

Fyzika pro chemiky II

Fyzika pevných látek

Část 3. Magnetické vlastnosti pevných látek

jaro 2022

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, μ a μ_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 ϵ_r a relativní permeabilita μ_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)

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

χ je **magnetická susceptibilita**, související s permeabilitou vztahem

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

Souvislost magnetické intenzity a magnetické indukce:

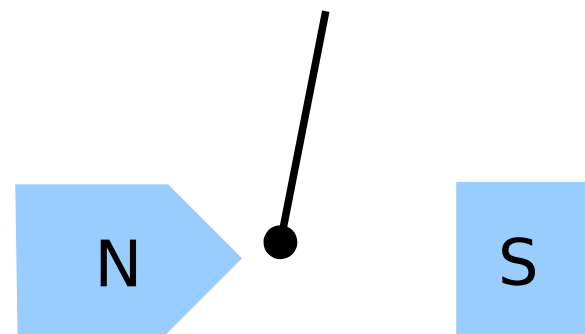
$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (\mathbf{H} + \chi \mathbf{H}) = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (\text{III.25})$$

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

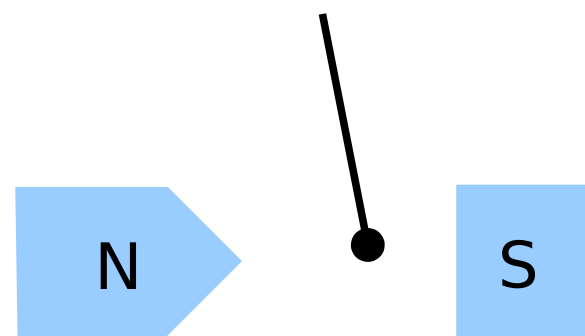
$\chi > 0$... např. hliník



Magnetizace ve směru gradientu mg. pole

Diamagnetická tyčinka

$\chi < 0$... např. bismut



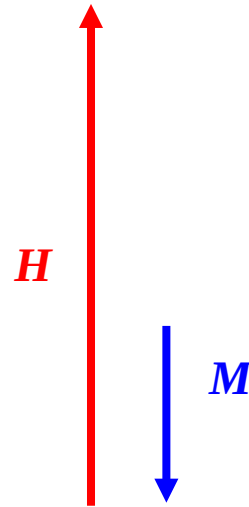
Magnetizace proti směru gradientu mg. pole

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:

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



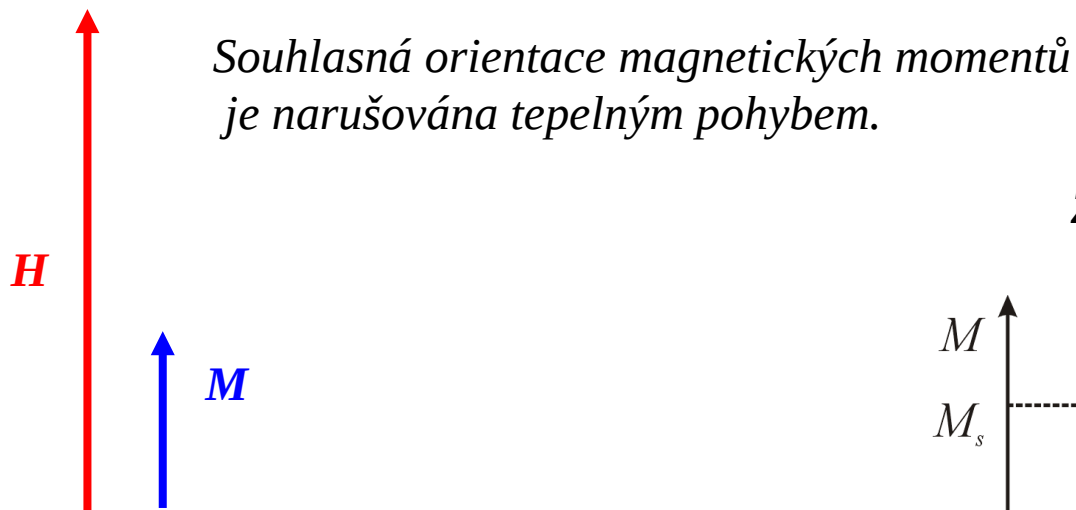
Zeslabení výsledného magnetického pole.

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.

