

FYZIKA PEVNÝCH LÁTEK

Nejobsáhlejší a nejpraktičtější
oblast fyziky



© J.SLAVÍK 2002

Plazma

Plyn

Kapalina

Pevná
látka



Pevné látky vymezují kulturu



Doba kamenná
– 3×10^6 až – 3×10^3 a

Doba bronzová
– 4×10^3 až – 1×10^3 a



Doba železná
– 1×10^3 až 2×10^3 a



Tucet materiálů

BETON

DŘEVO

GUMA

HLINÍK

KERAMIKA

KŘEMÍK

MĚĎ

OCEL

PAPÍR

POLYET.

SKLO

ZLATO

Důležité vlastnosti

MECHANICKÉ : struktura, pružnost, pevnost

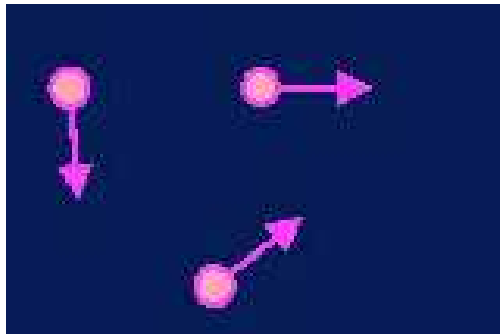
TEPELNÉ : měrné teplo, tepelná vodivost,
fázové přeměny

ELEKTRICKÉ : vodivost (ne-, -, polo- a
supra- vodiče)

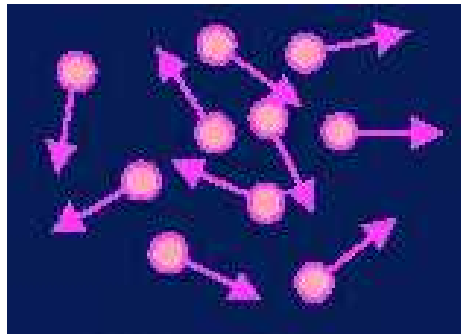
MAGNETICKÉ : dia-, para-, fero- a antiferro-
magnetika

OPTICKÉ : odraz a lom, barva

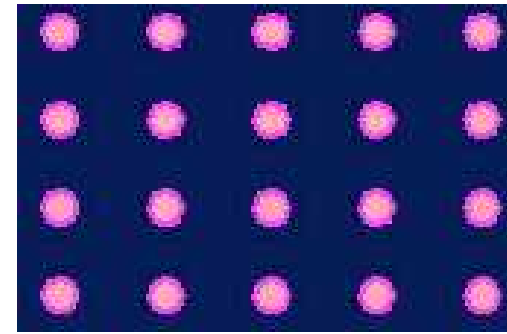
ZÁKLADNÍ STRUKTURA LÁTEK



Plazma, plyn



Kapalina,
amorfní
pevná látka



Krystalická
pevná látka

POUŽÍVANÉ TEORIE



NEWTONOVSKÁ
MECHANIKA

MAXWELLOVSKÁ
ELEKTRODYNAMIKA

KVANTOVÁ TEORIE

TERMODYNAMIKA A
STATISTICKÁ FYZIKA

TEORIE
GRUP

FORMULACE PROBLÉMU

Vyřešit Schrödingerovu rovnici

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi ,$$

kde

$$\hat{H} = -\hbar^2 \sum_a \frac{\Delta_a}{2M_a} - \hbar^2 \sum_i \frac{\Delta_i}{2m_e} \\ + \frac{1}{2} \sum_{a,b} U_{ab}(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{a,i} W_{ai}(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i) ,$$

pro cca N_A jader a ZN_A elektronů.

NEJDE !

APROXIMACE

Bornova - Oppenheimerova aproximace :

Díky tomu, že jádra jsou značně těžší než elektrony, lze popisovat :

Jádra (resp. ionty) a elektrony zvlášť.

Elektrony při daných polohách iontů.

Ionty pak ve středním poli elektronů.

I tak je částic mnoho :

Budeme pracovat s jednoelektronovou aproximací (elektron v poli iontů + středního pole elektronů).

Budeme využívat skutečnosti, že jádra často tvoří pravidelnou mřížku.

Odchyvky poloh iontů od rovnováhy budeme popisovat klasicky a pak trochu kvantově.

KRYSTALICKÁ STRUKTURA



Proč se vytváří?



Nevíme. „Zřejmě“ je to energeticky výhodné.

Víme ale, že v dimenzi menší než 3 je krystalová struktura nestabilní.

TEORIE GRUP

Grupa: množina s binární asociativní operací \circ ($a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c$), v níž existuje jednotkový prvek e ($a \circ e = a$) a ke každému prvku a inverzní prvek a^{-1} ($a \circ a^{-1} = e$).

Příklady :

Reálná čísla - sčítání

Kladná reálná čísla - násobení

Regulární matice - násobení

Ideální krystaly mají translační a bodovou symetrii.

Translační symetrie :

Krystal se nezmění při posuvu o vektor

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

kde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 a \mathbf{a}_3 jsou základní translační vektory a n_1 , n_2 a n_3 celá čísla.

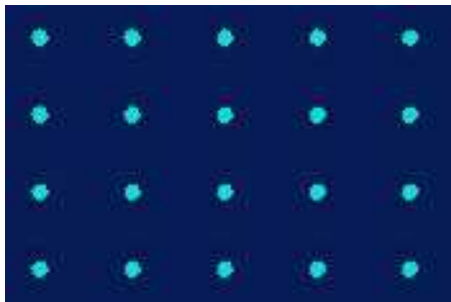
Vektory \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 a \mathbf{a}_3 nejsou určeny jednoznačně.

Je vhodné volit buňku tak, aby byla

tzv. primitivní, tj. měla minimální objem.

Pozor rozlišujte mřížové body a krystal !

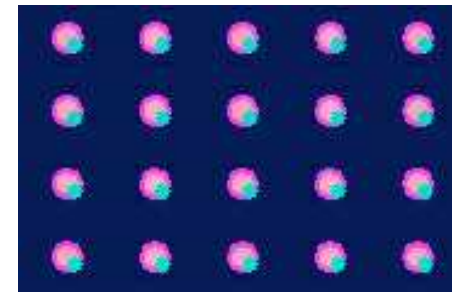
Krystal = mřížka + báze



mřížka



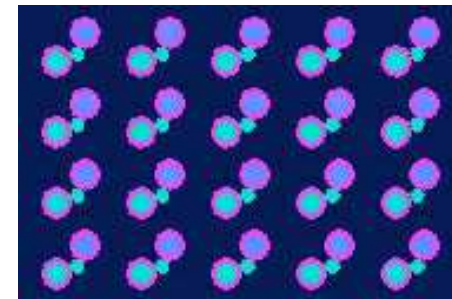
báze 1



krystal 1



báze 2



krystal 2

BODOVÁ SYMETRIE

(alespoň) 1 bod je zobrazen na sebe

Typy :

Zrcadlová rovina (m)

Inverze ($\bar{1}$)

Rotační osa (jen 2, 3, 4 a 6 !)

Zrcadlová rotační osa ($2m, 3m, 4m, 6m$)

Inverzní rotační osa ($\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$ a $\bar{6}$)

Identita (1)

Celkem existuje 32 bodových grup.

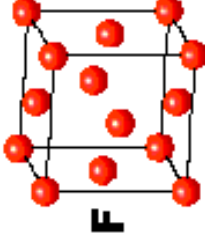
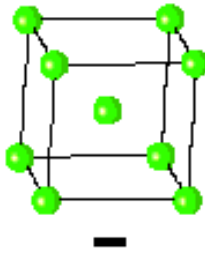
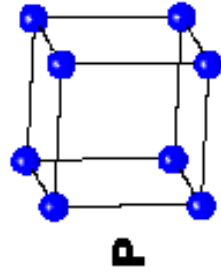
Spolu s translační symetrií dostaneme 230 možných prostorových grup.

V přírodě bylo pozorováno jen 177 prostorových grup.

3D mřížek je 14 typů (tzv. Bravaisovy mřížky), rozdělených do 7 soustav.

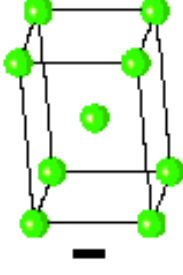
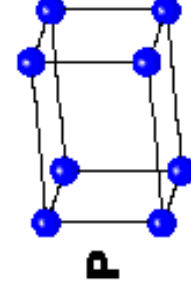
CUBIC

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



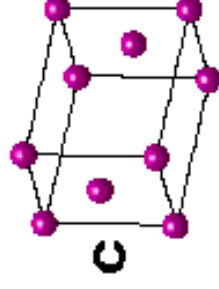
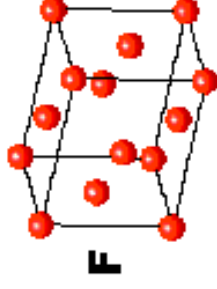
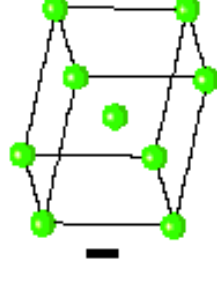
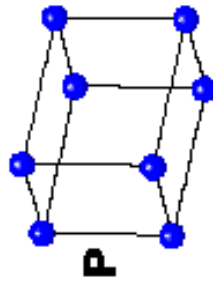
TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



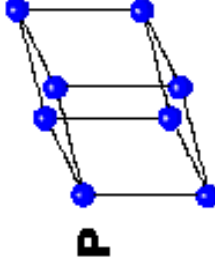
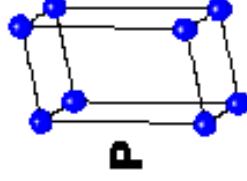
ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$
$$\gamma = 120^\circ$$

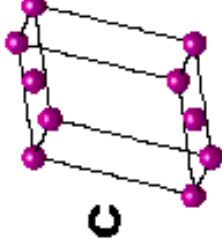
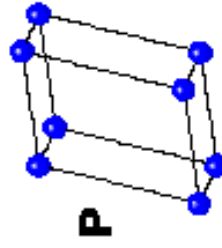


TRIGONAL

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

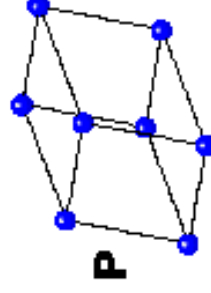
MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$
$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

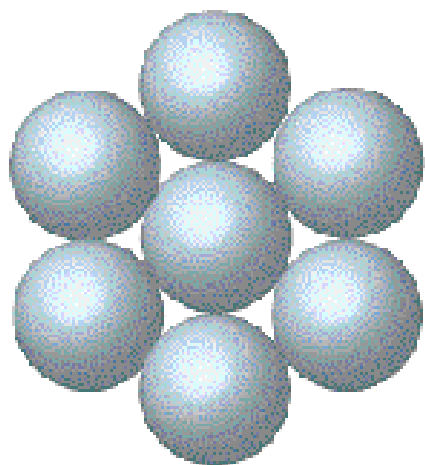
C = Side-Centred

+

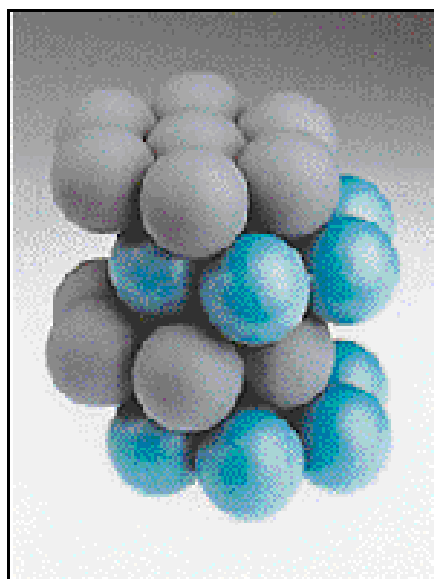
7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices

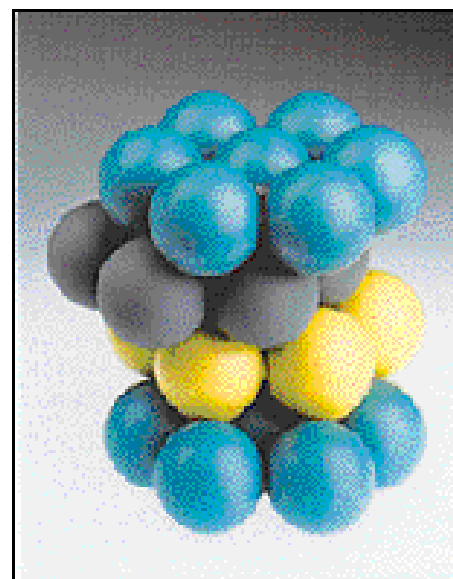
TĚSNÁ USPOŘÁDÁNÍ



1 vrstva

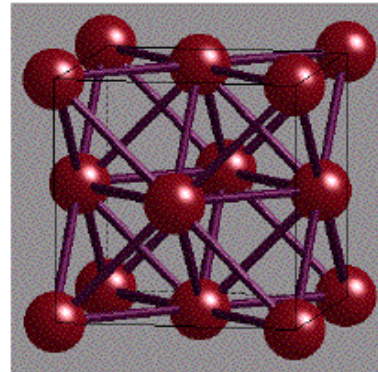


nad = pod - hcp



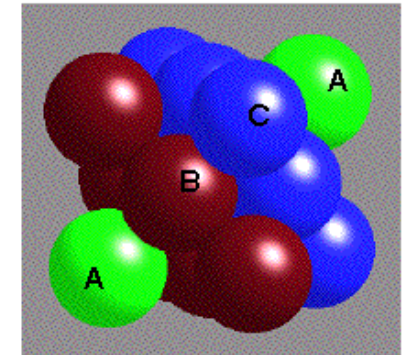
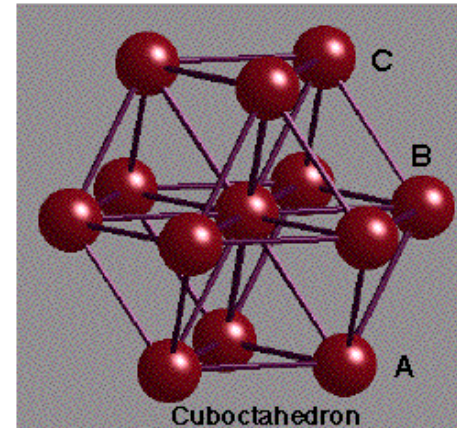
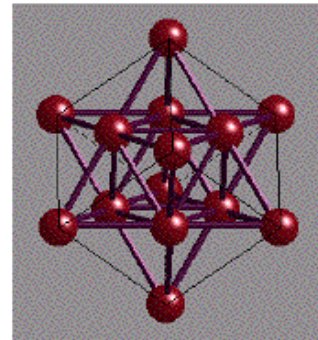
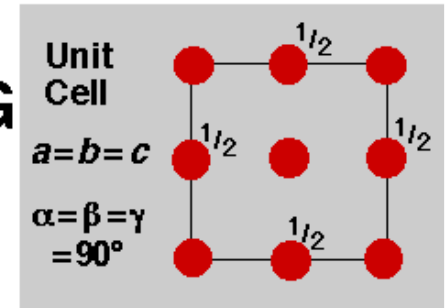
nad \neq pod - fcc

fcc

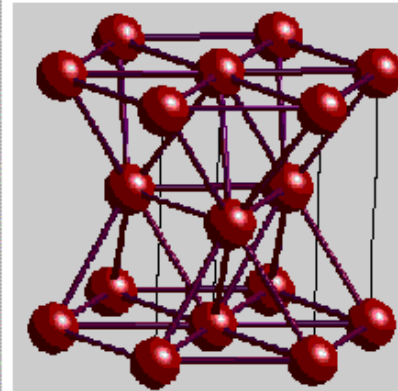
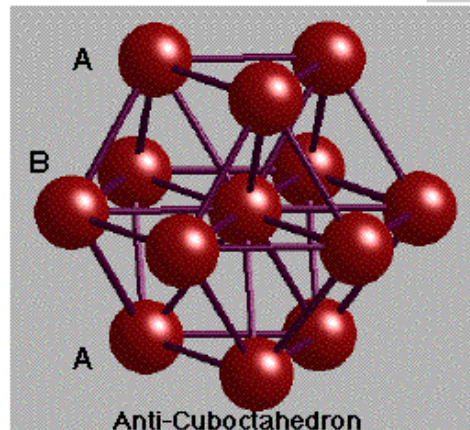
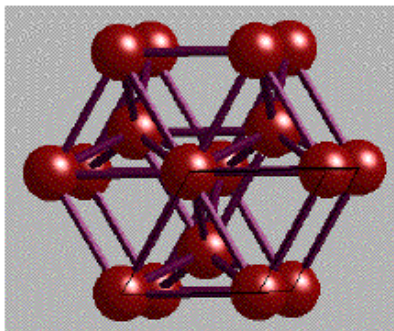
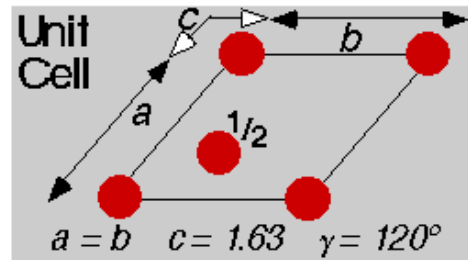
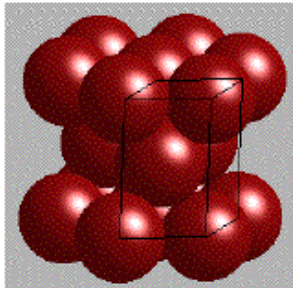


CUBIC CLOSE-PACKING

Face-Centred Cubic
(FCC) Unit Cell



HEXAGONAL CLOSE-PACKING



hcp

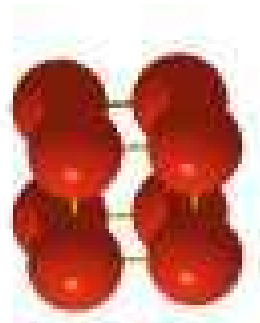
TĚSNĚ USPOŘÁDANÉ PRVKY

údaj = mřížková konstanta v Å

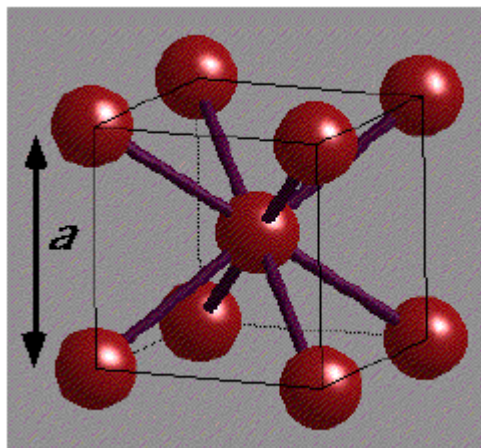
fcc	
Argon	5.47
Hliník	4.04
Měď	3.61
Neon	4.45
Nikl	3.52
Olovo	4.95
Platina	3.92
Stříbro	4.09
Vápník	5.59
Zlato	4.08

hcp	
Beryllium	2.28
Dusík	4.04
Helium	3.53
Hořčík	3.21
Kadmium	2.98
Kobalt	2.51
Titan	2.95
Yttrium	3.65
Zinek	2.66
Zirkon	3.23

JINÉ JEDNODUCHÉ STRUKTURY

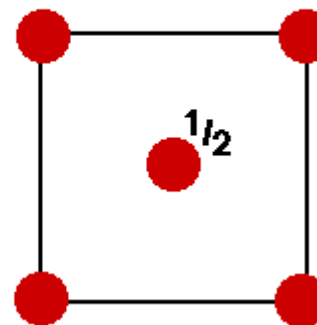


simple cubic



Body-Centred Cubic

BCC



KUBICKÉ PRVKY NETĚSNÉ

sc	
Polonium	3.35

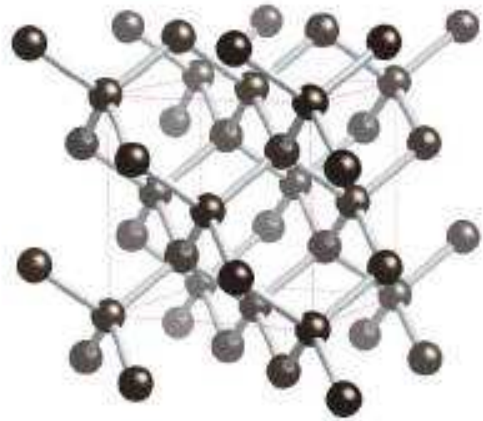
bcc	
Barium	5.02
Cesium	6.14
Draslík	5.32
Chrom	2.88
Molybden	3.15
Niobium	3.29
Sodík	4.29
Vanad	3.02
Wolfram	3.17
Železo	2.87

Kde je největší model mřížky bcc ?



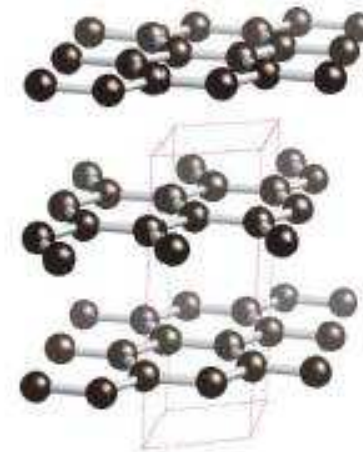
Mřížková konstanta = 44 m

UHLÍKOVÉ STRUKTURY



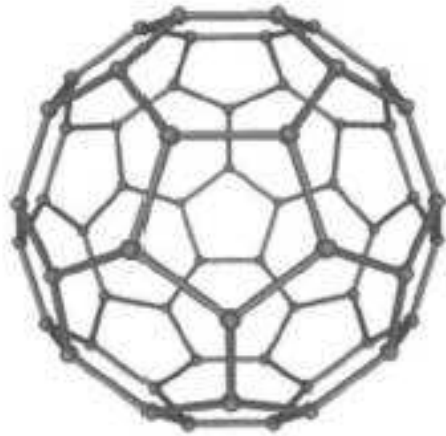
diamond

Krychlová $a = 3.57 \text{ \AA}$



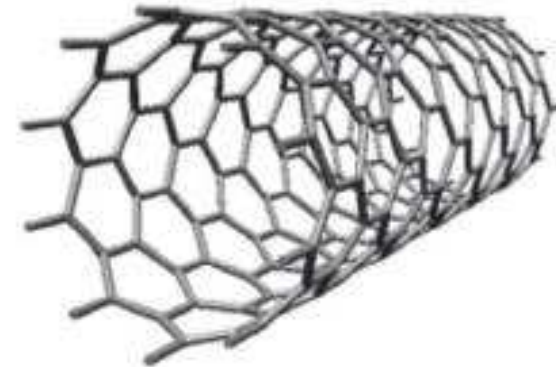
graphite

Šesterečná $a = 2.46 \text{ \AA}$,
 $c = 6.71 \text{ \AA} \rightarrow$



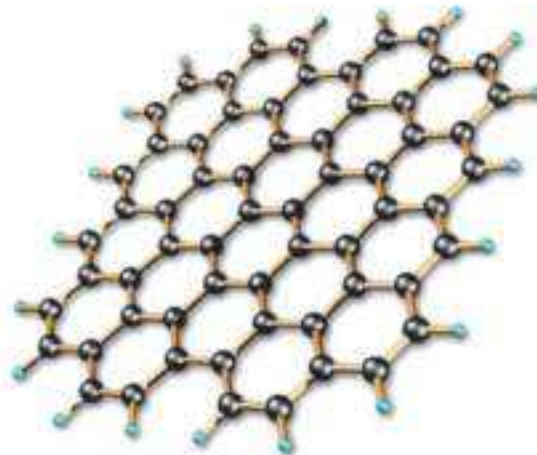
fullerene

Průměr 1.1 nm



nanotube

Průměr
> 1.1 nm,
délka až 1 mm

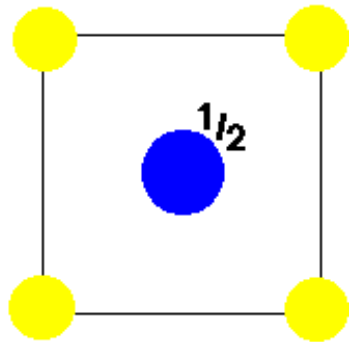
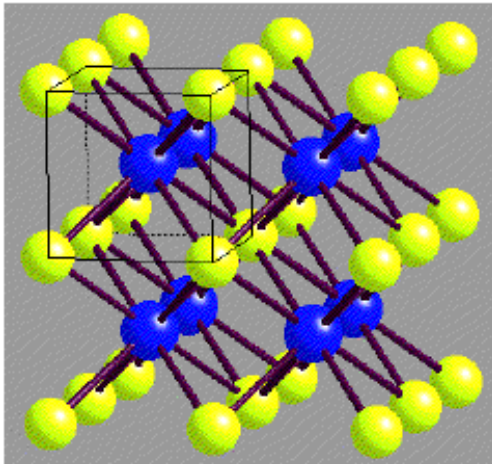


graphene

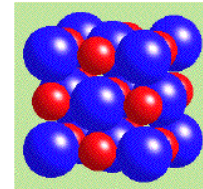
Šesterečná
 $a = 2.46 \text{ \AA}$

PODVOJNÉ STRUKTURY

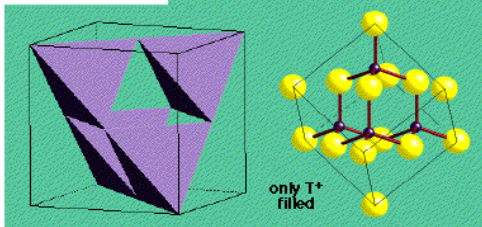
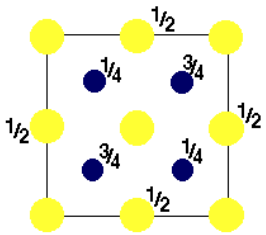
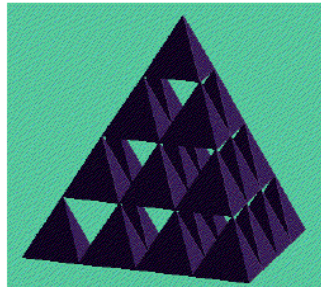
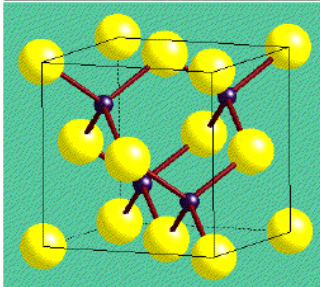
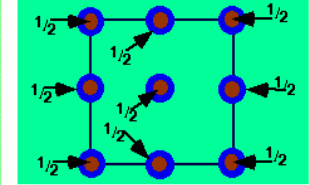
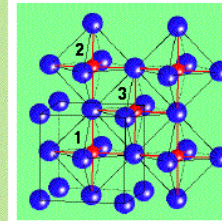
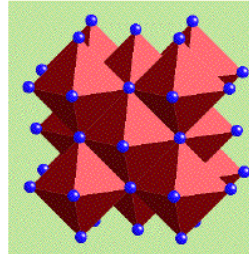
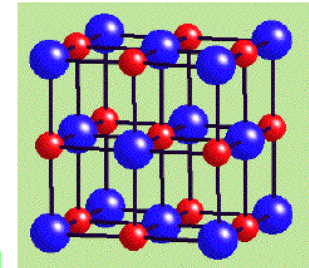
CsCl



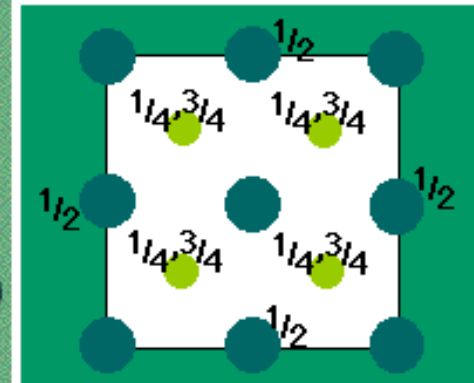
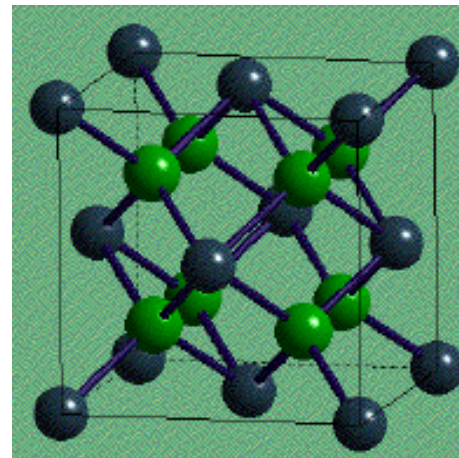
NaCl



NaCl
Rock Salt
(Halite)



ZnS



CaF₂

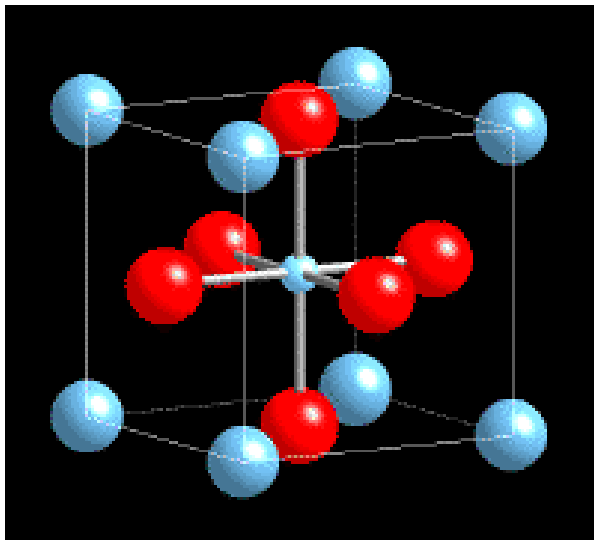
CsCl	4.12	CuZn	2.95
AlNi	2.88	LiHg	3.29
AgZn	3.16	NH₄Cl	3.86
BeCu	2.70	TiCl	3.83
CuPd	2.99	TlBr	3.97

NaCl	5.64	KCl	6.30
AgBr	5.77	NaBr	5.97
CaS	5.69	PbS	5.93
CrN	4.14	TiC	4.32
FeO	4.31	TiN	4.24

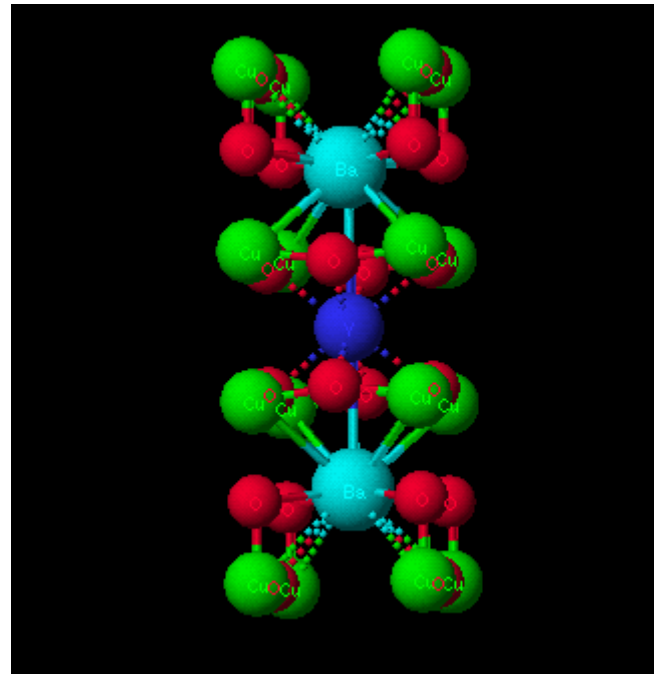
ZnS	5.41	GaAs	5.63
AgI	6.47	HgS	5.85
AlP	5.45	InAs	6.04
CdS	5.82	SiC	4.35
CuCl	5.41	ZnSe	5.65

CaF₂	5.46	Li₂S	5.71
BaF₂	6.20	Mg₂Si	6.39
CdF₂	5.39	Na₂S	6.53
CoSi₂	5.36	SrCl₂	3.83
Li₂O	4.62	UO₂	5.47

SLOŽITĚJŠÍ STRUKTURY



perovskit (CaTiO_3)



$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

RENTGENOVSKÁ DIFRAKCE



ODKUD VÍME O KRYSTALECH ?

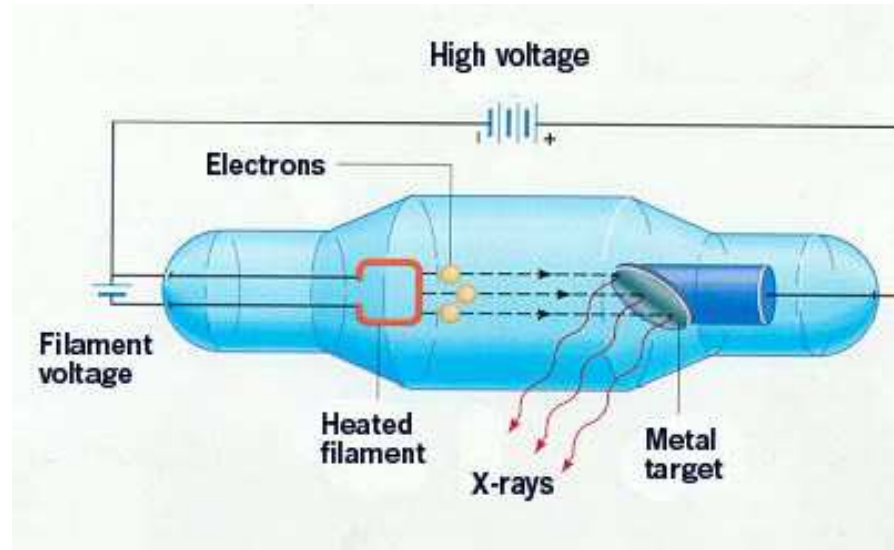
Na základě difrakce rentgenovského záření.

Napadlo to pana
Maxe von Laue.
cca 1912

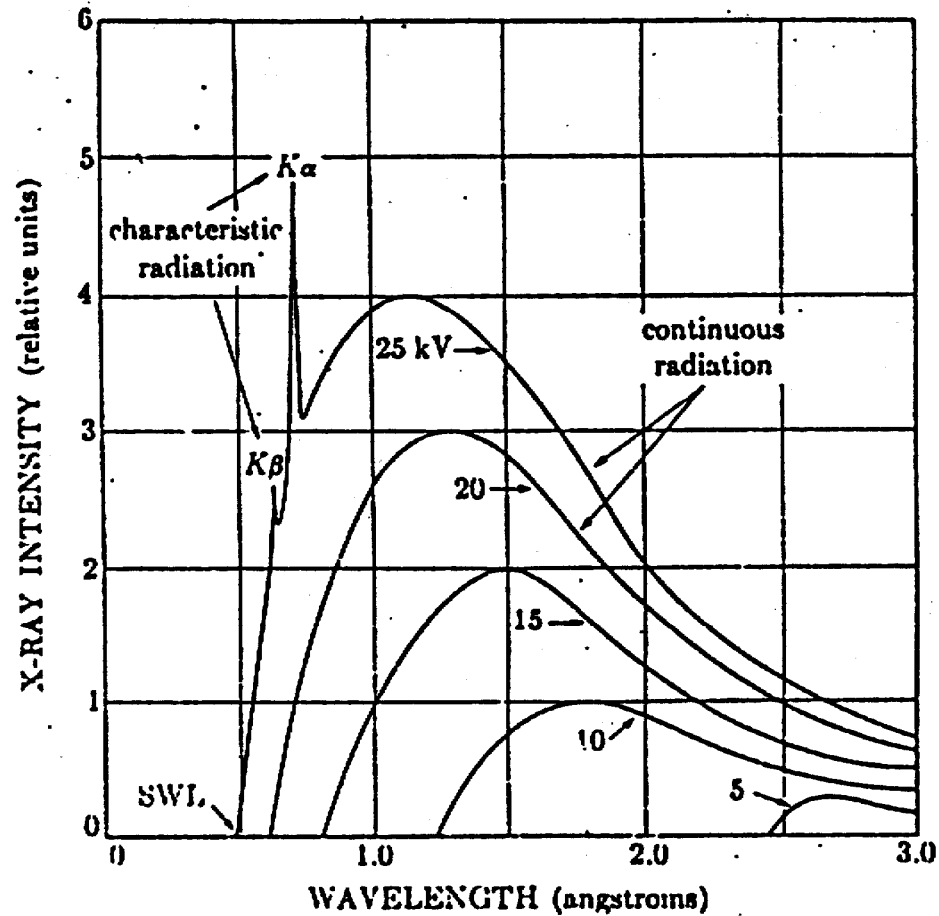


Nobelova cena 1914

Využil Röntgenův objev - 1895



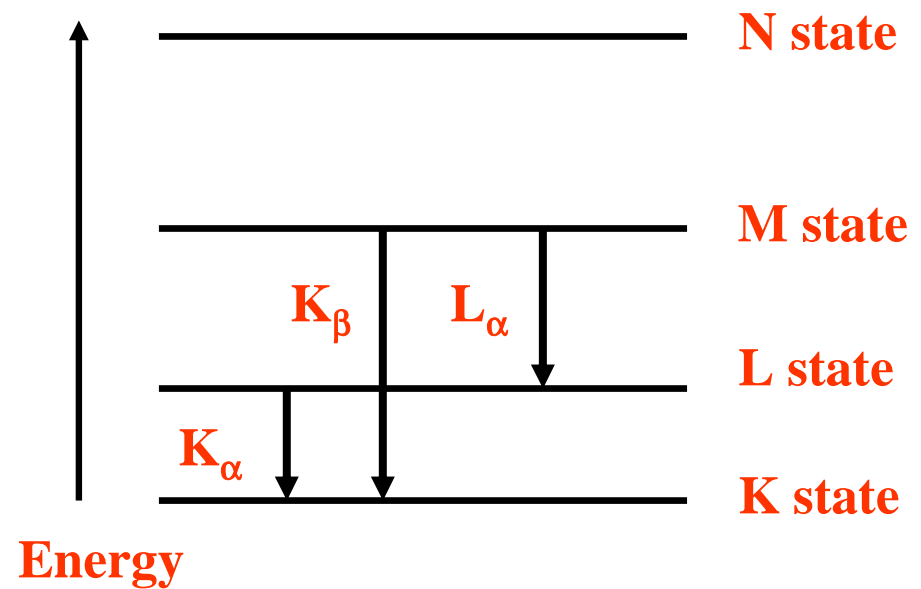
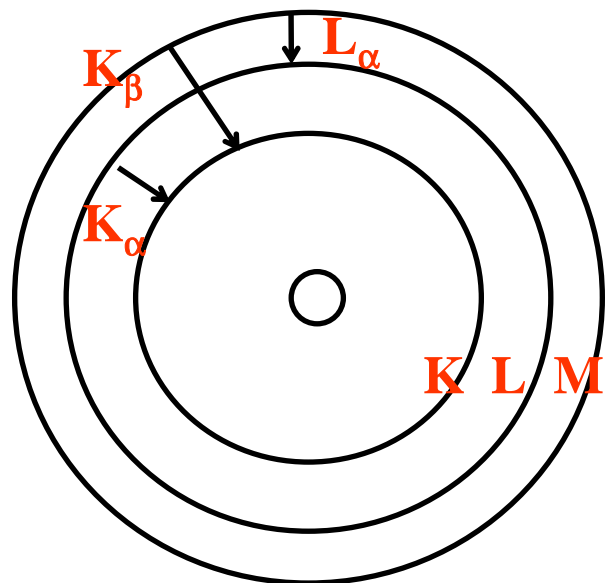
Rentgenovské spektrum



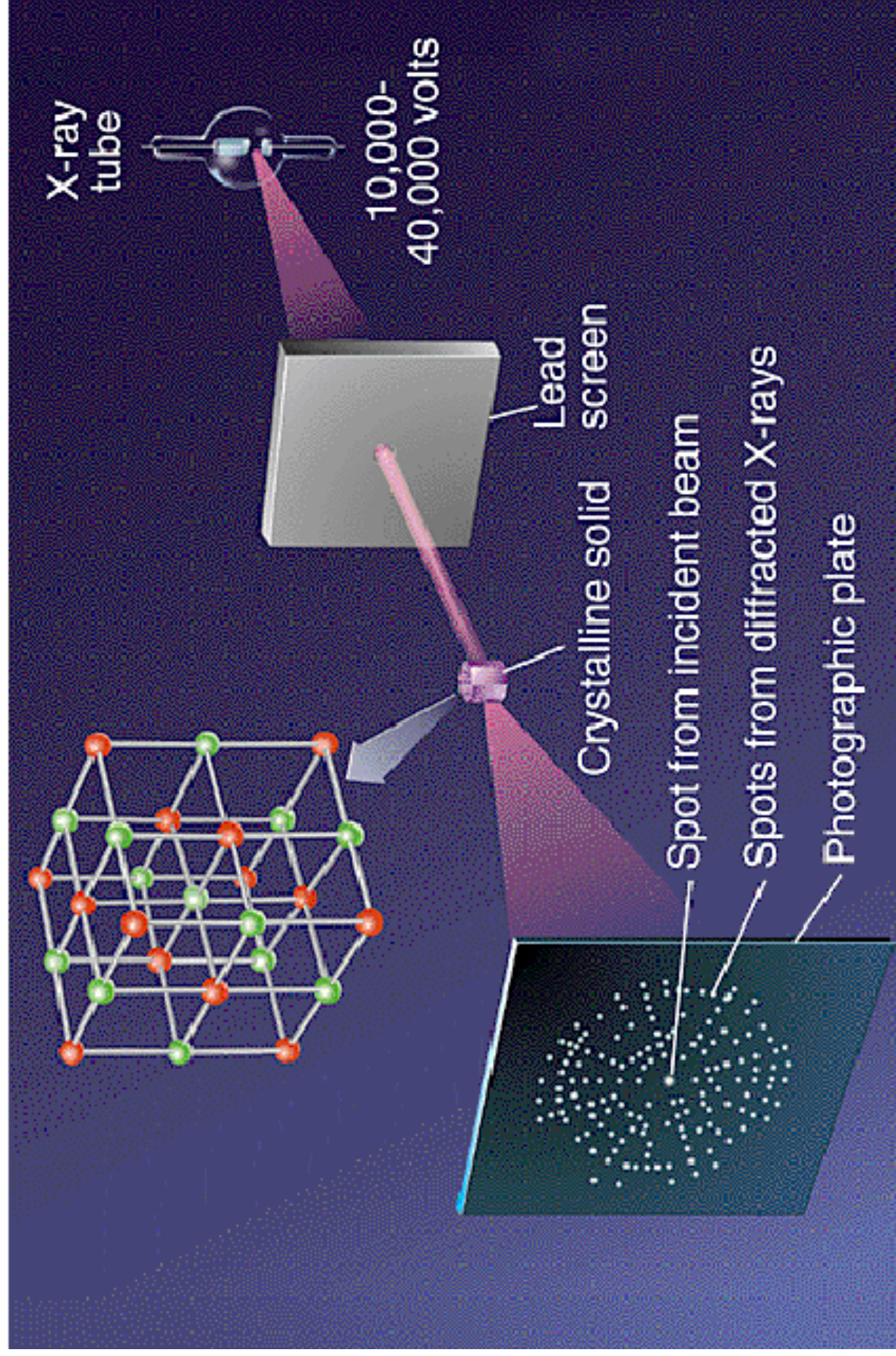
$$eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{12.4}{V[kV]} \text{ \AA}$$

Charakteristické spektrum



X-ray Diffraction

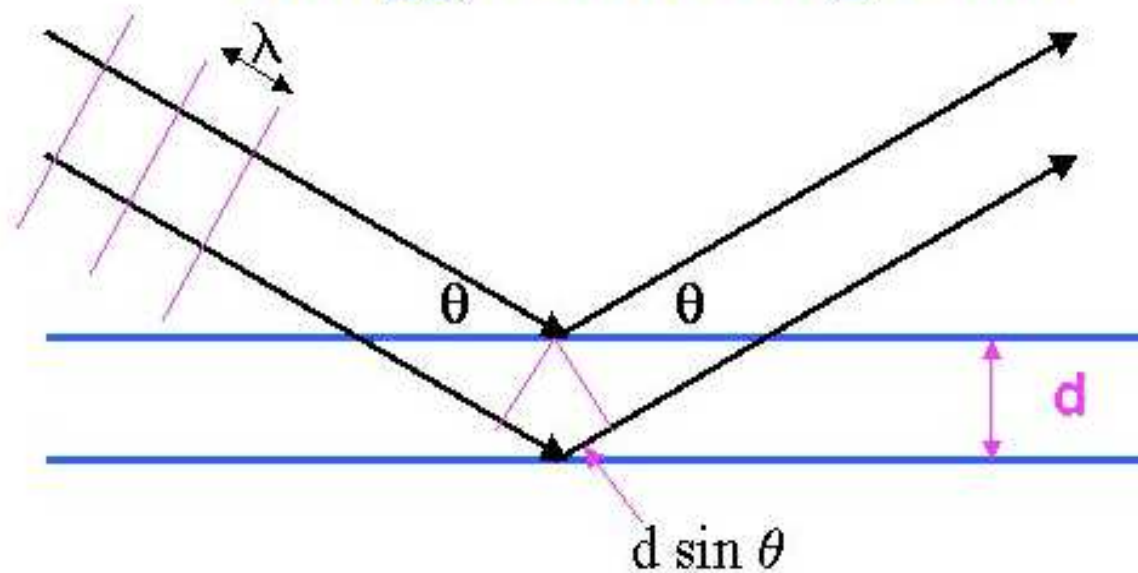


JEDNODUCHÁ TEORIE :

Bragg W. jun.



