závěr tedy shrňme nejpodstatnější výsledek této kapitoly, k němuž jsme aplikací pohledu kvantového mikrosvěta dospěli: celkový excitovaný energetický stav, který odpovídá tepelnému pohybu atomů uvnitř krystalů, může být interpretován jako soubor nezávisle na sobě generovaných základních kolektivních kmitů - fononů, jejichž příslušný střední počet lze určit Bose-Einsteinovou statistikou (2.15).

Kapitola 3

Infračervená spektroskopie

Jak již bylo zmíněno v úvodu této kapitoly, studium fononů přináší důležité informace o pevných látkách. Připomeňme si ještě existenci měkkých módů z kapitoly 1.3, jejichž vyexcitování při jistých teplotách bývá příčinou deformace mřížky, a s tím související změnou symetrie a případného vzniku nových vlastností materiálů. Možnosti, jak některé fonony nalézt, nám přináší infračervená spektroskopie. Energie optických fononů blízko středu Brillouinovy zóny ($q \approx 0$) odpovídá energii fotonů dalekého infračerveného (IR) spektra. Je tak možné tyto fonony vybudit absorpcí adekvátních fotonů (které mají také q blízké nule) a jejich frekvence pak vypočítat na naměřeném spektru reflektivity. Dlouhovlnné akustické fonony s q blízko nule nejsme schopni touto metodou detekovat vůbec, neboť negenerují žádný dipólový moment nutný pro infračervenou aktivitu. Totiž materiál ozařujeme elektromagnetickým zářením v rozsahu infračerveného spektra, a proto pouze fonony mající proměnlivý nenulový dipólový moment mohou být tímto měřením nalezeny. Přesněji řečeno pouze fonony transversální optické (TO), neboť směr intenzity E elektrického pole je kolmý na směr šíření q vlny. Nazýváme je tak patřičně jako fonony polární či IR aktivní. Některé infračervenou spektroskopii nepozorovatelné fonony lze odhalit pomocí Ramanovy spektroskopie. Obecně lze proto tvrdit toto: u látek majících střed krystalové symetrie jsou fonony buď neaktivní, nebo IR či Ramanovsky aktivní. Naopak u látek bez centra symetrie se polární (IR aktivní) fonony stávají i Ramanovsky aktivními [36]. Akustické fonony ($q \approx 0$) jsme schopni změřit Brillouinovým rozptylem či pomocí ultrazvukových experimentů. Ostatní fonony z celé BZ je možné měřit jen pomocí nepružného neutronového či rentgenového rozptylu, jelikož je u nich možné měřit q vektor.

Kromě využití infračervené spektroskopie při studiu optických fononů leží její přínos také v odvětví chemie. Energie infračerveného spektra odpovídají i jistým energiím molekulárních vibrací. To umožňuje rozpoznat funkční skupiny v molekule látky [37]. Pro zajímavost také uvedeme, že tohoto rozpoznávání bývá využíváno nejen v chemické analýze, ale i ve farmacii a v kriminalistice (detekce drog) [38].

Infračervené záření elektromagnetického spektra obvykle dělíme na tři části: blízké, střední a vzdálené. Při aplikaci infračervené spektroskopie ke studiu pevných látek užíváme záření ve střední a daleké IČ oblasti, které leží v intervalu vlnových délek $\lambda = 2.5 - 50\mu\text{m}$, či $\nu = 4000 - 20\text{cm}^{-1}$ vlnového čísla, respektive $\lambda = 50 - 1000\mu\text{m}$ ($\nu = 200 - 10\text{cm}^{-1}$). V praxi obvykle užíváme obou fyzikálních veličin, my se však budeme držet zobrazování naměřených spekter pomocí vlnového čísla (vlnočtu).

Vztah mezi nimi je následující:

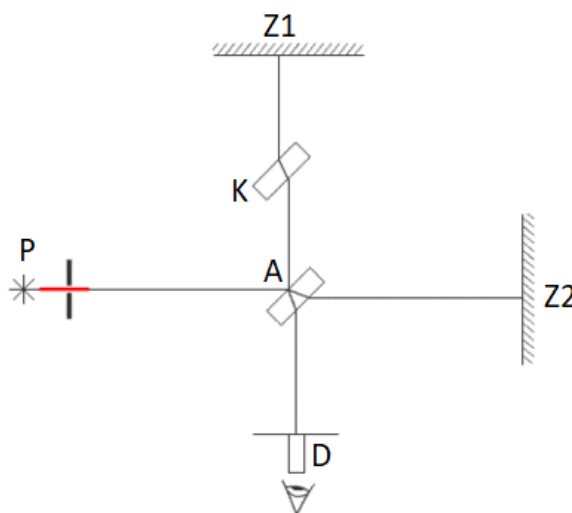
$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c}, \quad (3.1)$$

kde ω je úhlová frekvence a c rychlost světla.

Konstrukcí přístrojů provádějících měření infračervenou spektroskopií existuje vícero druhů. V současnosti se užívají téměř výhradně infračervené spektrometry s Fourierovou transformací. Ten byl použit i v případě naší praktické části. Jeho velkou výhodou je značná citlivost (malý šum), vysoké spektrální rozlišení a vysoká rychlost měření [39].

3.1 Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FTIR)

Meritum tohoto zařízení tvoří Michelsonův interferometr. Jeho funkční princip popíšeme následovně: paprsek E-M záření dopadá na polopropustné zrcátko (bod A na obrázku refmichal), přičemž se štěpí na dva.



Obrázek 3.1: Princip Michelsonova interferometru. Značení: P - zdroj paprsku, A - polopropustné zrcátko, K - modulační propustné zrcátko, Z1, Z2 - odrazná zrcátka, D - detektor. Propustné zrcátko K slouží k modulaci vzdálenosti optické dráhy paprsku. (Převzato s úpravou z [40].)

Odražený i prošlý paprsek se zpětně vrací od zrcadel (Z1 a Z2) a dopadají znovu na bod dělení, kde opět projdou, respektive se odrazí a interferují spolu po cestě do detektoru (D). Jedno ze zrcátek může být pohyblivé (resp. můžeme přiřadit do konstrukce propustné zrcátko K, které bude modulovat délku dráhy paprsku), a můžeme tak měřit intenzitu interferujícího záření v závislosti na rozdílu optické dráhy δ . V případě monochromatického paprsku o vlnovém čísle ν je tato závislost následující:

$$I(\delta) = \frac{I_0}{2}(1 + \cos(2\pi\nu\delta)). \quad (3.2)$$

I_0 značí intenzitu paprsku před dopadem na dělicí zrcátko, jenž je zřejmě rozdílná pro různé hodnoty ν . Užitím vztahu $S(\nu) = \frac{I_0(\nu)}{2}$ tak můžeme psát

$$I(\delta, \nu) = S(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu\delta)). \quad (3.3)$$

Nyní aplikujme princip superpozice za předpokladu, že primární dopadající paprsek obsahuje všechna vlnová čísla od 0 do ∞ . Celková intenzita v závislosti na rozdílu optických drah se nazývá interferogram, a lze ji vyjádřit jako

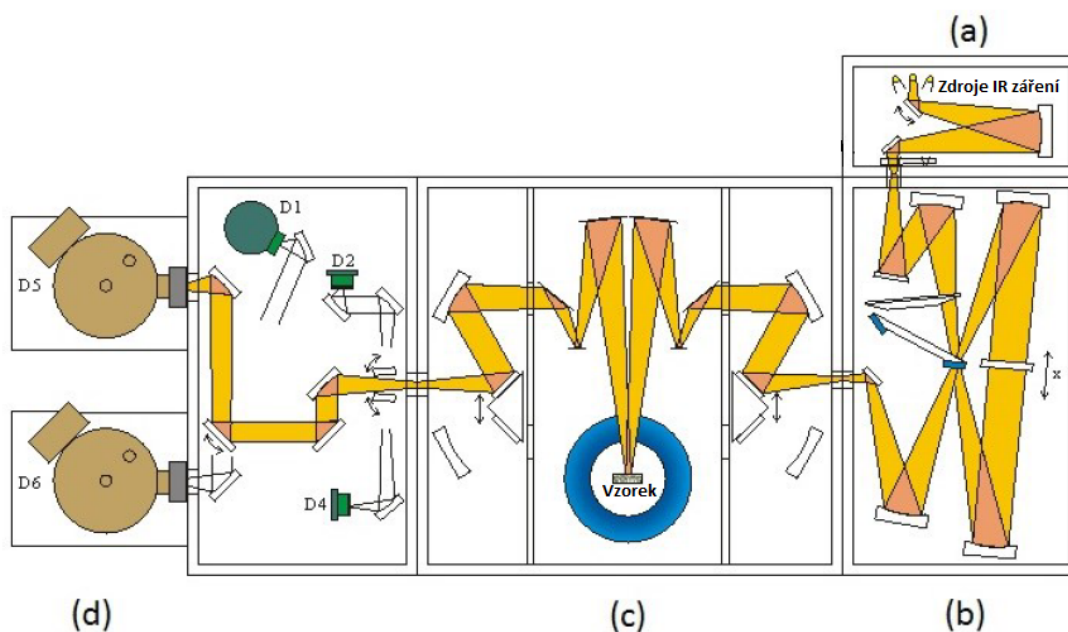
$$I(\delta) = \int_0^{\infty} S(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu\delta))d\nu. \quad (3.4)$$

Pro výpočet spektra $S(\nu)$ se použije inverzní Fourierova transformace

$$S(\nu) = 4 \int_0^{\infty} (I(\delta) - \frac{I_0}{2}) \cos(2\pi\nu\delta)d\delta. \quad (3.5)$$

Integrál v rovnici (3.5) je řešitelný algoritmem rychlé Fourierovy transformace, jenž je velmi dobře probrán řadě učebnic, například v [41].

Pro naše měření byl použit konkrétní typ přístroje Bruker IFS 113v. Jeho konstrukční schéma vidíme na obrázku 3.2. Jako zdroj IR záření byla použita rtuťová lampa (3.2a). Záření prostupuje skrze Michelsonův interferometr (3.2b) a posléze přes systém odrazných zrcadel a vzorek (případně zrcadlo pro zjištění referenčního spektra $I_0(\nu)$) (3.2c). Po dalším systému zrcadel dopadá do detektoru (3.2d). Detektor je použit buď pyroelektrický vyrobený z deuterovaného sulfátu triglicinu (DTGS), nebo heliem chlazený silikonový senzor (operační teplota 1.6K) - bolometr. Tyto detektory nám měří interferogram (rovnice (3.4)), který je následně počítačem převeden na spektrum (3.5). V našem případě konkrétně zjišťujeme spektrum reflektivity $R(\omega)$, jež je vypočteno naměřením spektra intenzity záření odraženého od vzorku $I_R(\omega)$ a intenzity záření referenčního $I_0(\omega)$ vycházejícího ze zdroje [36].



Obrázek 3.2: FTIR spektrometr Bruker 113v. V oddělení a) se nachází zdroje IR záření, v b) Michelsonův interferometr, c) komnata s měřeným vzorkem a v d) detektory záření (Převzato s úpravou z [36].)

3.2 Optické vlastnosti pevných látek

Při zjišťování optických vlastností materiálů se zpravidla nejvíce zajímáme o funkci komplexního indexu lomu

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega), \quad (3.6)$$

kde $n(\omega)$ představuje klasický index lomu popisující fázovou i grupovou rychlost šíření světla v látce a $k(\omega)$ index absorpce reprezentující míru útlumu procházejícího záření. Uvažujme dále pouze krystaly, jež jsou opticky izotropní. V krystalech s nižší symetrií bychom byli nuceni považovat relativní permitivitu jako tenzorovou veličinu. Můžeme tak komplexní dielektrickou permitivitu vyjádřit funkcí

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (3.7)$$

Pro nemagnetické materiály (magnetická permeabilita $\mu = 1$) složky komplexního indexu lomu a komplexní permitivity jsou mezi sebou svázány následujícími vztahy

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega), \quad \varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega). \quad (3.8)$$

Jsme tedy oprávněni přejít od popisu indexu lomu ke komplexní permitivitě, jejíž zjištěné spektrum nám tedy poté již poskytuje dostatečné informace k určení optických vlastností materiálů. Nadále proto tak učiníme.

3.2.1 Určení $\varepsilon(\omega)$ z modelového fitu, tříparametrický Lorentzův model

Reflektivita nemagnetického materiálů může být vypočtena ze vztahu vycházejícího z Fresnelových rovnic jako

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (3.9)$$

Ačkoliv k odvození fononů bylo zapotřebí aplikovat kvantový pohled mikrosvěta, pro fitování experimentálních spekter je obvykle užíváno modelů klasické fyziky. V Lorentzově modelu nahlížíme na krystalické látky jako na systém nezávislých tlumených oscilátorů, jejichž kmitové stavy jednotlivě odpovídají fononům při $q = 0$. V Kapitole 2 byly mřížkové vibrace popsány jako na netlumené, ve skutečnosti však lze očekávat jejich tlumení vlivem poruch krystalických látek. Dále proto nahlížejme na fonon jako na tlumený harmonický oscilátor a ztotožňme těchto pojmů. Ke každému takovému fononu o indexu j tak můžeme přiřadit tři parametry: vlastní úhlovou frekvenci ω_j , oscilátorovou sílu S_j a tlumení γ_j . Komplexní permitivita je pak určena superpozicí příspěvků od jednotlivých oscilátorů jako

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega^2}, \quad (3.10)$$

kde ε_∞ představuje příspěvek k permitivitě od frekvencí tlumených oscilátorů větších než jsou frekvence odpovídající našim TO fononům. Tento vztah nazýváme tříparametrickým Lorentzovým modelem [43]. Zapůsobením IČ spektra záření na látku dojde k absorpci jistých fotonů a vyexcitování odpovídajících fononů, jež přispívají k dielektrické permitivitě. Frekvence těchto fononů nalezneme způsobem popsaným v následujícím odstavci.

