

# **Fyzika pro chemiky II**

## **Fyzika pevných látek**

### **Část 3. Magnetické vlastnosti pevných látek**

**jaro 2020**

**Petr Mikulík**

*Ústav fyziky kondenzovaných látek  
Přírodovědecká fakulta  
Masarykova univerzita, Brno*

## Magnetické vlastnosti tuhých látek

Magnetické vlastnosti pevných látek.

Supravodivost.

Proč? Jde nám o vliv elektronů a jejich spinu na vlastnosti pevných látek.

**Maxwellovy rovnice a materiálové vztahy**

Magnetické vlastnosti:  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{H}$  – magnetická indukce a intenzita,  $\mathbf{M}$  – magnetizace,  $\mu$  a  $\mu_0$  – permeabilita

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} & \mathbf{D} &= \epsilon \mathbf{E} \\ \operatorname{div} \mathbf{D} &= \rho & \mathbf{B} &= \mu \mathbf{H} \\ \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} & \mathbf{j} &= \sigma \mathbf{E} \\ \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 \end{aligned}$$

**Rychlost světla, permitivita vakua a permeabilita ve vakuu:**

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \quad \epsilon_0 = \frac{1}{c^2 \mu_0} \text{ F/m} \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$$

**V látce – permitivita a permeabilita, relativní permitivita  $\epsilon_r$  a relativní permeabilita  $\mu_r$ , index lomu  $n$ :**

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \text{ atd.} & \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \\ \epsilon &= \epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \epsilon_r(\mathbf{r}) \text{ atd.} & \mathbf{B} &= \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \\ n &= \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \end{aligned}$$

### III.6. Magnetické vlastnosti tuhých látek

Hlavní roli hraje chování elektronů a uspořádání jejich spinů v látce.

#### Látky či materiály:

*Atomárně:*

Paramagnetické

Diamagnetické

*Makroskopicky:*

Feromagnetické

Antiferomagnetické

Ferimagnetické

Spirální magnetika

Supravodiče

## Magnetické vlastnosti tuhých látek

**Magnetický moment atomů** má orbitální a spinovou složku. Magnetický moment atomu je násobek **Bohrova magnetonu**

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m} \approx 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

**Magnetizace – magnetický moment objemové jednotky látky.**

V mnoha látkách (diamagnetické a paramagnetické látky): **magnetizace je úměrná intenzitě magnetického pole od vnějších zdrojů** (vnějšího elektrického proudu)

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (\text{III.23})$$

$\chi$  je **magnetická susceptibilita**, souvisící s permeabilitou vztahem

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad \mu_r = 1 + \chi \quad (\text{III.24})$$

Souvislost magnetické intenzity a magnetické indukce:

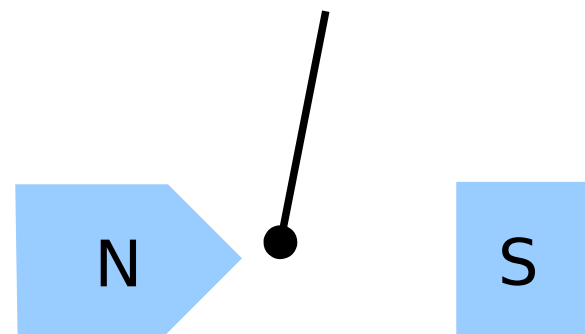
$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (\mathbf{H} + \chi \mathbf{H}) = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (\text{III.25})$$

# Magnetické susceptibility některých látek

Paramagnetická látka	$\chi \cdot 10^5$ ( $\chi > 0$ )	Diamagnetická látka	$\chi \cdot 10^5$ ( $\chi < 0$ )
Al	2.3	Bi	-1.66
Ca	1.9	Cu	-0.98
Cr	27	C (diamant)	-2.2
Li	2.1	Au	-3.6
Mg	1.2	Pb	-1.7
Nb	26	Hg	-2.9
O	0.21	N	-0.0005
Pt	29	Ag	-2.6
W	6.8	Si	-0.42

## Paramagnetická tyčinka

$\chi > 0$  ... např. hliník

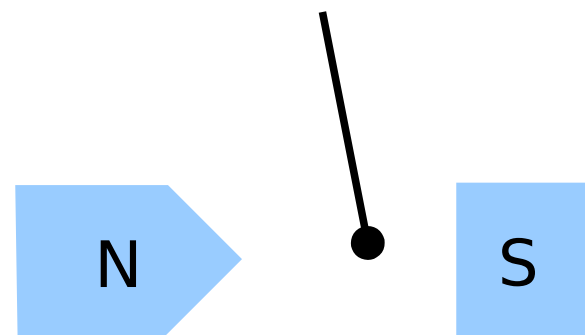


Magnetizace ve směru gradientu mg. pole

---

## Diamagnetická tyčinka

$\chi < 0$  ... např. bismut



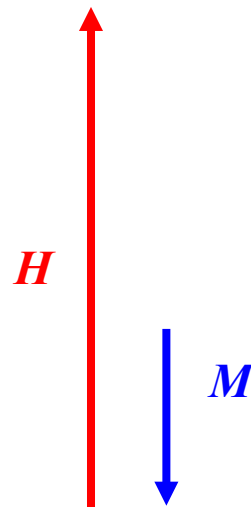
Magnetizace proti směru gradientu mg. pole