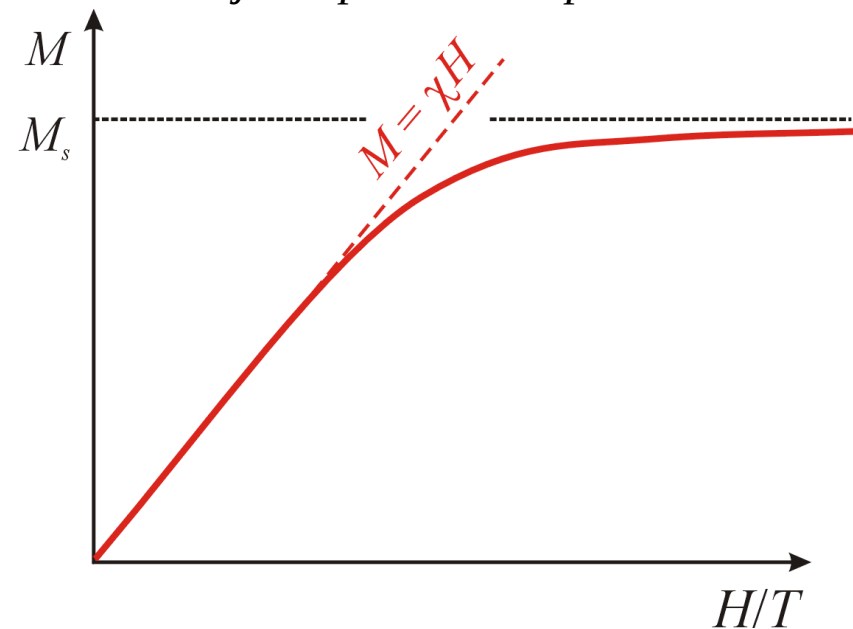
Teorie diamagnetismu: Paul Langevin (1905), proudové smyčky vznikající při oběhu elektronů kolem jádra a jejich interakce s vnějším magnetickým polem.

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.



Závislost magnetizace na intenzitě vnějšího pole a na teplotě:



Pro slabá pole a/nebo vysoké teploty platí

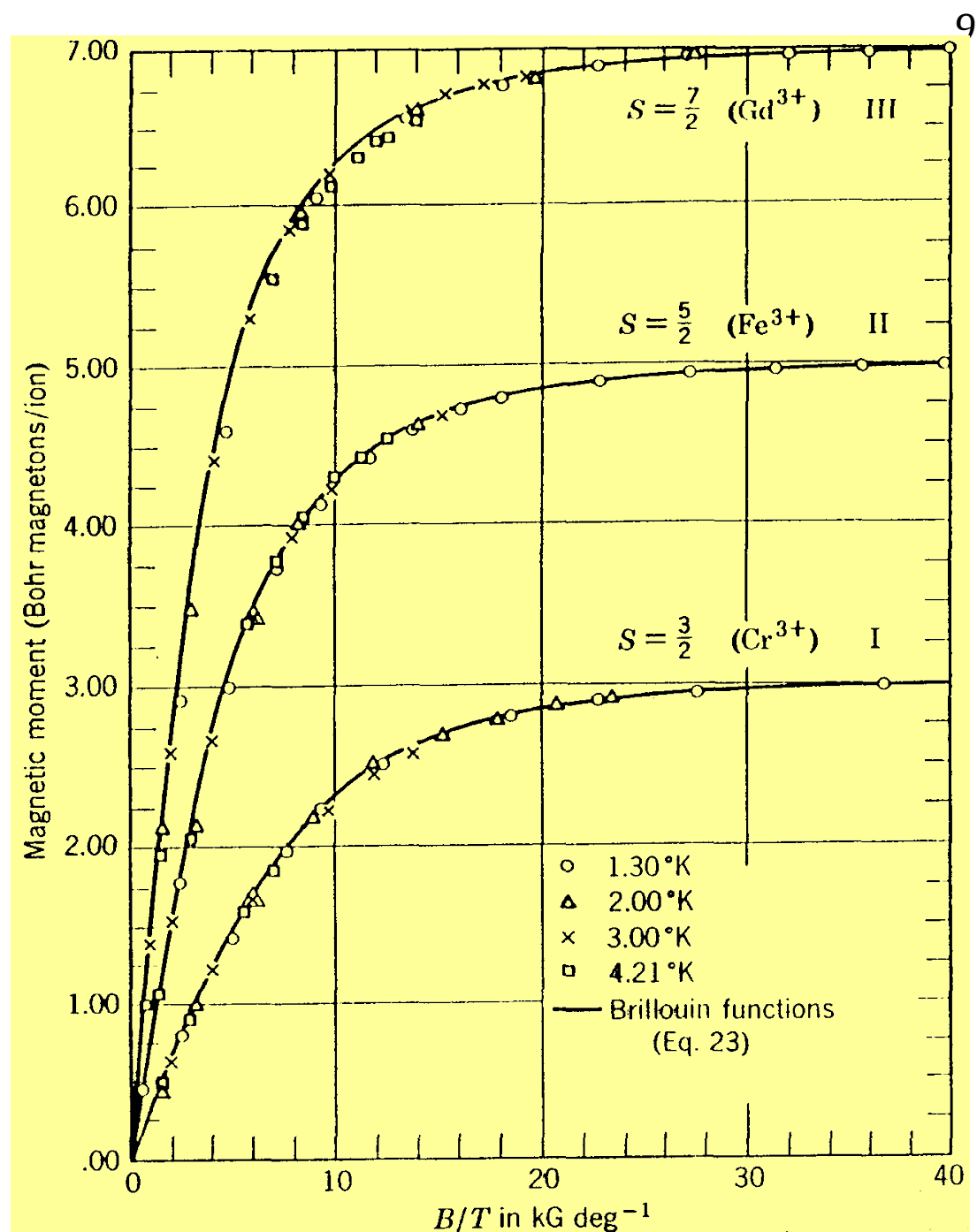
$$M \approx \chi H$$

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.

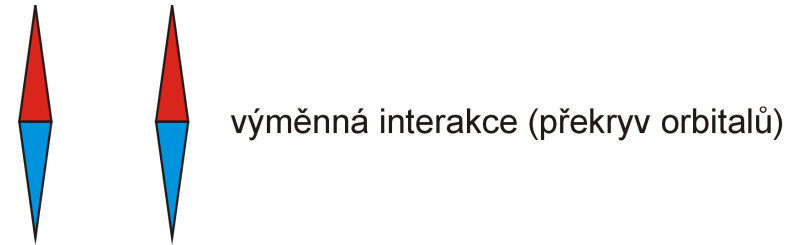


Magneticky uspořádané látky (aneb makroskopické vlastnosti paramagnetických látek)

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?

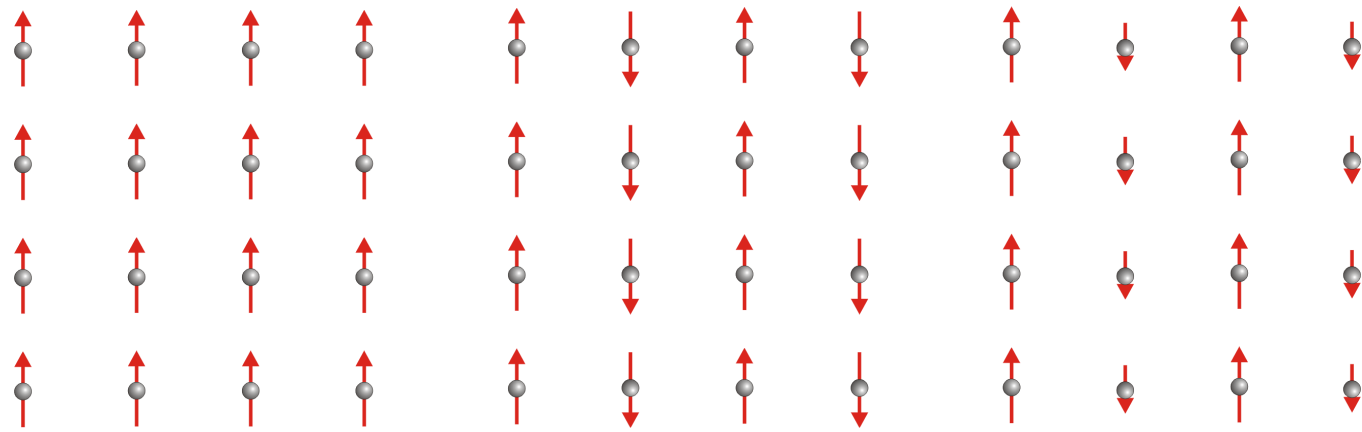


Materiály dle typu magnetického uspořádání:

- **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.