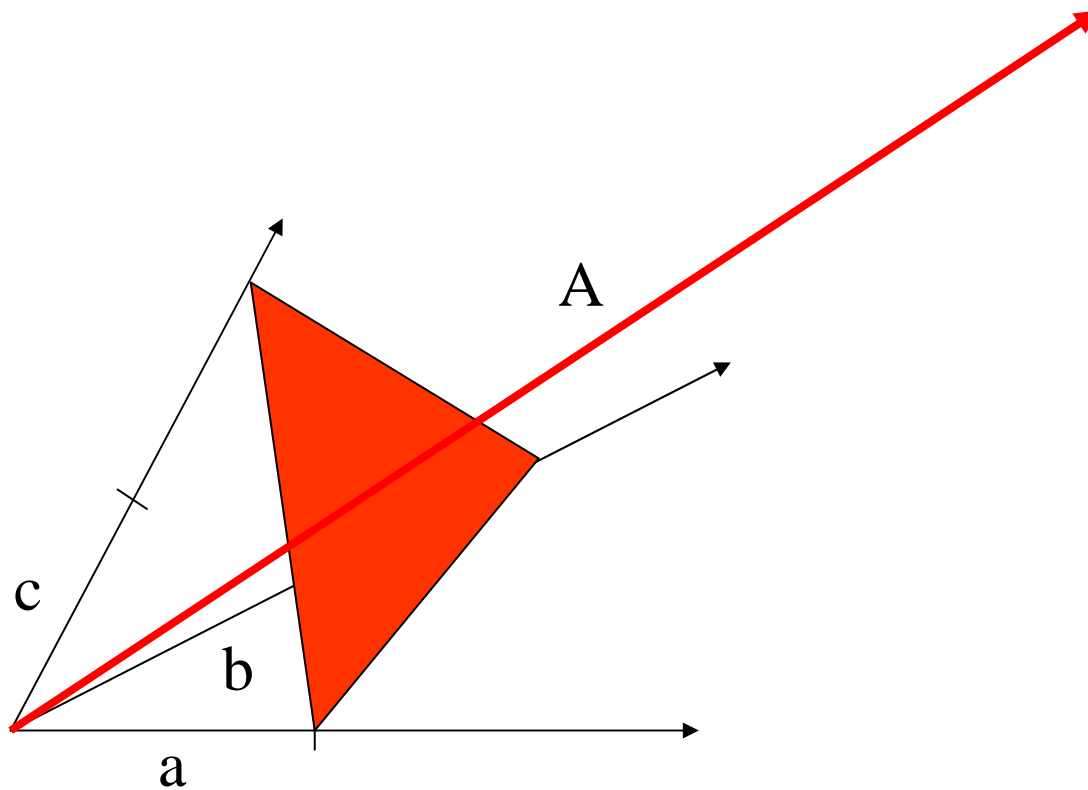
Bragg Scattering Law



Nobelova cena 1915

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

MILLEROVY INDEXY



směr :

$A =$

$1 \times a + 1.5 \times b + 2 \times c$

indexy úměrné :

[2,3,4]

rovina :

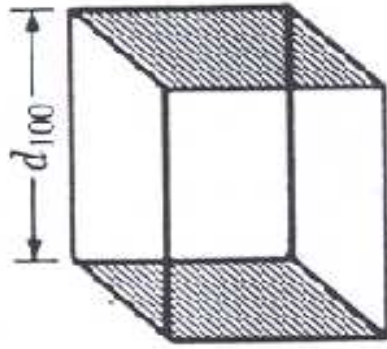
úseky

$1 \times a, 1.5 \times b, 2 \times c$

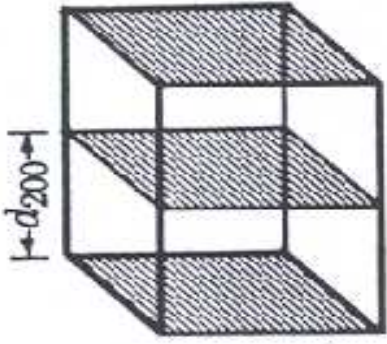
indexy nepřímo

úměrné : (6,4,3)

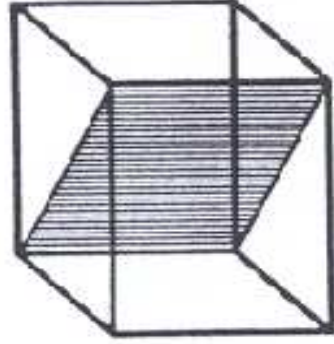
krychlová soustava : $d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$



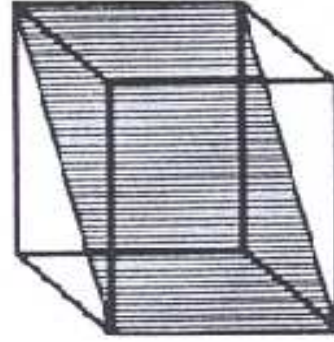
(100)



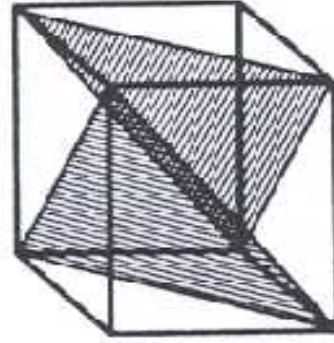
(200)



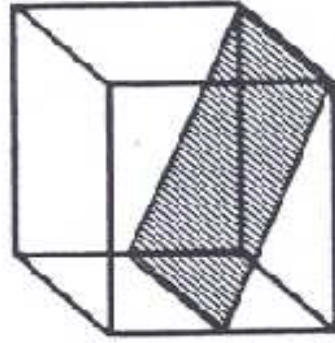
(110)



($\bar{1}10$)

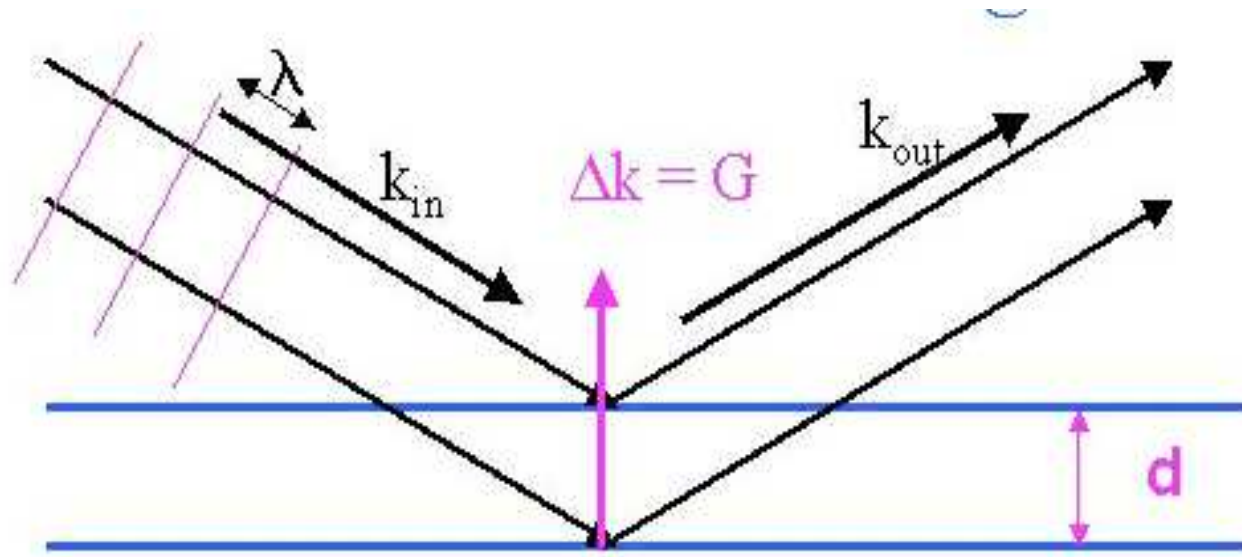


(11 $\bar{1}$)



(102)

SLOŽITĚJŠÍ TEORIE : M. von Laue



Vstupní a výstupní vlny mají tvar

$$\exp(i(\mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{r} - \omega t)) \text{ resp. } \exp(i(\mathbf{k}_{\text{out}} \cdot \mathbf{r} - \omega t))$$

Výstupní amplituda je úměrná

$$\int n(\mathbf{r}) \exp(i(\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)) dV ,$$

$$\text{kde } \Delta \mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_{\text{out}} - \mathbf{k}_{\text{in}}$$

Pro periodickou mřížku má tento integrál maximum, pokud vektor $\Delta\mathbf{k}$ je roven nějakému vektoru \mathbf{G} reciproké mříže,

tj. pokud $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$

kde $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$,
 h, k, l celé,

a \mathbf{A} , \mathbf{B} a \mathbf{C} jsou vektory reciproké báze splňující podmínky

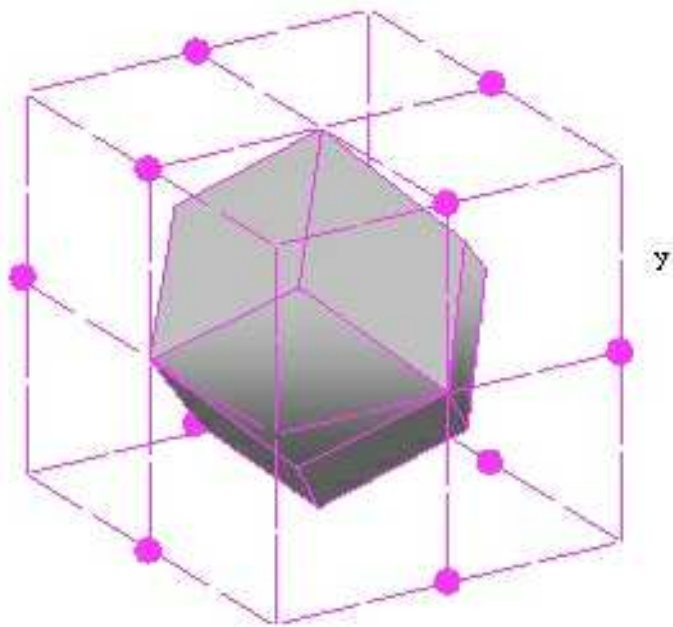
$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{A} = 2\pi , \mathbf{b}\cdot\mathbf{B} = 2\pi , \mathbf{c}\cdot\mathbf{C} = 2\pi$$

s ostatními (smíšenými) skalárními součiny nulovými.

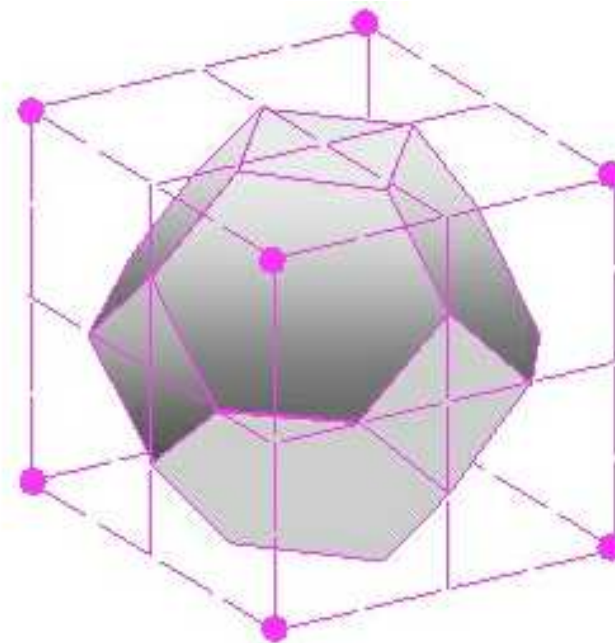
Výraz odpovídá maximu, protože

$$\Delta\mathbf{G}\cdot\mathbf{r} = (h\mathbf{A}+k\mathbf{B}+l\mathbf{C})\cdot(m\mathbf{a}+n\mathbf{b}+p\mathbf{c})$$
$$= 2\pi (hm+kn+lp) = 2\pi (\text{celé číslo})$$

BUŇKA V RECIPROKÉ MŘÍŽCE = BRILLOUINOVA ZÓNA

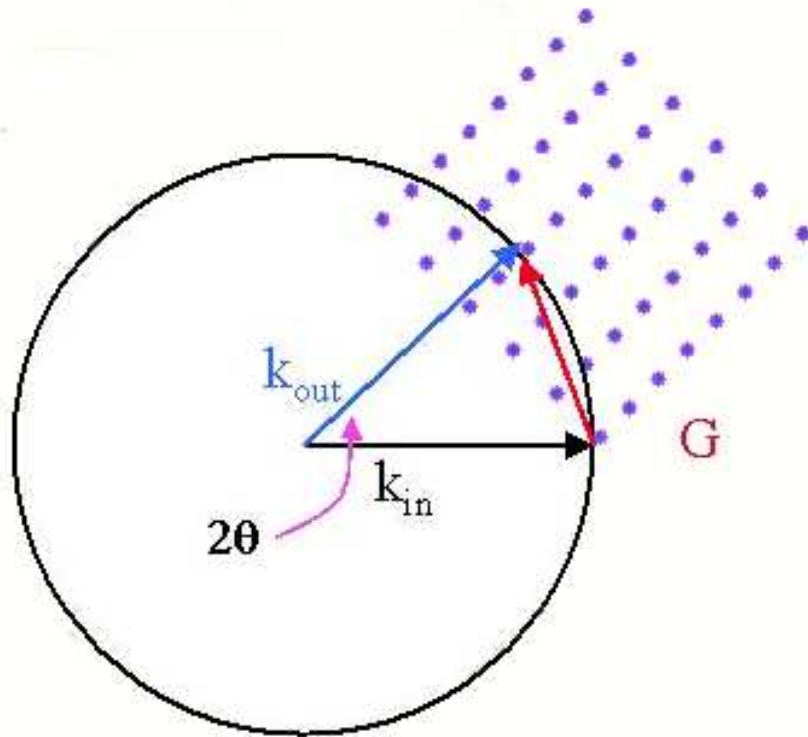


Wigner-Seitz fcc =
Brillouin bcc



Wigner-Seitz bcc =
Brillouin fcc

EWALDOVA KONSTRUKCE



$$\mathbf{k}_{\text{out}} = \mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{G}$$

$$|\mathbf{k}_{\text{out}}| = |\mathbf{k}_{\text{in}}| \text{ dá}$$

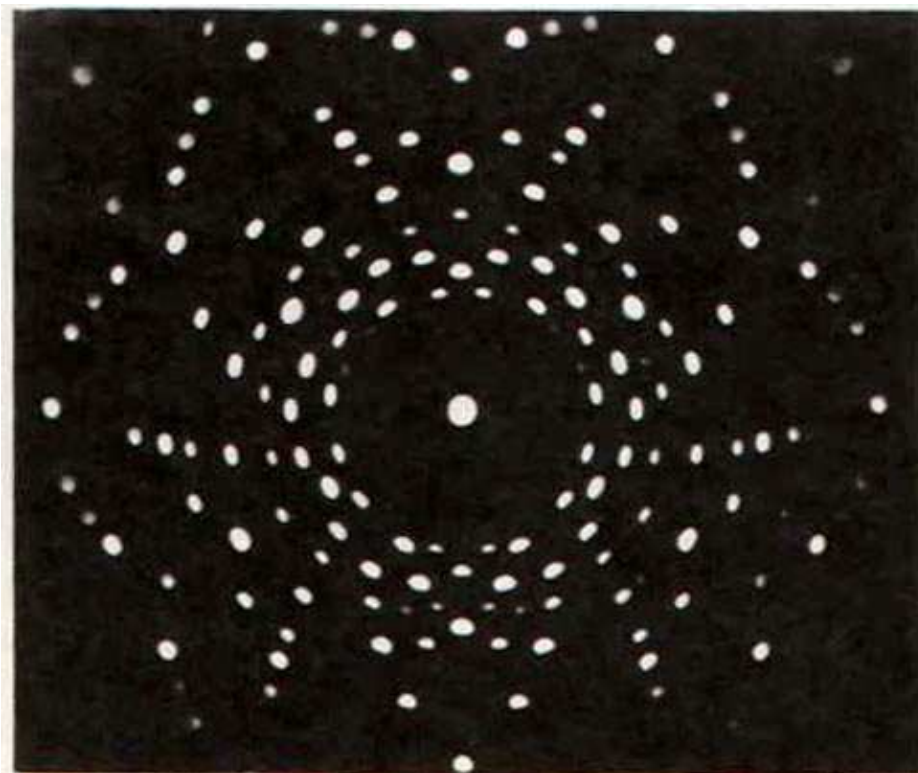
$$2\mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{G} = G^2$$

Protože $|\mathbf{k}_{\text{in}}| = 2\pi/\lambda$

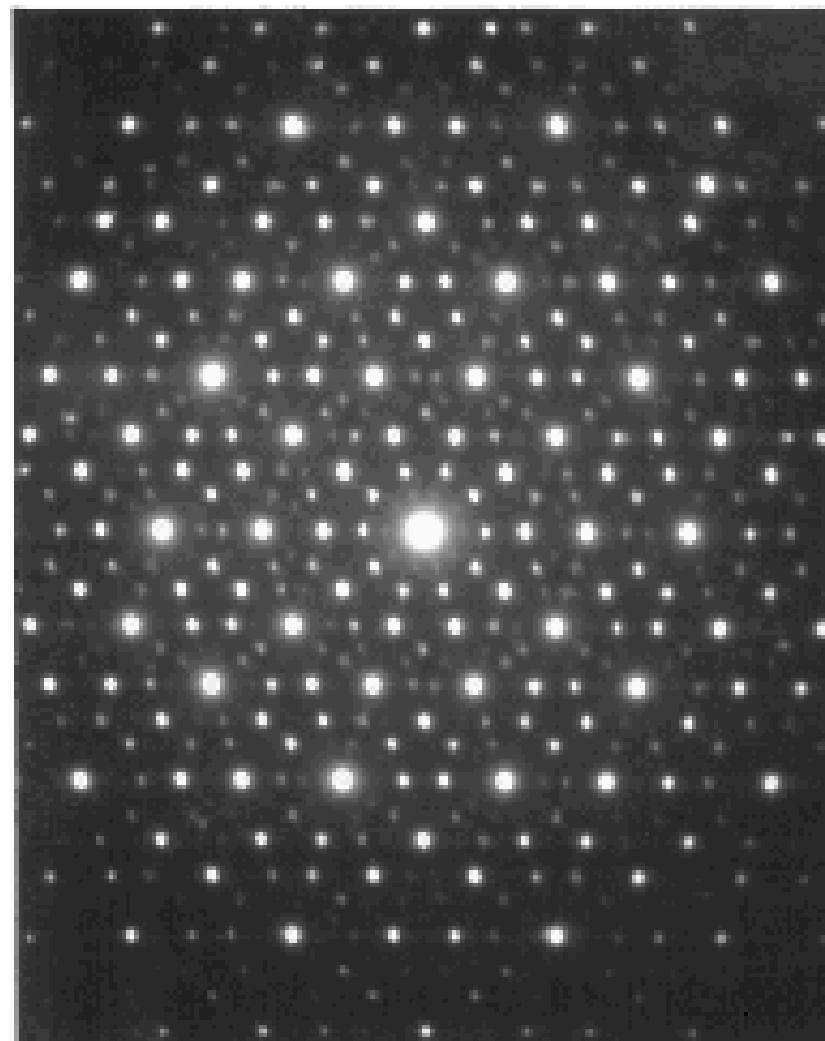
a $d_{hkl} = 2\pi/G$, je

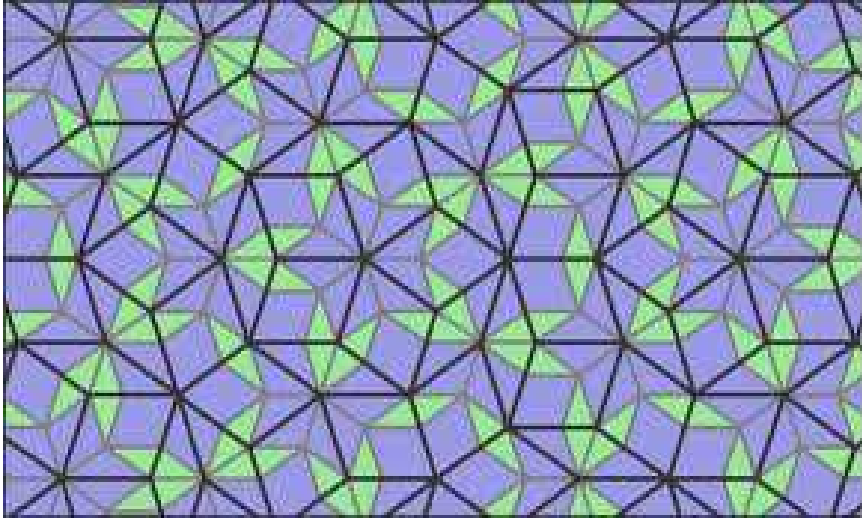
$$2\pi/\lambda \cdot \sin \theta = 2\pi/d_{hkl} \cdot$$

To je Braggova rovnice.



LAUEGRAMY



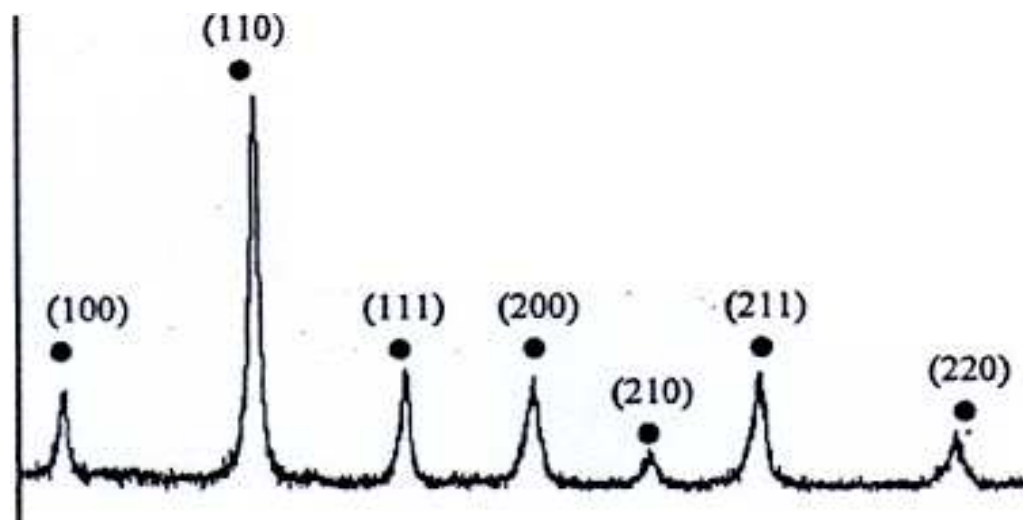
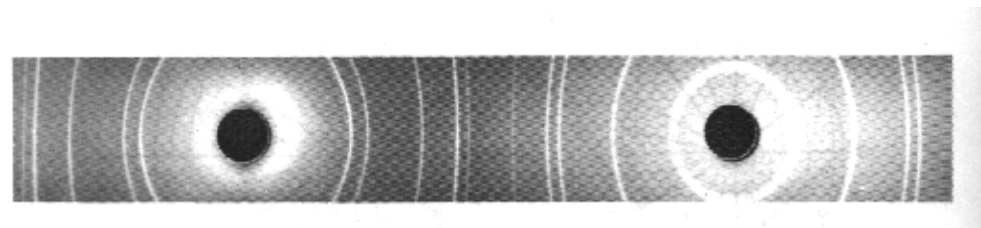
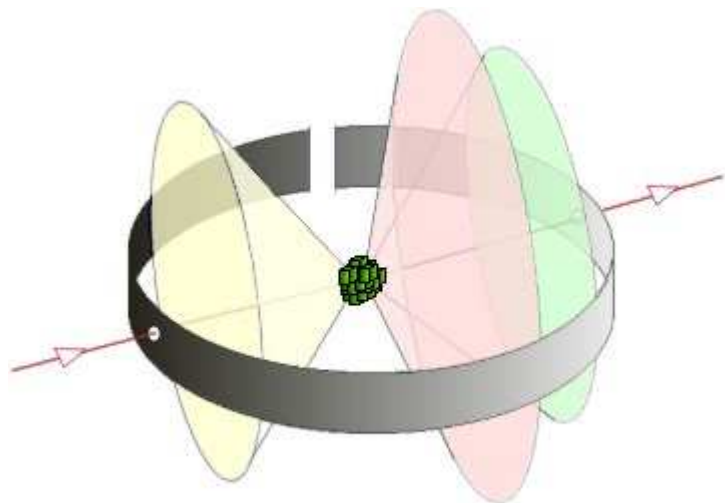


Penroseovo
dláždění

Už Santini ?



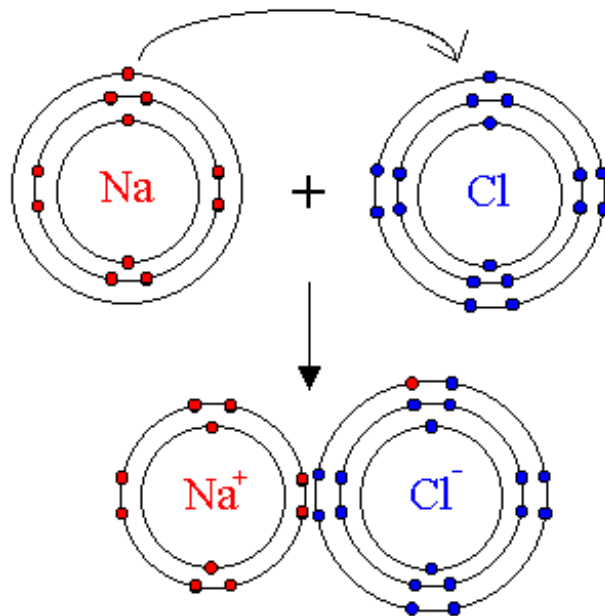
PRÁŠKOVÁ METODA - DEBYE-SCHERRER



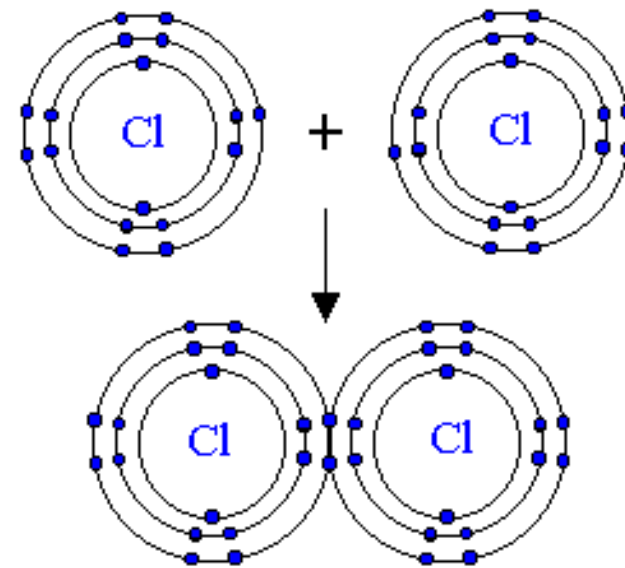
CHEMICKÁ VAZBA



JEDNODUCHÁ TEORIE :



Předávání elektronů
iontová vazba

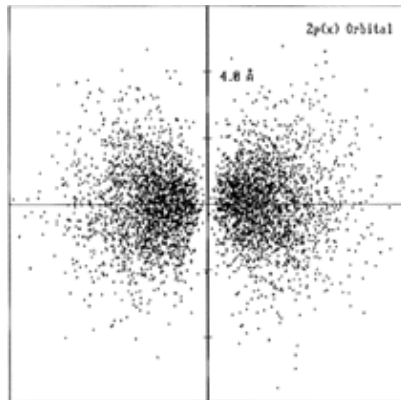
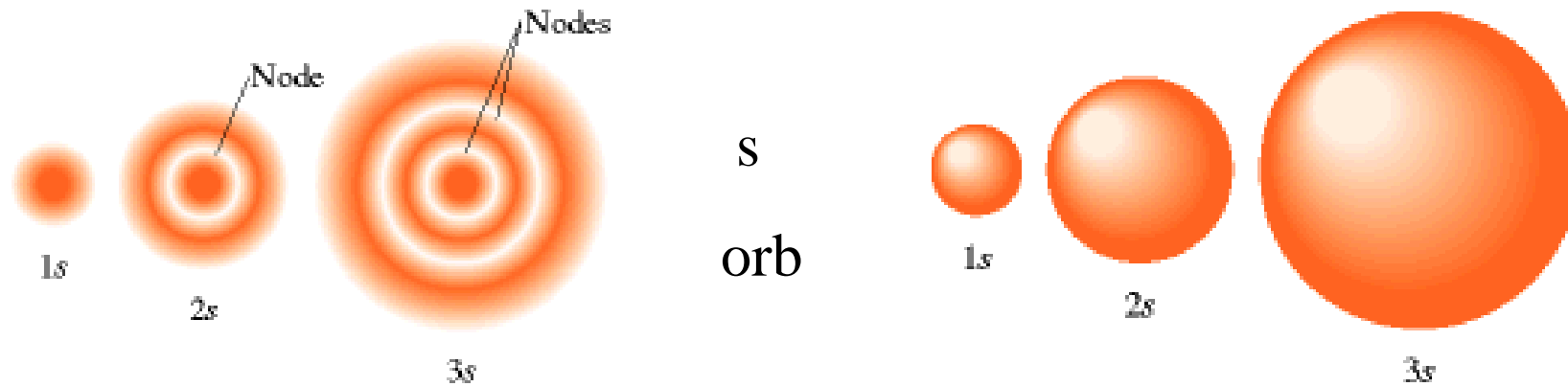


Sdílení elektronů
kovalentní vazba

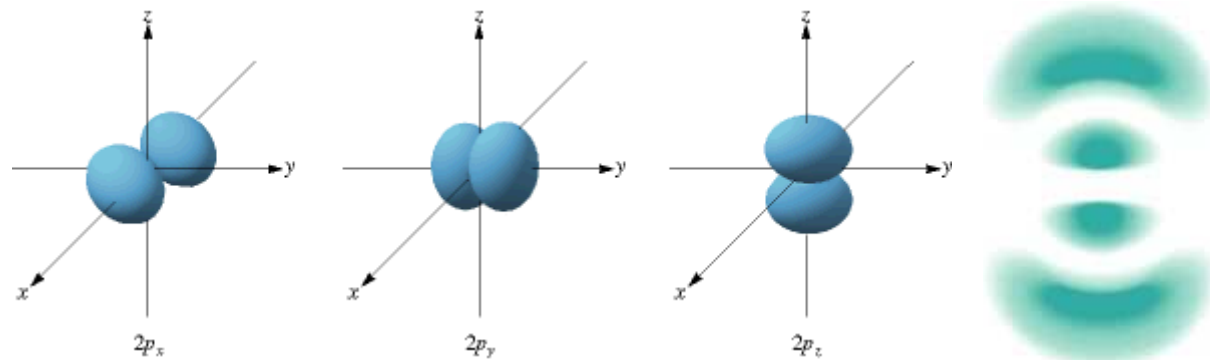
OKTET

SLOŽITĚJŠÍ TEORIE

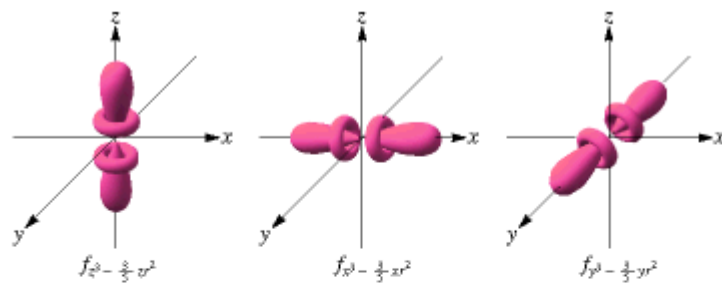
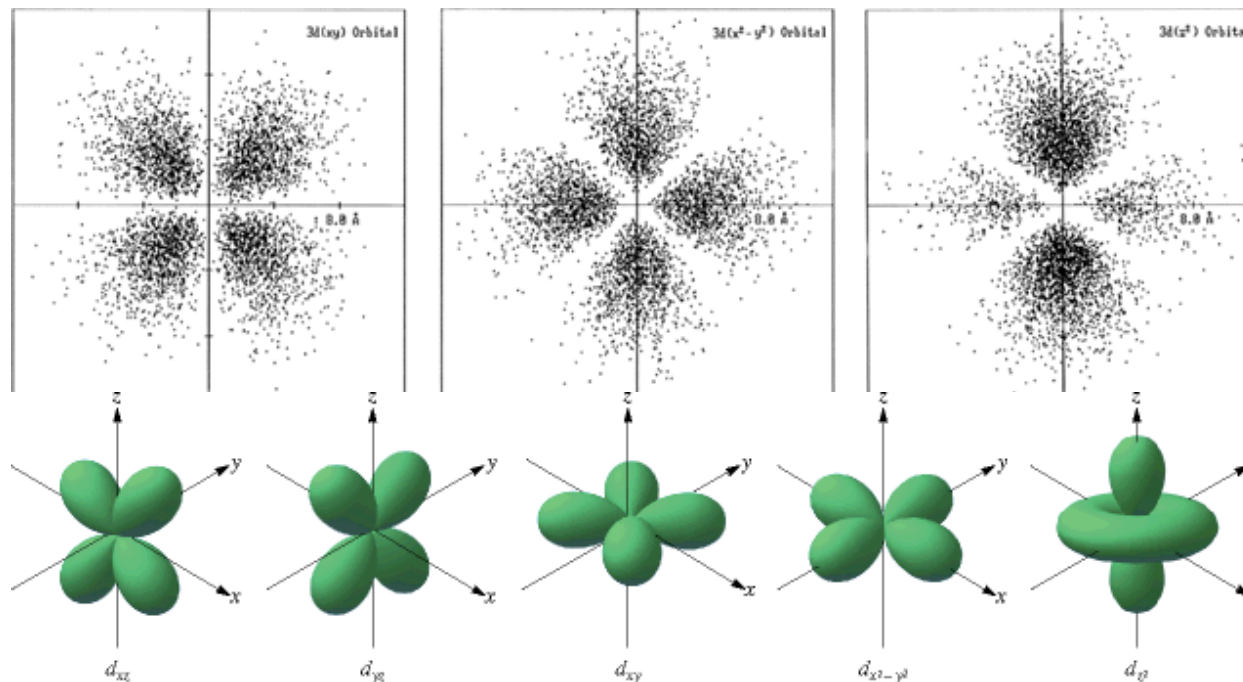
Rozložení elektronů v atomu je popsáno orbitály.



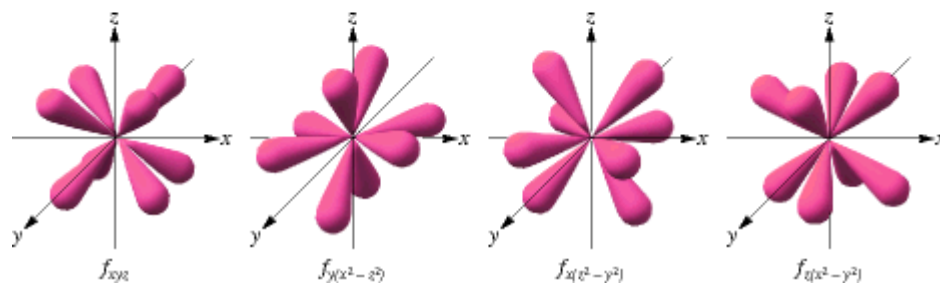
p orb



Složitější
orbitály :

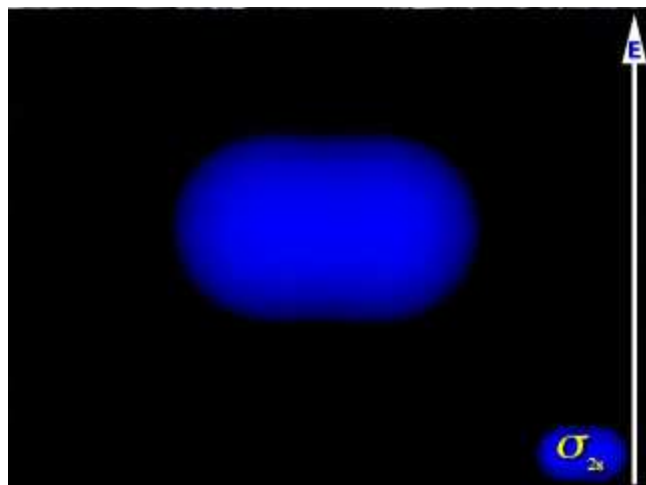


↑ d orb ↑

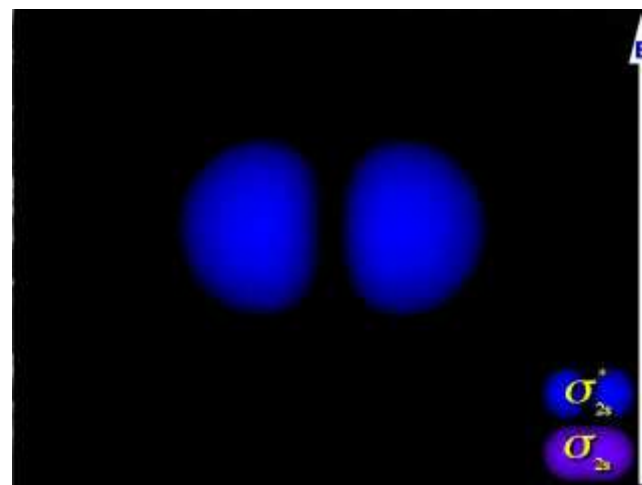


← f orb ←

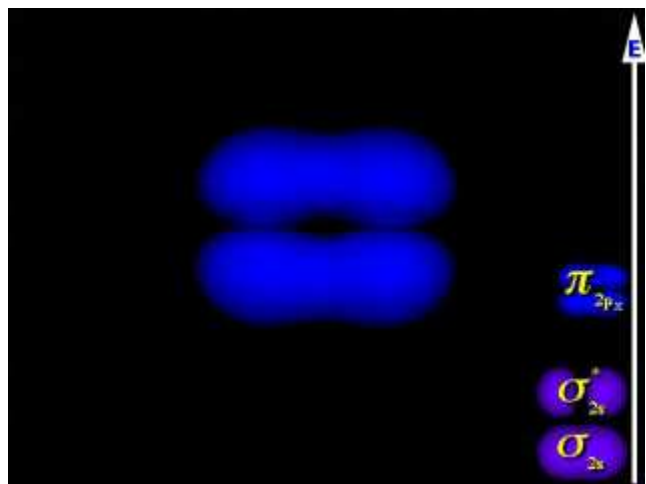
MOLEKULÁRNÍ ORBITÁLY : LCAO



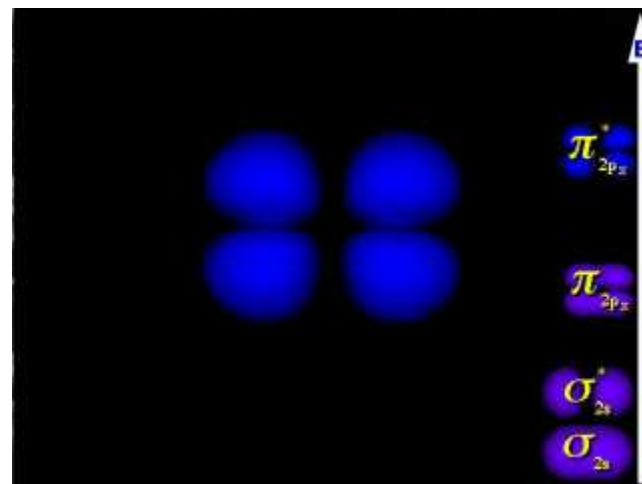
σ



σ^*

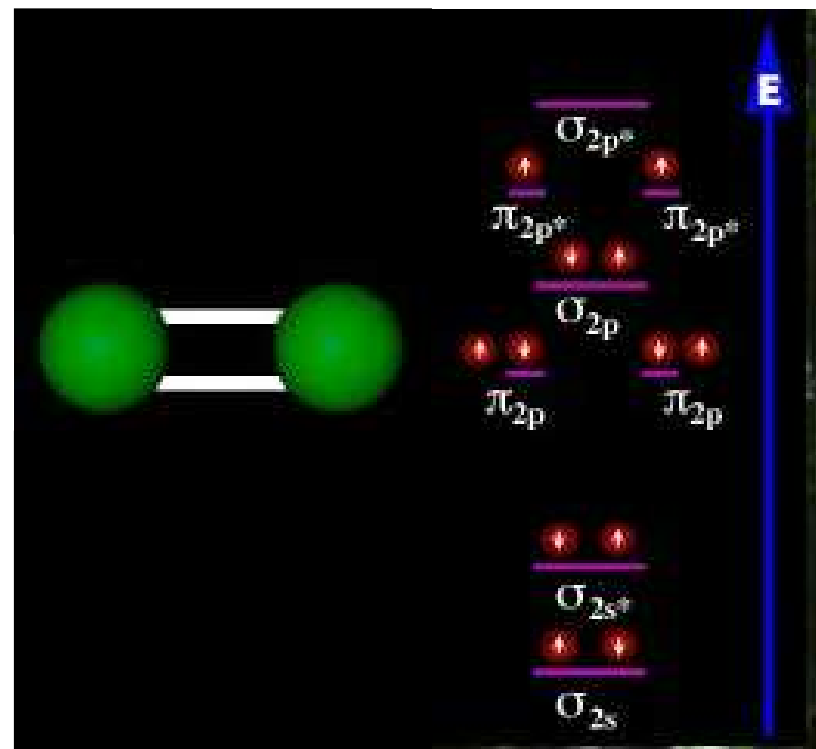
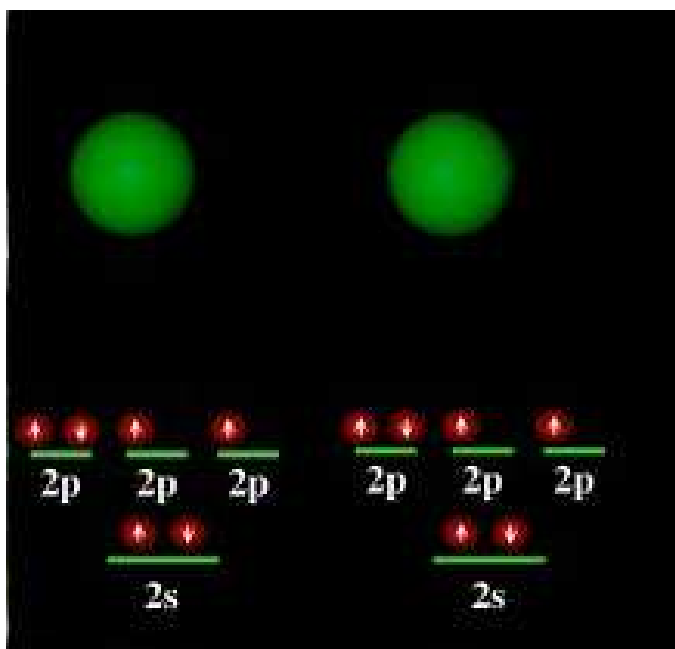


