

FYZIKA PEVNÝCH LÁTEK

I.

(pro učitelské studium)

Doc. RNDr. Miroslav Svoboda, CSc.

RNDr. Vladislav Navrátil, CSc.,

Doc. RNDr. Jiří Štenberk, CSc.



UNIVERZITA KARLOVA ● PRAHA

FYZIKA PEVNÝCH LÁTEK

I.

(pro učitelské studium)

Doc. RNDr. Miroslav Svoboda, CSc.

RNDr. Vladislav Navrátil, CSc.,

Doc. RNDr. Jiří Štenberk, CSc.

UNIVERZITA KARLOVA ● PRAHA

Praha 1986

Katedra didaktiky fyziky
matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy

Vedoucí katedry: doc. RNDr. Emanuel Svoboda, CSc.

© Miroslav Svoboda za kolektiv, 1986

P ř e d m l u v a

Skriptum z fyziky pevných látek (dále jen FPL) je určeno pro studenty učitelství v kombinaci s fyzikou. Název je převzat ze stejnojmenného názvu přednášky v Seznamu přednášek. Jeho obsahu by však spíše vyhovoval název Úvod do fyziky pevných látek.

Náplň skripta je dána celostátně schváleným sylabem, který je závazný pro všechny vysoké školy vychovávající učitele fyziky. Skriptum není určeno pro výchovu odborníků specialistů v oboru FPL, ale pro učitele fyziky, jejichž znalosti nemusí jít do hloubky, ale musí pokrývat celou fyziku. Způsob výkladu i značně zjednodušené vysvětlování různých jevů má za cíl, aby student učitelství získal vědomosti potřebné při výkladu učiva z FPL na základní nebo různých typech středních škol. Hlavní důraz se klade na vysvětlení látky, která se probírá na střední škole. K tomu se ve skriptech buduje nezbytně nutný teoretický základ.

Při zpracování skriptu čerpali autoři hojně z uvedené literatury. Text se dělí na kapitoly (první číslo v označení), kapitoly na články (druhé a třetí číslo). U obrázků, tabulek a vztahů je první číslo shodné s číslem příslušné kapitoly.

Skriptum je rozděleno do 14 kapitol, které různě do hloubky pokrývají celou oblast FPL potřebnou pro studenta k zasvěcenému výkladu této látky na školách. Kapitoly 1, 2, 4, 5 zpracoval RNDr. V. Navrátil, CSc z přírodovědecké fakulty UJEP v Brně, kapitoly 3, 6, 7, 8, 9, 10 doc. RNDr. J. Šternberk, CSc z matematicko-fyzikální fakulty UK v Praze a kapitoly 11, 12, 13 a 14 doc. RNDr. M. Svoboda, CSc z matematicko-fyzikální fakulty UK v Praze. Za kapitolami následují dodatky, kde je jen velmi orientačně zmínka o kapalných krystalech, o neuspořádaných pevných látkách a o významu fyziky pevných látek. Část o kapalných krystalech zpracovala RNDr. O. Valentová, CSc z matematicko-fyzikální fakulty UK v Praze, část o neuspořádaných pevných látkách RNDr. V. Drochal, CSc z FÚ ČSAV a část o významu FPL RNDr. V. Frei, CSc z matematicko-fyzikální fakulty UK v Praze. Autoři děkují těmto pracovníkům za ochotu a laskavost s jakou se uvolili sepsat tyto části.

Ve všech kapitolách je náboj elektronu označen e_0 . Je tím však myšlena pouze jeho velikost. V souladu s názvoslovím zavedeným v učebnicích pro základní a střední školy se pro elektrony i díry používá název částice s nábojem (místo dřívějšího názvu nosič náboje). Dále (opět vzhledem k zavedenému označení) se pro sílu, která působí na částici v elektrickém poli používá název elektrická síla, pro sílu, která působí na částici v magnetickém poli název magnetická síla a pro sílu, která působí na částici v elektrickém a magnetickém poli současně se používá název Lorentzova síla.

Na závěr skriptu jsou uvedeny příklady k procvičování, některé odvozují vztahy v příslušné kapitole používané. První číslo v číslování příkladů odpovídá číslu kapitoly, druhé je pořadové číslo příkladu. Za zadáním příkladů je uvedeno buď řešení, nebo návod k řešení.

Z technických důvodů nebylo možné vytisknout skriptum v jednom dílu, proto bylo rozděleno do dvou částí.

V úvodu po předmluvě jsou uvedeny obecné symboly ve skriptech používané. Přes snahu autorů se však nepodařilo zavést zcela jednoznačně označení, protože pro některé zcela různé fyzikální veličiny je vžitý stejný symbol. Pokud se takový případ vyskytne, bude na to upozorněno v příslušné kapitole. Za každou kapitolou je totiž uveden význam používaných symbolů v příslušné kapitole. V závěru skript je uvedena výslovnost jmen fyziků v případech, kdy tato výslovnost není běžně známá.

K podrobnějšímu seznámení se s probíranou problematikou autoři doporučují kromě literatury uvedené za kapitolami, následující publikace:

Dekker A.J: Fyzika pevných látek, NČSAV Praha 1966
Kittel Ch: Úvod do fyziky pevných látek, SNTL Praha 1985
Kittel Ch: Kvantová teória tuhých látok, Alfa Bratislava 1977
Beiser A: Úvod do moderní fyziky, Academia Praha 1978
Lukáč P., Kratochvíl P., Sprušil B: Úvod do fyziky kovů I, SNTL Praha 1984
Kužel R., Saxlová M., Šternberk J: Úvod do fyziky kovů II, SNTL Praha 1985
Varikaš. V.M., Chačatrjan J.M: Sběrka řešených úloh z fyziky pevných látek, SPN Praha 1976
Hrivňák L a kol: Úvod do teórie pevných látok, SVTL Bratislava 1977
Hrivňák L., Bezák V., Foltín J., Ožvold M: Teória tuhých látok, Veda Bratislava 1984
Ilkovič V: Vybrané problémy z teórie tuhých látok, Veda Bratislava 1984
Frank H., Šnejdar V: Principy a vlastnosti polovodičových součástek, SNTL Praha 1976
Celý J: Kvazičástice v pevných látkách, SNTL Praha 1978
Frei V: Fyzika pevných látek, SPN 1978
Teorie pevných látek - Sborník referátů z letní školy, NČSAV, Praha 1965
Prosser V: Optické vlastnosti pevných látek I. Teoretické přístupy, SPN Praha 1971
Kratochvíl P., Valvoda V: Úvod do fyziky pevných látek I, SPN Praha 1976
Kratochvíl P., Kužel R: Úvod do fyziky pevných látek II, SPN Praha 1978

Velká část zde vysvětlovaného učiva byla po několik let přednášena studentům učitelství na matematicko-fyzikální fakultě UK v Praze i také na přírodovědecké fakultě UJEP v Brně. I přesto se může stát, že se v tomto učebním textu vyskytnou nedostatky nebo nejasnosti. Autoři proto děkují všem, kteří na tyto nedostatky upozorní, event. za návrhy ke zlepšení textu pro další vydání.

Autoři také děkují recenzentovi RNDr. L. Dvořákovi, CSc z přírodovědecké fakulty UP v Olomouci za cenné recenzní připomínky, které napomohly k odstranění nedostatků v textu.

Za odborné konzultace ke speciálním partiím jsou autoři vděční děkanovi matematicko-fyzikální fakulty prof.RNDr. P. Lukáčovi, DrSc, RNDr. V. Freiovi, CSc, prof. RNDr. E. Klierovi, doc. RNDr. R.Kuželovi, CSc, doc. RNDr. B. Sprušilovi, CSc, RNDr. V. Šimovi, CSc, doc. RNDr. Z. Trojanové, CSc, RNDr. V. Valvodovi, CSc, a RNDr M. Zvárovi, CSc.

Autorský kolektiv

Význam symbolů univerzálních (společných) pro celé skriptum

- \vec{B} - magnetická indukce
- \vec{c}, \vec{v} - rychlost
- E - energie
- E_C - energie spodního okraje vodivostního pásu
- E_F - Fermiova energie (hladina) pro elektrony
- E_F' - Fermiova energie (hladina) pro díry
- E_{FO} - Fermiova energie pro $T = 0$ K (nazývá se Fermiova mez)
- E_g - energie odpovídající šířce zakázaného pásu
- E_V - energie vrchního okraje valenčního pásu
- e_0 - velikost náboje elektronu ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)
- $\vec{\epsilon}_0$ - intenzita elektrického pole
- $F(E)$ - Fermiova-Diracova rozdělovací funkce pro elektrony
- $F'(E)$ - Fermiova-Diracova rozdělovací funkce pro díry
- $g(E)$ - hustota stavů
- \vec{H} - intenzita magnetického pole
- h - Planckova konstanta ($6,625 \cdot 10^{-34}$ J.s)
- \hbar - $h/2\pi = 1,054 \cdot 10^{-34}$ J.s
- \vec{J} - hustota proudu
- k_B - Boltzmannova konstanta ($1,380 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)
- M_m - molární hmotnost
- m - hmotnost elektronu ($9,109 \cdot 10^{-31}$ kg)
- m_n^* - efektivní hmotnost elektronu
- m_p^* - efektivní hmotnost díry
- N - hustota atomů (iontů)
- N_A - Avogadrova konstanta ($6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹)
- n - hustota volných elektronů
- p - hustota děr
- R - univerzální plynová konstanta ($8,314 \cdot 10^3$ J.K⁻¹.kmol⁻¹)
- S - entropie
- T - absolutní teplota
- T_F - Fermiova teplota
- t - čas
- σ - měrná vodivost
- ϵ_0 - permitivita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹)
- λ - vlnová délka
- μ - permeabilita
- μ_n - pohyblivost elektronů
- μ_0 - permeabilita vakua ($1,256 \cdot 10^{-6}$ H.m⁻¹)
- μ_p - pohyblivost děr
- ν - frekvence (kmitočet)
- ρ - měrný odpor, hustota látky
- ψ - vlnová funkce
- ω - úhlová rychlost (frekvence)
- ∇ - Hamiltonův operátor
- $\Delta = \nabla^2$ - Laplaceův operátor

1. STRUKTURA PEVNÝCH LÁTEK

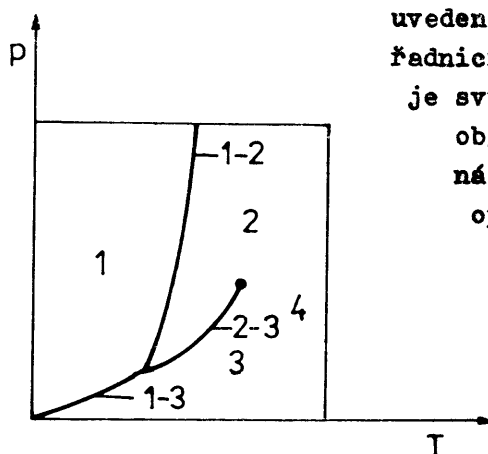
1.1. Definice fází, pevná fáze

Děje, vyznačující se nespojitou změnou některé vlastnosti, nastávající při určitých přesně stanovených hodnotách teploty a tlaku (např. tání ledu, rozpouštění soli, vypařování éteru nebo přeměna grafitu v diamant), se nazývají skupenské nebo fázové přeměny. Slovo fáze pochází z řeckého $\phi\alpha\sigma\iota\varsigma$, což znamená vzezření, vzhled. Jestliže soustava je, jak vyjádřil J. W. Gibbs [1] "v celém svém objemu jednotná a to nejen po stránce chemického složení, ale i po stránce fyzikálního stavu", říkáme o ní, že je homogenní, nebo že se skládá z jediné fáze" (určitý objem vzduchu, kostka ledu, decilitr limonády).

Látka se může v závislosti na podmínkách (tlak, teplota) nacházet v různých stavech. Podle současných představ má látka v oblasti tlaků a teplot, realizujících se v naší Sluneční soustavě elektronově-jadernou strukturu, navenek se projevující jako 3 různá skupenství látky; tuhé, kapalné a plynné (zahrnující v sobě i ionizovaný plyn - plazma). Pod pojmem skupenství látky rozumíme tedy hlavní fáze různých látek, chápané někdy třeba i čistě subjektivně.

Při poměrně nízkých tlacích a teplotách elektronově-jaderná látka kondenzuje. Struktura kondenzátu může být periodická (krystaly) a neperiodická (kapaliny, amorfnní látky, polymery apod.). Někdy může mít kondenzovaná látka strukturální vlastnosti na rozhraní mezi krystalem a kapalinou (tekuté krystaly).

Názornou představu o fázích a fázových přechodech nám dává tzv. fázový diagram, tj. v obecném případě plocha, znázorňující vztah mezi veličinami p , V , T (na osu V vynásíme obvykle buď molární objem V_m , neb měrný objem v). Každý bod takové plochy charakterizuje svými souřadnicemi jednu trojici rovnovážných hodnot p , V a T . Na obr. 1.1 je jako příklad



uveden fázový diagram oxidu uhličitého CO_2 v souřadnicích p - T . Oxid uhličitý při tuhnutí zmenšuje svůj objem. Pro látku, která při tuhnutí svůj objem zvětšuje (např. vodu), by křivka označená 1-2 (přechod tuhá látka-kapalina) měla opačný sklon.

Obr. 1.1. Fázový diagram oxidu uhličitého
1 - pevná látka, 2 - kapalina,
3 - pára, 4 - plyn

1.1.1. Krystalické a amorfnní látky

Každá kapalina ztrácí při ochlazení vlastnosti tekutosti a přechází v pevnou látku. Tento proces přechodu z kapalného stavu v tuhý není stejný pro všechny látky; existují dva různé typy tuhnutí kapaliny:

a) Krystalizace: V tomto případě se v kapalině, ochlazené na určitou pro ni charakteristickou teplotu vytvoří na tzv. kondenzačních jádrech (ionty, zrníčka prachu či jiné fáze, stěny nádoby apod.) velmi drobné krystalky - tzv. centra krystalizace, která se při dalším ochlazení kapaliny rozrůstají tak, že se k nim připojují částice z kapalně fáze.

b) Tuhnutí v důsledku rychlého zvýšení viskozity kapaliny při jejím ochlazení: Některé látky (vosk, asfalt, parafin apod.) vůbec nekrystalizují, jsou to typické amorfní látky. Jiné látky, jako například sklo mají schopnost krystalizace, ale jejich viskozita s poklesem teploty roste tak prudce, že látka ztuhne dříve, než stačí zkrystalizovat.

Amorfní látky lze pokládat za kapaliny s velkou viskozitou, neboť u nich pozorujeme pomalou změnu tvaru. Naplníme-li například nádobu kousky asfaltu, potom po jisté době (která je funkcí teploty), získá asfalt tvar nádoby. Rovněž sklo je tekuté, tloušťka okenních skel ve starých budovách je větší u dolní části tabulek, než u části horní.

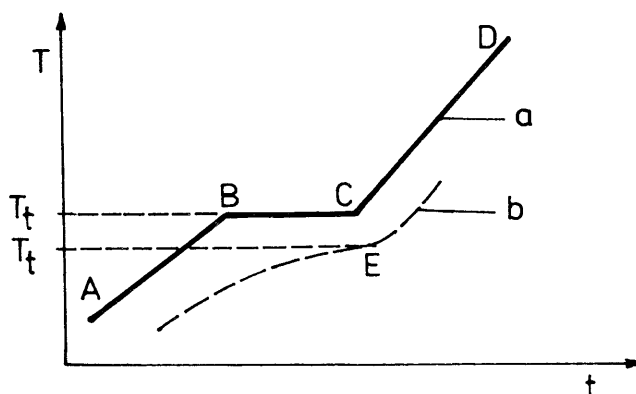
Přesně řečeno bychom měli pod pojmem pevná látka resp. kondenzovaná látka chápat pouze látky krystalické. Amorfní látky se svojí strukturou mnohem více podobají kapalinám a měli bychom je pokládat za silně přechlazené kapaliny, které mají velkou viskozitu.

Abychom mohli kvantitativním způsobem charakterizovat rozdíl mezi krystalickými a amorfními látkami, musíme si všimnout závislosti teploty těchto látek na čase v oblasti jejich fázové změny, probíhající v podmínkách, kdy látce dodáváme (nebo odebíráme) za jednotku času stejné množství energie. V případě krystalické látky pozorujeme, že v okolí bodu tání se látka nachází ve stabilní rovnováze v obou fázích, kapalně i tuhé. Graficky je to znázorněno na obr. 1.2. Úsek BC odpovídá procesu tání krystalické

látky. Množství tepla, které přijalo ohřívané těleso za jednotku času lze pokládat za konstantní. Avšak na úseku

BC se teplota tělesa nemění, ačkoliv k němu stále teplo přivádíme. Přijaté teplo se spotřebovuje na tání látky, což znamená, že jednotka hmotnosti látky má v kapalně fázi vyšší vnitřní energii, než jednotka hmotnosti v krystalické fázi (při téže teplotě). Rozdíl této vnitřní energie bude roven měrné skupenské teplotné kapacitě tání látky.

Na grafu b v obr. 1.2 pro amorfní látku chybí horizontální úsečka. Teplotu odpovídající inflexnímu bodu E nazýváme podle dohody teplotou tání (tuhnutí) amorfní látky. Amorfní látky nemají definováno měrné skupenské



Obr. 1.2. Tání a tuhnutí krystalické (a) a amorfní (b) látky
T - teplota látky, t - čas

teplo tání; přívod tepelné energie je provázen monotonním zvyšováním teploty látky a poklesem její viskozity.

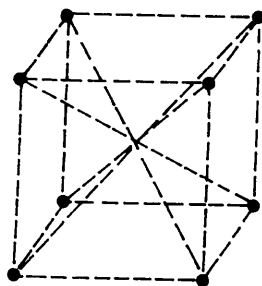
Chybný by byl názor, že přechod látky z kapalné do tuhé fáze je způsoben přiblížením molekul, doprovázeným zvětšením vazebných sil mezi nimi, čímž se dosáhne "tuhosti" látky. Existují totiž některé látky (voda, vizmut), které při krystalizaci zvětšují svůj objem, takže střední vzdálenost mezi sousedními atomy (molekulami) těchto látek bude v pevné fázi větší, než ve fázi kapalné, třebaže budou v pevné fázi pevněji vázány. Z toho tedy plyne, že rozhodujícím faktorem, ovlivňujícím tuhnutí krystalických látek není zmenšení vzdáleností mezi sousedními částicemi, ale omezení volnosti jejich tepelného pohybu. Samo toto omezení je podmíněno zvětšením vazebných sil mezi částicemi, které vzniká při jejich uspořádaném rozložení v krystalu.

Rozdíl mezi amorfními a krystalickými látkami není omezen pouze na oblast přechodu kapalné fáze v tuhou. Jinou charakteristickou zvláštností krystalických látek je jejich anizotropie. Poněvadž anizotropie fyzikálních vlastností krystalů je způsobena zvláštnostmi jejich stavby, všimneme si dále struktury krystalů.

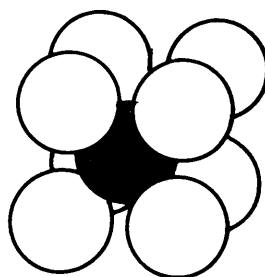
1.2. Krystalické pevné látky

Atomy či molekuly, vytvářející tuhé těleso, mění neustále svoji polohu v prostoru. Tento pohyb je základním činitelem, ovlivňujícím téměř všechny fyzikální vlastnosti pevných látek. V některých případech jej však můžeme zanedbat; například tehdy, zajímá-li nás rozložení částic v idealizovaných pevných látkách.

Nejrozšířenějším způsobem modelování struktury krystalických látek je modelování pomocí prostorových bodových kompozic (každá částice je znázorněna pomocí hmotného bodu - obr. 1.3a).



a)



b)

Obr. 1.3. Modelování struktury krystalických látek

Tento způsob je velmi názorný, nedává však správnou představu o relativních rozměrech iontů a atomů. Znázornění struktury krystalů pomocí koulí o různých poloměrech, odpovídajících relativnímu poměru skutečných poloměrů atomů a iontů, je však vhodné pouze v případě jednoduchých struktur. Ve složitějších případech jsou atomy o malém poloměru téměř zakryty atomy o velkém poloměru, takže způsob ztrácí na názornosti (obr. 1.3b). Dále budeme používat převážně prvního způsobu modelování struktury krystalů pomocí bodových

kompozic.

1.2.1. Prostorová krystalová mřížka

1.2.1a. Translační symetrie

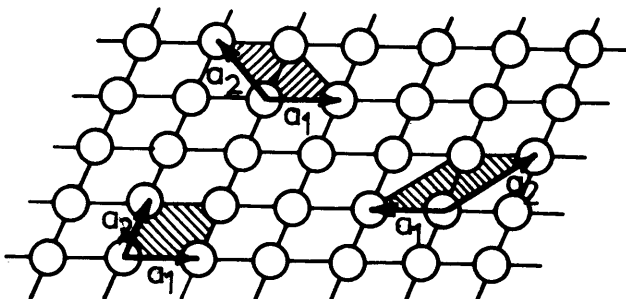
Základní vlastností krystalického stavu látky, odlišujícím jej od jiných stavů (plynného, kapalného, amorfního) je existence pravidelného uspořádaného a symetrického rozložení atomů látky v prostoru. Krystalický stav má výraznou prostorovou strukturu.

Struktura krystalu je charakterizována zejména prostorovou periodicitou, jinými slovy translační symetrií. To znamená, že pro každý nekonečně velký krystal existuje trojice nekomplanárních vektorů $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ takových, že posunutí krystalu jako celku o libovolný z těchto vektorů jej ztotožní sám se sebou. Poněvadž posunutí krystalu o vektory, které jsou celistvými násobky vektorů \vec{a}_i ($i = 1, 2, 3$) jej také ztotožní sám se sebou, je vhodné vybrat jako základní vektory nejkratší vektory v daných směrech. Body prostorové mřížky, vázané mezi sebou opakujícími se posunutími o základní vektory se nazývají uzly krystalové mřížky. Přitom nemusí nutně uzel mřížky splývat s látkovou částicí - atomem, iontem či molekulou. Položíme-li počátek soustavy souřadnic do jednoho z uzlů, potom průvodič libovolného jiného uzlu lze vždy zapsat pomocí vektoru

$$\vec{R} = \vec{R}_n = \sum_{i=1}^n n_i \vec{a}_i \quad (1.1)$$

kde $n = n_1, n_2, n_3$ jsou celá čísla. Vektor \vec{R} je vektorem translace či translační periodou krystalové mřížky. Rovnoběžnostěn, sestavený ze základních translačních vektorů se nazývá elementární buňka.

Výběr základních vektorů translace a tedy i elementární buňky není jednoznačný. Možnost různého výběru elementární buňky v dvojrozměrném krystalu je znázorněna na obr. 1.4.



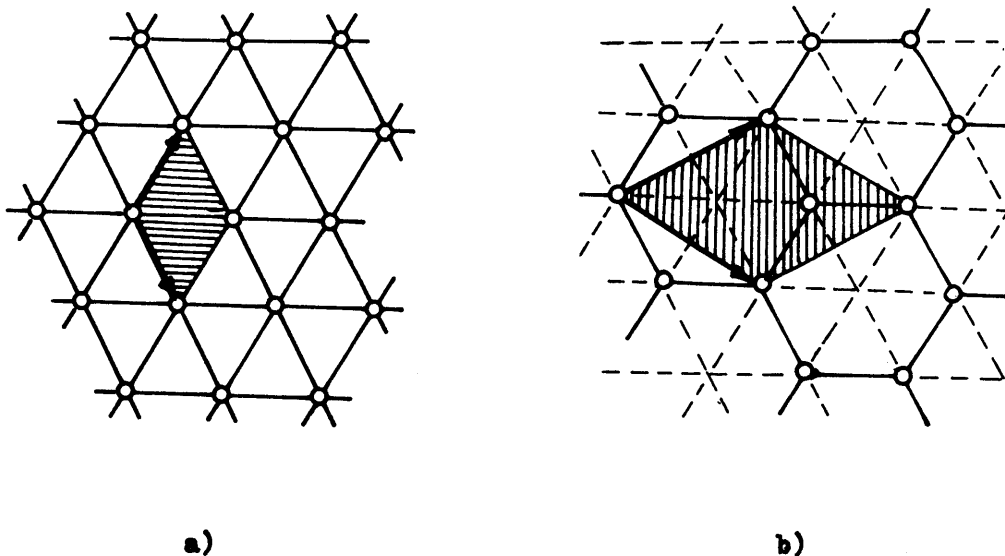
Obvykle vybíráme elementární buňku tak, aby jeden její vrchol splýval s jednou z částic, tvořících krystal. Potom uzly krystalové mřížky jsou obsazeny stejnými částicemi a vektory \vec{R} spojují nejbližší ekvivalentní částice v odpovídajících směrech.

Obr. 1.4. Výběr elementární buňky v rovinné mřížce

1.2.1b. Jednoduché a složené krystalové mřížky

Připadá-li na elementární buňku jeden uzlový bod, potom ji nazýváme jednoduchou, v opačném případě, kdy elementární buňka obsahuje více uzlových bodů, hovoříme o elementární buňce složené. Tato se též někdy nazývá buňka centrovaná. Dále budeme jednoduchou buňku nazývat primitivní buňkou, kdežto složenou buňku budeme označovat názvem centrovaná buňka.

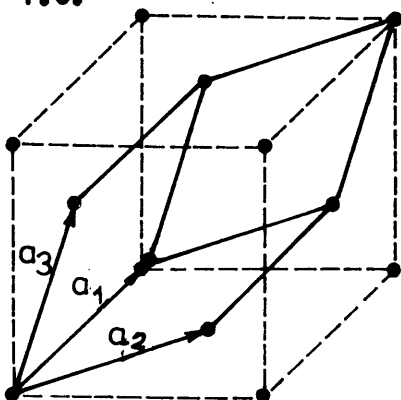
V každé struktuře může být zvolena buňka primitivní nebo centrovaná. Toto může být názorně ilustrováno na následujícím příkladu dvojrozměrné hexagonální struktury (viz obr. 1.5).



Obr. 1.5. Hexagonální dvojrozměrná mřížka

a) primitivní buňka, b) centrovaná buňka

Trojrozměrný příklad srovnání primitivní a centrované buňky je na obr. 1.6.



Každý krystal má určitou symetrii nejen v uspořádání svých vnějších ploch ale zejména v uspořádání částic, z nichž se skládá a tím tedy i v hodnotách svých fyzikálních vlastností v různých směrech (modul pružnosti, optické konstanty apod.). Podle symetrie dělíme krystaly do 32 oddělení souměrnosti (blíže viz např. [2], [4]).

Obr. 1.6. Primitivní buňka (plně) a centrovaná buňka (čárkovaná) v případě kubické plošně centrované mřížky (viz 1.2.1d)

Základními prvky symetrie jsou:

1. Krystal má n -četnou rotační osu symetrie, když otočením o úhel $360^\circ/n$ se ztotožní sám se sebou.

2. Krystal má n -četnou šroubovou rotační osu symetrie, když otočením o úhel $360^\circ/n$ a následující translací o c/n ve směru osy rotace splyne sám se sebou (c je nejkratší vzdálenost mezi uzlovými body ve směru osy).

3. Krystal má rovinu souměrnosti, když v něm existuje rovina, vůči níž jsou obě části krystalové struktury vzájemným zrcadlovým obrazem.

4. Krystal má translační rovinu souměrnosti, když krystalová struktura přechází sama v sebe operací zrcadlení a s ní spojenou translací ve směru rovnoběžném s touto rovinou zrcadlení.

5. Krystal má střed inverze, existuje-li ke každému atomu s průvodičem \vec{R} identický atom s průvodičem $-\vec{R}$.

6. Krystal má n -četnou inverzní osu rotace, splyne-li po rotaci o úhel $360^\circ/n$ kolem této osy a následující inverzí sám se sebou.