## *Diamagnetické látky*

**Atomy** diamagnetických látek **nemají magnetický moment**.

Proto se v nich ve **vnějším magnetickém poli indukuje magnetický moment**, který je **orientován opačně k vnějšímu poli**. Tento magnetický moment vykonává **Larmorovu precesi** s Larmorovou úhlovou frekvencí:

$$\omega_L = \frac{e B}{2 m}$$



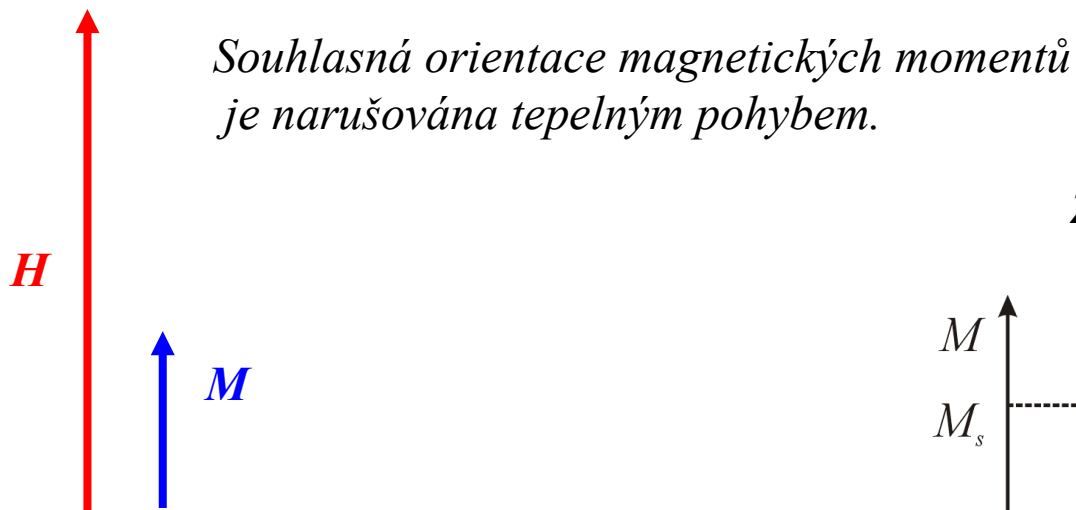
*Zeslabení výsledného magnetického pole.*

V nehomogenním magnetickém poli jsou diamagnetické látky slabě **vypuzovány ven z magnetického pole** bez ohledu na jeho orientaci – na diamagnetikum působí síla ve směru záporného gradientu magnetického pole.

Teorie diamagnetismu: Paul Langevin (1905), proudové smyčky vznikající při oběhu elektronů kolem jádra a jejich interakce s vnějším magnetickým polem.

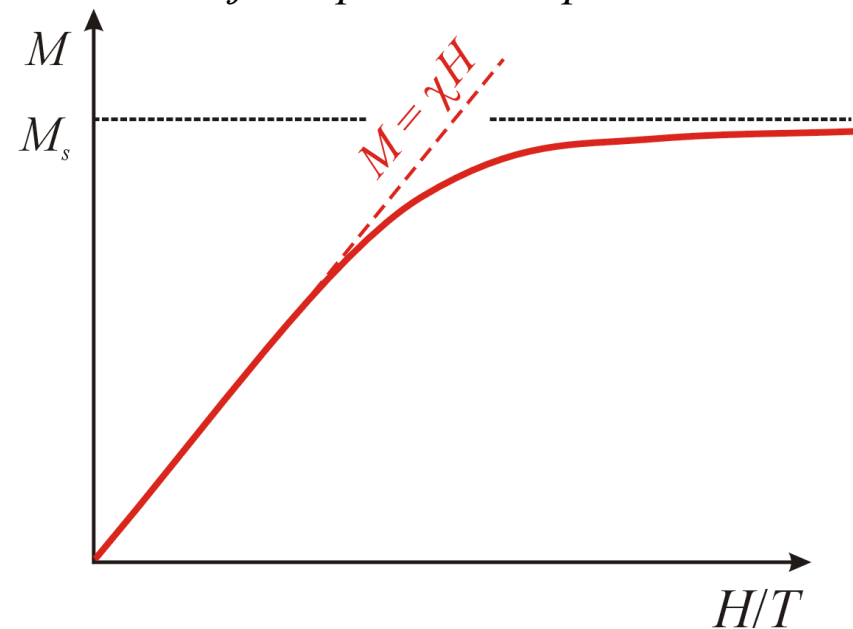
## Paramagnetické látky

**Atomy** paramagnetických látek mají **permanентní magnetické momenty** díky nepárovým elektronům v orbitalech. Tyto momenty na sebe jen málo působí. Bez vnějšího magnetického pole jsou magnetické momenty náhodně orientovány a výsledná magnetizace je nulová. **Působením vnějšího magnetického pole se magnetické momenty atomů orientují** a vzniká nenulová magnetizace rovnoběžná s vnějším magnetickým polem.