Reflektivita krystalů je určena rovnicí

$$R = \frac{1 + |\varepsilon(\omega)| - \sqrt{2(\varepsilon_1(\omega) + |\varepsilon(\omega)|)}}{1 + |\varepsilon(\omega)| + \sqrt{2(\varepsilon_1(\omega) + |\varepsilon(\omega)|)}}. \quad (3.11)$$

ε_1 značí reálnou část komplexní permitivity, jež má fyzikální význam dielektrické konstanty. Na základě rovnic (3.10), (3.11) tak můžeme provést fit $R(\omega)$ ku infračervenou spektroskopii naměřené reflektivitě vhodnou volbou ω_j , S_j , γ_j a ε_∞ . Nalezení správných parametrů bývá prováděno buď jejich přizpůsobením jako pokus-omyl či metodou nejmenších čtverců fitu rovnice (3.11) [44].

3.2.2 Čtyřparametrický Lorentzův model

Optické mřížkové vibrace mohou být jednak TO (transverzálně optické), jednak LO (longitudinálně optické). V případě, že vibrace LO mají rozdílné tlumení od vibrací TO, což obvykle nastává za velkého rozdílu ve frekvencích TO-LO módů, je značně lepší a výhodnější používat čtyřparametrický Lorentzův model [45] než model 8.4. Vztah pro výpočet komplexní permitivity určené tímto modelem je následující:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{LOj}}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{TOj}}. \quad (3.12)$$

Pro každý fonon platí $\omega_{TOj} < \omega_{LOj}$. Vzhledem k většímu množství parametrů v rovnici (3.12) fitování tímto modelem na naměřenou IR reflektivitu dosahuje lepší shody nežli model tříparametrický. Ačkoliv tedy IR záření nedokáže excitovat LO fonony, jsme schopni určit jejich frekvence nepřímým užitím tohoto modelu. Za nevýhodu (3.12) lze však považovat výskyt nefyzikálních výsledků, jež mohou vzniknout nevhodnou volbou parametrů, konkrétně ztráty ε_2 mohou být v jistých intervalech spektra záporné.

Analýzou vztahu (3.12) můžeme vypočítat jisté závislosti: frekvence ω_{TOj} určují lokální maxima $\varepsilon_2(\omega)$ a inflexní body reálné permitivity $\varepsilon_1(\omega)$. Frekvence ω_{LOj} definují nulové body $\varepsilon_1(\omega)$ [36].

Kapitola 4

Rentgenová difrakce

Jelikož stanovení vnitřní struktury materiálů nám umožňuje pochopit, proč se chovají svým specifickým způsobem tak či onak, představuje pro nás hlavní úlohu při jejich studiu. Experimentálních metod k tomuto určení existuje v současnosti celá řada. Jedna z nejdéle užívaných a značně spolehlivých je metoda měření pomocí rentgenové difrakce. Její kořeny se datují již do roku 1912, kdy Max von Laue objevil, že rentgenové paprsky vytvářejí po dopadu na krystal interferenční obrazce, tedy že dochází k jejich difrakci. O něco později téhož roku se tuto skutečnost podařilo aplikačně využít a sice když William Lawrence Bragg se svým otcem Williemem Henrym dokázal touto metodou jednoznačně stanovit struktury jednoduchých krystalových soustav [46].

Konstrukce přístrojů a příslušné metody měření pomocí rentgenové difrakce se liší podle typu vzorků. Rozdělme si nejprve krystalické látky do dvou základních skupin. Jak již víme, látky krystalické fáze mají částice rozložené v prostoru tak, že se periodicky opakují. Platí-li toto v celém objemu materiálu, nebo alespoň chyby ve struktuře jsou tak malé a bezvýznamné, že je můžeme zcela zanedbat, hovoříme o vzorku jako o monokrystalu. V častějších případech se však náš vzorek skládá z velkého počtu krystalů (zvaných jako krystalky, krystality nebo zrna). Uvnitř zrn jsou sice částice uspořádány pravidelně, avšak jejich vzájemná poloha je víceméně nahodilá. Takovýto krystal nazýváme polykrystalem [1]. Pokud by krystalky vytvářely jistou pravidelnou orientaci, vznikla by nám v materiálu takzvaná textura. Ta je v technických aplikacích sice často žádoucím jevem a k jejímu stanovení se obvykle využívá metod rentgenové či neutronové difrakce [47], nicméně při měření polykrystalických vzorků může komplikovat vyhodnocení naměřených difrakčních záznamů. Rentgenové difraktometry se tak rozčleňují na vícero konstrukčních druhů, které se specializují na daný typ vzorku - přístroje pro studium monokrystalů, poté na polykrystalické látky a případně i na difraktometry pro výzkum tenkých vrstev.

4.1 Rentgenová prášková difrakce

Začneme nejprve stručně řečeným popisem principu rentgenové difrakce. Rentgenové paprsky jsou nejčastěji generovány rentgenovou lampou. Při interakci mezi paprsky X a vzorkem dochází ke konstruktivní interferenci pouze v případě, je-li splněna rovnost

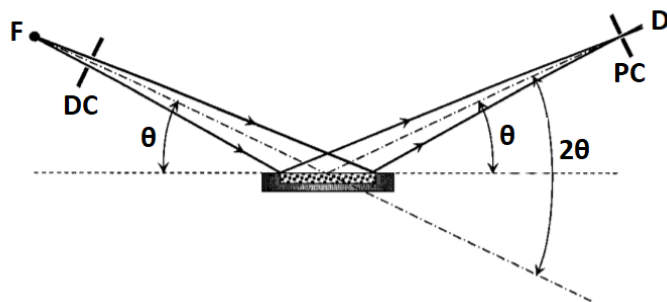
$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}. \quad (4.1)$$

Tato rovnice se nazývá Braggův zákon a určuje vztah mezi vlnovou délkou λ dopadajícího záření, mezivzdáleností d a úhlem difrakce θ . Difraktované rentgenové paprsky jsou poté detekovány a jejich intenzita zpracována: Detektorem se zaznamenává úhel dopadu difraktujícího záření a detekovaná

intenzita [48]. Výstupem celého měření nám bude tzv. difraktogram - závislost intezity difraktovaného záření na difrakčním úhlu 2θ . Intenzitu vyjadřujeme v počtu naměřených pulsů za sekundu. Jednotlivá difrakční maxima na záznamu odpovídají difrakci na určitých krystalových rovinách. Jelikož známe hodnotu difrakčního úhlu θ a vlnovou délkou λ , můžeme k danému difrakčnímu maximu dopočítat hodnotu meziorovinné vzdálenosti d difraktujícího systému rovin (hkl).

4.1.1 Konstrukce RTG práškového difraktometru X'Pert Pro

Každá měřící aparatura užívající metody rentgenové difrakce se skládá ze tří základních částí: zdroje paprsků X, držadla na vzorek a detektoru. Pro naše účely byl použit difraktometr X'Pert Pro od firmy PANalytical. Zdroj rentgenového záření tvoří rentgenová lampa s kobaltovou anodou a generátor pro nastavení napětí o výkonu až $3kW$. Následuje systém divergenčních clon od $1/32^\circ$ do 4° . Poté jsou umístěny Sollerovy clony vymezující axiální divergenci a maska, která vymezuje šířku svazku dopadajícího na vzorek. Dalším dodatečným nástrojem je systém protirozptylových clon, které snižují pozadí a rozptyl na divergenčních clonách. Záření dopadá na volně položený vzorek na držáku. Difraktované záření ze vzorku prochází skrze protirozptylové clony a beta-filtr (k potlačení K_β složky záření) směrem k detektoru, kde je detekováno. Geometrická konstrukce v Bragg-Brentanově uspořádání pro naše měření byla taková, že zdroj záření a detektor se pohybují vůči sobě úhlem $\theta - \theta$ - vertikální goniometr, který umožňuje maximální rozsah měření přibližně v rozmezí $-5^\circ < 2\theta < 160^\circ$ [49].



Obrázek 4.1: Schéma Braggova-Brentanova fokusačního uspořádání použitého na plochý vzorek. F - ohnisko rentgenového zdroje, DC - divergenční clona, PC - protirozptylová clona, D - detektor, θ - Braggův úhel. (Převzato s úpravou z [50].)

4.2 Zpracování difrakčního záznamu

Difrakční záznam nám tvoří soubor bodů naměřených intenzit v závislosti na 2θ , přičemž diskrétní posun v proměnné úhlu 2θ je určen krokem difraktometru. Při zpracování difraktogramu mohou být některé difrakční píky překryty vlivem omezené rozlišitelnosti experimentálního zařízení či vlivem symetrie (např. jako k tomu dochází v pseudokubických strukturách). Dále může být problém v popsání pozadí s dobrou přesností. V neposlední řadě pak na kvalitu práškové difrakce může mít špatný vliv nerovnoměrné náhodné rozdělení orientace krystalitů, tedy vznik částečné textury. K eliminaci těchto problémů se používá Rietveldova metoda, která porovnává naměřený záznam s modelovým, jenž je založen na krystalové struktuře a instrumentálních parametrech, a minimalizuje jejich rozdíl metodou nejmenších čtverců. Obecně můžeme užívané postupy analýzy difraktogramů zobecnit do tří bodů:

1. přímá analýza profilů izolovaných linií záznamu

2. aproximace jednotlivých profilů nebo celého difrakčního záznamu vhodnými analytickými funkcemi (Gaussova, Cauchyho (totožná s Lorentzovou), Pearsonova, Voightova a Pseudo-Voightova)
3. aproximace jednotlivých profilů nebo celého difrakčního záznamu najednou součtem analytických funkcí, jež jsou fyzikálně opodstatněné a umožňují zahrnout vliv mikrostrukturních a instrumentálních faktorů

V případě, že se nezajímáme o mikrostrukturu daného materiálu, bývá upřednostňován bod 2. Rietveldovu metodu lze v obecnosti rozdělit na dvě: Rietveldovu se strukturním faktorem a Rietveldovu s Pawleyho fitem. Obě metody mají společnou řadu parametrů, jejich hlavní odlišnost lze však nalézt v intenzitě píků, kde pro Pawleyho fit je brána jejich hodnota jako volný parametr z naměřeného záznamu, zatímco u strukturního Rietvelda je spočítána ze strukturního faktoru $F(hkl)$, který je sám určen z parametrů strukturního modelu. Přesnost fitů budeme definovat pomocí RWP faktoru.

4.3 Fitování profilů difrakčního záznamu

Při fitování profilů difrakčních linií difraktogramu jsou běžně užívány tyto analytické funkce: Gaussova, Lorentzova (Cauchyho), Pseudo-Voightova a Pearsonova VII. Zaměříme se dále pouze na detailnější popis Pseudo-Voightovy funkce a jejích parametrů, jež byla užita v analýze profilů naměřených vzorků.

4.3.1 Pseudo-Voightova funkce

Pseudo-Voightova (PV) funkce je tvořena lineární kombinací funkcí Gaussovy (G) a Lorentzovy (L) s parametrem η , jenž je závislý na úhlu 2θ a nabývá hodnot z intervalu $\langle 0,1 \rangle$, tedy zjevně posouvá závislost buď více ke G nebo k L funkci (viz následující rovnice). Vztah pro Pseudo-Voightovu funkci je tento:

$$PV = \eta G(H_k) + (1 - \eta)L(H_k). \quad (4.2)$$

a pro závislost η platí

$$\eta(2\theta) = NA + (NB)2\theta, \quad (4.3)$$

kde NA, NB jsou proměnné parametry. H_k značí FWHM (full wide at half maximum) Braggovy reflexe na rovině (hkl) a je závislý na instrumentálním rozšíření difrakční linie Γ_{instr} , jenž je dáno Cagliotioho rovnicí [51]

$$\Gamma_{instr} = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W. \quad (4.4)$$

Pro parametry U, V, W platí jisté zákonitosti. Aby byl výraz smysluplný (to jest, aby nedával záporné hodnoty). U a W musí být nezáporné a je-li V záporné, pak V^2 nesmí být větší než $4UW$ [52]. Při užití PV funkce neexistuje však žádná jednoznačně správná cesta, jak nakombinovat instrumentální rozšíření (Γ_{instr}) s rozšířením daným velikostmi krystalitů (Γ_{size}) a rozšířením od mřížkového napětí (Γ_{strain}). Je-li třeba brát tyto efekty v úvahu, lze doporučit užít modifikovanou funkci Thompsonovu-Coxovu-Hastingsovu nebo David Voigtovu aproximaci [34].