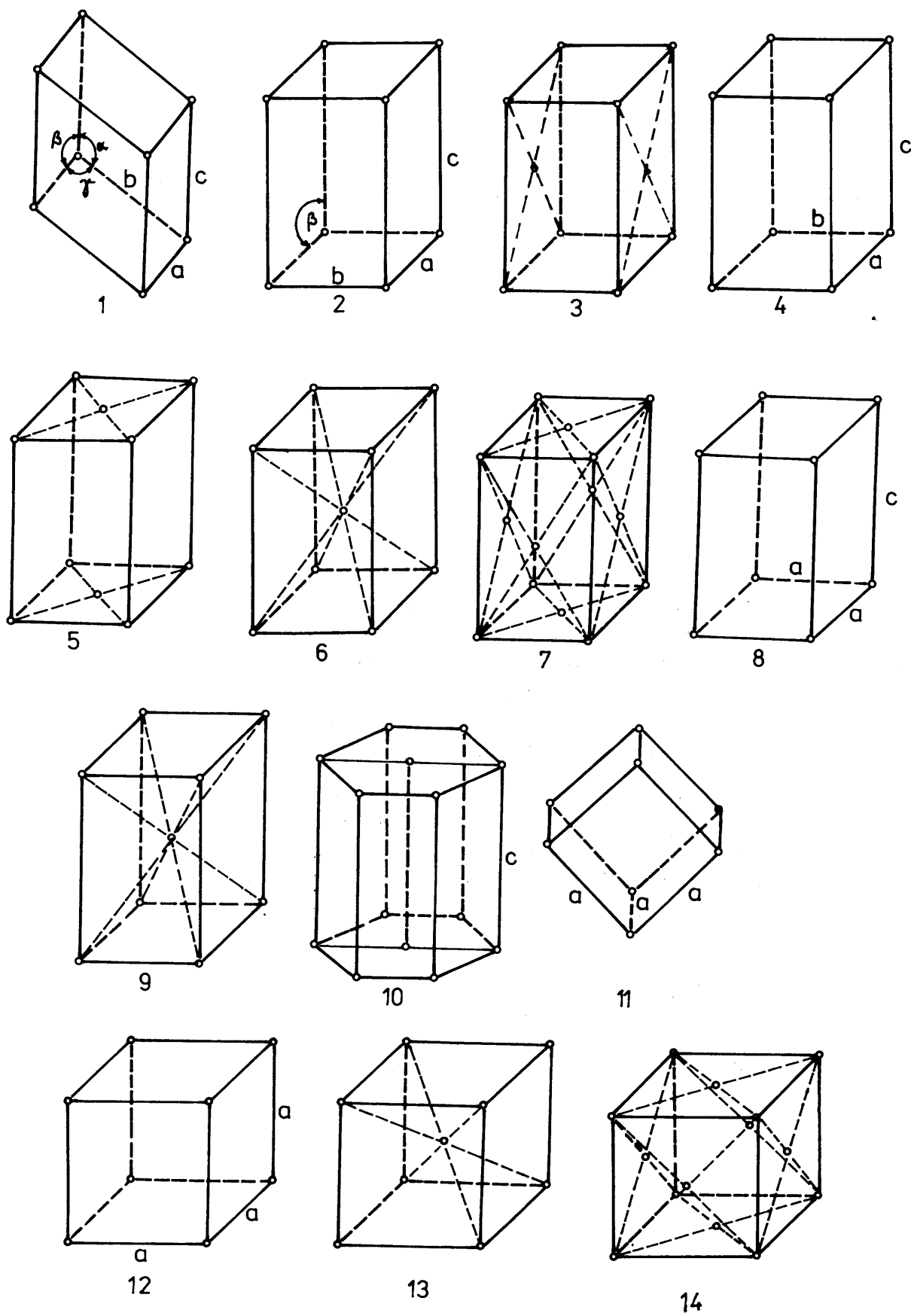
1.2.1c. Bravaisovy mřížky

V roce 1848 francouzský krystalograf Bravais zavedl pojem prostorové mřížky, kterou definoval jako nekonečný počet bodů, rozložených v prostoru tak, že uspořádání bodů v okolí daného bodu je identické s uspořádáním bodů v okolí kterékoliv jiného bodu. Bravais odvodil, že v trojrozměrném prostoru existuje pouze 14 prostorových mřížek, které můžeme pro názornost reprezentovat pomocí 7 krystalografických soustav (syngenií). Bravaisova mřížka je tedy množinou všech ekvivalentních bodů v krystalu, které mohou být ztotožněny navzájem pomocí paralelního posunu o základní vektory krystalu.

Bravais prováděl klasifikaci mřížek vzhledem k symetrii podle os a rovin. V souladu s touto klasifikací se Bravaisovy mřížky dělí na sedm krystalografických soustav. Každá z mřížek určité krystalografické soustavy má střed symetrie a definovanou množinu os a rovin symetrie.

Každá krystalografická soustava je reprezentována určitým geometrickým tělesem, sestaveným z určitého počtu nejbližších uzlů odpovídající Bravaisovy mřížky a mající všechny prvky symetrie dané krystalografické soustavy. Takovým tělesem je například revnoběžnostěn. Pro nejsymetričtější Bravaisovu mřížku vystupuje jako "nositel" její symetrie krychle a proto se také mřížka nazývá kubická. Podobně hexagonální mřížku charakterizuje pravidelný šestihran, atd. (viz tab. 1.1 a obr. 1.7).

Z tabulky plyne, že nejjednodušší trojklonná soustava zahrnuje krystaly, které nemají žádnou symetrii, resp. mají pouze jednu rotační osu prvního řádu (1) a krystaly, které mají jednu inverzní osu prvního řádu (1), tj. pouze střed symetrie. Do jednoklenné soustavy patří krystaly, které mají jednu rotační osu druhého řádu. Tato soustava zahrnuje tři třídy symetrie. První značíme symbolem 2, druhou symbolem m (rovina symetrie) a do třetí



Obr. 1.7. Translační Bravaisovy mřížky

Elementární bunka	Soustava	Číslo třídy	Označení třídy (mezinár.)	Číslo Bravaisovy mřížky (obr. 1.8)			
				prostá	baz. centr.	prost. centr.	ploš. centr.
$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	triklinická (trojklonná)	1 2	$\bar{1}$	1	-	-	-
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	monoklinická (jednoklonná)	3 4 5	2 m 2/m	2	3	-	-
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ortorombická (kosočtverečná)	6 7 8	222 mm2 mmm	4	5	6	7
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonální (čtverečná)	9 10 11 12 13 14 15	$\frac{4}{4}$ 422 4mm 4/m 42m 4/mmm	8	-	9	-
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	hexagonální (šesterečná)	21 22 23 24 25 26 27	$\frac{6}{6}$ 622 6mm 6/m 62 6/mmm	10	-	-	-
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	romboedrická (trigonální- klencová)	16 17 18 19 20	$\frac{3}{3}$ 3/2 3/m 3/m	11	-	-	-
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma =$ $= 90^\circ$	kubická (krychlová)	28 29 30 31 32	23 432 43m m3 m3m	12	-	13	14

Tabulka 1.1.

třídy patří krystaly, které mají rotační osu symetrie druhého řádu a k ní kolmou rovinu symetrie (2/m). Podobně v případě dalších soustav značí např. symbol 222 tři navzájem kolmé osy symetrie druhého řádu, symbol mmm tři navzájem kolmé roviny symetrie a n/mmm rotační osu n- tého řádu a tři navzájem kolmé roviny symetrie (blíže viz např. [2, 3]).

Při rozboru symetrie těles na obr. 1.7 se ukazuje, že uvnitř jedné krystalografické soustavy lze provést doplňující rozdělení na několik Bravaisových mřížek - Bravaisovy mřížky primitivní (uzlové body se nacházejí pouze v rozích elementární buňky), bazálně centrované (uzlové body se nacházejí v rozích elementární buňky a v geometrickém středu dolní podstavy a horní podstavy s ní rovnoběžné), plošně centrované (uzlové body se nacházejí v rozích elementární buňky a v geometrických středech všech jejích stěn) a prostorově centrované (uzlové body se nacházejí v rozích elementární buňky a v jejím geometrickém středu).

Body Bravaisovy mřížky ležící nejbližší k danému bodu, se nazývají jeho nejbližší sousedé. Poněvadž Bravaisova mřížka je periodická, má každý její bod stejný počet nejbližších sousedů. Proto je takové číslo charakteristikou mřížky a nazývá se koordinační číslo této mřížky. Jednoduchá kubická mřížka má koordinační číslo 6, kubická prostorově centrovaná mřížka 8 a kubická plošně centrovaná mřížka 12. Pojem koordinačního čísla lze zobecnit i na jednoduché neperiodické struktury, které nejsou Bravaisovými mřížkami za podmínky, že každý bod v takové struktuře má stejný počet nejbližších sousedů.

Další důležitou charakteristikou Bravaisovy mřížky je koeficient zaplnění k. Je to poměr části objemu buňky vyplněného atomy k celkovému objemu buňky.

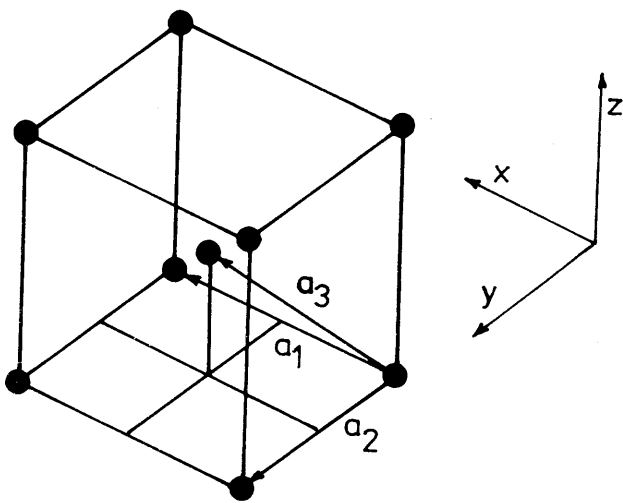
1.2.1d. Příklady konkrétních krystalografických struktur

α) Struktury s kubickou prostorově centrovanou mřížkou

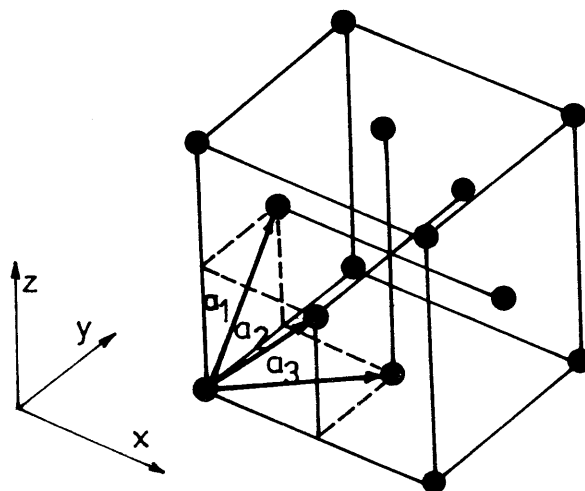
Případá-li v kubické prostorově centrované mřížce (b.c.c. - z anglického "body centered cubic") na každý uzlový bod vždy jeden a tentýž atom, můžeme strukturu takového krystalu znázornit rozmístěním atomů v elementární buňce na obr. 1.8. Takovouto strukturu můžeme alternativně popsat složením dvou primitivních mřížek s translačními vektory \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 - viz obr. 1.8. Strukturu b.c.c. má např. K, Li, W, Cr, Mo, Nb, α -Fe ($t < 910^\circ\text{C}$), δ -Fe ($t > 1390^\circ\text{C}$).

β) Struktury s kubickou plošně centrovanou mřížkou

Analogicky lze strukturu krystalů s kubickou plošně centrovanou mřížkou (f.c.c. - z anglického "face centered cubic") popsat též pomocí primitivní mřížky na obr. 1.9. Mezi pevné látky s f.c.c. strukturou patří např. Al, Cu, Ni, Pb, Au, Pt, Ar, γ -Fe ($910^\circ\text{C} < t < 1390^\circ\text{C}$).



Obr. 1.8. Struktura s kubickou prosterevě centrovanou mřížkou

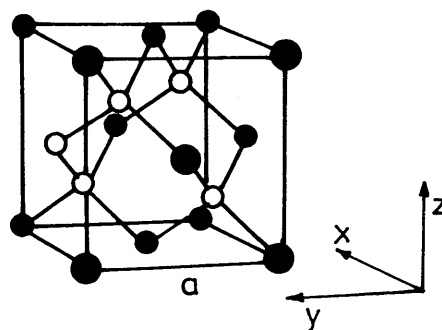


Obr. 1.9. Struktura s kubickou plošně centrovanou mřížkou

γ) Struktura typu diamantu

Struktura diamantu je tvořena atomy uhlíku a lze ji chápat jako dvě do sebe vsazené kubické plošně centrované Bravaisovy mřížky, posunuté navzájem podél prostorové uhlopříčky o čtvrtinu její délky. Koordinační číslo této struktury je 4 (obr. 1.10).

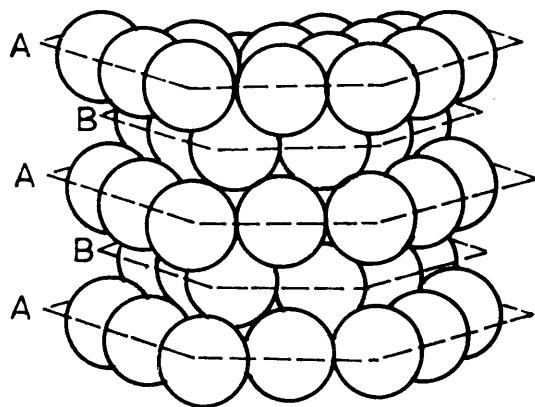
Stejnou strukturu jako diamant má i Ge, Si a šedý cín. Podobnou strukturu má i sfalerit ZnS (jedna z podmřížek f.c.c. se skládá z atomů Zn a druhá z atomů S). Koordinační číslo je opět 4 tak jako u diamantu. Mezi sloučeniny se sfaleritovou strukturou patří CuCl, AgI, CdS, SiC.



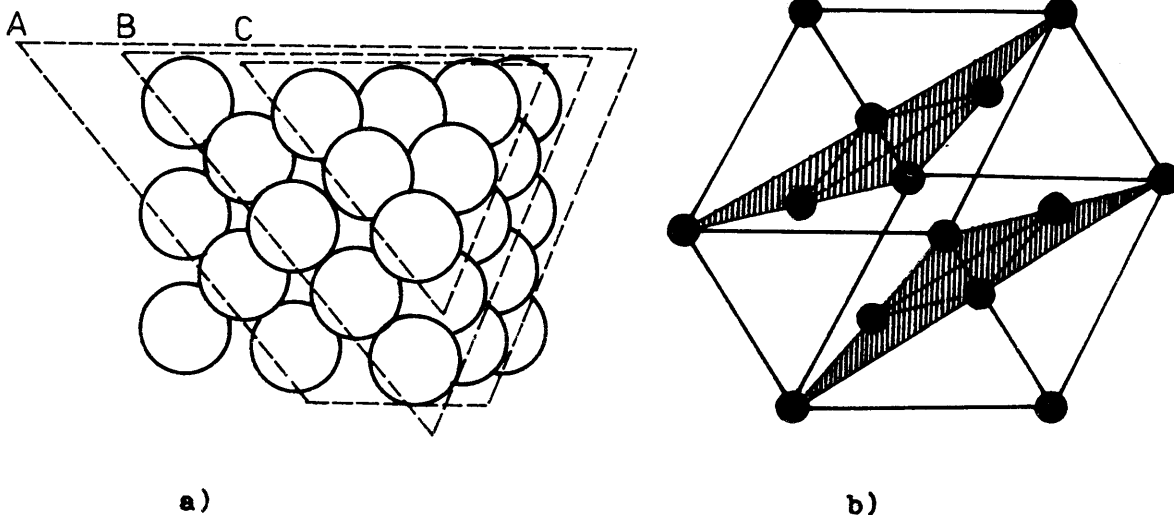
Obr. 1.10. Struktura diamantu a sfaleritu (v případě sfaleritu jsou černé kroužky obsazeny jedním typem a prázdné kroužky druhým typem iontů)

δ) Struktury s nejtěsnějším uspořádáním

Vycházíme-li z geometrických úvah o nejtěsnějším uspořádání tuhých koulí, kterými modelujeme např. atomy v pevné látce, zjistíme, že existují pouze dva způsoby jejich nejtěsnějšího uspořádání. Tyto způsoby se označují jako struktura hexagonální s těsným uspořádáním (h.c.p. z anglického "hexagonal close-packed") a kubická s těsným uspořádáním (f.c.c.). V obou případech je koordinační číslo struktury 12. V případě struktury h.c.p. leží koule v každé druhé rovině přesně nad sebou (obr. 1.11). Vrstvy se opakují podle schéma ABABAB ... a vytvářejí roviny (0001) (viz další článek). V případě struktury f.c.c. se roviny (111) střídají podle schéma ABCABC ... - obr. 1.12a, b.



Obr. 1.11. Struktura hexagonální s těsným uspořádáním



Obr. 1.12. Struktura kubická s těsným uspořádáním

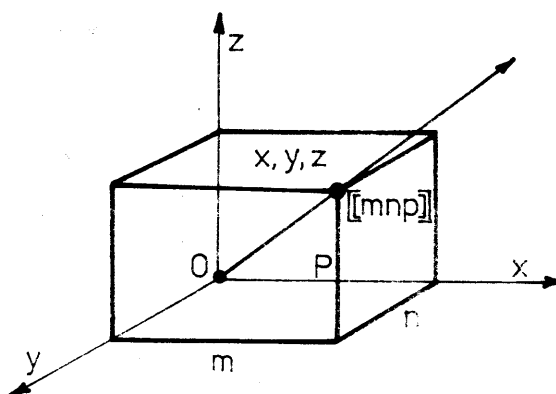
Ve struktuře typu h.c.p. krystalizují např. Mg, Cd, Zn, Co ($t < 400$ °C), Os, Ru, Sc, Ti ($t < 882$ °C).

1.2.2. Označení rovin, směrů a uzlů v krystalech

Ke spolehlivému určování rovin, směrů a uzlů v krystalové mřížce užíváme tzv. Millerových indexů. Soustavu souřadnic volíme tak, aby její osy splývaly se třemi hranami elementární krystalové buňky a počátek soustavy souřadnic umístíme do jednoho z uzlů mřížky. Jednotky na osách volíme tak, aby odpovídaly délkám hran elementární buňky. Např. ve směru osy x bude jednotka délky a (vzdálenost do nejbližšího uzlu ležícího na ose x), ve směru osy y bude jednotkou b a ve směru osy z délka c .

Označení uzlů: Polohu libovolného uzlu mřížky vzhledem ke zvolené soustavě souřadnic určíme tak, že průvodič tohoto uzlu promítneme do jednotlivých os. Jsou-li tyto průměty např. $x = ma$, $y = nb$, $z = pc$, potom Millerovými indexy uzlu nazveme trojici čísel $[[mnp]]$. Pokud některé z těchto čísel je záporné, napíšeme znaménko "-" nad číslo, např. $[[1\bar{2}1]]$ (obr. 1.13).

Označení směrů: K určení směru v krystalu užíváme přímku spojující počátek soustavy souřadnic s uzlem $[[mnp]]$, kterým přímka prochází. Souřadnice tohoto uzlu charakterizují tak zároveň i směr dané přímky $[mnp]$. Směrové indexy jsou tedy definovány jako trojice nejmenších celých čísel, charakterizující nejbližší uzel, ležící v daném směru.



Obr. 1.13. Millerovy indexy uzlů prosté kubické mřížky

V případě kubické soustavy jsou směry $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$, $[101]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}01]$, $[011]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$, $[0\bar{1}1]$ ekvivalentní, neboť se liší pouze volbou soustavy souřadnic. Množinu takových ekvivalentních směrů potom můžeme psát v lomených závorkách: $\langle 110 \rangle$.

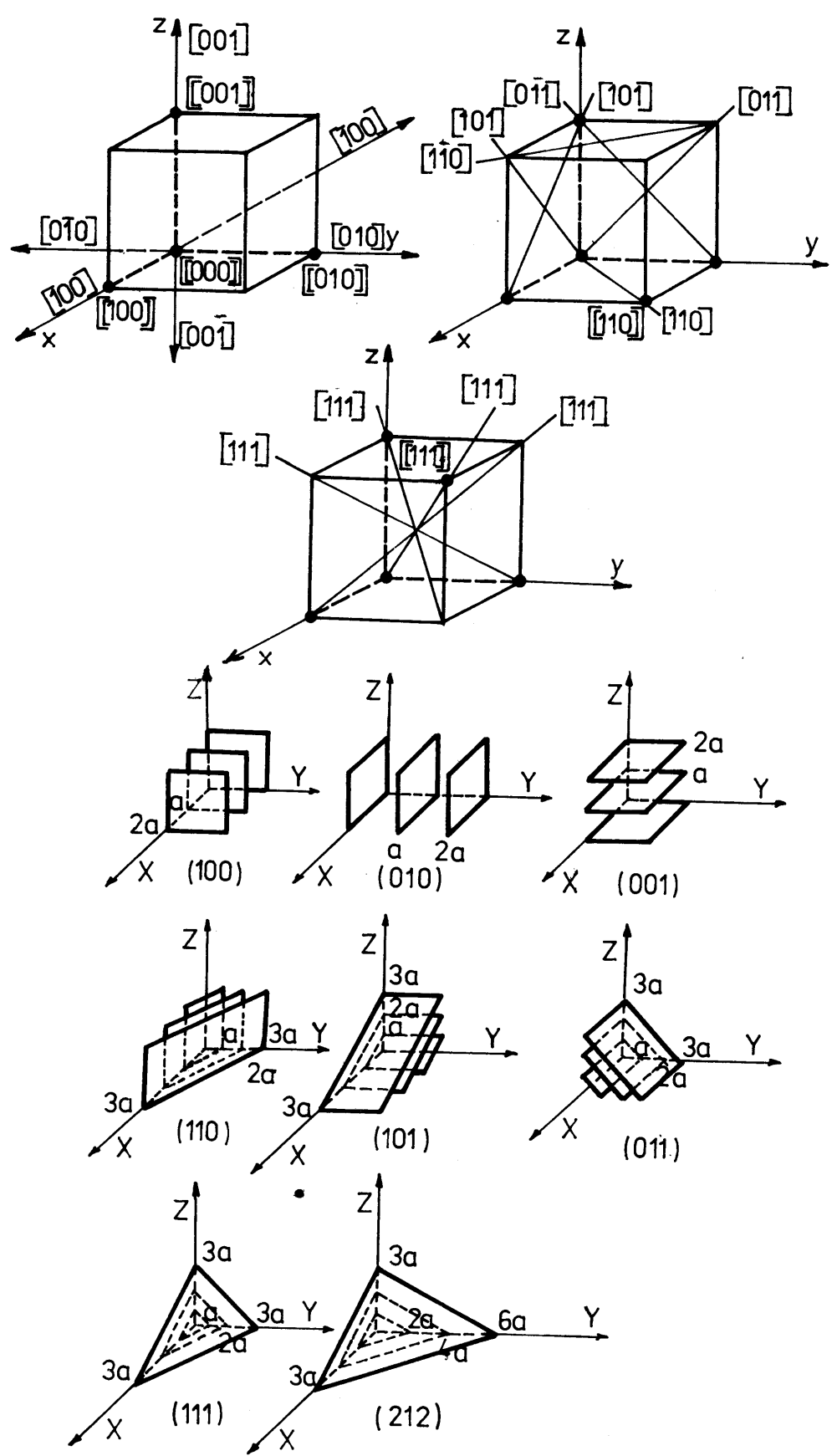
Označení rovin: Polohu roviny určujeme pomocí tří úseků A , B , C , které vytíná tato rovina na osách elementární buňky (přitom za jednotky délky v jednotlivých směrech bereme mřížkovou konstantu v těchto směrech). Millerovy indexy roviny potom určíme takto: úseky napíšeme ve tvaru zlomků $1/A$, $1/B$, $1/C$, které převedeme na společný jmenovatel (např. číslo D). Celá čísla $h=D/A$, $k=D/B$ a $l=D/C$ nazýváme Millerovými indexy roviny (hkl) .

Tedy:

$$\frac{1}{A} : \frac{1}{B} : \frac{1}{C} = \frac{1}{\frac{1}{2}} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\frac{1}{3}} = 2 : \frac{1}{2} : 3 = \frac{4}{2} : \frac{1}{2} : \frac{6}{2} .$$

Podobně jako je tomu v případě krystalografických směrů, existují v kubické soustavě i ekvivalentní roviny. Např. symbol $\{100\}$ značí kteroukoliv rovinu z množiny rovin (110) , $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, (101) , $(\bar{1}01)$, $(10\bar{1})$, $(\bar{1}0\bar{1})$,

(011), (0 $\bar{1}$ 1), (01 $\bar{1}$), (0 $\bar{1}$ $\bar{1}$) - obr.1.14.



Obr. 1.14. Millerovy indexy některých směrů a rovin v jednoduché kubické mřížce

V případě hexagonálních krystalů užíváme k určení polohy roviny tzv. Millerových-Bravaisových indexů h, k, i, l . Způsob jejich určení je stejný, jako v případě Millerových indexů. Poněvadž osy x_1, x_2, x_3 leží v jedné rovině, mají stejné měřítko a svírají spolu úhel 120° , jsou mezi sebou závislé. Z toho důvodu platí mezi indexy jednoduchý vztah $i = -(h + k)$, jak plyne přímo z obr. 1.15.

Na tomto obrázku jsou vyznačeny rovněž některé ze základních rovin hexagonálních krystalů. Rovina (0001) se nazývá bazální rovina, rovina $(10\bar{1}0)$ resp. $(11\bar{2}0)$ je prizmatická rovina prvního resp. druhého řádu a rovina $(11\bar{2}1)$ resp. $(11\bar{2}2)$ je pyramidální rovina prvního, resp. druhého řádu.

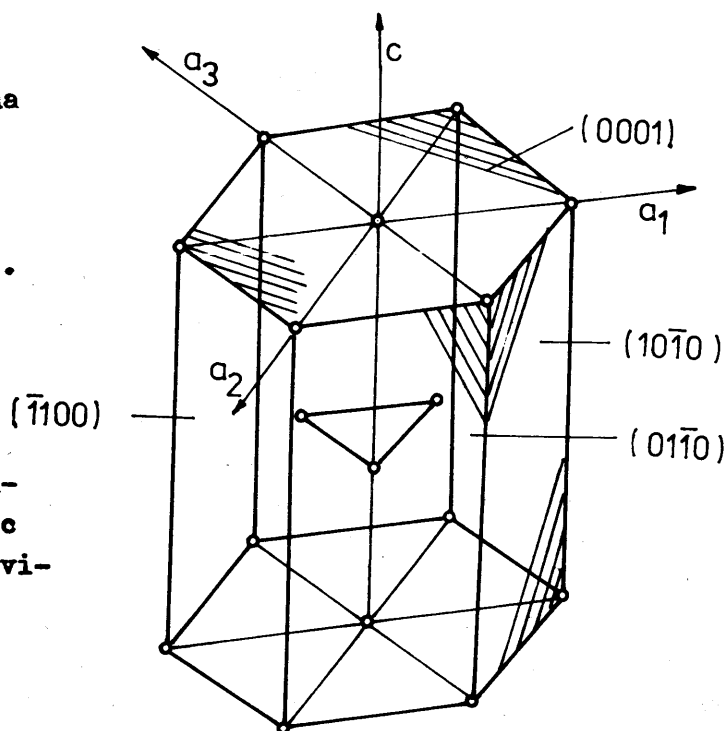
Poněvadž index i lze vyjádřit pomocí indexů h a k , používá se někdy i v případě hexagonální mřížky pouze tři souřadnic h, k, l k určení souřadnic roviny.

Klasifikace krystalů podle krystalografických soustav nám umožňuje udělat si představu o geometrickém tvaru krystalu, ale neumožňuje nám pochopit podstatu sil, udržujících atomy, ionty či molekuly v uzlech krystalové mřížky. Přitom právě znalost meziatomových sil je východiskem pro obecné úvahy o některých základních vlastnostech krystalů, což nelze udělat pouze na základě znalosti geometrie krystalu.

Klasifikací krystalů podle fyzikální podstaty sil, působících mezi částicemi, z nichž se krystal skládá, se budeme zabývat v následujícím článku.

1.3. Meziatomové síly. Klasifikace pevných látek z hlediska vazeb

Existence pevné fáze je podmíněna silami vzájemného působení mezi částicemi při jejich přiblížení na dostatečně malou vzdálenost. Takovými částicemi mohou být atomy, ionty nebo molekuly. Pro vznik stabilní struktury pevné látky je nutné, aby mezi částicemi existovaly síly dvojího typu: síly přitažlivé, zabranující vzájemnému vzdálení se částic a síly odpuzivé, které brání jejich vzájemnému spojení. Dále si všimneme podstaty těchto sil.



Obr. 1.15. Millerovy-Bravaisovy indexy rovin v hexagonálním krystalu

1.3.1. Odpudivé síly

Jedním ze zdrojů odpudivých sil je vzájemné působení jader, koncentrujících v sobě kladný náboj. Energie tohoto vzájemného působení E_{od} závisí na vzdálenosti mezi jádry a na stupni stínění jader elektronovými obaly. Sametná jádra s náboji $Z_1 e_0$, $Z_2 e_0$ se ve vzdálenosti r odpuzují s potenciální energií coulombovské interakce

$$E_{od} = + \frac{Z_1 Z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.2)$$

tj. dalekodesahově a značně silně. Ve vzájemném působení celých atomů (iontů) je náboj jader zcela nebo zčásti odstíněn elektronovým obalem. Destatečně vzdálené kulevš symetrické ionty interagují proto jako bodové náboje $q \gtrsim 0$, které nemusí být celočíselnými násobky elementárního náboje e_0 (srovnej 1.3.3). Důležitý je však případ, kdy se elektronové obaly atomů nebo iontů překrývají.

Odpudivé síly, podmíněné vzájemným působením jader, hrají velkou roli při sblížování lehkých atomů, jejichž jádra jsou poměrně slabě stíněna elektronovými obaly. Ve všech ostatních případech hraje hlavní úlohu odpuzování, vznikající v důsledku překrývání obsazených elektronových slupek sblížujících se atomů. Jako příklad lze uvést vzájemné působení iontu chlóru, který má zaplněnou slupku 3p a iontu sodíku se zaplněnou slupkou 2p. Při jejich přiblížení na vzdálenost, ve které se slupky 3p a 2p vzájemně překryjí, bude počet elektronů na každé z těchto slupek větší než počet, který je podle Pauliova principu možný. Proto musí část elektronů přejít na vyšší energetické hladiny. To je spojeno se zvýšením energie soustavy a tedy se vznikem odpudivých sil. Pomocí kvantové mechaniky lze odvodit, že energie takového odpuzování klesá se vzdáleností r exponenciálně:

$$E_{od} \sim e^{-\frac{r}{\varphi}} \quad (1.3)$$

kde φ je konstanta, která je zpravidla určována experimentálně.