*Souhlasná orientace magnetických momentů je narušována tepelným pohybem.*

*Závislost magnetizace na intenzitě vnějšího pole a na teplotě:*





Pro slabá pole a/nebo vysoké teploty platí

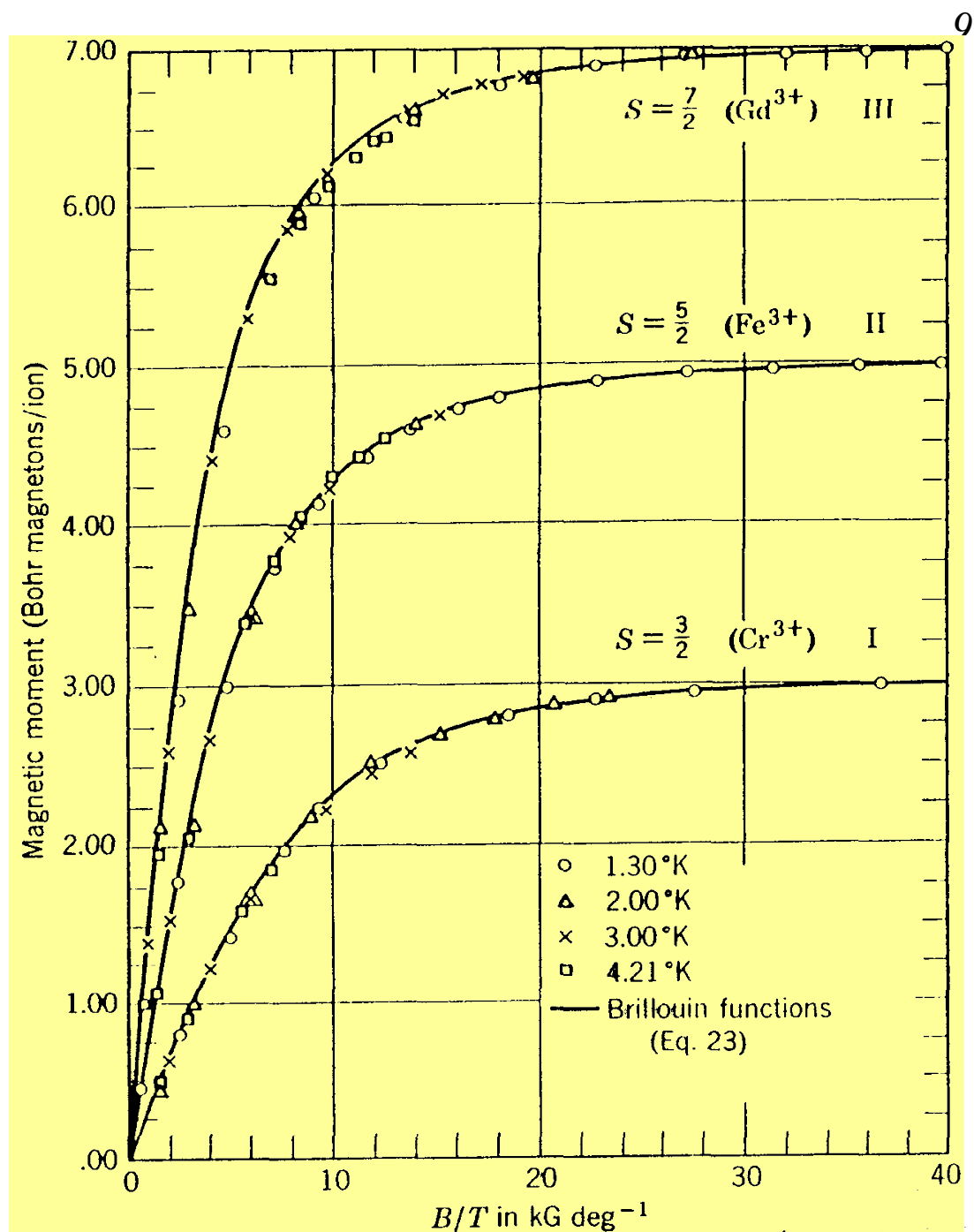
$$M \approx \chi H$$

a magnetická susceptibilita závisí  
nepřímo úměrně na teplotě:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

... Curieho zákon (P. Curie, 1859–1906)

V nehomogenním magnetickém poli jsou  
paramagnetické látky slabě vtahovány  
dovnitř pole.

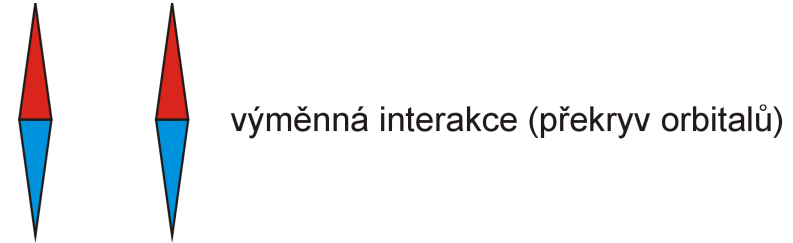


## Magneticky uspořádané látky (aneb makroskopické vlastnosti paramagnetických látek)

Atomy paramagnetických látek mají permanentní magnetické momenty – jsou to tedy látky, které mají nenulový moment i bez vnějšího magnetického pole.

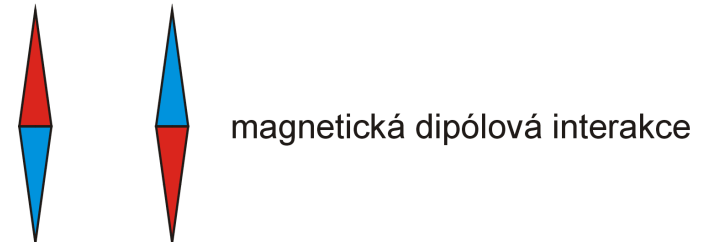
Tyto momenty na sebe silně působí a tím dochází ke **spontánnímu uspořádání magnetických momentů**.