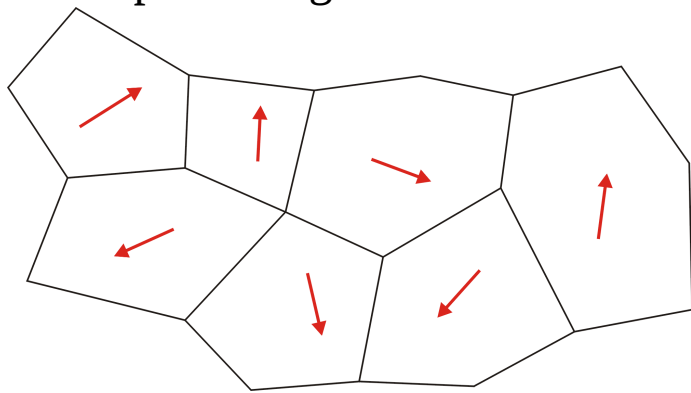
Výměnná interakce je krátkodosahová, energie interakce klesá exponenciálně se vzdáleností.

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.

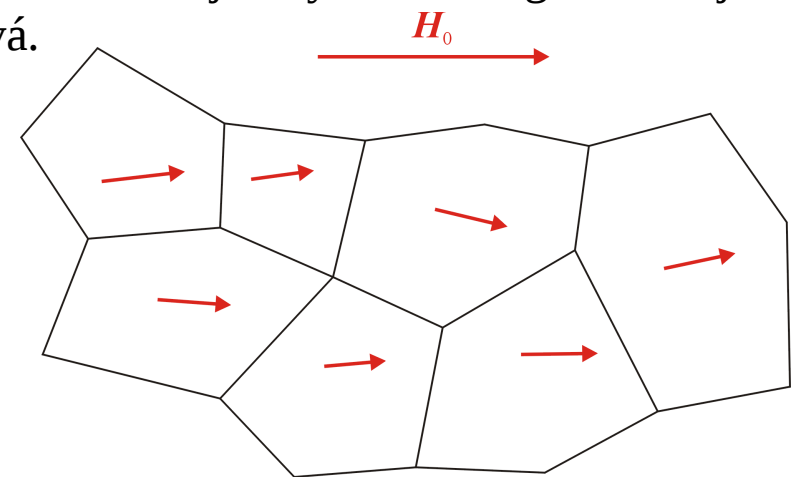
– Překlápění spinů.

– Proti: tepelný pohyb.

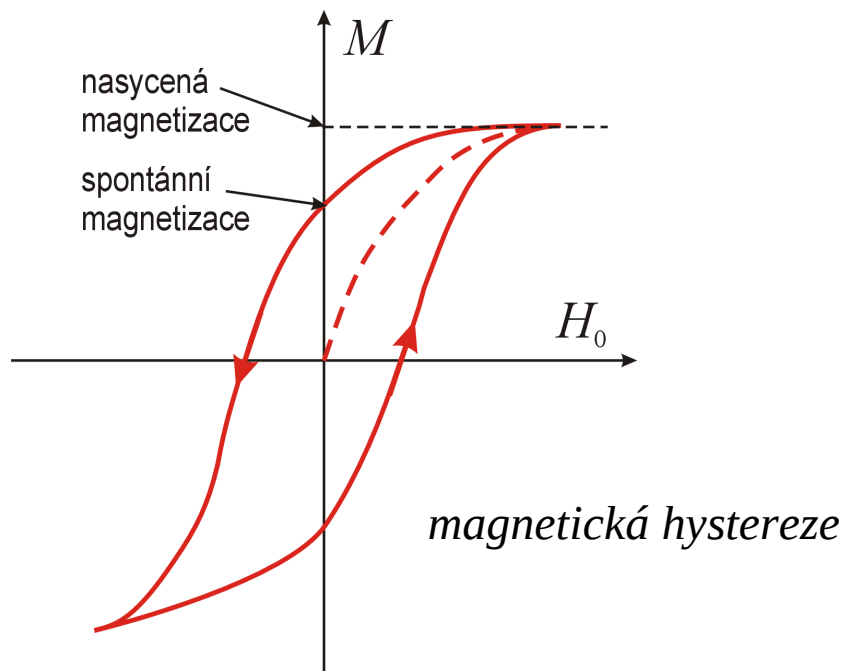
– Vratné a nevratné pohyby stěn: a) zvětšování domén, b) lokální magnetizace se stáčí k poli.