Energie odpudivých sil byla původně vyjadřována ve tvaru (Born)

$$E_{od} = \frac{B}{r^n} \quad (1.4)$$

kde exponenciální závislost je nahrazena po matematické stránce jednodušší závislostí mocninou (B a n jsou konstanty, určované experimentálně). Je však třeba mít na paměti, že takto vypočtená energie klesá pomaleji se vzdáleností r a tedy odpovídá méně experimentu, než energie určená vztahem (1.3).

1.3.2. Van der Waalsovy síly

Nejebecnějším typem vazby, která vzniká mezi libovolnými atomy či molekulami, jsou Van der Waalsovy přitažlivé síly (někdy též Van der Waalsovy-Londonovy síly, nebo molekulární síly). Tyto síly byly nejprve zavedeny

při výkladu stavové rovnice reálných plynů - rovnice Van der Waalsovy:

$$\left(p + \left(\frac{a}{V^2} \right) \right) (V - b) = RT$$

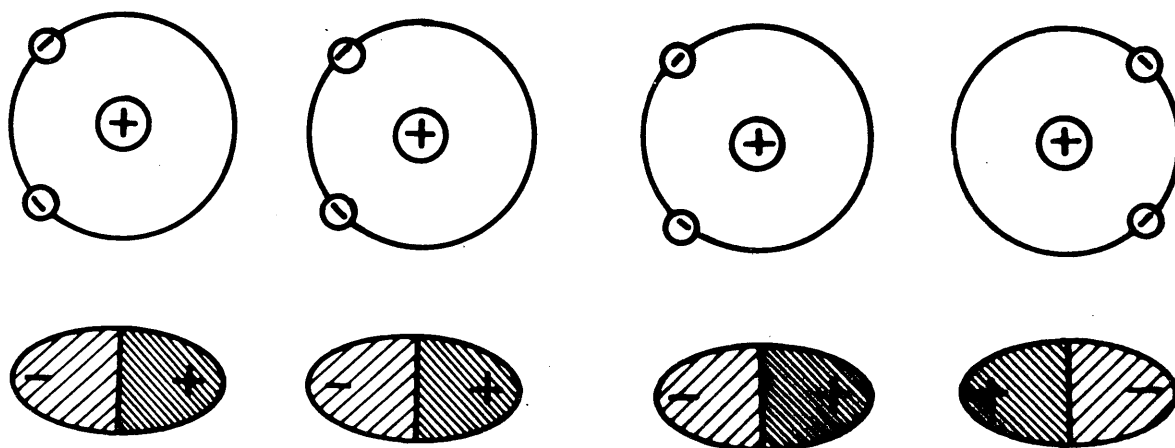
ve které opravy a/V^2 a b berou v úvahu současné působení přitažlivých a odpuzivých sil mezi molekulami reálného plynu.

V téměř čisté podobě se Van der Waalsovy síly projevují mezi molekulami s nasycenými chemickými vazbami (O_2 , H_2 , N_2 , CH_4 atd.) a také mezi atomy inertních plynů, takže umožňují existenci jejich kapalně a pevně fáze.

V obecném případě sdružuje v sobě Van der Waalsova vazba disperzní, orientační a indukované vzájemné působení.

Disperzní vzájemné působení

Vezměme v úvahu nejjednodušší vzájemné působení dvou atomů helia (obr. 1.16 a 1.17).



Obr. 1.16. Disperzní vzájemné působení - přitahování

Obr.1.17. Disperzní vzájemné působení - odpuzování

Rozdělení hustoty elektronů v atomu helia má sférickou symetrii a v důsledku toho je elektrický moment atomu roven nule. To však ale pouze znamená, že nule je rovna střední hodnota elektrického momentu atomu. V každém okamžiku se totiž elektrony nacházejí v určitých místech prostoru a tím vytvářejí spolu s jádrem okamžité, rychle se měnící elektrické dipóly. Sblížíme-li nyní např. dva atomy helia, nastane v pohybu elektronů příslušejících těmto atomům korelace, která vede ke vzniku sil vzájemného působení. Tyto síly mohou mít dvojí charakter. Je-li pohyb elektronů zkorelován tak, jak je ukázáno na obr. 1.16 potom vznikají mezi okamžitými dipóly síly přitažlivé; při korelaci znázorněné na obr. 1.17, vznikají mezi atomy odpuzivé síly. Poněvadž se při realizaci konfigurace 1.16 energie soustavy snižuje, stává se tato konfigurace pravděpodobnější a tedy je i pravděpodobnější výskyt sil přitažlivých (např. mezi atomy helia v pevném a kapalném stavu).

Vazebné síly tohoto typu, vznikající v důsledku koordinovaného pohybu elektronů v sousedních atomech se nazývají disperzní síly. Rozborem těchto sil se zabýval poprvé London v roce 1930 a jeho výpočet vedl ke vztahu pro energii disperzního vzájemného působení:

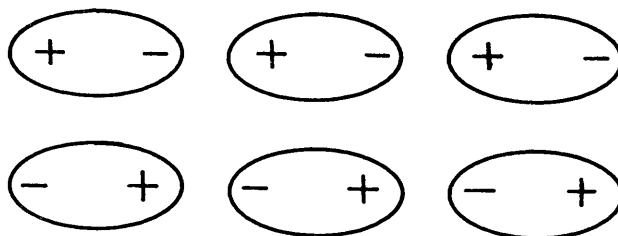
$$E_d \sim - \frac{1}{r^6} \quad (1.5)$$

Orientační vzájemné působení

Mají-li molekuly konstantní dipólový moment \vec{M} , tj. jsou-li polární, potom mezi nimi vzniká elektrostatické vzájemné působení, snažící se je uspořádat podle obr. 1.18, neboť právě při takovém uspořádání je energie soustavy nejmenší. Správná orientace molekul je však narušována tepelným pohybem částic. Proto energie soustavy daná orientací molekul bude silně závislá na teplotě. Při nízkých teplotách, kdy je dosaženo téměř úplné orientace molekul, je energie vzájemného působení dána vztahem

$$E_{or} \sim - \frac{1}{r^3} \quad (1.6)$$

kde r je vzdálenost mezi molekulami.



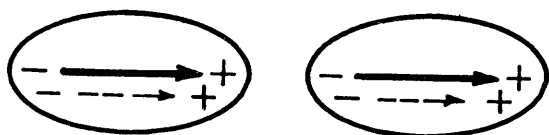
Obr. 1.18. Orientační vzájemné působení molekul

Pro vysoké teploty je energie vzájemného působení polárních molekul charakterizována vztahem

$$E_{or} \sim - \frac{1}{r^6} \quad (1.7)$$

Indukované vzájemné působení

Nakonec u polárních molekul, které jsou navíc lehce polarizovatelné, může vzniknout indukovaný moment, způsobený polem konstantních dipólů sousedních molekul (obr. 1.19) (čárkovaně jsou vyznačeny indukované dipóly).



Obr. 1.19. Indukované vzájemné působení dvou molekul

Energie vzájemného působení vznikající v důsledku přitažlivých sil mezi tuhým dipólem první molekuly a indukovaným dipólem druhé molekuly nezávisí na teplotě a je dána vztahem:

$$E_{in} \sim - \frac{1}{r^6} \quad (1.8)$$

Takové vzájemné působení se nazývá indukované neb deformační vzájemné působení.

V obecném případě při sblížení dvou molekul neb atomů mohou vznikat všechny tři druhy vazby a energie vzájemného působení E_v se potom bude skládat z energie disperzního (E_d), orientačního (E_{or}) a indukovaného (E_{in}) vzájemného působení (přitahování):

$$E_v = E_d + E_{or} + E_{in} \quad (1.9)$$

V tabulce 1.2 je uveden podíl (v %) každé z těchto složek na celkové Van der Waalově vazebné energii E_p pro vodu, amoniak, chlorovodík a oxid uhelnatý.

Látka	Druh vzájemného působení		
	disp.	ind.	orient.
H ₂ O	19	4	77
NH ₃	50	5	45
HCl	81	4	15
CO	100	-	-

Tabulka 1.2.

Látka	$E_v \cdot 10^{-3}$ J.mol ⁻¹
Ne	1,9
Ar	8,4
N ₂	6,6
O ₂	8,2
CO	8,4
CH ₄	10,8

Tabulka 1.3.

Z hodnot uvedených v tabulce 1.2 je vidět, že indukované vzájemné působení je u uvedených sloučenin poměrně malé. U látek s polárními molekulami je celková energie vzájemného působení složena ze 3/4 nebo z 1/2 energie orientačního vzájemného působení tuhých dipólů. U látek s nepolárními molekulami je vazebná energie prakticky celá složena z energie disperzního vzájemného působení.

V tabulce 1.3 je pro ilustraci uvedena vazebná energie E_v řady molekulárních krystalů, vytvořených Van der Waalovou vazbou.

1.3.3. Iontová vazba

Atomy prvků nacházejících se v Mendělejevově periodické tabulce prvků v těsném sousedství inertních plynů mají sklon zaujímat jejich konfiguraci cestou ztráty, nebo přijetí elektronu. U atomů alkalických kovů, nacházejících se v 1. sloupci tabulky, se valenční elektron pohybuje vně úplně

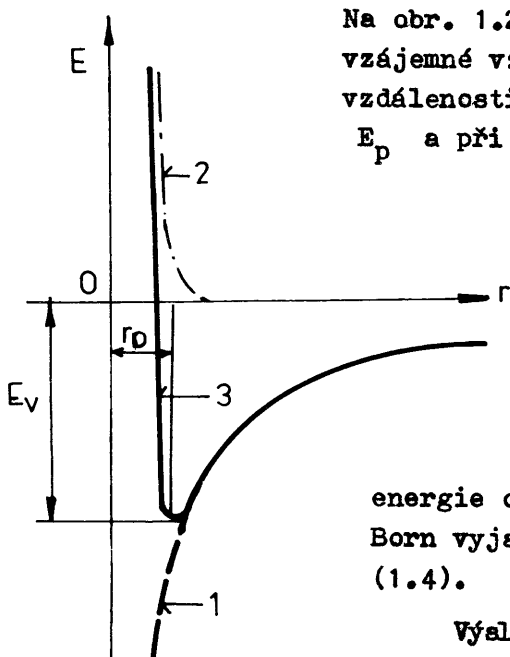
zaplněné sféry a je slabě vázán k jádru. U halogenů, nacházejících se v VII. sloupci tabulky těsně před sloupcem inertních plynů, chybí jeden elektron k získání konfigurace inertního plynu (zaplnění poslední sféry). Proto mají tyto atomy velkou afinitu k dodatečnému elektronu.

Vazba mezi atomy takového typu, tj. mezi typickými kovy a halogeny se uskutečňuje následujícím způsobem: Elektron od atomu kovu přejde k atomu halogenu, přitom se atom kovu změní na kladně nabitý iont a atom halogenu na záporně nabitý iont. Oba tyto ionty na sebe působí dále podle Coulombova zákona jako dva opačně nabité náboje. Taková vazba se nazývá iontová neboli polární.

Energie přitažlivých sil mezi ionty nacházejícími se ve vzdálenosti r je rovna

$$E_p = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.10)$$

kde q je náboj jednotlivých iontů a ϵ_0 je permitivita vakua.



Na obr. 1.20 je křivkou 1 zobrazena závislost E_p na vzájemné vzdálenosti obou iontů r . Se zmenšováním této vzdálenosti roste monotonně absolutní hodnota energie E_p a při $r \rightarrow 0$ se blíží k ∞ . Vlivem působení přitažlivé síly se ionty snaží maximálně přiblížit. Tomu však brání síly odpudivé, které se začínají projevovat v malých vzdálenostech a velmi rychle rostou se zmenšováním vzdálenosti mezi oběma ionty (tento model má obecnou platnost pro všechny typy vazeb, vždy se současně uplatňují síly přitažlivé i odpudivé). Na obr. 1.20 je energie odpudivých sil E_{od} představována křivkou 2. Born vyjadřoval tuto odpudivou energii pomocí vztahu (1.4).

Výsledná energie vzájemného působení mezi ionty je tedy

$$E = \frac{B}{r^n} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.11)$$

Obr. 1.20. Závislost energie odpudivého (2) a přitažlivého (1) vzájemného působení na vzdálenosti r (E_v je vazebná energie)

Na obr. 1.20 je tato energie představována křivkou 3, která má v bodě $r = r_0$ minimum; hloubka tohoto minima určuje tzv. vazebnou energii E_v a vzdálenost r_0 představuje vzdálenost mezi ionty (mřížkovou konstantu). Z podmínky minima celkové energie lze určit E_v ve tvaru:

$$E_v = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (1.12)$$

Energie mřížky sestavené z N takových molekul je rovna

$$E_M = -NA \frac{q^2}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (1.13)$$

kde A je tzv. Madelungova konstanta, která vyjadřuje uspořádání iontů v mřížce.

Jako příklad jsou v tabulce 1.4 uvedeny experimentální hodnoty vazebné energie několika iontových krystalů ve srovnání s vazebnou energií vypočtenou podle vztahu (1.13). Rozdíly nepřevyšují (1-2)%, což svědčí o dobrém souhlasu teorie s experimentem.

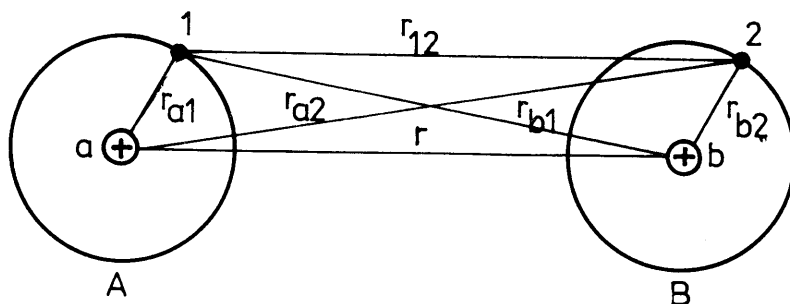
Krystal	$E_M \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	exp.	teor.
NaCl	-752	-754
KI	-650	-630
RbBr	-635	-645
CsI	-595	-585

Tabulka 1.4.

1.3.4. Kovalentní vazba

Pomocí iontové a Van der Waalsovy vazby nelze objasnit existenci molekul typu H_2 , O_2 , N_2 , atd. a také vazeb v atomových krystalech typu diamantu. Je jasné, že stejné atomy nemohou vytvářet opačně nabité ionty cestou přerozdělení valenčních elektronů, jak je tomu v případě interakce alkalických kovů s halogeny. Kromě toho pevnost vazby v molekulách H_2 , O_2 , N_2 , atd. je značně vyšší, než by mohly zabezpečit Van der Waalsovy síly. V těchto molekulách hrají Van der Waalsovy síly obvykle úlohu nevelké opravy k tomu typu vazby, která určuje pevnost sloučenin. Tato vazba dostala název kovalentní vazba.

Ukážeme si podstatu kovalentní vazby na příkladě molekuly vodíku. Předpokládejme, že v poměrně velké vzájemné vzdálenosti r se nacházejí dva atomy vodíku: atom A , skládající se z jádra a a z elektronu 1 a atom B , skládající se z jádra b a elektronu 2 (obr. 1.21).

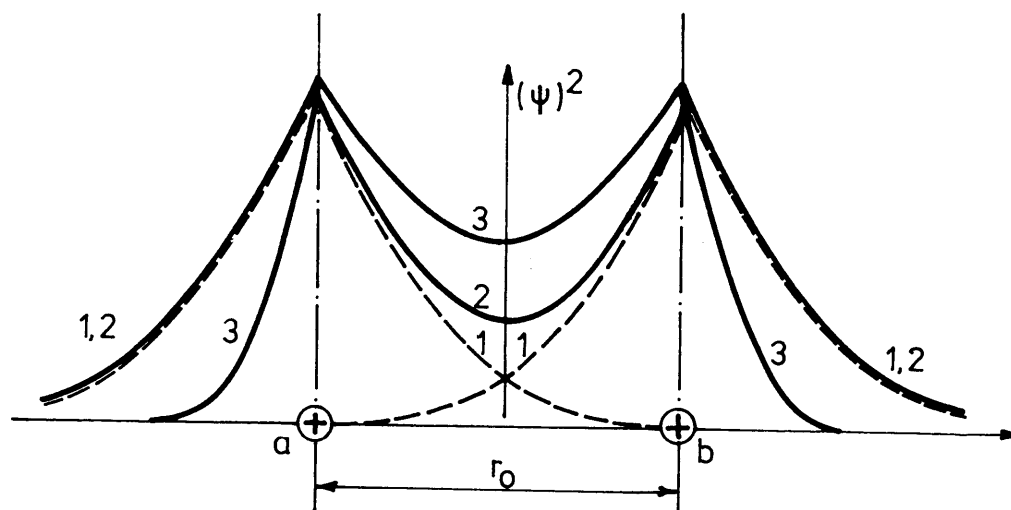


Obr. 1.21. K objasnění vzniku kovalentní vazby

Poněvadž hustota elektronového obalu popisujícího stav elektronu v atomu klesá velmi rychle se vzdáleností, je pravděpodobnost zjištění elektronu 1 u jádra b a elektronu 2 u jádra a velmi malá. Výpočet ukazuje, že při $r \sim 5$ nm se může každý z elektronů nacházet u "cizího" jádra jednou asi za 10^{12} let. Z toho důvodu můžeme atomy A a B pokládat prakticky za izolované a energii soustavy složené z takových dvou atomů položit rovnu $2E_0$, kde E_0 je energie izolovaného atomu v základním stavu.

Při přiblížení atomů se pravděpodobnost nalezení elektronu u "cizího" jádra zvětšuje. Při $r \sim 0,2$ nm dochází ke značnému překrytí elektronových oblaků obou atomů a frekvence přechodu elektronu od jednoho atomu k druhému se zvyšuje přibližně na 10^{14} s^{-1} . Při dalším přibližování roste stupeň překrytí elektronových oblaků a frekvence výměny elektronů mezi atomy se zvětšuje natolik, že ztrácí smysl hovořit o příslušnosti elektronu 1 k atomu A a elektronu 2 k atomu B. To odpovídá vzniku nového stavu, který není charakteristický pro soustavu skládající se ze dvou izolovaných atomů. Tento nový stav se vyznačuje tím, že elektrony obou atomů přísluší současně oběma jádrům, čili jsou sdíleny.

Sdílení elektronů je doprovázeno přerozdělením elektronové hustoty ψ^2 a změnou energie soustavy ve srovnání s celkovou energií $2E_0$ izolovaných atomů. Na obr. 1.22 je přerušovanou čarou 1 znázorněna hustota elektronových oblaků izolovaných atomů, tenkou čarou 2 celková hustota v případě prostého sečtení hustoty jednotlivých atomů (izolovaných). Nakonec tučnou plynulou čarou 3 je znázorněno rozdělení hustoty elektronů podél osy, spojující jádra a a b, která se skutečně ustaví v procesu sdílení elektronů.



Obr. 1.22. Kovalentní vazba

Z obrázku je vidět, že při sdílení elektronů dochází ke vtahování elektronových oblaků do prostoru mezi jádry: v nevelké vzdálenosti od jádra vně tohoto prostoru se hustota oblaků zmenší ve srovnání s hustotou v izolovaných atomech, zatímco v prostoru mezi jádry se tato hustota zvýší ve srovnání s celkovou hustotou, kterou bychom obdrželi prostým sečtením obou

hustot v tomto prostoru v případě izolovaných atomů.

Existence stavu se zvýšenou hustotou elektronového oblaku zaplňující prostor mezi jádry atomů vede vždy ke zmenšení energie soustavy a tím ke vzniku přitažlivých sil mezi atomy.

Obrazně řečeno, elektronový oblak, který se vytvoří v prostoru mezi jádry atomů vodíku sdílením páru elektronů, stahuje jádra, snaží se je maximálně sblížit.

Po kvantitativní stránce se kovalentní vazbou mezi atomy vodíku zabývali poprvé Heitler a London v roce 1927. Jejich výpočty ukázaly, že soustava skládající se ze dvou navzájem sblížených atomů vodíku může mít v závislosti na spinu jejich elektronů dvě hodnoty energie:

$$E_s = 2E_0 + \frac{K + A'}{1 + S'^2} \quad (1.14)$$

při antiparalelním směru spinů a

$$E_a = 2E_0 + \frac{K - A'}{1 - S'^2} \quad (1.15)$$

při paralelní orientaci spinů.

$2E_0$ je celková energie dvou izolovaných atomů vodíku, K je energie elektrostatického vzájemného působení elektronů s jádry, elektronů mezi sebou a jader mezi sebou (elektrická energie); její znaménko je záporné.

A' je energie výměnného vzájemného působení elektronů mezi atomy. Je to právě ta energie, která se objevuje v důsledku přerozdělení elektronové hustoty v atomech při vzniku molekul z těchto atomů. Její znaménko je záporné, její absolutní hodnota značně převyšuje hodnotu $|K|$ ($|A'| \gg |K|$). S' je tzv. integrál neortogonálnosti, jehož velikost je v mezích $0 \leq S' \leq 1$.

Stav s energií E_s se nazývá symetrickým, stav s energií E_a antisymetrickým. Poněvadž veličiny K a A' jsou záporné a $S' < 1$, zmenší se při vytvoření symetrického stavu energie soustavy ve srovnání s energií dvou izolovaných atomů:

$$E_s < 2E_0 \quad (1.16)$$

To odpovídá vzniku přitažlivých sil. Poněvadž je $|A'| \gg |K|$, nastane zmenšení energie soustavy vlivem energie výměnného vzájemného působení. Přitažlivou sílu, vznikající v takovém případě nazveme výměnnou silou. Podobně při vytvoření antisymetrického stavu se energie soustavy zvýší, což odpovídá vzniku sil odpudivých.

V tabulce 1.5 je uvedena vazebná energie pro několik kovalentních sloučenin - molekul H_2 , N_2 , O_2 , CO a také pro krystaly diamantu, křemíku a germania, ve kterých je vazba tvořena silami kovalentními. Z hodnot, uvedených v tabulce 1.5 je vidět, že kovalentní vazba je velice silná, energie této vazby dosahuje hodnoty $(10^5 - 10^6) \text{ J.mol}^{-1}$.

Plyn	$E_g \cdot 10^{-5} \text{ J.mol}^{-1}$	Krystal	$E_g \cdot 10^{-5} \text{ J.mol}^{-1}$
CO	10,8	C diamant	6,8
N ₂	9,5	Si	4,4
O ₂	5,0	Ge	3,5
H ₂	4,4		

Tabulka 1.5.

Charakteristickými zvláštnostmi kovalentní vazby, odlišujícími ji od ostatních typů vazeb, je její nasycenost a směrovost.

Nasycenost vyjadřuje skutečnost, že každý atom je schopen tvořit kovalentní vazbu pouze s určitým počtem svých sousedů. Například každý atom vodíku se může vázat pouze s jedním svým sousedem. Dvojice elektronů vytvářejících tuto vazbu má antiparalelní spiny a obsazuje jednu kvantovou buňku. Třetí atom již nebude přitahován, ale odpuzován.

Kovalentní vazba se vytvoří v tom směru, ve kterém je maximální překrytí vlnových funkcí valenčních elektronů. To znamená, že kovalentní vazba má směrový charakter.

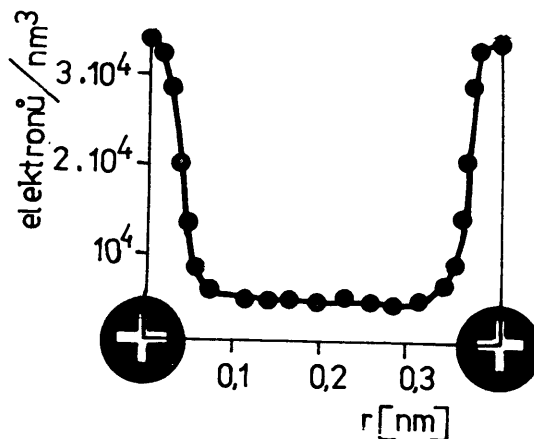
1.3.5. Kovová vazba

Zvláštní skupinou látek jsou kovy, které se nacházejí na začátku každé periody v Mendělejevově periodické tabulce prvků. Vytvoření kovového stavu nelze objasnit ani z hlediska kovalentní vazby, ani z hlediska vazby iontové. Iontová vazba totiž vzniká pouze mezi atomy, které se ostře liší afinitou k doplňujícímu elektronu, např. mezi atomy kovu a halogenu. Taková vazba nemůže očividně vznikat mezi stejnými atomy kovu, které mají stejnou afinitu k elektronu. Naopak atomy kovu nemají dostatečné množství valenčních elektronů pro vytvoření kovalentní vazby se svými nejbližšími sousedy (mají vysoké koordinační číslo).

Atomy některých kovů mohou sice někdy vytvářet kovalentní vazbu, například v parách lithia vzniká kovalentně vázaná molekula Li₂, ale její vazebná energie je poměrně malá ($\sim 2 \text{ J.kmol}^{-1}$) na rozdíl od H₂, kde je tato energie $4,4 \cdot 10^2 \text{ J.kmol}^{-1}$. Při přechodu v kapalinu a pevnou fázi dojde k silnému překrytí vlnových funkcí a kovalentní vazba mezi atomy lithia se delokalizuje. To znamená, že valenční elektron lithia již nepatří k jednomu atomu, ani není sdílen mezi dvěma atomy, ale je účasten na vazbě celého krystalu lithia. Z toho plyne, že v kovech působí zvláštní druh vazby, nazývaný kovová vazba.

Vnější valenční elektrony v atomech kovu jsou vázány s jádrem relativně slabě. Při vzniku pevné a kapalné fáze se atomy navzájem přiblíží natolik, že valenční elektrony získají schopnost opustit svoje mateřské atomy a volně se pohybovat uvnitř mřížky. Tak vzniká celkem homogenní rozdělení záporného náboje v krystalické mřížce kovu. To lze dokázat přímými pokusy. Jako

příklad je na obr. 1.23 ukázána experimentálně získaná křivka rozdělení hustoty elektronů mezi uzly krystalické mřížky (získaná např. pomocí rtg. spektroskopie). Ve značné části prostoru mezi uzly mřížky je hustota elektronů konstantní. Pouze v bezprostřední blízkosti uzlů prudce vzrůstá v důsledku přítomnosti elektronů vnitřních elektronových slupek atomů.



Obr. 1.23. Hustota elektronů v kovu (Al)

Vazba v kovové mřížce vzniká v důsledku vzájemného působení kladných iontů s elektronovým plynem. Elektrony nacházející se mezi ionty je "stahují" dohromady, snažíce se kompenzovat odpudivé síly, působící mezi souhlasně nabitými ionty. Se zmenšováním vzdálenosti mezi ionty se

zvětšuje hustota elektronového plynu, v důsledku čehož roste síla, stahující ionty. Naopak v důsledku zmenšování vzdálenosti mezi ionty se zvětšují odpudivé síly, snažící se vzájemně vzdálit ionty od sebe. Při dosažení takové vzdálenosti mezi ionty, při které jsou přitažlivé síly v rovnováze se silami odpudivými, se stane mřížka stabilní.

Kovová vazba má některé rysy podobné vazbě kovalentní, neboť její podstatou je opět sdílení vnějších valenčních elektronů. Tyto elektrony jsou delokalizované (na rozdíl např. od elektronů vázaných v polovodičích na příměsové atomy), tj. mohou se pohybovat uvnitř celé mřížky. V případě vazby kovalentní je však hustota sdílených valenčních elektronů výrazně směrovaná, tj. je značně vyšší podél spojnic sousedních atomů, než tomu bývá v kovech (obr. 1.23).

1.3.6. Vodíková vazba

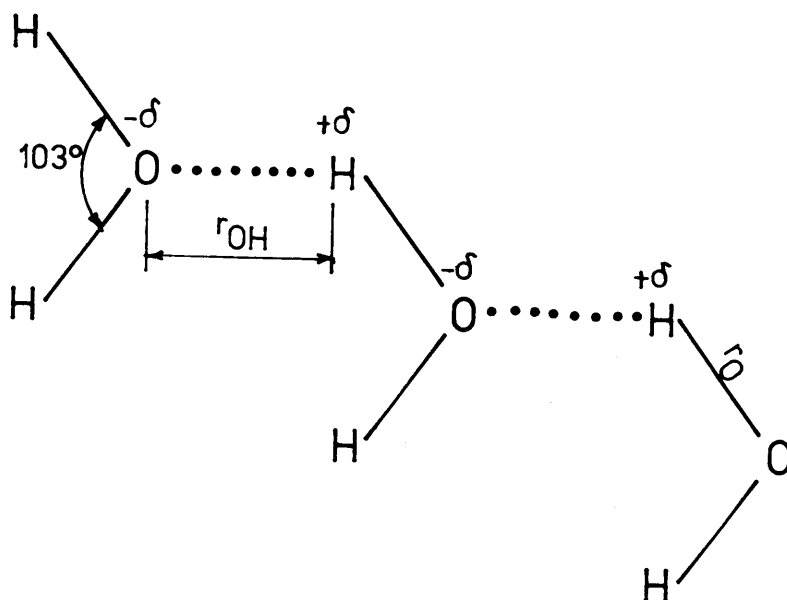
Vazba atomu vodíku se silně elektronegativními atomy F, O, N, má částečně iontový charakter. Proto molekuly HF, H₂O a NH₃ mají konstantní dipólový moment a je mezi nimi možné dipólové (orientační) vzájemné působení, které má za následek asociaci kapalin a při odpovídajících teplotách i vytvoření krystalů. Ačkoliv zde jde vlastně o Van der Waalsovské vzájemné působení, vydává se v literatuře vodíková vazba často za zvláštní druh vazby. Tím se zdůrazňuje, že vodík je unikátní z těchto tří důvodů:

- Iontový zbytek atomu vodíku je pouhý proton, jehož průměr je $\sim 10^{-15}$ m, což je 10⁵krát méně, než je průměr libovolného jiného iontu.
- Vodíku chybí pouze jeden elektron k dosažení konfigurace elektronového obalu helia, které je vyjimečné mezi atomy se zcela zaplněnými valenčními obaly tím, že nemá osm, ale pouze dva elektrony ve valenčním obalu.