4.3.2 Asymetrie difrakčních profilů

Většina standardních profilových funkcí jsou ve svém matematickém smyslu symetrické, nicméně naměřené profily difrakčních linií bývají často asymetrické, obzvláště pak při nízkých úhlech. Existuje několik funkčních metod, jenž umožňují tuto asymetrii započítat při konstrukci fitu píku (slovo pík je hovorového charakteru, správně bychom měli vždy hovořit o difrakčním maximu, nicméně v inženýrské praxi se jeho podoba uchytila a používá se velmi často, proto jej budeme v některých místech užívat i

my) . Každá je svým způsobem specifická a má své vlastní parametry. Zmiňme zde pouze jejich názvy s odkazem na článek, v němž lze v případě potřeby nalézt příslušné detaily. Známé korekce jsou tedy následující:

1. Rietveldova [53]
2. Howardova [54]
3. Berarova-Baldinozzivo [55]
4. Fingerova-Coxova-Jephcoatova [56]

4.4 Aplikace rentgenové difrakce

Jedním z nejčastěji používaných výsledků rentgenové difrakce je stanovení struktury zkoumaného materiálu a jeho složení nazývané jako fázová analýza (kvantitativní a kvalitativní). Při identifikaci struktury vycházíme z poznatku, že pro daný vzorek z naměřeného difraktogramu získáme charakteristický soubor intenzit difrakčních maxim a jim odpovídající d hodnoty. Tento soubor dat je pro každou fázi látky jedinečný a lze proto jeho porovnáním s již naměřenými záznamy v různých databázích látku identifikovat [57]. Kromě tohoto nám dále rentgenová difrakce poskytuje informace o mikrostruktuře zkoumaného vzorku, to jest o velikosti jeho krystalitů, napětích v něm působících, textuře, mřížkových parametrech. V neposlední řadě pak rentgenovou difrakci můžeme využít při studiu poruch, konkrétněji ke zkoumání dislokací a jejich hustot [58]. Již méně častou, nicméně značně užitečnou je možnost jejího využití ke stanovení orientace monokrystalu. Mimo studium krystalů může být rentgenová difrakce také užita i ke zkoumání látek amorfních [50]. Obecně lze shrnout, že difrakční záznam nám o vzorku poskytuje informace skrze:

1. Intenzitu difrakčních linií: je spjata s rozmístěním atomů v základní buňce, s určováním fázové analýzy a texturou
2. Polohu difrakčních linií: definuje parametry základní buňky, makronapětí
3. Šířku a tvar difrakčních linií: lze z ní stanovit velikosti krystalitů, mikrodeformace, hustotu dislokací [50].

Kapitola 5

Teorie funkcionálu hustoty - DFT (z angl. Density Functional Theory)

Základním problémem, jenž se nám objevuje při popisu elektronové struktury materiálů, je vyřešení Schrödingerovy rovnice pro systém mnoha elektronů za přítomnosti atomových jader. K nalezení výsledku vycházíme z Bornovy-Oppenheimerovy aproximace, podle níž kinetická energie jader může být zanedbána a interakce mezi jádry lze považovat za konstantní. Tím se nám Schrödingerova rovnice pro systém složený z N jader o nehybných polohách $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ a N_e elektronech o souřadnicích definovaných jako $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}$ zjednoduší na

$$[T_e + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (5.1)$$

kde T_e je kinetická energie elektronů, V_{ee} je operátor odpuzivé interakce elektron-elektron a V_{Ne} vyjadřuje interakce jádro-elektron. Mnohaelektronová vlnová funkce $\Psi(\mathbf{r})$ je funkcí $3N_e$ proměnných, obsahuje tak veškeré dynamické informace o elektronech v systému [59].

Jelikož je však Schrödingerova rovnice mnohaelektronového systému velice náročná na vyřešení, byly vyvinuty alternativní metody pro kvantově-mechanický popis molekul a krystalů. Density functional theory (DFT) nabízí alternativní přístup k řešení problémů velkého počtu částic, kde vlastnosti systému jsou určeny pomocí funkcionálů elektronové hustoty $n(\mathbf{r})$. Podle Hohenbergových-Kohnových teorémů (základní teorémy DFT) platí následující:

1. energie systému je jedinečnou funkcí elektronové hustoty
2. elektronová hustota v základním stavu minimalizuje energetický funkcionál a výsledná energie je energií základního stavu

Proto základní stav elektronové hustoty původně uvažovaného systému může být parametrizován v termínech souboru jednoelektronových orbitalů (Kohnových-Shamových orbitalů), které vyjadřují neinteragující referenční systém, v němž veškeré mnohačasticové interakce jsou zahrnuty do výměnného-korelačního (exchange-correlation) funkcionálu E_{XC} .

Jedna z možností DFT, jak zjistit E_{XC} , nabízí metoda aproximace lokální hustoty (local-density approximation - LDA), ve které neznámé funkcionály jsou nahrazeny odpovídajícími energiemi homogenního elektronového plynu majícího stejnou lokální elektronovou hustotu. Jiný často používaný přístup je tzv. aproximace zobecněným gradientem (generalized gradient approximation - GGA), který bere v potaz hodnotu lokální hustoty a gradientu hustoty ve stejném bodě.

Je známo, že DFT funkcionály jako LDA či GGA podceňují šířku zakázaného pásu v izolátorech, jelikož nejsou přesné při popisu systému se silně reagujícími elektrony. Tato nepřesnost byla značně redukována započítáním mezi-atomových interakcí známých jako místní Coulombová korekce (onsite Coulomb corrections). Za použití GGA nebo LDA přístupu je zahrnutí této metody označeny jako GGA+U, respektive LDA+U [59].

5.1 CASTEP

CASTEP je program implementovaný v prostředí Materials Studio umožňující provádět kvantově mechanické výpočty z prvních principů (ab initio). Podává informace o vlastnostech krystalů a povrchů materiálů jako jsou polovodiče, kovy a jiné. Mezi jeho typické aplikace lze zahrnout studium strukturálních vlastností, pásové struktury, hustoty stavů a optické vlastnosti. Dále je schopen vypočítat vibrační charakteristiky pevných látek jako jsou fononové disperzní křivky či termodynamické vlastnosti.

Kapitola 6

Vzorky

K našemu měření jsme měli k dispozici polykrystalické vzorky čistého

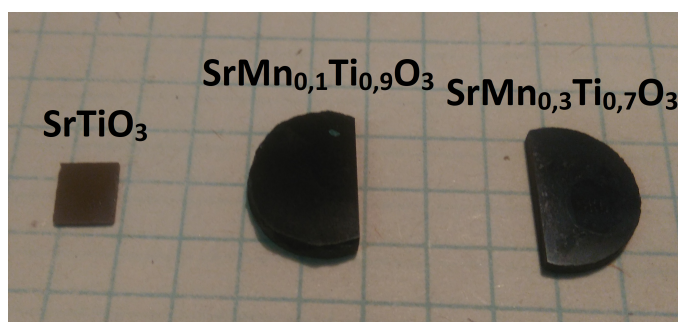
- SrTiO_3

a s příměsí manganu nahrazující titan v podílech

- $\text{SrMn}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$
- $\text{SrMn}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$
- $\text{SrMn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$.

Keramika STO byla připravena Susan Hoffmann-Eifertovou ze Štutgartu konvenční metodou směsování oxidů (mixed-oxide route). Vycházelo se z velmi čistého SrCO_3 a jemnozrnného prášku TiO_2 . Stechiometrie vzorku byla přizpůsobena na $\text{Sr}_1\text{Ti}_1\text{O}_3$ namícháním správného množství prekurzorových prášků. Tyto prášky byly smíchány v cyklohexanolové suspenzi po dobu jedné hodiny. Následně byly 3 hodiny mlety a nakonec kalcinovány při 1050°C 18 hodin. Zformování perovskitové fáze bylo zkontrolováno metodou rentgenové difrakce. Studené válce STO na závěr byly slinovány 7 hodin při 1380°C [60].

Keramiky STO s rozdílným množstvím příměsí manganu zhotovil Bogdan Dabrowski. Nejprve hexagonální prekurzové materiály byly syntetizovány v H_2/Ar plynu při teplotě 1300°C . Poté tyto byly žíhány v kyslíku při 350°C , což mělo za následek kyslíkovou stechiometrii 3.00 ± 0.002 [61]. Všechny naše vzorky byly po svém zhotovení dále leštěny.



Obrázek 6.1: Keramické vzorky STO a s příměsí manganu na úkor titanu.

Kapitola 7

Výsledky měření rentgenové difrakce

Měření bylo provedeno difraktometrem X'Pert PRO od firmy PANalytical. Přesnější popis a nastavení difraktometru lze nalézt v sekci 4.1.1. V následujícím oddílu provedeme porovnání přesnosti nařizování celých difrakčních záznamů jednotlivých vzorků užitím dvou základních fitovacích metod, a sice metodou Rietveldovou se strukturním fitem [53] a Rietveldovou s Pawleyho fitem [62], přičemž užitíme analýzy popsané v bodu 2 kapitoly 4.2. Abychom se dále vyhnuli nadbytečnému opisování názvu těchto metod, budeme je v některých místech jednoduše nazývat metodou Rietveldovou, resp. Pawleyho.



Obrázek 7.1: Difraktometr X'Pert PRO v laboratoři rentgenové difrakce Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky, na němž bylo měření provedeno.

7.1 Porovnání fitovacích metod difrakčního záznamu

Pro Rietveldovu metodu se strukturním fitem (kdy je upřesňován škálovací faktor) bylo v prostředí Materials Studio užito následujícího nastavení:

1. pro určení profilů difrakčních linií byla zvolena funkce Pseudo-Voightova s upřesňováním všech profilových parametrů U, V, W, NA a NB

- oprava na vysunutí vzorku z osy goniometru (korekce poloh píků, jenž mohou být chybné v důsledku nepřesného umístění vzorku či jeho průhlednosti) při Bragg-Brentanově uspořádání byla zvolena jako možnost Shift#1
- byl upřesňován mřížkový parametr
- Polynomy pro popis pozadí byly brány do 20. stupně
- při analýze difraktogramů vzorků s s příměsí manganu byla pozice titanu (1a) částečně (pro dodržení odpovídající koncentrace) nahrazena okupancí prvkem manganu

Pro Pawleyho metodu (při níž intenzita tvoří volný parametr) bylo nastavení zcela totožné. Rovněž tak pro metodu Rietveldovu s Pawleyho fitem, kdy jsme ještě přidali korekci na asymetrii, přesněji Fingerovu-Coxovu-Jephcotovu (FCJ) korekci. V tabulce č. 7.1 pak nalezneme odpovídající výsledky RWP faktorů vycházející k jednotlivým záznamům pro jednotlivé metody. Z ní pozorujeme několik podstatných informací.

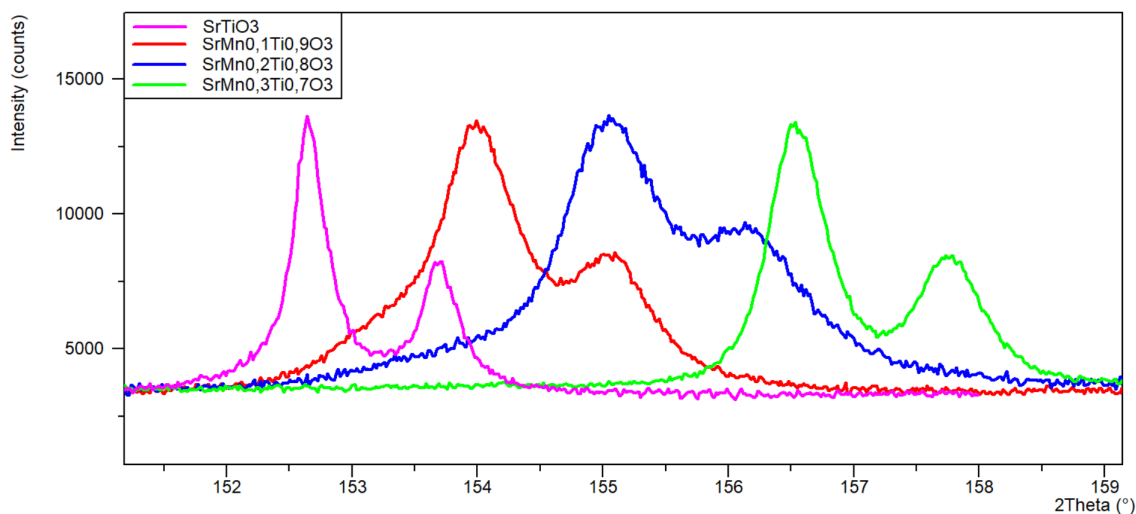
Tabulka 7.1: RWP faktory vycházející z Rietveldovy strukturní a Pawleyho metody fitování difrakčních záznamů jednotlivých vzorků bez korekce na asymetrii a Rietveldova Pawleyho fitu s korekcí na asymetrii (FCJ).

Vzorek	Rietveld RWP [%]	Pawley RWP [%]	Pawley s korekcí na asym. RWP [%]
SrTiO ₃	7,55	7,13	5,71
SrMn _{0,1} Ti _{0,9} O ₃	5,56	4,62	4,45
SrMn _{0,2} Ti _{0,8} O ₃	4,1	3,48	3,14
SrMn _{0,3} Ti _{0,7} O ₃	4,22	2,58	2,56

Především si nejprve všimněme, že s rostoucí koncentrací manganu v perovskitu klesá RWP faktor. To je poměrně zvláštní a mohlo by to svědčit o různé přesnosti měření (např. kratší doba měření) na našich vzorcích. Tomu tak skutečně i bylo, vzorek STO byl měřen kratší dobu. V difrakčním záznamu SrTiO₃ naměřená intenzita je v porovnání s ostatními vzorky výrazně menší, její statistika je tedy tím horší. Toto dobře vysvětluje, proč poklesl RWP faktor pro vzorky s příměsí, které již byly měřeny déle a po stejný čas.