– Přiblížení středního pole.

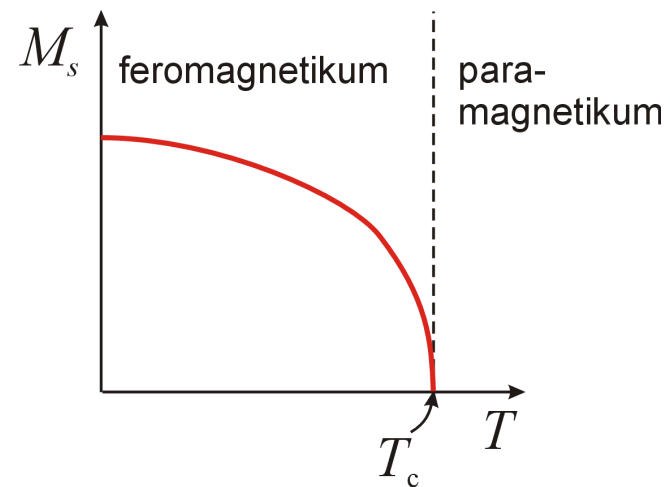
*Ve vnějším poli se magnetizace v jednotlivých **doménách** orientují a výsledná magnetizace je nenulová.*



Magnetizační křivka – je hysterezní křivkou



Závislost spontánní magnetizace na teplotě:

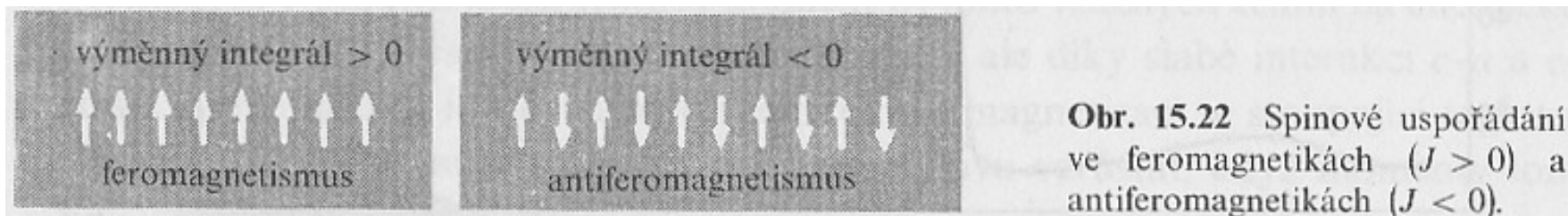


Teplotní závislost susceptibility feromagnetika v paramagnetické fázi:

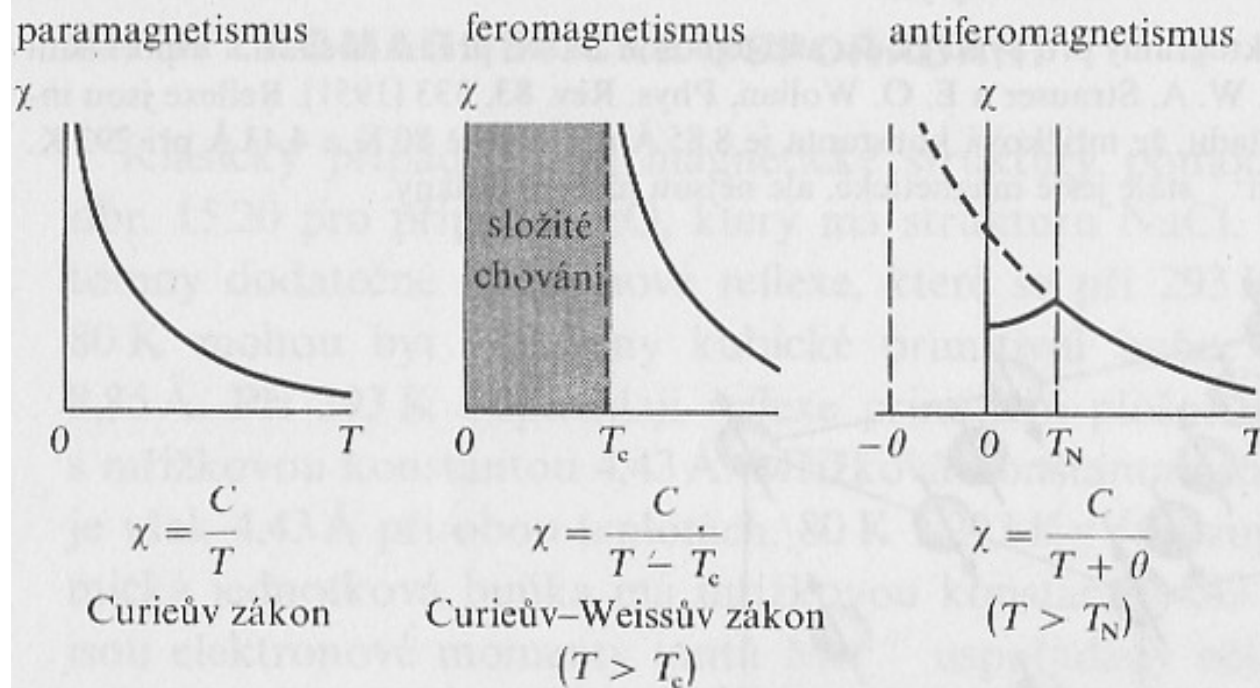
$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{pro } T > T_c \quad - \text{Curieho-Weissův zákon} \quad (\text{III.27})$$