- Ionizační potenciál atomárního vodíku ve srovnání s dalšími prvky v 1. sloupci Mendělejevovy tabulky je velmi vysoký (13,59 eV pro H, 5,39 eV pro Li, 5,14 eV pro Na, 4,34 eV pro K, 4,18 eV pro Rb, 3,89 eV pro Cs).

Díky těmto vlastnostem hraje vodík při vytváření krystalických struktur (a rovněž i kapalin) jinou roli než ostatní prvky. Protože má vysoký ionizační potenciál, je těžké jej ionizovat, takže se chová jinak než např. alkalické kovy s malým průměrem atomu. Vodík se nemůže chovat jako atomy v typicky kovalentním krystalu, poněvadž mu chybí pouze jeden elektron k zaplnění valenční slupky. Z tohoto důvodu může vytvářet kovalentní vazbu pouze s jedním atomem. Nakonec, poněvadž je rozměr protonu prakticky nulový vzhledem k rozměrům ostatních iontů, "sedí" obrazně řečeno na povrchu velkých záporných iontů, čímž vznikají struktury, které nemůže vytvořit žádný jiný iont.

Typickým příkladem může být vodíková vazba, vznikající mezi molekulami vody (obr. 1.24). Vazba O-H mezi atomem kyslíku jedné molekuly vody a atomem vodíku druhé molekuly vody se chová jako malinký dipól s nábojem $-\delta$ na kyslíku a $+\delta$ na vodíku. Přitahování mezi těmito náboji vede ke vzniku vodíkové vazby, názorně ukázané na obr. 1.24 tečkami.



Obr. 1.24. Vodíková vazba mezi molekulami vody

Přitahování dovolují malé rozměry atomu vodíku, umožňující mu těsně se přiblížit k elektronegativnímu atomu. Ale stále je tato vzdálenost $r_{OH} = 2,76 \cdot 10^{-10}$ m značně větší než vzdálenost r_0 kovalentní vazby O-H v samotné molekule vody, rovnající se $0,96 \cdot 10^{-10}$ m. To je zcela přirozené, neboť energie kovalentní vazby je přibližně o řád vyšší než energie vodíkové vazby. (Pro vodu je tato energie $(21-25) \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.)

Vodíková vazba způsobuje asociaci molekul kapalin (vody, kyselin, alkoholů apod.), vedoucí ke zvýšení jejich viskozity, zvýšení bodu varu, anomální změně objemu při zahřívání, atd. Typickým příkladem je voda.

Jestliže by mezi molekulami vody neexistovala vodíková vazba, potom by vřela za normálního tlaku ne při 100°C, ale při -80°C a její viskozita by byla téměř o řád nižší. Při ohřívání vody nad 0°C probíhá narušování vodíkových vazeb podmiňujících "kyprou" strukturu asociovaných komplexů, ve kterých jsou molekuly vody od sebe poměrně značně vzdáleny (o 2,76 nm). Narušení takové struktury po roztátí ledu musí vést ke vzrůstu hustoty vody. Na druhé straně zvýšení teploty v důsledku zvýšení intenzity tepelného pohybu molekul musí vést k teplotnímu rozšíření a zmenšení hustoty vody. Jak plyne z experimentu, v teplotním intervalu 0°C - 4°C je převládajícím první faktor - zvyšování hustoty vody v důsledku narušování vodíkových vazeb. Proto v tomto teplotním intervalu je ohřívání vody provázeno zvyšováním její hustoty. Nad 4°C je převládajícím druhý faktor, termické rozpínání vody. Proto při dalším ohřívání se hustota vody zmenšuje, podobně jako u ostatních "normálních" kapalin.

Vodíková vazba hraje velkou roli i v biologických strukturách a procesech. Například příčné vazby v dvojitých spirálách nukleových kyselin (mechanismus dědičnosti) jsou právě vodíkové.

1.3.7. Porovnání různých typů vazeb

Nejuniverzálnější vazbou je vazba Van der Waalsova. Vzniká bez výjimky ve všech případech. Zároveň je to nejslabší vazba s vazebnou energií řádu ($10^3 - 10^4$) J.mol⁻¹. V čistém tvaru se vyskytuje při vzájemném působení neutrálních molekul a atomů, které mají zaplněné vnitřní elektronové slupky. Konkrétně Van der Waalsovy síly podmiňují existenci kapalného a pevného stavu inertních plynů, vodíku, kyslíku, dusíku a mnohých organických a anorganických sloučenin, zabezpečují vazbu v rozsáhlé oblasti valenčně - molekulárních krystalů. Poněvadž energie Van der Waalsovy vazby je nízká, všechny struktury jí tvořené jsou málo stabilní a mají nízké body tání.

Iontová vazba je typickou chemickou vazbou, velmi rozšířenou mezi anorganickými sloučeninami. Patří sem sloučeniny kovů s halogeny, sulfidy, oxidy kovů a jiné polární sloučeniny. Energie iontové vazby je značně vyšší než energie vazby Van der Waalsovy a dosahuje hodnoty $\sim 10^6$ J.mol⁻¹. Proto mají pevné látky s iontovou vazbou vysoké teploty sublimace a vysoké teploty tání.

Kovalentní vazba má výjimečně široké rozšíření v organických sloučeninách, ale setkáváme se s ní také v anorganických sloučeninách, u některých kovů a v mnohých intermetalických sloučeninách. Tato vazba podmiňuje vytváření kovalentních krystalů typu diamantu, germania, křemíku atd., což podrobněji probereme dále. Energie kovalentní vazby je také vysoká ($\sim 10^6$ J.mol⁻¹), o čemž svědčí vysoká teplota sublimace látek s tímto typem vazby.

Kovová vazba, vznikající v důsledku sdílení valenčních elektronů, je charakteristická pro typické kovy a mnohé intermetalické sloučeniny. Energie této vazby je řádově srovnatelná s energií kovalentní vazby.

Nakonec vodíková vazba, třebaže je relativně slabá, hraje výjimečně důležitou roli v přírodě.

Na závěr je třeba zdůraznit, že v reálných pevných látkách se žádná z probraných vazeb v čistém stavu téměř nikdy nevyskytuje. Prakticky vždy jde o podíl dvou a více typů vazeb. Jedna z nich má zpravidla převažující význam a tak určuje strukturu a vlastnosti látky.

1.4. Anizotropie fyzikálních vlastností pevných látek

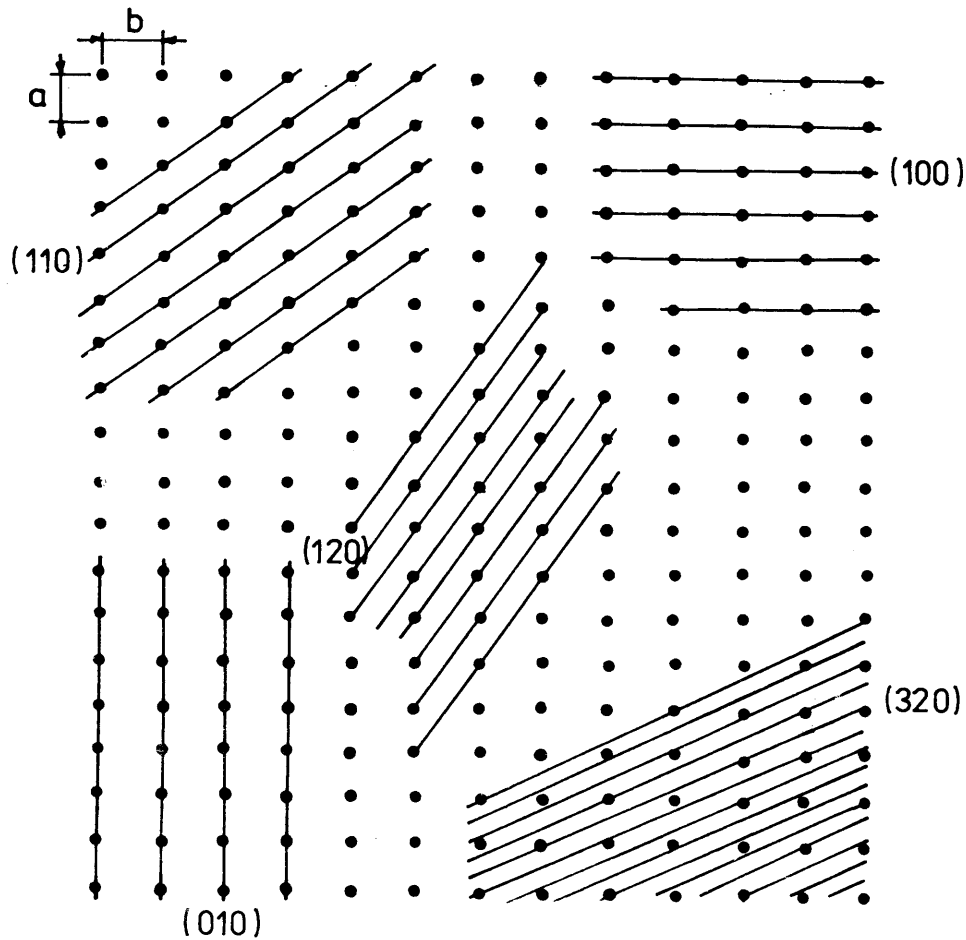
Fyzikální vlastnosti pevných látek lze rozdělit do dvou skupin. Do první skupiny patří ty vlastnosti, které nikdy nezávisí na výběru směru uvnitř pevné látky (např. hustota, měrná tepelná kapacita). Do druhé skupiny patří veličiny závislé na směru (mechanické moduly, koeficient teplotní vodivosti, měrný odpor, index lomu apod.).

O pevném tělese říkáme, že je izotropní, jestliže jeho fyzikální vlastnosti (a to nejen hustota a měrné teplo, ale např. i moduly pružnosti, koeficient tepelné vodivosti, měrný odpor apod.) nezávisí na výběru směru uvnitř tělesa. Pokud je tomu naopak, tj. v makroskopicky homogenním tělese zjistíme závislost fyzikálních vlastností na volbě směru uvnitř tělesa, hovoříme o tělese anizotropním. Izotropní jsou látky amorfni (pevné), kapaliny a plyny. Anizotropie je charakteristickou vlastností krystalů, přesněji řečeno monokrystalů. Většina krystalických látek jako např. kovy krystalizuje však ve formě polykrystalů, tj. skládá se z velkého počtu navzájem pevně spojených a různě orientovaných malých monokrystalických zrn. Jestliže je orientace těchto zrn zcela náhodná a neexistuje mezi nimi žádná uspořádanost, bude takový polykrystal izotropní. Jestliže ale v orientaci převládá určitý směr, říkáme, že materiál má texturu a anizotropii lze v tomto případě pozorovat.

Názorný příklad anizotropie mechanických vlastností lze pozorovat např. u slídy, kterou lze lehce štípat na tenké lístky, přičemž její pevnost v podélném směru je dostatečně vysoká. Podobnou vlastnost má i hexagonální modifikace uhlíku - tuha. Anizotropii pozorujeme i ve vlastnostech povrchu krystalu. Například koeficient povrchového napětí je různý pro různé stěny monokrystalu, takže při růstu krystalu z taveniny nebo roztoku rostou různé stěny různou rychlostí, což má za následek pravidelný tvar monokrystalu. Z dalších projevů anizotropie lze uvést ještě tyto jevy: různá rychlost rozpouštění stěn krystalu, různý elektroodový potenciál, adsorpční schopnost a chemická aktivita různých stěn monokrystalu.

Příčinu anizotropie spatřujeme v uspořádané struktuře krystalu. Na obr. 1.25 je naznačena jedna z atomových rovin krystalu a jsou na něm vyznačeny roviny různé orientace, kolmé k vybrané rovině, ležící v rovině papíru. Na obrázku je zřetelně vidět, že jednotlivé roviny jsou od sebe vzdáleny o různou vzdálenost a jsou různě hustě obsazeny atomy (nejhustěji obsazené roviny jsou (010), méně hustě roviny (110) atd.). Snadno můžeme usoudit, že v nejhustěji obsazených rovinách budou atomy k sobě pevněji vázány, neboť jsou k sobě blíže. Takže modelový krystal na obr. 1.25 by

bylo možno nejsnadněji mechanicky rozrušit podél rovin (010). Podobné kvalita-
tativní úvahy by se daly udělat i vzhledem k jiným vlastnostem krystalu,
např. měrnému elektrickému odporu apod.



Obr. 1.25. K pojmu anizotropie monokrystalu

Na závěr uvedeme některé hodnoty, ilustrující anizotropii fyzikálních
vlastností krystalů. Například Youngův modul pružnosti pro monokrystal žele-
za má ve směru $[100]$ hodnotu $1,33 \cdot 10^{11}$ Pa, ve směru $[110]$ hodnotu
 $2,20 \cdot 10^{11}$ Pa a ve směru $[111]$ hodnotu $2,81 \cdot 10^{11}$ Pa. Grafit má ve směru $[0001]$
měrný elektrický odpor asi 100krát větší než v kolmém směru. Rychlost samo-
difúze atomů v monokrystalech vismutu se liší v různých směrech až milion-
krát.

Některé krystaly mohou být izotropní jenom vůči některým vlastnostem,
vůči jiným jsou anizotropní. Například monokrystal NaCl je izotropní vzhle-
dem k dielektrické konstantě, koeficientu teplotní roztažnosti a indexu lomu,
ale je anizotropní vzhledem k mechanickým vlastnostem.

Anizotropie monokrystalů je využívána v současné době v různých ob-
lastech techniky a zejména elektroniky k výrobě prvků polovodičové techniky,
piezokrystalů, stabilizátorů frekvence, prvků optoelektroniky apod.

1.5. Výroba monokrystalů pevných látek

Rozvoj vědy a techniky v posledních desetiletích vyžaduje stále širší využívání monokrystalů pro jejich fyzikální a chemické vlastnosti (polovodičové a piezoelektrické vlastnosti, tvrdost atd.). V přírodě těžené monokrystalové nevyhovují zejména proto, že nejsou čisté, takže je nutné vyrábět monokrystalové synteticky. V tomto odstavci uvedeme přehled některých základních metod výroby monokrystalů a stručně charakterizujeme podmínky pro jejich vznik.

Z experimentální zkušenosti plyne, že růst krystalu začíná z jistého bodu (místa), podchlazeného nebo přesyceného média, které nazýváme krystalizačním centrem - zárodkem. Takový zárodek se může utvořit, spojí-li se několik částic statickými fluktuacemi (homogenní nukleace). Pravděpodobnější je však působení nějaké cizí částice, nebo nějakého povrchu, jakožto nukleačního centra (heterogenní nukleace). Aby vznikl zárodek, je nutné jisté tzv. kritické přesycení, které závisí na materiálu a jeho čistotě. Pro každý stav systému, charakterizovaný určitou teplotou, tlakem a hustotou, existuje určitá kritická velikost zárodku, kdy je stejná pravděpodobnost jeho rozpadu, či dalšího růstu. Kritická velikost zárodku se odhaduje na $\sim 10^{-7}$ m.

Podmínka stability zárodku je dána požadavkem minimální volné povrchové energie při konstantním objemu:

$$\sum_{i=1}^n S_i \sigma_i = \min \quad (1.17)$$

kde S_i je povrch i -té plochy zárodku, σ_i povrchové napětí na této ploše.

Tento tzv. Curieův-Vulfův teorém lze formulovat takto:

"Mnohostěn daného objemu má minimální povrchovou energii, je-li vzájemné rozložení jeho ploch takové, že jejich vzdálenosti od jistého bodu uvnitř mnohostěnu jsou úměrné příslušným měrným volným energiím povrchů těchto ploch".

Ve snaze popsat růst a rozpouštění krystalů bylo vytvořeno několik teorií - difúzní teorie, adsorpční teorie, atomová teorie a dislokační teorie [7]. Z nich pouze dislokační teorie dovede vysvětlit vznik reálného krystalu a byla později potvrzena i přímými pozorováními (např. v elektronovém mikroskopu).

Dále uvedeme přehled některých základních metod výroby monokrystalů.

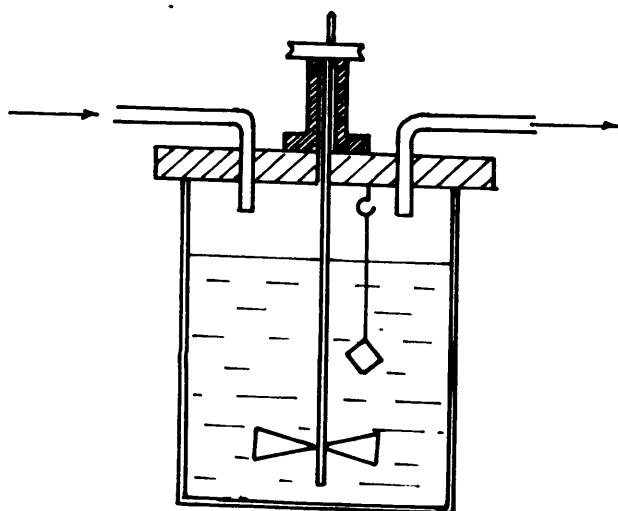
1.5.1. Pěstování monokrystalů z roztoku

Z podmínek růstu monokrystalů plyne, že podmínkou pro jejich vypěstování z roztoku je dostatečně pomalé ukládání základních stavebních částic (atomů, iontů, molekul). To lze provést buď staticky, tj. volnou krystalizací z roztoků, ponechaných v klidu, nebo dynamicky z roztoků, nuceně obtékajících rostoucí krystalové plochy. První případ je výhodný v tom, že nevyžaduje složité přístroje, zato však krystal může růst defektně, může snadno pohlcovat nečistoty a nedosáhne zpravidla větších rozměrů. Druhý případ dává krystalové velké a čisté, zato však vyžaduje složitější aparatury.

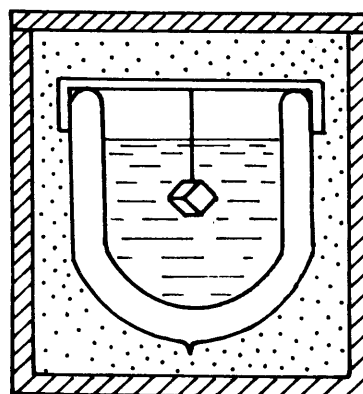
Jak již bylo zdůrazněno, je základní podmínkou růstu monokrystalu z roztoku zvýšení koncentrace tohoto roztoku nad hodnotu, odpovídající roztoku nasycenému a vyloučení přebytečné rozpuštěné látky na zárodku. Toho lze dosáhnout dvěma způsoby:

1. Odstraňováním rozpouštědla konstantní rychlostí při téže teplotě (např. odpařováním).
2. Snižováním teploty pod hodnotu nasycení roztoku u látek, jejichž rozpustnost s teplotou stoupá, nebo zvyšováním teploty u látek, jejichž rozpustnost s teplotou klesá.

Tak například podle Neuhausa [7] je možné kombinovat současné odpařování a nucený pohyb roztoku (obr. 1.26). Odpařování je v tomto případě prováděno pomocí vhánění suchého vzduchu do nádoby s roztokem. Princip metody Kuzněcovovy [7], založený na pomalém ochlazování rozpuštěné látky je jasný z obr. 1.27.



Obr. 1.26. Pěstování monokrystalů z roztoku podle Neuhausa



Obr. 1.27. Pěstování monokrystalů z roztoku podle Kuzněcova

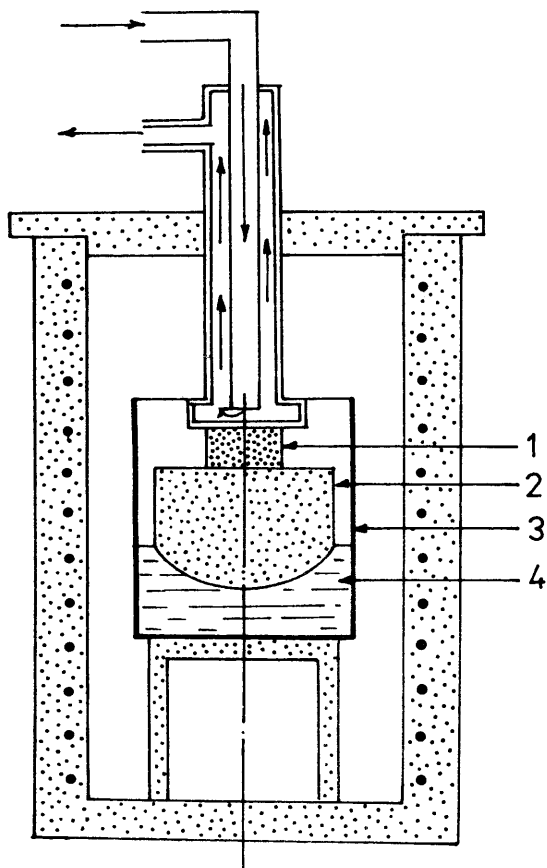
Dewarova nádoba je umístěna v termostatu a izolována od vnějšího prostředí. Rychlost ochlazování je dána tloušťkou izolační vrstvy.

Pěstování monokrystalů z roztoku se používá v případě iontových krystalů, kamence, síranů, Seignettovy soli, kyselého fosforečnanu draselného, vinanu draselného (monokrystalové poslední tři sloučenin jsou piezoelektrické), atd.

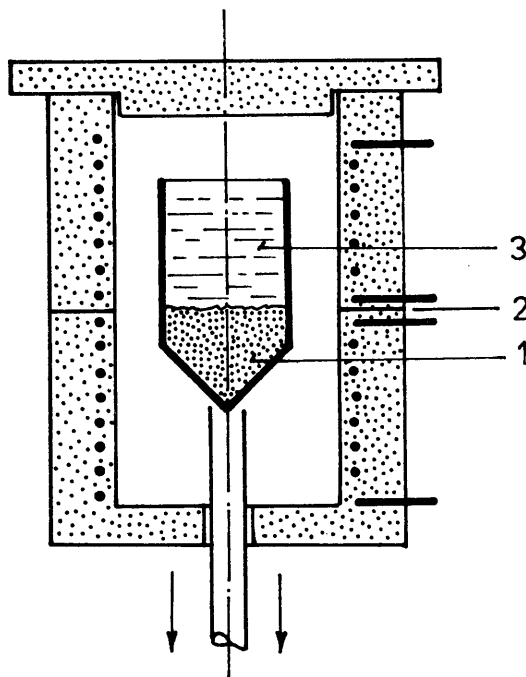
1.5.2. Krystalizace z taveniny

V případě metody Czochralského se zárodečný krystalek dotýká povrchu taveniny a postupně se posunuje směrem nahoru, takže rostoucí monokrystal má stále původní orientaci (obr. 1.28). Nevýhodou této metody je, že monokrystal nemá všude stejný průměr (to se dá částečně omezit tím, že se monokrystal pomalu otáčí). Výhodou této metody je, že krystal nemá přímý kontakt s nádobkou, v níž je tavenina, takže je poměrně čistý. Zejména v případě výroby křemíkových monokrystalů je tato výhoda velmi cenná,

neboť křemík je velmi reaktivní právě při teplotách v okolí bodu tání (1412°C).



Obr.1.28. Pěstování monokrystalů z taveniny metodou Czochralskiho
1 - zárodek, 2 - monokrystal
3 - kelímek, 4 - tavenina

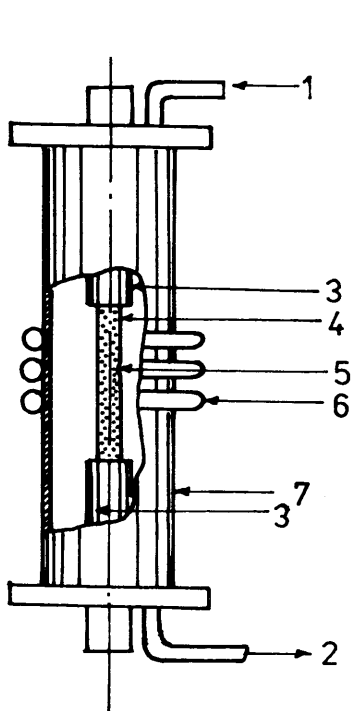


Obr.1.29. Pěstování monokrystalů metodou Bridgmanovou
1 - monokrystal
2 - teplotní gradient
3 - tavenina

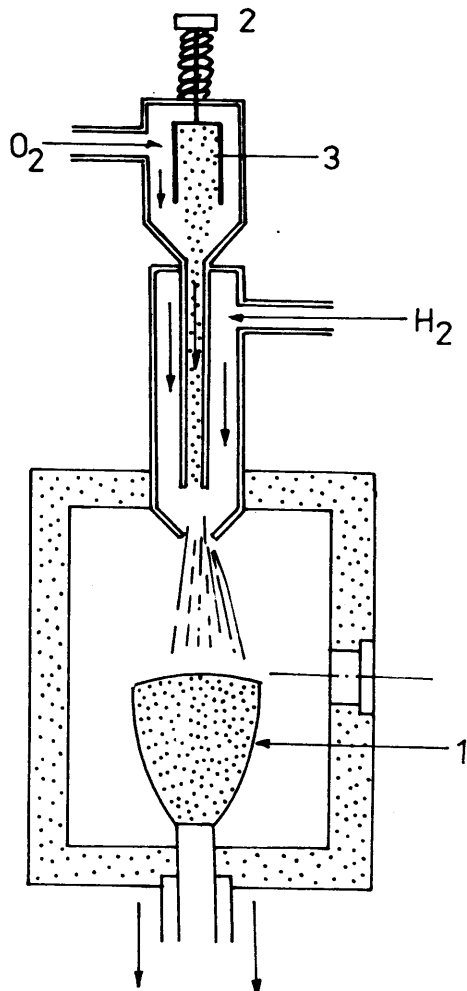
V případě metody Bridgmanovy je tavenina umístěna v nádobě s ostrým koncem. Zárodek monokrystalu žadané orientace se utvoří v tomto konci nádoby a roste směrem k druhému konci. Nádoba je umístěna v peci, ve které je uměle vytvořen teplotní gradient. Růst monokrystalu je zabezpečen buď pomalým posouváním pece, nádoby, nebo postupným zmenšováním elektrického proudu v peci (obr. 1.29). U této metody je důležitý výběr materiálu nádoby na taveninu. Nejčastěji to bývá čistý grafit, sklo, korund apod. Výhodou je, že touto metodou lze vyrábět i monokrystalu složitějšího tvaru, daného tvarem nádoby (která bývá většinou lehce rozebiratelná). Rovněž lze takto pěstovat i několik monokrystalů stejné orientace současně z jediného zárodka (zárodek je umístěn ve středu nádoby a monokrystalu rostou na různé strany jako paprsky). Metoda Bridgmanova se užívá nejvíce při výrobě monokrystalů kovů.

Velmi užívaným způsobem výroby monokrystalů je metoda zonální tavby, kdy se roztavená zóna přemísťuje pozvolna od jednoho konce tyče k druhému. Výhodou je, že takovým způsobem získáme velmi čistý monokrystal (nečistoty difundují k chladnějším částem krystalu). Vlastní tavba se provádí v ochranné atmosféře, nebo ve vysokém vakuu, ohřev je prováděn vysokofrekvenčně (obr.1.30) nebo bombardováním roztavené zóny elektrony. Abychom dosáhli vysoké čistoty monokrystalu

lu, která je třeba pro výrobu polovodičových součástek, musí monokrystal projít tavící zónou několikrát. Tímto způsobem se vyrábějí velmi čisté monokrystaly křemíku, germania, tantalu, niklu, wolframu atd.



Obr.1.30. Pěstování a čištění monokrystalů metodou zonální tavy
 1 - vstup ochranného plynu
 2 - výstup -"- -"
 3 - držák
 4 - monokrystal
 5 - tavená zóna
 6 - závitý indukční pec
 7 - křemenný válec



Obr.1.31. Verneuilova metoda pěstování monokrystalů
 1 - monokrystal
 2 - dávkovací zařízení
 3 - prášek

Samostatnou metodou výroby monokrystalů z taveniny je metoda Verneuilova. Její podstatou je roztavení drobných částíček různých látek v plameni a jejich ukládání na chladném povrchu narůstajícího krystalu (obr.1.31). Velkou předností této metody je, že monokrystaly rostou bez použití tavících kelímků, jejichž materiál by mohl znečistit monokrystal. Verneuil použil této metody poprvé v roce 1902 a vyrobil pomocí ní umělý monokrystal rubínu přetavováním amorfního prášku Al_2O_3 s příměsí Cr v kyslíkovodíkovém plameni. V současné době se této metody používá k výrobě monokrystalů těžko tavitelných látek - viz tabulka 1.6.