π

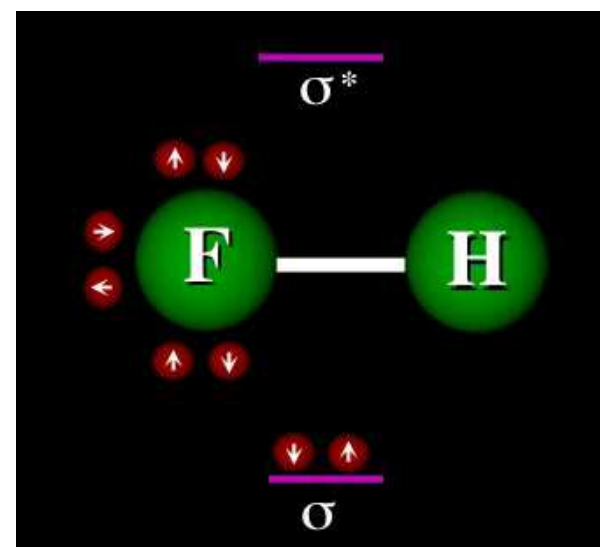
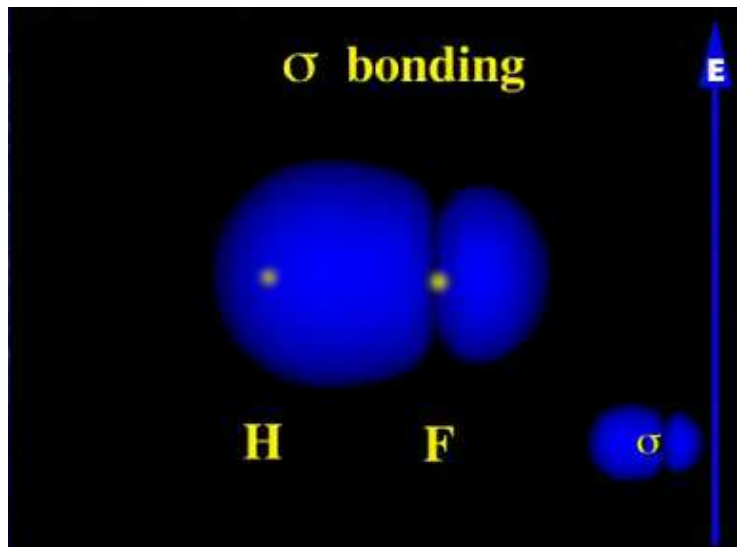
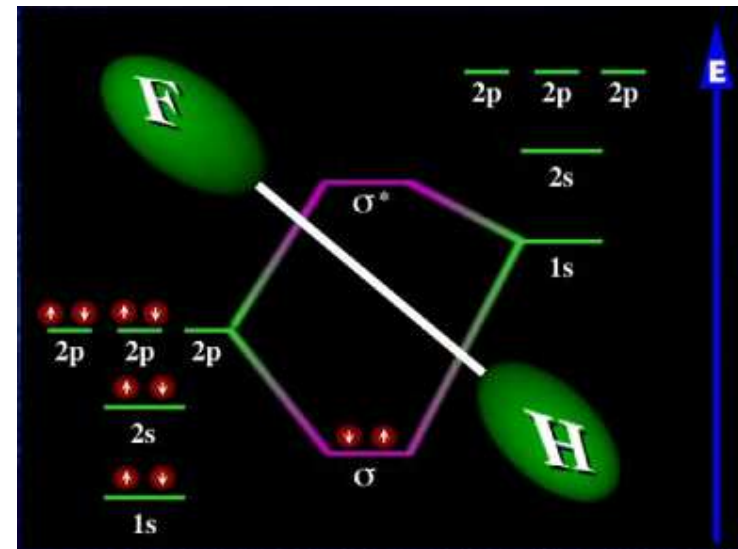
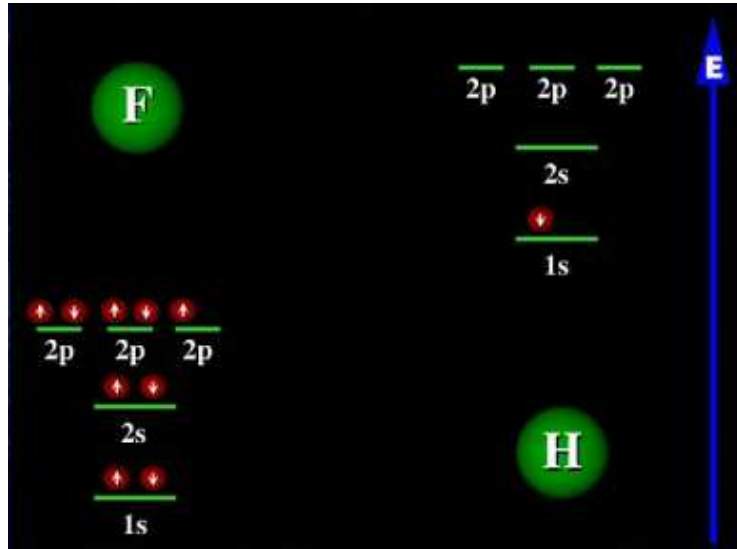


π^*

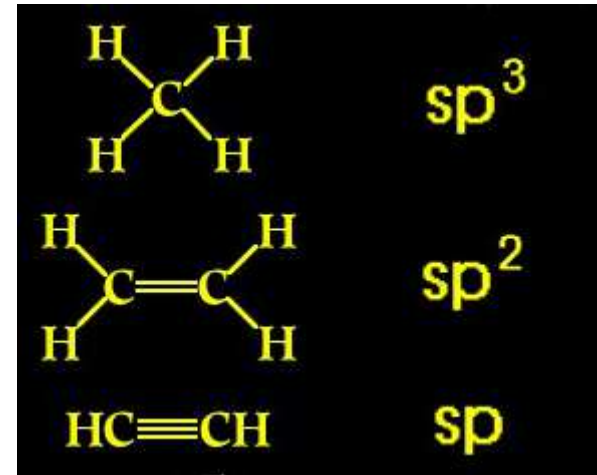
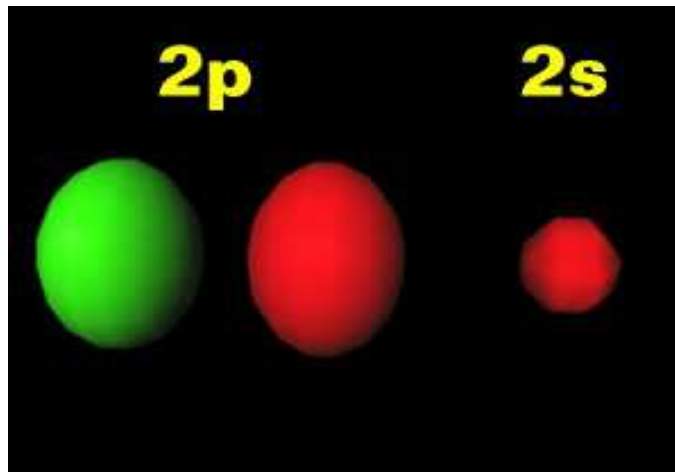
KYSLÍK



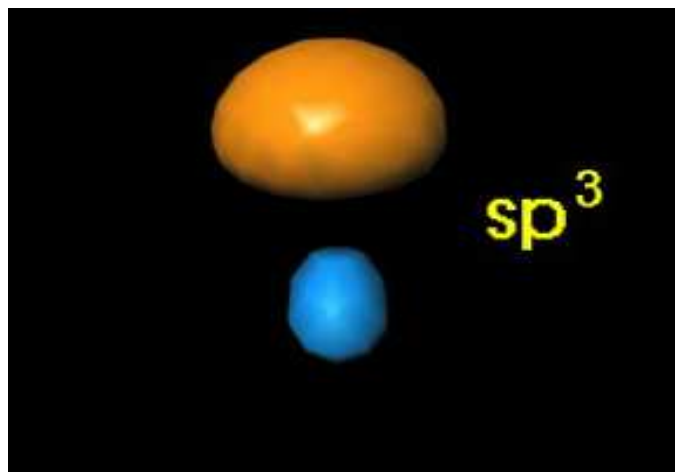
HF



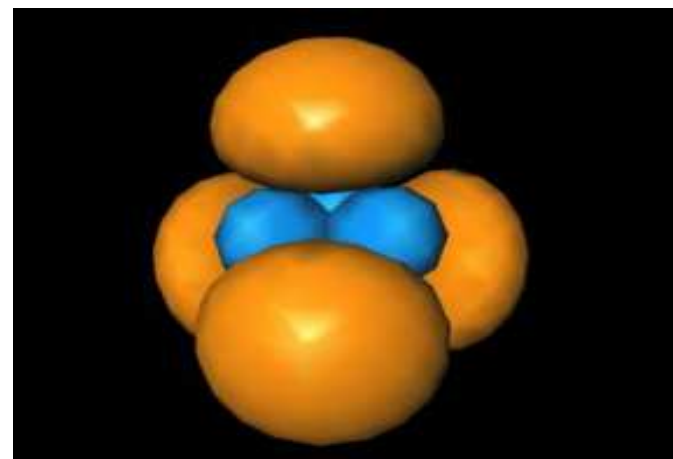
HYBRIDIZACE

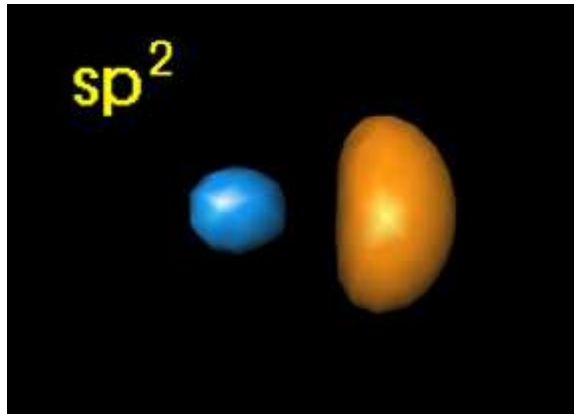


← atomární orbitály

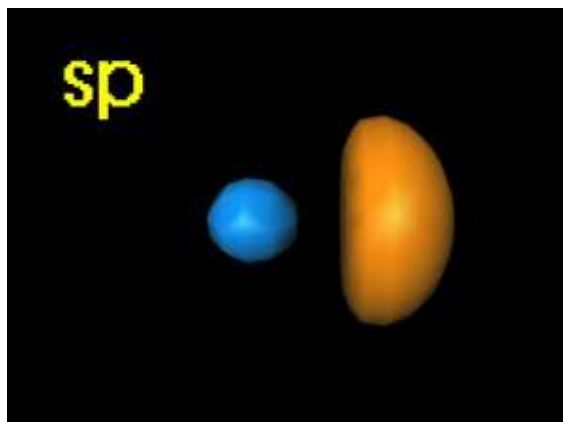
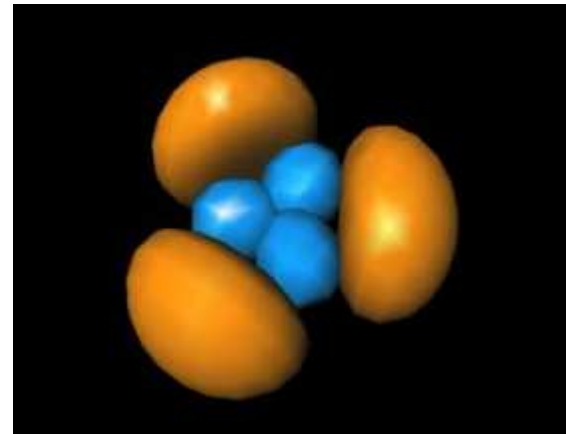


$1 \times s$
+
 $3 \times p$

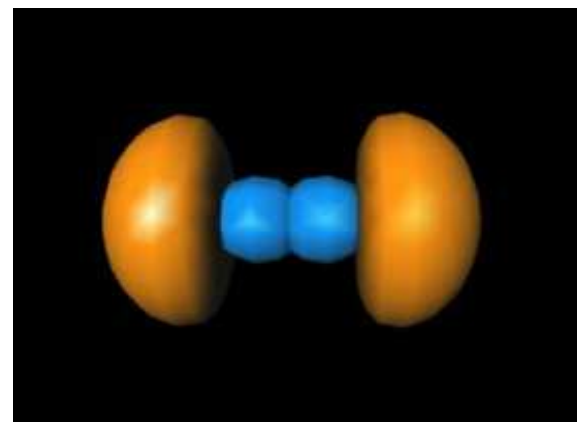




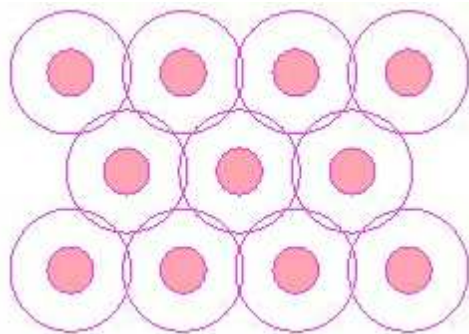
$$1 \times s \\ + \\ 2 \times p$$



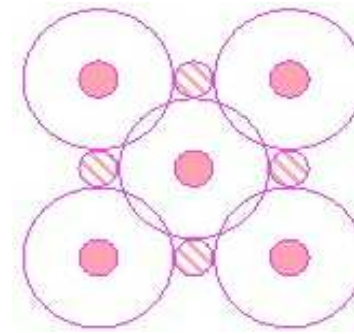
$$1 \times s \\ + \\ 1 \times p$$



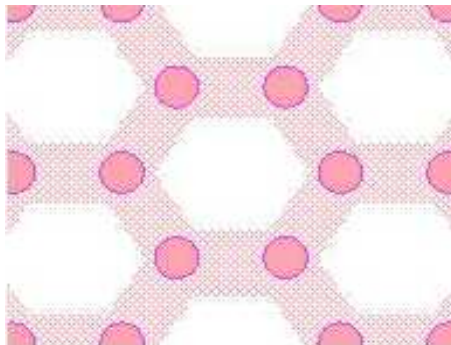
VAZBY V PEVNÝCH LÁTKÁCH



uzavřené nenabité slupky
van der Waalsova vazba



předaný elektron
iontová vazba



sdílené elektrony
kovalentní vazba



volné elektrony
kovová vazba

Vazby jsou charakterizovány podle druhu **přitahování**.

Odpuzování je dáno 2 faktory :

Prostor pro elektron nemůže být příliš malý - byla by velká kinetická energie.

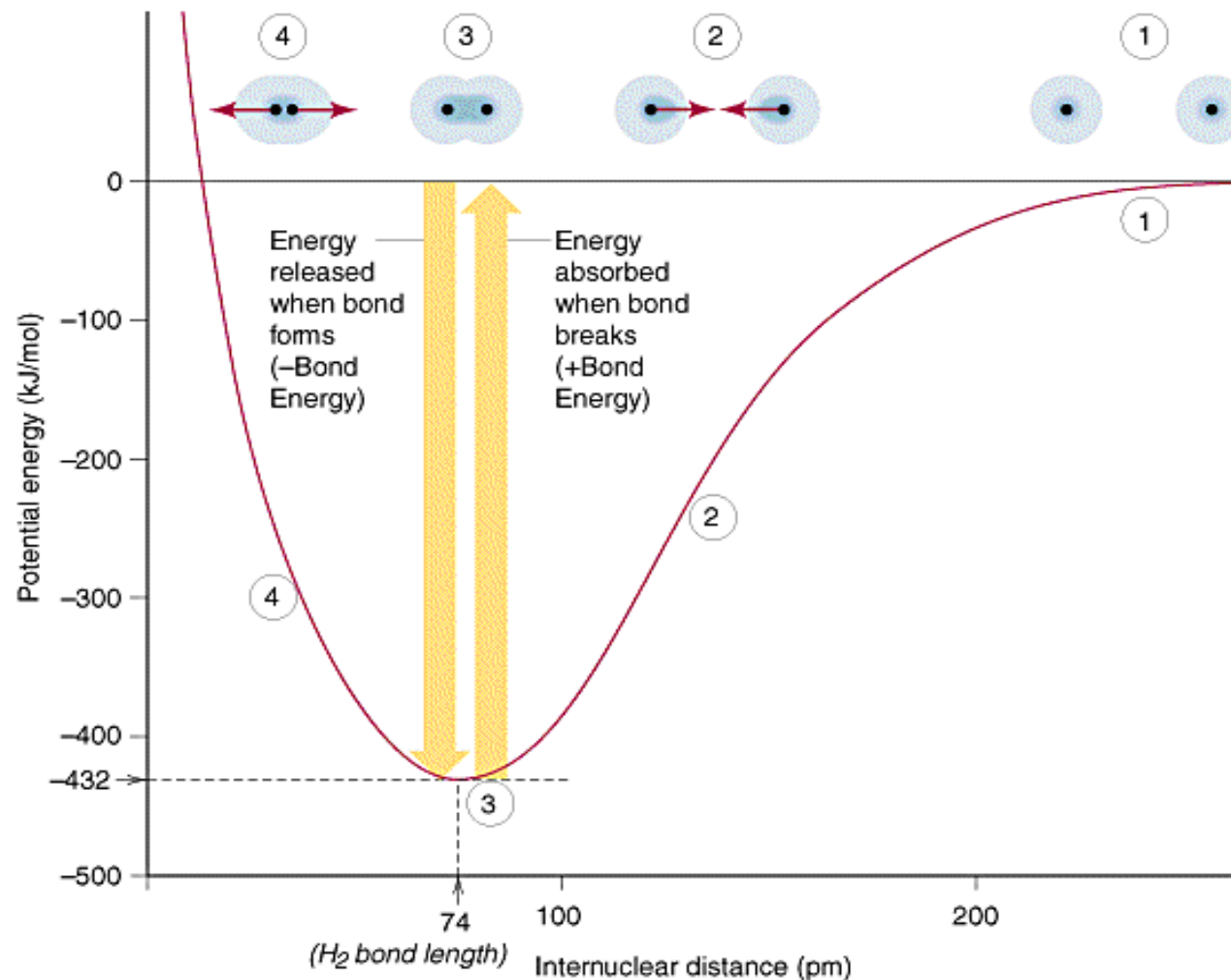
V jednom stavu mohou být nejvýše 2 elektrony - Pauliho princip (navíc musejí mít opačný spin).

Fenomenologický popis :

$$U(r) = A/r^n \quad \text{nebo} \quad U(r) = \lambda \exp(-r/\rho)$$

(často $n = 12$)

TYPICKÝ PRŮBĚH POTENCIÁLNÍ ENERGIE (vodík)



van der WAALSOVA VAZBA

Uplatní se u inertních prvků a molekulárních krystalů.

Přítahování : typu dipól-dipól - vlastní nebo indukovaný

Příslušná potenciální energie je úměrná $1/r^6$.

Celkem mezi dvěma atomy (molekulami)

$$U(r) = 4\varepsilon \cdot [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

Energie celého krystalu je

$$\begin{aligned} U_c(R) &= 1/2 \cdot N \cdot 4\varepsilon \Sigma \cdot [(\sigma/p_i R)^{12} - (\sigma/p_i R)^6] \\ &= 2N\varepsilon \cdot [A_{12}(\sigma/R)^{12} - A_6(\sigma/R)^6] , \end{aligned}$$

kde $A_n = \Sigma 1/p_i^n$.

Odtud :

rovnovážná vzdálenost

$$R_0 = \sigma \cdot (2A_{12}/A_6)^{1/6}$$

kohézní energie na atom

$$E_k/N = \varepsilon A_6^2 / 2A_{12}$$

objemový modul pružnosti

$$B = 4\varepsilon/\sigma^3 \cdot A_{12}(A_6/A_{12})^{5/2}$$

EXPERIMENTÁLNÍ SITUACE

Parametry σ a ε pro inertní prvky

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\sigma(\text{\AA})$	2.56	2.74	3.40	3.65	3.98
$\varepsilon(\text{meV})$	0.86	3.1	10.4	10.4	20.0
(taje při (K))	–	24.5	83.9	116.6	161.2)

Všechny krystalizují v fcc : $A_6 = 14.45$, $A_{12} = 12.13$

Vypočítané a změřené hodnoty R , E/N a B - teor./exp.

	Ne	Ar	Kr	Xe
rovn. vzdálenost (\AA)	2.99/3.13	3.71/3.75	3.98/3.99	4.34/4.33
koh. energie (meV/at)	27/20	89/80	120/110	172/170
modul pruž. (GPa)	1.81/1.1	3.18/2.7	3.46/3.5	3.81/3.6

IONTOVÁ VAZBA

Typicky halové soli alkalických kovů

Je třeba vytvořit kation alkalického kovu
(potřebná : ionizační energie)

a anion halového prvku

(získaná : energie afinity).

Ionizační energie (eV) :

Li 5.32	Na 5.14	K 4.34	Rb 4.18	Cs 3.90
---------	---------	--------	---------	---------

Elektronová afinita (eV) :

H 0.75	F 3.40	Cl 3.61	Br 3.36	I 3.06
--------	--------	---------	---------	--------

Ani bilance pro CsCl není dostatečná.

Třeba započíst elektrostatické přitahování.

Potenciální energie

pár : $U(r) = A/r^{12} - 1/4\pi\epsilon \cdot e^2/r$

krystal : $U_c(R) = C/R^{12} - \alpha/4\pi\epsilon_0 \cdot e^2/R$,

kde $\alpha = \sum \pm 1/p_i$ je **Madelungova** konst.

Odtud : $R_0 = (48\pi\epsilon_0 C/\alpha e^2)^{1/11}$

a $E_k/N_p = - 11/48\pi\epsilon_0 \cdot \alpha e^2/R_0$

EXPERIMENTÁLNÍ SITUACE

Látka	R_0 (Å) exp.	E_k/N (eV) teor./exp.	
LiF	2.01	11.45/10.83	
LiCl	2.57	8.98/8.85	
LiBr	2.75	8.39/8.51	
LiI	3.01	7.66/7.92	
NaF	2.32	9.96/9.62	KF 2.67 8.63/8.55
NaCl	2.82	8.18/8.18	KCl 3.15 7.33/7.42
NaBr	2.99	7.72/7.81	KBr 3.30 6.99/7.16
NaI	3.24	7.13/7.32	KI 3.53 6.53/6.7

KOVALENTNÍ VAZBA

Silně směřovaná, lokalizované elektrony

Energie vazby (eV)

H-H	4.5	C-C	3.6	Si-Si	1.8
Ge-Ge	1.6	P-P	2.25	S-S	2.8
C-H	4.3	C-N	3.0	C-Si	3.0
N-H	4.0	O-H	4.8	Si-O	4.5

IONTOVĚ-KOVALENTNÍ VAZBA

Podíl iontové vazby (%)

Si	0	Ge	0				
SiC	18	GaSb	26	GaAs	31	InP	42
ZnS	62	CdS	69	CuCl	75	AgBr	85
LiF	92	NaCl	94	RbF	96		

KOVOVÁ VAZBA

Řada příspěvků k celkové energii na atom :

Elektrostatická energie : $-\alpha/2 \cdot e^2/4\pi\epsilon_0 r_s$

Kinetická energie : $3/5 \epsilon_F = 3/5 \hbar^2/2m (9\pi/4)^{2/3} \cdot 1/r_s^2$

Výměnná energie : $-3/4\pi \cdot e^2/4\pi\epsilon_0 \cdot k_F$
 $= -3/4\pi e^2/4\pi\epsilon_0 (9\pi/4)^{1/3} \cdot 1/r_s$

Číselně : $-24.35/(r_s/a_B) + 30.1/(r_s/a_B)^2 - 12.5/(r_B/a_0)$

Minimum při $(r_s/a_B) \cong 1.6$ rovné cca -11 eV.

Hrubý souhlas : $(r_s/a_B)_{\text{exp}} \approx 2 \div 4$

VLASTNOSTI KRYSTALŮ PODLE VAZEB

vdW

vazba Ar 0.08 ÷ I₂ 0.8 eV
tání H₂ -259 °C ÷ I₂ 113 °C
hustota H₂ 0.08 ÷ I₂ 4.93g/cm³
izolanty

Iontová

vazba NaCl 6.6 ÷ CaF₂ 17.3 eV
tání NaCl 801 °C ÷ MgO 2800 °C
hustota NaCl 2.16 ÷ MgO 3.65 g/cm³
Young NaCl 38.5 ÷ CaF₂ 115 GPa
resist. NaCl 10¹⁴ Ωm

Kovalentní

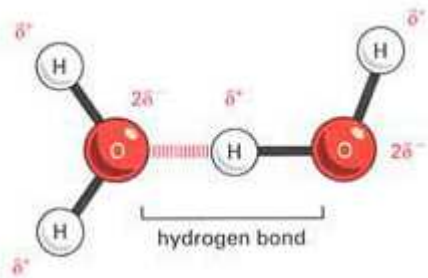
vazba Ge 3.6 eV ÷ SiC 12.2 eV
tání Ge 937 °C ÷ C 3550 °C
hustota SiC 3.23 ÷ Ge 5.33g/cm³
Young Ge 84 ÷ C 1120 GPa
resist. Ge 0.47 ÷ C 10⁶ Ωm

Kovová

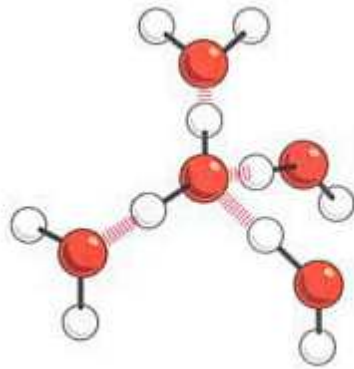
vazba Na 1.1 ÷ W 9.1 eV
tání Na 98 °C ÷ W 3387 °C
hustota Na 0.97 ÷ W 19.3 g/cm³
Young Cu 123 ÷ W 390 GPa
resist. Cu 1.5×10⁻⁸ ÷ Fe 8.8× 10⁻⁸ Ωm

DODATEČNÁ VAZBA : VODÍKOVÝ MŮSTEK

Slabá iontově-kovalentní vazba

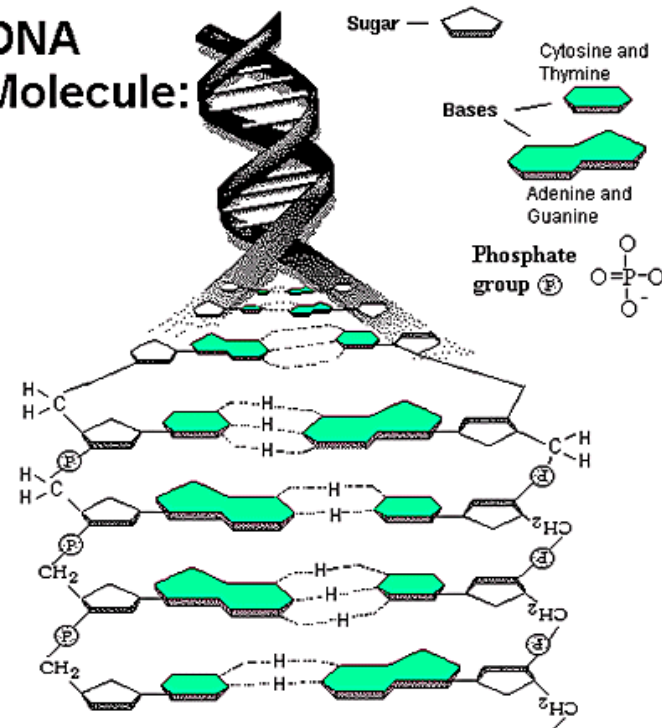


Typicky ve vodě :
2.7 Å - 0.12 eV



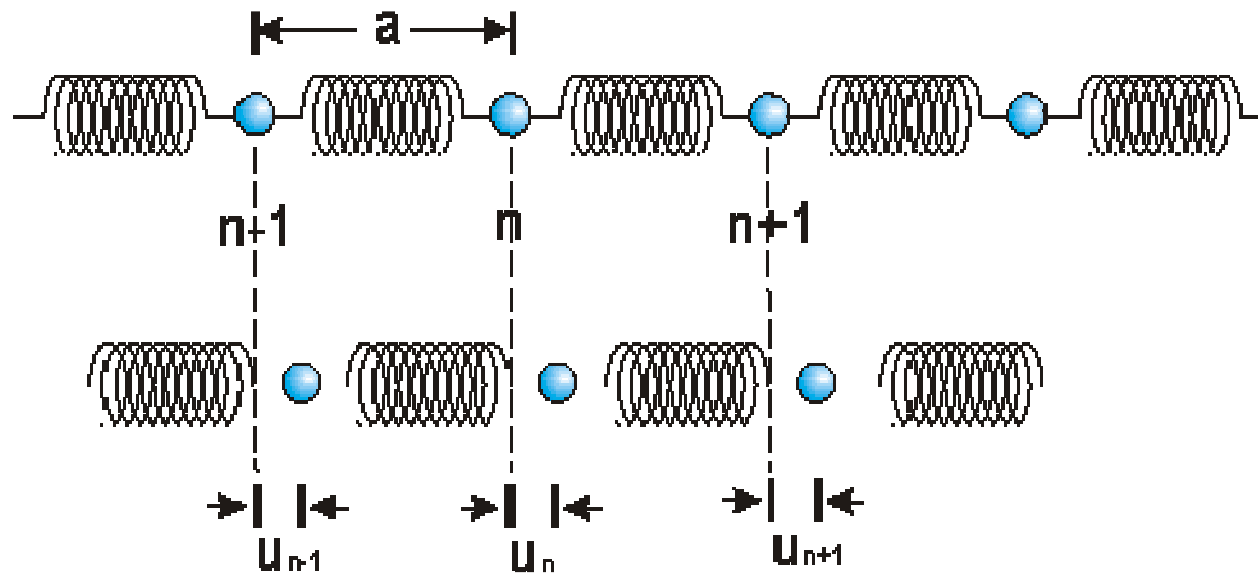
Ale i v HF_2^+ nebo v DNA

DNA
Molecule:



KMITY MŘÍŽE

1D MODEL:



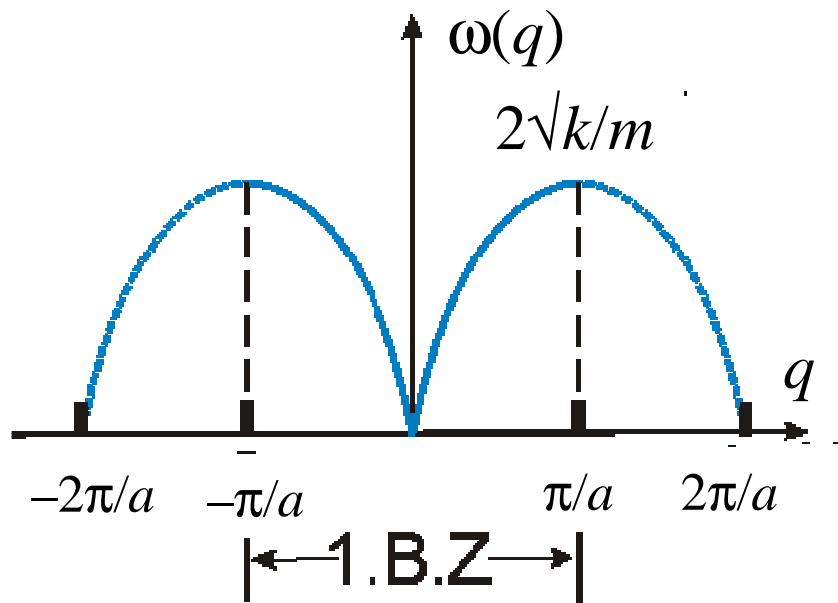
$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -k(u_n - u_{n-1}) - k(u_n - u_{n+1})$$

nejbližší sousedé

LINEÁRNÍ APROXIMACE !

Řešení ve tvaru postupné vlny :

$$u_n = A \exp(i(qna - \omega t))$$



Dá disperzní relaci :

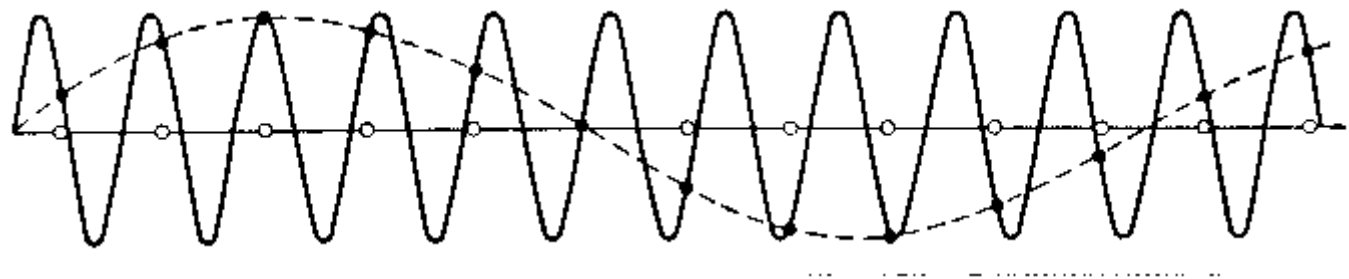
$$\begin{aligned} \omega^2 &= 2k/m \cdot (1 - \cos(qa)) \\ &= 4k/m \cdot \sin^2(qa/2) \end{aligned}$$

$$q \rightarrow q + 2\pi/a$$

nemění řešení, \Rightarrow stačí

$$q \in \langle -\pi/a, \pi/a \rangle$$

= 1. Brillouinova zóna



Obecné řešení je superpozicí postupných vln.

$$u_n = \sum_q A(q) \exp(i(qna - \omega(q)t))$$

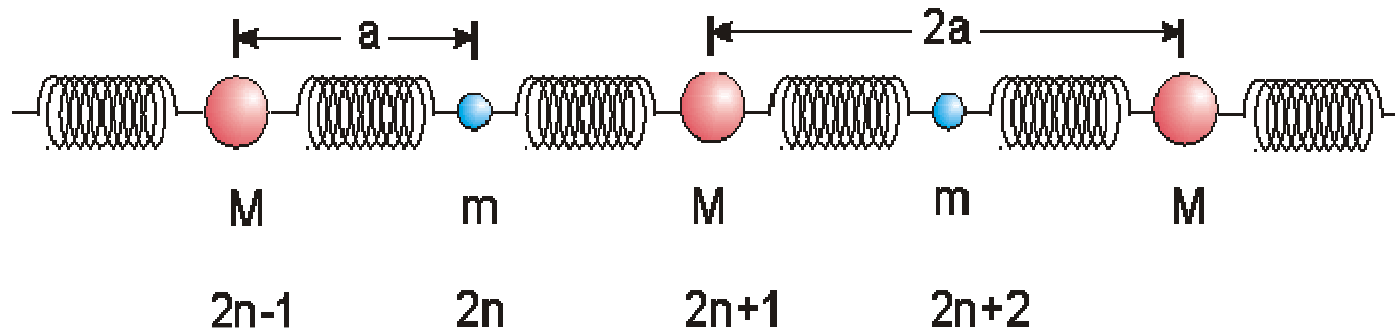
Fázová rychlost - pro 1 postupnou vlnu -
konstantní fáze : $v_f = \omega/q$

Grupová rychlost - pro grupu vln - maximum :

$$v_{gr} = d\omega/dq$$

Pro dlouhé vlny - $\lambda \gg a$, tj. $qa \ll 1$ je
 $\omega \approx \sqrt{k/m} \cdot qa$, takže $v_f = v_{gr} = \sqrt{k/m} \cdot a$.

ŘETĚZEC SE 2 TYPY ATOMŮ



$$M \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = -k(u_{2n+1} - u_{2n}) - k(u_{2n+1} - u_{2n+2})$$

$$m \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = -k(u_{2n} - u_{2n-1}) - k(u_{2n} - u_{2n+1})$$

Předpokládaný tvar řešení :

$$u_{2n+1} = A \exp(i(q(2n+1)a - \omega t))$$

$$u_{2n} = B \exp(i(q(2n)a - \omega t))$$

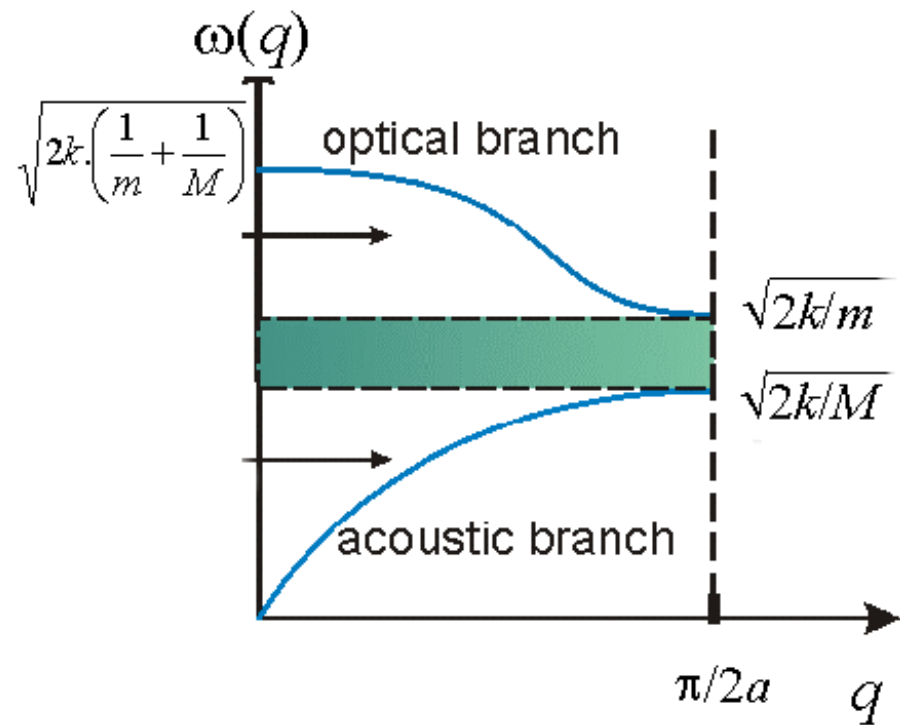
Vede na rovnice

$$- M\omega^2.A = k B.\cos(qa) - 2k A$$

$$- m \omega^2.B = k A.\cos(qa) - 2k B$$

Podmínka nenulového
řešení homogenní rovnice:

$$\det = Mm\omega^4 - 2k(M+m)\omega^2 + 4k^2\sin^2(qa) = 0$$



Dostali jsme 2 typy řešení

Charakter určíme v dlouhovlnné
aproximaci $qa \ll 1$:

1. akustické vlny

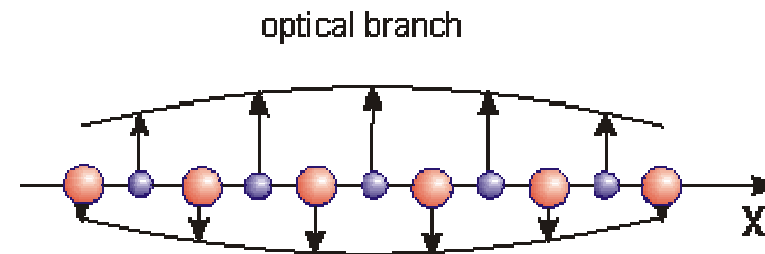
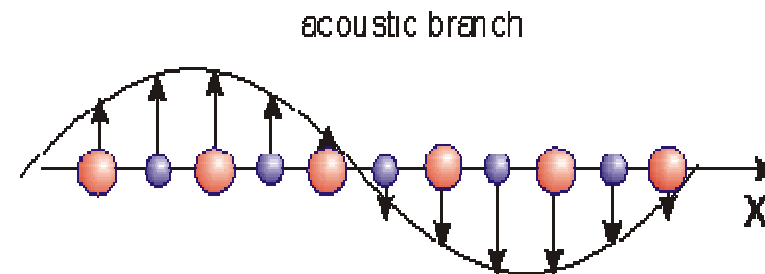
$$\omega = \sqrt{k/m_S} \cdot qa, \quad A = B$$

$$m_S = (m+M)/2$$

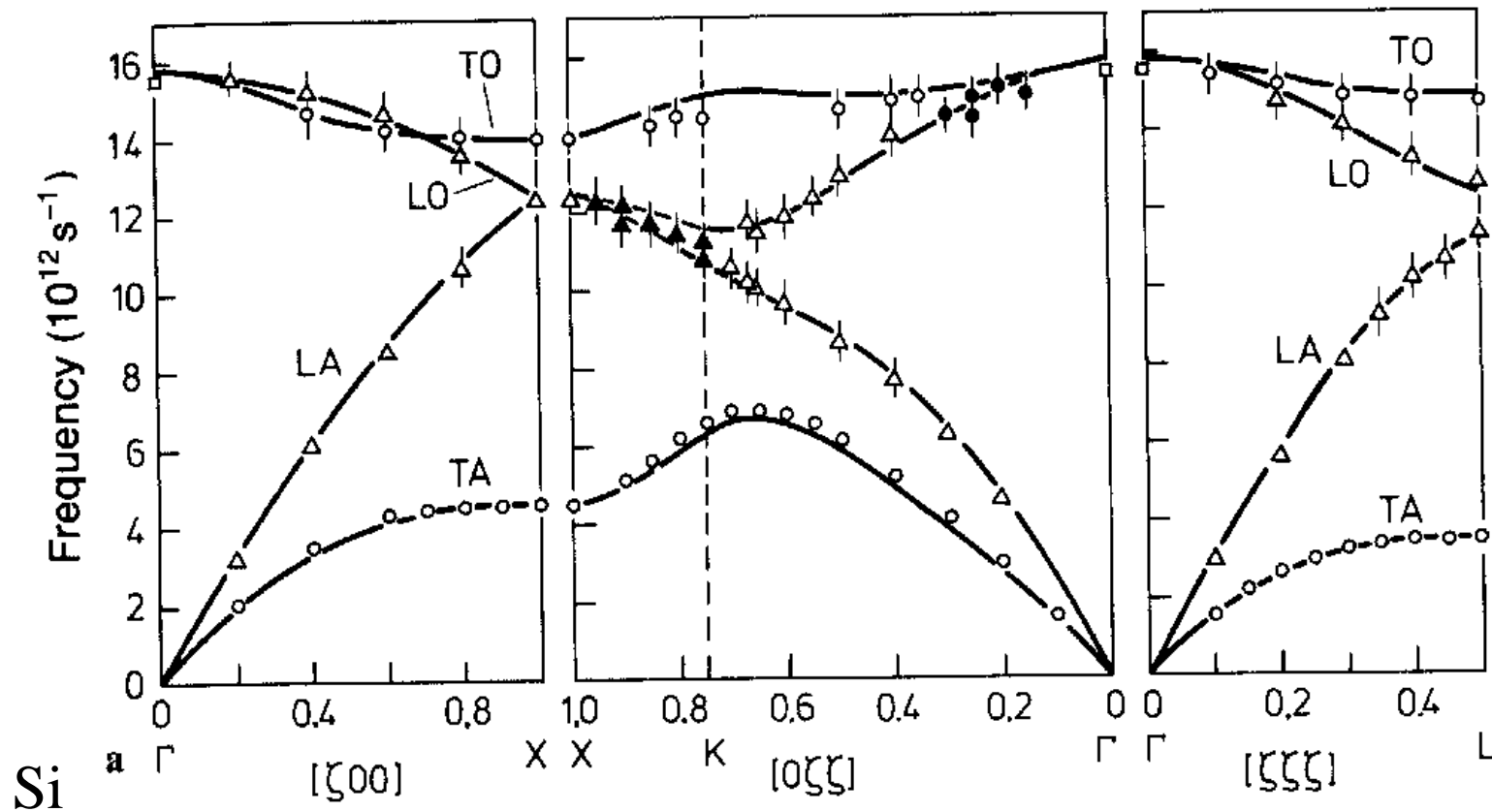
2. optické vlny

$$\omega = \sqrt{2k/\mu}, \quad MA + mB = 0$$

$$1/\mu = 1/m + 1/M$$



Ve 3 dimenzích s p atomy v buňce jsou
 3 akustické větve (1 podélná a 2 příčné) a
 $3(p - 1)$ optických ($(p - 1)$ podélných
 a $2(p - 1)$ příčné)



TEPELNÉ VLASTNOSTI



1. *Tepelná kapacita*

Kmity mříže můžeme chápat jako superpozici $3N$ vln.

Klasická fyzika :

Podle ekvipartičního teorému na 1 kvadratický člen energie připadá střední energie $1/2 k_B T$.

U vln 2 kvadratické členy, tj. střední energie $3N k_B T$

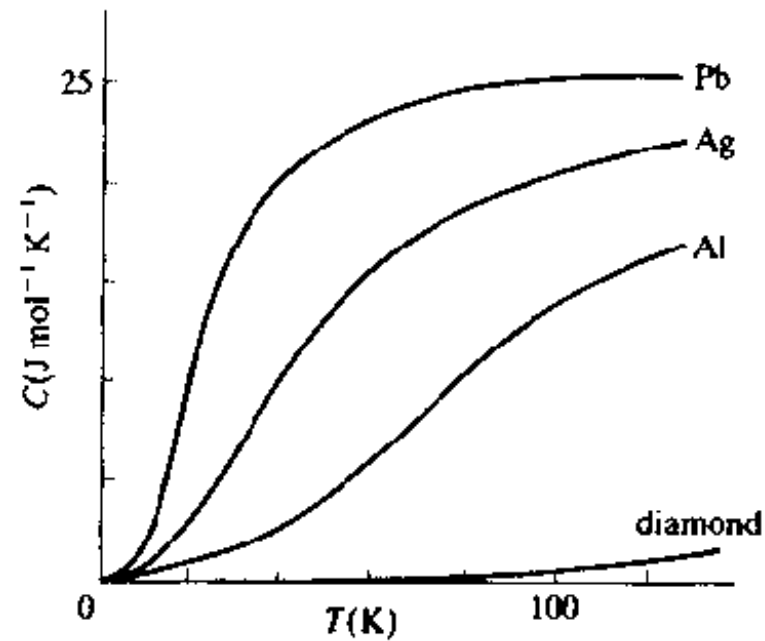
Tepelná kapacita je proto $c = dE/dT = 3N k_B$

Pro 1 mol : $C = 3N_A k_B$ nezávisle na látce.

24.94 J/mol/K

DULONG - PETIT

Skutečnost :



Tepelná kapacita není ani zdaleka konstantní.

POTŘEBUJEME KVANTOVOU TEORII.