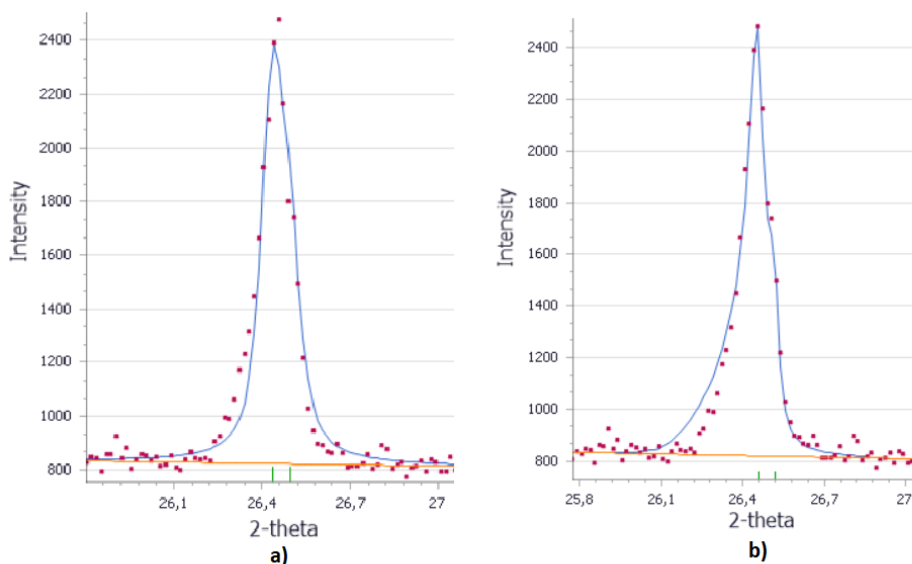
Na obrázku 7.2 je zaměřen detailní pohled na difrakční maximum při rozsahu úhlů 2θ od 151 do 158 stupňů pro všechny naměřené záznamy. Z něj si povšimněme, že poloha difrakční linie se se snižujícím mřížkovým parametrem posouvá směrem k vyšším úhlům. U perovskitu SrMn_{0,1}Ti_{0,9}O₃, a částečně i pro SrMn_{0,2}Ti_{0,8}O₃, má profil pomalu rostoucí náběh. To může svědčit o částečné přítomnosti jiné fáze látky obsahující nižší koncentraci manganu, než by měla být. Toto pozorování ukazuje na výhodnost porovnání experimentálních výsledků s výpočty pro ideální vzorky, jelikož ne vždy je možné připravit vzorky o přesně dané koncentraci. V neposlední řadě nám to postačuje k vysvětlení faktu, proč se záznam nafitoval daleko lépe (tedy opětovný pokles RWP) pro vzorek SrMn_{0,3}Ti_{0,7}O₃, který jak vidno již tuto fázi nevykazuje. V nafitovaných záznamech strukturní metodou byly sice ještě nesouhlasy s intenzitou, které by šlo částečně zpřesnit zavedením např. teplotního faktoru, my jsme se však nejvíce zajímali o mřížkové parametry a proto jsme užili dále rovnou Pawleyho fitu, u něž zjevně (z principu metody) RWP faktor vychází vždy menší a je tedy větší pravděpodobnost, že parametry a budou určeny přesněji.

Korekce na asymetrii bývá často potřeba pro poměrně úzké profily při malých úhlech 2θ (především se to týká látek biologických). I přesto, že difraktogramy našich vzorků nemají příliš linií v malých úhlech



Obrázek 7.2: Detailní pohled na jeden difrakční profil. Intenzita všech vzorků byla pro účely přehlednosti naškálována na totožnou úroveň. Změna polohy difrakční linie svědčí o klesající hodnotě mřížkového parametru s rostoucí koncentrací manganu.

(nejmenší úhel má linie (100) na přibližně 26°), zkusili jsme použít této korekce (viz obrázek 7.3, kde je vyobrazen pohled na pík při 26,45 stupních pro Pawleyho metodu bez korekce a s korekcí). Z tabulky 7. 1 se tak patřičně přesvědčíme, že při užití FCJ korekce pro čisté STO došlo k největší poklesu RWP a sice o 1,49%, korekce zafungovala tedy velmi dobře. Budeme tedy dále vycházet z nafitovaných difrakčních záznamů touto metodou a použijeme je k výpočtu mřížkového parametru.



Obrázek 7.3: Detailní pohled na difrakční profil při $2\theta = 26,45$ pro STO nafitovaný (modře) Rietveldovou metodou s Pawleyho fitem bez korekce na asymetrii (a) a s FCJ korekcí (b). Červené body značí naměřená data.

7.2 Mřížkové parametry

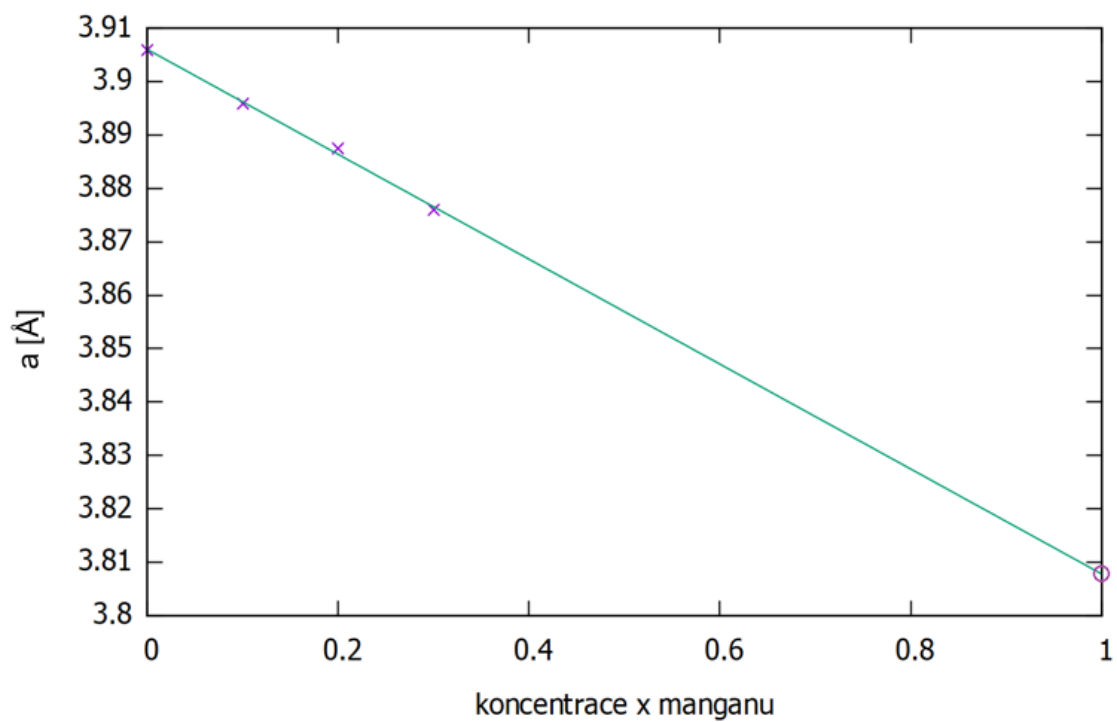
V článku [63], který jsme užili jako základní podklad při práci v Materials Studio, byla změřena hodnota mřížkového parametru $a = 3,9052\text{Å}$. Vezmeme-li v úvahu, že námi změřená vyšla $3,9059\text{Å}$, pak je vzájemný rozdíl mezi těmito dvěma zcela zanedbatelný, neboť se můžeme domnívat, že se pohybuje v řádu chyby měření, ačkoliv její charakter neznáme přesně. Z experimentální zkušenosti nicméně lze vycházet z poznatku, že chyba se pohybuje v rozmezí $0,0005\text{Å}$. Dále lze nahlédnout, že s rostoucí koncentrací příměsí Mn se mřížkový parametr snižuje. Grafické znázornění této závislosti nalezneme na obrázku č. 7.4. Vycházíme přitom z předpokladu, že je tento vztah lineární a proložili jsme jej proto přímkou o rovnici $f(x) = -0.097496x + 3.90552$. Jsme z něj schopni dostat předběžný odhad, jak se mřížkový parametr dále vyvíjí pro materiály s rostoucí koncentrací manganu, ačkoliv přesnost tohoto není zcela jistá, neboť nemáme ověřeno, zda je tato závislost dále opravdu lineární či nikoliv. Očekávané hodnoty mřížkových parametrů nalezneme v tabulce č. 7.3. Je však třeba k nim přistupovat se značnou zřetelí, neboť ani nevíme, zůstává-li struktura stále kubickou. Avšak samotný perovskit SrMnO_3 má toleranční faktor velmi blízký jedničce, může být proto syntetizován jak v grupě hexagonální, tak kubické. Víme, že energeticky výhodnější při pokojové teplotě je jeho hexagonální uspořádání. Kubická fáze je tedy metastabilní, nicméně lze ji dosáhnout speciální přípravou [64]. Z našeho fitu pro SrMnO_3 vychází hodnota mřížkového parametru $a = 3,8080\text{Å}$, zatímco v práci [65] bylo experimentálně naměřeno $3,8060\text{Å}$. To nám dává k dispozici poměrně dobré potvrzení o správnosti našeho lineárního fitu, tedy můžeme se domnívat, že je zde v platnosti Vegardův zákon [66].

Tabulka 7.2: Mřížkové parametry vypočtené z nařítovaných difrakčních záznamů jednotlivých vzorků metodou Pawleyho s korekcí JCP na asymetrii.

vzorek	mřížkový parametr a [Å]
SrTiO_3	3,9059
$\text{SrMn}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$	3,8959
$\text{SrMn}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$	3,8874
$\text{SrMn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$	3,8760

Tabulka 7.3: Možné hodnoty mřížkového parametru v perovskitech $\text{SrMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ určené z lineárního fitu $a(x) = -0.097496x + 3.90552$.

Koncentrace x manganu nahrazující titan v $\text{SrMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$	mřížkový parametr a [Å]
0,4	3,8665
0,5	3,8567
0,6	3,8470
0,7	3,8372
0,8	3,8275
0,9	3,8177
1	3,8080



Obrázek 7.4: Závislost mřížkového parametru a na koncentraci příměsi manganu v $\text{SrMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.

Kapitola 8

Výsledky měření infračervené spektroskopie

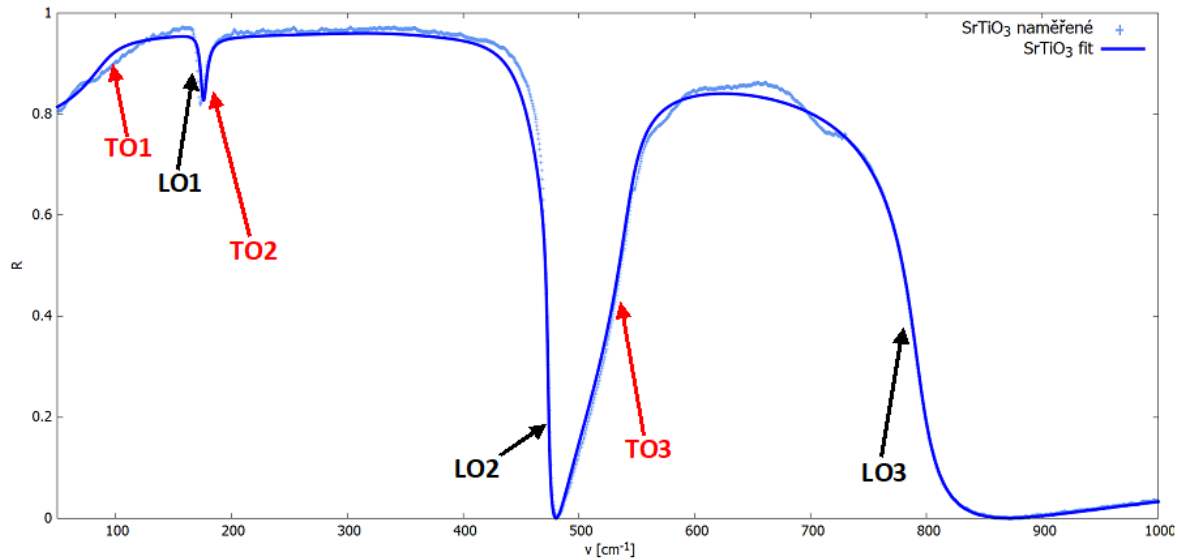
K měření byl použit přístroj Bruker IFS 113. Obecný princip tohoto přístroje a metody, aplikované pro získání fyzikálních výsledků, lze nalézt v kapitole 3. Na obrázku 8.3 jsou vyobrazeny spektra reflektivity nafitovaná čtyřparametrickým Lorentzovým modelem, z něhož jsme dále obdrželi výsledné závislosti pro ε_1 a ε_2 . Měření bylo provedeno na vzorcích SrTiO_3 , $\text{SrMn}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ a $\text{SrMn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$. Vzorek $\text{SrMn}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ jsme bohužel v této části neměli k dispozici.



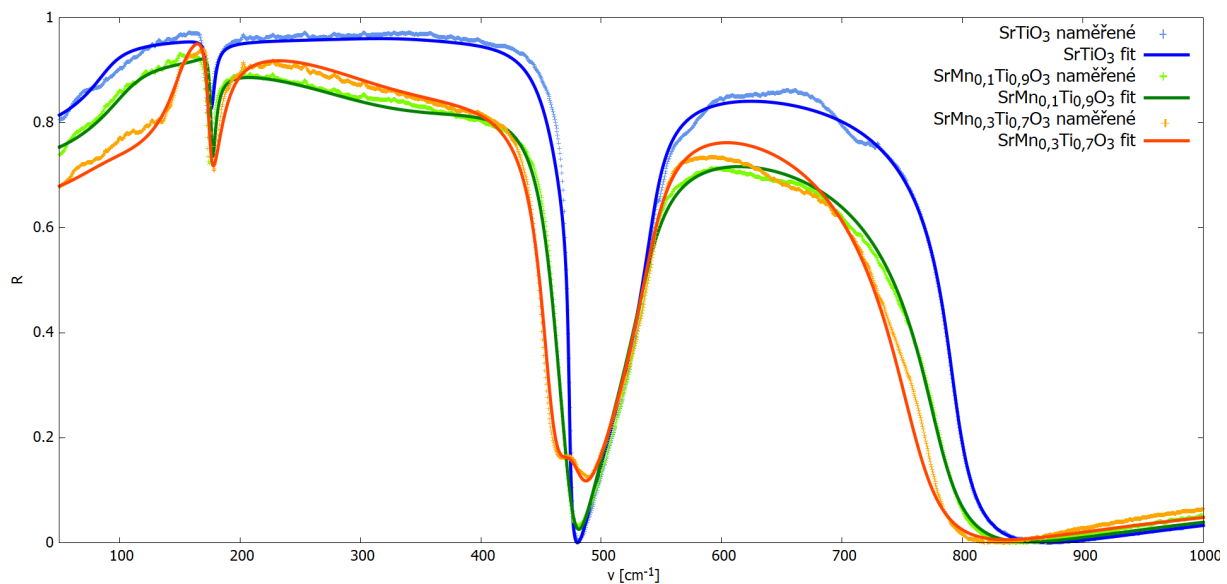
Obrázek 8.1: Fourierův spektrometr Bruker IFS 113v v laboratoři infračervené spektroskopie Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky, na němž bylo měření provedeno.