Krystal	Název	Teplota tání (°C)
Al_2O_3	korund	2030
Al_2O_3MgO	spinel	2060
BeO MgO	oxid BeMg	1850
$CaWO_4$	scheelit	1535
$CdWO_4$	wolframan kademnatý	1325
NiO	oxid nikelnatý	1990
$SrTiO_3$	titaničitan strontnatý	2100
TiO_3	rutil	1825

Tabulka 1.6.

1.5.3. Růst monokrystalů v pevné fázi

Tato metoda využívá procesů deformace a žíhání. Polykrystal s malým zrnem se nejdříve deformuje na relativní prodloužení 1-2 % a potom se žihá při postupně se zvyšující teplotě. Výsledkem je monokrystal velmi podobného tvaru, jako byl původní polykrystalický vzorek, což je výhodou této metody. Další výhodou je, že je možné vyrobit monokrystalové kovy, které nelze vyrobit z taveniny, neboť u nich vznikají při ochlazení fázové přeměny (α -Fe, γ -Fe, Zr, U).

Metodu lze zdokonalit tak, že žíhání zdeformovaných vzorků se provádí v pozvolna se pohybující peci s teplotním gradientem. Monokrystalové některých kovů (Mo, W, Nd) lze vyrábět i bez předchozí plastické deformace tak, že podél tenkého drátu, kterým prochází elektrický proud, se pomalu pohybuje píčka s teplotním gradientem, takže jedno zrno roste na úkor všech ostatních.

1.5.4. Růst z plynné fáze

Růst krystalů z plynné fáze má některé velké výhody proti ostatním metodám. Je vyloučen nežádoucí vliv rozpouštědla nebo taveniny a vypařené atomy nebo molekuly se mohou volně usazovat na pevném zárodečném krystalku. Povrchová pohyblivost dovoluje atomům a molekulám zařadit se správně do mřížkové struktury. Nejznámějším příkladem krystalizace z plynné fáze je vznik sněhových vloček. Způsob výroby monokrystalů ZnS z plynné fáze je znázorněn na obr. 1.32.

1.5.5. Epitaxe

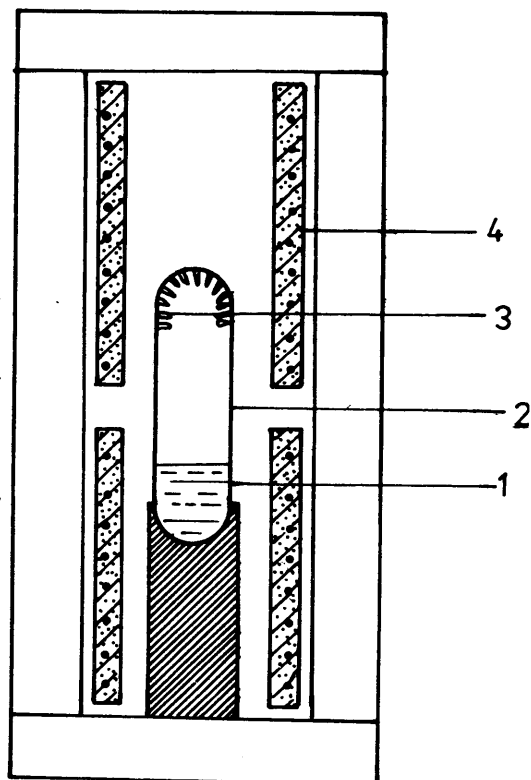
Epitaxe je orientovaný růst jednoho krystalu na povrchu krystalu jiného (podložky). Hovoříme o heteroepitaxi, je-li materiál podložky a rostoucího monokrystalu různý a o homoepitaxi, jsou-li shodné (endoepitaxe je narůstání jednoho krystalu uvnitř krystalu jiného - např. při korozi).

Důležitým faktorem, charakterizujícím epitaxní růst, je návaznost krystalových mřížek podložky a rostoucího krystalu. Nejlépe krystalizují látky, krystalizující ve stejných nebo blízkých krystalových soustavách (např. Ag a mřížky typu NaCl). Ukazuje se, že epitaxní růst lze celkem snadno uskutečnit, není-li rozdíl parametrů obou mřížek větší, než 10 %. Při větších rozdílech je nesouhlas mřížkových parametrů kompenzován vytvořením dislokací (čím je větší rozdíl parametrů, tím je větší hustota dislokací). Legováním lze ale naopak změnit mřížkový parametr některé z mřížek a tím řídit hustotu dislokací v epitaxně rostoucím krystalu. Epitaxi lze uskutečnit i na amorfní podložce, na níž je vytvořen krystalograficky symetrický mikrorelief (grafoepitaxe).

Epitaxní krystalizace může probíhat v různých prostředích, v roztoku, v gelu, pomocí molekulárního paprsku, nebo z plynné fáze. V případě polovodičů (výroba tranzistorů, integrovaných obvodů, světelných diod apod.) se užívá právě tohoto posledního způsobu. Epitaxe je užívána rovněž v kvantové elektronice (lasery) a ve výpočetní technice (paměťové prvky).

Literatura

- [1] Moore W. J.: Fyzikální chemie, SNTL Praha 1979
- [2] Valvoda V.: Základy krystalografie, SPN Praha 1982
- [3] Dekker A.: Fyzika pevných látek, Praha Academia 1966
- [4] Ashcroft N. W., Mermin N. D.: Solid State Physics Holt, Rinehart and Winston 1976
- [5] Kratochvíl P., Kužel R., Valvoda V.: Úvod do fyziky pevných látek I+II, SPN Praha 1976
- [6] Kittel Ch.: Úvod do fyziky pevných látek, Praha, Academia 1985
- [7] Kašpar J., Šmíd J., Eckstein J.: Monokrystaly. SNTL Praha 1957



Obr. 1.32. Růst monokrystalů z plynné fáze
 1 - roztavená látka
 2 - křemenná trubice
 3 - monokrystaly
 4 - topný článek

Význam použitých symbolů

- a - mřížková konstanta; konstanta ve Van der Waalsově stavové rovnici
 \vec{a}_i - základní vektory krystalové mřížky
 A' - energie výměnného vzájemného působení elektronů mezi atomy
 a_B - poloměr první Bohrovské dráhy
 A, B, C - roviny s nejtěsnějším uspořádáním částic
 E_d - energie disperzního vzájemného působení
 E_{in} - energie indukovaného vzájemného působení
 E_m - vazebná energie mřížky
 E_o - celková energie izolovaného atomu
 E_{od} - energie odpuzivých sil
 E_p - energie přitažlivých sil
 E_v - vazebná energie
 E_{or} - energie orientačního vzájemného působení
 h, k, i, l - Millerovy indexy rovin v krystalové mřížce
 k - koeficient zaplnění
 K - energie elektrostatického vzájemného působení mezi částicemi
 m - rovina symetrie
 m, n, p - Millerovy indexy uzlů a směrů v krystalové mřížce
 n - experimentální konstanta ve vztahu pro energii odpuzivých sil
 \vec{R} - vektor translace
 S_i - obsah i -té plochy monokrystalu
 S - integrál neortogonálnosti
 v - měrný objem
 V_m - molární objem
 φ - experimentální konstanta (ve výrazu pro energii odpuzivých sil)
 σ - povrchové napětí
 δ - náboj dipólu.

2. EXPERIMENTÁLNÍ METODY URČOVÁNÍ KRYSTALOVÝCH STRUKTUR

V této kapitole si všimneme základů určování krystalových struktur metodami rentgenové, elektronové a neutronové difrakce. Poněvadž tyto metody mají mnohé společné, budeme věnovat větší pozornost metodám rentgenové difrakce. V prvním článku budeme definovat pojem reciproké mřížky, která v mnoha případech hraje důležitou roli při analýze periodických struktur.

2.1. Reciproká mřížka

Mějme množinu bodů Bravaisovy mřížky, jejichž polohové vektory označíme \vec{R} a rovinnou vlnu $e^{i\vec{k}\vec{r}}$. Při libovolném vlnovém vektoru \vec{k} nemá taková vlna periodicitu Bravaisovy mřížky, ale může ji mít při určitém jeho výběru: "Množinu vlnových vektorů \vec{K} nazýváme reciprokou mřížkou, jestliže rovinná vlna s vlnovým vektorem $\vec{k} = \vec{K}$ má periodicitu dané Bravaisovy mřížky". Analyticky to znamená, že vektor \vec{K} přísluší mřížce reciproké k Bravaisově mřížce s body \vec{R} , jestli pro libovolný vektor \vec{r} a všechny vektory \vec{R} Bravaisovy mřížky platí vztah

$$e^{i\vec{K}(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad (2.1)$$

Vydělíme-li celou rovnici členem $e^{i\vec{K}\vec{r}}$ dostaneme vztah

$$e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1 \quad (2.2)$$

(pro všechna \vec{R} Bravaisovy mřížky).

Vidíme tedy, že reciprokou mřížku lze chápat jako množinu takových vlnových vektorů \vec{K} , pro které platí vztah (2.2) pro všechny vektory \vec{R} Bravaisovy mřížky. Je tedy reciproká mřížka (neb "reciproký mřížkový prostor") definována vzhledem k určité Bravaisově mřížce, kterou obvykle nazýváme "přímou" (neb "základní mřížkový prostor").

Je třeba zdůraznit, že množina vektorů \vec{K} vyhovujících podmínce (2.2) je reciprokou mřížkou jen tehdy, je-li množina vektorů \vec{R} Bravaisovou mřížkou. Sama reciproká mřížka je Bravaisovou mřížkou. To plyne z definice Bravaisovy mřížky, vezmeme-li v úvahu, že vyhovují-li vektory \vec{K}_1 a \vec{K}_2 rovnici (2.2), potom jí vyhovuje součet i rozdíl těchto vektorů. Dále uvedeme algoritmus vytvoření reciproké mřížky:

Nechť $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ jsou základní vektory přímé mřížky. Potom základními vektory reciproké mřížky jsou vektory

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} , \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} , \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} . \end{aligned} \quad (2.3)$$

Abychom se přesvědčili, že vektory \vec{b}_i (vztah 2.3) jsou vektory reciproké mřížky, musíme si uvědomit, že mezi těmito vektory a vektory přímé mřížky je splněn vztah

$$\vec{b}_i \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} , \quad (2.4)$$

kde δ_{ij} je Kroneckerovo delta: $\delta_{ij} = 0$ pro $i \neq j$; $\delta_{ij} = 1$ pro $i = j$. (Důkaz - viz cvičení, příklad 2.2.)

Libovolný translační vektor \vec{k} reciproké mřížky lze napsat ve tvaru lineární kombinace vektorů \vec{b}_i :

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 . \quad (2.5)$$

Je-li \vec{R} libovolným translačním vektorem přímé mřížky, potom

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 , \quad (2.6)$$

kde n_i jsou celá čísla. Z (2.4) plyne:

$$\vec{kR} = 2\pi (k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3) . \quad (2.7)$$

Aby se výraz $e^{i\vec{kR}}$ rovnal jedné pro všechna \vec{R} (viz vztah (2.2)), musí být \vec{kR} rovno 2π násobku celého čísla ať je n_i jakékoliv. To znamená, že koeficienty k_i musí být též celá čísla. Tedy podmínka (2.2) definující translační vektor reciproké mřížky \vec{K} je splněna pouze pro ty vektory \vec{K} , které lze napsat ve tvaru kombinace vektorů \vec{b}_i s celými koeficienty (vztah (2.5)). Z toho plyne, že reciproká mřížka je Bravaisovou mřížkou, přičemž za její základní vektory můžeme pokládat vektory \vec{b}_i .

Příklady určování reciprokových mřížek:

a) Prostá kubická mřížka s délkou hrany a :

Základní vektory přímé mřížky:

$$\vec{a}_1 = a\vec{x}^0 ; \vec{a}_2 = a\vec{y}^0 ; \vec{a}_3 = a\vec{z}^0 . \quad (2.8)$$

Základní vektory reciproké mřížky:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{x}^0 ; \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \vec{y}^0 ; \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \vec{z}^0 . \quad (2.9)$$

b) Kubická plošně centrovaná mřížka s délkou hrany a :

Základní vektory přímé mřížky:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\vec{y}^0 + \vec{z}^0) ; \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{z}^0 + \vec{x}^0) ; \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{x}^0 + \vec{y}^0) . \end{aligned} \quad (2.10)$$

Základní vektory reciproké mřížky:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\vec{y}^0 + \vec{z}^0 - \vec{x}^0) ; \\ \vec{b}_2 &= \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\vec{z}^0 + \vec{x}^0 - \vec{y}^0) ; \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\vec{x}^0 + \vec{y}^0 - \vec{z}^0) .$$

Je tedy reciproká mřížka k mřížce kubické plošně centrované s délkou hrany a a mřížka kubická prostorově centrovaná s hranou $4\pi/a$.

c) Kubická prostorově centrovaná mřížka s délkou hrany a :

Základní vektory přímé mřížky:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\vec{y}^0 + \vec{z}^0 - \vec{x}^0) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\vec{z}^0 + \vec{x}^0 - \vec{y}^0) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{x}^0 + \vec{y}^0 - \vec{z}^0) . \end{aligned} \tag{2.12}$$

Základní vektory reciproké mřížky:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{4\pi}{a}(\vec{y}^0 + \vec{z}^0) \\ \vec{b}_2 &= \frac{4\pi}{a}(\vec{z}^0 + \vec{x}^0) \\ \vec{b}_3 &= \frac{4\pi}{a}(\vec{x}^0 + \vec{y}^0) . \end{aligned} \tag{2.13}$$

V tomto případě je reciproká mřížka k mřížce kubické prostorově centrované s délkou hrany a a mřížka kubická plošně centrovaná s délkou hrany $4\pi/a$ ($\vec{x}_0, \vec{y}_0, \vec{z}_0$ jsou jednotkové vektory ve směru jednotlivých os).

Ve cvičení (příklad 2.3) ukážeme, že reciproká mřížka k mřížce hexagonální s mřížkovými konstantami a a c je rovněž mřížka hexagonální s mřížkovými konstantami $2\pi/c$ a $4\pi/\sqrt{3}a$, otočená o 30° kolem osy c vzhledem k přímé mřížce.

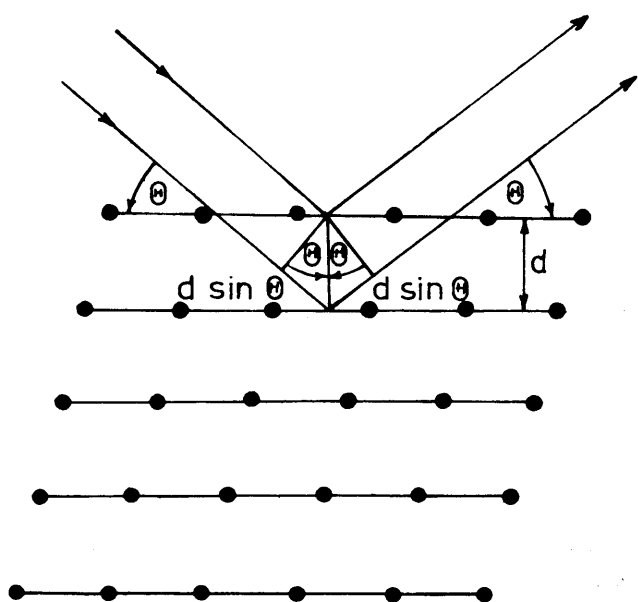
Mezi vektory reciprokého mřížkového prostoru a atomovými rovinami základního mřížkového prostoru existuje úzký vztah. Taková spojitost je důležitá pro pochopení základní role reciproké mřížky např. v teorii difrakce, jak uvidíme dále. Z geometrického hlediska to lze formulovat takto: Jako mřížkovou rovinu v základním mřížkovém prostoru označíme rovinu, na níž se nacházejí přinejmenším 3 uzly této mřížky. Poněvadž Bravaisova mřížka (v základním prostoru) má translační symetrii, obsahuje každá taková rovina ve skutečnosti nekonečně mnoho mřížkových uzlů (viz např. obr. 1.13, neb článek 1.4). Množina mřížkových rovin vzdálených od sebe o určitou konstantní vzdálenost bude obsahovat potom všechny uzly základní Bravaisovy mřížky (přitom samozřejmě můžeme vybrat roviny různě orientované, ale navzájem rovnoběžné). Zavedení pojmu reciproké mřížky umožňuje nyní velmi jednoduchým způsobem charakterizovat tyto různě orientované množiny mřížkových rovin:

"Pro každou množinu mřížkových rovin, vzdálených vzájemně o vzdálenost d existují takové vektory reciproké mřížky, které jsou kolmé k těmto rovinám, přičemž nejmenší z těchto vektorů má délku $2\pi/d$. Naopak pro každý vektor \vec{K} reciproké mřížky existuje množina mřížkových rovin, které jsou kolmé k vektoru \vec{K} a jsou navzájem vzdálené o vzdálenost d (kde $2\pi/d \vec{K}^0$ je nejmenší vektor reciproké mřížky, rovnoběžný s \vec{K}).

Důkaz tohoto tvrzení plyne jednak ze vztahu (2.2), charakterizujícího vektory reciproké mřížky jako vlnové vektory takových rovinných vln, které jsou rovny jedné ve všech bodech Bravaisovy mřížky základního prostoru a rovněž ze skutečnosti, že rovinná vlna má stejné hodnoty ve všech bodech odpovídajících množině rovin, kolmých k vlnovému prostoru a navzájem od sebe vzdálených o celistvý násobek vlnové délky (podrobnější důkaz viz např. [3, 4, 6]).

2.2. Braggova podmínka difrakce rentgenového záření na krystalu

V roce 1913 zjistili W. G. Bragg a W. L. Bragg, že po difrakci rentgenového záření na krystalické látce lze pro určité vlnové délky a určité směry dopadu záření pozorovat intenzivní maxima difraktovaného záření. W. L. Bragg tento objev objasnil na základě představy, že krystal se skládá z rovnoběžných atomových rovin, navzájem vzdálených o vzdálenost d (obr. 2.1).



Obr. 2.1. K odvození Braggovy rovnice difrakčního maxima při daném λ a d).

Mechanismus této difrakce, kterou vysvětluje kinematická a dynamická teorie difrakce je ve stručnosti následující (podrobněji viz [1, 2, 3]): Dopadající rentgenové záření, které je elektromagnetickým příčným vlněním, rozkmitá elektrony v atomech všech rovnoběžných rovin (rovin osnovy). Elektrony se tak stávají lineárními oscilátory, které konají vynucené, jen málo tlumené kmity s frekvencí rovnou frekvenci dopadajícího rentgenového záření. Tyto lineární oscilátory vysílají (difraktují) rentgenové záření na všechny strany. Braggova rovnice udává pouze směr, ve kterém v důsledku interference rentgenového záření vysílaného jednotlivými kmitajícími elektrony vzniká ohybové maximum. Ohybová maxima můžeme registrovat pomocí luminiscenčního stínítka, fotografického papíru, nebo např. Geigerovým-Müllerovým počítačem.

Podmínky pro vznik interferenčního maxima jsou tyto:

1. Rentgenové paprsky se musí zrcadlově odrážet od iontů (atomů) každé z rovin (zrcadlově, tj. tak, že úhel dopadu = úhlu odrazu).
2. Paprsky odražené od sousedních rovin musí interferovat tak, aby došlo k zesílení (konstruktivní interference).

Z jednoduchých geometrických úvah lze na základě obr. 2.1 odvodit tzv. Braggovu podmínku (též Wulfovou-Braggovu podmínku):

$$2d \sin \theta = n \lambda, \quad (2.14)$$

kde λ je vlnová délka použitého rentgenového záření a $n = 1, 2, \dots$ je řád difrakčního maxima (tj. poloha

Ze vztahu (2.14) plyne, že $\lambda/2d \leq 1$, tj. použité záření musí mít vlnovou délku kratší, než je dvojnásobek vzdálenosti mezi rovinami v krystalové mřížce (poněvadž $d \sim (0,2-1)\text{nm}$, musí být $\lambda < (0,1-0,2)\text{nm}$, což odpovídá rentgenovému záření, elektronům, neutronům, apod.). Pro záření s delší vlnovou délkou difrakce nenastane.

Dále třeba si uvědomit, že vztah (2.14) je rovnicí o dvou proměnných λ a d . Podle toho lze i experimentální metody, založené na difrakci záření na atomových rovinách rozdělit na základní dva typy (pro $\lambda = \text{konst.}$ a d proměnné, resp. $d = \text{konst.}$ a λ proměnné -podrobněji viz článek 2.3 a 2.4)

2.3. Laueova podmínka difrakce rentgenového záření na krystalu

Laueův přístup k problému difrakce rentgenového záření na krystalu se liší od přístupu Braggova tím, že není nutné předpokládat odraz záření na atomových rovinách, ani není třeba zavádět speciální předpoklad o zrcadlovém odrazu záření. Místo toho Laue předpokládal, že se krystal skládá z totožných mikroskopických částic (atomů, molekul, iontů), rozmístěných v uzlech \vec{R} Bravaisovy mřížky, přičemž každá z částic může difraktovat dopadající záření do všech směrů. Výrazná maxima pak pozorujeme pouze v těch směrech a pro ty vlnové délky, pro které paprsky, difraktované všemi body mřížky interferují tak, že vytvářejí konstruktivní interferenci.

Abychom našli podmínku konstruktivní interference, uvažujeme dvě ohybová centra posunutá navzájem o vektor \vec{d} (obr. 2.2).

Nechť nyní z nekonečně

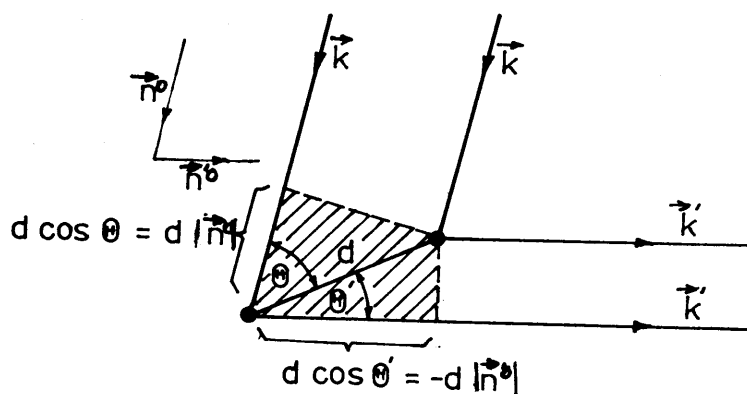
vzdáleného zdroje rentgenového záření dopadá na obě centra ve směru \vec{n}^0 monochromatický paprsek o vlnové délce λ s vlnovým vektorem

$\vec{k} = 2\pi\vec{n}^0/\lambda$. Difraktovaný paprsek o vlnové délce λ budeme potom pozorovat ve směru \vec{n}^0 (vlnový vektor tohoto paprsku bude

$\vec{k}' = 2\pi\vec{n}^0/\lambda$). Přitom musí být splněna podmínka,

že dráhový rozdíl dvou

paprsků difraktovaných oběma částicemi je roven celistvému násobku vlnové délky. Z obr. 2.2 vidíme, že pro tento dráhový rozdíl platí vztah



Obr. 2.2. Odvození Laueovy podmínky

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d}(\vec{n}^0 - \vec{n}^0') \quad (2.15)$$

Aby interference byla konstruktivní, musí platit

$$\vec{d}(\vec{n}^0 - \vec{n}^0') = m \lambda \quad (2.16)$$

kde m je celé číslo.

Vynásobíme-li rovnici (2.16) výrazem $2\pi/\lambda$, obdržíme pro vlnové vektory dopadajícího a difraktovaného paprsku

$$\vec{d}(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (2.17)$$

Mějme nyní nekonečný počet ohybových center, rozložených v uzlech Bravaisovy mřížky. Poněvadž jsou tyto uzly navzájem posunuty o vektory Bravaisovy mřížky \vec{R} , musí pro konstruktivní interferenci všech difraktovaných paprsků být splněna současně podmínka (2.17) pro všechna $\vec{d} = \vec{R}$, tj. musí platit

$$\vec{R}(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (2.18)$$

pro celá čísla m a všechny vektory \vec{R} Bravaisovy mřížky. Vztah (2.18) lze psát v komplexním tvaru

$$e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{R}} = 1 \quad (2.19)$$

pro všechny vektory \vec{R} Bravaisovy mřížky.

Srovnáme-li vztah (2.19) s rovnicí (2.2), ukazující souvislost translačních vektorů základního a reciprokého mřížkového prostoru, pochopíme závěr, který formuloval poprvé Laue:

"Pro konstruktivní interferenci je nutné, aby rozdíl vlnových vektorů dopadající a difraktované vlny $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ byl roven jednomu z vektorů reciproké mřížky".

Někdy se můžeme setkat s druhou formulací Laueovy podmínky, ve které vystupuje pouze vlnový vektor \vec{k} dopadajícího paprsku. Reciproká mřížka je Bravaisovou mřížkou a proto je-li vektor $\vec{k}' - \vec{k}$ vektorem reciproké mřížky, je také vektor $\vec{k} - \vec{k}'$ jejím vektorem. Označíme-li nyní $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}$, dostaneme pro velikost vektorů $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$

$$k = |\vec{k} - \vec{K}| \quad (2.20)$$

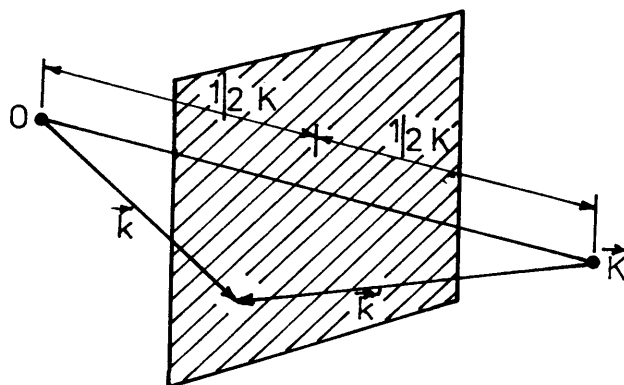
Umocníme-li celou rovnici na kvadrát, obdržíme podmínku

$$\vec{k}\vec{k}^0 = \frac{1}{2} K \quad (2.21)$$

kde $\vec{k}^0 = \frac{\vec{K}}{K}$.

Podle tohoto vztahu je průmět vlnového vektoru \vec{k} dopadajícího paprsku do směru vektoru \vec{K} reciproké mřížky roven polovině délky vektoru \vec{K} . Z toho důvodu vlnový vektor \vec{k} dopadajícího paprsku splňuje Laueovu podmínku pouze v tom případě, kdy konec tohoto vektoru leží v rovině kolmé k úsečce, spojující počáteční bod v k -prostoru s bodem \vec{K} reciproké mřížky a dělí tuto úsečku na polovinu (obr. 2.3). Takové roviny v k -prostoru nazýváme braggovskými rovinami. Jak lze dokázat, je každá braggovská rovina v k -prostoru, odpovídající určitému difrakčnímu maximu v Laueově pojetí rovnoběžná s množinou (osnovou) atomových rovin Bravaisovy mřížky, vytvářejících toto maximum v pojetí Braggově [1, 2, 3].

Reciprokou mřížku odpovídající dané přímé Bravaisově mřížce si lze názorněji představit než množinu všech rovin v přímé Bravaisově mřížce. Proto v praxi při vyhodnocování difrakčních snímků užíváme Laueovy podmínky. V další části kapitoly si to stručně ukážeme na třech nejvýznamějších metodách rentgenové strukturní analýzy. Podrobněji se s těmito a jinými metodami může čtenář seznámit např. v [1, 2].



Obr. 2.3. Laueova podmínka

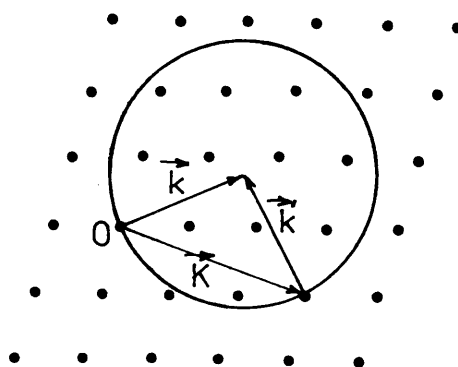
2.4. Experimentální metody rentgenové strukturní analýzy

Jak plyne z předcházejícího výkladu, je pro dopadající vlnu s vlnovým vektorem \vec{k} splněna difrakční podmínka (braggovský odraz) pouze v tom případě, kdy koncový bod vektoru \vec{k} připadne na některý z uzlových bodů reciprokého mřížkového prostoru (odpovídá soustavě rovnoběžných rovin). Poněvadž množina uzlových bodů reciprokého mřížkového prostoru je diskrétní, nebude tato podmínka obecně vždy splněna. Proto zpravidla při určitém pevném vlnovém vektoru dopadající vlny, tj. při libovolně vybrané vlnové délce a směru dopadu rentgenového záření vzhledem ke krystalografickým osám, nevznikne difrakční maximum.

Abychom zaregistrovali braggovské maximum, musíme se vzdát podmínky konstantnosti vektoru \vec{k} a buď měnit velikost vektoru \vec{k} (změnou délky vlny dopadajícího paprsku), anebo změnit jeho směr (prakticky se to provádí změnou orientace krystalu vzhledem k dopadajícímu paprsku).