KVANTOVÝ HARMONICKÝ OSCILÁTOR

$$\text{ENERGIE : } E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$$

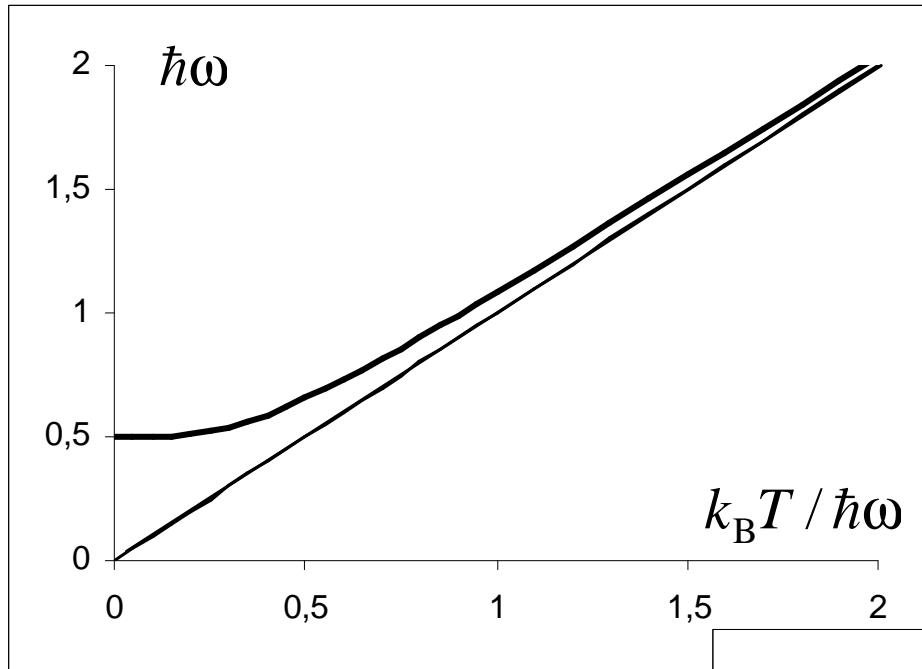
Střední energie :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \Sigma E_n \exp(-\beta E_n) / \Sigma \exp(-\beta E_n) \\ &= - \partial \ln \Sigma \exp(-\beta E_n) / \partial \beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Sigma \exp(-\beta E_n) &= \exp(-\beta \hbar\omega/2) \cdot \Sigma \exp(-n\beta \hbar\omega) \\ &= \exp(-\beta \hbar\omega/2) / (1 - \exp(-\beta \hbar\omega)) \end{aligned}$$

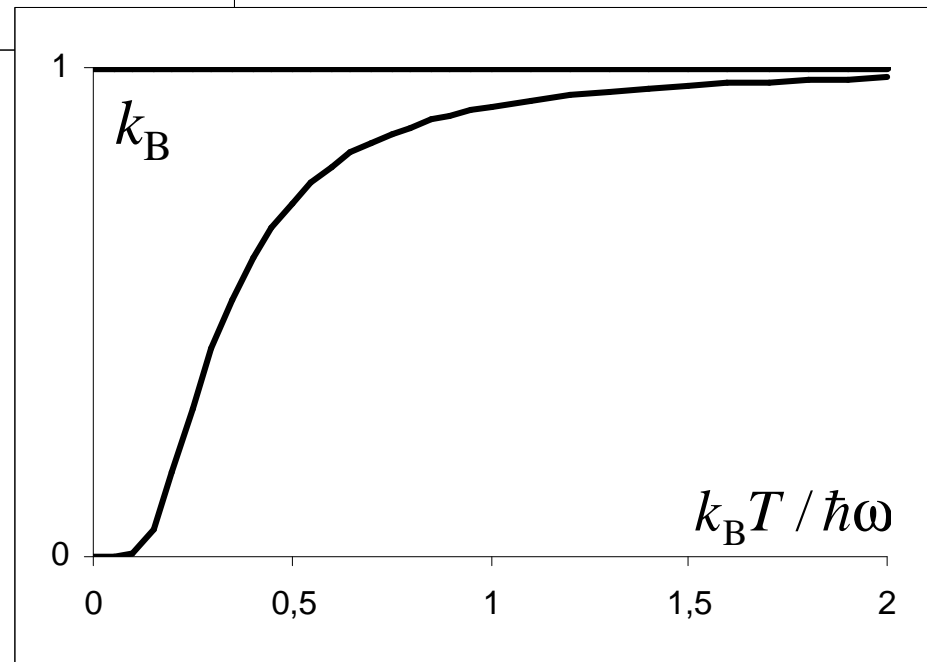
$$\text{Takže } \langle E \rangle = \hbar\omega/2 + \hbar\omega / (\exp(\beta \hbar\omega) - 1)$$

$$a \quad c = k_B \cdot (\hbar\omega/2k_B T)^2 \cdot \sinh^{-2} \cdot (\hbar\omega/2k_B T)$$



← Energie

Tepelná kapacita →



Nahrazení klasického oscilátoru kvantovým dává naději na shodu.

Je třeba uvážit spektrum frekvencí vln.

Nejjednodušší aproximace : všechny frekvence stejné (Einstein 1907) nestačí, reálné spektrum se počítá obtížně.

Aproximace spektrem spojitého prostředí je vhodný kompromis (Debye 1912).

VÝPOČET HUSTOTY STAVŮ

Uvážíme periodickou hraniční podmínku pro n^3 buněk uvnitř krychle o hraně L :

$$\exp(i(k_x x + k_y y + k_z z)) = \exp(i(k_x(x+L) + k_y y + k_z z)) ,$$

podobně pro y a z

$$\text{Odtud : } k_x, k_y, k_z = 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots, n\pi/L$$

Počet modů souhlasí s počtem atomů (n^3).

Na 1 mod připadá objem k -prostoru $(2\pi/L)^3$.

Počet modů N v kouli o poloměru k je

$$4\pi/3.k^3/(2\pi/L)^3 = (L/2\pi)^3.4\pi/3.(\omega/c)^3 = V\omega^3/6\pi^2c^3 .$$

Hustota stavů je proto

$$D(\omega) = dN/d\omega = V\omega^2/2\pi^2c^3 .$$

Uvážíme-li 1 podélnou a 2 příčné polarizace je

$$D(\omega) = dN/d\omega = V\omega^2/2\pi^2(1/c_l^3+2/c_t^3) = 3V\omega^2/2\pi^2c_s^3 ,$$

kde $3/c_s^3 \equiv 1/c_l^3 + 2/c_t^3$ definuje střední rychlost.

Debyeova frekvence je dána počtem modů :

$$\omega_D^3 = 6\pi^2c_s^3.N/V .$$

Celková střední energie kmitů je tedy

$$E = \int \varepsilon(\omega) n(\varepsilon) D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} 3V\omega^2 / 2\pi^2 c_S^3 d\omega$$
$$= 3Vk_B^4 T^4 / 2\pi^2 c_S^3 \cdot \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}, \quad \text{kde } x_D = \hbar\omega_D / k_B T .$$

Definujme Debyeovu teplotu $\Theta = \hbar\omega_D / k_B$.

Pak
$$E = 9Nk_B T \cdot (T/\Theta)^3 \cdot \int_0^{x_D} x^3 dx / (e^x - 1) .$$

Derivováním
$$C_V = 9Nk_B (T/\Theta)^3 \cdot \int_0^{x_D} x^4 e^x dx / (e^x - 1)^2 .$$

Pro všechny látky je **jedna univerzální křivka !**

Jediný charakteristický parametr je Debyeova teplota.

Hg - 72	K - 91	Pb - 105	Na - 157	v K
Ag - 227	Ca - 229	Cu - 347	Al - 433	
Fe - 477	Si - 645	B - 1480	C - 2250	

ASYMPTOTIKY:

Nízké teploty :

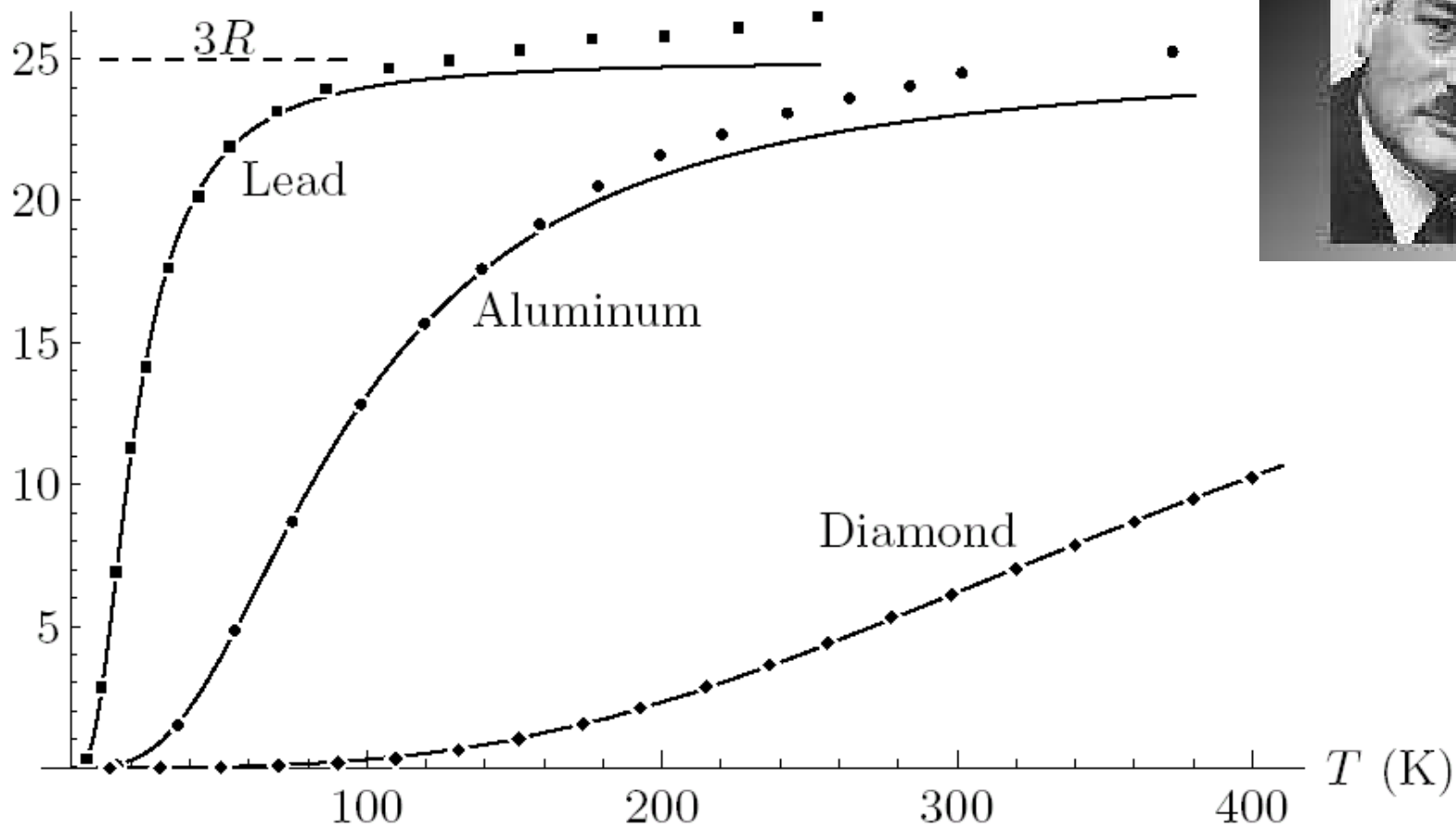
$$E \approx 3\pi^4/5 \cdot Nk_B \Theta \cdot (T/\Theta)^4$$

$$C \approx 12\pi^4/5 \cdot Nk_B \cdot (T/\Theta)^3$$

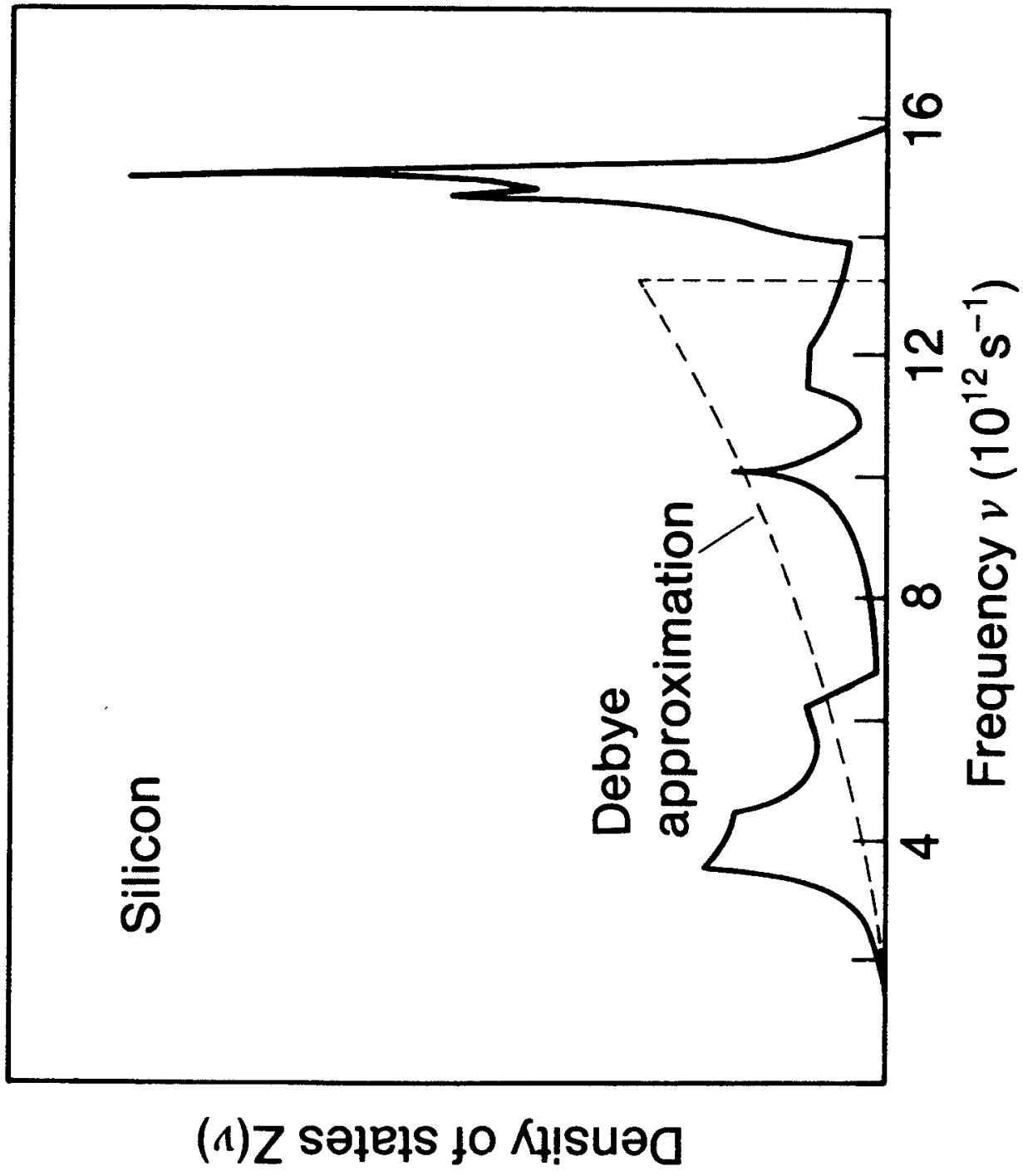
Vysoké teploty :

$$E \approx 3Nk_B T (1 - \Theta/T)$$

$$C \approx 3Nk_B (1 - (\Theta/T)^2)$$



Tepelné kapacity Pb, Al a diamantu
v porovnání s Debyeovou teorií



FONONY

Kvantovaná vlna šířící se krystalem = fonon

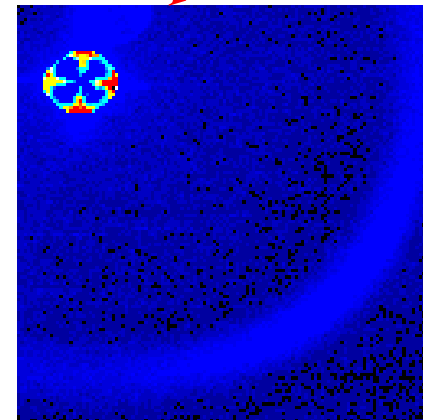
- názorná představa - neurčitá (QT)

energie $\varepsilon = \hbar \omega$,

kvazihybnost $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{q}$

(kvazi = zachovává se až na \mathbf{G}

(vektor reciproké mříže))



V harmonickém přiblížení jsou módy nezávislé
- fonony neinteragují.

Neharmonické efekty - interakce fononů

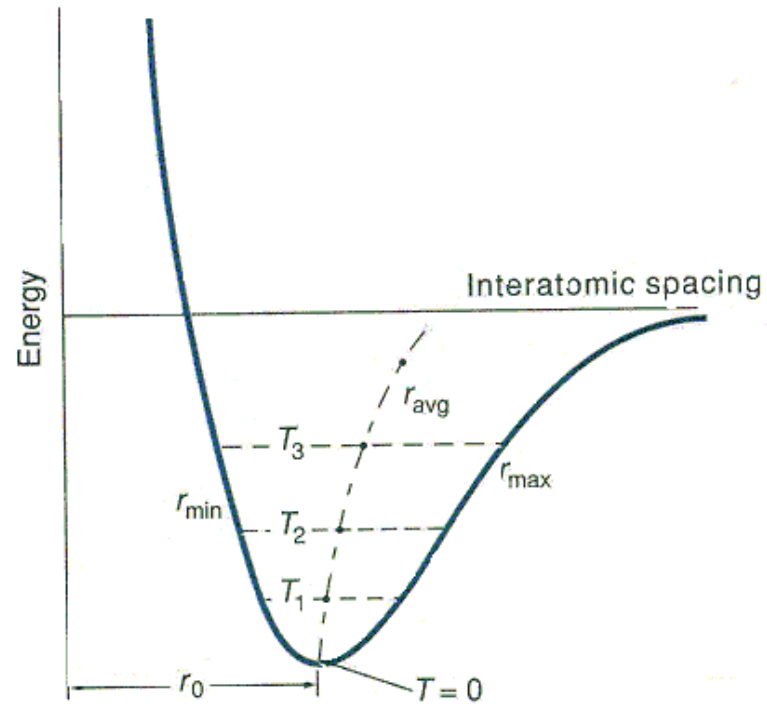
2. tepelná roztažnost

Neharmonický efekt
(harmonický potenciál
je symetrický vůči
rovnovážné poloze)

Odhad střední polohou :
Volme $U(x) = Ax^2 - Bx^3$
a položme $U(x) = k_B T$

$$x_0^2 = k_B T / A, \quad x_1 = x_0 + B / 2A^2 \cdot k_B T,$$

tj. $\Delta x = B / 2A^2 \cdot k_B T$



Statisticky

$$\Delta x = 3B / 4A^2 \cdot k_B T$$

$$\text{a } \alpha = 3B / 4A^2 \cdot k_B / a$$

TEPELNÁ ROZTAŽNOST PEVNÝCH LÁTEK (10^{-6} K^{-1})

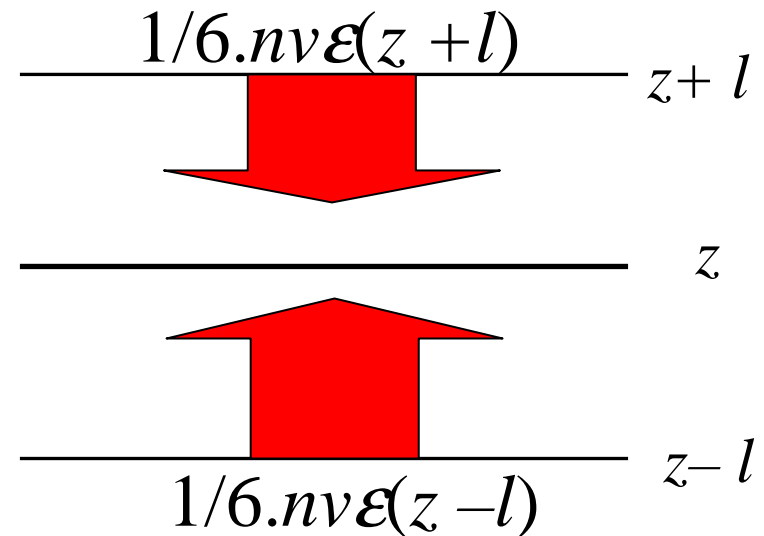
SiO ₂	0.5	Invar	< 1
C(diam)	1	Si	3
W	4	Fe	12
MgO	13	Cu	17
Al	22	NaCl	40
H ₂ O	51	KCl	100
P	124	PE	~150

3. tepelná vodivost (fononová)

Vztah z kinetické teorie : $\lambda = 1/3 cvl$,
 c = tep. kapacita, v = střední rychlost,
 l = stř. volná dráha fononu

Jednoduchý krönigovský
model : toky $1/6 nv\varepsilon$
v orientovaných směrech

V daném případě ze $z+l$ a
 $z-l$.



$$Q = 1/6.nv\varepsilon(z-l) - 1/6.nv\varepsilon(z+l) =$$
$$- 1/3vl \partial n\varepsilon / \partial z = - 1/3 vl c \partial T / \partial z$$

U akustických fononů známe tepelnou kapacitu a rychlost šíření.

Střední volná dráha l je určena 2 procesy :
rozptylem na nedokonalostech mřížky
a srážkami s ostatními fonony

$T \gg \Theta$ - dominují fonony :

$$c \approx \text{konst}, l \sim 1/n_{\text{fon}} \sim 1/T \Rightarrow \lambda \sim 1/T$$

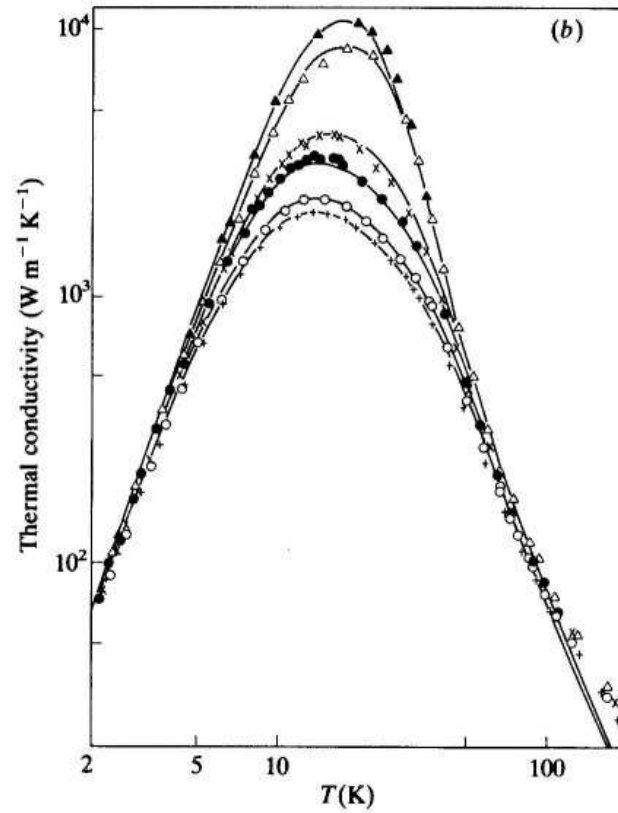
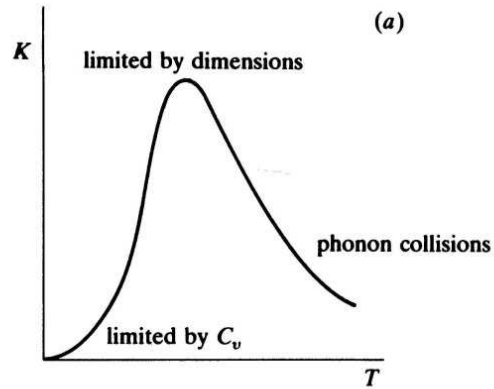
$T \ll \Theta$ - dominuje rozměr nebo nedokonalosti:

$$c \sim T^3, l \approx D \text{ (rozměr)} \Rightarrow \lambda \sim T^3$$

Maximální vodivost je omezena rozměrem.

Při $T \approx \Theta$ je $c \approx \text{konst}$ a $l \approx D$.

EXPERIMENT



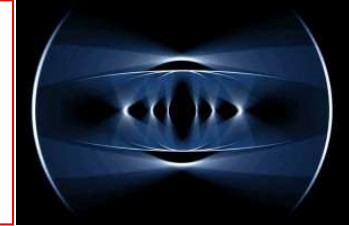
EXPERIMENTÁLNÍ DATA (NEKOVY)

W/mK

P	0.02	NaCl	6.3
S	0.17	SiO ₂	6/11
Ge	42	Al ₂ O ₃	26
Si	84	GaAs	59
C(diam)	650	SiC	84

při pokojové teplotě

ELEKTRONY



Jaká je role elektronů v pevných látkách ?

Podstatný vliv : kovy

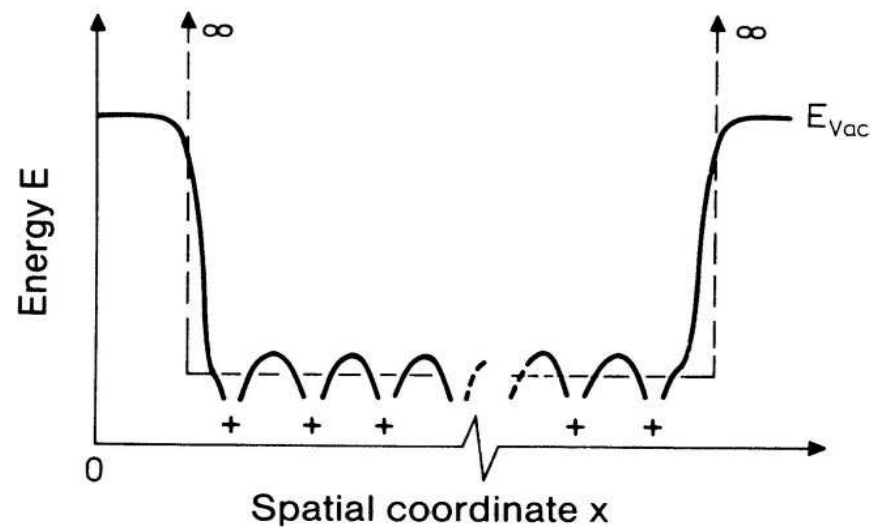
Obecně : pásová teorie - později

Chová se elektronový plyn klasicky ?

Nechová.

Projeví se to u tepelné kapacity, vodivosti i jinde.

Těleso vzhledem k elektronům
modelujeme jako potenciálovou jámu.



Vyhlazujeme vnitřek a hloubku dokonce
často volíme nekonečnou.

Kdybychom řešili příslušnou Schrödingerovu rovnici byly by řešením stojaté vlny.

Použijeme ale, jako u fononů, řešení s periodickými okrajovými podmínkami.

Řešení (normovaná) budou mít tvar

$$\Psi = 1/\sqrt{V} \cdot \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t))$$

Pro vlnové vektory \mathbf{k} bude platit :

$$\mathbf{k} = 2\pi/L(n_x, n_y, n_z) \quad (\text{bez omezení na } n)$$

A pro energii:

$$E = \hbar^2 / 2m_e \cdot (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \hbar^2 / 2m_e \cdot k^2$$

Počet stavů N v kouli o poloměru k je :

$$2 \times 4\pi/3 \cdot k^3 / (2\pi/L)^3 = V/3\pi^2 \cdot k^3 = V/3\pi^2 \cdot (2m_e \varepsilon / \hbar^2)^{3/2}$$

Dvojka kvůli spinu.

Hustota stavů je pak :

$$D(\varepsilon) = dN/d\varepsilon = V/2\pi^2 \cdot (2m_e / \hbar^2)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

Často je vhodné pracovat s hustotou

$$D(k_x, k_y, k_z) = V/4\pi^3 \text{ nebo } D(k) = V/\pi^2 \cdot k^2$$

PRAVDĚPODOBNOSTI OBSAZENÍ nezávislých částic

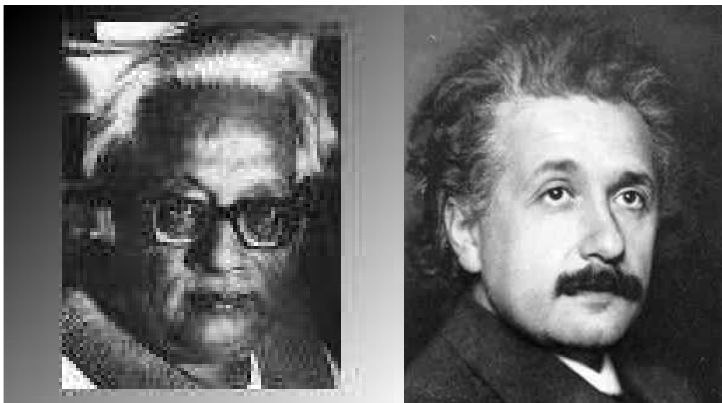
bosonů - spin celistvý

fermionů - spin poločíselný

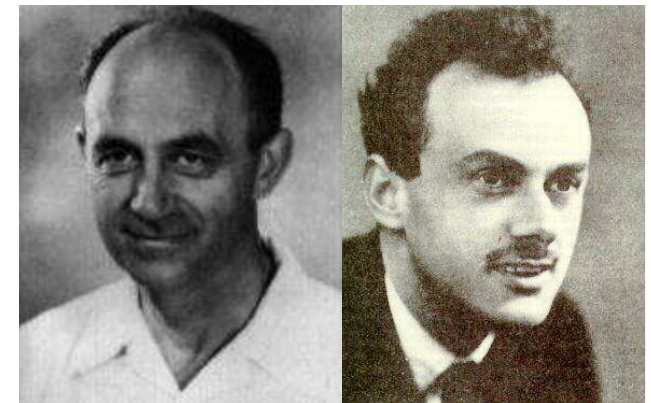
–
Bose
Einstein
↓

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) \mp 1}$$

+
Fermi
Dirac
↓

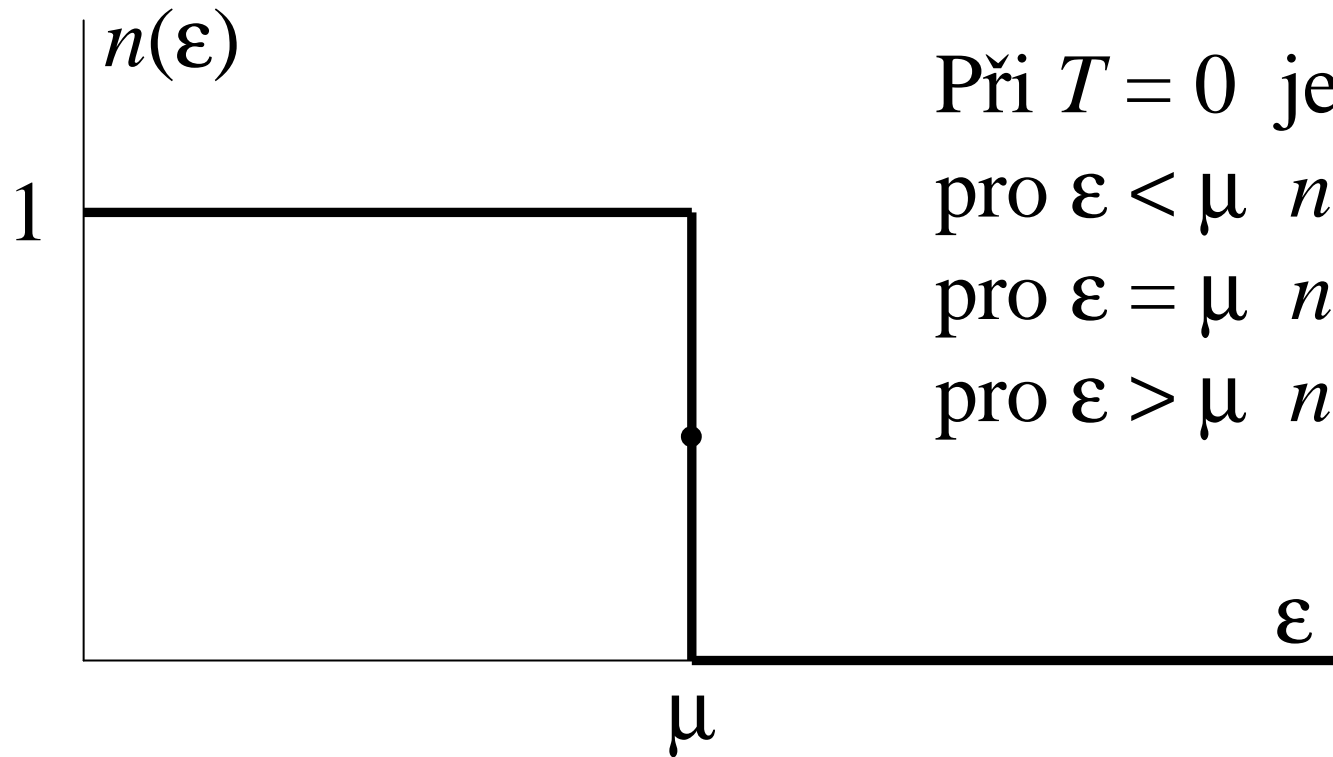


Parametr μ
chemický
potenciál



FERMIHO-DIRACOVO ROZDĚLENÍ

pro nízké teploty



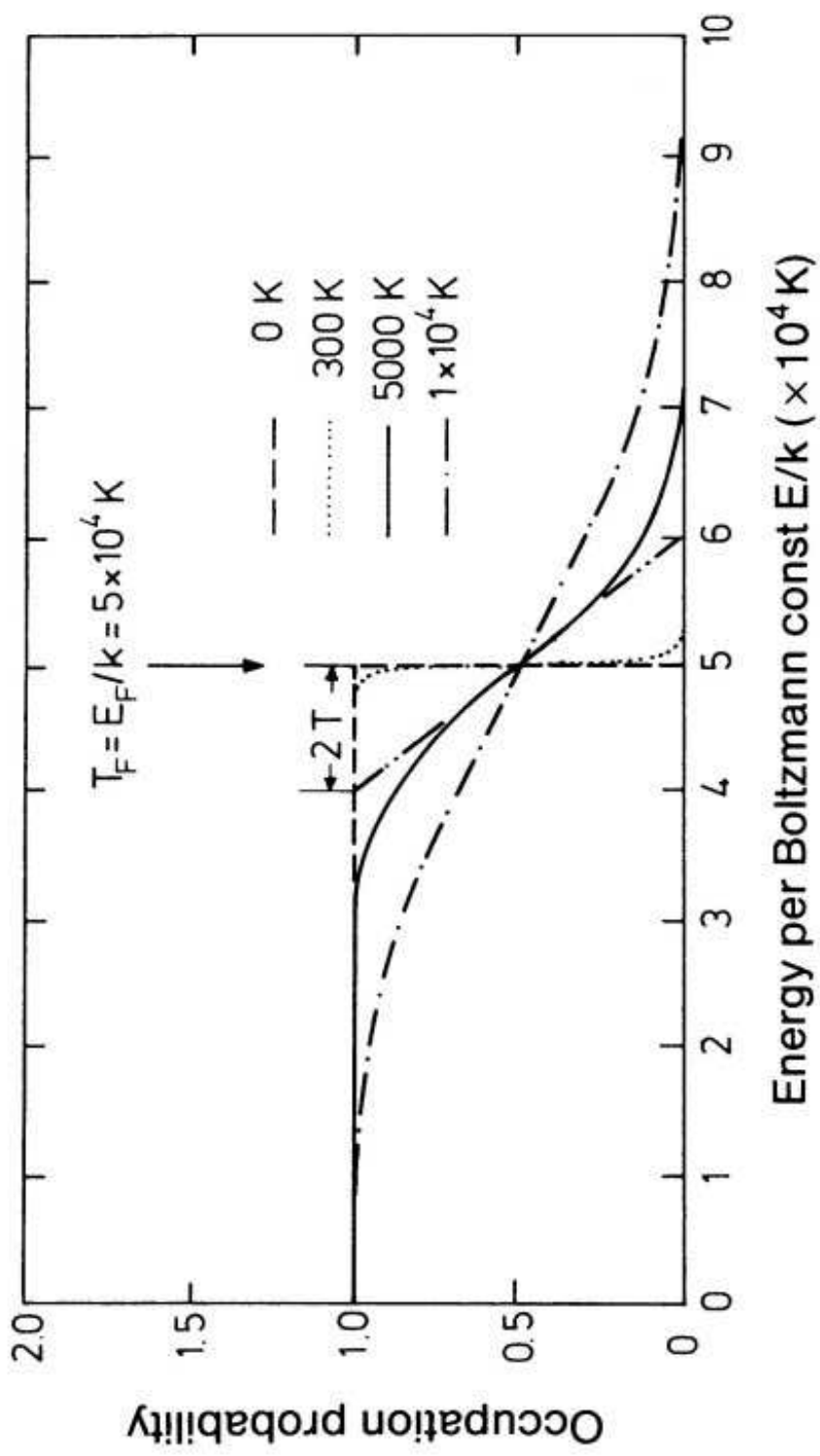
Při $T = 0$ je

pro $\epsilon < \mu$ $n(\epsilon) = 1$,

pro $\epsilon = \mu$ $n(\epsilon) = 1/2$

pro $\epsilon > \mu$ $n(\epsilon) = 0$

Pro malé nenulové teploty ($T \ll \mu/k_B$) je schod
shlazen.



Při nulové teplotě jsou obsazeny „dolní“ stavy.

Ze vztahu $N = V/3\pi^2 \cdot k_F^3$, kde k_F je poloměr odpovídající koule v k-prostoru vyplývá :

Fermiho hybnost $p_F = \hbar k_F = \hbar (3\pi^2 \cdot n)^{1/3}$,
kde n je koncentrace elektronů

Fermiho rychlost $v_F = \hbar k_F / m_e = (\hbar / m_e) \cdot (3\pi^2 \cdot n)^{1/3}$

Fermiho energie $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m_e =$
 $(\hbar^2 / 2m_e) \cdot (3\pi^2 \cdot n)^{2/3}$

Střední energie $\langle \varepsilon_F \rangle = 3/5 \varepsilon_F$

Navíc : *Wignerův poměr* $r_W = (3/4\pi n)^{1/3} / a_B$

PARAMETRY NĚKTERÝCH KOVŮ

Prvek	z	n 10^{28} m^{-3}	r_W	k_F 10^{10} m^{-1}	v_F Mm/s	ϵ_F eV	T_F 10^4 K
Li	1	4.70	3.25	1.11	1.29	4.72	5.48
Na	1	2.65	3.93	0.92	1.07	3.23	3.75
K	1	1.40	4.86	0.75	0.86	2.12	2.46
Cu	1	8.45	2.67	1.36	1.57	7.00	8.12
Ag	1	5.85	3.02	1.20	1.39	5.48	6.36
Be	2	24.2	1.88	1.93	2.23	14.14	16.41
Mg	2	8.60	2.65	1.37	1.58	7.13	8.27
Ca	2	4.60	3.27	1.11	1.28	4.68	5.43
Zn	2	13.1	2.31	1.57	1.82	9.39	10.9
Al	3	18.1	2.07	1.75	2.02	11.63	13.49
Ga	3	15.3	2.19	1.65	1.91	10.35	12.01
Pb	4	13.2	2.30	1.57	1.82	9.37	10.87
Sn	4	14.5	2.23	1.62	1.88	10.03	11.64

TEPELNÁ KAPACITA ELEKTRONŮ

Odhad zvýšení energie při zvýšení teploty z nuly na T :

$D(\varepsilon_F).k_B T$ elektronů získá v energii cca $2k_B T$,
tj. $\Delta E \approx 2 D(\varepsilon_F).k_B^2 T^2$

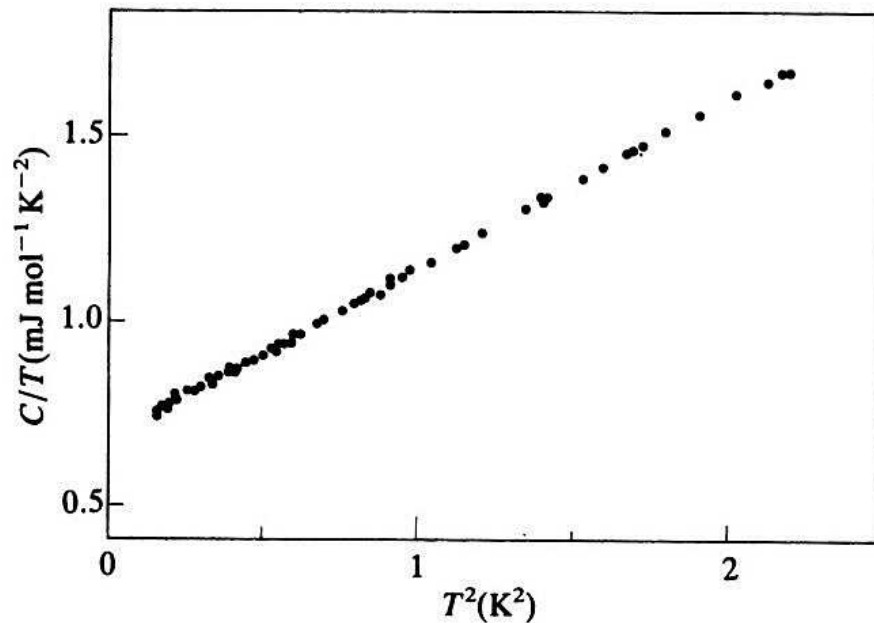
Výpočet by dal $\Delta E = \pi^2/6. D(\varepsilon_F).k_B^2 T^2$

Protože $D(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F$, je $C = d\Delta E/dT =$
 $\pi^2/2.N_A k_B.T/T_F$

Pro běžné teploty jde o **procentovou** korekci k tepelné kapacitě iontů.

EXPERIMENTÁLNÍ SITUACE

V oblasti dosti nízko pod Debyovou a Fermiho teplotou platí $C/T = \gamma + AT^2$



$$\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{ve}} = m^*/m$$

Li	2.18
Na	1.26
K	1.25
Be	0.34
Mg	1.3
Ca	1.9
Cu	1.38
Ag	1.00
Zn	0.85
Cd	0.73

ELEKTRICKÁ VODIVOST

Elektrony pohybující se kovem podléhají vlivu srážek s „poruchami“ a fonony a vlivu vnějších polí.



Paul Drude

Efektivní pohybová rovnice má tvar

$$m_e d\mathbf{v}/dt = -e \cdot (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - m_e \mathbf{v}/\tau$$

τ je efektivní srážková doba

Platí $1/\tau = \Sigma 1/\tau_i$, kde τ_i odpovídají jednotlivým procesům.

MATTHIESSENOVO pravidlo

V elektrickém poli (1D) : $m dv/dt + mv/\tau = -eE$

Stacionární hodnota rychlosti (po přechodovém jevu trvajícím několik τ) : $v_d = -e\tau/m.E$

Hustota proudu je pak $j = n(-e)v_d = ne^2\tau/m.E$.

Konduktivita (měrná elektrická vodivost) je pak $\sigma = ne^2\tau/m_e$

Z experimentální hodnoty rezistivity
(= 1/ konduktivita = měrný elektrický odpor)
určíme srážkovou dobu.

REZISTIVITA A SRÁŽKOVÁ DOBA NĚKTERÝCH KOVŮ

Prvek	$\rho(77\text{K})$	$\tau(77\text{K})$	$\rho(273\text{K})$	$\tau(273\text{K})$
	n Ωm	fs	n Ωm	fs
Li	10.4	73	85.5	8.8
Na	8	170	42	32
K	13.8	180	61	41
Cu	2	210	15.6	27
Ag	3	200	15.1	40
Mg	6.2	67	39	11
Zn	11	24	55	4.9
Al	3	65	24.5	8
Fe	6.6	32	89	2.4
Pb	47	6	190	1.4

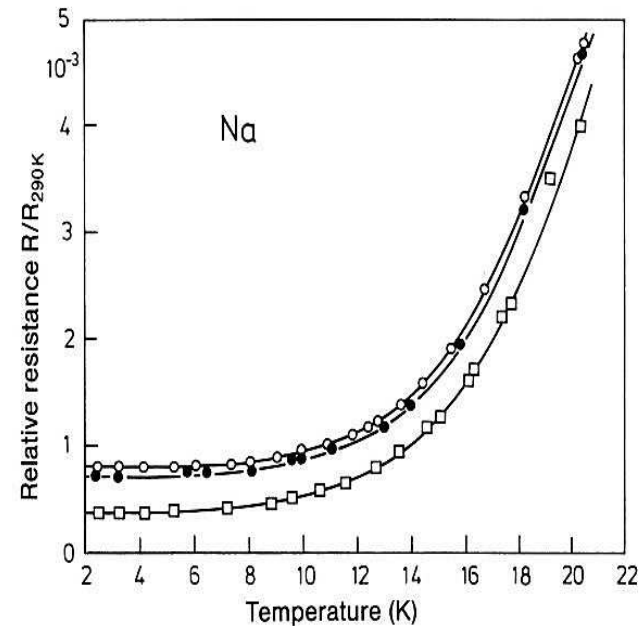
TEPLOTNÍ ZÁVISLOST REZISTIVITY

Jest $\rho = m/ne^2 \cdot 1/\tau$, kde $1/\tau = 1/\tau_{\text{por}} + 1/\tau_{\text{fon}}$

τ_{por} - od poruch je
zhruba konstatntní

τ_{fon} - od fononů je pro
nízké teploty úměrné T^{-5} ,
pro vysoké úměrné T^{-1}

Pro vysoké teploty
odpor roste s teplotou.