*Jak na sebe působí dva magnetické momenty?*

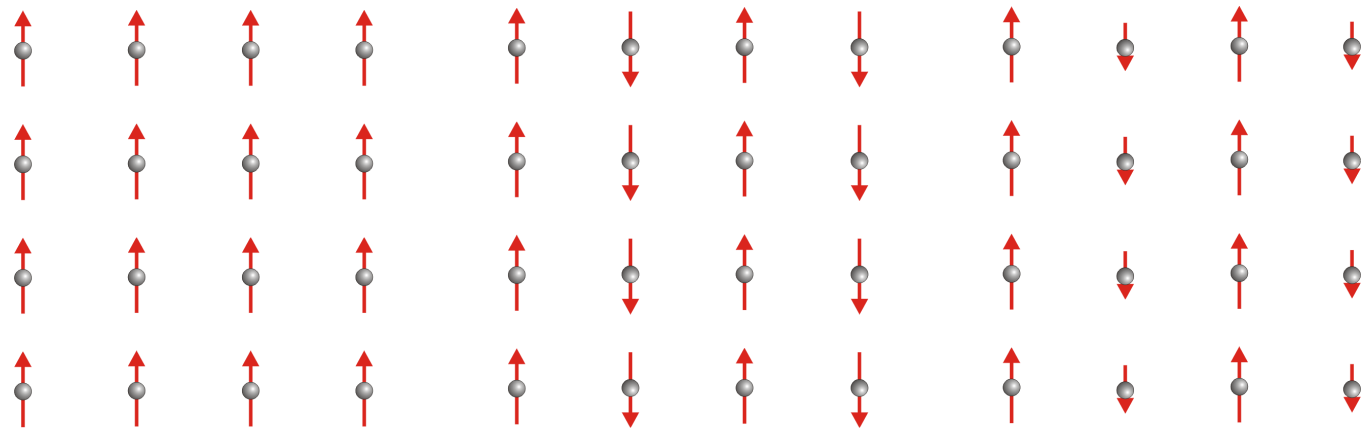


### Materiály dle typu magnetického uspořádání:

- **feromagnetický** (pod Curieho teplotou),
- **ferimagnetický** (pod Curieho teplotou),
- **antiferomagnetický** (pod Néelovou teplotou).



Typy magnetických uspořádání (převažuje výměnná interakce):



feromagnetikum

antiferomagnetikum

ferimagnetikum

Ve **feromagnetiku** se výměnná interakce snaží orientovat momenty souhlasným směrem a dipólová interakce opačným směrem.

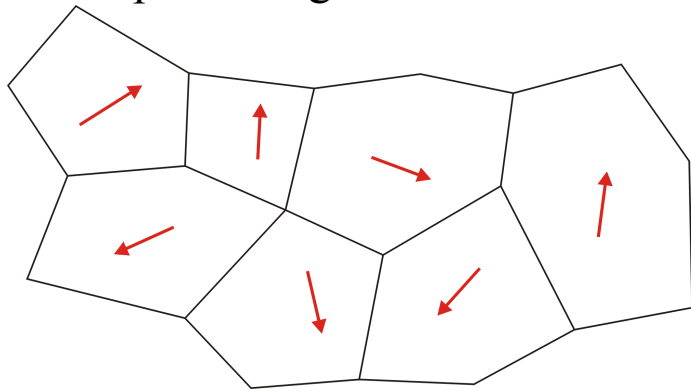
*Výměnná interakce je krátkodosahová, energie interakce klesá exponenciálně se vzdáleností.*

*Dipólová interakce je dalekodosahová, její energie klesá se 3. mocninou vzdálenosti.*

Důsledkem obou interakcí je **doménová struktura** magneticky uspořádané látky.

**Magnetizace  $M$**  je pak průměrnou hodnotou uvnitř domén.

*V nulovém vnějším poli může být makroskopická magnetizace nulová.*



– Nasycení momentu vnějším polem.

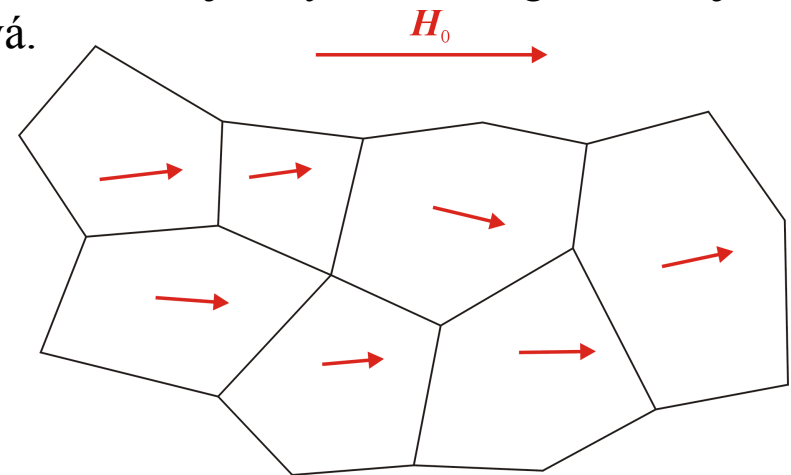
– Překlápění spinů.

– Proti: tepelný pohyb.

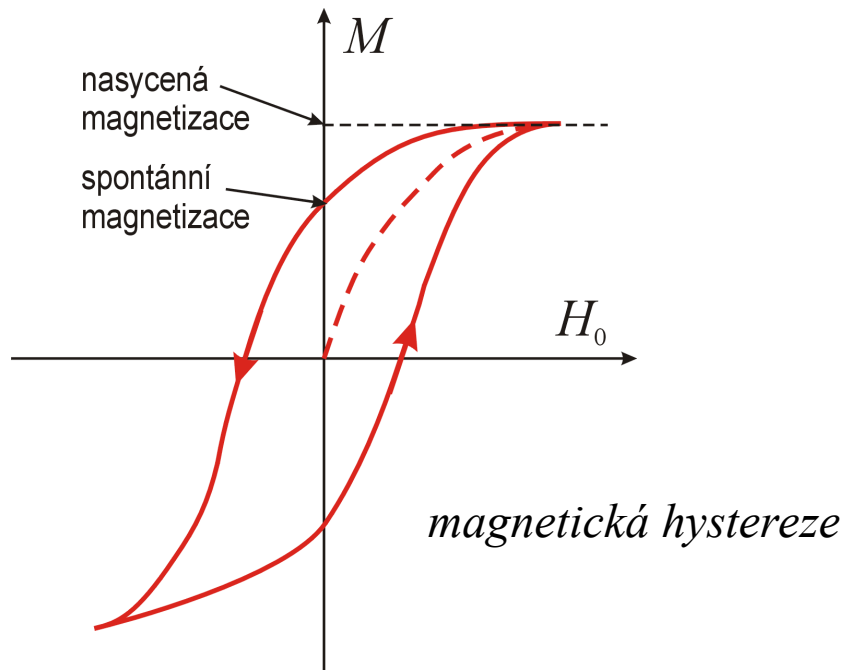
– Vratné a nevratné pohyby stěn: a) zvětšování domén, b) lokální magnetizace se stáčí k poli.