2.4.1. Ewaldova konstrukce

Představme si v \vec{k} -prostoru kouli se středem v koncovém bodě vlnového vektoru \vec{k} dopadající vlny a o poloměru $|\vec{k}|$, takže prochází počátkem soustavy souřadnic - obr. 2.4. Z obr. 2.4 plyne, že k tomu, aby existoval vektor \vec{k}' , vyhovující Laueově podmínce stačí, aby na povrchu koule ležel jeden z bodů reciprokové mřížky (kromě počátku). Při splnění takové podmínky dojde k braggovskému odrazu od osnovy rovin přímé mřížky, kolmých na vektor reciprokové mřížky K .



Obr. 2.4. Ewaldova konstrukce

V obecném případě na povrchu koule \vec{k} -prostoru na které leží počátek O , neleží již žádný další bod reciprokové mřížky a proto Ewaldova konstrukce

potvrzuje naše dřívější tvrzení o tom, že při určitém vlnovém vektoru dopadajícího paprsku nepozorujeme braggovské maximum. Existuje však několik experimentálních metod, dovolujících pozorovat taková maxima.

Ve všech případech rentgenové strukturní analýzy užíváme rentgenového záření, s jehož vlastnostmi a zdroji byl čtenář seznámen již v základním kursu fyziky. K zopakování lze doporučit literaturu např. [1, 2].

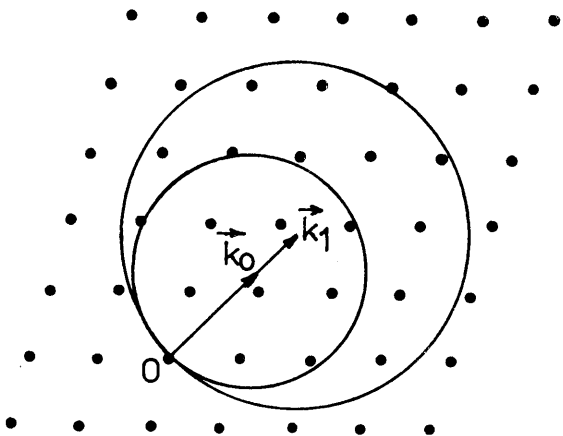
2.4.2. Laueova metoda

Laueovy metody se nejčastěji používá k určení orientace monokrystalů se známou krystalografickou strukturou [1, 2]. Například je-li směr dopadajícího paprsku rovnoběžný s osou symetrie krystalu, potom stejnou symetrii difrakčních maxim pozorujeme i na difrakčním stínítku (lauegramu) - viz obr. 2.5.

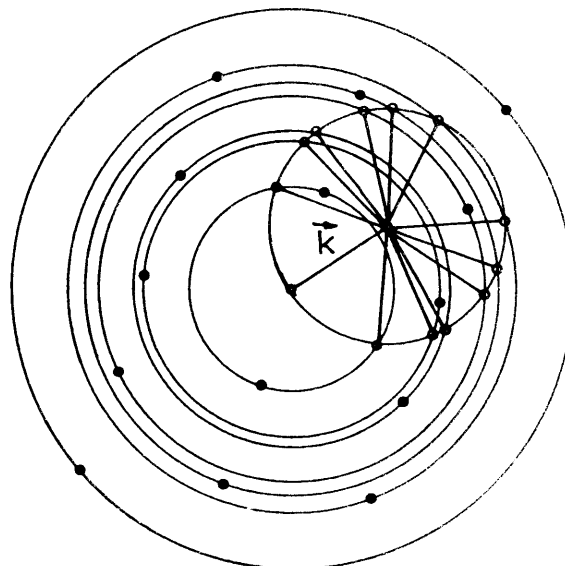


Obr. 2.5. Lauegram monokrystalu Cu orientovaného ve směru [111]

Nechť tedy nemonochromatické rentgenové záření, obsahující vlnové délky v intervalu $\langle \lambda_1, \lambda_0 \rangle$ dopadá na monokrystal pevně orientovaný vzhledem ke směru dopadajícího záření \vec{n}^0 . V takovém případě se Ewaldova koule mění na oblast uzavřenou mezi dvěma koulemi, určenými vektory $\vec{k}_0 = 2\pi\vec{n}^0/\lambda_0$ a $\vec{k}_1 = 2\pi\vec{n}^1/\lambda_1$. Potom tedy pozorujeme braggovská maxima odpovídající těm vektorům reciproké mřížky, které se nacházejí v oblasti mezi dvěma koulemi - obr. 2.6. Čím je interval vlnových délek $\langle \lambda_1, \lambda_0 \rangle$ užší, tím je získaný lauegram jednodušší (obsahuje méně bodů - interferenčních maxim).



Obr. 2.6. Ewaldova konstrukce pro Laueovu metodu



Obr. 2.7. Ewaldova konstrukce v případě metody rotujícího krystalu

2.4.3. Metoda otáčivého krystalu

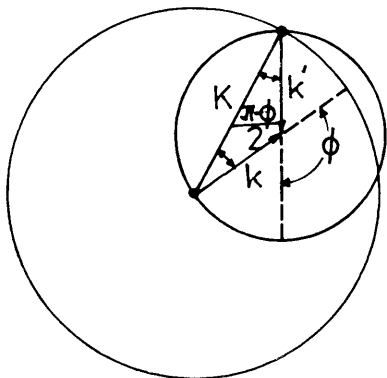
V případě metody otáčivého krystalu užíváme monochromatického rentgenového záření (tj. $\vec{k} = \text{konst.}$), ale měníme úhel dopadu, tj. orientaci krystalu (metody se užívá zejména v případě krystalů s nízkou symetrií [1, 2]). Krystal necháme otáčet kolem některé pevné osy a na fotografickém filmu registrujeme vznikající braggovská maxima. Při rotaci krystalu se jeho reciproká mřížka otáčí o stejný úhel kolem téže osy a to znamená, že Ewaldova koule (daná pevným vektorem \vec{k} dopadajícího paprsku) je v \vec{k} -prostoru nepohyblivá, zatímco reciproká mřížka se otáčí kolem pevné osy krystalu. Při otáčení se každý bod reciproké mřížky pohybuje po určité kružnici a braggovský odraz nastane vždy, když tato kružnice protne Ewaldovu kouli - obr. 2.7.

2.4.4. Metoda Debyeova-Scherrerova

Metoda Debyeova-Scherrerova je velmi podobná metodě rotujícího krystalu, ale liší se od ní tím, že osa rotace není pevná, ale má různý směr. Prakticky se dosáhne náhodné změny směru tak, že se použije polykrystalického vzorku nebo prášku, jehož zrna mají stále ještě makroskopické rozměry ve srovnání s atomovými rozměry, takže mohou způsobovat difrakci rentgenových paprsků. Poněvadž jsou krystalové osy různých monokrystalických zrn orientovány náhodně, je difrakční obraz pro prášek nebo polykrystal shodný s obrazem, který bychom dostali spojením difrakčních obrazů pro každou možnou orientaci monokrystalu.

V případě metody Debyeovy-Scherrerovy užíváme opět monochromatického rentgenova záření, takže je konstantní vlnový vektor \vec{k} (a tedy i Ewaldova koule). Naopak reciproká mřížka mění svoji orientaci kolem počáteční osy o

libovolné úhly. Potom tedy každý vektor \vec{K} reciproké mřížky utvoří kouli o poloměru $|\vec{K}|$ se středem v počátečním bodě. Je-li $|\vec{K}| < 2k$, potom taková koule protne Ewaldovu kouli křivkou ve tvaru kružnice - obr. 2.8.



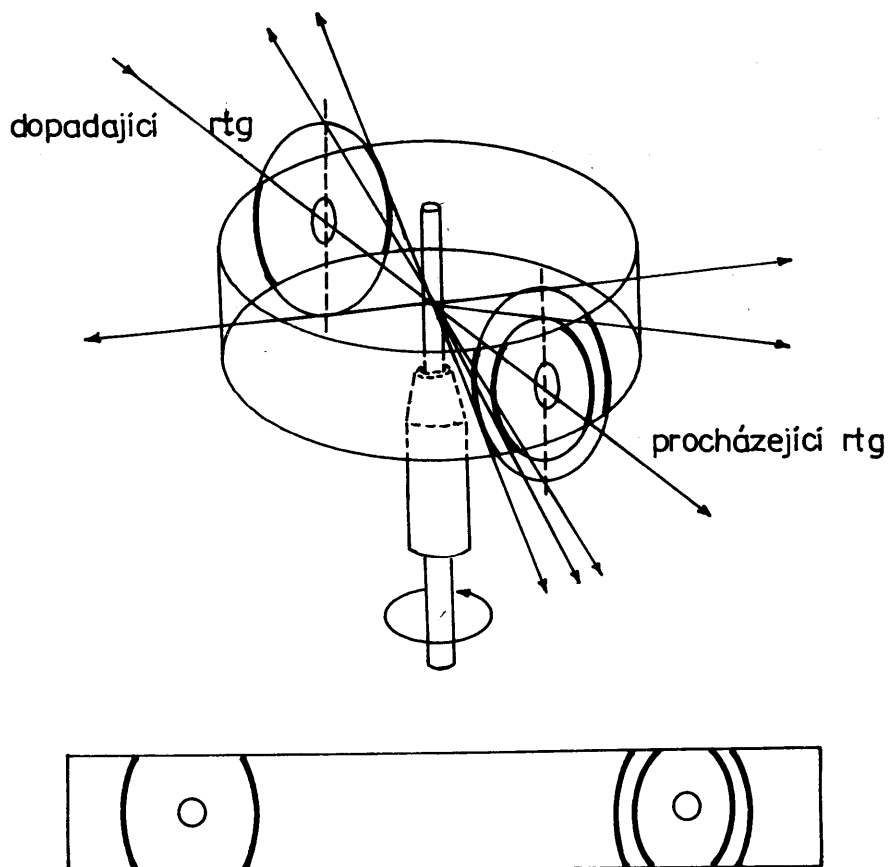
Vektor spojující libovolný bod na této kružnici s koncem vektoru \vec{k} dopadajícího paprsku je vektorem \vec{k}' pro který pozorujeme difrakci. Tedy každý vektor reciproké mřížky o délce menší, než $2k$ tvoří kužel difraktovaného záření, svírajícího úhel φ se směrem dopadu, takže platí vztah

$$K = 2k \sin \varphi . \quad (2.22)$$

Obr. 2.8. Ewaldova konstrukce pro Debyeovu-Scherrerovu metodu

Tedy měníme-li úhly φ pro které pozorujeme braggovské odrazy, můžeme určit délky všech vektorů reciproké mřížky menší než $2k$ a tím můžeme nakonec zkonstruovat reciprokou mřížku proměřeného krystalu [1, 2] .

Experimentální uspořádání metody Debyeovy-Scherrerovy je znázorněno na obr. 2.9.



Obr. 2.9. Metoda Debyeova-Scherrerova

Polykrystalický nebo práškový preparát ve tvaru válečku o průměru 0,5 mm až 1 mm je umístěn v ose válcové plochy, do níž je stočen proužek fotografického filmu. Úzký svazek monochromatického rentgenového záření dopadá kolmo na tyčinkový preparát. Přibližně 99 % záření prochází preparátem a kolem něho beze změny a vychází otvorem ve filmu. Na filmu (debyeogram) získáme po vyvolání stopy difrakčních kuželů ve tvaru křivek podobných částem kružnice. Praktický způsob vyhodnocení debyeogramů je opět uveden např. v [1, 2].

Debye-Scherrerovy metody se užívá zejména ke studiu polykrystalických vzorků a je metodou nejrozšířenější. Lze pomocí ní určovat mřížkové konstanty, měřit hustotu látek, mechanické napětí ve vzorcích, provádět kvalitativní i kvantitativní analýzu směsí dvou nebo více látek, určovat texturu krystalů a pod.

2.5. Elektronová mikroskopie a difrakce

Rezlišovací schopnost optického mikroskopu je omezena ohybovými jevy a tedy vlnovou délkou λ použitého světla ($\sim \lambda/2$). Zvýšení rozlišovací schopnosti zkrácováním vlnové délky použitého elektromagnetického záření naráží u velmi krátkých vln např. rentgenového záření na nemožnost konstruovat čočky. Naopak elektrický náboj elektronů umožňuje použít je pro účely zobrazování, neboť lze využít pro fokusaci svazků urychlených elektronů vhodného elektrostatického a zejména magnetického pole.

Elektrony urychlené v elektrickém poli potenciálu U mají vlnovou délku (de Broglieův vztah):

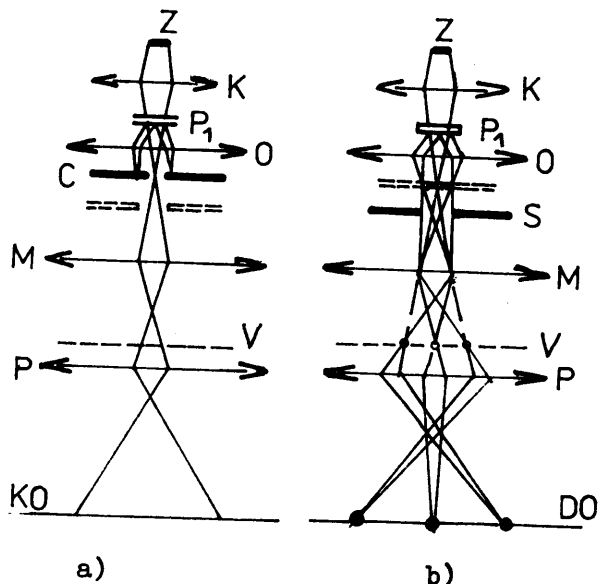
$$\lambda = \frac{h}{mv} = h \left[2mcU \left(1 + \frac{e_0 U}{2mc^2} \right) \right]^{-1/2}, \quad (2.23)$$

kde h je Planckova konstanta, m relativistická resp. klidová hmotnost elektronů, v velikost jejich rychlosti a c je velikost rychlosti světla ve vakuu a e_0 je náboj elektronů. Pro nejčastěji užívané urychlovací napětí $U = 100$ kV je vlnová délka $\lambda = 3,7$ pm.

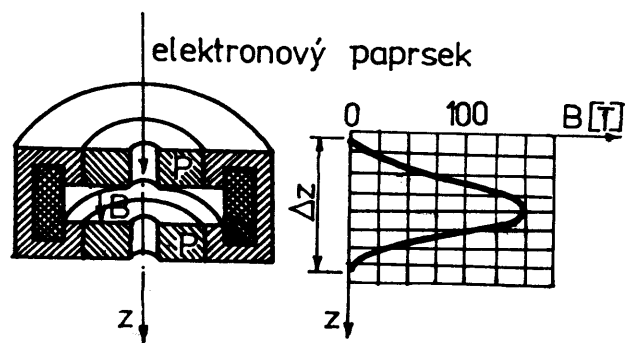
Elektronový mikroskop je tvořen evakuovanou soustavou magnetických čoček uspořádaných podobně jako v optickém mikroskopu. Chod paprsků v elektronovém mikroskopu je schematicky znázorněn na obr. 2.10. Magnetické čočky jsou cívký s polovými nástavci (P) z magneticky měkkého železa - obr. 2.11. Na velikosti axiální složky magnetického pole závisí ohnisková vzdálenost čočky.

Magnetické čočky mají podobné optické vady jako čočky skleněné [2]. Sférická vada se u magnetických čoček nedá korigovat kombinací čoček (je pouze kladná), nechá se však optimalizovat snížením úhlové divergence svazku. Astigmatismus čoček je způsoben nehomogenitou a nepřesností opracování pólových nástavců a dá se korigovat slabým magnetickým polem. Velikost chromatické vady je rozhodující pro rozlišovací schopnost a závisí zejména na ztrátách energie elektronů při průchodu vzorkem. Rozlišovací schopnost moderních mikroskopů dosahuje 0,15 nm, praktická rozlišovací schopnost závisí mj. i na typu pozorovaných poruch krystalové mříže (např. pro dislokace je ~ 2 až 5) nm).

V základní funkci prosvětlovacího (transmisního) elektronového mikroskopu se na stínítku vytváří obraz vnitřku vzorku (zvětšení až 1 000 000 x). Pozo-



Obr.2.10. Chod paprsků v elektronovém mikroskopu a) při mikroskopii b) při elektronové difrakci



Obr. 2.11. Zjednodušený řez tenkou magnetickou čočkou a průběh magnetického pole v ose čočky

Z - zdroj elektronů, K - kondensator, P₁ - preparát, O - objektiv, C - clona, S - selekční clona, M - mezičočka, P - projektiv, V - vzorek, KO - konečný obraz, DO - difrakční obraz

rování probíhá buď v přímém svazku (světlé pole) nebo v některém z difraktovaných svazků (tmavé pole). Kontrast (rozdíl intenzity v různých místech) je vytvářen díky zohýbání krystalových rovin v okolí poruch krystalové mříže - deformační, difrakční kontrast. Rozptylového kontrastu se využívá při studiu povrchů pomocí otisků (viz níže). Je způsoben rozdíly v tloušťce naneseného těžkého kovu. Transmisní elektronová mikroskopie umožňuje studovat různé poruchy pevných látek (dislokace, vrstevné chyby, hranice zrn a fází, částice jiných fází, dislokace v pohybu a pod.).

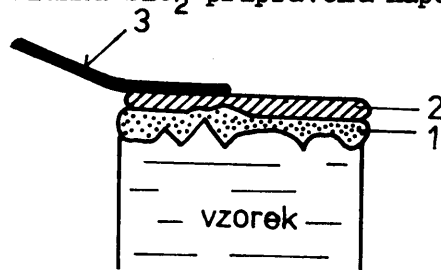
Elektronový mikroskop se užívá též jako difraktograf. Difrakce elektronů se řídí Braggovým zákonem jako difrakce rentgenového záření, Braggovy úhly jsou malé díky malé vlnové délce (\sim stupně). Elektronový difraktogram je projekcí roviny reciproké mříže kolmé na dopadající paprsek do roviny stínítka. Difrakce elektronů se využívá k určování mřížkových parametrů, struktury, fází a pod. Vhodnou je koncepce difrakční konstanty mikroskopu

$$K = 2 \lambda L = 2R_{hkl} d_{hkl} \quad (2.24)$$

kde L je efektivní vzdálenost vzorku od stínítka, R_{hkl} je vzdálenost stopy reflexe (hkl) od primárního svazku a d_{hkl} je meziorovinná vzdálenost reflexních rovin (hkl). Pravá část rovnosti platí pouze pro malé Braggovy úhly, pro něž je možné hodnoty funkcí sin a tg nahradit velikostí úhlu.

Velmi náročná je příprava vzorků pro elektronovou mikroskopii. Vzorky musejí odolávat vakuu a účinku elektronů a musejí být dostatečně tenké (asi 100 nm), aby jimi elektrony prošly. Samonosné vzorky se připravují ztenšováním pomocí chemického nebo elektrolytického leštění [2]. Tenké vrstvy připravené napařováním ve vakuu se umísťují na nosné měděné sítky, někdy je ješ-

tě nutná nosná blanka amorfního uhlíku nebo blanka SiO_2 připravená napařením ve vakuu. Povrch vzorku je možné pozorovat na otisku (replíce). Nejpřesnější zachovává relief uhlíková replika 1, která se sejme pomocí vrstvy keledia 2 a lepicí pásky 3 - obr. 2.12. Po umístění na nosnou síťku a rozpuštění keledia se replika stínuje slitinou Au-Pd.



Obr. 2.12. Princip přípravy repliky

2.6. Neutronová difrakce

Analogicky jako je tomu při ohybu rentgenových paprsků, dochází i při dopadu tzv. pomalých neutronů na krystalovou mřížku k jejich difrakci. Vlnová délka, odpovídající dopadajícím neutronům závisí na jejich hmotnosti a rychlosti podle de Broglieova vztahu $\lambda = h/mv$. To znamená, že například neutron který má rychlost $v = 3,9 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (tj. kinetickou energii 0,08 eV), má vlnovou délku 0,1 nm, právě vhodnou pro difrakci na atomových rovinách krystalu.

Zdrojem neutronů jsou vždy jaderné reakce. Nejjednodušší zdroje využívají například spontánně se dělicích jader ^{252}Cf , nebo homogenní směsi práškovitého Be a α -zářiče (např. ^{210}Po , ^{226}Ra apod.). Jaderná reakce pak probíhá podle rovnice



Tyto zdroje však mají malý výkon ($\sim 10^7$ neutronů/s), poměrně široké energetické spektrum a nestabilní výkon (závisející na poločas rozpadu α -zářiče) Další zdroj má již větší výkon ($\sim 10^{12}$ neutronů/s) a je tvořen malým elektrostatickým urychlovačem, který urychlí jádra deuteria na energii $\sim 200 \text{ keV}$. Těmito jádry je potom bombardován terčik, obsahující tritium. Jako výsledek reakce

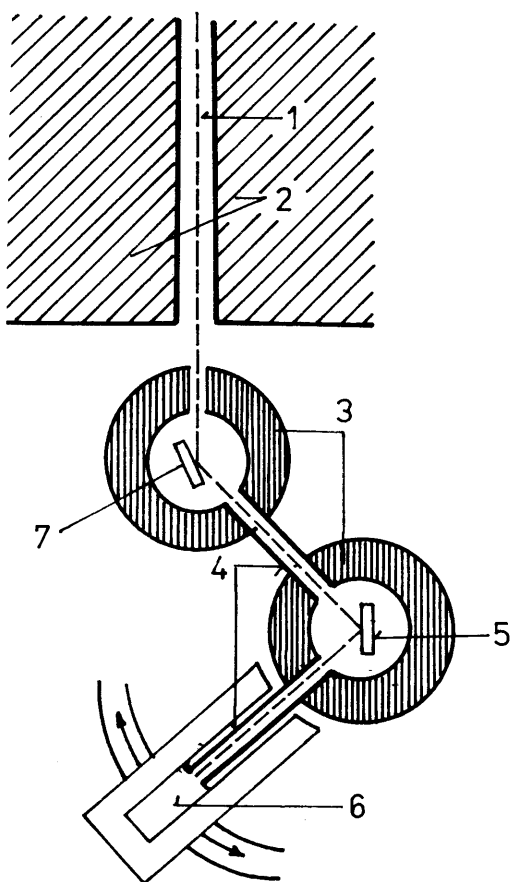


vznikají prakticky monoenergetické neutrony s energií $\sim 14 \text{ MeV}$ (nejčastěji užívané pro aktivační analýzu materiálů).

Nejvýkonnějším zdrojem neutronů je jaderný reaktor ($\sim 5 \cdot 10^{16}$ neutronů/s na jeden MW výkonu reaktoru) a bývá nejčastěji užíván jako zdroj pro neutronovou difrakci.

Ke studiu neutronové difrakce slouží neutronový difraktograf, jehož schematický náčrt je uveden na obr. 2.13. Svazek neutronů, vyvedený z reaktoru je složen z neutronů o různé energii a proto je třeba jej monochromatizovat. To se provádí pomocí monochromátoru, což bývá nejčastěji destička, vyrobená z monokrystalu LiF, CuF_2 , Cu, Ge, Pd apod. Abychom dosáhli potřebného množství difraktovaných neutronů, je třeba pracovat se svazky o průřezu $\sim 15 \text{ cm}^2$ na rozdíl od rentgenového záření, kde stačí průměr svazku $\sim 1 \text{ mm}$. Zkoušený vzorek může být monokrystalický, polykrystalický nebo

vyrobený ze slisovaného prášku.



Obr. 2.13. Neutronový difraktograf

1 - kolimátor, 2 - stěna reaktoru, 3 - ochranné vrstvy (parafín s příměsí boru), 4 - kadmiové trubky, 5 - vzorek, 6 - počítač, 7 - monochromátor

Metoda neutronové difrakce je nákladnější a obtížnější, než metoda difrakce rentgenového záření a proto ji používáme ve speciálních případech. Jak již bylo naznačeno, je to zejména při studiu magnetické struktury pevných látek, při určování struktury látek, tvořených prvky, jejichž nukleonová čísla se málo liší, při studiu dynamiky krystalové mřížky apod. Neutronové difrakce lze také užít k určení poloh atomů vodíku v krystalových strukturách. Určení jejich polohy pomocí rentgenové nebo elektronové difrakce bývá většinou nesnadné, neboť malá difrakční schopnost atomů vodíku je zastíněna difrakční schopností těžších atomů. Jádra atomů vodíku však silně difraktují neutrony.

Difrakce rentgenových paprsků je způsobována orbitálními elektrony atomů materiálu, jímž paprsky procházejí; atomová jádra k této difrakci prakticky nepřispívají. Naproti tomu difrakce neutronů je způsobována především:

- a) jadernou difrakcí, podmíněnou interakcí neutronů s atomovými jádry,
- b) magnetickou difrakcí, podmíněnou interakcí magnetických momentů neutronů s permanentními magnetickými momenty atomů nebo iontů.

Za nepřítomnosti vnějšího magnetického pole jsou magnetické momenty atomů v paramagnetickém krystalu orientovány zcela nahodile, takže magnetická difrakce neutronů takovým krystalem je rovněž nahodilá a přispívá pouze difúzním pozadím k ostrým maximům, jež se objeví při splnění Braggovy podmínky pro difrakci jadernou. Ve feromagnetických materiálech jsou však magnetické momenty orientovány pravidelně a to tak, že výsledné spiny sousedních atomů jsou i za nepřítomnosti vnějšího pole paralelní. V antiferomagnetických materiálech jsou sice magnetické momenty rovněž orientovány pravidelně ale tak, že v jistých směrech jsou spiny sousedních atomů antiparalelní. Neutronová difraktografie umožňuje experimentální rozlišení těchto různých magnetických struktur a navíc umožňuje určit orientaci spinů v krystalu.

Literatura

- [1] Barret C. S., Massalski T. B.: Structure of Metals. New York, McGraw-Hill 1966
- [2] Brož J. a kol.: Základy fyzikálních měření I a II. Praha, SPN 1967 a 1974
- [3] Kittel Ch.: Úvod do fyziky pevných látek. Praha, Academia 1985
- [4] Ashcroft N. W., Mermin N. D.: Solid State Physics. Holt, Rinehart and Winston 1976. Ruský překlad Mir, Moskva 1979
- [5] Lukáč P. a kol.: Praktikum fyziky pevných látek I. SPN, Praha 1970
- [6] Dekker A. J.: Fyzika pevných látek. Praha, Academia 1966

Význam použitých symbolů

- \vec{a}_i - vektory Bravaisovy mřížky v základním mřížkovém prostoru
 \vec{b}_i - vektory reciproké mřížky
 \vec{k} - vlnový vektor
 \vec{K} - vektor reciproké mřížky
 \vec{K}^0 - jednotkový vektor ve směru \vec{K}
 n - index lomu prostředí
 \vec{n}^0 - jednotkový vektor ve směru vlnového vektoru \vec{k} (dopadající vlna)
 \vec{n}'^0 - jednotkový vektor ve směru vlnového vektoru \vec{k}' (difraktovaná vlna)
 ψ - aperturní úhel

3. MĚRNÁ TEPELNÁ KAPACITA PEVNÝCH LÁTEK A KMITY KRYSALOVÉ MŘÍŽKY

3.1. Úvodní poznámky

Měrná tepelná kapacita se běžně vztahuje na 1 mol látky. Kromě toho se rozlišuje mezi měrnou tepelnou kapacitou při stálém tlaku (C_p) a při stálém objemu (C_v). Obě tyto měrné tepelné kapacity se měří v $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ a vždy je $C_p > C_v$, protože při stálém tlaku se dodávaná energie částečně spotřebovává na zvětšování objemu. Co se týče plynů, víme, že ve vyhovujícím přiblížení platí $C_p - C_v = R$ (R - plynová konstanta).

U kapalin a pevných látek se měřením získává C_p , poněvadž při zahřívání prakticky nelze udržet stálý objem. Na druhé straně všechny teorie jsou vypracovány pro C_v . V prvním přiblížení je však rozdíl mezi C_p a C_v u kapalin a pevných látek bezvýznamný, protože ve srovnání s plynem jsou objemové změny při zahřívání malé a práce konaná při expanzi zanedbatelná. Vodítkem může být, že při pokojové teplotě je u pevných látek C_p o 3-5 % větší než C_v a při vyšších teplotách tento rozdíl roste přibližně lineárně s absolutní teplotou T . K nižším teplotám se rozdíl zmenšuje a v limitě $T \rightarrow 0 K$ je $C_p = C_v = 0 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. V dalším výkladu nebudeme tedy rozdíl mezi C_p a C_v uvažovat.

3.2. Klasická teorie

Základní představa pro kmity atomů (iontů, molekul) v krystalové mřížce pevné látky vychází z toho, že atom je ke své rovnovážné poloze vázán elastickou silou velikosti F , $F = -Kx$ (K - konstanta úměrnosti, tuhost vazby, x - výchylka atomu). Označíme-li m hmotnost atomu a v jeho okamžitou rychlost, platí pro celkovou energii E atomu (tj. pro součet energie kinetické a potenciální) při pohybu atomu v jednom směru (jednorozměrný případ)

$$E = \frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} Kx^2. \quad (3.1a)$$

Zavedením hybnosti atomu p a kruhové frekvence kmitů atomu $\omega = \sqrt{K/m}$ přechází (3.1a) na tvar

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2. \quad (3.1b)$$

Jak známo ze statistické fyziky, střední hodnota energie $\langle E \rangle$ atomového oscilátoru počítá se za předpokladu spojitého rozložení hodnot energie (klasický přístup) podle vzorce

$$\langle E \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dv dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dv dx},$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta a T absolutní teplota. Výpočet je proveden např. v [1] a vychází

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T = k_B T. \quad (3.2)$$

Výsledek (3.2) můžeme interpretovat tak, že jednorozměrný atomový oscilátor má dva stupně volnosti, z nichž každý odpovídá jednomu ze dvou typů energie, přičemž s každým stupněm volnosti je v průměru spojena energie $k_B T/2$.^{x)} Volná částice, omezená na jednorozměrný pohyb, má v průměru tepelnou energii jen $k_B T/2$, protože jí přísluší pouze jeden stupeň volnosti.