TEPELNÁ VODIVOST KOVŮ

Tepelná vodivost je (viz výše) $\lambda = 1/3 cvl$

Dosadíme-li : $c = \pi^2/2.nk_B^2.T/\epsilon_F$, $v = v_F$ a
 $l = v_F\tau$, dostaneme $\lambda = \pi^2nk_B^2 \tau/3m.T$

Porovnáním s elektrickou vodivostí :

$$\lambda/\sigma = \pi^2nk_B^2 \tau/3m.T / ne^2\tau/m = \pi^2/3.(k_B/e)^2.T$$

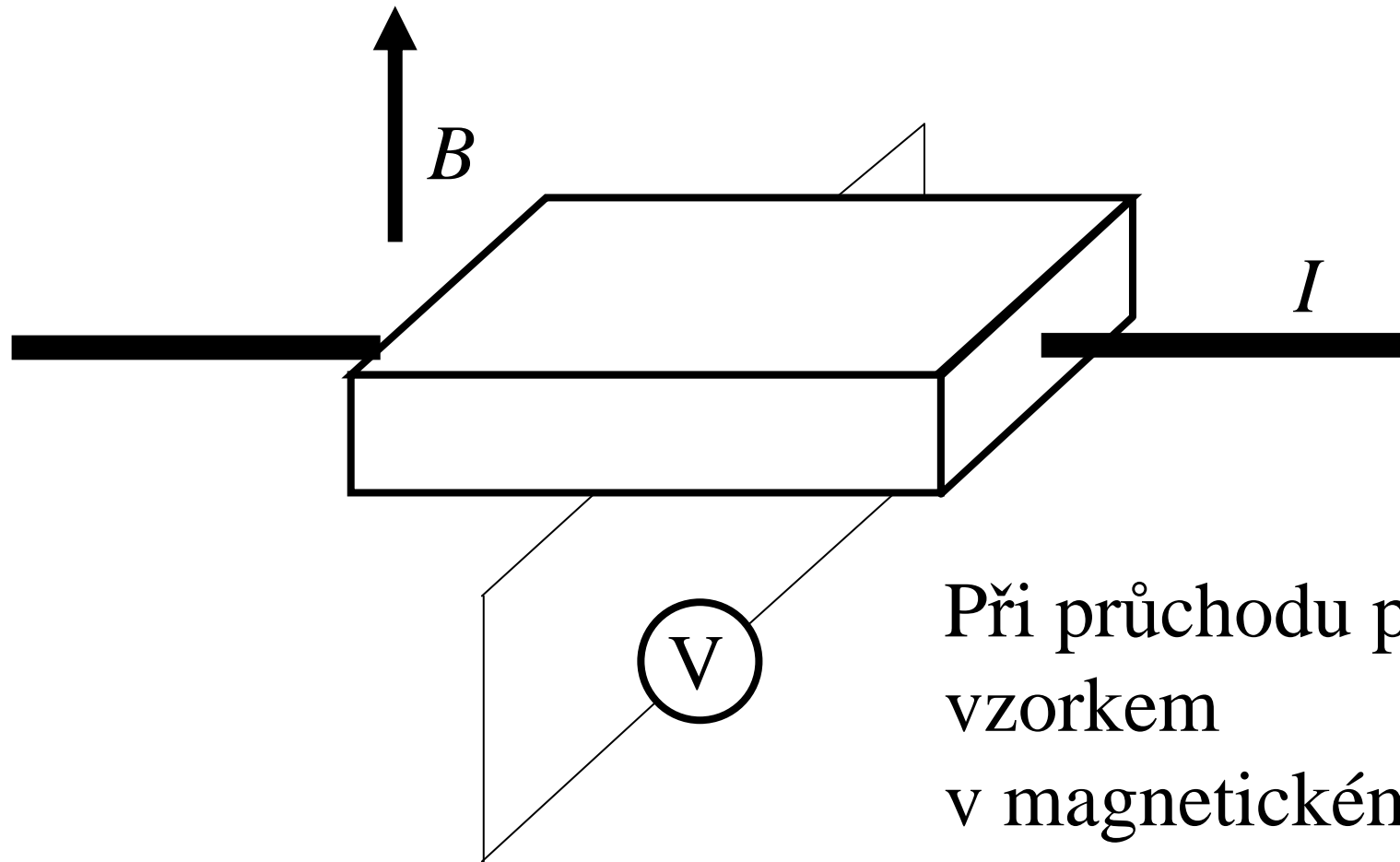
$2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$

Tepelná vodivost je úměrná elektrické.
(tíž nosič)

EXPERIMENTÁLNÍ SITUACE

Prvek	λ	$\lambda/\sigma T$
	W/mK	$10^{-8}W\Omega/K^2$
Li	71	2.22
Na	138	2.12
K	100	2.23
Cu	385	2.20
Ag	418	2.31
Mg	150	2.14
Zn	113	2.28
Al	238	2.14
Fe	80	2.61
Pb	38	2.64

ELEKTRONY V MAGNETICKÉM POLI - HALLŮV JEV



Při průchodu proudu
vzorkem
v magnetickém poli
vzniká příčné napětí.

POHYBOVÉ ROVNICE

$$m d\mathbf{v}/dt = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - m\mathbf{v}/\tau$$

stacionární proud - ve směru osy x

magnetická indukce ve směru osy z :

$$-eE_x - mv_x/\tau = 0 \quad \text{a} \quad -e(E_y - v_x \times B) = 0$$

1. rovnice dá běžný výraz pro rychlost elektronů,

2. dá příčné pole $E_y = -e\tau/m.E_x.B = -1/ne.j_x B$

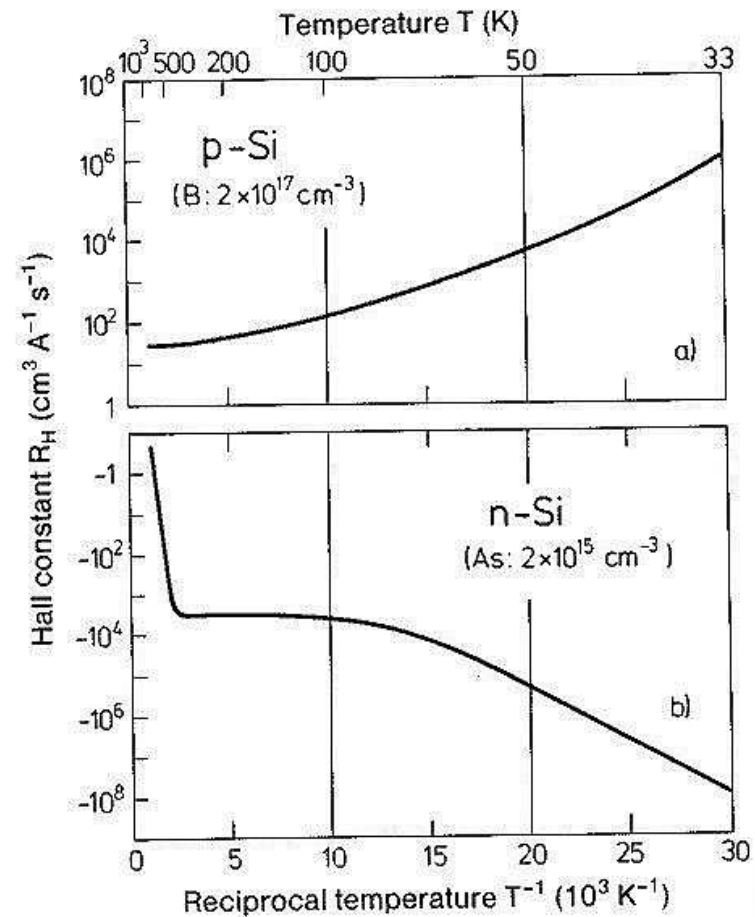
$$R_H = -1/ne =$$

Hallův koeficient

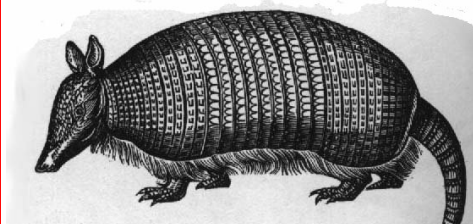
$$U = E_y d = R_H I / S . B d \\ = R_H I B / h.$$

R_H - EXPERIMENT

Prvek	exp	teor.
	$10^{-11} \text{ m}^3/\text{As}$	
Li	-17	-13.1
Na	-25	-25.5
Cu	-5.5	-8.25
Ag	-9.0	-12.0
Be	+24.4	-2.53
Zn	+3.3	-5.1
Al	-3.5	-3.9
Bi	$\approx 10^4$	-4.3

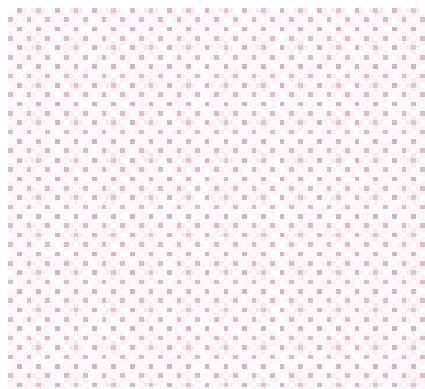


PÁSOVÁ TEORIE



Základní otázka „*Co odlišuje kovy od nekovů ?*“ vyžaduje složitější model.

Látku budeme modelovat jako elektronový plyn v periodickém potenciálovém poli iontových zbytků.



BLOCHOVA VĚTA

1D případ : posunutí o mřížkovou konstantu - vlnová funkce popisuje stejnou situaci - protože přímý význam mají kvadratické výrazy, může se lišit maximálně o fázi, tj.

$$\psi(x+a) = \exp(ika)\psi(x) .$$

Definujme $u(x) \equiv \exp(-ikx)\psi(x)$.

Pak $u(x+a) \equiv \exp(-ikx)\exp(-ika)\psi(x+a) = u(x)$.

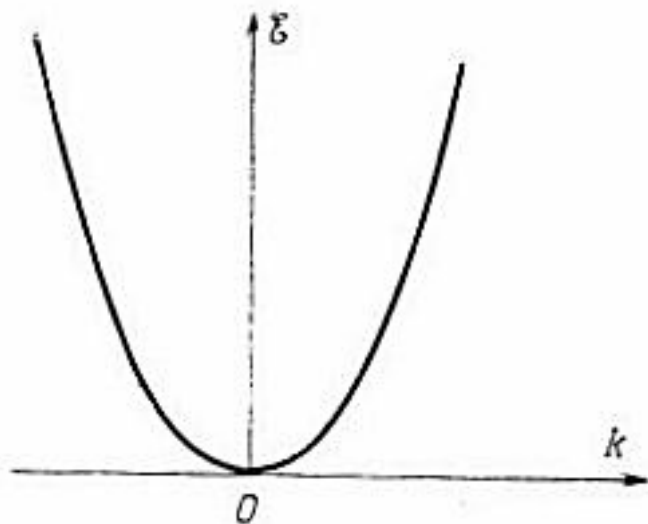
Řešení lze psát ve tvaru $\psi(x) = \exp(ikx)u(x)$,
kde $u(x)$ je periodická funkce .

Vlnové číslo k můžeme omezit na 1. Brillouinovu zónu.

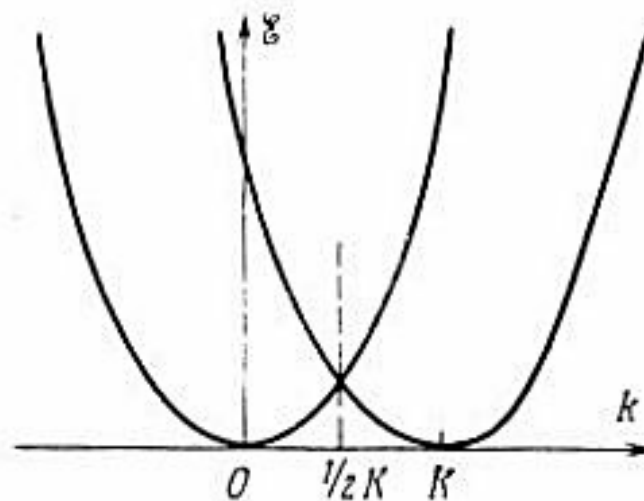
Ve 3D : $\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u(\mathbf{r})$

MODEL TĚMĚŘ VOLNÝCH ELEKTRONŮ

Pro teorii bude důležitá závislost energie na vlnovém vektoru (čísle) $E = E(\mathbf{k})$ ($= E(k)$).



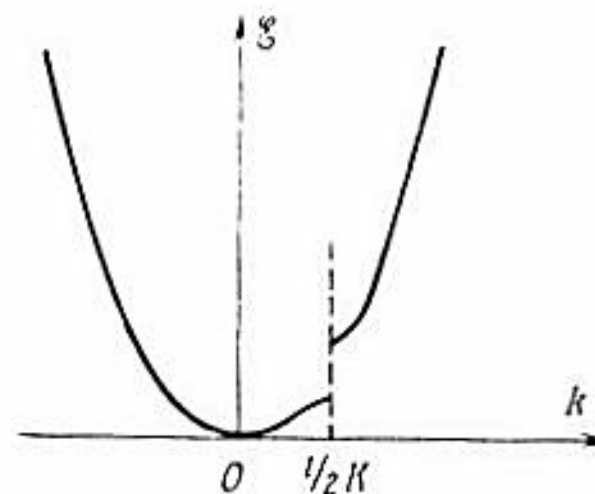
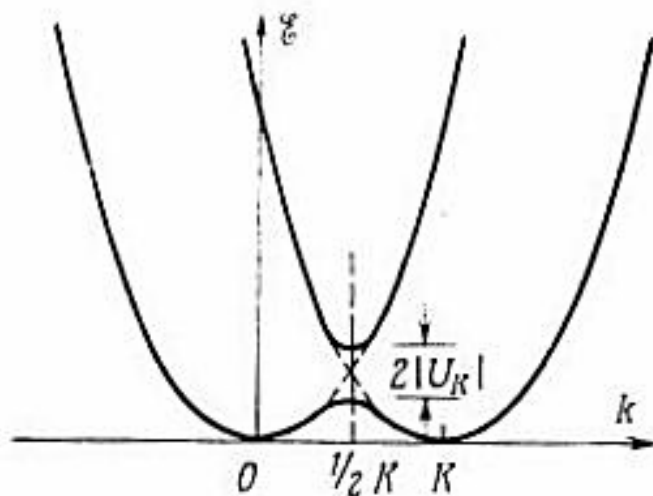
Závislost bez periodického potenciálu $E = \hbar^2 k^2 / 2m$



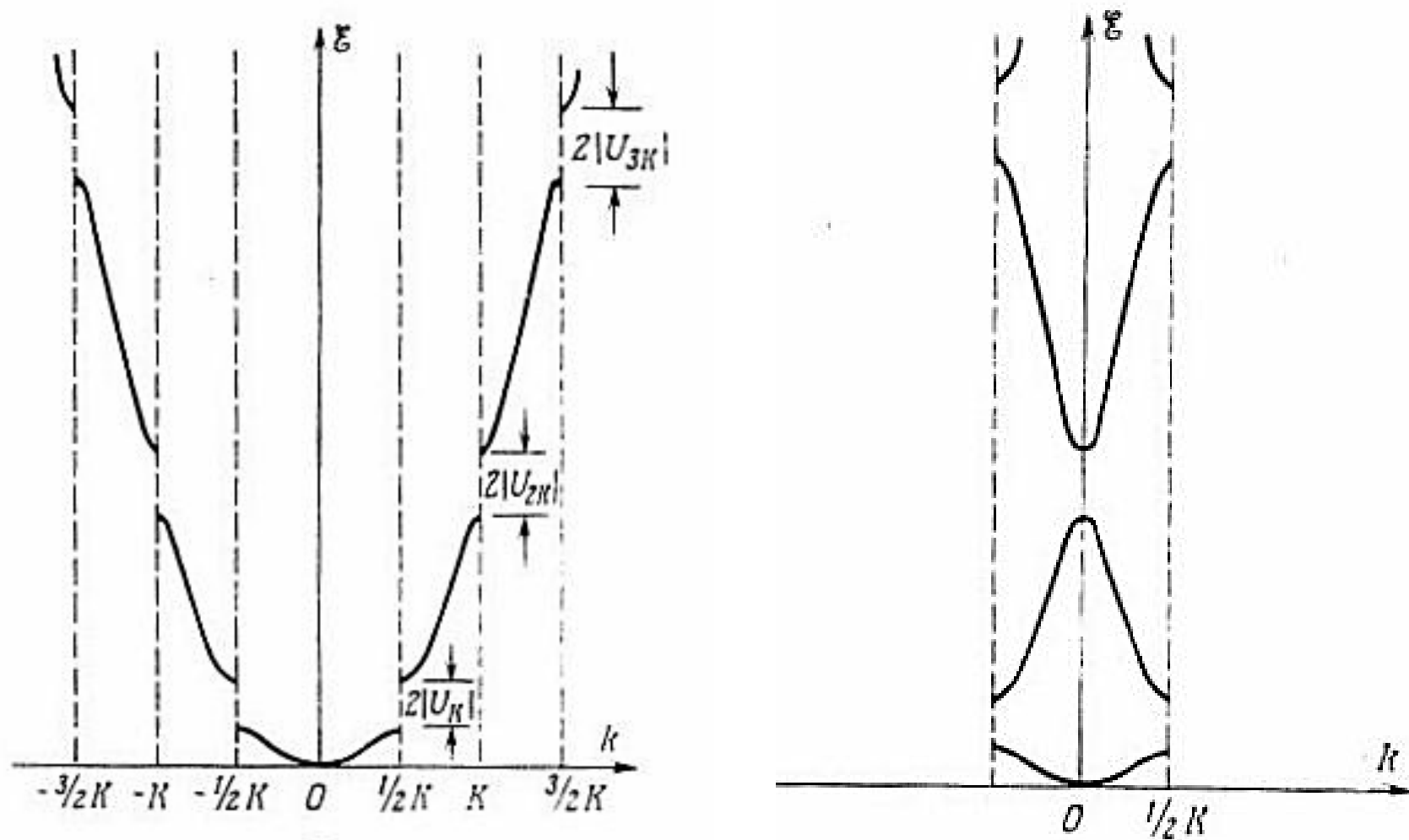
Pro další potřeba překlopení do 1. Brill.zóny

Periodický potenciál ovlivní závislost $E(k)$
v místech, kde se vyskytují 2 stavy s blízkou energií.

Výsledkem je rozštěpení
hladin.

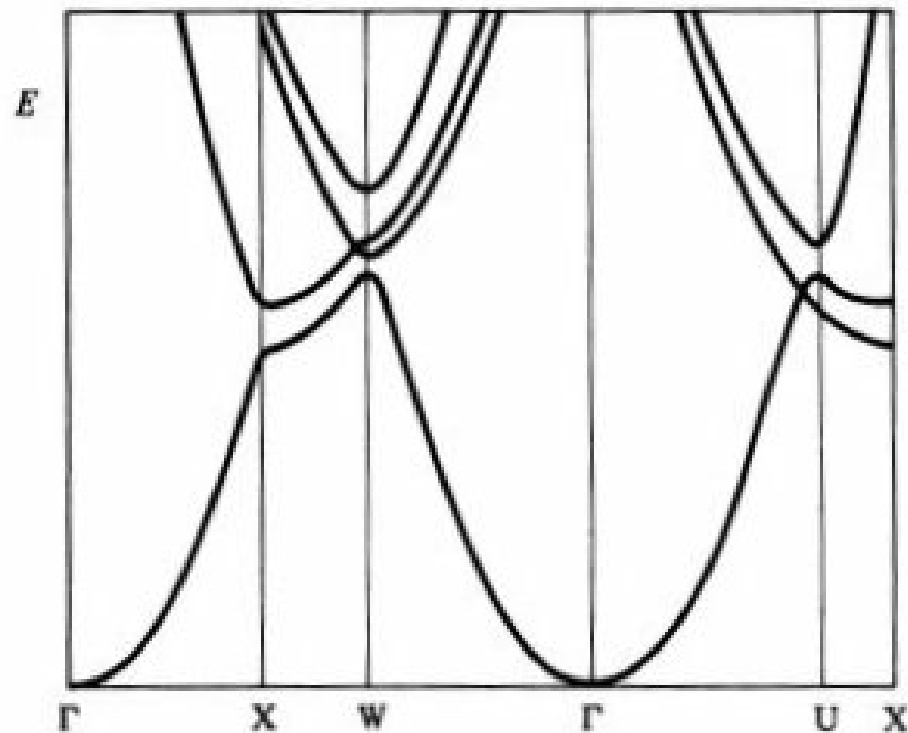
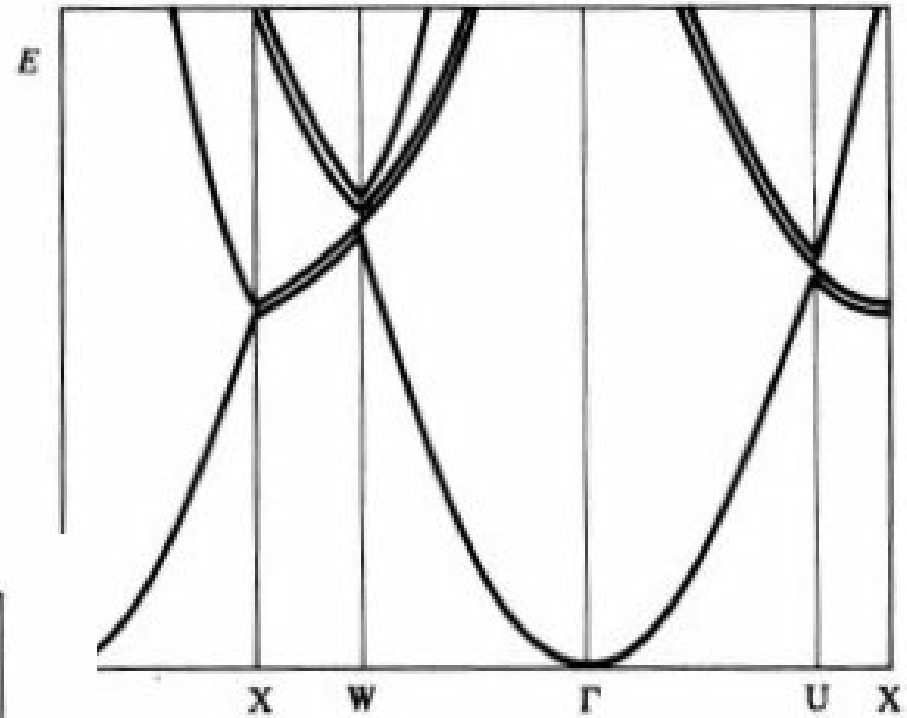


Porovnání v původním
pohledu



Obdobně pro další zdvojení hladin V 1. Brill. zóně

3D VARIANTA - Al



„Prázdna“ mřížka \uparrow

\leftarrow „Plná“ mřížka

ZÁKLADNÍ VÝSLEDKY

Spektrum energií má dovolené a zakázané pásy.

Charakter dovolených pásů je dán funkcemi $E_n(\mathbf{k})$.

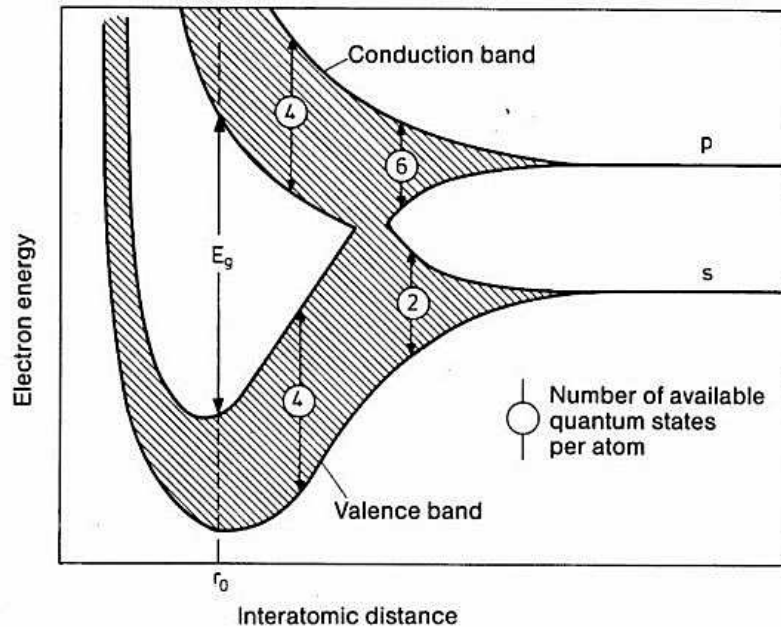
(n je číslo pásu)

Protože energie tvoří pásy mluvíme o pásové teorii.

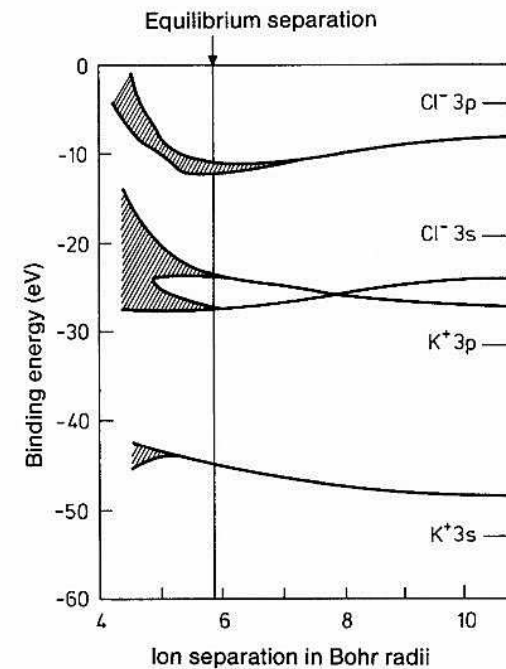
Obsazení pásů rozhodne o charakteru látky.

JINÉ ZDŮVODNĚNÍ PÁSŮ

Atomy daleko od sebe vytvářejí degenerované hladiny.



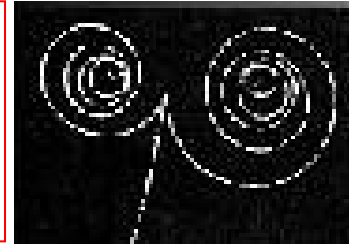
C, Si,
Ge



KCl

Při přibližování díky vzájemnému ovlivňování dochází k rozštěpení hladin a vzniku pásů.

ZÁKONY SEMIKLASICKÉ DYNAMIKY



1. $n = \text{konst.}$

(Elektron zůstává ve „svém“ pásu.)

2. $\mathbf{v} = 1/\hbar \partial E/\partial \mathbf{k}$

(Rychlost elektronu = grupová rychlost příslušné vlny.)

3. $d\hbar\mathbf{k}/dt = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$

(Výraz $\hbar\mathbf{k}$ odpovídá hybnosti elektronu.)

TVRZENÍ O PŘÍSPĚVKU K VODIVOSTI OD PÁSŮ

1. Základní :

Plně obsazený pás k vodivosti nepřispívá.

$$\text{Důkaz : } \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \cdot d^3\mathbf{k} = 0$$

(integrál derivace periodické funkce přes oblast periodičnosti)

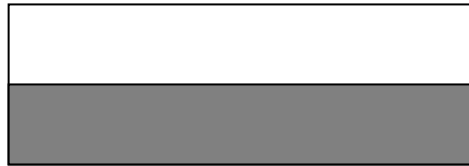
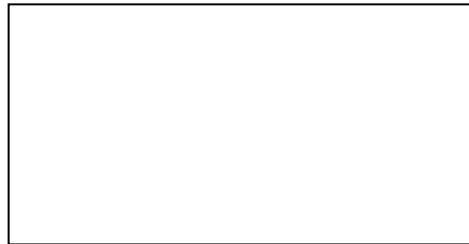
2. Triviální :

Prázdný pás k vodivosti nepřispívá.

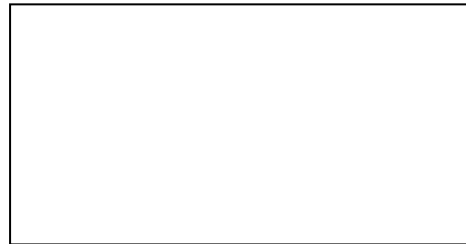
Dk. zřejmý

KOV NEBO IZOLANT : ODPOVĚĎ

Allan H. Wilson 1931



Kov - neúplně
obsazený pás



Izolant - plně
obsazené pásy -
velká mezera

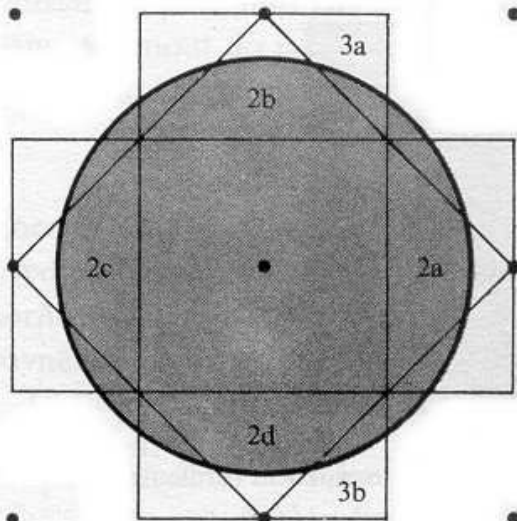


Polovodič - plně
obsazené pásy -
malá mezera

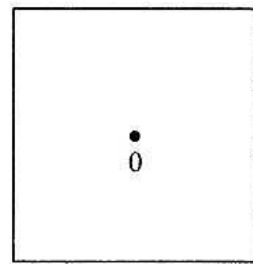
KOV = pevná látka s FERMIHO PLOCHOU

Fermiho plocha = isoenergetická plocha
oddělující nezaplňené a obsazené stavy

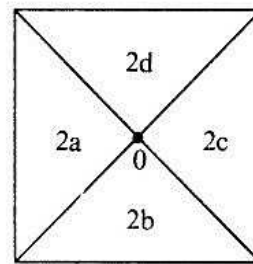
Konstrukce pomocí téměř volných elektronů ve 2D



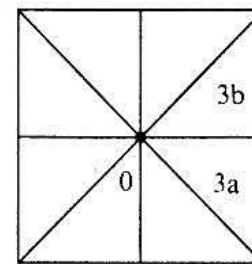
1. „Koule“
v Brillouinových zónách



1. zóna

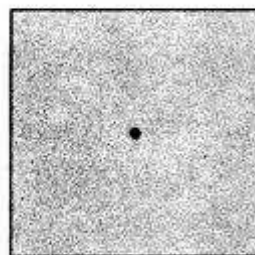


2. zóna

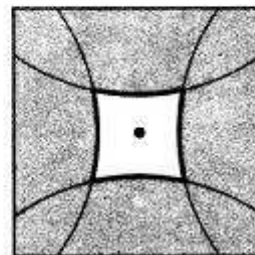


3. zóna

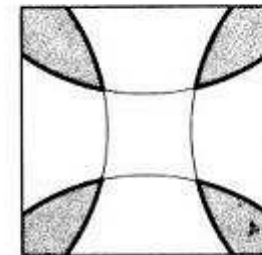
2. Překlopená 2. a 3. Brilloinova zóna



1. zóna

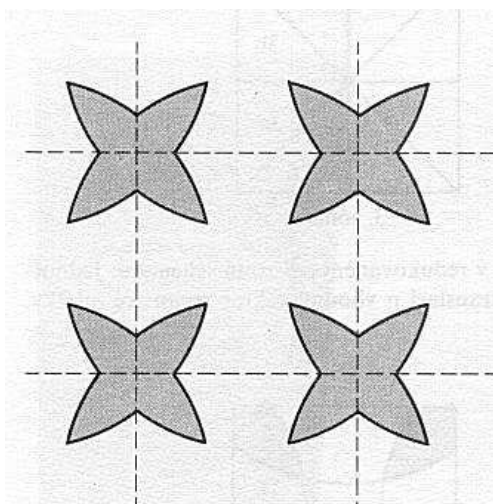


2. zóna

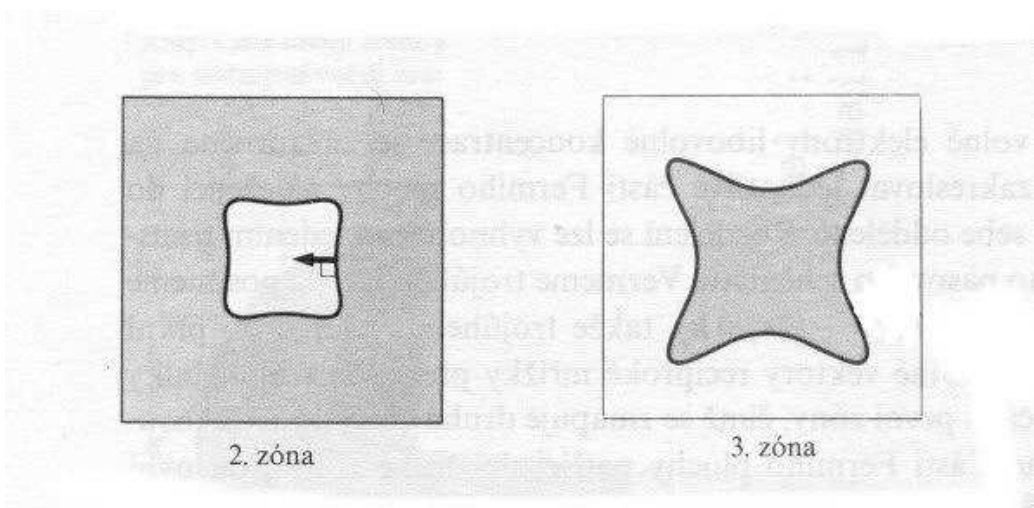


3. zóna

3. Zaplnění překlopených zón



4. Posunutý pohled na
3. zónu



5. Shlazení Fermiho plochy u okrajů

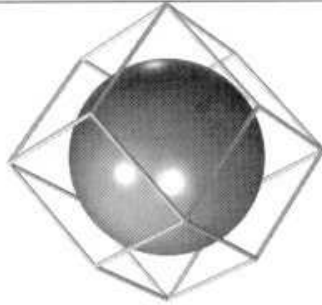
Brillouin
zone

1 electron/cell

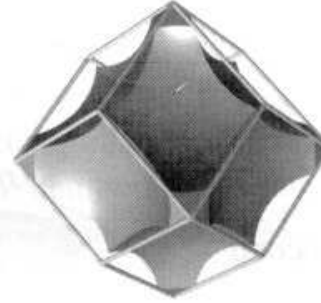
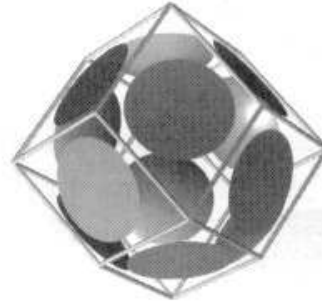
2 electrons/cell

3 electrons/cell

First



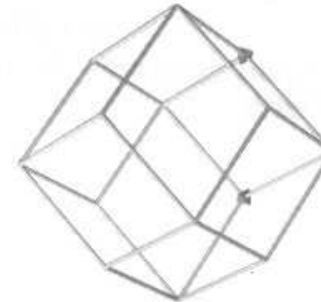
Second



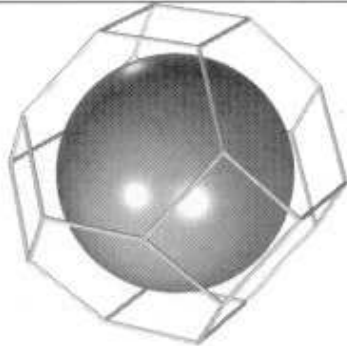

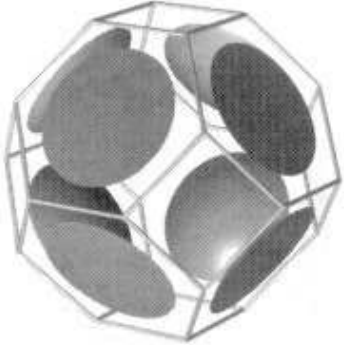


Third



Fourth

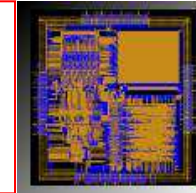


3D bcc
NFE
Fermiho
plochy

Brillouin zone	1 electron/cell	2 electrons/cell	3 electrons/cell
First			
Second			
Third			

3D fcc
NFE
Fermiho
plochy

POLOVODIČE



Vodivost polovodičů leží mezi izolanty a kovy v intervalu $10^{-7} - 10^4 (\Omega\text{m})^{-1}$.

Vodivost silně závisí na teplotě (s teplotou roste) a na hustotě příměsí (vhodné zvětšují vodivost).

Příklady : Si, Ge, Se, Cu_2O , PbTe, PbS, SiC, InSb, GaAs, InAs, ZnS, CdS

ŠÍŘKA ZAKÁZANÉHO PÁSU

v eV při pokojové teplotě, resp.* při 0 K

Nejdůležitější parametr polovodiče závisí slabě na teplotě.

Rozlišujeme přímé (d - max a min nad sebou) a nepřímé (i - ne nad sebou) zakázané pásy.

Si	1.14 i	Ge	0.67 i
Se	1.8 ?	Cu ₂ O	2.17* ?
PbTe	0.30 d	PbS	0.36 d
SiC	3.0* ?	InSb	0.18 d
GaAs	1.43 d,	InAs	0.35 d
ZnS	3.6 ?	CdS	2.42 d

DÍRY

Jak se chová téměř obsazený pás ?

$$\mathbf{j} = -e \sum_{\text{téměř}} \mathbf{v}_g = -e \sum_{\text{vše}} \mathbf{v}_g - (-e \sum_{\text{neobs}} \mathbf{v}_g) = e \sum_{\text{neobs}} \mathbf{v}_g$$

Jako soubor kladných „děr“ v neobsazených stavech.

Pohybová rovnice : $m_h d\mathbf{v}_{gh}/dt = +e\mathbf{E}$

Porovnání s rovnicí pro elektron $m_e d\mathbf{v}_{ge}/dt = -e\mathbf{E}$ při užití $\mathbf{v}_{gh} = \mathbf{v}_{ge}$ dá $m_h = -m_e$.

Jaká je efektivní hmotnost elektronu ?

Je : $d\mathbf{v}_g/dt = d\mathbf{v}_g/d\mathbf{k} \cdot d\mathbf{k}/dt = 1/\hbar^2 \cdot d^2E/d\mathbf{k}d\mathbf{k} \cdot \mathbf{F}$

Odtud $(1/m)_{ij} = 1/\hbar^2 \cdot d^2E/dk_i dk_j$ jsou složky tenzoru efektivní reciproké hmotnosti.

Efektivní hmotnost implicitně popisuje vliv krystalové mříže.

V okolí dna pásu je efektivní hmotnost kladná, u vrcholu pásu záporná.

Díry tedy mají kladnou hmotnost.

NEJUŽÍVANĚJŠÍ POLOVODIČE

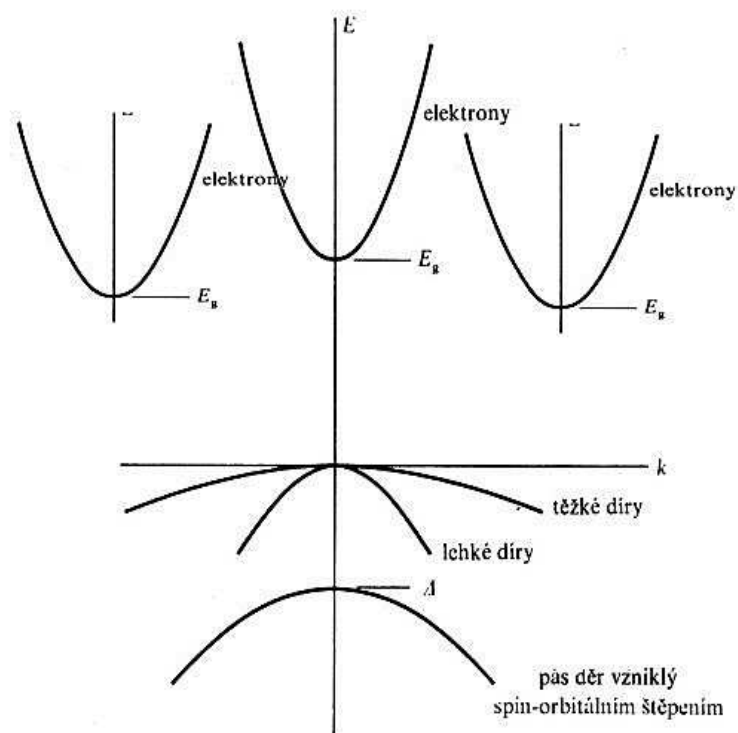


Schéma pásové struktury

Parametry	Ge	Si	GaAs
E _{gd} (eV)	0.8	3.2	1.42
m _{nd} (m _e)	0.041	0.2	0.067
E _{gi} (eV)	0.66	1.12	1.73
m _{nil} (m _e)	1.64	0.98	1.98
m _{nit} (m _e)	0.082	0.19	0.37
m _{hh} (m _e)	0.28	0.49	0.45
m _{lh} (m _e)	0.044	0.16	0.082
E _{so} (eV)	-0.028	-0.044	-0.34
m _{sof} (m _e)	0.084	0.29	0.15

KONCENTRACE NOSIČŮ

Předpokládáme $E - \mu \gg k_B T$, odkud pak
pravděpodobnost obsazení elektronového stavu je
 $n(\varepsilon) \approx \exp(-(\varepsilon - \mu)/k_B T)$.

Ve stejné aproximaci pro obsazení děrou (= neob-
sazení elektronem) dostaneme $p(\varepsilon) = 1 - n(\varepsilon) \approx$
 $\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T) = \exp(-(\mu - \varepsilon)/k_B T)$.

Uvažujeme-li parabolické pásy, pak hustota stavů

$$D_n(\varepsilon) = V/2\pi^2 \cdot (2m_e/\hbar^2)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_C}$$

resp. $D_p(\varepsilon) = V/2\pi^2 \cdot (2m_e/\hbar^2)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_V - \varepsilon}$.

Odtud pro celkovou koncentraci nosičů :

$$n(T) = N_C(T) \cdot \exp(-(\varepsilon_C - \mu)/k_B T), \quad N_C(T) = 1/4 \cdot (2m_n k_B T/\pi\hbar^2)^{3/2}$$

$$p(T) = N_V(T) \cdot \exp(-(\mu - \varepsilon_V)/k_B T), \quad N_V(T) = 1/4 \cdot (2m_p k_B T/\pi\hbar^2)^{3/2}$$

VLASTNÍ POLOVODIČ

$$n(T) = p(T) \equiv n_i(T)$$

$$n_i(T) = \sqrt{(N_C N_V) \cdot \exp(-E_g/2k_B T)}$$

= vnitřní koncentrace nosičů

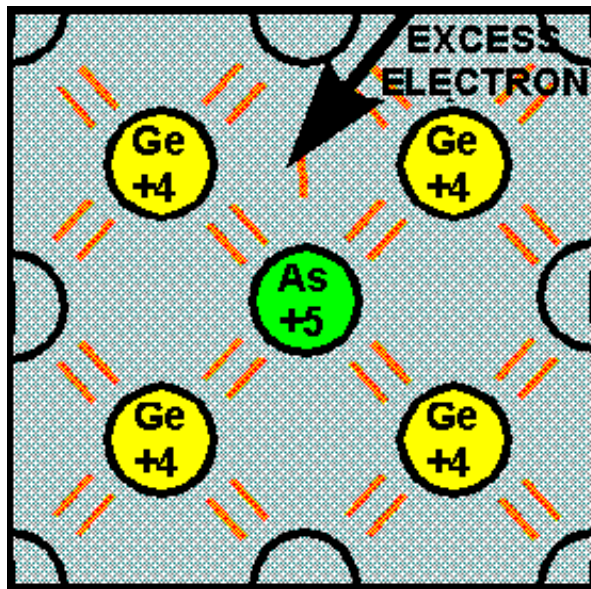
$$\text{Jest: } n_i(T) = 2.5 \times (m_n/m_e)^{3/4} \cdot (m_p/m_e)^{3/4} \cdot (T/300 \text{ K})^{3/2} \cdot \exp(-E_g/2k_B T) \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Porovnání $n(T)$ a $p(T)$ dá

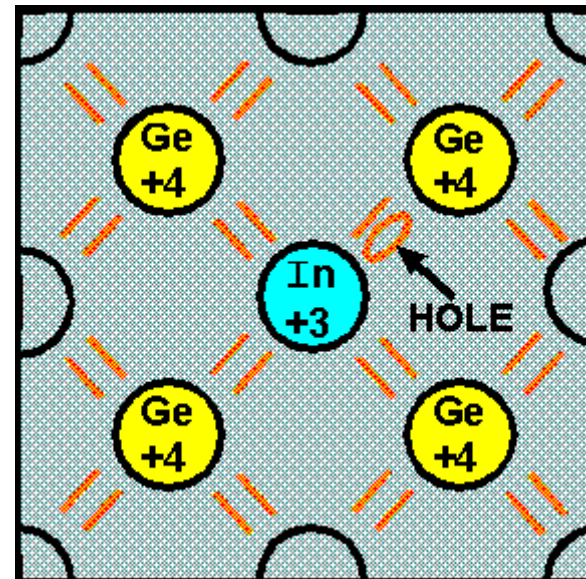
$$\mu = 1/2 (\epsilon_C + \epsilon_V) + 3/4 k_B T \cdot \ln(m_n/m_p) .$$

Fermiho energie je přibližně uprostřed pásu.