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

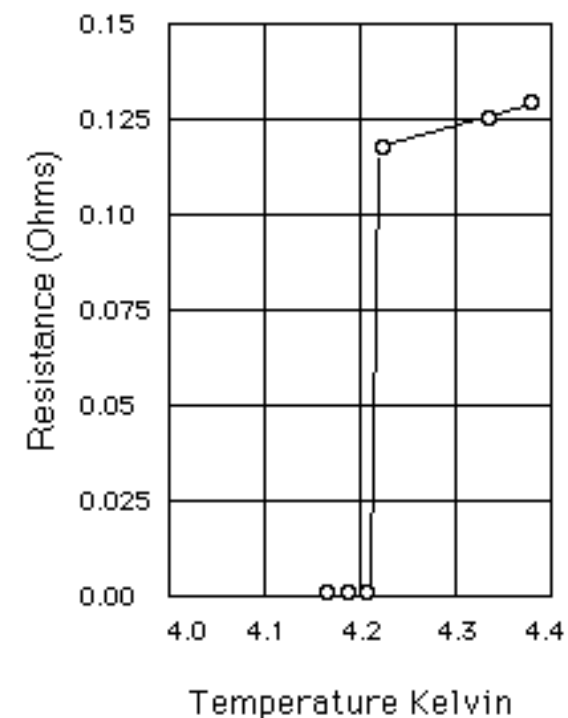
III.7. Supravodivost

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:

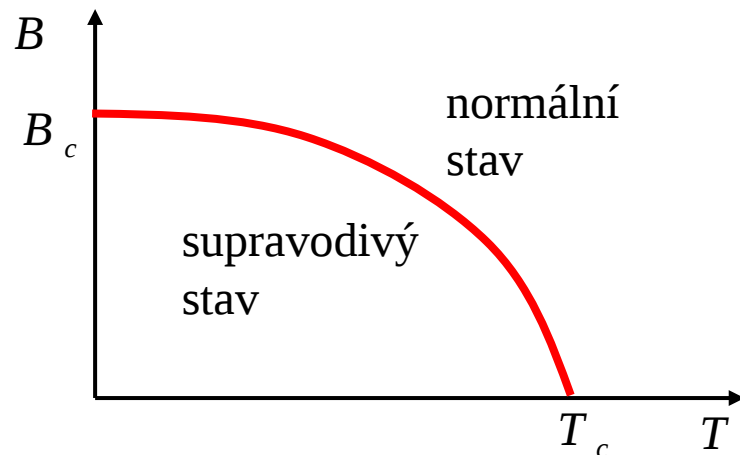


	Al	Ga	Hg	In	Nb	Pb	Sn	Ta
T_c (K)	1.196	1.083	4.153	3.408	9.26	7.193	3.722	4.47

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**.