Jak jsme již předeslali v teoretickém uvedení infračervené spektroskopie kapitoly 3, z Lorentzova čtyřparametrického modelu jsme schopni obdržet frekvence některých TO fononů, které se přímo excitují IR zářením, a nepřímo získáme také frekvence LO fononů. Fonony se ve spektru reflektivity projevují vznikem pásů, které jsou ohraničeny vždy jedním TO a jedním LO fononem. Spektrum reflektivity SrTiO_3 s přibližně vyznačenými místy frekvencí fononů jednotlivých reflexních pásů vidíme na obrázku 8.2. Výsledné parametry jednotlivých optických fononů při $q \approx 0$ nalezneme přehledně vypsané v tabulce 8.1. U vzorku $\text{SrMn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$ byl objeven nový fonon ω_{LO1} o frekvenci 113cm^{-1} , a také ω_{TO2} fonon, jenž má frekvenci 150cm^{-1} , který se u ostatních vzorků nevyskytuje a jehož příspěvek k permitivitě je

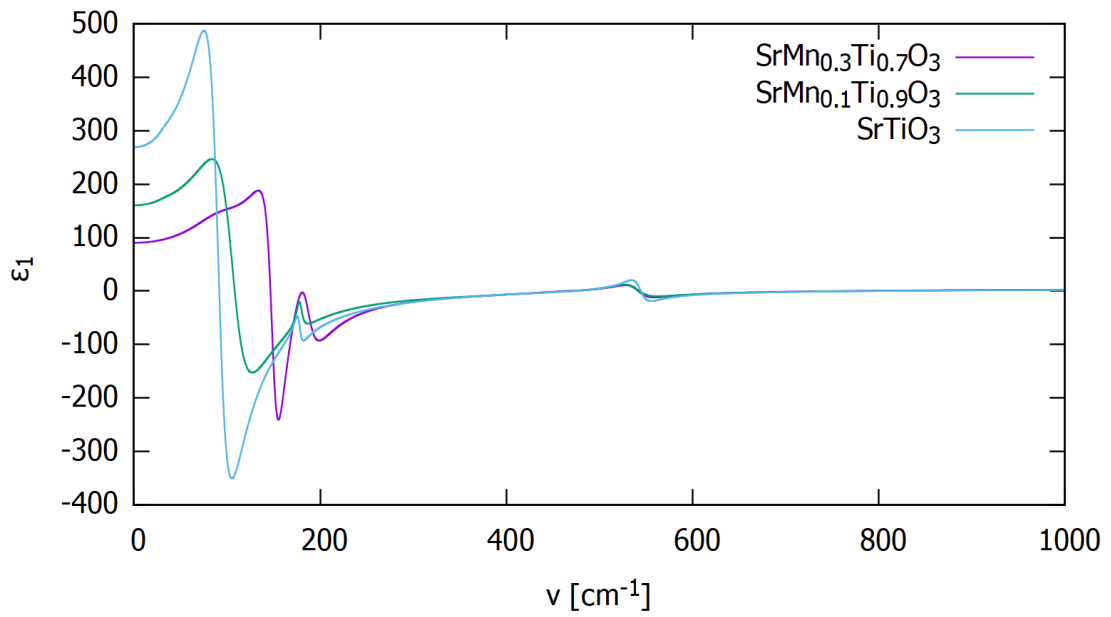
poměrně značný. Dále si lze z obrázku 8.4 povšimnout, že maximum dielektrické konstanty ϵ_1 v závislosti na frekvenci působícího elektromagnetického pole klesá a posouvá se směrem k vyšším hodnotám ν s rostoucí koncentrací příměsí manganu.



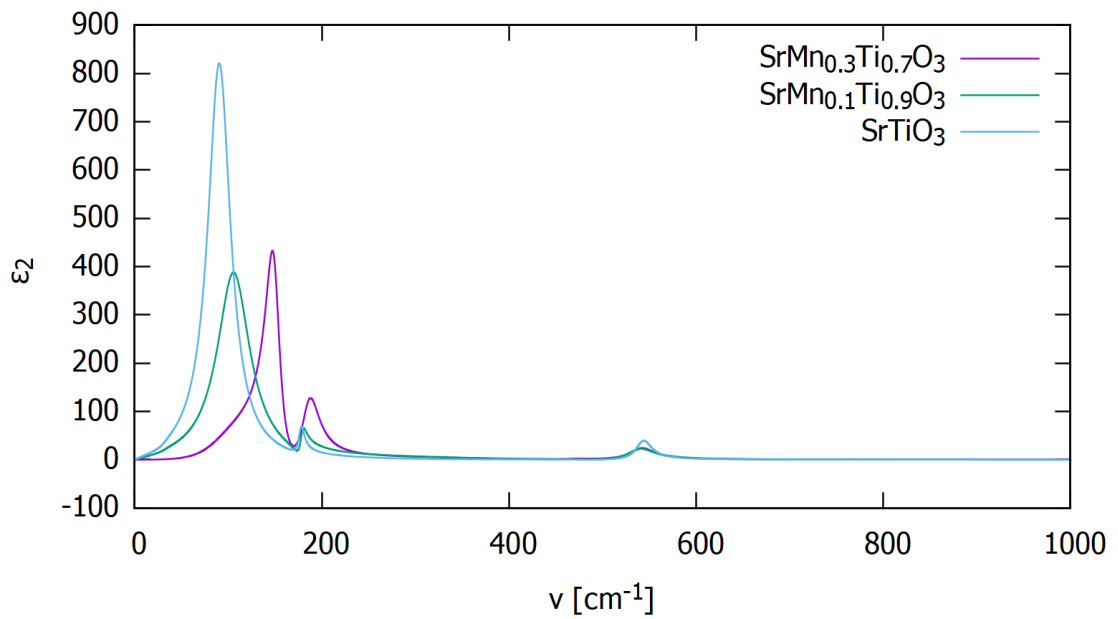
Obrázek 8.2: Spektrum reflektivity SrTiO_3 nafitované čtyřparametrickým Lorentzovým modelem s přibližně vyznačenými frekvencemi TO a LO fononů v místech reflexních pásů.



Obrázek 8.3: Spektra reflektivity pro jednotlivé vzorky nafitované čtyřparametrickým Lorentzovým modelem.



Obrázek 8.4: Spektra reálné části permitivity vycházející z Lorentzova čtyřparametrického modelu.



Obrázek 8.5: Spektra imaginární části permitivity vycházející z Lorentzova čtyřparametrického modelu.

Tabulka 8.1: Fononové frekvence s odpovídajícím tlumením a jejich příspěvkem k permitivitě vycházející z Lorentzova čtyřparametrického modelu pro jednotlivé vzorky.

Fonon	Frekvence fononu ν [cm^{-1}]	Tlumení γ	Dielektrický příspěvek
SrTiO₃			
ω_{TO1}	105	20,82	195
ω_{LO1}	175	5,44	
ω_{TO2}	177	6,1	2,7
ω_{LO2}	475	2,72	
ω_{TO3}	546	25,15	1,5
ω_{LO3}	789	22,59	
SrMn_{0,1}Ti_{0,9}O₃			
ω_{TO1}	108	42,69	150,5
ω_{LO1}	177	4,04	
ω_{TO2}	178	7,57	1,6
ω_{LO2}	475	18,64	
ω_{TO3}	362	273,26	1,9
ω_{LO3}	330	256	
ω_{TO4}	539	35,54	1,6
ω_{LO4}	781	42,77	
SrMn_{0,3}Ti_{0,7}O₃			
ω_{TO1}	100	77,55	37
ω_{LO1}	113	109,03	
ω_{TO2}	150	19,23	39
ω_{LO2}	175	8,19	
ω_{TO3}	186	23,4	12,4
ω_{LO3}	459	21,7	
ω_{TO4}	541	31,84	1,5
ω_{LO4}	763	51,73	

Kapitola 9

Počítačové simulace STO a jejich porovnání s experimenty

K nasimulování vybraných vlastností perovskitu SrTiO_3 jsme užili programu Materials Studio ve verzi 8.0. Při výpočtech jsme pracovali v modulu CASTEP, který vychází z ab initio metod.



Obrázek 9.1: Úvodní logo Materials Studio 8.0.

9.1 Nastavení výpočtů v CASTEPu

Není-li uvedeno konkrétně jinak, užili jsme k veškerým výpočtům těchto nastavení:

1. obecná kvalita byla nastavena na Ultra-fine s úpravou mezní energie E_{cutoff} na hodnotu 1000 eV a k-vzorkování na $8 \times 8 \times 8$ (o této volbě viz dále)
2. výpočetní funkcionál byl zvolen LDA CA-PZ
3. v elektronickém nastavení byly nastaveny normy zachovávající pseudopotenciály (norm-conserving pseudopotentials), které jsou pomocí metody lineární odezvy (linear response) potřebné pro výpočet fononového spektra.

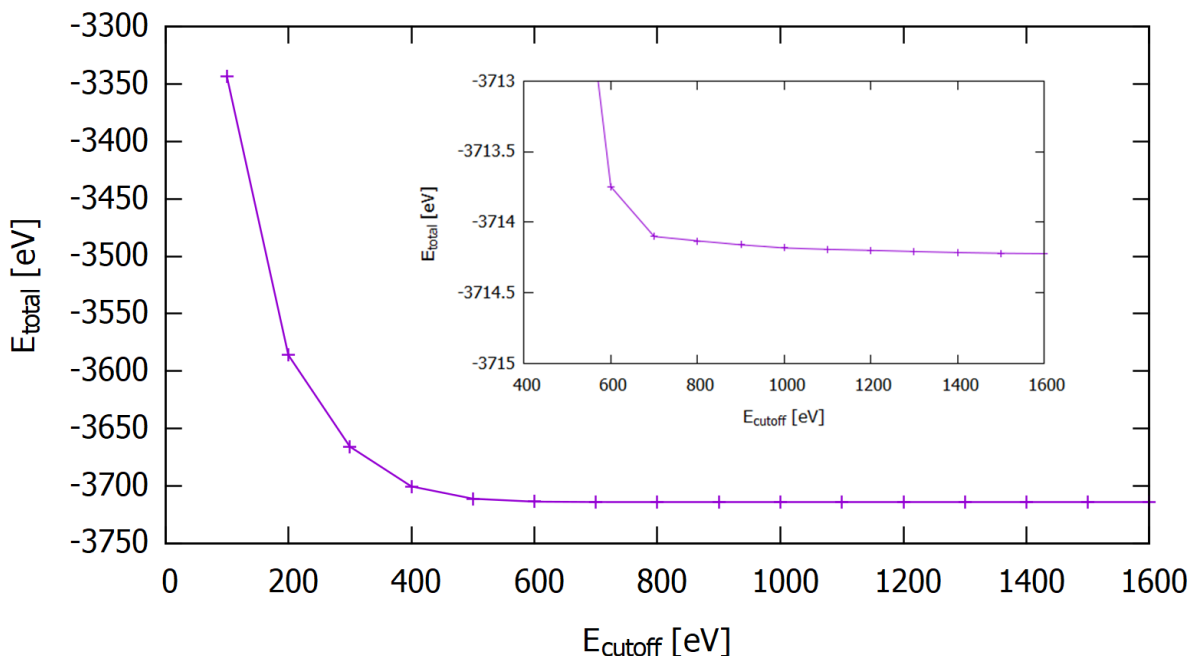
Dále jsme upřesňovali hodnotu takzvaného k-vzorkování a mezní energie (cut-off energy E_{cutoff}), která má značný vliv na přesnost a délku trvání simulací.