Chování polovodičů výrazně ovlivňují příměsi.



5-mocné donory



3-mocné akceptory

koncentrace nosičů $10^{19} - 10^{23} \text{ m}^{-3}$
proti 10^{28} m^{-3} atomů

MODEL PŘÍMĚSI - Vodíkupodobný atom

se započtením efektivní hmotnosti a relativní permitivity

$$\text{Energie : } E = - m^* e^4 / 32 \pi^2 \epsilon^2 \hbar^2 = - m^* / m \cdot 1 / \epsilon_r^2 \cdot \text{Ry} ,$$

$$\text{Ry} = 13.6 \text{ eV}$$

$$\text{Poloměr : } a = 4 \pi \epsilon \hbar^2 / m^* e^2 = m / m^* \cdot \epsilon_r \cdot a_B , a_B = 53 \text{ pm}$$

Permitivita : Si 11.8 , Ge 16

Ionizační energie příměsí (meV)

	teor.	P	As	Sb / B	Al	Ga	In	
v Si	31	44	49	39	46	57	65	160
v Ge	12	12	13	10	10	10	11	11

Poloměry : nm

PŘÍMĚSOVÝ POLOVODIČ

Příklad : polovodič s donory

Ge 300 K

$$n_i = 5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}, N = 4.4 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

$$N_D = 4.4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3} : \text{i } 1\% N_D \approx 10 n_i$$

Nízké teploty :

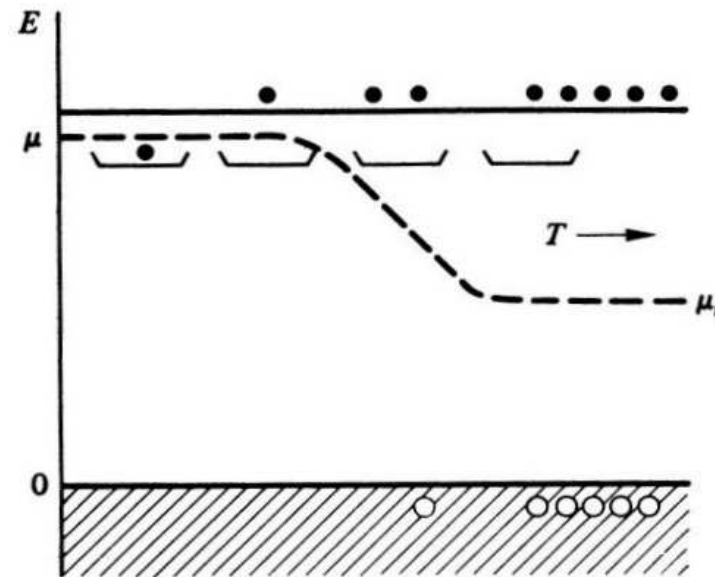
$$n(T) \approx N_D \gg n_i(T)$$

$$\mu \approx \frac{1}{2} (\epsilon_C + \epsilon_D)$$

Vysoké teploty :

jako vlastní polovodič

Mezi : přechodová
oblast



POHYBLIVOST

Vodivost ovlivňuje kromě koncentrace nosičů i **pohyblivost** μ ($\sigma = ne\mu$, $\mu = e\tau/m^*$)

Látka elek. díry

Si 0.13 0.05

Ge 0.45 0.35

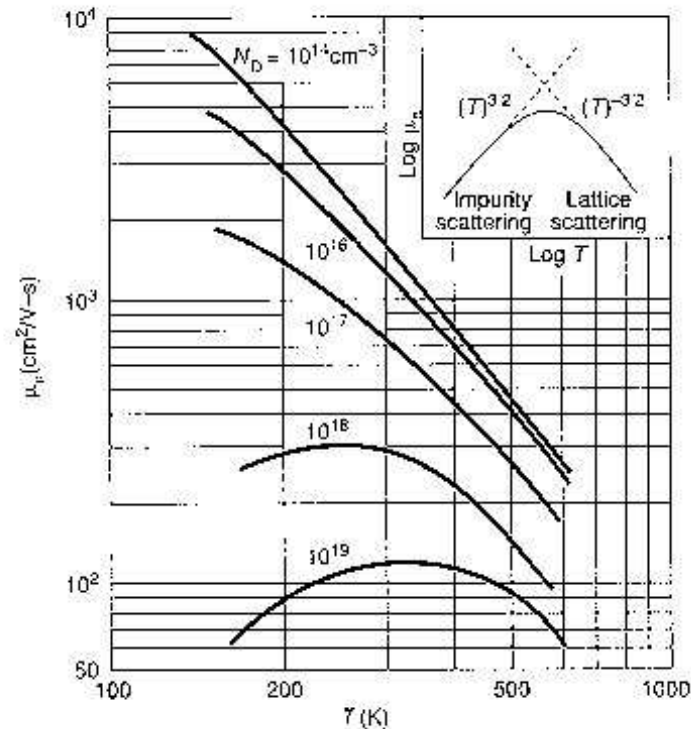
GaAs 0.88 0.04

InAs 3.3 0.046

InSb 7.7 0.075

Cu 0.0035 m²/Vs

efektivní hmotnost
a nižší rychlost !



PN - PŘECHOD

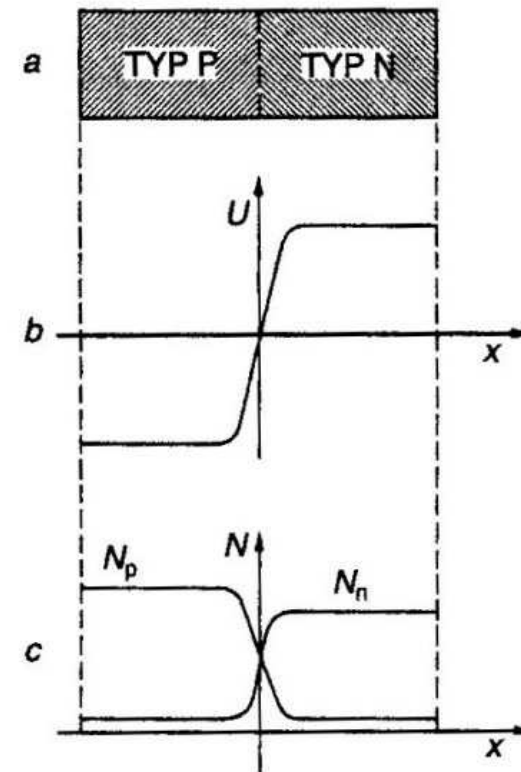
Složení p a n dopovaného polovodiče

Díry difundují do oblasti n,
elektrony do oblasti p,
proces zastaven vzniklým
elektrickým polem.

Důsledkem je vytvoření
vnitřního napětí.

Základní statistický vztah

$$\begin{aligned} \cdot n(p)/n(n) &= p(n)/p(p) = \\ \cdot \exp(-eU/k_B T) \end{aligned}$$



USMĚRŇUJÍCÍ ÚČINEK

Bez vnějšího napětí : vyrovnávající se proudy děr
(i elektronů) zleva doprava a zprava doleva

$I_r \sim p(p) \cdot \exp(-eU/k_B T)$, $I_l \sim p(n)$. Rovnost \Rightarrow stat. vztah

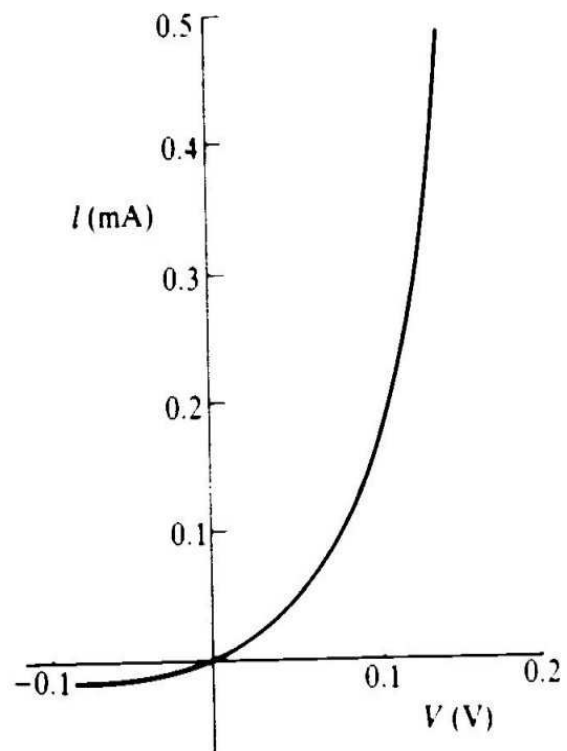
Přiložme k n-oblasti napětí $-\Delta U$:

Pak $I_r \sim p(p) \cdot \exp(-e(U - \Delta U)/k_B T)$,

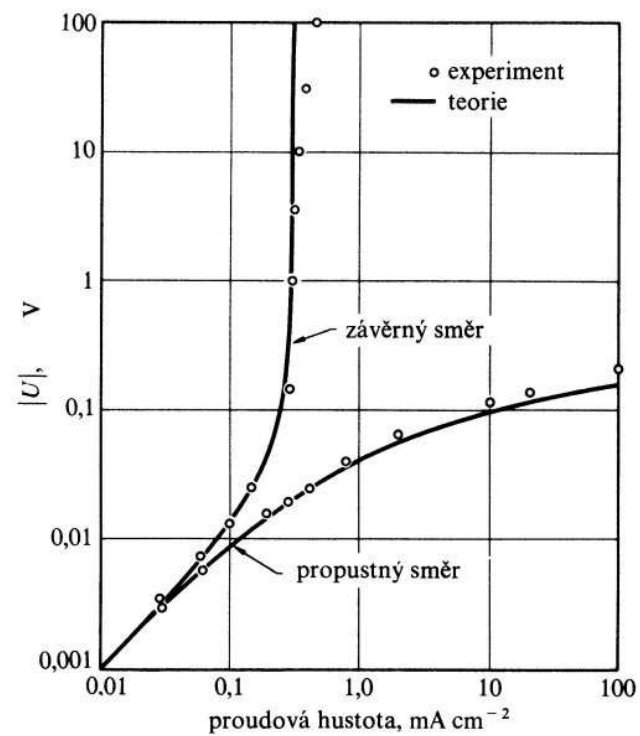
tj. proud doprava se zvýší o faktor $\exp(e\Delta U/k_B T)$
(snížení bariéry), zatímco proud doleva zůstane
stejný.

Výsledný proud bude $I = I_o \cdot (\exp(e\Delta U/k_B T) - 1)$

Započtení elektronů změní jen hodnotu I_o .



Ideální charakteristika



Měřená charakteristika

TRANZISTOR

Dva PN přechody za sebou (PNP nebo NPN)
jsou lepší než vakuová trioda.

Objev 1948, Nobelova cena 1956



Bardeen



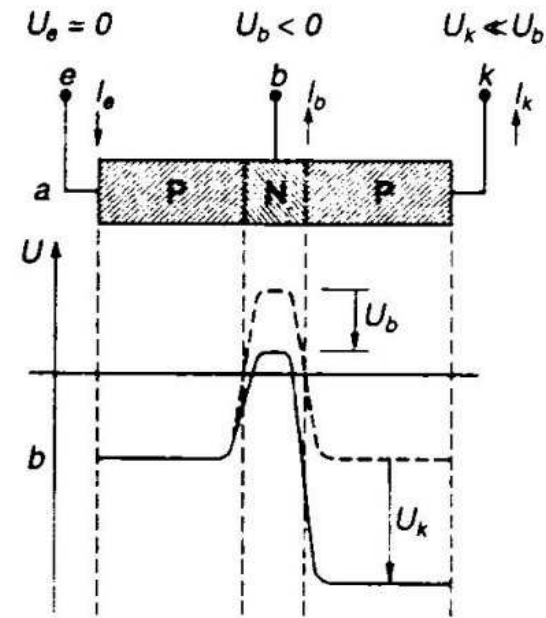
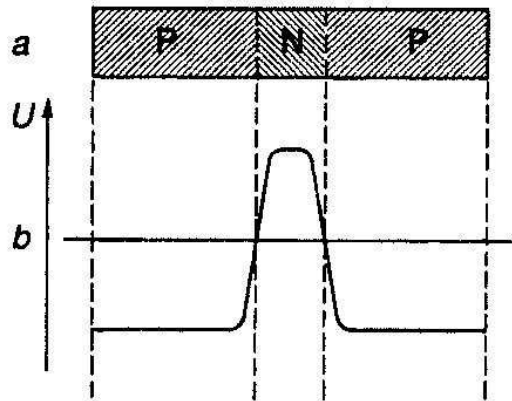
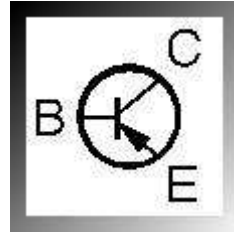
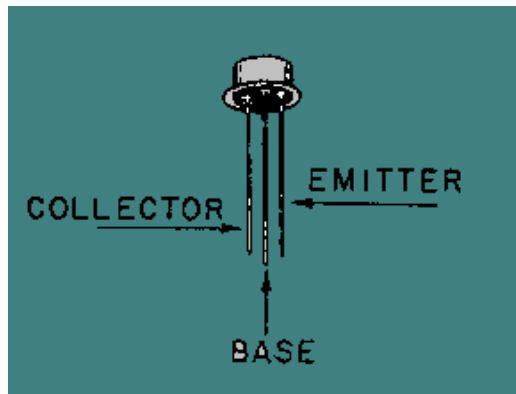
Brattain



Shockley



Princip chování - společný emitor



Bez vnějšího napětí

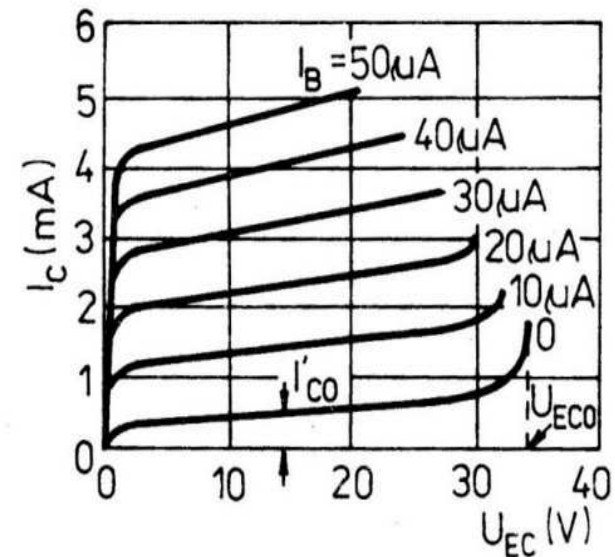
Malá změna napětí báze
vyvolá velkou změnu
proudu emitor -kolektor

Trochu podrobněji pro tranzistor PNP

Přechod emitor-báze je v propustném směru - vzniká velký proud, ale báze úzká (10^{-5}m) - díry prodifundují do kolektoru a velké (záporné) napětí kolektoru je odsává

Malá změna napětí báze-emitor - velká změna proudu emitor-kolektor
výsledné proudové zesílení cca 100

Pro malý vliv elektronů na emitor - malé dopování báze



Reálná výstupní charakteristika

MAGNETISMUS



Aneb : Již staří Číňané
znali



magnetovec.

ZÁKLADNÍ VELIČINY

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M}$$

\mathbf{B} - magnetická indukce [T],

μ_0 - permeabilita vakua [H/m]

\mathbf{H} - intenzita magnetického pole [A/m]

\mathbf{M} - magnetizace [A/m]

Pro slabá pole $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$, takže $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$,

kde $\mu = \mu_r \mu_0$ a $\mu_r = 1 + \chi$

χ - susceptibilita [1]

μ - permeabilita prostředí [H/m]

μ_r - relativní permeabilita prostředí [1]

V jednotkách je
nepořádek !!!

Magnetizace odpovídá hustotě magnetického dipólového momentu $\mathbf{M} = d\mathbf{m}/dV$.

Magnetický moment je úměrný momentu hybnosti.

Pro orbitální moment elektronu platí $\mathbf{m} = -e/2m_e \cdot \mathbf{L}$.

$$m = IS = -e\omega/2\pi \cdot \pi r^2 = -e/2m_e \cdot r \cdot m_e r \omega = -e/2m_e \cdot L$$

Pro spinový moment $\mathbf{m} = -e/m_e \cdot \mathbf{S}$. ($2 \times$ více)

Typický moment hybnosti je \hbar , proto je typický magnetický moment $\mu_B = e\hbar/2m_e$, zvaný Bohrov magneton = 9.3×10^{-24} Am².

Analogický jaderný magneton $\mu_N = e\hbar/2m_p$ je cca $2000 \times$ menší \Rightarrow obvykle lze zanedbat.

V obecném případě pro atom/ion charakterizovaný kvantovými čísly J , L , S (celkový, orbitální a spinový moment) je

$$\mathbf{m} = -\gamma\mu_B\mathbf{J},$$

kde $\gamma = 1 + [J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]/2J(J+1)$ je tzv. Landého (gyromagnetický) poměr nabývající hodnot mezi 1 a 2 .

Parametry J , L a S slupky určujeme pomocí **Hundových pravidel** : maximální S , pak maximální L a $J = |L-S|$ pro méně než poloviční a $J = L+S$ pro nadpoloviční obsazení slupky

Magnetismus látek závisí jednak na magnetických momentech jednotlivých atomů, resp. iontů a na (delokalizovaných) magnetických momentech elektronů.

Magnetické momenty mohou být nezávislé, pak mluvíme o **nekooperativním** magnetismu, nebo se ovlivňovat - tomu odpovídá **kooperativní** magnetismus

DIAMAGNETISMUS - univerzální efekt

Lorentzova síla $\mathbf{F} = -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$,

Coriolisova síla $\mathbf{F} = 2m(\mathbf{v} \times \boldsymbol{\omega})$

\Rightarrow **Larmorova věta** : Magnetického pole vyvolává precesi úhlovou rychlostí $\boldsymbol{\omega} = e/2m \cdot \mathbf{B}$.

Odtud doplňkový moment $\Delta \mathbf{m} = (-Ze) \cdot e/2m/2\pi \cdot \pi \rho^2 \cdot \mathbf{B}$.

Proti směru pole ! = Lenzovo pravidlo

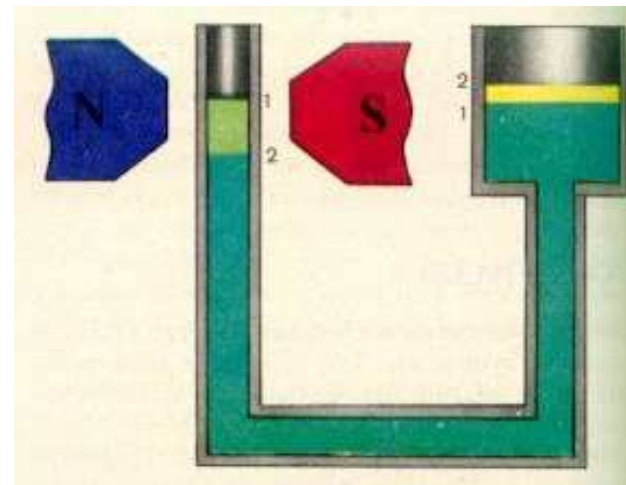
A tedy $\chi = -\mu_0 \cdot NZe^2/6m_e \cdot \langle r^2 \rangle$,

kde ρ^2 bylo nahrazeno $2/3 \cdot \langle r^2 \rangle$.

DIAMAGNETICKÉ LÁTKY

Ty, u nichž se uplatní pouze diamagnetický jev.

To jsou ty, u nichž atomy/ionty v mřížce mají nulový moment hybnosti.



Magnetická susceptibilita (10^{-6})

Ag	-23.9	Au	-34.5	Cu	-9.6
C	-21.6	Si	-3.3	Bi	-165
NaCl	-14.1	Al ₂ O ₃	-18	SiO ₂	-14.2
H ₂ O	-9.0	C ₂ H ₅ OH	-8.4		

Vliv elektronů :

$$\begin{aligned}\chi &= -1/3 \mu_0 \mu_B^2 D(\epsilon_F) \\ &= -\mu_0 \mu_B^2 \cdot N/2\epsilon_F\end{aligned}$$

tzv. **Landauův** diamagnetismus

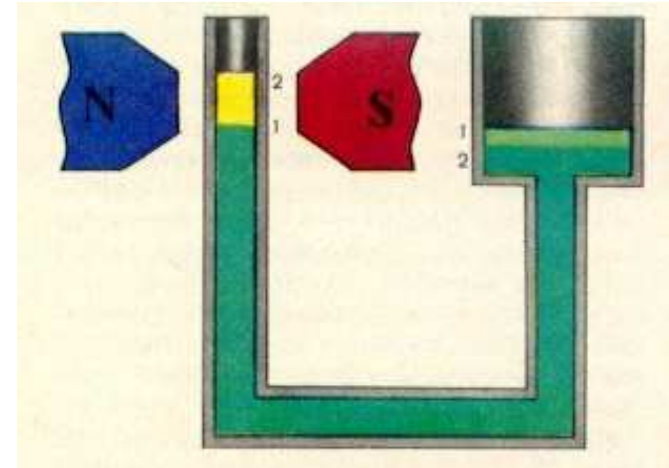
Uplatňují se elektrony u Fermiho meze, těch je $\mu_B B \cdot D(\epsilon_F)$, s indukovaným momentem $-\mu_B$.

Pro sodík $\chi = -2.9 \times 10^{-6}$

PARAMAGNETISMUS

„Klasická“ teorie :

Magnetický moment $\gamma J \mu_B$
usměrňovaný vnějším polem
B a chaotizovaný tepelným
pohybem.



Jest $M = N\gamma J \mu_B \langle \cos \theta \rangle$, kde θ je úhel moment-pole .

Pravděpodobnost úhlu θ : $1/Z \cdot \exp(-E/k_B T)$,
kde $E = -\gamma J \mu_B \cdot B \cdot \cos \theta$ je energie momentu
v magnetickém poli a Z je stavový součet

Dostaneme snadno

$$M = N\gamma J\mu_B \cdot L(\gamma J\mu_B B/k_B T),$$

kde $L(x) = \text{ctgh}(x) - 1/x$

je Langevinova funkce

x - číselně $\approx \mu_B B/k_B T$

$$9.3 \times 10^{-24} B / 1.4 \times 10^{-23} T$$

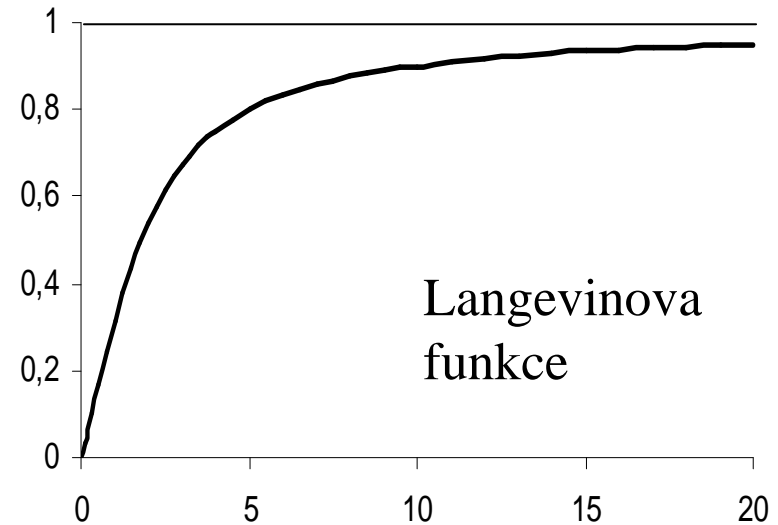
$$\approx B[\text{T}] / 1.5 T[\text{K}]$$

Pro malá x je $L(x) \approx x/3$,

takže $M = N (\gamma J\mu_B)^2 B / 3k_B T$

a $\chi = C/T$, $C = \mu_0 (\gamma J\mu_B)^2 / 3k_B$

tj. platí **Curieův zákon**.



Pro velká x (obvykle nízké teploty) je

$L(x) \approx 1$,

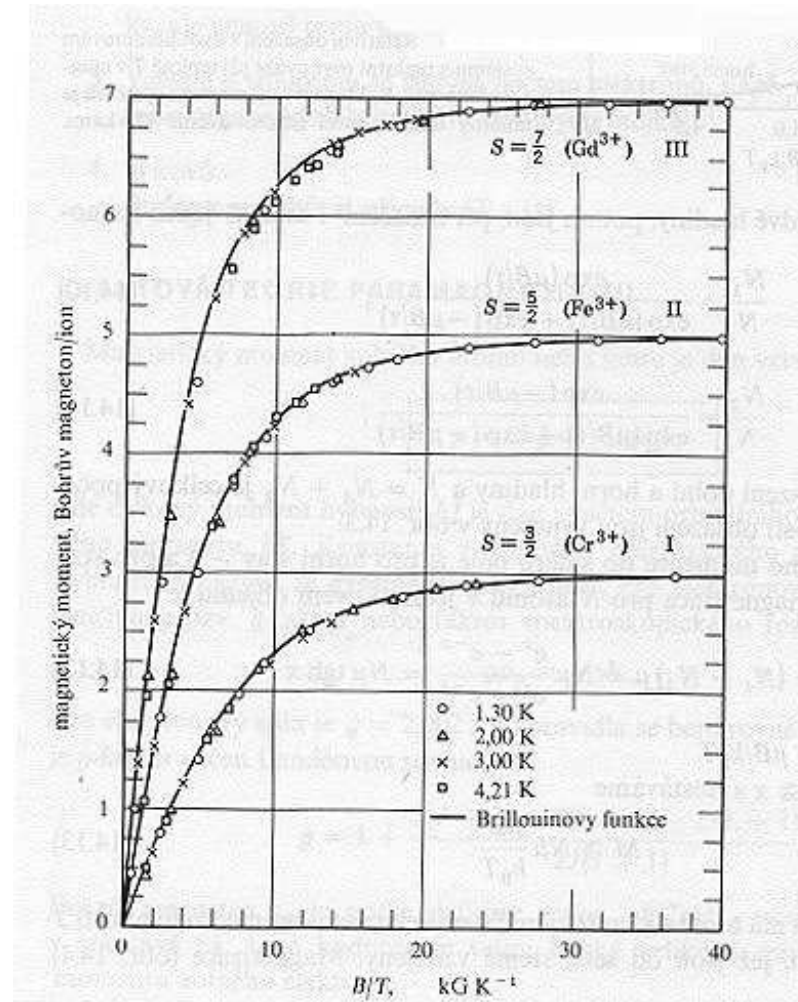
tj. dochází k nasycení.

Kvantovější obraz :
diskrétní hodnoty projekce
momentu do směru
magnetického pole

Dostaneme

$M = N\gamma J\mu_B \cdot B_J(\gamma J\mu_B B/k_B T)$,
kde $B_J(x)$ je Brillouinova
funkce

$$B_J(x) = \frac{(2J+1)/2J \cdot \text{ctgh}[(2J+1)/2J \cdot x]}{1 + 1/2J \cdot \text{ctgh}(x/2J)}$$



EXP. : Lépe pro vzácné zeminy než pro přechodové kovy

La ³⁺ 4f ⁰ ¹ S	0	dia
Ce ³⁺ 4f ¹ ² F _{5/2}	2.5	2.3
Pr ³⁺ 4f ² ³ H ₄	3.6	3.4
Nd ³⁺ 4f ³ ⁴ I _{9/2}	3.6	3.5
Pm ³⁺ 4f ⁴ ⁵ I ₄	2.7	?
Sm ³⁺ 4f ⁵ ⁶ H _{5/2}	0.9	1.6
Eu ³⁺ 4f ⁶ ⁷ F ₀	0	3.4
Gd ³⁺ 4f ⁷ ⁸ S _{7/2}	7.9	7.9
Tb ³⁺ 4f ⁸ ⁷ F ₆	9.7	9.5
Dy ³⁺ 4f ⁹ ⁶ H _{15/2}	10.6	10.4
Ho ³⁺ 4f ¹⁰ ⁵ I ₈	10.6	10.4
Er ³⁺ 4f ¹¹ ⁴ I _{15/2}	9.6	9.4
Tm ³⁺ 4f ¹² ³ H ₆	7.6	7.1
Yb ³⁺ 4f ¹³ ² F _{7/2}	4.5	4.9
Lu ³⁺ 4f ¹⁴ ¹ S	0	0

Ti ³⁺ 3d ¹ ² D _{3/2}	1.6	1.7	1.8
V ³⁺ 3d ² ³ F ₂	1.6	2.8	2.7
Cr ³⁺ 3d ³ ⁴ F _{3/2}	0.8	3.9	3.8
Mn ³⁺ 3d ⁴ ⁵ D ₀	0	4.9	4.9
Fe ³⁺ 3d ⁵ ⁶ S _{5/2}	5.9	5.9	5.9
Fe ²⁺ 3d ⁶ ⁵ D ₄	6.7	4.9	5.3
Co ²⁺ 3d ⁷ ⁴ F _{9/2}	6.5	3.9	4.0
Ni ²⁺ 3d ⁸ ³ F ₄	5.6	2.8	3.3?
Cu ²⁺ 3d ⁹ ² D _{5/2}	3.6	1.7	1.8

Vlevo: ion, konf., teor., exp.

vpravo : ion, konf., teor., teor. s L= 0
(zamrzlý orbitální moment), exp.

SPIN $\frac{1}{2}$

paralelní spin - energie $-E = -\mu_B \cdot B$

antiparalelní spin - energie $E = \mu_B \cdot B$

obsazení hladin

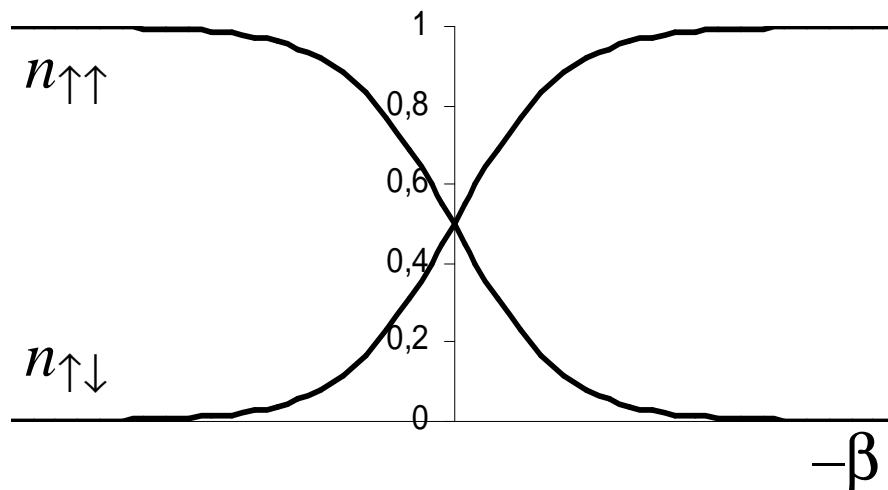
$$n_{\uparrow\uparrow} = N \exp(\beta E) / [\exp(\beta E) + \exp(-\beta E)]$$

$$n_{\uparrow\downarrow} = N \exp(-\beta E) / [\exp(\beta E) + \exp(-\beta E)]$$

magnetizace $M = (n_{\uparrow\uparrow} - n_{\uparrow\downarrow}) \mu_B = N \operatorname{tgh}(\beta E) \mu_B$

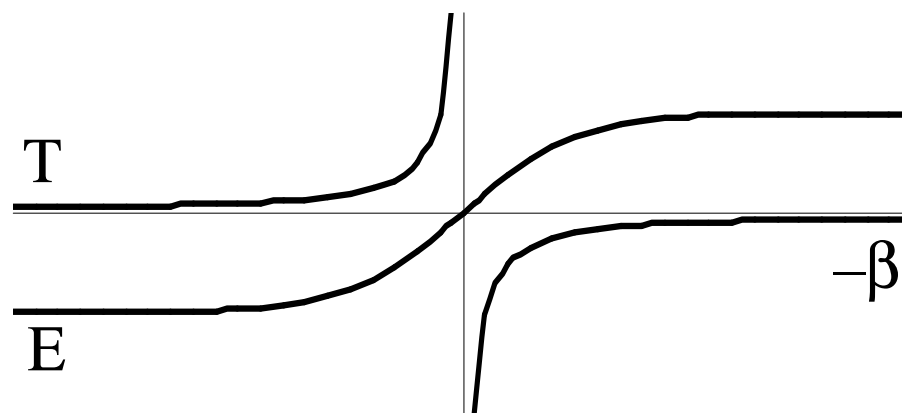
energie $E = -MB = -N \operatorname{tgh}(\beta E) \mu_B B$

Obsazení hladin v závislosti na $-\beta$



Obsazení stavů
je přirozeně
parametrizováno
pomocí $-\beta$.

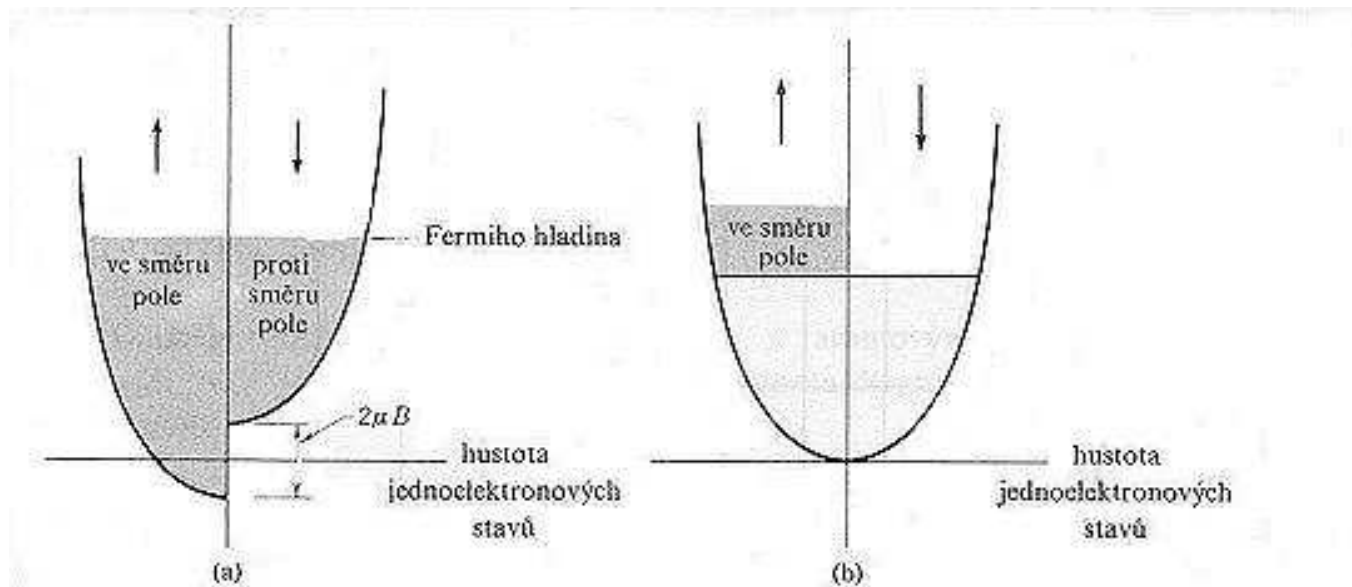
Odpovídající teplota
stoupá od nuly do
nekonečna totožného
s minus nekonečnem
a pak k nule zespoda.



Záporné teploty odpovídají inverzním populacím.
Lze pokud konverguje Z : shora omezená energie

PAULIHO PARAMAGNETISMUS

Pás rozdělíme na 2 poloviny pro paralelní a antiparalelní spin: díky vlivu magnetického pole se paralelní pás posune o $\mu_B \cdot B$ dolů a antiparalelní o $\mu_B \cdot B$ nahoru.



Navíc $2\mu_B \cdot B \cdot D(\epsilon_F)/2$ elektronů , proto magnetizace $M = \mu_B^2 \cdot B \cdot D(\epsilon_F)$ a susceptibilita $\chi = \mu_0 N \mu_B^2 D(\epsilon_F)$
 $= 3$ násobek Landauova diamagnetismu. \Rightarrow
Celkem je elektronový plyn paramagnetický.

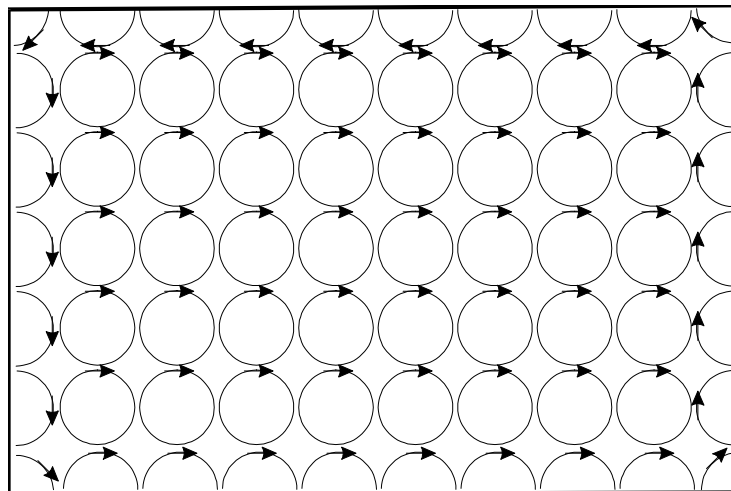
VĚTA BOHROVA - van LEEUWENOVÉ

V klasické fyzice je $\chi = 0$.

Důkaz : Magnetické pole nekoná práci, proto se při zapnutí magnetického pole nemění stavový součet.

Bez pole je $\chi = 0$, proto i s polem.

Ná
zor
ně:



Vnitřní proudy
jsou vykompen-
zovány
obvodovým
proudem.

Magnetismus je kvantový jev.

(Mění se stavy,
proto i Z.)

ADIABATICKÁ DEMAGNETIZACE

Princip : magnetické pole zvýší uspořádanost spinů, při následujícím adiabatickém procesu se pak pro chaotizaci spotřebuje energie : systém se ochladí.

Je-li efektivní vnitřní pole B_{Δ} , pak lze dosáhnout teploty

$$T = T_0 \cdot B_{\Delta} / B,$$

kde T_0 je počáteční teplota a B indukce použitého pole.

Paramagnetické soli používáme ke chlazení od několika K na mK, jadernou demagnetizací (slabší interakce \Rightarrow slabší vnitřní pole) na μ K.

KOOPERATIVNÍ MAGNETISMUS



Magnetické působení mezi magnetickými momenty je řádově

$$\mu_0/4\pi \cdot \mu_B^2/r^3 \approx 0.36 (a_B/r)^3 \text{ meV}$$

- Při vzdálenosti v železe $0.25 \text{ nm} \approx 4.7 a_B$ je to $3.4 \mu\text{eV}$
- to odpovídá teplotě 0.3 K (při 8 susedech)
 - magnetismus železa se ale udrží do 1043 K !

Závěr : Za magnetismus nezodpovídá magnetické působení momentů !

VÝMĚNNÁ INTERAKCE



$2 \times (\text{elektron} + \text{atom})$ daleko - prostorový stav elektronů
 ψ_A resp. ψ_B

Pauliho princip vyžaduje antisymetrický celkový stav.

Singletnímu spinovému stavu $1/\sqrt{2} \cdot (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2)$
odpovídá symetrický prostorový stav

$$1/\sqrt{(2+S^2)} \cdot (\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1))$$

Tripletním stavům $|\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2$, $|\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2$

a $1/\sqrt{2} \cdot (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2)$ odpovídá antisymetrický
prostorový stav $1/\sqrt{(2-S^2)} \cdot (\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1))$.

$S = \int \psi_A^* \psi_B d\mathbf{r} / =$ překryvový integrál pro normování

Při přiblížení začne roli hrát odpuzování jader a elektronů U .

Použijeme-li předchozí funkce jako přibližné, dostaneme korekci k energii tvaru :

$$\Delta E = (C \pm A) / (1 \pm S^2) \quad (+ \text{ singlet, } - \text{ triplet}),$$

kde $C = \int \psi_A^*(1) \psi_A(1) U \psi_B^*(2) \psi_B(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$

je Coulombovský

a $A = \int \psi_A^*(1) \psi_A(2) U \psi_B^*(2) \psi_B(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$

výměnný integrál.

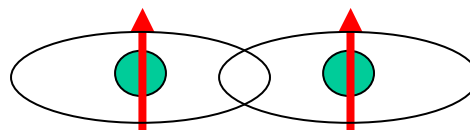
Rozdíl energií je pak $E_1 - E_3 = 2 (A - CS^2) / (1 - S^4) \equiv J$.

Pro nedegenerovaný stav je $J < 0$, jinak často $J > 0$ (Hund).

HEITLER - LONDON

VÝMĚNNÁ INTERAKCE MŮŽE BÝT

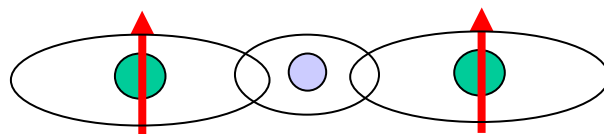
1. Přímá



malý dosah
 $J > 0$ i $J < 0$

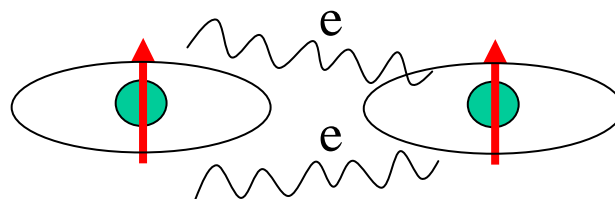
2. Nepřímá

a) supervýměnná
prostřednictvím
nemagnetických iontů



$J > 0$ i $J < 0$

b) RKKY
prostřednictvím
vodivostních elektronů



$\sim \frac{\cos(2k_F r)}{(k_F r)^3}$

Rudermann, Kittel, Kasuya, Yosida

VYJÁDŘENÍ POMOCÍ SPINOVÝCH OPERÁTORŮ

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 ,$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2^2 = 3/2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 ,$$

nebot' $\hat{S}_1^2 = \hat{S}_2^2 = 1/2 \cdot (1/2 + 1) = 3/4$.

Pro singletní stav je $\hat{S}^2 \Psi_1 = 0 \cdot (0+1) \Psi_1 = 0 \Psi_1$,

pro tripletní $\hat{S}^2 \Psi_3 = 1 \cdot (1+1) \Psi_3 = 2 \Psi_3$,

takže $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \Psi_1 = -3/4 \Psi_1$ a $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \Psi_3 = 1/4 \Psi_3$.

Odtud $\Delta E = -J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$

LOKALIZOVANÉ MOMENTY

Heisenbergův hamiltonián

$$\hat{H} = -1/2 \sum_i \sum_s J_{i,i+s} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_{i+s} - \gamma \mu_B \mathbf{B} \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i$$

Zobecňujeme výměnný člen,
 s čísluje sousedy (obvykle nejbližší),
a započítáváme vliv magnetického pole
(a pracujeme s obráceným spinem).

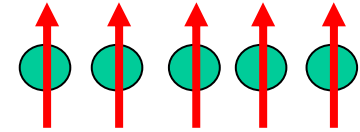
DIRAC 1928

HEISENBERG 1928

**Tento model neumíme perfektně zdůvodnit
a ani jej neumíme přesně řešit.**

Základní stav při $T = 0$ a $\mathbf{B} = \mathbf{0}$:

Pro $J > 0$: $|0\rangle = \Pi |\uparrow\rangle_i$ - $\mathbf{M} = N\gamma\mu_B\mathbf{n}$

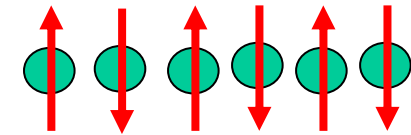


Libovolně malé \mathbf{B} určí směr

Při $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ - **spontánní narušení symetrie**

Pro $J < 0$: neznáme

U 2 podmřížek $|0\rangle \approx \Pi |\uparrow\rangle_i \Pi |\downarrow\rangle_j$



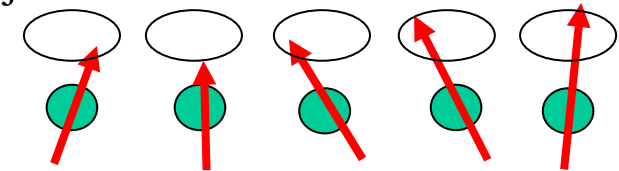
$\mathbf{M}_1 = -\mathbf{M}_2 = N/2 \cdot \gamma\mu_B\mathbf{n}$.