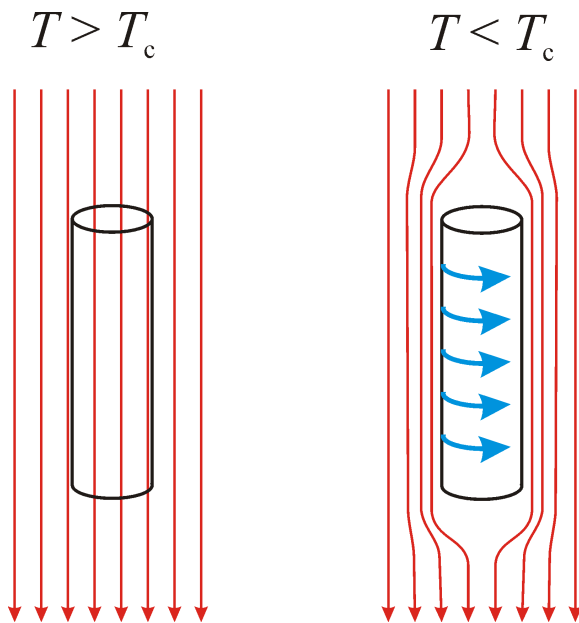
$$B_c(T) = B_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (\text{III.28})$$

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 $B = 0$ – Meissnerův a Ochsenfeldův jev.
... supravodič 1. typu je tedy ideální diamagnet.**



Magnetická indukce uvnitř supravodiče B je

$$B = 0 = B_0 + \mu_0 M$$

kde B_0 je vnější pole. Magnetizace supravodiče M je proto

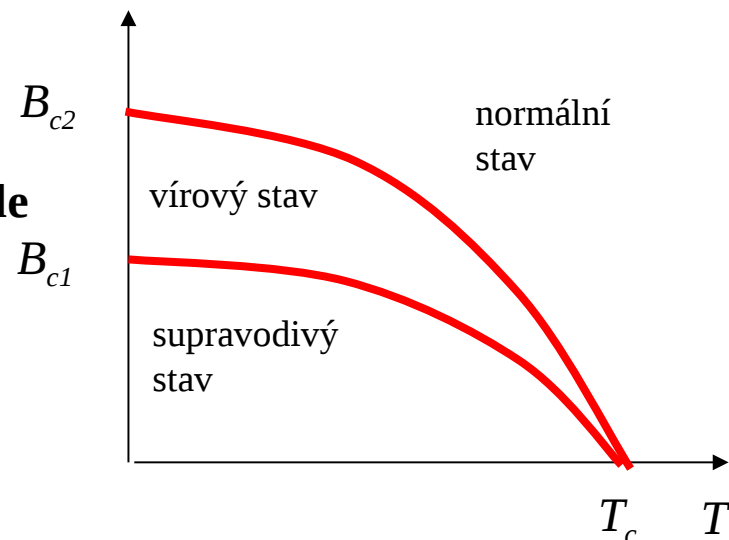
$$M = -\frac{B_0}{\mu_0} = \chi H$$

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

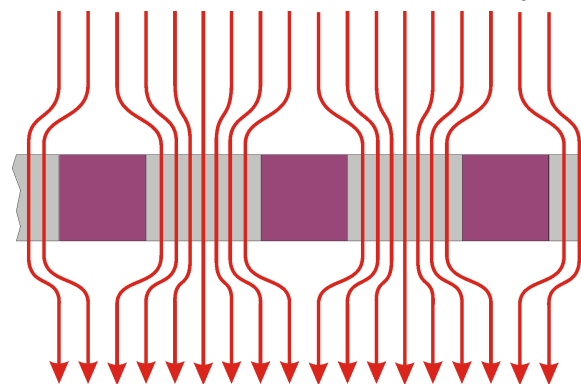
Supravodič 1. typu **je vypuzován z magnetického pole – levitace.**

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.