9.1.1 Určení E_{cutoff} a vzorkování k-prostoru

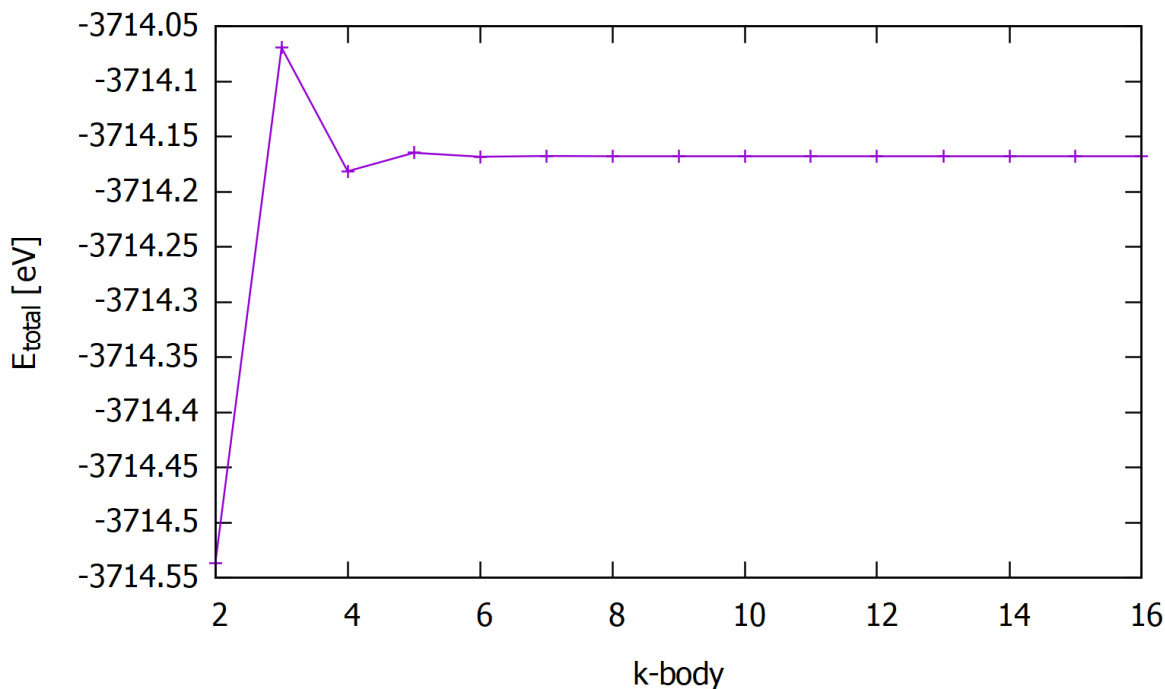
Z Blochova teorému mimo jiné vyplývá, že vlnové funkce elektronů mohou být vyjádřeny v každém bodě k-prostoru souborem diskrétních rovinných vln. Tento soubor je obecně nekonečný, nicméně koefi-

cienty pro rovinné vlny s malými kinetickými energiemi jsou v tomto rozvoji mnohem důležitější než ty s velkými. Lze proto obecně nekonečný bazický systém rovinných vln omezit na jejich konečný počet, jenž bude zahrnovat pouze vlny s kinetickými energiemi menšími než je jistá hodnota energie E_{cutoff} (cutoff energy). Toto nutné omezení bude ve svém důsledku vést k systematickým chybám při výpočtech, nicméně je-li zvolena dostatečná hodnota E_{cutoff} , pak tyto chyby budou zanedbatelné. Postačující energie cut-off můžeme vypočítat ze závislosti celkové energie systému. Bude-li se tato energie měnit v mezích požadované tolerance při vzrůstajících hodnotách E_{cutoff} , pak můžeme vzít E_{cutoff} takovou, kde splnění této tolerance začíná. Je dobré poznamenat, že pokud bychom zvolili příliš velkou hodnotu energie cut-offu, razantně by nám stoupl čas potřebný pro jednotlivé výpočty, aniž bychom tím nějak znatelně navýšili jejich přesnost.

Při hledání odpovídající energie E_{cutoff} a po jejím nalezení také postačujícího vzorkování k-prostoru jsme vycházeli z obecného nastavení Ultra-fine a současného výběru normu zachovávajících pseudopotenciálů, jelikož pouze s těmito je možné vypočítat fononové křivky metodou lineární odezvy. Výsledné závislosti nalezneme na obrázku 9.2 a 9.3. Celková energie E_{total} se značně mění do hodnoty $E_{cutoff} = 500\text{eV}$, od které pak její velikost klesá již pozvolna. Změna energie při E_{cutoff} jdoucí z 900eV na 1000eV je v řádu jednotek $0,05\text{eV}$, zatímco u k-vzorkování přecházejícího ze 7 na 8 je tato změna v řádu pouze $0,01\text{eV}$. Vidíme tedy, a jak si lze rovněž povšimnout z grafů, že změna k-vzorkování nemá na přesnost výpočtů takový vliv jako hodnota mezní energie. Další důležitý poznatek, který nám z grafů vyplynul, je, že kromě počátku k-vzorkování do hodnoty 4 nedochází k žádným oscilacím. Ty by mohly znatelně hýbat s přesností simulací pro různá nastavení. Pro výpočty fononových disperzních křivek bychom si pravděpodobně tak vystačili s mezní energií $E_{cutoff} = 500\text{eV}$ v postačující přesnosti, abychom však dosáhli co nejpřesnějších výsledků, budeme raději volit až hodnotu $E_{cutoff} = 1000\text{eV}$. Vzorkování k-prostoru zvolíme s hodnotami $8 \times 8 \times 8$. V dalších výpočtech použijeme tedy těchto nastavení.



Obrázek 9.2: Hledání optimální hodnoty mezní energie.



Obrázek 9.3: Hledání optimálního parametru k-prostoru.

9.2 Geometrická optimalizace mřížky, mřížkové parametry

Při práci v Materials Studio je na začátku před dalšími teoretickými výpočty povětšinou vhodné optimalizovat základní buňku struktury. Je to jednak z důvodů zvýšení přesnosti těchto výpočtů, jednak pak abychom docházeli ke stejným výsledkům při opakování těchto měření jinými pracovišti. Základní funkcionály, jež se k tomuto používají, jsou GGA PBE a LDA CA-PZ. Je obecně známo, že GGA nadhodnocuje hodnotu mřížkových parametrů, LDA ji pak podhodnocuje. Výsledky optimalizace pro SrTiO₃ nalezneme v tabulce 9.1.

Tabulka 9.1: Mřížkový parametr SrTiO₃ vycházející z geometrické optimalizace buňky metodami GGA PBE a LDA CA-PZ.

	GGA PBE	LDA CA-PZ
a [Å]	3,9365	3,8382

9.2.1 Porovnání simulovaných a experimentálních mřížkových parametrů

Z našeho měření pro čisté STO (sekce 7.2) vyšla hodnota mřížkového parametru $a = 3,9059\text{Å}$. V tabulce níže je provedeno porovnání s hodnotami teoretickými a jejich procentuální odchylka od experimentálně naměřeného parametru a . Povšimněme si, že obě teoretické metody výpočtů s rozdílnými funkcionály poskytují značně přesné hodnoty. Relativní odchylka v případě LDA CA-PZ nepřesahuje 2% a v případě GGA PBE dokonce ani 1%. Pro STO vychází tedy výpočet s funkcionálem GGA lépe, ačkoliv nemusí tomu tak platit obecně. Bylo by dále zajímavé získat nasimulované hodnoty i pro materiály s různou koncentrací příměsí manganu. K tomu je však zapotřebí provést jistých úprav. Jednou z možností by

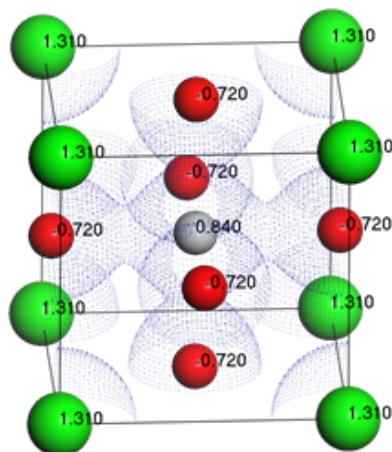
bylo v Materials Studio rozšířit základní buňku a zavést takzvanou supercelu. Tím by se však navýšila délka trvání výpočtů a bylo by to nad rámec této práce.

Tabulka 9.2: Porovnání mřížkových parametrů SrTiO₃ z geometrické optimalizace buňky metodami LDA CA-PZ, GGA PBE s experimentálně naměřenou hodnotou.

	GGA PBE	LDA CA-PZ	Experiment
a [Å]	3,9365	3,8382	3,9059
Relativní odchylka od naměřeného parametru δa [%]	0,78	1,733	0

9.3 Mapa elektronové hustoty

CASTEP umožňuje vypočítat také prostorovou mapu elektronové hustoty. Na obrázku 9.4 vidíme vyobrazenou izoplochu v základní buňce SrTiO₃ pro hodnotu pravděpodobnosti nalezení elektronů na kubický angstrom 0,5. Povšimněme si, že spojitá plocha mezi atomy kyslíku a atomem titanu indikuje přítomnost sdílených elektronů, které jsou typické pro kovalentní vazbu, zatímco mezi kyslíky a atomy stroncia při této hladině ke spojení nedochází. To nás vede k názoru, že mezi O²⁻ a Sr²⁺ působí spíše vazba iontová, u jejíž ideálního případu je hustota elektronů mezi atomy prakticky nulová, a mezi O²⁻ a Ti⁴⁺ je vazba převážně kovalentního charakteru. Kromě tohoto je na obrázku níže vyznačen u jednotlivých atomů také Mullikenův náboj. V porovnání s formálním nábojem pozorujeme největší odchylky pro atom titanu. Rozdíly jsou způsobeny popisem lokalizace elektronů.

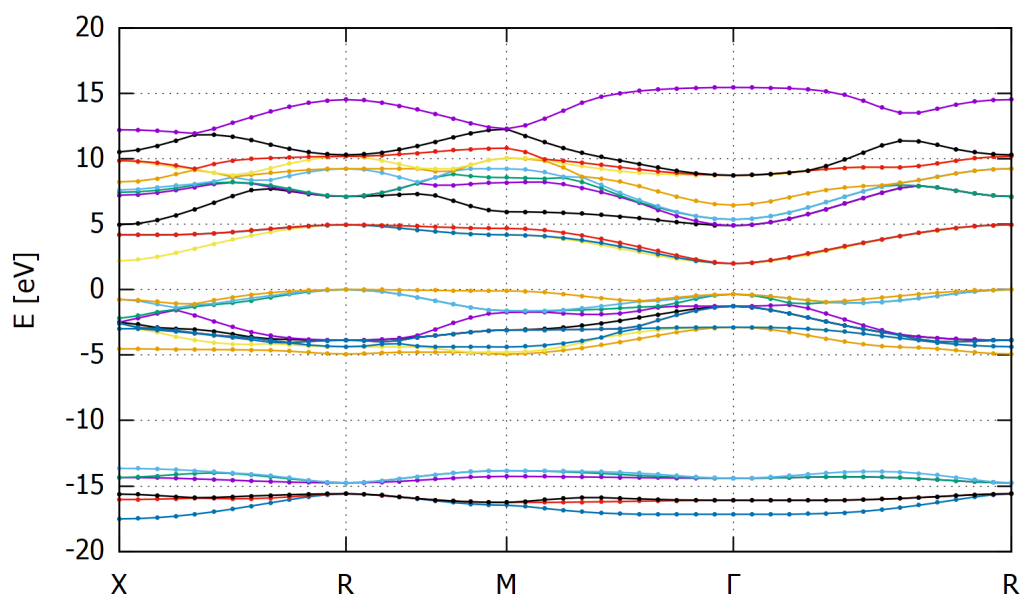


Obrázek 9.4: Izoplocha elektronové hustoty 0,5elektronů/Å³ SrTiO₃ s vyznačeným Mullikenovým nábojem atomů.

9.4 Pásová struktura

Možné hodnoty energií elektronů v pevných látek vytváří vlivem prostorového periodicky se opakujícího rozmístění atomů energetické pásy. Pásové spektrum nám umožňuje poznat rozsah těchto energií, kterých elektron může a nemůže nabývat. Tato znalost nám pak úspěšně posluhuje k vysvětlení fyzikálních vlastností materiálu jako je například jeho elektrický odpor, či nám umožňuje zkoumanou látku správně zařadit z hlediska elektrické vodivosti. Neméně pak objevení pásové struktury sehrálo nezbytnou úlohu v pochopení chování mnoha elektrických součástek, např. polovodičových diod, tranzistorů atd.

Na obrázku 9.5 a 9.6 nalezneme vypočtené energetické pásové spektrum STO s odpovídající hustotou stavů. Šířka přímého zakázaného pásu vyšla 1,984 eV.



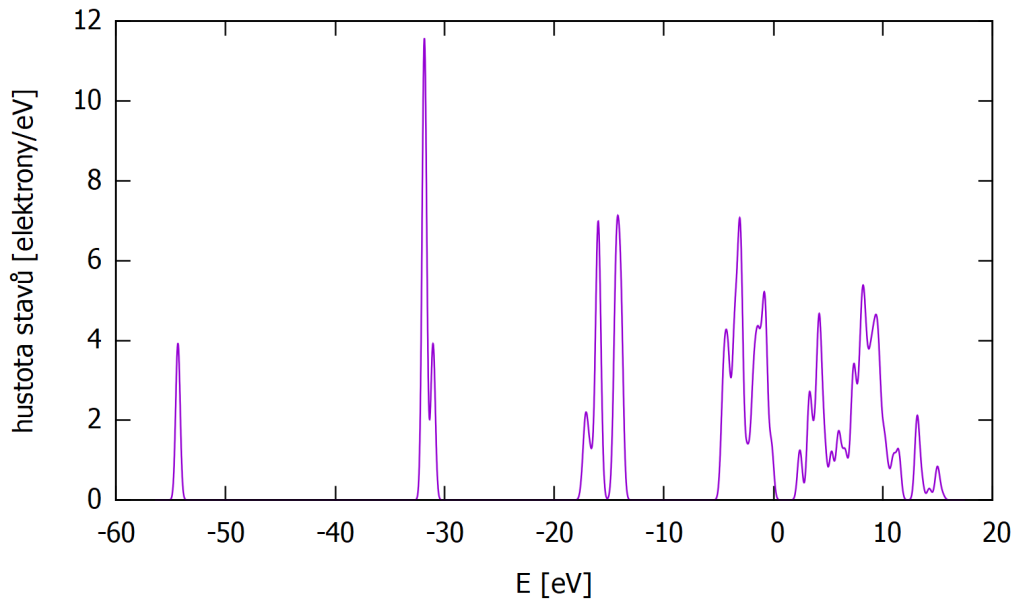
Obrázek 9.5: Pásové spektrum SrTiO₃ z DFT výpočtů.