Excitace (jen pro $J > 0$)

$|\mathbf{k}\rangle = 1/\sqrt{N} \cdot \sum \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) |\downarrow\rangle_i \Pi' |\uparrow\rangle_j$

= spinová vlna -

kvantově : **magnon**



Nízké teploty : počet magnonů $\sim T^{3/2}$

$\Rightarrow M(T) \approx M_0(1 - aT^{3/2})$

PŘIBLÍŽENÍ STŘEDNÍHO POLE

V součinu operátorů $\hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_{i+s}$ nahradíme druhý střední hodnotou $= 1/N \cdot \mathbf{M} / \gamma \mu_B$ a zavedeme efektivní magnetické pole $\mathbf{B}_{\text{ef}} = \mathbf{B} + \lambda \mathbf{M}$, kde $\lambda = 1/N \cdot J / \gamma \mu_B$ a $J = \sum_s J_{i,i+s}$.

Pak příspěvek 1 ionu je $\Delta \hat{E}_i = - \gamma \mu_B \mathbf{B}_{\text{ef}} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i$

To odpovídá paramagnetiku v efektivním poli \mathbf{B}_{ef} . Je proto třeba řešit vztah $M = M_0((B + \lambda M)/T)$, kde M_0 odpovídá situace bez interakce.

Výsledek tušil P. Weiss (1907) :
tzv. teorie molekulárního pole.

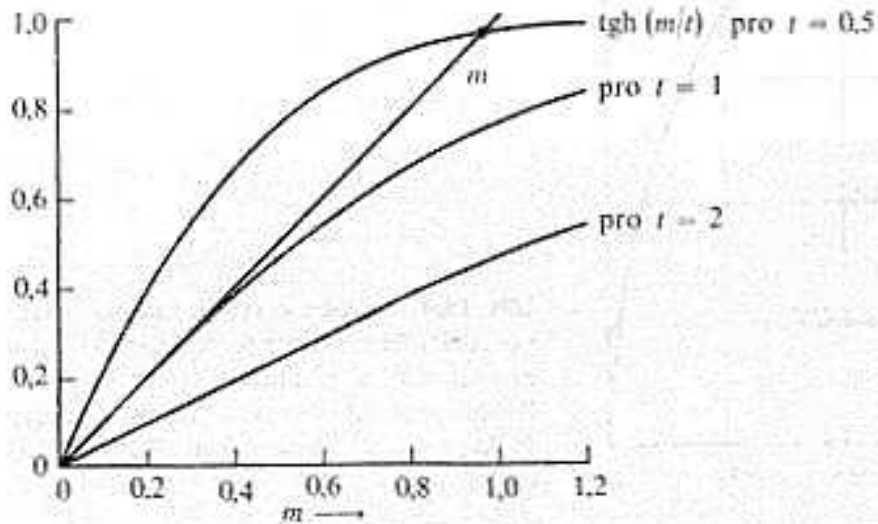
Spontánní magnetizace pro spin 1/2 :

$$M = N\mu_B \operatorname{tgh}(\mu_B \lambda M / k_B T)$$

$$M_s = N\mu_B, T_c = N\mu_B^2 \lambda / k_B$$

$$m = M/M_s, t = T/T_c$$

$$m = \operatorname{tgh}(m/t)$$



Nenulové řešení
jen pro $t < 1$,
tj. $T < T_c$

Pro vysoké teploty : $\tanh x \approx x$, takže

$$M = T_c(M + B/\lambda)/T ,$$

a tedy $M = BT_c/\lambda \cdot 1/(T - T_c)$,

a tedy $\chi = C/(T - T_c)$ s $C = \mu_0 T_c/\lambda$,

tzv. Curieův-Weissův zákon

PÁSOVÁ TEORIE FEROMAGNETISMU

E. STONER 1934

Díky korelaci elektronů posuv energie o $1/2 IR$,
kde I je Stonerův parametr a $R = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})/N$ je
relativní převis paralelních spinů nad antiparalelními.

Při teplotě blízké nulové je paralelně navíc (srov. Pauli

para) $1/2 D(\epsilon_F)(IR + 2\mu_B B)$ elektronů, takže

$$M = N\mu_B R = \mu_B/2 \cdot D(\epsilon_F)(IR + 2\mu_B B)$$

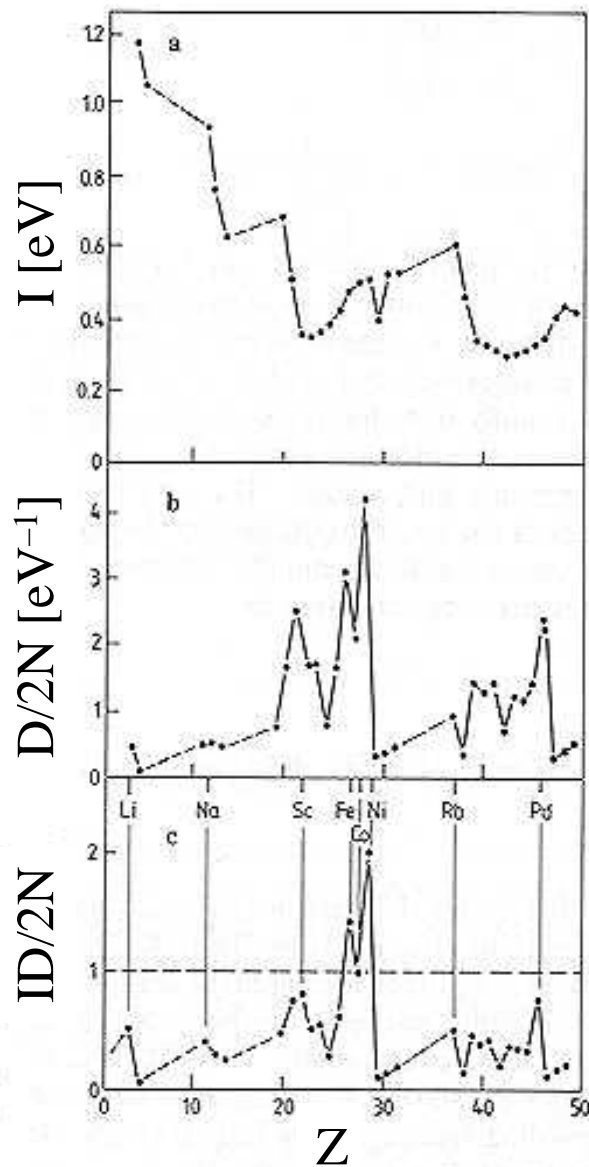
$$= \mu_B/2 \cdot D(\epsilon_F)(IM/N\mu_B + 2\mu_B B)$$

$$\text{Odtud } M = \mu_B^2 D(\epsilon_F) / (1 - ID(\epsilon_F)/2N) \cdot B$$

Pro $ID(\epsilon_F)/2N \rightarrow 1$ lze $M \neq 0$ při $B \rightarrow 0 \Rightarrow$

Feromagnetismus se objevuje od $ID(\epsilon_F)/2N \geq 1$.

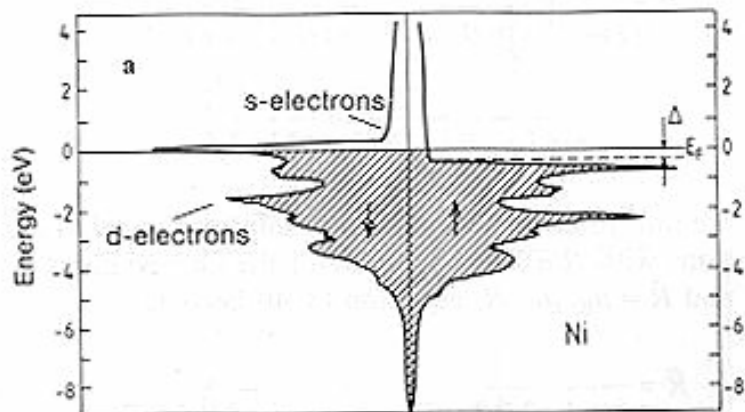
STONEROVO KRITÉRIUM



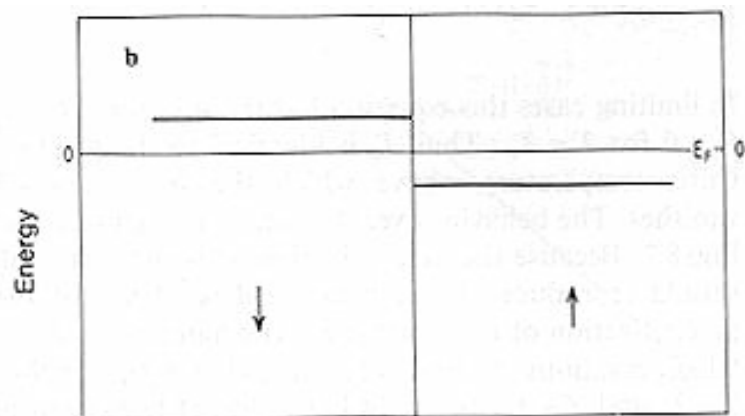
Stonerův parametr I ,
 hustota stavů D a
 Stonerovo kritérium

Prvky Fe, Co a Ni
 vykazují
 feromagnetismus,
 prvky Ca, Sc a Pd se
 blíží potřebným
 podmínkám.

TEPLOTNÍ ZÁVISLOST V PÁSOVÉM MODELU



Uplatní se jen málo elektronů:
použijeme dvouhladinový model



Energie volíme

$$-\mu_B B - IR \text{ a } \mu_B B + IR$$

Výsledek jako u modelu
středního pole :

pro $B = 0$:

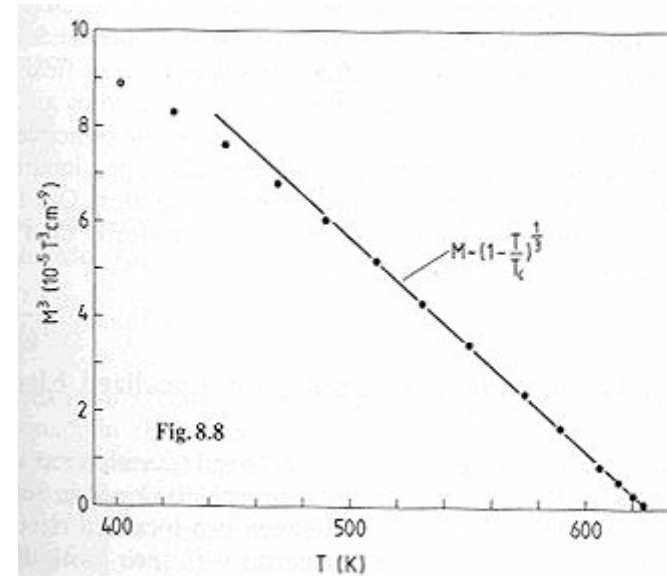
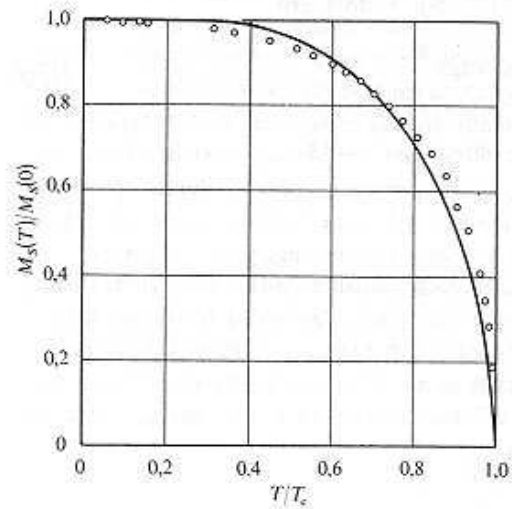
$$m = \operatorname{tgh}(m/t)$$

$$m = M/M_s, \quad t = T/T_c$$

$$M_s = n_{\text{ef}} N \mu_B, \quad T_c = n_{\text{ef}} I / 4k_B$$

n_{ef} = efektivní počet momentů

EXPERIMENT



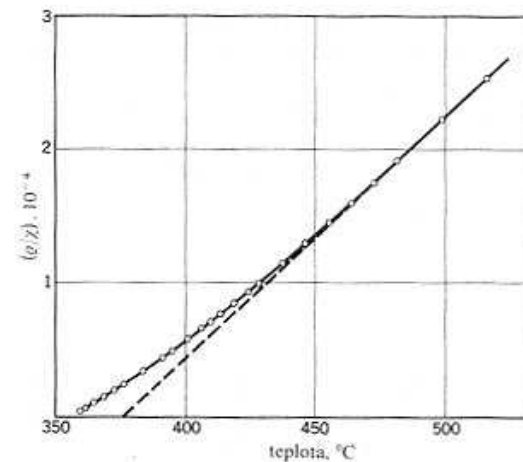
Závislost magnetizace na teplotě - dobrá shoda

ne u krajů:

$$M \sim (1 - T/T_c)^{1/3} \text{ pod } T_c$$

$$\chi \sim (1 - T/T_c)^{4/3} \text{ nad } T_c$$

$$\text{a hodně nad } T_c: \chi \sim (T - \Theta)^{-1}$$



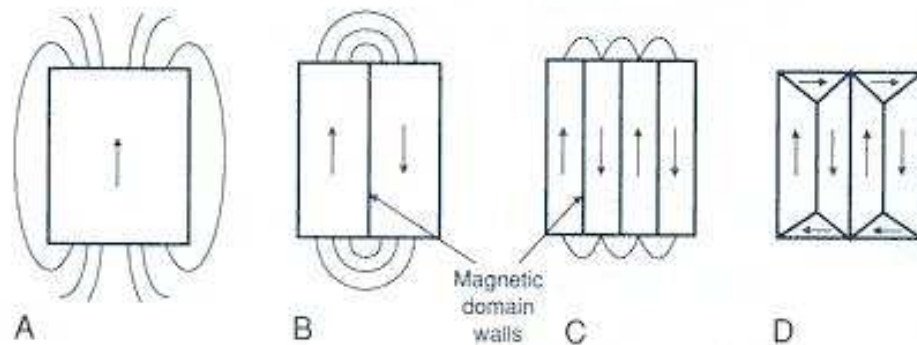
PARAMETRY FEROMAGNETIK

Látka	M_s	T_c	Θ	n_{ef}	β	γ
	MA/m	K	K	1	1	1
Fe	1.75	1042	1100	2.2	0.34	1.33
Co	1.45	1394	1415	1.7	?	1.21
Ni	0.51	628	650	0.6	0.42	1.35
Gd	2.06	302	289	7.6	?	1.3

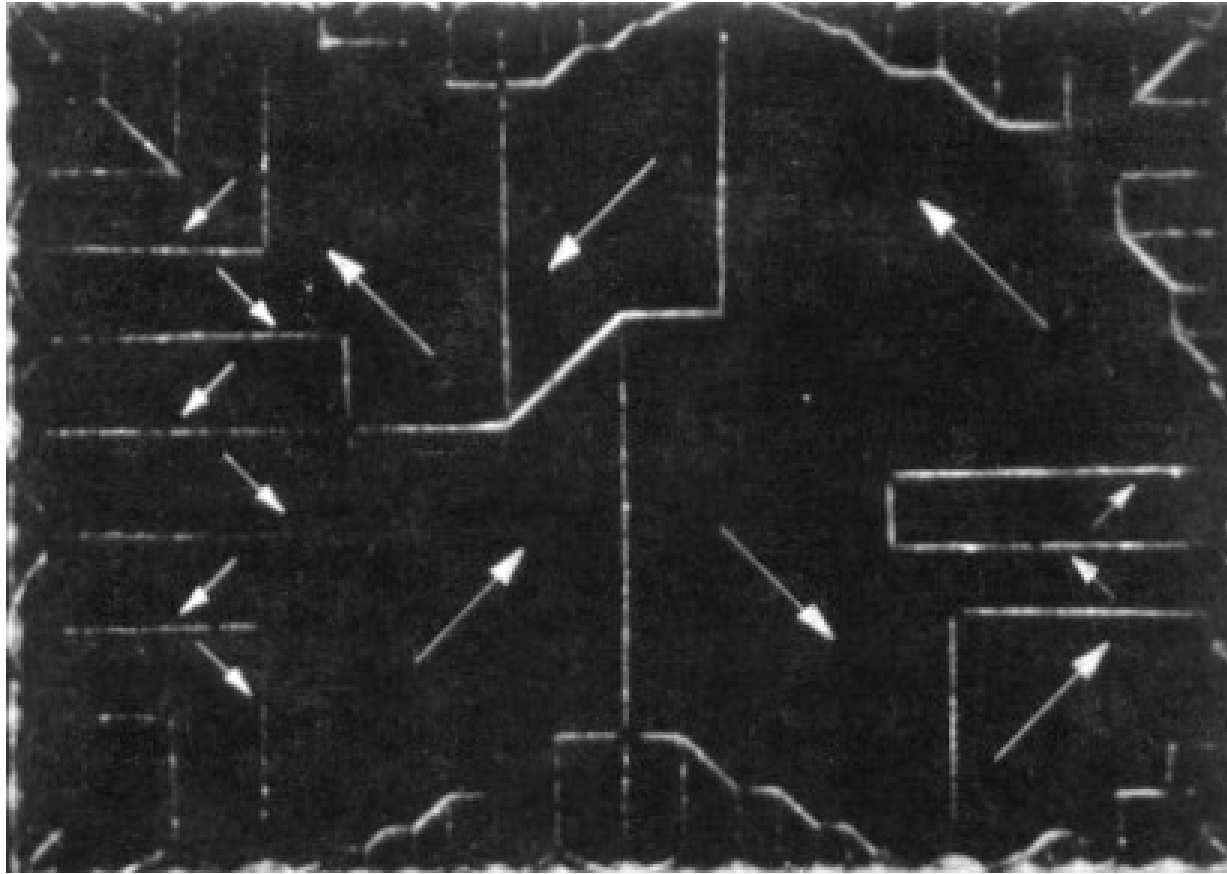
$$M \sim (1 - T/T_c)^\beta, \chi \sim (1 - T/T_c)^\gamma$$

Makroskopická feromagnetika nebývají příliš magnetická. Proč ?

Kromě výměnné energie je třeba započíst i energii pole (a energii anizotropie = vliv krystalového pole).
Výsledkem je vznik domén.



Tvar domén je výsledkem „kompromisu“ mezi minimalizací energie pole a růstem energie na vytvoření hranic domén.



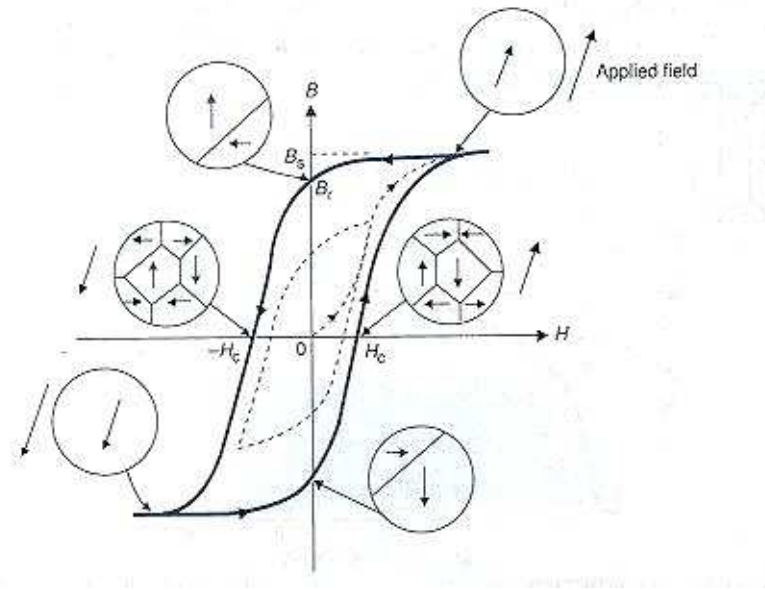
Feromagnetické domény v Ni

Obraz získán Bitterovou technikou : užitím koloidní suspenze feromagnetického materiálu.

Směr určen podle změn objemu v magnetickém poli.

HYSTEREZE

Charakter magnetizace závisí na historii magnetování.



Základní parametry: remanentní (zbytková) magnetizace B_r a koercitivní pole H_c

**Magneticky
tvrdé materiály**

Látka	B_r T	H_c kA/m	$(BH)_{\max}$ kJ/m ³	T_c K
C-ocel (0.9C, 1Mn)	0.95	4	1.6	1041
Cunife (60-20-20)	0.54	44	12	683
Alnico (8-14-25-3Cu-50Fe)	0.76	123	36	1160
SmCo ₅	0.9	600	140	1000
Nd ₂ Fe ₁₄ B	1.1	900	220	620

**Magneticky
měkké materiály**

Látka	$\mu_r \max$ 1	B_s T	H_c A/m
ingot (99.95Fe)	5000	2.2	80
Sife (3-97)	15000	2	12
permalloy (79Ni-21Fe)	10 ⁵	1.1	4
supermalloy (79-15-5Mo)	10 ⁶	0.8	0.2

Kromě feromagnetického
a antiferomagnetického uspořádání
existují ještě další :

Např. :

 speromagnetické (náhodné pevné momenty, $M = 0$)

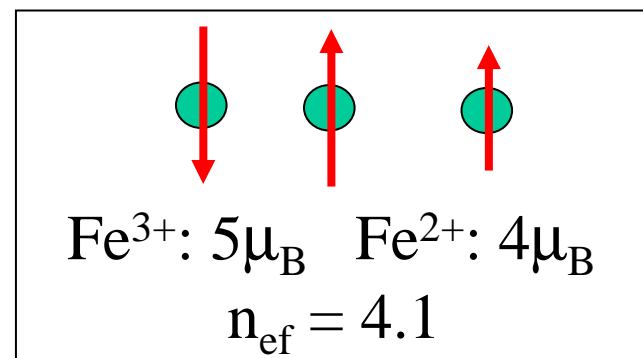
 asperomagnetické (j. výše, $M \neq 0$)

 helimagnetické (šroubovicové uspořádání)

 superparamagnetické (domény jako magnetické momenty)

V případě dvou typů momentů
antiparalelně uspořádaných
mluvíme o ferimagnetismu.

Magnetovec je ferimagnetický.



MAGNETICKÁ REZONANCE

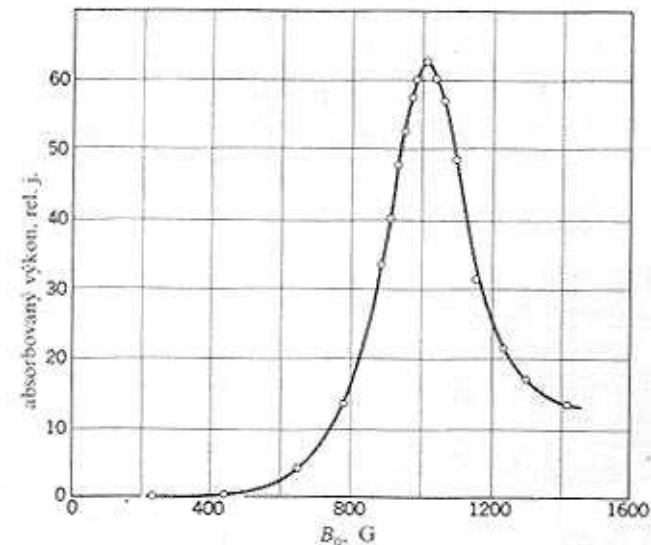
Jednotlivé energie spinů elektronů (jader) v magnetickém poli B mají energetický rozdíl $2\mu_B B$ ($\mu_I/I.B - \mu_I$ je magnetický moment jádra, I spin jádra).

Dopadá-li na takový systém elmg záření o frekvenci ω splňující podmínku

$$\cdot \hbar\omega = 2\mu_B B \quad (= \mu_I/I.B)$$

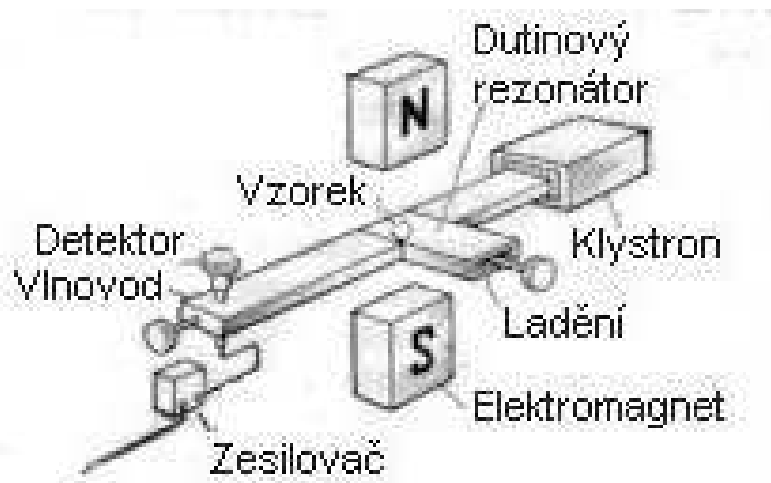
dochází k rezonanční absorpci.

Pro elektrony se jedná o cm-vlny,
pro jádra o radiové vlny



Zavojskij 1944

ELEKTRONOVÁ PARAMAGNETICKÁ REZONANCE (EPR)

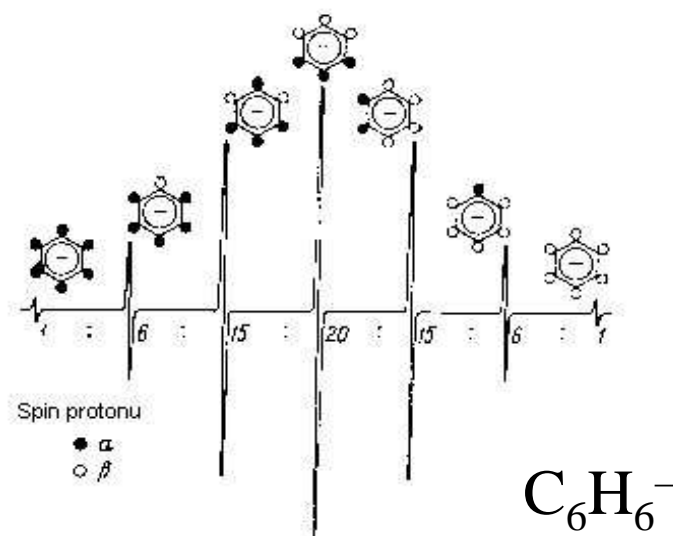


← Schéma

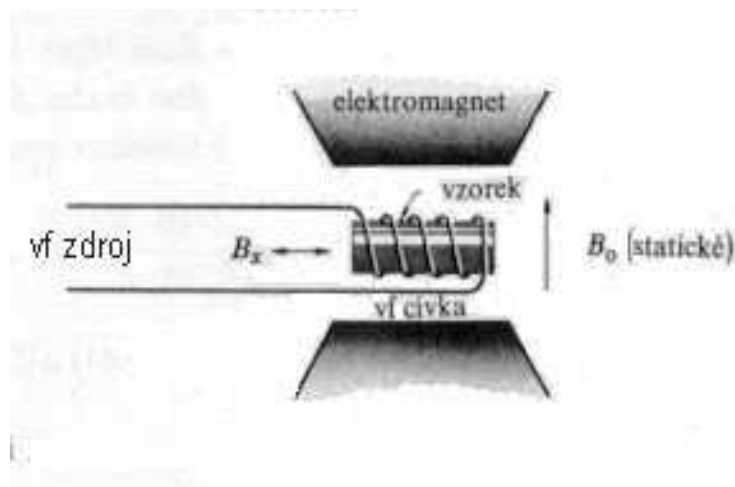
frekvence

$$\nu(\text{GHz}) = 28.0 B(\text{T})$$

vhodné pro studium
radikálů - spinové hustoty :
posuv rezonance díky
interakcím



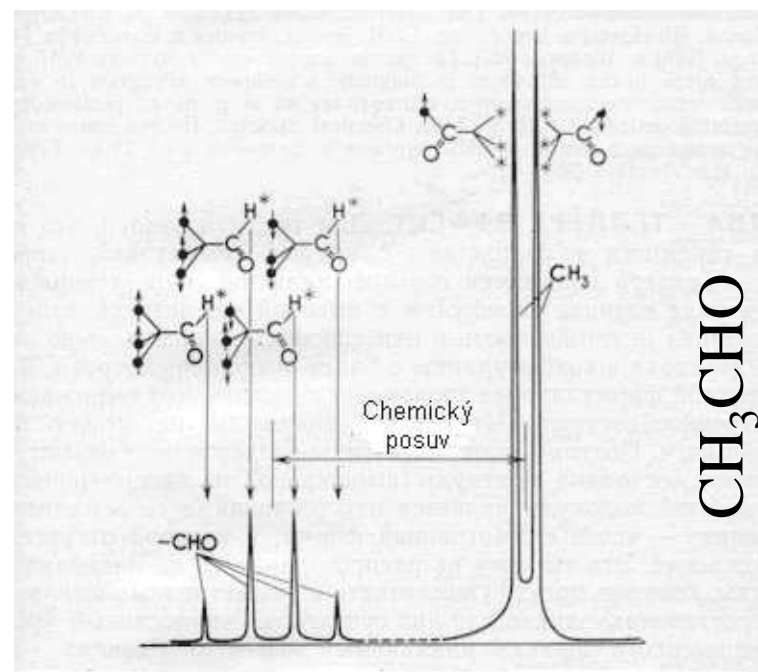
JADERNÁ MAGNETICKÁ REZONANCE (NMR)



← Schéma

frekvence pro proton
 $\nu(\text{MHz}) = 42.58 B(\text{T})$

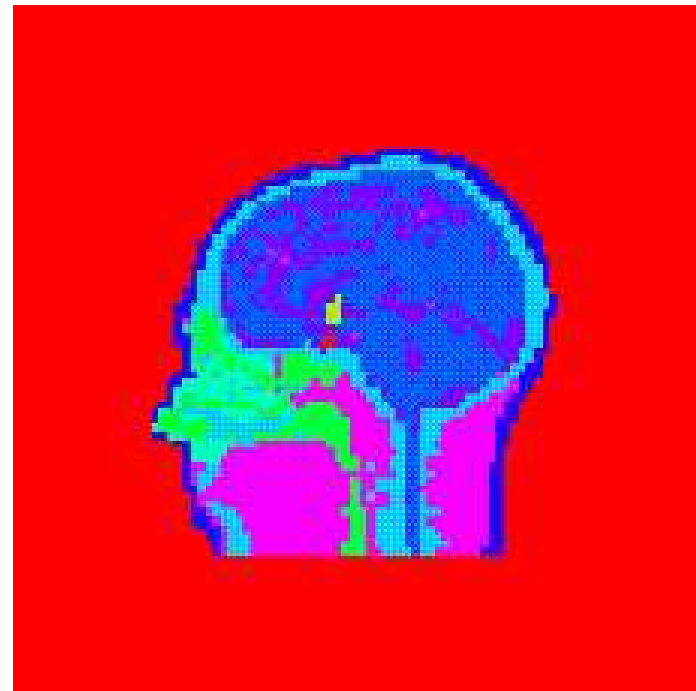
Vhodné pro zkoumání
chemických vazeb -
okolí mění rezonanční
frekvenci = chemický
posuv



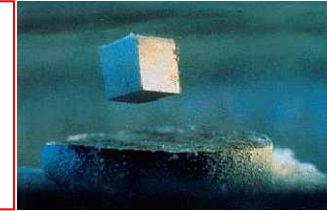
Absorpce je úměrná koncentraci jader.

„Očísľujeme-li“ nějak body vzorku, můžeme zjistit kolik daných jader je v daném místě.

Metoda číslování : lineárně rostoucí magnetické pole
+ skanování + matematika + počítačová technika
= **zobrazování pomocí magnetické rezonance (MRI)**



SUPRAVODIVOST



Jak se chová odpor kovů při nízkých teplotách ?

Klesá postupně k nule ?

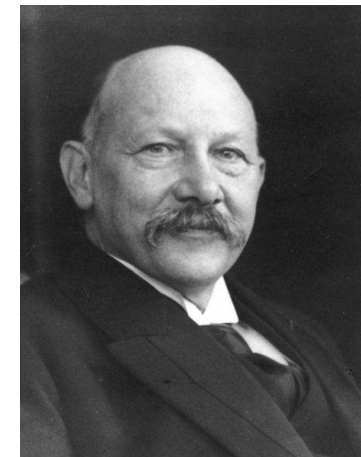
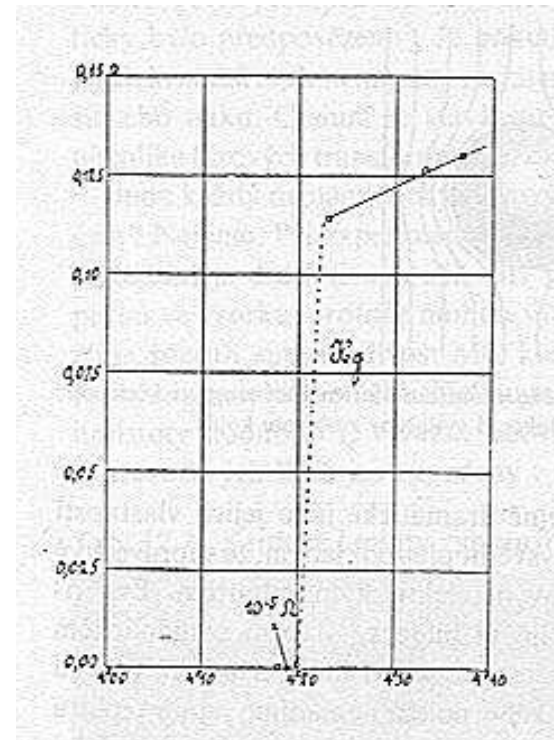
Klesá k nenulové hodnotě ?

Roste ? K nekonečnu ?

JINAK !

H. Kamerlingh-Onnes 1911

Skokem k nule !



Nulový odpor při nízkých teplotách (pod tzv. kritickou teplotou) vykazuje řada prvků a sloučenin.

Mez na rezistivitu $10^{-25} \Omega\text{m}$, proti mědi s $10^{-7} \Omega\text{m}$.

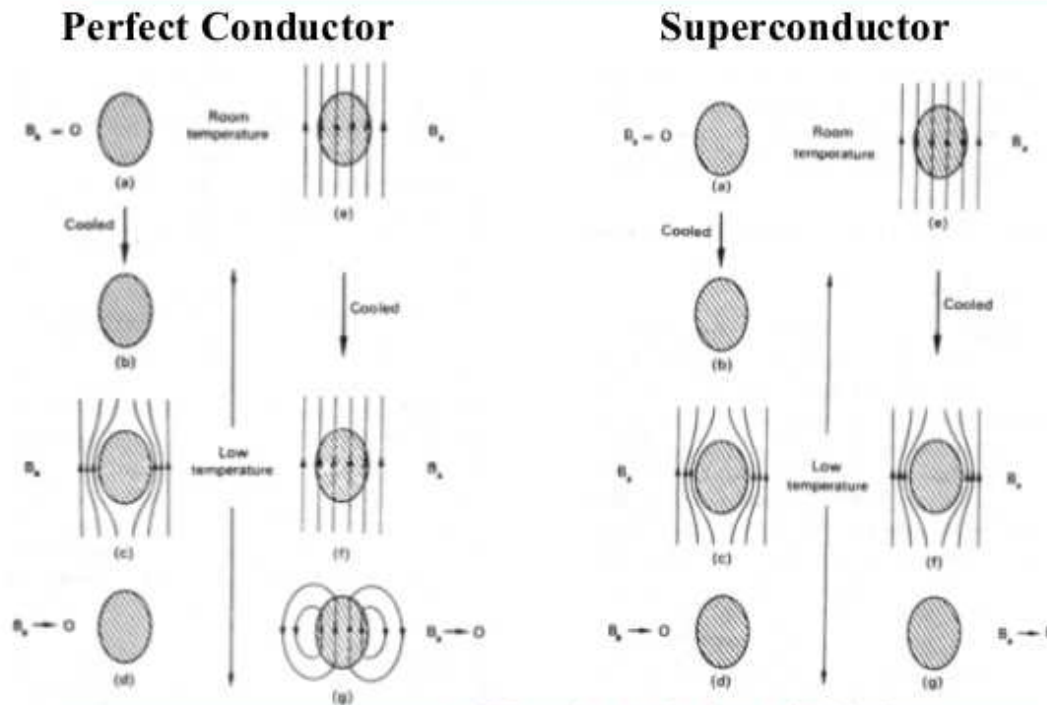
Do roku 1986 byla maximální kritická teplota 23 K.

Po Bednorz-Muellerově revoluci (1986) jsou kritické teploty nad 77 K

Ideální vodič versus supravodič

Obecně platí $IR = U = \oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = \iint \text{rot } \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = -\partial\Phi/\partial t$,
kde Φ je magnetický indukční tok. Při $R = 0$ se Φ nemění.

**A perfect conductor is a flux conserving medium;
a superconductor is a flux expelling medium.**



Meissnerův –
Ochsenfeldův
jev (1933)



HLOUBKA VNIKU

Pohybová rovnice $m d\mathbf{v}/dt = -e\mathbf{E}$ a vyjádření pro hustotu proudu $\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}$ dá $d\mathbf{j}/dt = ne^2/m\mathbf{E}$.

Odtud : $\mathbf{rot} d\mathbf{j}/dt = ne^2/m \mathbf{rot} \mathbf{E} = - ne^2/m d\mathbf{B}/dt$

Po londonovské integraci $\mathbf{rot} \mathbf{j} = - ne^2/m \mathbf{B}$.

Protože $\mathbf{j} = 1/\mu_0 \mathbf{rot} \mathbf{B}$

a $\mathbf{rot} \mathbf{rot} \mathbf{B} = \mathbf{grad} \operatorname{div} \mathbf{B} - \Delta\mathbf{B} = - \Delta\mathbf{B}$, dostaneme

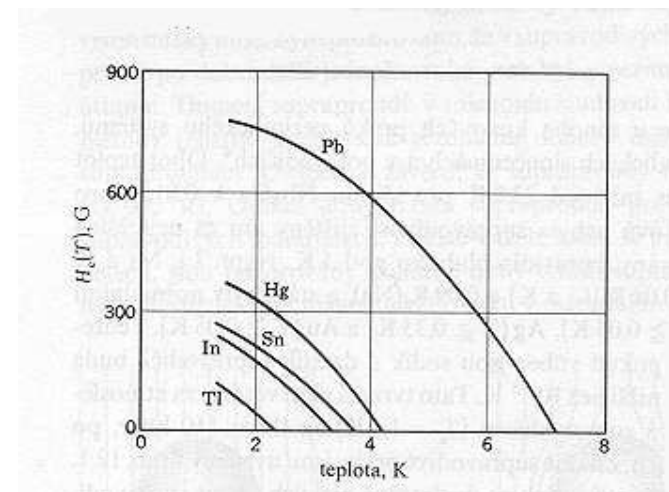
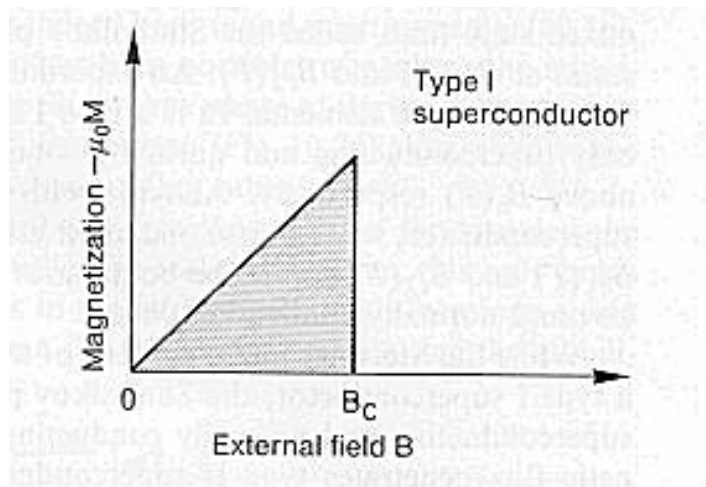
$$\Delta\mathbf{B} = ne^2/m\mu_0 \cdot \mathbf{B}$$

Z 1D varianty je patrné, že pole (a proud) proniká do hloubky $\lambda = \sqrt{(\mu_0 m / ne^2)}$.

(Řešení úměrné $\exp(-x/\lambda)$)

Magnetické pole může zase vytlačit supravodivý stav.

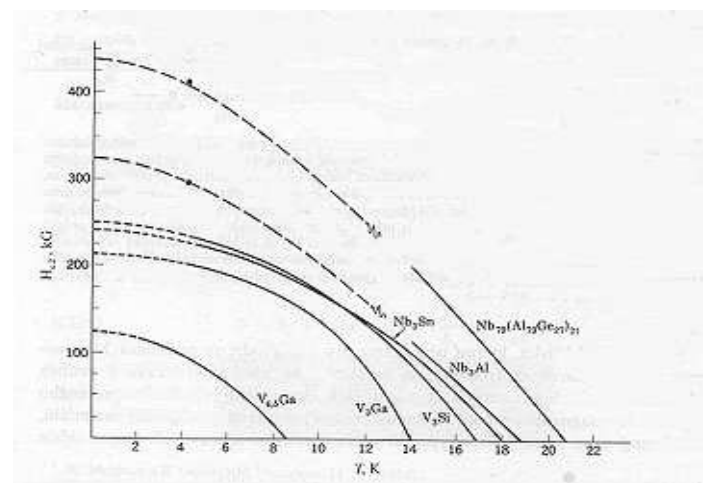
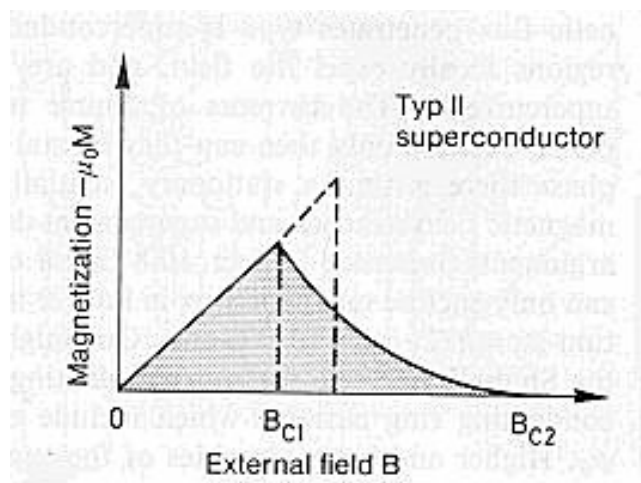
U supravodičů **1. druhu** je magnetizace $M = -B_{\text{ext}}/\mu_0$, do kritické indukce závislé na teplotě.



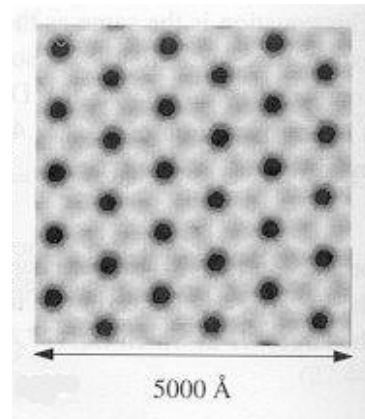
$$B_c(T) \approx B_{c0} \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)$$

Supravodič je tedy ideálním diamagnetikem.

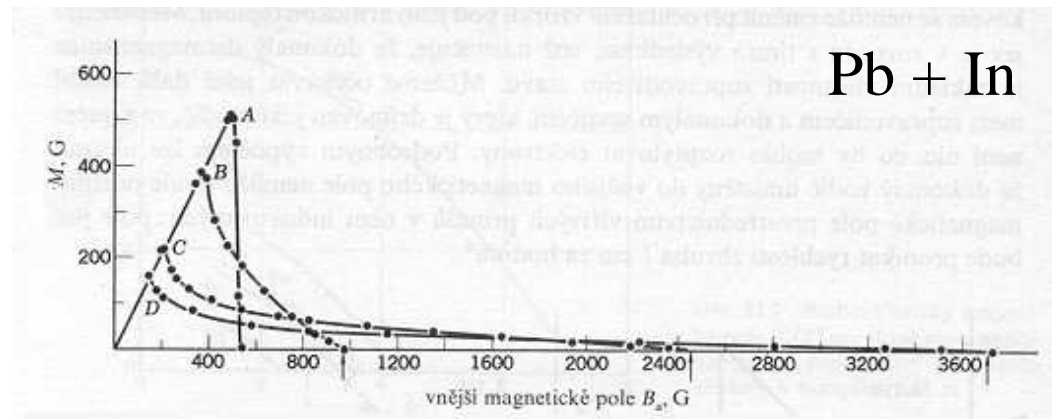
U supravodičů **2. druhu** je magnetické pole zcela vytlačeno do kritického pole B_{c1} , pak v intervalu polí B_{c1} až B_{c2} se vytváří směs normálních a supravodivých oblastí. Magnetické pole proniká normálními oblastmi.



Obvykle vzniká šesterečná mřížka.



Druh supravodiče závisí na koherenční délce ξ :
 $\xi > \sqrt{2}\lambda$ odpovídá 1. druhu, $\xi < \sqrt{2}\lambda$ 2. druhu



$$B_{c1} \approx \xi / \lambda B_c$$
$$B_{c2} \approx \lambda / \xi B_c$$

S množstvím příměsí se koherenční délka zkracuje a hloubka vniku roste.