Kmity každého atomu v pevné látce lze rozložit na tři složky podél tří navzájem kolmých os, takže atom můžeme reprezentovat třemi harmonickými oscilátory. Střední tepelná energie takového atomu je $3k_B T$, neboť pro jeho kmity v každém směru (týká se os x, y, z) platí $\langle E \rangle = k_B T$. Jeden mol pevné látky obsahuje N_A (Avogadrovo číslo) atomů a jejich celková vnitřní energie U při teplotě T je

$$U = 3N_A \langle E \rangle = 3N_A k_B T = 3RT. \quad (3.3)$$

Pro měrnou tepelnou kapacitu C_V

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (3.4)$$

mající původ v tepelných kmitech krystalové mřížky, dostáváme tak podle (3.3) a (3.4)

$$C_V = 3R \approx 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (3.5)$$

Rovnice (3.5) vyjadřuje tzv. Dulongovo - Petitovo pravidlo měrné tepelné kapacity pevných látek. Experiment ukazuje, že výsledek (3.5) je správný při dostatečně vysokých teplotách. Tento jev je vyložen a diskutován dále v této kapitole.

Na elektrony v kovu je možno v prvním přiblížení pohlížet jako na volné částice (blíže viz kapitola 6). U jednomocného kovu každý atom odštěpuje jeden elektron, tedy 1 mol kovu obsahuje N_A volných elektronů. U vícemocných kovů připadá na 1 mol kovu N_A volných elektronů v řádovém odhadu. Uvážíme-li, že volný elektron má 3 stupně volnosti (3 složky rychlosti, viz výše volnou částici), představují volné elektrony podle klasické fyziky v 1 molu kovu příspěvek k vnitřní energii ve velikosti

$$U^{(el)} \approx N_A \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} RT$$

a

$$C_V^{(el)} = \left(\frac{\partial U^{(el)}}{\partial T} \right)_V \approx \frac{3}{2} R \approx R. \quad (3.6)$$

^{x)} U harmonického oscilátoru vyplývá tento výsledek z toho, že kinetická i potenciální energie je dána druhou mocninou parametru určujícího energii, tj. druhou mocninou rychlosti (nebo hybnosti) a souřadnice, viz vzorce (3.1a,b).

Podle (3.6) příspěvek $C_V^{(el)}$ by měl být teplotně nezávislý a stejné řádové velikosti jako příspěvek mřížkových kmitů (3.5). Ve skutečnosti pozoruje se přibližně lineární vzrůst $C_V^{(el)}$ s T a při pokojové teplotě je $C_V^{(el)} \approx 10^{-2} R$ a menší. Výklad tohoto jevu je podán v článku 6.2.

3.3. Einsteinova teorie

Na rozdíl od klasického přístupu Einstein (r. 1907) ve své teorii započítává kvantové stavy kmitajícího atomu (atomového oscilátoru) v pevné látce. Předpokládá, že atomy jsou na sobě vzájemně nezávislé (tj. zanedbává interakci mezi atomy) a že všechny atomy kmitají se stejnou frekvencí ν . Energie však na rozdíl od klasického pojetí není přijímána a vydávána spojitě, nýbrž po kvantech $h\nu$ (h - Planckova konstanta).

Relativní pravděpodobnost toho, že atomový oscilátor má při teplotě T energii $E = nh\nu$, je dána Boltzmannovým faktorem $\exp(-E/k_B T)$. Potom střední energie $\langle E \rangle$ atomového oscilátoru se dostane součtem výrazů

$nh\nu \exp(-nh\nu/k_B T)$ přes všechny možné energie ($n = 1, 2, 3, \dots$) a normováním výsledku, tj. dělením součtem výrazů $\exp(-nh\nu/k_B T)$, tedy

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right)}, \quad (3.7)$$

kde výraz ve jmenovateli je odpovídající stavový součet. Poznamenejme ještě, že kvantové stavy energie harmonického oscilátoru jsou $E_n = (n + 1/2) h\nu$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$), nikoli $nh\nu$. Minimální energie $E_{\min} = (1/2)h\nu$ představuje však konstantní aditivní člen, který se dále při výpočtu C_V (jde o změnu energie s teplotou) neuplatní. Můžeme tedy počítat se vzorcem pro $\langle E \rangle$ ve tvaru (3.7).

Snadno zjistíme, že (3.7) lze psát jako

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right) \right]. \quad (3.8)$$

Derivováním funkce \ln dostáváme totiž právě jmenovatel zlomku v (3.7) (stavový součet) a derivováním součtu exponenciál vychází

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial T} \left[1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{2h\nu}{k_B T}\right) + \dots \right] = \\ & = \frac{h\nu}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) + \frac{2h\nu}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{2h\nu}{k_B T}\right) + \dots = \\ & = \frac{1}{k_B T^2} \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right). \end{aligned}$$

Součet $\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu/k_B T)$ v (3.8) je nekonečná konvergentní geometrická řada s kvocientem $\exp(-h\nu/k_B T)$ a prvním členem rovným 1. Máme tedy po sečtení

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}$$

a dále, provedeme-li derivaci a příslušné násobení podle (3.8),

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} . \quad (3.9)$$

V analogii s klasickým případem (3.3) dostáváme

$$U = \frac{3N_A h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

a dále pak

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3k_B N_A \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right]^2} , \quad (3.10)$$

kde ovšem $k_B N_A = R$.

Vztah (3.10) je výsledný Einsteinův vzorec pro teplotní závislost měrné tepelné kapacity pevné látky. Veličina $h\nu/k_B$ je charakteristická pro každou látku (obsahuje frekvenci ν kmitů atomů v dané látce), nazývá se Einsteinova (charakteristická) teplota a značí se Θ_E . Teplotně závislá funkce ve vzorci (3.10) je tzv. Einsteinova funkce a užívá se pro ní symbolu $F_E(T/\Theta_E)$, takže máme

$$\frac{C_V}{3R} = F_E\left(\frac{T}{\Theta_E}\right). \quad (3.11)$$

Při velmi vysokých teplotách jsou argumenty v exponenciálách ve vzorci (3.10) velmi malá čísla, a proto lze exponenciálu nahradit jednotkou nebo užít prvního lineárního členu v rozvoji exponenciely:

$$\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) \approx 1,$$

$$\left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right]^2 \approx \left(1 + \frac{h\nu}{k_B T} - 1\right)^2 = \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2.$$

V této limitě vzorec (3.10) tedy dává

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_V = 3R$$

v soulase s klasickým přístupem (3.5).

Při velmi nízkých teplotách jsou argumenty v exponenciálách ve vzorci (3.10) naopak velmi velká čísla, takže jednotku ve jmenovateli lze vůči exponenciále zanedbat, a máme

$$C_V \approx KT^2 \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right), \quad (3.12)$$

značí-li K konstantu $3R \Theta_E^2$. Protože negativní exponenciála klesá rychleji než kterákoliv mocnina, vychází podle (3.12) za velmi nízkých teplot teplotní závislost C_V typu

$$C_V \sim \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

a v limitě

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0.$$

Tato limitní nulová hodnota pro C_V je v soulase se zkušeností, avšak pokles k nule neprobíhá podle exponenciálního zákona (3.13).

Poznamenejme ještě, že v předchozích úvahách mezníkem pro rozlišení velmi vysokých teplot (klasická limita) a velmi nízkých teplot (pokles C_V k nule) je Einsteinova teplota $\Theta_E = h\nu/k_B$: oblast velmi vysokých teplot je vymezena podmínkou $T \gg \Theta_E$, oblast velmi nízkých teplot podmínkou $T \ll \Theta_E$.

3.4. Debyeova teorie

Debyeova teorie (r. 1912) zdokonaluje Einsteinovu ve dvou směrech:

1. Předpokládá, že energie pevné látky spočívá v elastických stojatých vlnách, ne v kmitech nezávislých atomů. Tím započítává vazbu (interakci) mezi kmitajícími atomy (materiálním objektem, nesoucím elastickou vlnu, je řada vzájemně sprzęžených atomů). Jednorozměrný atomový oscilátor, uvažovaný v předchozích teoriích, je tedy v Debyeově teorii nahrazen jednou elastickou stojatou vlnou. 2. Na rozdíl od nezávislých atomových oscilátorů kmitají elastické stojaté vlny s různou frekvencí ν od 0 Hz až do určité maximální frekvence ν_{\max} , zvané Debyeova frekvence.

Jak uvidíme, elastické stojaté vlny, představující určité kmitové stavy pevné látky, mají kvantovanou energii. Jedno kvantum kmitové energie v pevné látce se nazývá fonon, a šíří se rychlostí zvuku v dané pevné látce. Fonon je obdobou světelného kvanta (fotonu), s nímž má i společnou statistiku (Boseovu-Einsteinovu). Kromě tohoto kvantitativního pojetí užívá se též pojmu "fonony" kvalitativně pro označení mřížkových kmitů vůbec (jakožto jednoho druhu mřížkových poruch).

Před výkladem Debyeovy teorie zopakujeme základní poznatky z kmitů jednorozměrného a trojrozměrného prostředí. Jak známo, kmity struny jsou popsány rovnicí

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (3.14)$$

v níž u je výchylka struny v místě x a čase t a c rychlost šíření vln na struně. Řešení vyhovující okrajovým podmínkám (upnuté konce, uzly na koncích struny) má při vhodné volbě počátku měření času tvar stojatých vln

$$u(x,t) = A \sin \frac{n\pi x}{L} \cos 2\pi \nu t, \quad (3.15)$$

kde L je délka struny, A amplituda, ν frekvence vlny a $n = 1, 2, 3, \dots$ řada celých kladných čísel. Číslo n rozhoduje o vlnové délce λ neboli o frekvenci kmitů struny ($c = \lambda \nu$). Po dosazení řešení (3.15) do rovnice (3.14) dostáváme podmínku pro možné frekvence ν stojatých kmitů struny

$$n^2 = \frac{4L^2}{c^2} \nu^2,$$

jež po odmocnění dává $n\lambda = 2L$, neboli na délku struny L přísluší celistvý násobek polovln. Poznamenejme, že podmínka upnutých konců není podstatná; k stejným závěrům bychom došli při volných koncích (jak to reálně odpovídá např. kmitům tyče upnuté v místě uzlů).

Trojrozměrná analogie rovnice (3.14) je

$$\Delta u = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (3.16)$$

kde Δ značí Laplaceův operátor, $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. Volíme-li za kmitající prostředí krychli o hraně L , jejíž tři vzájemně kolmé hrany leží v osách x, y, z pravouhlého souřadného systému, pak při upnutých stěnách krychle v analogii podle (3.15) řešení rovnice (3.16) je

$$u(x,y,z,t) = A \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L} \cos 2\pi \nu t, \quad (3.17)$$

kde $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$. Dosazením (3.17) do (3.16) dostáváme podmínku pro možné frekvence ν stojatých kmitů krychle

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{4L^2}{c^2} \nu^2, \quad (3.18)$$

jejíž platnost, podobně jako v jednorozměrném případě, není omezena předpokladem upnutých stěn.

V Debyeově teorii nejprve vypočteme $g(\nu)d\nu$, čímž rozumíme počet všech elastických stojatých vln v objemové jednotce pevné látky s frekvencemi mezi ν a $\nu + d\nu$. K tomu účelu si vytvoříme tzv. n -prostor, v němž na osy x, y, z pravouhlého souřadného systému nanášíme po řadě čísla n_x, n_y, n_z určující možné frekvence kmitů podle rovnice (3.18). Jelikož čísla n_x, n_y, n_z mohou nabývat velmi vysokých hodnot, dostaneme tak jeden oktant velmi hustě zaplněný krychličkami o jednotkovém objemu; každý vrchol krychličky představuje jeden bod o souřadnicích n_x, n_y, n_z ,

tj. jednu elastickou stojatou vlnu podle rovnic (3.17) a (3.18), a na každou jednotlivou krychličku připadá v průměru jeden takový bod (srov. s prostou kubickou mřížkou v krystalových strukturách). ^{x)}

Na druhé straně rovnice (3.18) představuje v n-prostoru rovnicí koule o poloměru $r = (2L/c)v$ a objem dV odpovídající kulové slupky je

$$dV = 4\pi r^2 dr = 4\pi \frac{4L^2}{c^2} v^2 \frac{2L}{c} dv = \frac{32\pi v^2 L^3}{c^3} dv. \quad (3.19)$$

Jelikož v n-prostoru na každou krychličku jednotkového objemu připadá podle předchozího výkladu jedna trojice čísel n_x, n_y, n_z , je počet elastických stojaných vln v intervalu dv dán právě objemem kulové slupky podle (3.19). Abychom ovšem dostali hledané $g(v) dv$, musíme dV dělit 8 (máme jeden oktant kladných čísel n_x, n_y, n_z) a L^3 (jde o počet elastických stojatých vln v jednotkovém objemu pevné látky, nikoli v krychli o hraně L). Dostáváme tak

$$g(v)dv = \frac{dV}{8L^3} = \frac{4\pi v^2}{c^3} dv. \quad (3.20)$$

Vidíme, že v tomto výsledném vzorci se L^3 vykrátilo. Obecně platí, že $g(v)dv$ nezávisí na tom, v jakém tvaru vzorek pevné látky volíme. Pro úplnost upozorníme, že v našem výkladu nerozlišujeme mezi podélnými (longitudinálními) a příčnými (transverzálními) kmity, jak je nutno činit v obecném teoretickém rozboru (viz o tom příklad 5.3).

Možné frekvence kmitů elastických stojatých vln v pevné látce musí být omezeny určitou maximální frekvencí ν_{\max} . Kdyby tomu totiž tak nebylo, vzrůstala by vnitřní kmitová energie pevné látky nade všechny meze. Kromě toho je existence ν_{\max} podmíněna tím, že vlnová délka elastických stojatých vln v pevné látce nemůže být libovolně malá (aby atomy vůbec mohly vykonávat vzájemně sprzęžené kmity, musí být λ_{\min} řádově srovnatelné s mřížkovými parametry pevné látky).

Integrujeme-li (3.20) v mezích od 0 Hz do ν_{\max} , dostáváme počet všech možných elastických stojatých vln v objemové jednotce pevné látky; vynásobením objemu 1 molu V_A převádíme tento počet na 1 mol pevné látky (veškeré objemové změny zanedbáváme, počítáme C_V). V Debyeově teorii je tento integrál dán trojnásobkem počtu atomů v 1 molu látky; faktor 3 vyplývá z požadavku, aby v limitě vysokých teplot vycházela pro C_V klasická hodnota (3.5) ^{xx)} (viz cvičení).

^{x)} Analogicky budeme postupovat též v článku 6.1.2.

^{xx)} Na faktor 3 lze usoudit i z rovnice (3.3), podle níž celková energie 1 molu pevné látky je dána jako N_A krát trojnásobek střední energie jedno-rozměrného atomového oscilátoru (v Debyeově teorii ekvivalentního s jednou stojatou elastickou vlnou).

Máme tedy podle (3.20)

$$3N_A = V_A \int_0^{\nu_{\max}} g(\nu) d\nu = \frac{4\pi V_A}{c^3} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V_A}{3c^3} \nu_{\max}^3$$

neboli

$$\frac{4\pi V_A}{c^3} = \frac{9N_A}{\nu_{\max}^3}. \quad (3.21)$$

Vzhledem k ekvivalenci harmonického oscilátoru a elastické stojaté vlny platí pro střední energii elastické stojaté vlny E vzorec (3.9). Mimočodem, počet fononů (tj. počet kvant n kmitové energie pevné látky) je podle tohoto vzorce dán jako

$$n = \frac{\langle E \rangle}{h\nu} = \left[\exp \frac{h\nu}{k_B T} - 1 \right]^{-1}.$$

Vidíme, že fonon stejně jako foton má vlastnosti částice v tom smyslu, že mu můžeme přiřadit určitou energii $h\nu$ i hybnost $p = h\nu/c_s$, kde c_s je rychlost, jíž se kmity šíří. Mluvíme proto o fononech jako "kvazičásticích". Např. interakci elektronů s mřížkovými kmity lze chápat jako srážky elektronů s fonony, tj. děj, při němž platí zákony zachování energie a hybnosti. Podobně je tomu při interakci elektromagnetického vlnění s mřížkovými kmity (srážky fotonů s fonony, viz dále článek 10.5).

S užitím (3.9), (3.20) a (3.21) dostáváme pro vnitřní energii U jednoho molu pevné látky

$$\begin{aligned} U &= V_A \int_0^{\nu_{\max}} \langle E \rangle g(\nu) d\nu = \frac{4\pi V_A}{c^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu^3 d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} = \\ &= \frac{9hN_A}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\nu^3 d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}. \end{aligned}$$

Zavedeme substituci $x = h\nu/k_B T$ a definujeme Debyeovu (charakteristickou) teplotu Θ jako

$$\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k_B}.$$

Pak pro $\nu = \nu_{\max}$ je $x = h\nu_{\max}/k_B T = \Theta/T$, $R = k_B N_A$ a máme

$$U = \frac{9R}{\Theta^3} T^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (3.22)$$

K výpočtu $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ uijeme vzorce pro derivaci integrálu podle horní

meze

$$\frac{d}{dy} \left(\int_a^y f(t) dt \right) = f(y)$$

s tím, že horní mez je složená funkce, takže

$$\frac{\partial}{\partial T} = - \frac{\Theta}{T^2} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{\Theta}{T} \right)}.$$

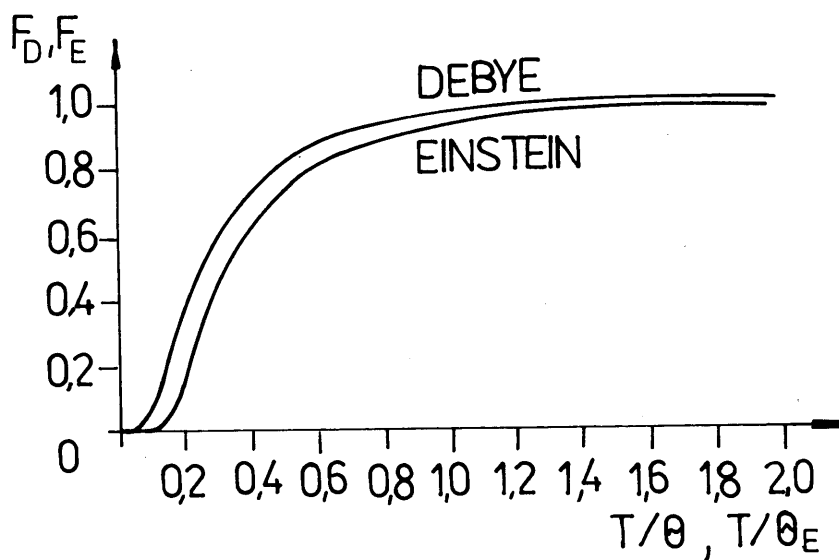
Nalézáme

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{9R}{\Theta^3} \left[4T^3 \int_0^{\frac{T}{\Theta}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - T^4 \frac{\left(\frac{\Theta}{T} \right)^3}{\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1} \right] = \\ &= 9R \left[4 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\frac{T}{\Theta}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{\Theta}{T} \frac{1}{\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1} \right]. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Tím jsme odvodili Debyeův vzorec pro teplotní závislost měrné tepelné kapacity pevné látky. Integrál v tomto vzorci je potřeba počítat numericky pro každou jednotlivou teplotu (resp. pro poměr Θ/T). V analogii s (3.11) lze výsledek (3.23) psát ve tvaru

$$\frac{C_V}{3R} = F_D \left(\frac{T}{\Theta} \right),$$

kde F_D je tzv. Debyeova funkce. V obr. 3.1 je tato funkce znázorněna současně s funkcí Einsteinovou.



Obr.3.1. Einsteinova a Debyeova funkce.

Límitní případy velmi vysokých a velmi nízkých teplot počítají se nejnáze z upraveného vzorce (3.22), viz cvičení. Nejvýznamnější je výsledek pro obor velmi nízkých teplot ($T \rightarrow 0$ K), kdy platí

$$c_V = \frac{12}{5} \frac{\pi^4 R}{15} T^3 = 233,8 R \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3. \quad (3.24)$$

Ve své obecnosti dává Debyeova teorie výsledky nejlépe souhlasící s experimentem. Zejména zákon (3.24) je v oboru nízkých teplot velmi dobře potvrzen. Měřením průběhu $c_V = c_V(T)$ za nízkých teplot a srovnáním s (3.24) lze odvodit Debyeovu (charakteristickou) teplotu Θ . Příklady hodnot Θ jsou pro některé prvky a sloučeniny uvedeny v tabulce 3.1. Vidíme např., že olovo (jako "těžký" prvek, podle polohy v periodické soustavě) má Debyeovu teplotu poměrně nízkou, tj. za pokojové teploty měří se pro c_V limitní klasická hodnota (3.5). Opakem jsou "lehké" prvky jako berylium a uhlík (diamant).

Látka	Θ K	Látka	Θ K
Pb	95	AgBr	150
Cu	340	NaCl	280
Fe	360	CaF ₂	474
Al	375		
Be	1200		
C (diamant)	1850		

Tabulka 3.1.

V našem výkladu má Debyeova teplota Θ význam teploty rozlišující v teorii měrné tepelné kapacity pevných látek obor "nízkých" a "vysokých" teplot (podobně jako v předchozím výkladu Einsteinova teplota Θ_E). Upozorníme však, že význam Debyeovy teploty je ve fyzice pevných látek mnohem širší (vystupuje např. v hlubších úvahách o rentgenové difrakci, elektrické vodivosti apod.; viz též článek 8.5.2 a vzorec (8.29)).

3.5. Šíření kmitů v krystalové mřížce

Dosud jsme uvažovali jednotlivé atomové oscilátory, popř. stojaté elastické vlny v pevných látkách, nikoli šířící se vlny. Šířením vln v pevných látkách se budeme zabývat nyní, a vyvodíme některé důsledky, které z toho plynou. Přitom se omezíme na tzv. lineární řetězec atomů (jinak též "jednorozměrný model krystalové mřížky"), kdy atomy jsou rozloženy na přímce ve vzájemné vzdálenosti a (mřížková konstanta). Mimo to budeme předpokládat, že řetězec atomů není v prostoru omezen, tedy že se rozprostírá od minus do plus nekonečna. Postup, který následuje, je též možné pokládat za jednorozměrný model k výpočtu frekvenčního spektra krystalové mřížky

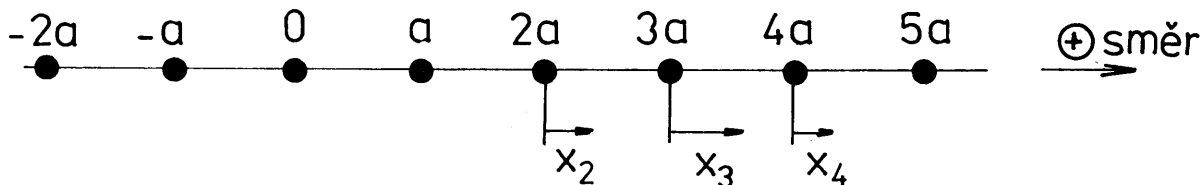
(v článku 3.4 jsme počítali pouze s mezními frekvencemi 0 Hz a ν_{\max} Hz).

3.5.1. Řetězec složený z atomů stejné hmotnosti

Předpokládejme, že atomy jsou ke svým rovnovážným polohám vázány elastic-
kými silami, tedy velikost této síly je úměrná výchylce atomu z jeho rovnováž-
né polohy vzhledem k sousedním atomům. Uvažujme dále interakci každého atomu
jen s jeho nejbližšími dvěma sousedy a jádro atomu spolu s jeho elektronovým
obalem pokládejme za jeden celek (Bornův-Kármánův model). V obr.3.2 jsou zná-
zorněny výchylky z rovnovážných poloh x_2, x_3, x_4 pro druhý, třetí a čtvrtý atom
(poloha nultého atomu je zvolena v nekonečném řetězci libovolně). Označíme-li
 m hmotnost každého atomu, pohybová rovnice např. pro třetí atom zní

$$m \frac{d^2 x_3}{dt^2} = -\beta (x_3 - x_2) - \beta (x_3 - x_4), \quad (3.25)$$

kde β je tzv. silová konstanta (obdoba tuhosti vazby u jednoduchého harmonic-
kého oscilátoru). V rovnici (3.25) jsou rozdíly $(x_3 - x_2)$ a $(x_3 - x_4)$ právě změn-
ny rovnovážné polohy třetího atomu vzhledem k oběma sousedním atomům.



Obr.3.2. Kmity v lineárním řetězci atomů se stejnou hmotností (a -mřížková kon-
stanta).
Zobecněním rovnice (3.25) na n -tý atom dostáváme

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = -\beta (x_n - x_{n-1}) - \beta (x_n - x_{n+1}) = \beta (x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n). \quad (3.26)$$

Řešení této rovnice hledáme ve tvaru

$$x_n = A \exp \left[i \omega \left(t - \frac{na}{c} \right) \right], \quad (3.27)$$

kde A a ω je amplituda a kruhová frekvence kmitů, t běžný čas, na souřadnice
 n -tého atomu v řetězci (obr.3.2) a c (fázová) rychlost šíření kmitů (nikoli
rychlost světla). Zavedeme-li vlnové číslo k vztahem

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.28)$$

(ν a λ je frekvence a vlnová délka, $c = \lambda\nu$), máme podle (3.27)

$$x_n = A \exp \left[i(\omega t - kna) \right]$$

a zřejmě je

$$x_{n+1} = A \exp \left\{ i \left[\omega t - k(n+1)a \right] \right\} = x_n \exp(-ika),$$

$$x_{n-1} = A \exp \left\{ i \left[\omega t - k(n-1)a \right] \right\} = x_n \exp(ika).$$

Dosadíme-li podle posledních tří rovnic do (3.26), dostáváme po krácení nenulovým faktorem ($x_n \neq 0$)

$$\begin{aligned} m\omega^2 &= -\beta (e^{ika} + e^{-ika} - 2) = \\ &= -\beta (e^{ika/2} - e^{-ika/2})^2 = 4\beta \sin^2 \frac{ka}{2} \end{aligned}$$

neboli

$$\omega = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|; \quad (3.29a)$$

absolutní hodnotu píšeme proto, že fyzikální smysl mají pouze nezáporné frekvence.

Rovnice (3.29a) udává závislost frekvence ω kmitů atomového řetězce na vlnovém čísle k , popř. podle (3.28) na vlnové délce λ ; nazývá se disperzní vztah (srovnejte závěr článku 10.1). Graf závislosti (3.29a) podává obr.3.3. Vidíme, že frekvence

je periodickou funkcí vlnového čísla k s periodou $2\pi/a$. Kvůli jednoznačnosti vzájemného přiřazení ω a k se omezujeme na interval $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$

(tzv. první Brillouinova zóna, srovnejte s článkem 7.4, vztah (7.25), kde ovšem jde o de Broglieovy vlny). Všimněte si, že v tomto intervalu

jsou zastoupeny všechny možné frekvence od 0 s^{-1} do ω_{\max} ,

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}, \quad (3.30)$$

tedy atomový řetězec funguje jako filtr, propouštějící frekvence až po určitou maximální frekvenci ω_{\max} . Kladné a záporné hodnoty vlnového čísla k znamenají šíření vlny v kladném a záporném směru.

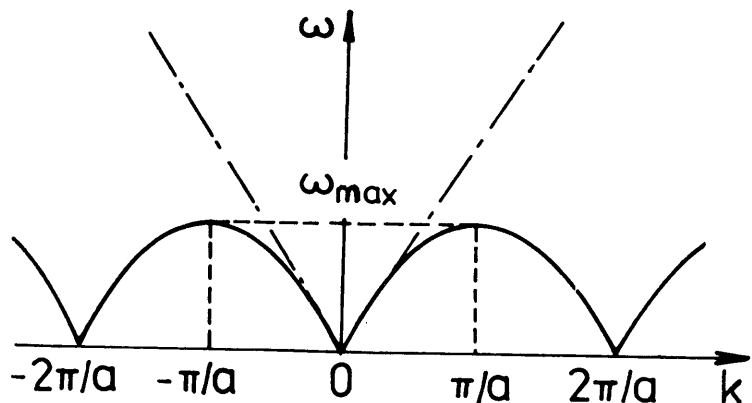
Vzhledem k (3.28) a (3.30) lze rovnici (3.29a) psát jako

$$c = \frac{\omega_{\max}}{k} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad (3.29b)$$

což je závislost rychlosti vlny c na vlnovém čísle k . Ve speciálním případě velmi malých k , nebo podle (3.28) velmi velkých λ , je $\sin(ka/2) \approx ka/2$ a rychlost vlny se stává nezávislou na k , tj.

$$c = \frac{1}{2} a \omega_{\max}. \quad (3.31)$$

Jelikož podle (3.28) je $ka/2 = \pi a/\lambda$, je obor platnosti vzorce (3.31) vymezen podmínkou $\lambda \gg a$, neboli vůči velké vlnové délce atomový řetězec přejímá vlastnosti prakticky spojitého prostředí. Podmínce $\lambda \gg a$ vyhovují zvukové



Obr.3.3. Disperzní křivka pro případ lineárního řetězce atomů se stejnou hmotností.

vlny šířící se v pevných látkách a v soulase s tím je rychlost zvukových vln v pevných látkách nezávislá na jejich vlnové délce (neexistuje disperze, srovnejte se závěrem článku 10.1).^{x)} Podle vzorců (3.28) a (3.31) je frekvence vlny $\omega = kc$ ve spojitém prostředí lineární funkcí vlnového čísla k , jak je čerchovanými čarami znázorněno v obr.3.3.