9.4.1 Porovnání šířky zakázaného pásu z experimentu a simulací

Z experimentálních měření je prokázáno, že STO bez příměsí je svým elektrickým chováním izolantem s šířkou zakázaného pásu 3,75 eV [67]. Námi vypočtená hodnota 1,984 eV tedy nevyhází zcela přesně, liší se o 1,776 eV, což odpovídá relativní odchylce 47%. To je však obecně známá nepřesnost použitého postupu, jenž podhodnocuje velikost šířky zakázaného pásu. Nicméně průběh křivek lze považovat za relativně správný a tuto chybu lze přímo opravit operátorem nůžek (scissors), kterým se po zadání rozdílové hodnoty 1,776 eV gap posune na hodnotu odpovídající experimentu

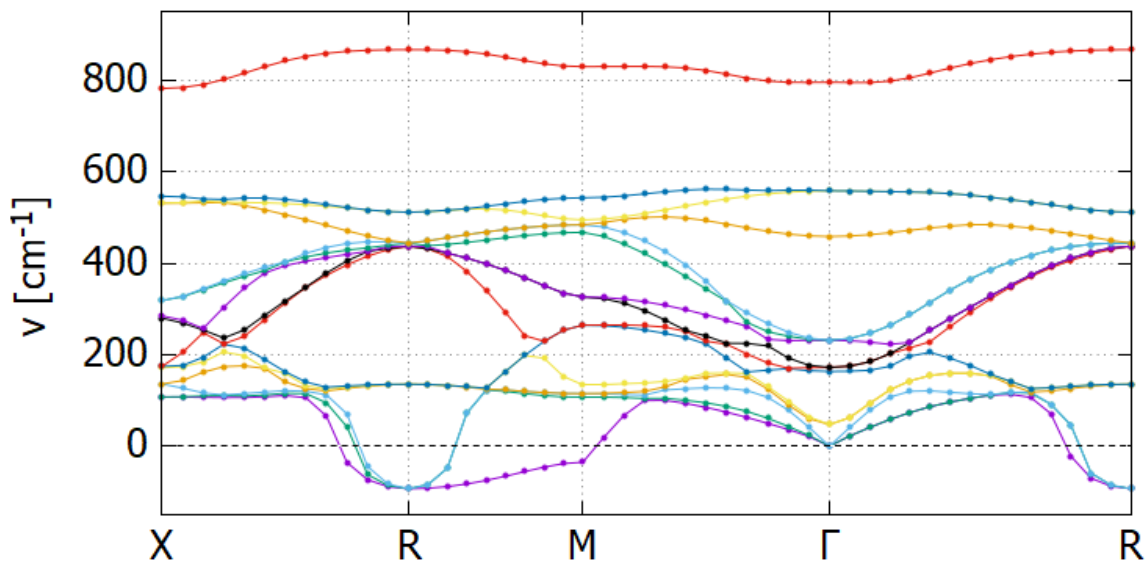
9.5 Fononové disperzní křivky

Na obrázku 9.7 nalezneme vypočtené fononové spektrum STO. Pozorované záporné hodnoty frekvencí v R bodě si lze vysvětlit nestabilitou mřížky. Totiž CASTEP provádí výpočty při $T \approx 0$, přičemž vychází z kubické struktury STO. Je však experimentálně známo, že při teplotě $T < 105K$ se tento perovskit nachází

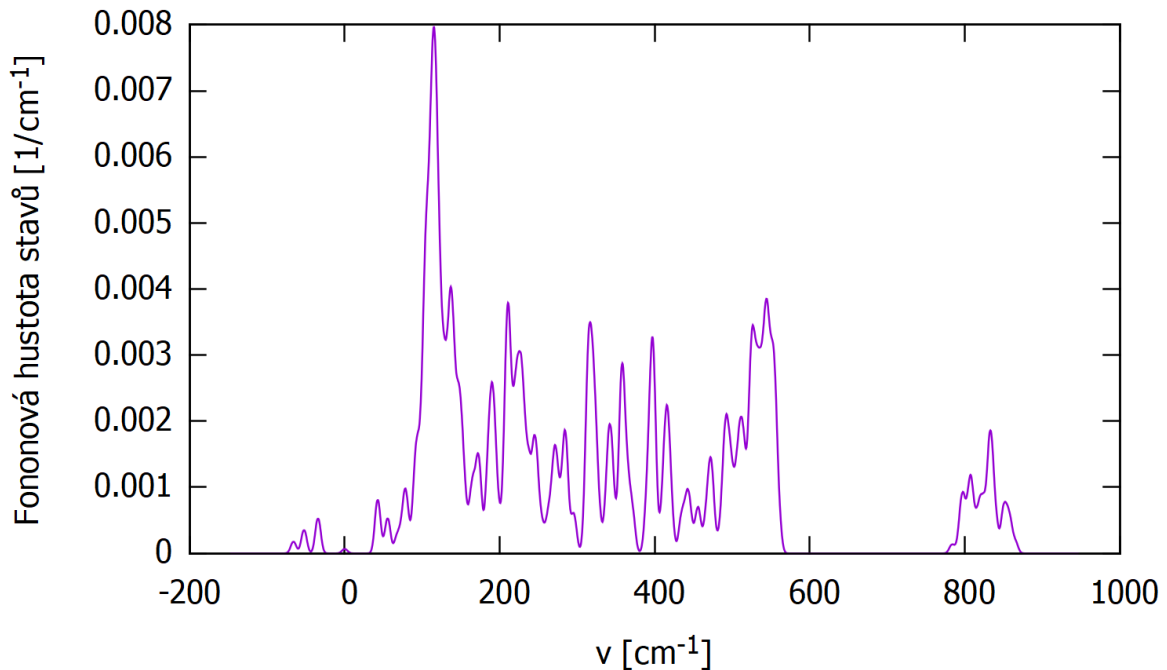


Obrázek 9.6: Elektronová hustota stavů SrTiO₃ z DFT výpočtů.

ve struktuře tetragonální. Změna této symetrie z vyšší kubické do nižší tetragonální je způsobena právě měknutím fononu v R bodě do nulové hodnoty, což se v našich křivkách projevilo, ačkoliv nám fonon přeměkl až do hodnot záporných a je tedy značně nestabilním [68]. V M bodě se v menší míře nachází také jistá nestabilita, s měknutím tohoto fononu však není spojen žádný strukturní fázový přechod. V rámci této práce tato nestabilita tak zůstává nevysvětlena a může být předmětem dalšího studia.



Obrázek 9.7: Fonorové disperzní křivky SrTiO₃ z DFT výpočtů modulu CASTEP



Obrázek 9.8: Fononová hustota stavů SrTiO₃ z DFT výpočtů modulu CASTEP.

9.5.1 Porovnání fononů ze simulací a infračervené spektroskopie

V tabulce níže nalezneme frekvence TO a LO fonony v $q = 0$ pro SrTiO₃ a jejich srovnání s odpovídajícími fonony ze simulací.

Tabulka 9.3: Porovnání transverzálně optických fononů v $q \approx 0$ naměřených infračervenou spektroskopií a z ab initio výpočtů modulu CASTEP.

Z infračervené spektroskopie	Ze simulace	Relativní odchylka k naměřené hodnotě [%]
TO ν [cm ⁻¹]	TO ν [cm ⁻¹]	
546	561	2,8
177	187	5,7
105	110	4,8
LO ν [cm ⁻¹]	LO ν [cm ⁻¹]	
789	795	0,8
475	458	3,6
175	172	1,7

Relativní odchylky jsou v řádu jednotek procent, tedy frekvence fononů spolu dobře korespondují. Bezprostředně se však nabízí otázka, která z těchto metod určila fonony přesněji. Infračervená spektroskopie je zatížena jistou chybou měřicí aparatury a také chybou Lorentzova čtyřparametrického modelu, zatímco u ab initio výpočtů dochází k chybě již principiální. Odpověď na tuto otázku by vyžadovala znalost teoretického základu DFT a byla by předmětem delší diskuze.

Jiný vztah, jak užitečně propojit počítačové simulace a infračervenou spektroskopii, lze nalézt v prvotním odhadu hodnot TO fononů, které je třeba zadat při analýzy naměřeného infračerveného spektra Lorentzovým modelem. CASTEP nám umožňuje frekvence těchto fononů vycházející z IR spektroskopie nasimulovat a my jich pak můžeme využít při zpracování dat z experimentu.

Závěr

Jak jsme předeslali v úvodu této práce, hlavní cíl, který jsme si v našem snažení kladli, byl v dosažení dobrého pochopení teoretického základu a praktického osvojení si experimentálních metod rentgenové difrakce a infračervené spektroskopie, a jejich využitelnosti při studiu pevných látek. Konkrétně jsme je aplikovali na případ perovskitu oxidu titaničito-strontnatého (SrTiO_3), jenž je díky svým specifickým vlastnostem značně užitečným materiálem v technické praxi. Kromě tohoto však jsme se rozhodli nahlédnout i do rozlehlého světa počítačových simulací, které nám zprostředkováním DFT výpočtů poskytují značné množství zajímavých fyzikálních charakteristik o studované látce.

Z měření rentgenové difrakce na polykrystalickém vzorku STO jsme obdrželi velikost mřížkového parametru $a = 3,9059\text{\AA}$, která velmi dobře odpovídá hodnotě $3,9052\text{\AA}$ naměřené v článku [63]. S rostoucí koncentrací příměsi manganu na úkor titanu nám změna nejvzdálenější polohy difrakční linie směrem k vyšším úhlům potvrdila poznatek, že dochází ke snižování mřížkového parametru. Po vynesení konkrétních hodnot v závislosti na poměru příměsy Mn v $\text{SrMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ do grafu charakteristika poklesu vykazovala lineární závislost. Proložili jsme ji proto lineárním fitem a pro potvrzení tohoto chování pro již neměřený další růst manganu jsme vyšly z hodnoty tohoto proložení pro SrMnO_3 $3,8080\text{\AA}$, tedy případ, kdy je titan v perovskitu kompletně nahrazen manganem, a porovnali ji s hodnotou naměřenou pro oxid manganičito-strontnatý $3,8060\text{\AA}$ v článku [65]. Nepříliš velká změna až na třetím desetinném místě tedy potvrzuje správnost lineární poklesu mřížkového parametru pro libovolné množství manganu nahrazujícího titan v STO. Abychom však mohli s jistotou tvrdit funkčnost místního Vegardova zákona, bylo by nutné ověřit další koncentrace experimentálně, jelikož je jistá malá pravděpodobnost, že v rozmezí $0,3 < x < 1$ nemusí být průběh opravdu lineární.

Infračervená spektroskopie nám poskytla frekvence transverzálně optických (TO) fononů, které mají velikost vlnového vektoru q blízkou nule. Jiné nežli TO fonony v Γ bodě nám principiálně měřit nemožňuje. Z použitého čtyřparametrického Lorentzova modelového fitu na naměřená spektra vzorků jsme obdrželi značně užitečné závislosti dielektrické konstanty a ztrát permitivity v závislosti na frekvenci přiloženého elektromagnetického pole v rozmezí střední a daleké IČ oblasti přibližně $\nu = 1000 - 10\text{cm}^{-1}$, z nichž již může být dosaženo závislostí indexu lomu, respektive jeho ztrát. Lze si povšimnout, že maxima dielektrické permitivity se s rostoucí koncentrací manganu přesouvají směrem k vyšším hodnotám frekvence.

Počítačové simulace byly provedeny na kubickém krystalu SrTiO_3 v programu Materials Studio verze 8.0 a v něm implementovaném výpočetním modulu CASTEP, který pomocí DFT metod zprostředkovává výpočet různých fyzikálních a strukturních vlastností. Nejprve jsme provedli optimalizaci buňky a výpočet mřížkového parametru užitím dvou základních funkcionalů: LDA CA-PZ, resp. GGA PBE. Nasimulované hodnoty $3,8382\text{\AA}$, resp. $3,9365\text{\AA}$ mají od experimentálně naměřené hodnoty $3,9059\text{\AA}$ relativní odchylky do 2%, resp. do 1%. Liší se tedy od námi naměřeného mřížkového parametru pouze

nepatrně a poskytují jeho dobrý teoretický odhad. Obecně je známo, že LDA hodnotu mřížkového parametru nadhodnocuje, GGA ji podhodnocuje.

V nasimulované pásové struktuře vyšla šířka přímého zakázaného pásu 1,984 eV. To by odpovídalo polovodičovým vlastnostem čistého STO a nikoliv jeho experimentálně známé fyzikální charakteristice jako izolantu, jenž má šířku o velikosti 3,75 eV [67]. Tato nepřesnost je však obecně známým problémem ab initio výpočtů, které šíří zakázaného pásu počítají chybně, ačkoliv namodelované křivky lze považovat za relativně správné, a je nutné ji korigovat uživatelem zadáním rozdílu od skutečné hodnoty v operátoru nůžek (scissors). Zde lze nicméně vidět dobrý vzájemně se doplňující vztah mezi simulacemi a experimentem, kdy energetické křivky elektronů můžeme získat právě z ab initio výpočtu a přesnou šířku zakázaného pásu naměřit experimentálně, kterou pak následně použít k opravě hodnoty ze simulace.

Fononové disperzní křivky z DFT výpočtů modulu CASTEP vykazují v R bodě záporných hodnot. To zjevně nemá fyzikální význam, nicméně tento výsledek poukazuje na měknutí a nestabilitu odpovídajícího módu, jehož klesající frekvence způsobuje fázový přechod z kubické $P\bar{m}3m$ soustavy symetrie STO do tetragonální $I4/mcm$ při teplotě 105K a nižší. Materials Studio provádí simulace při $T \approx 0K$, přičemž jsme vycházeli z kubické struktury, proto tento výsledek byl očekávaný. Abychom docílili fyzikálně reálných disperzních křivek, bylo by nutné výpočty provést při zavedení tetragonální struktury.

Frekvence transversálně a longitudinálně optických fononů v $q \approx 0$ vycházející pro STO z infračervené spektroskopie a simulací modulu CASTEP jsou spolu v dobré korespondenci, jak můžeme nahlédnout z tabulky 9.3. Relativní odchylky ve všech případech od experimentálních hodnot nepřesahují 6%. Lze si však položit otázku, s jakou přesností nám infračervená spektroskopie poskytla frekvence fononů a porovnat ji s přesností metod z první principů. Abychom dokázali na tuto otázku nalézt odpověď, bylo by nutné znát teoretický podklad, který za výpočty stojí a ten je již nad rámec naší práce. Může být však předmětem zajímavé diskuze.