PARAMETRY NÍZKOTEPLTNÍCH SUPRAVODIČŮ

Látka	T_c K	B_c mT	ξ nm	λ nm
Al	1.18	10	1300-1600	16-50
Sn	3.7	31	100-300	34-75
Hg	3.95	34	?	38-45
Pb	7.2	80	51-96	39-63
Nb	9.3	198	38	39
Nb ₃ Sn	18.5	3	4	160

VYSOKOTEPLTNÍ SUPRAVODIČE



První : Bednorz & Müller 1986 :
 $\text{LaBaCuO}_4 - 35 \text{ K}$

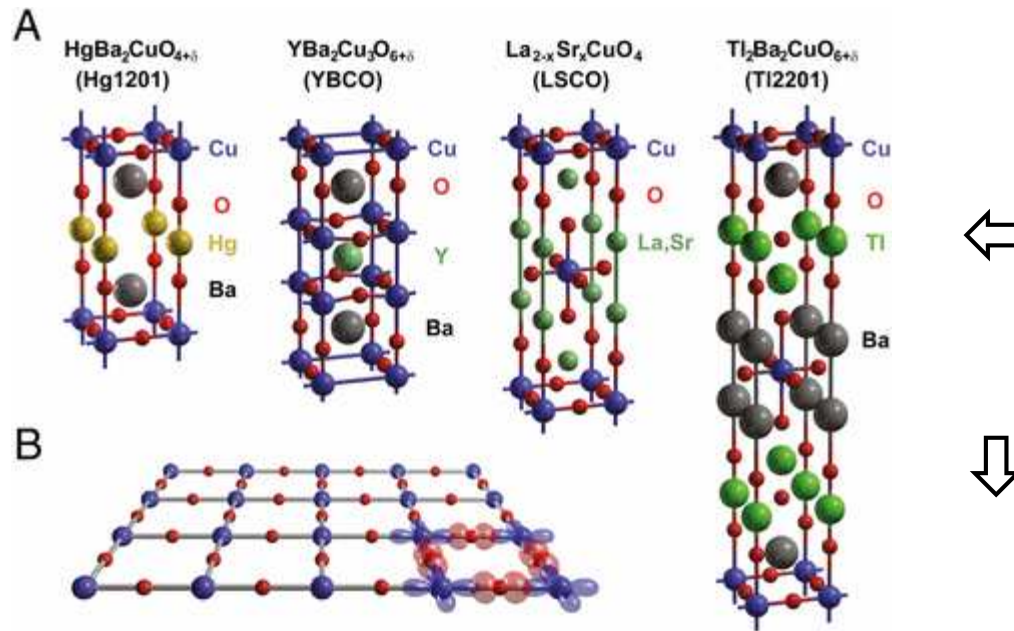


V roce 1987 obdrželi Nobelovu cenu.

Brzo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} - 92 \text{ K}$
nad teplotou zkapalnění dusíku 77 K

Dnes řada různých typů : kupráty,
pniktidy, organické supravodiče,...

KUPRÁTY



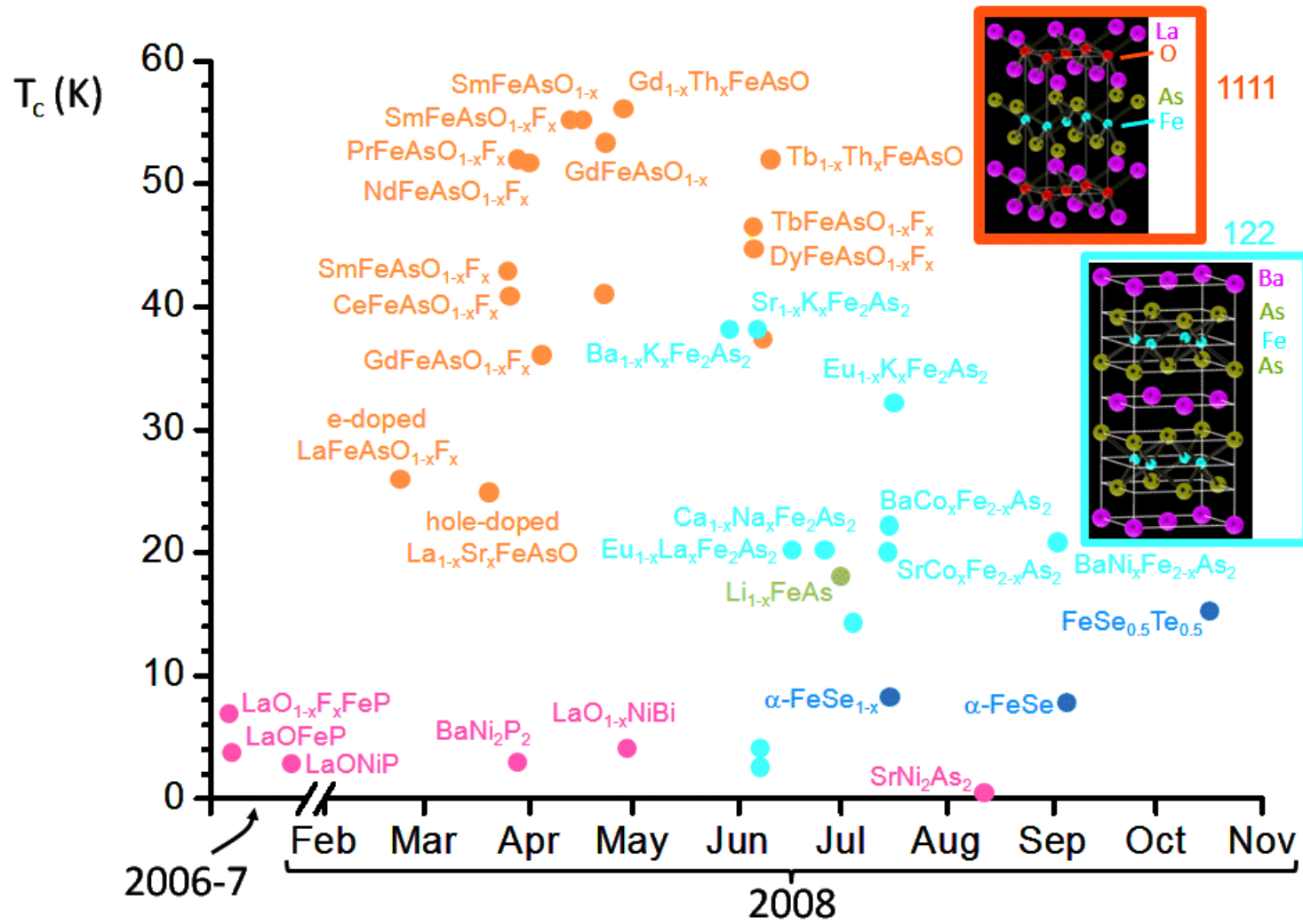
perovskitová
struktura



data

Formula	Notation	T_c (K)	No. of Cu-O planes in unit cell	Crystal structure
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	123	92	2	Orthorhombic
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_5$	Bi-2201	20	1	Tetragonal
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Bi-2212	85	2	Tetragonal
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Bi-2223	110	3	Tetragonal
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	Tl-2201	80	1	Tetragonal
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Tl-2212	108	2	Tetragonal
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Tl-2223	125	3	Tetragonal
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	Tl-1234	122	4	Tetragonal
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	Hg-1201	94	1	Tetragonal
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Hg-1212	128	2	Tetragonal
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	Hg-1223	134	3	Tetragonal

Pniktidy



SOUČASNÝ REKORD ?



Říjen 2007

175 K

2015

Conventional superconductivity at 203 K at high pressures

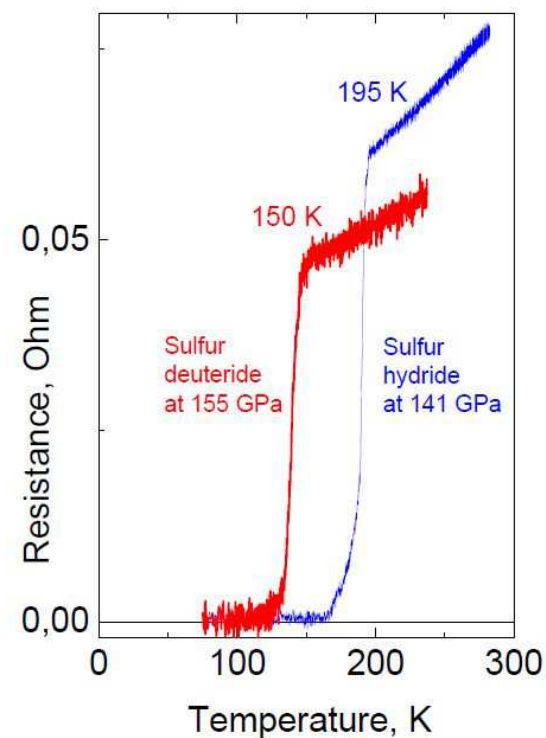
A.P. Drozdov^{1*}, M. I. Erements^{1*}, I. A. Troyan¹, V. Ksenofontov², S. I. Shylin²

¹Max-Planck Institut für Chemie, Hahn-Meitner Weg 1, 55128, Mainz, Germany

²Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg-University Mainz, Staudingerweg 9, 55099 Mainz, Germany

H₂S supravodič
při vysokém tlaku
155 GPa

Kritická teplota 203 K
(nepřímo)



TEORIE BCS

Práce 1957, Nobelova cena 1972



Bardeen, Cooper, Schrieffer

Po skoro 50 létech neúspěšných a poloúspěšných
pokusů

Exp. klíč : předpověď a potvrzení izotopového
jevu = $T_C \sim 1/\sqrt{M}$ (Fröhlich 1950) \Rightarrow role mříže

Teor. klíč : párování elektronů destabilizuje
Fermiho moře (Cooper 1956)

Izotopový jev experimentálně :

$T \sim 1/M^\alpha - \alpha =$ Hg : 0.50, Pb : 0.49 ale Cd : 0.32 a Zr : 0.00

Vliv fononů :

interakční člen pro rozptyl 2 elektronů ze stavu s vlnovými čísly \mathbf{k} a \mathbf{k}' do stavů s vlnovými čísly

$\mathbf{k}+\mathbf{q}$ a $\mathbf{k}'-\mathbf{q}$:

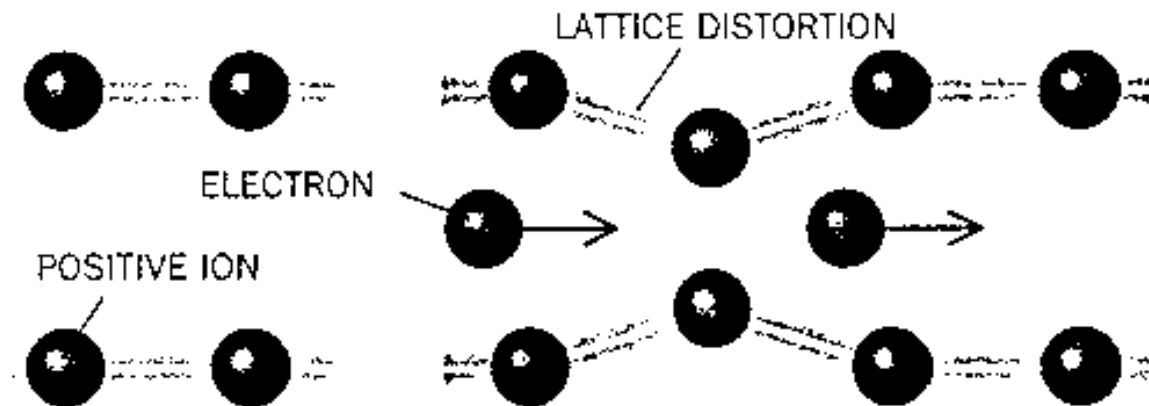
$$\frac{2\hbar\omega(\mathbf{q})|M(\mathbf{q})|^2}{(\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}))^2 - (\hbar\omega(\mathbf{q}))^2}$$

Pokud změna energie elektronu je malá, je člen záporný a fonony vedou k přitahování elektronů.

Pokud $-V \equiv \left\langle -\frac{2|M(\mathbf{q})|^2}{\hbar\omega(\mathbf{q})} + U(\mathbf{q}) \right\rangle < 0$, kde $U(\mathbf{q})$ odpovídá stíněné Coulombovské interaci je i výsledné působení přitažlivé.

Názorně :

Elektrony deformují mříž,
dochází ke koncentraci kladných iontů, která vydrží
relativně dlouho, protože atomy (ionty) v mříži jsou
pomalé,
a tato nadkoncentrace přitahuje další elektron.



Hrubý odhad vzdálenosti $\approx \xi : \approx v_F \cdot 1/\omega_D \approx 1 \mu\text{m}$
(Velký rozměr v porovnání se střední vzdáleností.)

ZÁKLADNÍ VÝSLEDKY BCS TEORIE

Elektrony vytvářejí Cooperovy páry (při $T = 0$ všechny),
pár je v s -stavu a má nulový spin,
vazbová energie páru je 2Δ .

Platí $\Delta(0) \approx 2\hbar\omega_D \exp(-1/VD(\epsilon_F))$
a $\Delta(T) \approx \Delta(0) \cdot (1 - (T/T_C)^2)$,
přičemž $k_B T_C \approx 0.57 \Delta(0)$.

$10 \text{ K} \approx 0.9 \text{ meV}$
--

Celková vazbová energie je $1/2 D(\epsilon_F)\Delta^2$.

Z rovnice $B_c^2/2\mu_0 = 1/2 D(\epsilon_F)\Delta^2$ dostaneme pro
kritickou indukci $B_c = \sqrt{(\mu_0 D(\epsilon_F))} \cdot \Delta$.

Cooperovy páry v supravodiči se
nechovají nezávisle

Supravodivost je pak výsledkem
„koherentního“ chování párů

Koherence je charakterizována stejnou
fází vlnové funkce párů

Proud párů teče, pokud zisk energie při roztržení pásu je menší než vazebná energie páru :

$$\hbar^2/2m.(k_F + K)^2 - \hbar^2/2m.(k_F - K)^2 = 2\hbar^2/m.k_F K \geq \Delta$$

tj. pokud hustota proudu je menší než kritická hustota

$$j_c = ne.\hbar K/m = en \Delta/2\hbar k_F$$

100 GA/m ²

Koherence vyplývá z relací neurčitosti

$$\Delta \approx \delta E \approx v_F \delta p \approx v_F \hbar/\xi$$

Odkud $\xi \approx v_F \hbar/\Delta = v_F \cdot 1/\omega_D \cdot \exp(1/VD(\epsilon_F))$

Z teorie vyplývá vztah pro proud (už Londonové):

$$\mathbf{j} = -ne\hbar/2m(\nabla\varphi + 2e/\hbar\mathbf{A}).$$

(φ je fáze celkové vlnové funkce a \mathbf{A} vektorový potenciál.)

Provedením rotace dostaneme londonovský vztah.

Z této rovnice vyplývá kvantování magnetického toku prstencem :

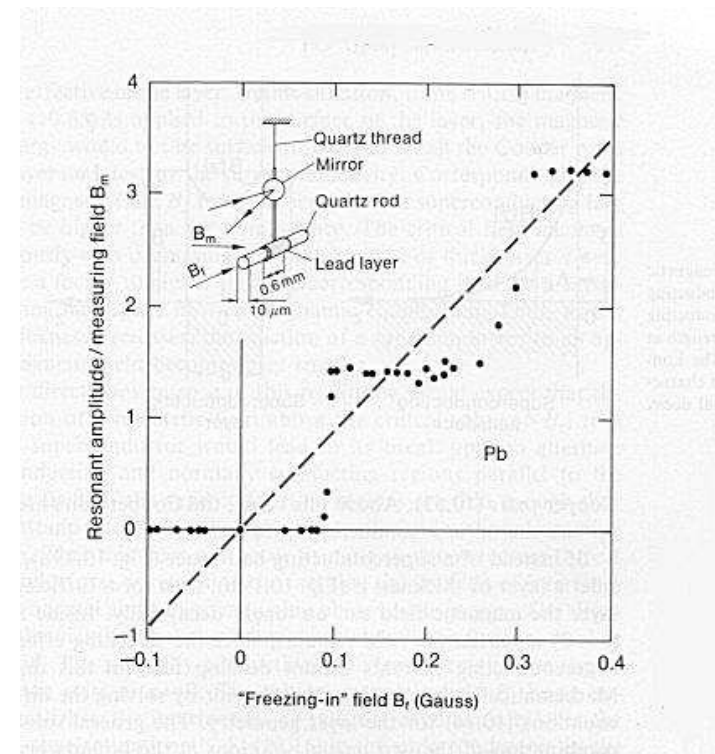
Uvnitř prstence je $\mathbf{j} = 0$, takže

$$\nabla\varphi + 2e/\hbar\mathbf{A} = 0$$

Odtud

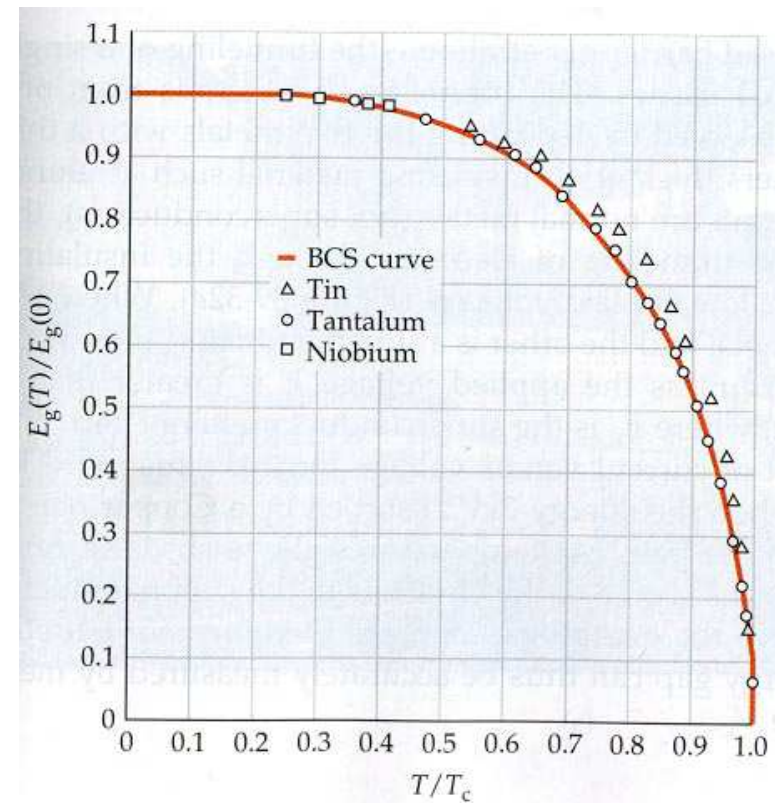
$$\begin{aligned}\Phi &= \iint \mathbf{B}\cdot d\mathbf{S} = \oint \mathbf{A}\cdot d\mathbf{l} = \\ &= \hbar/2e \oint \nabla\varphi\cdot d\mathbf{l} = p\cdot\pi\hbar/e = p\Phi_0,\end{aligned}$$

kde $\Phi_0 = 2\times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ je fluxoid.



OVĚŘENÍ BCS

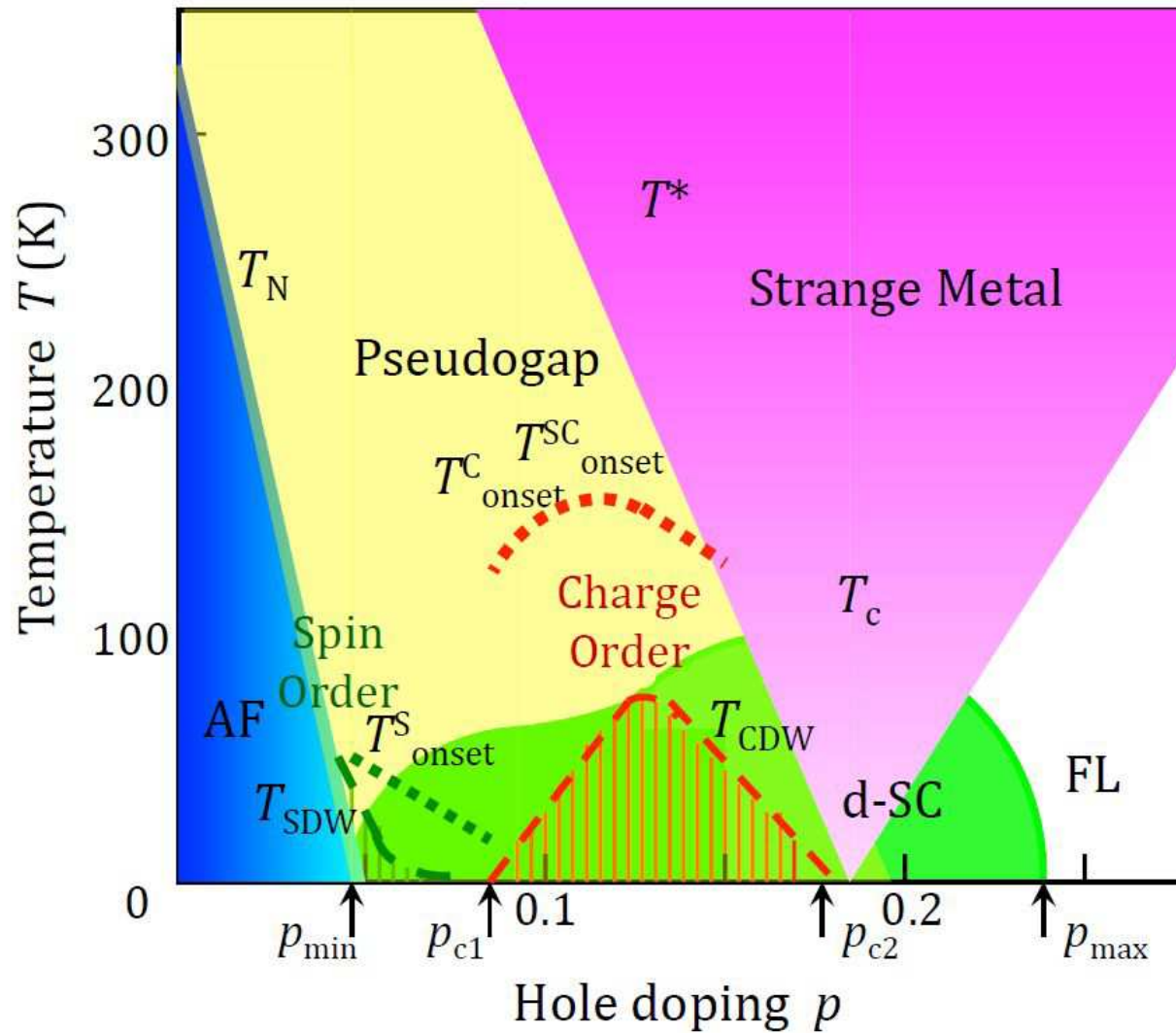
Látka	$2\Delta(0)$ meV	$2\Delta/k_B T_c$ 1
Al	0.34	3.3
Sn	1.15	3.4
Hg	1.65	4.3
Pb	2.73	4.2
Nb	3.05	3.7
Nb ₃ Sn	4.7	3.0
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	30	4.0
BCS	–	3.53



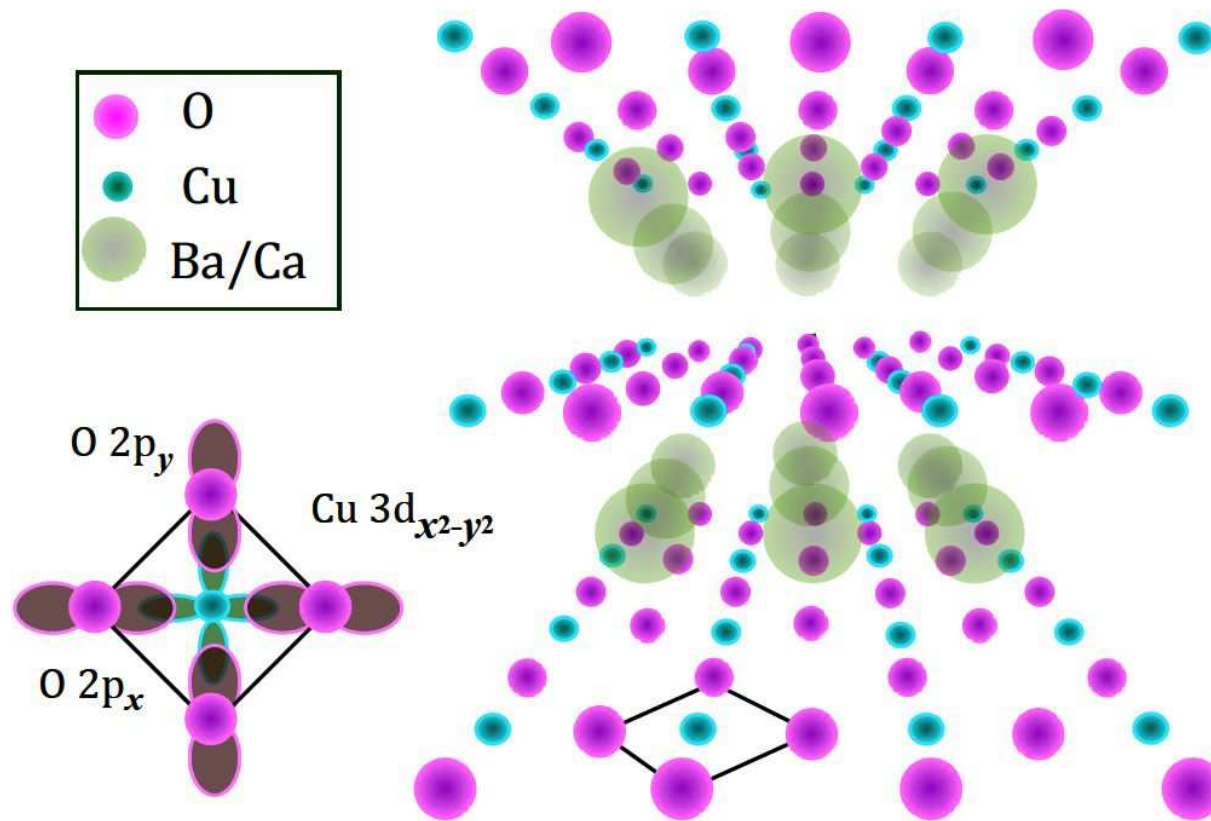
Vysokoteplotní supravodiče se chovají
jinak

S výjimkou H_2S – pro vodík je Debyeova
frekvence vysoká

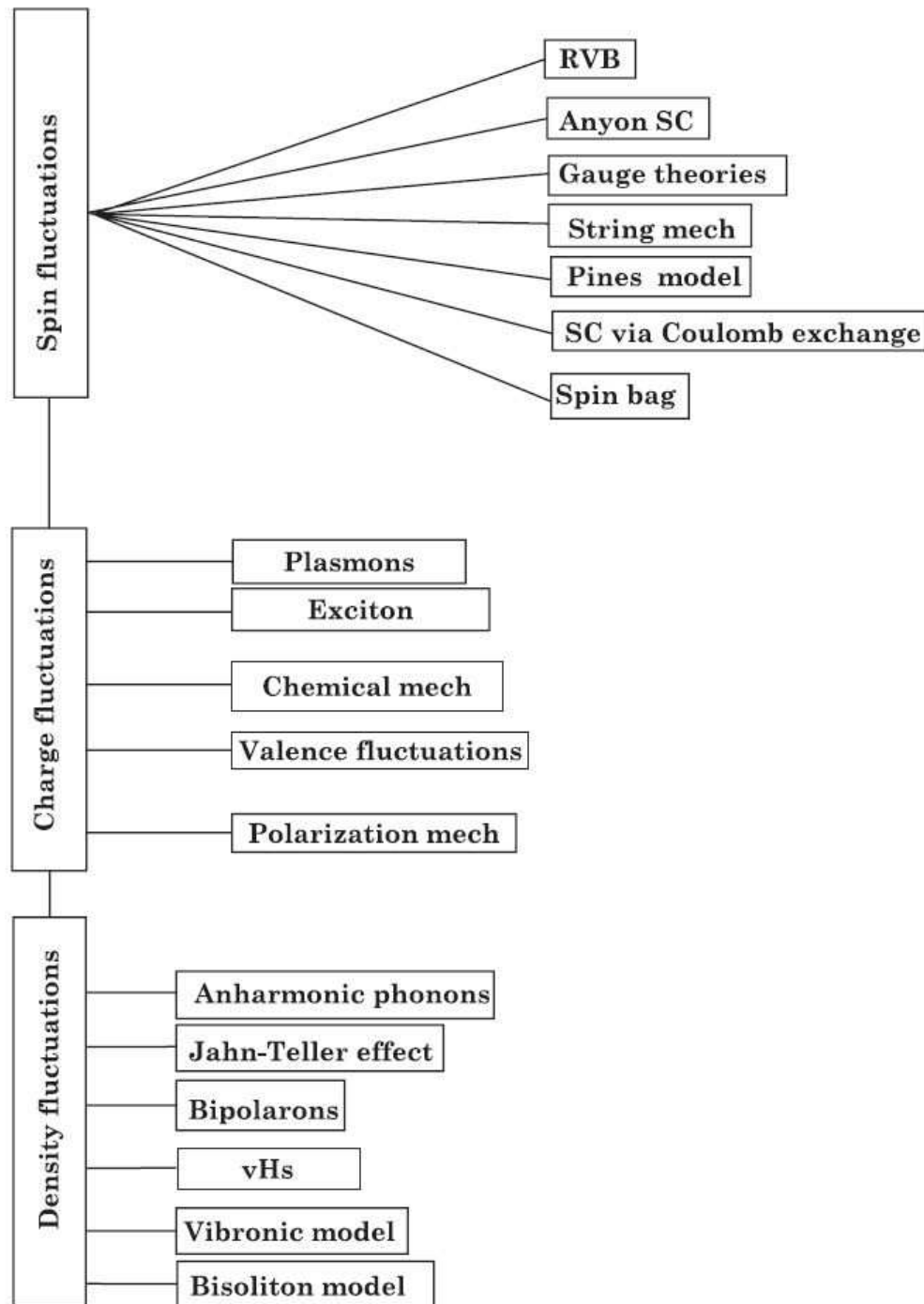
Povšimneme si kuprátů



Fázový diagram . Za supravodivost mohou díry



Důležité jsou CuO_2 roviny – systém je silně anizotropní, pár má d-symetrii



Teorie
vysokoteplotní
supravodivosti

Spin, náboj
nebo hustota
?

SPINOVÉ FLUKTUACE

Nedopovaný kuprát je antiferomagnetický

Spinové fluktuace přetrvávají i mimo AF oblast

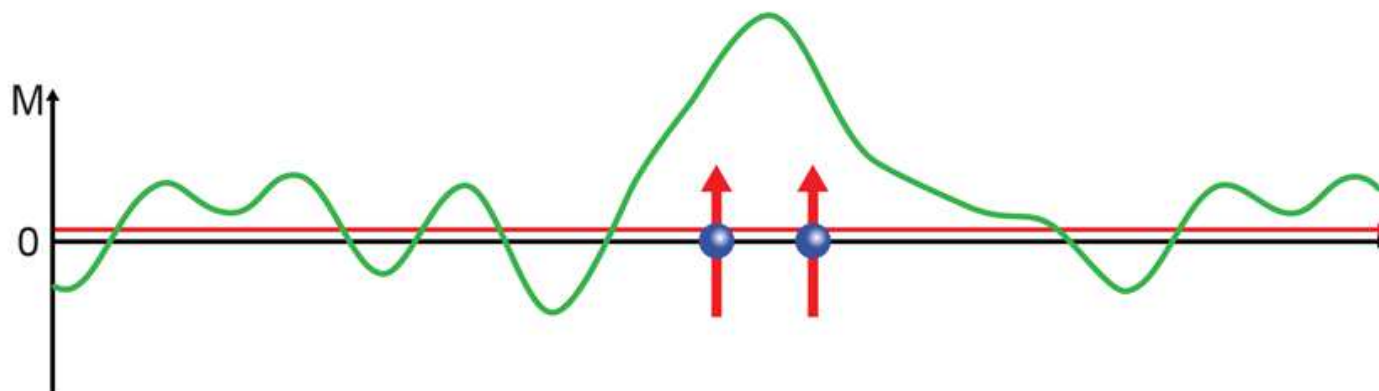
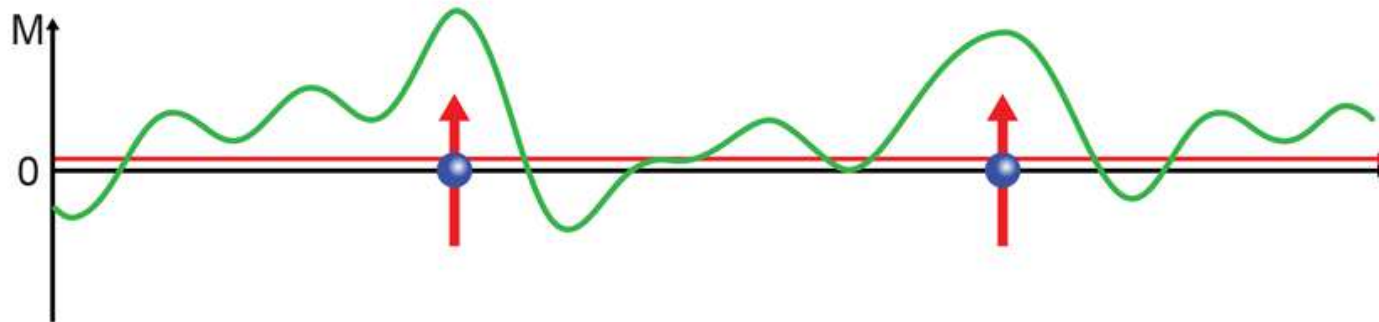
Vlny spinových fluktuací hrají roli zvukových vln

Díra vyvolá vlnu spinových fluktuací a ta ovlivní další díru

Díry vytvářejí pár díky magnetické vazbě již nad kritickou teplotou – pár vychází v d-stavu

Coulombovská interakce zabrání párování na jednom místě – až u sousedů

K supravodivosti dochází až Boseovskou kondenzací Cooperových párů, které se chovají jako bosony



Schéma

Spiny mají být antiparalelní !

BOSEOVA-EINSTEINOVA KONDENZACE

Pro bezspinové bosony s energií $\varepsilon = p^2/2m$

Pro hustotu n platí : ↓ Bose-Einstein

$$n = \int \frac{1}{\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T) - 1} \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\text{kde } D(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

je hustota stavů

Chemický potenciál μ je nekladný

(z podmínky pro konvergenci

$$\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T) < 1)$$

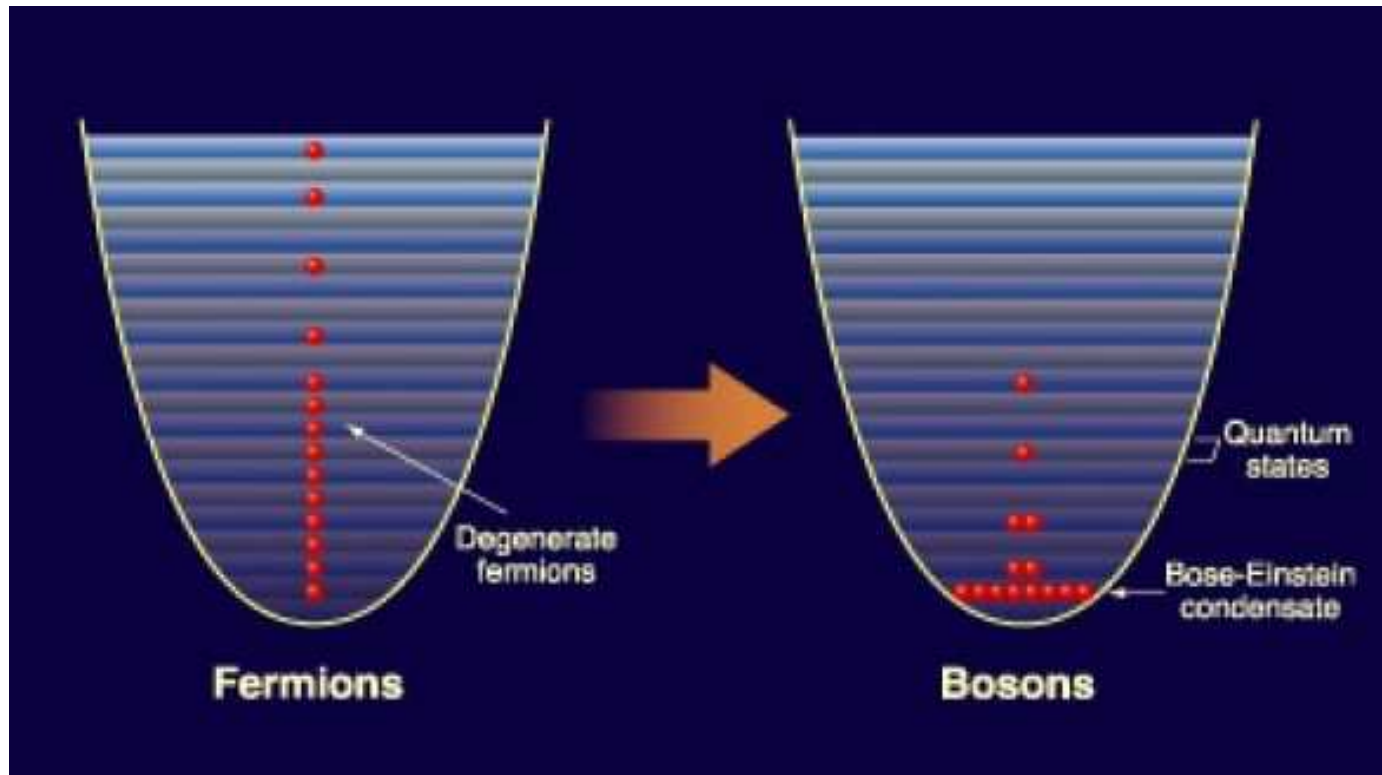
Při snižování teploty, při dané koncentraci,
musí chemický potenciál růst

Když dosáhne hodnoty nula, musí se
začít částice hromadit ve stavu
s nejmenší energií $\varepsilon = 0$

To nastane, když

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{4\pi^2} \cdot (2m/\hbar^2)^{3/2} \int \sqrt{\varepsilon} / (\exp(\varepsilon/k_B T_0) - 1) d\varepsilon = \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \cdot (2mk_B T_0/\hbar^2)^{3/2} \int \sqrt{z} / (\exp(z) - 1) dz \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \cdot \zeta(2/3) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \cdot 2.6124 \end{aligned}$$

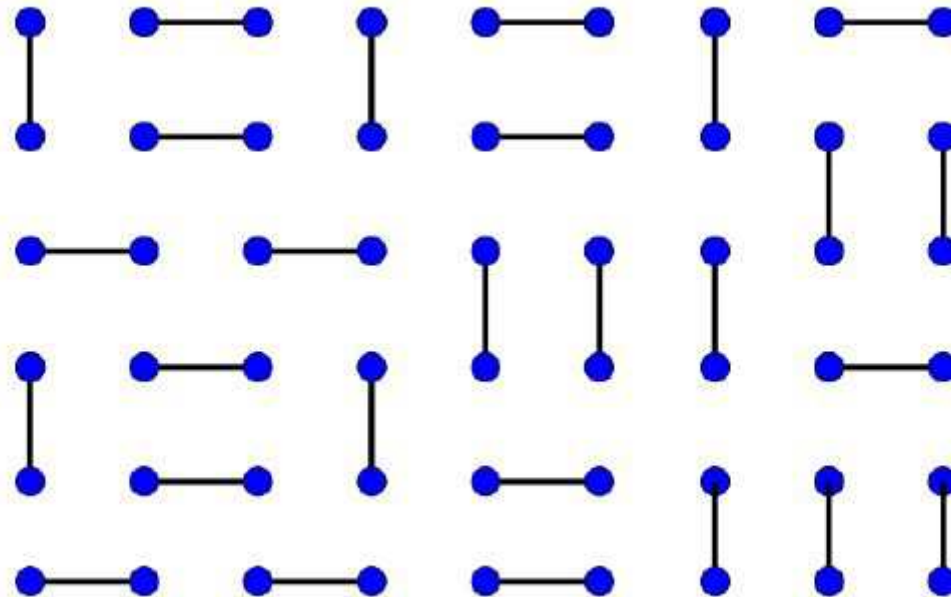
$$\text{Odtud } T_0 = \hbar^2/mk_B \cdot (1/\zeta(2/3))^{2/3} n^{2/3}$$



Odlišné chování fermionů a bosonů
v oblasti nízkých teplot

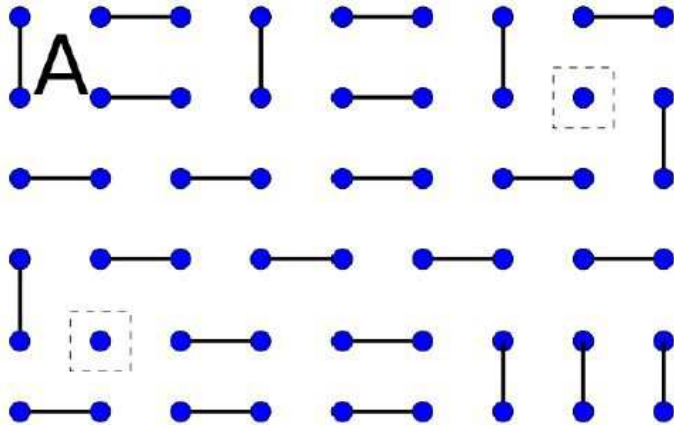
RVB model : rezonující valenční vazba

Anderson 1987



Snížení energie systému díky vytvoření
singletních vazeb

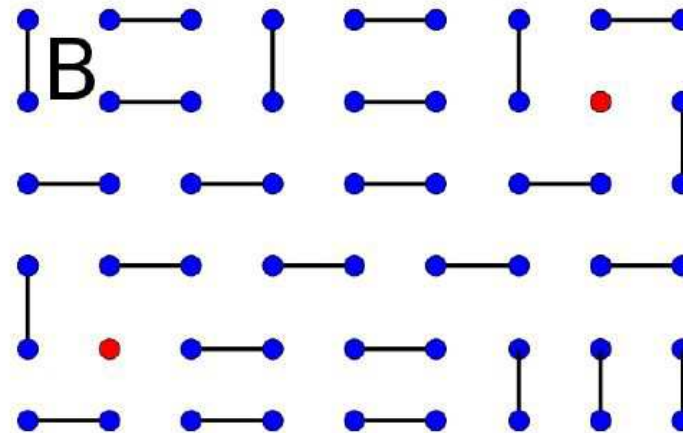
Po dopování vznikají dva typy excitací



Nenabitý
spinon

a bezspinový
holon

(trypon ?)



Bezspinové holony jsou bosony
a ty mohou boseovsky kondenzovat

To vede k supravodivosti

Očekávaná kritická teplota je cca 250 K

Původně model očekával s-stav páru,
byl pak modifikován pro d-stav



Zlatý grál :
supravodič při pokojové
teplotě

Využití : radikální snížení spotřeby energie,
levný přenos energie, silná magnetická pole
(levitace pro dopravu či fúzi) atd.

Drobný (?) problém : Zatím (?) neumíme

DĚKUJI ZA
POZORNOST

OBSAH

Úvod 2-10

Krystalová struktura 11- 27

(Teorie grup 11-16, Krystalické struktury 17-28)

Rentgenovská difrakce 29-44

(Rentgenovo záření 29-32, Rentgenovská difrakce 33-44)

Chemická vazba 45-52

Vazby v pevných látkách 53-66

Kmity mříže 67-73

Tepelné vlastnosti 74-91

(Tepelná kapacita (Debye) 74-84, Fonony 85, tepelná roztažnost 86-87, tepelná vodivost 88-91)

Elektrony 92-111

(Stavby 92-95, BE a FD rozdělení 96, Fermi-Diracovo rozdělení 97-100, Tepelná kapacita 101-102, Elektrická a tepelná vodivost 103-108, Hallův jev 109-111)

Pásová teorie 112-119

Semiklasická dynamika 120-127

(Dynamika 120-122, Fermiho plocha 123-127)

Polovodiče 128-144

(Polovodiče 128-138, PN-přechod, tranzistor 139-144)

Magnetismus 145-161

(Úvod 145-149, diamagnetismus 150-152,

Paramagnetismus 153-159, věta BvL 160, Adiabatická demagnetizace 161)

Kooperativní magnetismus aj. 162-185

(Výměnná interakce 163-166, Lokalizované momenty 167-171, Pásová teorie feromagnetismu 172-174, Exp. data 175-176, Domény a hystereze 177-181, Magnetická rezonance 182-185)

Supravodivost 186-202

(Supravodivost 186-194, Vysokoteplotní 195-199, BCS teorie 200-207, Vysokoteplotní 2 208- 219, Grál 220)

Obsah 222-223