– Přiblížení středního pole.

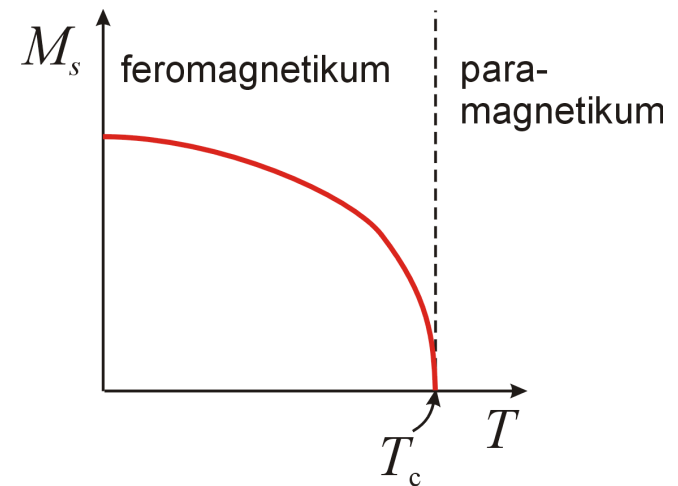
*Ve vnějším poli se magnetizace v jednotlivých **doménách** orientují a výsledná magnetizace je nenulová.*



## Magnetizační křivka – je hysterezní křivkou



Závislost spontánní magnetizace na teplotě:

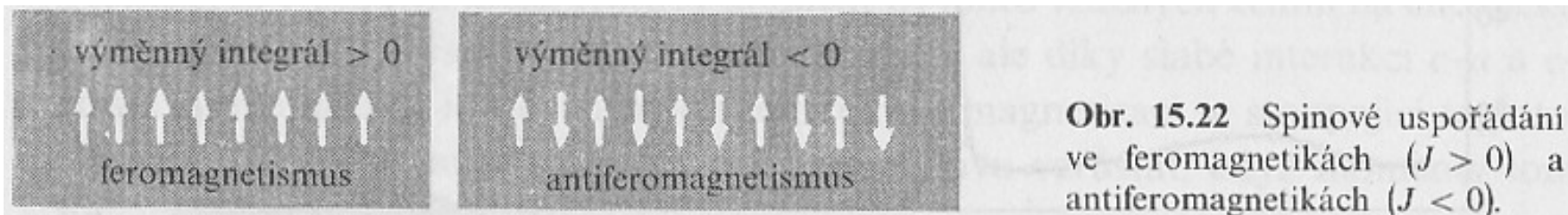


Teplotní závislost susceptibility feromagnetika v paramagnetické fázi:

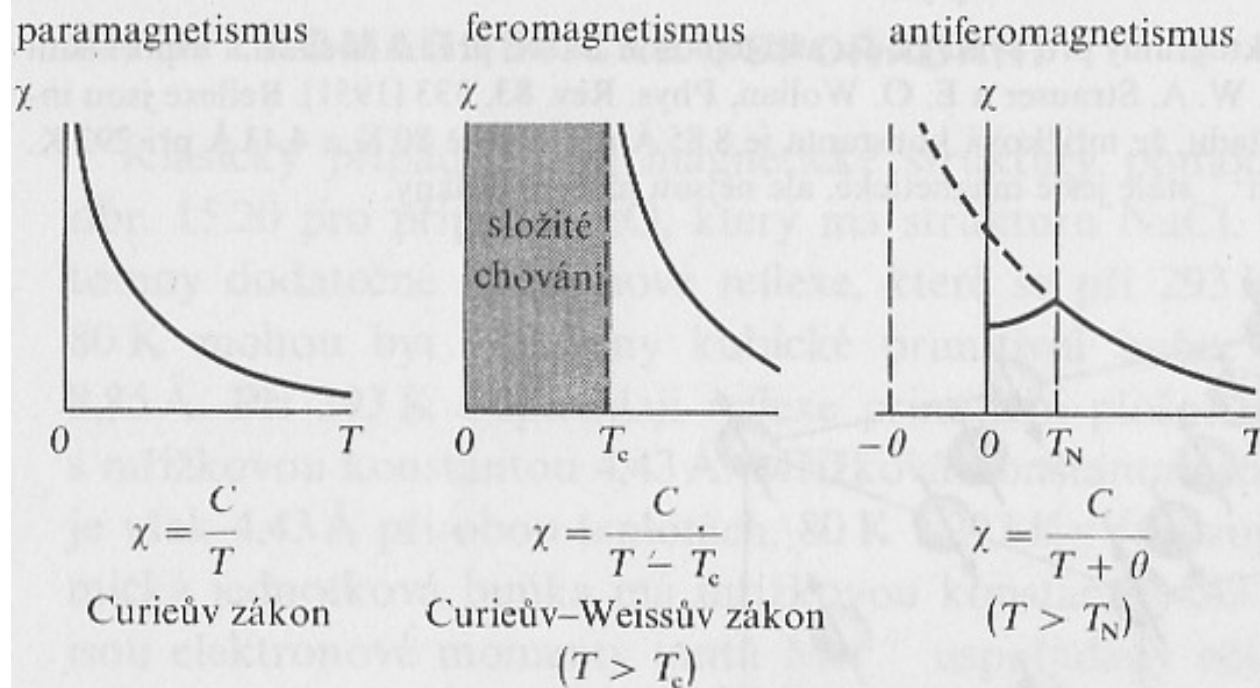
$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{pro } T > T_c \quad \text{– Curieho–Weissův zákon} \quad (\text{III.27})$$

$T_c$  je **Curieho teplota** (např. pro Fe je  $T_c = 1043$  K)

... nad  $T_c$  je látka paramagnetickou, pod  $T_c$  je fero- či ferimagnetickou.