Bylo by dále užitečné provést výpočty mřížkových parametrů pro perovskity $SrMn_xTi_{1-x}$ o koncentracích manganu $x = 0, 1; 0, 2; 0, 3$. K tomuto účelu by jedním z možných řešení bylo vytvořit v Materials Studio supercelu (superbuňku) o takových rozměrech, abychom byli schopni nahradit atomy titanu manganem v požadovaném poměru. Případně bychom mohli užít ab initio metod k určení hodnot parametrů pro koncentrace manganu vyšší než 0,3 a podívat se na jejich pokles, zda-li by odpovídal nami předpokládanému a částečně potvrzenému lineárnímu chování. Kromě tohoto bychom mohli zkusit užít jiných funkcionalů než LDA CA-PZ a GGA PBE a porovnat jejich výsledky mřížkových parametrů s naměřenými, nedávají-li ještě více přesnějších hodnot. V neposlední řadě bychom mohli užít simulací k výpočtu fononových křivek STO vycházejí z tetragonální struktury. Toto vše může být možnými vyhlídkami do budoucna.

Závěrem zmiňme, že jsme si osvojili měřící metody rentgenové difrakce a infračervené spektroskopie a jejich aplikaci ke studiu pevných látek. Celkovým shrnutím můžeme potvrdit, že námi experimentálně zjištěvané vlastnosti o perovskitu $SrTiO_3$ a jejich porovnání s výsledky teoretických výpočtů DFT programu Materials Studio skrze v něm implementovaný modul CASTEP spolu dobře korespondují.

Literatura

- [1] KRAUS, Ivo; FIALA, Jaroslav. Elementární fyzika pevných látek. České vysoké učení technické v Praze, 2011.
- [2] The Editors of Encyclopædia Britannica. Theophrastus [online]. Encyclopædia Britannica, 6.9.2017 [cit. 23.12.2017]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/biography/Theophrastus>
- [3] KRAUS, Ivo. Struktura a vlastnosti krystalů. Praha: Academia, 1993.
- [4] BUSSMANN-HOLDER, A., et al. Relation between structural instabilities in EuTiO_3 and SrTiO_3 . Physical Review B, 2011, 83.21: 212102.
- [5] NAVROTSKY, Alexandra; WEIDNER, Donald J. Perovskite: a structure of great interest to geophysics and materials science. Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series, 1989, 45.
- [6] ROSE, Gustav. Mineralogisch-geognostische Reise nach dem Ural, dem Altai und dem Kaspischen Meere. Ricol Klassik, 1837.
- [7] TEJUCA, Luís G.; FIERRO, J. L. G. (ed.). Properties and applications of perovskite-type oxides. CRC Press, 2000.
- [8] ROGER H. MITCHELL. Perovskites: Modern and Ancient. Thunder Bay, Ont: Almaz Press, 2002.
- [9] LONGO, Valeria Moraes, et al. On the photoluminescence behavior of samarium-doped strontium titanate nanostructures under UV light. A structural and electronic understanding. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12.27: 7566-7579.
- [10] ROBERT S. ROTH. Classification of Perovskite and Other ABO_3 -Type Compounds. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1954, 58(2), 75-88.
- [11] LEVY, Mark Robert. Crystal structure and defect property predictions in ceramic materials. 2005. PhD Thesis. University of London.
- [12] GRANGER, Pascal, et al. Perovskites and related mixed oxides: concepts and applications. John Wiley & Sons, 2015.
- [13] PAI, Yun-Yi, et al. Physics of SrTiO_3 -based heterostructures and nanostructures: a review. arXiv preprint arXiv:1702.07690, 2017.
- [14] FANG, Xinyue. Phase Transitions in Strontium Titanate [online]. [cit. 20.11.2017]. Dostupné z: http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/563/Essays_2013/PDF/fang.pdf

- [15] GOLDSCHMIDT, Victor Moritz. Die gesetze der krystallochemie. Naturwissenschaften, 1926, 14.21: 477-485.
- [16] ALLAN, Neil L., et al. Atomistic lattice simulations of the ternary fluorides AMF_3 (A= Li, Na, K, Rb, Cs; M= Mg, Ca, Sr, Ba). Journal of Materials Chemistry, 1991, 1.6: 1035-1039.
- [17] MENTLÍK, Václav. Dielektrické prvky a systémy. BEN-technická literatura, 2006.
- [18] ČERNOHORSKÝ, Martin. Černohorský M.: Překlad učebnice Dekker A. J.: Fyzika pevných látek. Academia, Praha, 1966. 544 s. Z anglického originálu Dekker A. J.: Solid State Physics. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1959, 540 p. přeložil M. Černohorský. 1966. 544 s.
- [19] MFF UK, Katedra fyziky povrchů a plazmatu. Kurzy z fyziky [online]. [cit. 24.10.2017]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/elmag/7_2
- [20] Wikipedia contributors. Quantum paraelectricity [online]. Wikipedia, The Free Encyclopedia; 4.10.2016 [cit. 24.8.2017]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Quantum_paraelectricity&oldid=742608108.
- [21] TSUDA, KENJI; TANAKA, Michiyoshi. Refinement of crystal structure parameters using convergent-beam electron diffraction: the low-temperature phase of $SrTiO_3$. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 1995, 51.1: 7-19.
- [22] KARATO, Shun-ichiro. Deformation of earth materials: an introduction to the rheology of solid earth. Cambridge University Press, 2012.
- [23] HEMBERGER, J., et al. Electric-field-dependent dielectric constant and nonlinear susceptibility in $SrTiO_3$. Physical Review B, 1995, 52.18: 13159.
- [24] NEVILLE, R. C.; HOENEISEN, B.; MEAD, C. A. Permittivity of strontium titanate. Journal of Applied Physics, 1972, 43.5: 2124-2131.
- [25] UWE, Hiromoto; SAKUDO, Tunetaro. Stress-induced ferroelectricity and soft phonon modes in $SrTiO_3$. Physical Review B, 1976, 13.1: 271.
- [26] MITSUI, T.; WESTPHAL, William Blackburn. Dielectric and X-Ray Studies of $Ca_xBa_{1-x}TiO_3$ and $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$. Physical Review, 1961, 124.5: 1354.
- [27] LEMANOV, V. V., et al. Phase transitions and glasslike behavior in $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$. Physical Review B, 1996, 54.5: 3151.
- [28] Zpravodajský a odborný portál SolarniNovinky.cz. [cit. 28.9.2017]. Dostupné z: <http://www.solarninovinky.cz/?technologie/panely/2017041202/prulom-nova-generace-pervoskitovych-clanku-muze-zmenit-budoucnost-fotovoltaiiky>
- [29] SHI, Wu-Jun; XIONG, Shi-Jie. Ab initio study of water adsorption on TiO_2 -terminated (100) surface of $SrTiO_3$ with and without Cr doping. Surface Science, 2010, 604.21: 1987-1995.
- [30] DALBERTH, M. J., et al. Improved low frequency and microwave dielectric response in strontium titanate thin films grown by pulsed laser ablation. Applied physics letters, 1998, 72.4: 507-509.
- [31] DOVE, M. T. Introduction to the theory of lattice dynamics. École thématique de la Société Française de la Neutronique, 2011, 12: 123-159.

- [32] KITTEL, Charles. Introduction to solid state physics. Wiley, 2005.
- [33] CHVÁTALOVÁ, Květuše. Výpočet celkové energie uspořádaných struktur v soustavách tranzitních kovů z prvních principů. 2007. PhD Thesis. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.
- [34] Wikipedia contributors. Brillouin zone [online]. Wikipedia, The Free Encyclopedia; 13.12.2017 [cit. 31.12.2017]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Brillouin_zone&oldid=815253042.
- [35] VENKATARAMAN, G. Soft modes and structural phase transitions. Bulletin of Materials Science, 1979, 1.3: 129-170.
- [36] VÍT, Jakub. Studium multiferroik s hexaferitovou krystalovou strukturou. Praha, 2015. Diplomová práce. ČVUT. Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská. Vedoucí práce RNDr. Stanislav Kamba, CSc.
- [37] KANIA, Patrik. Infračervená spektrometrie [online]. VŠCHT: Ústav analytické chemie, 2007 [cit. 18.11.2017]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- [38] ymcichem.wikispaces.com contributors. How Does Infrared Spectroscopy Aid in Criminal Investigations? [online]. [cit. 11.9.2017]. Dostupné z: <https://ymcichem.wikispaces.com/C++How+does+infrared+spectroscopy+aid+in+criminal+investigations%3F>
- [39] GRIFFITHS, Peter R.; DE HASETH, James A. Fourier transform infrared spectrometry. John Wiley & Sons, 2007.
- [40] Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Michelsonův interferometr [online]. 8.10.2017 [cit. 19. 11. 2017]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Michelson%C5%AFv_interferometr&oldid=15441017
- [41] RAO, Kamisetty Ramamohan; KIM, Do Nyeon; HWANG, Jae Jeong. Fast Fourier Transform- Algorithms and Applications. Springer Science & Business Media, 2011.
- [42] Augsburská univerzita, Fakulta matematiky, přírodních věd a materiálového inženýrství. Materiály centra pro elektronické korelace a magnetismus, experimentální fyzika 5, Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací [online]. Dostupné z <http://www.physik.uni-augsburg.de/de/lehrstuehle/exp5/forschung/ftir.shtml>
- [43] KAMBA, S., et al. Infrared and magnetic characterization of multiferroic Bi₂FeCrO₆ thin films over a broad temperature range. Physical Review B, 2008, 77.10: 104111.
- [44] BRÜESCH, Peter. Phonons: Theory and Experiments II: Experiments and Interpretation of Experimental Results. Springer Science & Business Media, 2012.
- [45] ASHKENOV, N., et al. Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. Journal of Applied Physics, 2003, 93.1: 126-133.
- [46] KRAUS, Ivo. Úvod do strukturní rentgenografie. Praha: Academia, 1985.
- [47] DLOUHÁ, M., KALVODA, L., VRATISLAV, S., ČECH, B. Texturní analýza trubek ze zirkoniových slitin neutronovou difrakcí. Kovové materiály, 1991, 29.4: 289-299.

- [48] Integral Research and Education, Geochemical Instrumentation and Analysis, X-ray Powder Diffraction (XRD) [online]. [cit. 30.8.2017]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [49] Oficiální stránky společnosti PANalytical. [cit. 30.8.2017]. Dostupné z: <http://www.panalytical.com/XPert3-Powder/Specifications.html>
- [50] PECHARSKY, Vitalij K.; ZAVALIJ, Peter Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. New York: Springer, 2009.
- [51] CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A. t; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. Nuclear Instruments, 1958, 3.4: 223-228.
- [52] Material Studio Online Help. Dassault Systèmes BIOVIA, Materials Studio 8.0, San Diego: Dassault Systèmes, 2017.
- [53] RIETVELD, HaM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of applied Crystallography, 1969, 2.2: 65-71.
- [54] HOWARD, C. J. The approximation of asymmetric neutron powder diffraction peaks by sums of Gaussians. Journal of Applied Crystallography, 1982, 15.6: 615-620.
- [55] BÉRAR, J.-F.; BALDINOZZI, G. Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction. Journal of Applied Crystallography, 1993, 26.1: 128-129.
- [56] FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. Journal of Applied Crystallography, 1994, 27.6: 892-900.
- [57] VÁVRA, Václav; LOSOS, Zdeněk. Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium [online]. Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno. [cit. 30.8.2017]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_5_2_metody_strukt/kap_5_2_metody_strukt.htm#5.2.4.
- [58] LAVINA, Barbara; DERA, Przemyslaw; DOWNS, Robert T. Modern X-ray diffraction methods in mineralogy and geosciences. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2014, 78.1: 1-31.
- [59] FRAGA, F. J., et al. A DFT Study of the Components of a Hf/HfO₂/TiN three-layer stack. Avances, 2013, Vol. 5, No. 2, Pags. A1-A7.
- [60] PETZELT, J., et al. Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO₃ ceramics: evidence of polar grain boundaries. Physical Review B, 2001, 64.18: 184111.
- [61] GOIAN, V., et al. Spectroscopic studies of the ferroelectric and magnetic phase transitions in multiferroic Sr_{1-x}Ba_xMnO₃. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, 28.17: 175901.
- [62] PAWLEY, G. S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. Journal of Applied Crystallography, 1981, 14.6: 357-361.
- [63] MITCHELL, R. H.; CHAKHMOURADIAN, A. R.; WOODWARD, P. M. Crystal chemistry of perovskite-type compounds in the tausonite-loparite series, (Sr_{1-2x}Na_xLa_x)TiO₃. Physics and Chemistry of Minerals, 2000, 27.8: 583-589.
- [64] NEGAS, Taki; ROTH, Robert S. The system SrMnO_{3-x}. Journal of Solid State Chemistry, 1970, 1.3-4: 409-418.

- [65] KAMBA, S., et al. Strong spin-phonon coupling in infrared and Raman spectra of SrMnO₃. Physical Review B, 2014, 89.6: 064308.
- [66] DENTON, Alan R.; ASHCROFT, Neil W. Vegard's law. Physical review A, 1991, 43.6: 3161.
- [67] VAN BENTHEM, K.; ELSÄSSER, C.; FRENCH, R. H. Bulk electronic structure of SrTiO₃: experiment and theory. Journal of Applied Physics, 2001, 90.12: 6156-6164.
- [68] LASOTA, Chris, et al. Ab initio linear response study of SrTiO₃. Ferroelectrics, 1997, 194.1: 109-118.