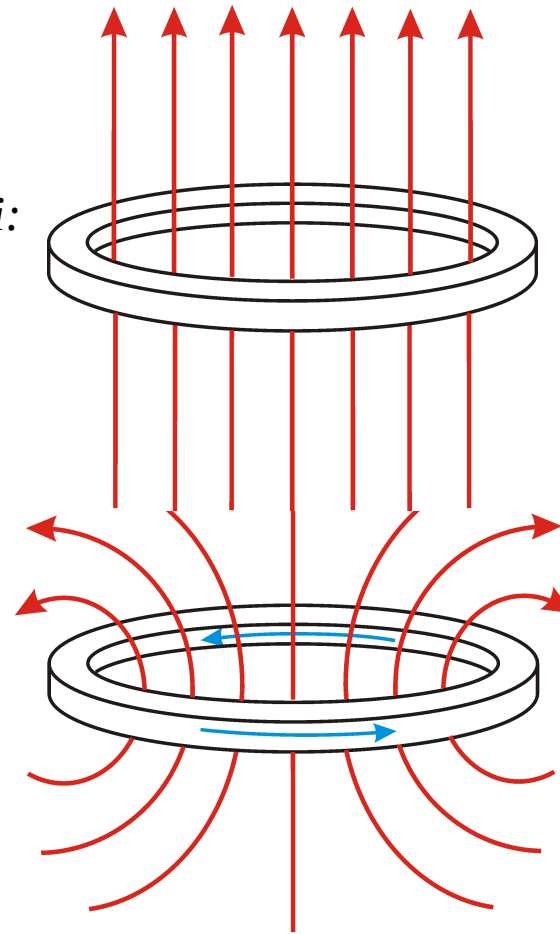
V technologických aplikacích se používají výhradně supravodiče 2. typu.

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

Permanentní elektrické proudy v supravodiči

Permanentní proud v supravodivém prstenci je vyvolán pouze jeho ochlazením pod T_c v konstantním vnějším magnetickém poli. Permanentní 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
permanentním 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 srovnajte s energií při pokojové teplotě $T=300$ K).

Vysokoteplotní supravodivost

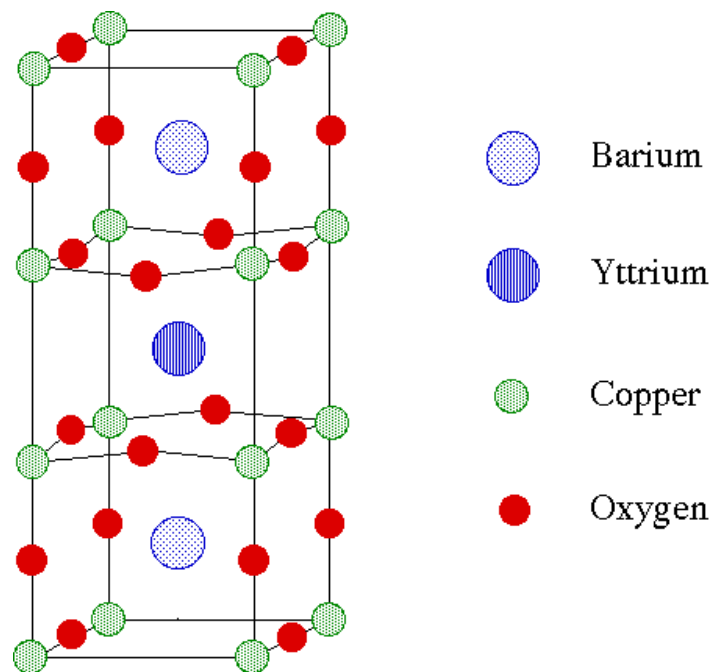
1986 – J.G. Bednorz a K.A. Müller objevili supravodivý jev ve sloučenině $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x \approx 0.2$) s kritickou teplotou T_c kolem 30 K (Nobelova cena 1988).

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

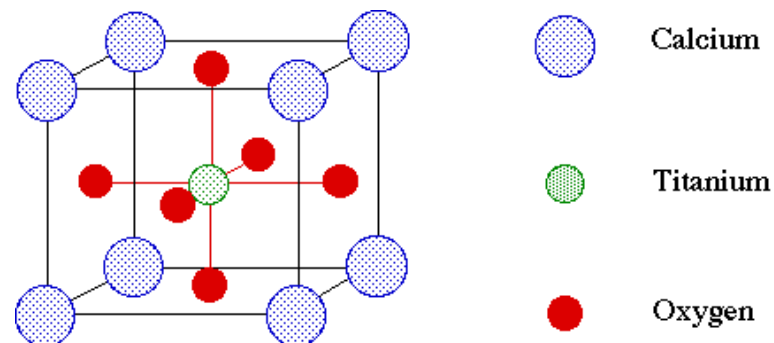
Rekordmanem je sloučenina $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ s T_c kolem 134 K (za normálního tlaku).

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 CaTiO_3** :



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