Obr. 15.22 Spinové uspořádání ve feromagnetikách ( $J > 0$ ) a antiferomagnetikách ( $J < 0$ ).



Obr. 15.23 Teplotní závislost magnetické susceptibility v paramagnetiku, feromagnetiku a antiferomagnetiku. Pod Néelovou teplotou antiferomagnetika jsou spiny antiparalelně uspořádány; susceptibilita dosahuje své maximální hodnoty při  $T_N$ , kde závislost  $\chi$  na  $T$  má dobře definovaný zlom. Přechod se také vyznačuje maximem v závislosti měrné tepelné kapacity a koeficientu teplotní roztažnosti.

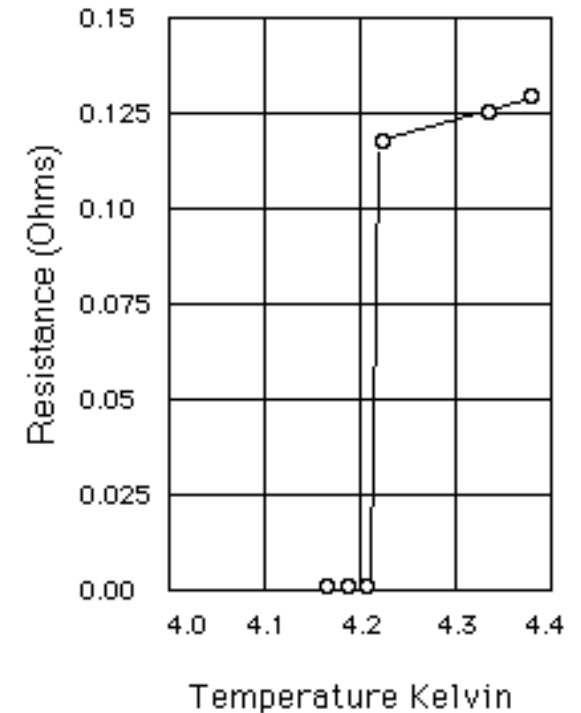
### III.7. Supravodivost

1911 – Kamerlingh Onnes objevil supravodivost Hg při 4,15 K – specifický odpor Hg při této teplotě skokem klesl k nule.



Kammerlingh Onnes  
(1853–1926)

*naměřená teplotní  
závislost odporu Hg:*

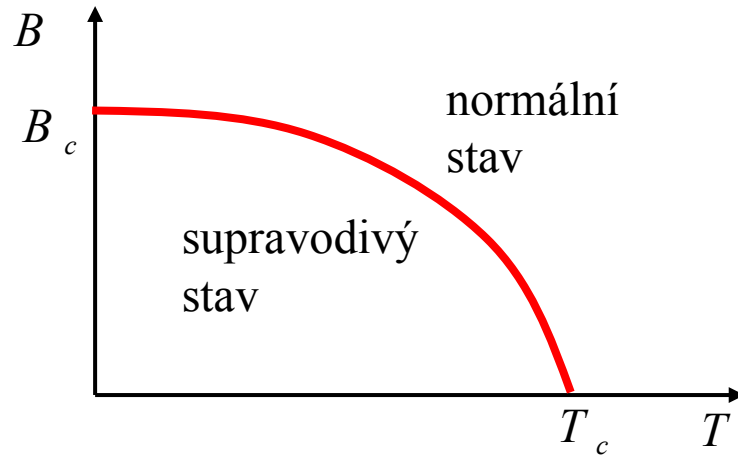


	Al	Ga	Hg	In	Nb	Pb	Sn	Ta
$T_c$ (K)	1.196	1.083	4.153	3.408	9.26	7.193	3.722	4.47

Nenaměřil supravodivost v Cu, Fe, Pt, Au, ...

## Supravodiče 1. typu

1933 – W.H. Meissner a R. Ochsenfeld studovali chování supravodičů v magnetickém poli a zjistili, že **magnetický indukční tok je vypuzován ven z objemu supravodiče**. Existuje kritická velikost magnetické indukce  $B_c(T)$ , **nad níž ztrácí materiál supravodivé vlastnosti**.



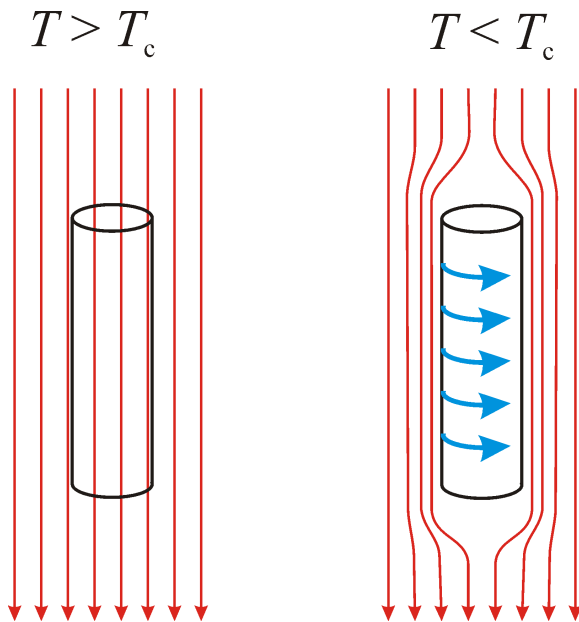
$$B_c(T) = B_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (\text{III.28})$$

Některé hodnoty kritických veličin:

	Al	Ga	Hg	In	Nb	Pb	Sn	Ta
$T_c$ (K)	1.196	1.083	4.153	3.408	9.26	7.193	3.722	4.47
$B_c(0)$ (T)	0	0	0.0411	0.0281	0.1991	0.0803	0.0305	0.0829

Protože je elektrický odpor supravodiče 1. druhu nulový, musí být elektrické pole uvnitř supravodiče nulové.

**Magnetické pole v supravodiči 1. typu je vždy nulové, tedy  $\mathbf{B} = \mathbf{0}$  – Meissnerův a Ochsenfeldův jev.  
... supravodič 1. typu je tedy ideální diamagnet.**



Magnetická indukce uvnitř supravodiče  $\mathbf{B}$  je

$$\mathbf{B} = \mathbf{0} = \mathbf{B}_0 + \mu_0 \mathbf{M}$$

kde  $\mathbf{B}_0$  je vnější pole. Magnetizace supravodiče  $\mathbf{M}$  je proto

$$\mathbf{M} = -\frac{\mathbf{B}_0}{\mu_0} = \chi \mathbf{H}$$

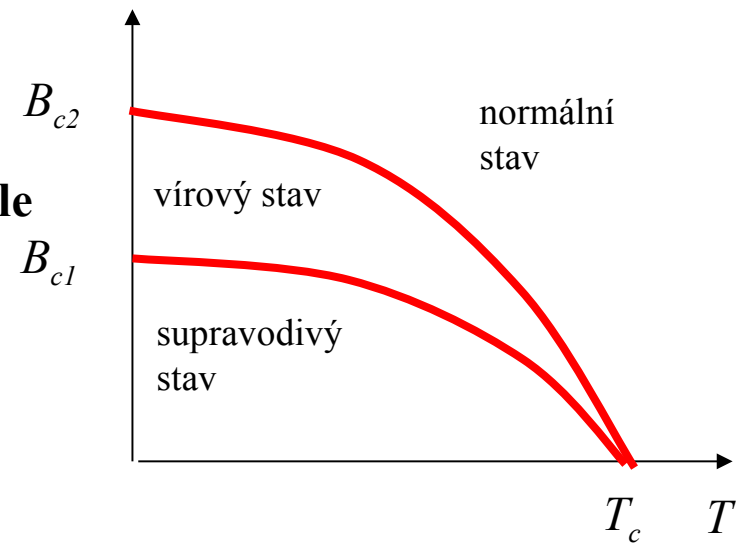
a tedy **magnetická susceptibilita supravodiče je  $\chi = -1$ .**

Supravodič 1. typu je vypuzován z magnetického pole – levitace.

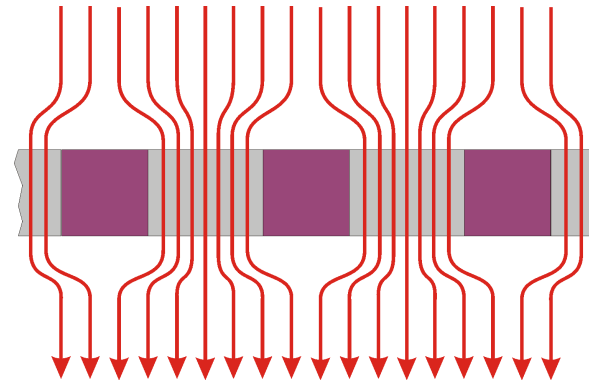


## Supravodiče 2. typu:

Supravodiče 2. typu mají **2 kritická magnetická pole**



Ve **vírovém stavu** existují v supravodiči vlákna normálního stavu, jimiž proniká magnetické pole. Tato vlákna jsou ohraničena vírovými elektrickými proudy v supravodiči. Magnetický tok je kvantovaný.



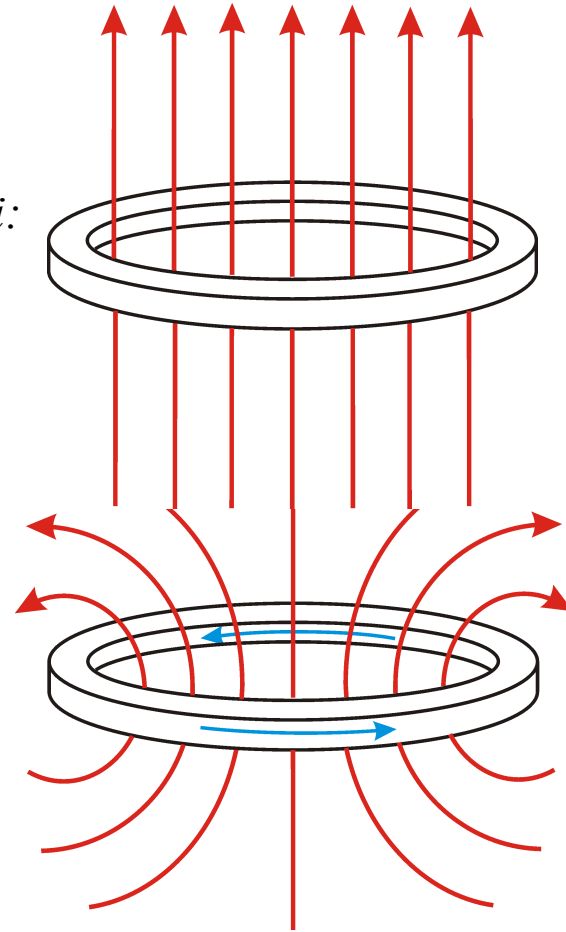
V technologických aplikacích se používají výhradně supravodiče 2. typu.

materiál	Nb3 Al	Nb3 Sn	Nb3 Ge	NbN	NbTi	V3 Si	V3 Ga	PbMoS	Nb3 (AlGe)
$T_c$ (K)	18.7	1	2	15.7	9.3	16.9	14.8	14.4	21
$B_{c2}$ (0) (T)	32.4	24.5	38	15.3	15	23.5	20.8	60	44

## *Permanентní elektrické proudy v supravodiči*

Permanентní proud v supravodivém prstenci je vyvolán pouze jeho ochlazením pod  $T_c$  v konstantním vnějším magnetickém poli. Permanентní elektrický proud prochází prstencem i po vypnutí vnějšího pole

*Prstenec v normálním stavu  
ve vnějším magnetickém poli:*



*Prstenec v supravodivém stavu po vypnutí  
vnějšího pole, magnetické pole v okolí  
supravodivého prstence je vyvolané  
permanентním proudem:*

## *Mikroskopická teorie supravodivosti*

### *Teorie BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) – pokus o kvalitativní vysvětlení*

**Elektrony v supravodiči** tvoří páry s opačným spinem – **Cooperovy páry**. Tyto páry jsou částice s nulovým spinem – neplatí pro ně Pauliho vylučovací princip a všechny páry mohou být v témž stavu. Cooperovy páry se nerozptylují na kmitech mřížky a na strukturních defektech, a proto má supravodivý materiál nulový elektrický odpor.

Ve vnějším magnetickém poli jeden z elektronů Cooperova páru má vyšší energii a jeden nižší než bez pole. Je-li magnetické pole příliš silné, Cooperovy páry se „roztrhnou“ a materiál přechází do normálního stavu.

Příčinou přitažlivé interakci mezi elektrony v páru je deformace krystalové mřížky kladných iontů vyvolaná přítomností elektronů.

Mezi obsazenými a volnými elektronovými stavy v supravodiči je při teplotách  $T < T_c$  velmi úzký zakázaný pás, jehož šířka klesá s rostoucí teplotou. Při nulové teplotě je jeho šířka  $E_g \approx 3.53 k_B T_c$

(zkuste si dosadit nějakou kritickou teplotu a srovnejte s energií při pokojové teplotě  $T=300$  K).

## Vysokoteplotní supravodivost

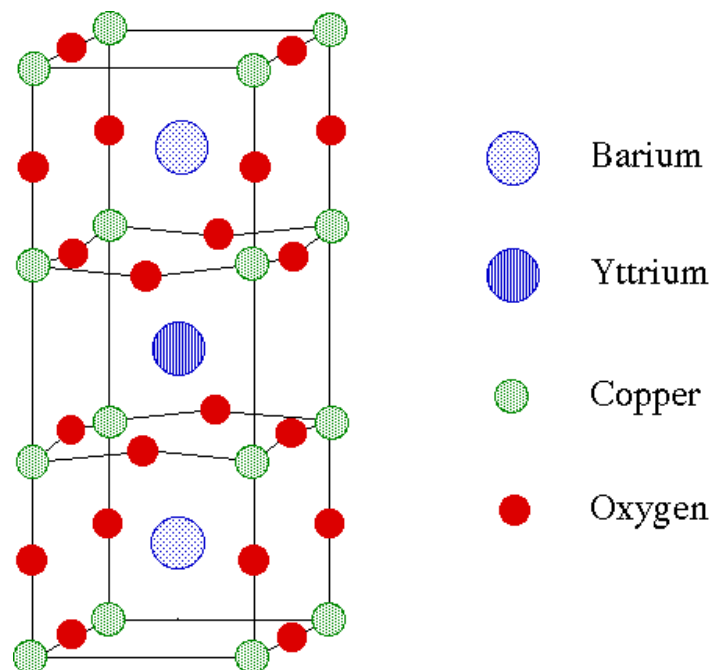
1986 – J.G. Bednorz a K.A. Müller objevili supravodivý jev ve sloučenině  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  ( $x \approx 0.2$ ) s kritickou teplotou  $T_c$  kolem 30 K (Nobelova cena 1988).

1987 – Supravodivost v  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  s  $T_c$  kolem 92 K, tj. **nad teplotou kapalného dusíku**.

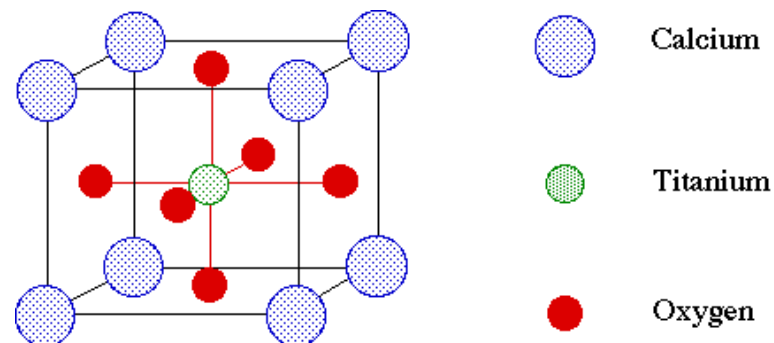
Rekordmanem je sloučenina  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  s  $T_c$  kolem 134 K (za normálního tlaku).

### Struktura supravodiče $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

( $a = 3.817 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.882 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.671 \text{ \AA}$ )



Strukturu supravodiče YBCO lze odvodit ze struktury perovskitu  $\text{CaTiO}_3$ :



Mechanismus supravodivosti těchto materiálů není dosud úplně jasný. Zdá se, že důležitou roli hrají kuprátové roviny v krystalové mřížce.