Z úvah v tomto článku plyne principiální potvrzení vzorce (3.21) z Debyeovy teorie měrné tepelné kapacity. V označení podle článku 3.4 máme

$$N_A a^3 \approx V_A ; \quad (3.32)$$

vztah (3.32) platí přesně pro prostou kubickou mřížku (1 atom na elementární buňku), jinak jen přibližně. Do (3.32) dosadíme za a podle (3.31) a dostáváme

$$N_A \frac{8c^3}{\omega_{\max}^3} \approx V_A ,$$

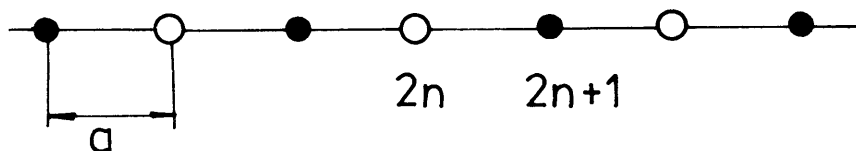
neboli s použitím $\omega_{\max} = 2\pi\nu_{\max}$

$$\frac{\pi^3 V_A}{c^3} \approx \frac{N_A}{\nu_{\max}^3} .$$

Tento výsledek je až na číselnou konstantu shodný s (3.21); jiná číselná konstanta je pochopitelná vzhledem k použitým aproximacím (lineární atomový řetězec místo prostorové mřížky, přibližná platnost vzorce (3.32)). Připomeňme však, že jak podle vzorce (3.31), tak i v Debyeově pojetí měrné tepelné kapacity znamená rychlost c rychlost šíření vlny, jejíž vlnová délka značně převyšuje mřížkovou konstantu.

3.5.2. Řetězec složený z atomů s dvěma různými hmotnostmi

Tento případ je znázorněn na obr.3.4. Sudé atomy mají hmotnost M , liché m , platí $M > m$; vzdálenost mezi sousedními atomy s rozdílnými hmotnostmi (mřížková konstanta) je a .



Obr.3.4. Kmity v lineárním řetězci atomů se dvěma různými hmotnostmi. V analogii s (3.26) pohybové rovnice sudého a lichého atomu jsou

$$\left. \begin{aligned} M \frac{d^2 x_{2n}}{dt^2} &= \beta (x_{2n-1} + x_{2n+1} - 2x_{2n}), \\ m \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} &= \beta (x_{2n} + x_{2n+2} - 2x_{2n+1}), \end{aligned} \right\} \quad (3.33)$$

^{x)} Rychlost zvuku c_z v pevných látkách je $c_z \approx 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ až 10^4 m.s^{-1} , maximální frekvence zvukových vln $\nu \approx 10^4 \text{ Hz}$, takže vlnová délka $\lambda = c_z/\nu$ je minimálně $\lambda \approx 10^{-1} \text{ m}$ a převyšuje tedy o mnoho řádů mřížkovou konstantu $a \approx 10^{-10} \text{ m}$.

jejichž řešení hledáme ve tvaru

$$\left. \begin{aligned} x_{2n} &= A \exp \left\{ i \left[\omega t - 2nka \right] \right\}, \\ x_{2n+1} &= B \exp \left\{ i \left[\omega t - (2n+1)ka \right] \right\}; \end{aligned} \right\} \quad (3.34)$$

A a B jsou amplitudy kmitů sudého a lichého atomu, význam ostatních znaků je stejný, jako v článku 3.5.1. Zřejmě platí

$$\begin{aligned} x_{2n+2} &= A \exp \left\{ i \left[\omega t - (2n+2)ka \right] \right\} = x_{2n} \exp(-2ika), \\ x_{2n-1} &= B \exp \left\{ i \left[\omega t - (2n-1)ka \right] \right\} = x_{2n+1} \exp(2ika). \end{aligned}$$

Po dosazení podle posledních čtyř rovnic do pohybových rovnic (3.33) a po úpravě dostáváme

$$\begin{aligned} (M\omega^2 - 2\beta)x_{2n} + \beta(e^{2ika} + 1)x_{2n+1} &= 0, \\ \beta(e^{-2ika} + 1)x_{2n} + (m\omega^2 - 2\beta)x_{2n+1} &= 0. \end{aligned}$$

Zavedeme-li sem amplitudy A, B podle (3.34), máme

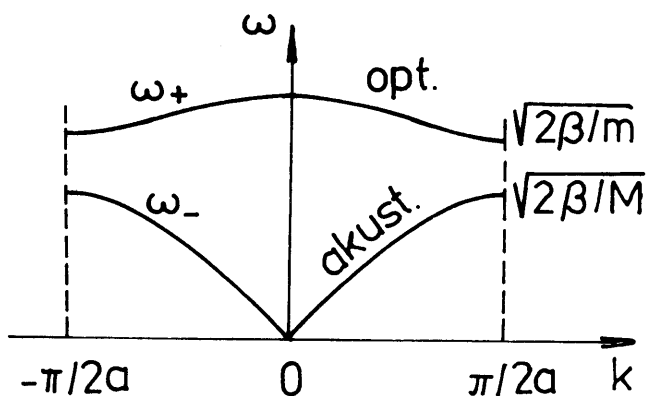
$$\left. \begin{aligned} (M\omega^2 - 2\beta)A + 2B\beta \cos ka &= 0, \\ 2A\beta \cos ka + (m\omega^2 - 2\beta)B &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.35)$$

Toto je soustava homogenních lineárních rovnic pro A a B, u níž podmínka existence netriviálního řešení vyžaduje, aby determinant soustavy byl roven nule. Anulováním determinantu vychází

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{mM}}. \quad (3.36)$$

Vidíme, že závislost $\omega = \omega(k)$ má podle (3.36) dvě části (tzv. "větve"); záporné znaménko odpovídá tzv. akustické větvi $\omega_- = \omega_-(k)$, kladné znaménko tzv. optické větvi $\omega_+ = \omega_+(k)$. Obě větve jsou s omezením na první Brillouinovu zónu $-\pi/2a \leq k \leq \pi/2a$ znázorněny na obr.3.5. Akustická větve je zřejmě obdobná závislosti $\omega = \omega(k)$

z článku 3.5.1; o významu optické větve pojednáme dále.



Obr.3.5. Disperzní křivky pro případ lineárního řetězce atomů se dvěma různými hmotnostmi (akustická a optická větve).

1. Předpokládejme nejprve velmi dlouhé vlny, $\lambda \rightarrow \infty$, $k \rightarrow 0$, tj. střed Brillouinovy zóny (obr.3.5). Pak podle (3.36) je

$$\omega_+^2 = 2\beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right), \quad \omega_- = 0 \quad (3.37)$$

a z (3.35) plyne

$A = B$ pro akustickou větev,

$MA = -mB$ pro optickou větev.

Zjišťujeme tedy, že u akustické větve se všechny atomy pohybují v jednom směru, u optické větve se atomy jednoho typu pohybují v jednom směru, atomy druhého typu v druhém směru, a to tak, že těžiště každé elementární buňky (dvojice atomů) zůstává v klidu.

2. Předpokládejme nyní velmi krátké vlny, tj. co možno největší vlnové číslo k , neboli okraj (jinak hranici nebo hranu) Brillouinovy zóny, $k = \pi/2a$ ($k = -\pi/2a$ vede k témuž výsledku). Pak $\sin^2 ka = 1$ a podle (3.36) dostáváme

$$\omega_+^2 = \frac{2\beta}{m}, \quad \omega_-^2 = \frac{2\beta}{M}, \quad \text{tj. } \omega_+ > \omega_- . \quad (3.38)$$

Dále $\cos ka = 0$ a tedy podle (3.35)

$$\left. \begin{aligned} (M\omega^2 - 2\beta)A &= 0, \\ (m\omega^2 - 2\beta)B &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.39)$$

Pro akustickou větev (ω_-) jsou rovnice (3.39) splněny, je-li

$$A \neq 0 \quad \text{a} \quad B = 0,$$

tzn., že sudé atomy (s hmotností $M > m$) kmitají, liché nikoli. Pro optickou větev (ω_+) je tomu právě naopak,

$$A = 0 \quad \text{a} \quad B \neq 0,$$

tj. kmitají liché atomy (s hmotností $m < M$), sudé nikoli.

Z obr.3.5 je zřejmé, že jednomu a témuž vlnovému číslu k odpovídají obecně dvě frekvence ω ; různé atomární děje při těchto dvou frekvencích byly alespoň pro limitní případy ($k = 0$, $k = \pi/2a$) diskutovány výše. Mezi oběma těmito frekvencemi leží oblast nepřipustných (zakázaných) frekvencí. S existencí zakázané frekvenční resp. energiové oblasti se setkáváme i v pásové teorii pevných látek (kapitola 7). S rostoucím poměrem M/m hmotností obou atomů se zvětšuje frekvenční mezera mezi oběma větvemi; pro okraj Brillouinovy zóny je to ihned patrné ze vztahu (3.38).

Frekvence atomových kmitů v optické větvi spadá do oblasti frekvencí infračerveného záření; odtud plyne též název této větve. Souhlasí-li frekvence kmitů infračerveného světla s frekvencí kmitů krystalové mřížky, krystaly světlo silně pohlcují (absorbují) i odrážejí (reflektují). Jevu silné odrazivosti infračerveného světla v úzkém frekvenčním oboru lze užít k získání monochromatického infračerveného záření (tzv. "zbytkové paprsky" po mnohonásobném odrazu od krystalu). V oblasti silné absorpce i reflexe infračerveného světla jeví krystaly též anomální disperzi indexu lomu (srovnejte s články 10.1 a 10.4.3). Příklad na konkrétní výpočet absorpce v infračervené oblasti spektra je proveden ve cvičení.

Literatura

- [1] Varikaš, V.M., Chačatrjan J.M.: Sbíрка řešených úloh z fyziky pevných látek. SPN, Praha 1976, příklad 98.

Seznam symbolů použitých ve 3. kapitole

- a - vzdálenost sousedních atomů v atomovém řetězci (mřížková konstanta)
 A, B - amplitudy kmitů
 C_p, C_v - měrné tepelné kapacity (při stálém tlaku a objemu)
 F_E, F_D - Einsteinova a Debyeova funkce
 $g(\nu)d\nu$ - počet elastických stojatých vln v objemové jednotce pevné látky ve frekvenčním intervalu $d\nu$
 K - tuhost vazby; konstanta $3R\theta_E^2$ ve vzorci (3.12); jednotka kelvin
 k - vlnové číslo
 L - rozměr kmitajícího prostředí (délka struny nebo hrana krychle)
 M, m - hmotnosti kmitajících atomů
 n, n_x, n_y, n_z - kladná celá čísla (n též počet fononů)
 p - hybnost kmitajícího atomu
 U - vnitřní energie
 u - výchylka kmitů (struny, spojitého trojrozměrného prostředí)
 V_A - objem jednoho molu pevné látky
 β - silová konstanta
 θ_E, θ - Einsteinova a Debyeova teplota
 ν_{\max} - Debyeova frekvence

4. PORUCHY KRYSTALOVÉ MŘÍŽKY

Základní charakteristikou krystalických pevných látek je pravidelnost jejich uspořádání. Představa ideálního uspořádání krystalu jistou dobu ve fyzice pevných látek přetrvávala, neboť na jejím základě bylo možno uspokojivě vysvětlit například jevy, podmíněné anizotropií krystalu apod. Avšak již v třicátých letech našeho století začíná intenzivní zájem o jevy, spojené s odchylkami reálných krystalů od ideálního uspořádání. Na základě experimentálních údajů se totiž ukázalo, že právě tyto odchylky mají často významný vliv na fyzikální vlastnosti krystalických pevných látek.

Koncem padesátých let byla již existence poruch krystalové mřížky dokázána nejen metodami nepřímými, ale i metodami přímými.

Poruchy krystalové mřížky můžeme dělit podle různých hledisek. Tak například podle Seitze lze dělit poruchy na atomové a elektronové podle toho, je-li narušena periodicitá v rozložení částic, nebo v rozložení elektronového náboje:

1. vakance a intersticiální atomy	}	poruchy atomové
2. cizí atomy v mřížce		
3. dislokace		
4. elektrony a díry	}	poruchy elektronové
5. excitony, polarony apod.		

Atomové poruchy můžeme rozdělit podle jejich dimenze na:

- poruchy bodové (bezrozměrné)
- poruchy čarové (jednorozměrné)
- poruchy plošné (dvojrozměrné)
- poruchy objemové (trojrozměrné)

Toto rozdělení není jediné možné. Sledujeme-li okamžité odchylky v polohách částic reálné a ideální krystalové mřížce od středních poloh kmitů, dojdeme k poruchám, které se nazývají fonony (viz kapitola 3).

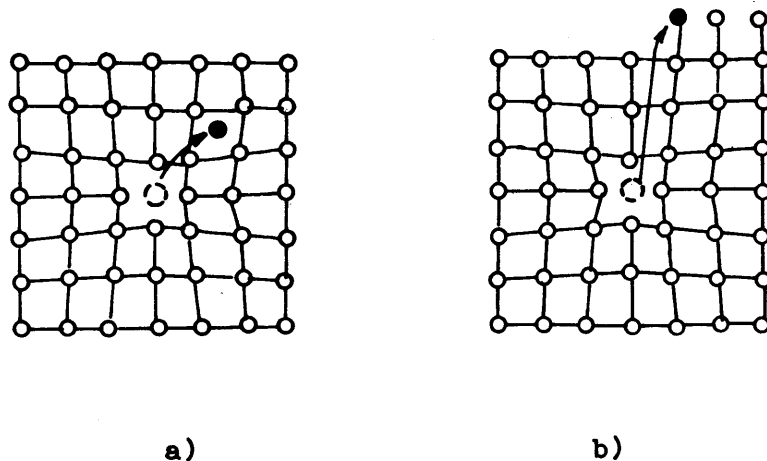
V této kapitole si blíže všimneme atomových poruch krystalové mřížky, rozdělených pro názornost právě podle jejich dimenze.

4.1. Bodové poruchy krystalové mřížky

Mezi bodové poruchy krystalové mřížky řadíme vakance, meziuzlové (intersticiální) atomy, substituční atomy příměsí a intersticiální atomy příměsí.

4.1.1. Vakance

Pod pojmem vakance rozumíme uzel krystalové mřížky, ve kterém chybí částice. Mechanismy vzniku vakancí navrhli I.Frenkel (1926) a W.Schottky (1930) - obr.4.1. Atom (iont) mřížky, který opustil své místo v mřížce a posunul se do intersticiální polohy, tvoří spolu s vakancí tzv. Frenkelův pár. Schottkyova porucha se skládá z vakance jako prázdného místa po atomu (iontu), který se přemístil difúzním pohybem z uzlu mřížky na povrch krystalu.



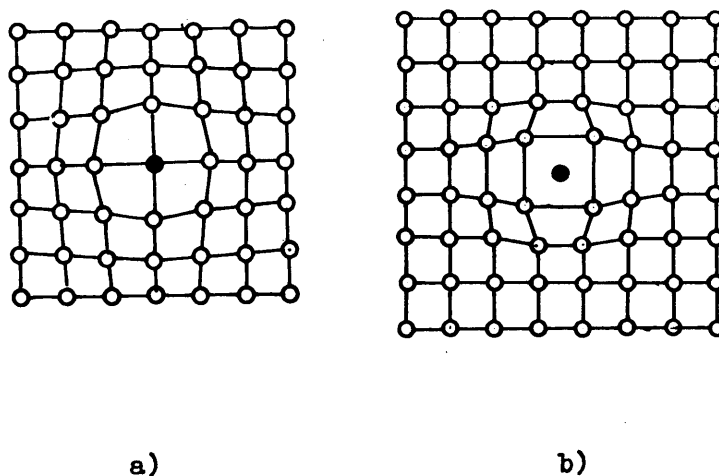
Obr.4.1. Vznik vakance podle a) Frenkela, b) Schottkyho.

4.1.2. Atomy příměsí v substituční a intersticiální poloze

Pokud se atom příměsí nachází v krystalové mřížce na místě původního atomu mřížky, hovoříme o atomu příměsí v substituční poloze (obr.4.2a). Z obrázku je názorně vidět, že narušení krystalové mřížky v okolí substitučního atomu bude záviset na relativní velikosti atomu příměsí a atomu mřížky.

Na obr.4.2b je znázorněn atom příměsí v intersticiální poloze, tj. v místě, které není uzlem krystalové mřížky. Je třeba poznamenat, že tuhý roztok (slitina), který má strukturu, znázorněnou na obr.4.2a, resp. 4.2b, nazýváme substituční tuhý roztok (např. mosaz CuZn), resp. intersticiální tuhý roztok (např. ocel Fe+C).

Kolem každé bodové poruchy dochází k deformaci krystalové mřížky. Tato deformace a jí odpovídající napětí klesají přímo úměrně s třetí mocninou vzdálenosti od bodové poruchy. Oblast zaujímající prostor o poloměru jednoho až dvou atomových průměrů od středu bodové poruchy z tohoto důvodu nazýváme jádrem poruchy krystalové mřížky.

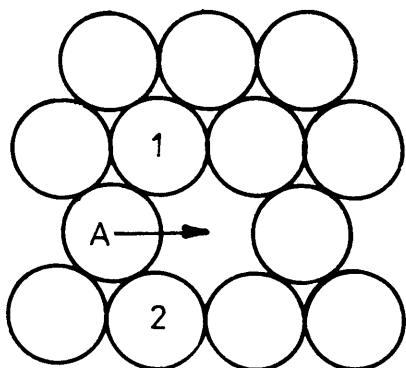


Obr. 4.2. Atom příměsí v poloze a) substituční b) intersticiální

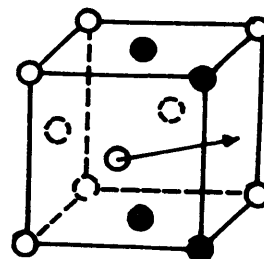
4.1.3. Migrace bodových poruch

Jak bylo uvedeno v předcházející kapitole, je energie kmitavého pohybu atomů rozdělena nerovnoměrně na jednotlivé atomy v krystalové mřížce. V jistém

okamžiku může takový atom získat energii, dostatečnou pro přechod do jiného místa v krystalové mřížce. Například v případě vakance na obr.4.3 musí atom A poněkud od sebe oddálit atomy 1 a 2, aby se dostal do vakantního místa v dvojrozměrné mřížce. Obdobně na obr.4.4 musí atom, nacházející se ve středu přední stěny f.c.c. mřížky poněkud od sebe oddálit 4 čárkovaně vyznačené atomy, aby přešel do vakantního uzlu ve středu pravé boční stěny.



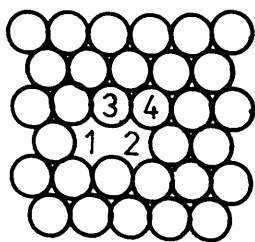
Obr.4.3. Migrace vakance ve dvojrozměrné krystalové mřížce.



Obr.4.4. Migrace vakance v f.c.c. krystalové mřížce.

K tomu, aby atom přešel z jednoho místa v krystalové mřížce, kde je jeho energie minimální na jiné místo s rovněž minimální energií, musí překonat energiovou bariéru - tzv. aktivační energie migrace bodové poruchy (z anglického migration = stěhování).

Při vzájemné interakci dvou vakancí vznikne tzv. divakance. Její vazebná energie je 0,06 eV až 0,5 eV. Koncentrace divakancí je úměrná koncentrací vakancí a většinou je menší než 10% z celkové koncentrace vakancí. Divakance hrají významnější roli v případě přesycení krystalu vakancemi (projevu se při kalení).

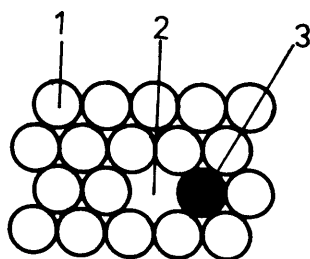


Na obr.4.5 je znázorněn dvojrozměrný případ možného mechanismu migrace divakance. Vidíme, že divakance může lehce migrovat tak, že do jednoho z jejích vakantních míst (např. 1) přejde snadno sousední atom (např.3) a divakance má potom konfiguraci 2,3. Dále atom 4 přejde do polohy 2 a divakance bude mít konfiguraci 3,4 atd.

Obr.4.5. Mechanismus migrace divakance

Zdálo by se, že s ohledem na menší povrchovou energii se budou vakance snažit shlukovat ve větší celky, až z nich vznikne např. malá dutina. To by však byl přechod k uspořádanějšímu stavu a entropie krystalu by poklesla. Jak uvidíme dále, takový proces je v rovnovážném stavu nepravděpodobný. V podmínkách termodynamické nerovnováhy, způsobených např. prudkým ochlazením však může dojít ke vzniku mikroskopických dutin (shluků vakancí) ve tvaru disků o průměru až 10 nm. Tato skutečnost má značný vliv např. na mechanické vlastnosti kovů, jak uvidíme v následující kapitole.

Velmi důležitou roli při difúzi bodových poruch hraje tvorba komplexu atom příměsí - vakance. Takové vzájemné působení má svůj původ jednak v částečné kompenzaci pružných deformací opačného znaménka, vyskytujících se kolem bodových poruch různého typu a jednak ve zmenšení energie v důsledku přerozdělení elektronů. Komplex atom příměsí - vakance je mnohem pohyblivější, než samotný atom příměsí (do vakantního místa může migrovat jak atom příměsí, tak i atom mřížky - obr.4.6.). Význam tohoto typu migrace bodových poruch tkví zejména v tom, že jednak zabezpečuje rychlou difúzi atomů příměsí a jednak váže část vakancí, čímž zmenšuje jejich roli v jiných difúzních procesech.



Obr. 4.6. Migrace komplexu atom příměsí - vakance

4. 4. Rovnovážná hustota bodových poruch

V krystalu, který se nachází v termodynamické rovnováze existují při teplotě $T > 0$ K vždy bodové poruchy. Na první pohled by se to mohlo zdát podivné, neboť libovolného odklonu od ideální krystalové struktury se dosáhne na úkor zvýšení vnitřní energie krystalu U . Z termodynamických úvah však plyne, že existuje stavová funkce, která má v rovnovážném stavu minimum a je vhodná k popisu dějů, probíhajících při konstantním tlaku a teplotě. Touto veličinou je volná entalpie (též Gibbsova volná energie):

$$G = U + pV - TS, \quad (4.1)$$

kde U je vnitřní energie, p tlak, V objem, T teplota a S entropie soustavy. Veličina $H = U + pV$ je entalpie soustavy (krystalu). Vidíme tedy, že energie, potřebná na vytvoření bodové poruchy je kompenzována zvýšením entropie (soustava se stává neuspořádanější). Zpočátku při vytvoření jistého počtu poruch roste člen TS rychleji než vnitřní energie (a tím i entalpie), takže rovnováha se ustaví při určitém počtu poruch v krystalu.

Abychom tento počet určili, je třeba znát změnu vnitřní energie, objemu a entropie při vytvoření bodových poruch. Předpokládejme, že s vytvořením každé poruchy se vnitřní energie zvýší o Δu (tj, poruchy jsou od sebe tak vzdáleny, že se vzájemně neovlivňují). Každá porucha způsobí též změnu objemu krystalu o Δv a změnu tepelné (vibrační) entropie Δs_t . Tedy při vytvoření n poruch se volná entalpie změní o

$$\Delta G = n \Delta u + np \Delta v - nT \Delta s_t - T \Delta S_k, \quad (4.2)$$

kde S_k je konfigurační entropie. Vytkneme-li z prvních tří sčítanců ve výrazu (4.2) n , pak výraz v závorce představuje efektivní volnou entalpii na jednu poruchu Δg^* . Není to volná entalpie v pravém slova smyslu, neboť v ní není zahrnuta konfigurační entropie, ale představuje vlastně změnu volné entalpie při vytvoření jedné poruchy v určitém uzlu krystalové mřížky. Celkovou změnu volné entalpie lze tedy napsat ve tvaru

$$\Delta G = n \Delta g^* - T \Delta S_k. \quad (4.3)$$

Konfigurační entropie je dána neuspořádaností, která vznikne při vytvoření poruch. Počet rozlišitelných konfigurací v objemové jednotce označíme W . Potom podle Boltzmannova vztahu platí:

$$\Delta S_k = k_B \ln W. \quad (4.4)$$

Úloha vede k výpočtu veličiny W . Nechť tedy má krystal N uzlů, obsazených N částicemi. Vytvoříme-li potom například jednu vakanci, můžeme to udělat N způsoby. Vytvoříme-li dvě vakance, můžeme to udělat $N(N-1)/2$ způsoby, pro tři vakance bude $W = N(N-1)(N-2)/2 \cdot 3$. Pro n vakancí je tedy

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (4.5)$$

Zvýšení konfigurační entropie při vytvoření n vakancí bude

$$\Delta S_k = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (4.6)$$

a pro změnu volné entalpie lze psát

$$\Delta G = n \Delta g^* - k_B T \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (4.7)$$

Dále využijeme Stirlingova vztahu, který platí dostatečně přesně již při $N > 100$:

$$\ln N! \approx N \ln N - N, \quad (4.8)$$

takže

$$\Delta G = n \Delta g^* - k_B T \left[N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n) \right] \quad (4.9)$$

Po přičtení a odečtení výrazu $n \ln N$ obdržíme

$$\Delta G = n \Delta g^* - k_B T \left[(N-n) \ln N + n \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n) \right]. \quad (4.10)$$

Odtud dostaneme pro změnu volné entalpie na jeden atom Δg_x :

$$\Delta g_x = \frac{\Delta G}{N} = \frac{n}{N} \Delta g^* + k_B T \left(\frac{n}{N} \ln \frac{n}{N} + \frac{N-n}{N} \ln \frac{N-n}{N} \right) \quad (4.11)$$

Poměr $n/N = x$ se nazývá atomový zlomek. Platí $\frac{N-n}{N} = (1-x)$ a tedy

$$\Delta g_x = x \Delta g^* + k_B T [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] . \quad (4.12)$$

Vztah pro minimum volné entalpie dostaneme ze vztahu (4.12). Jedna z podmínek je, že platí

$$\frac{d\Delta g_x}{dx} = \Delta g^* + k_B T [\ln x - \ln (1-x)] = 0 . \quad (4.13)$$

Odtud plyne pro rovnovážnou koncentraci bodových poruch x' :

$$\frac{x'}{1-x'} = \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{k_B T}\right) . \quad (4.14)$$

(jak lze výpočtem zjistit, bude druhá derivace kladná).

Je-li $x' \ll 1$, lze psát

$$x' = \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta s_t}{k_B} - \frac{\Delta h}{k_B T}\right) , \quad (4.15)$$

+ *guf*

kde $\Delta h = \Delta u + p\Delta v$ je entalpie, potřebná na vytvoření jedné poruchy. Kromě členu, charakterizujícího zvýšení vnitřní energie při vytvoření jedné poruchy je v ní zahrnuta i změna objemu, připadající na jednu poruchu (vynásobená tlakem). Znaménko objemu Δv je dáno podstatou poruchy. Např. při vytvoření vakancí v kovech je $\Delta h \sim 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ a $\exp(\Delta s_t/k_B) \sim 10$. Potom při teplotě 1000 K je rovnovážná koncentrace vakancí $\sim 10^{-4}$. Pro jiné poruchy je výpočet analogický. Energie, potřebná na vytvoření intersticiálního atomu je asi 5x větší než energie potřebná pro vytvoření vakance. Rovnovážná koncentrace intersticiálních atomů bude proto mnohem menší než rovnovážná koncentrace vakancí při téže teplotě. K vytvoření složitějších poruch je třeba ještě vyšší energie a jejich příspěvek ke konfigurační entropii je menší, takže jejich rovnovážná koncentrace bývá často zanedbatelná.

Závěrem lze tedy shrnout naše úvahy tak, že jak plyne ze vztahu (4.15), jsou v krystalu, nacházejícím se ve stavu termodynamické rovnováhy při teplotě $T > 0 \text{ K}$, vždy přítomny bodové poruchy. Jejich počet roste s teplotou exponenciálně.

Závislosti počtu bodových poruch na teplotě využívá lidstvo již od pradávna k zušlechťování kovů pomocí procesu, zvaného kalení. Při snížení teploty se hustota bodových poruch totiž zmenší (vztah (4.15)). Při kalení (prudkém snížení teploty) se tento proces nestačí uskutečnit a nadbytečné vakance "zamrznou" v zakaleném kovu, který bude vakancemi přesycen. Jinými slovy - koncentrace vakancí bude při nižší teplotě vyšší, než by odpovídalo dané teplotě a kov tedy nebude ve stavu termodynamické rovnováhy. Podrobnější rozbor ukazuje, že při kalení vzniká až 50% divakancí a při kalení z vysokých teplot mohou jako projev nerovnováhy soustavy vznikat dokonce i větší shluky vakancí (diskovité útvary v průměru až 10 nm). Takto vzniklé poruchy slouží jako překážky pohybu dislokací (viz článek 4.2) a kov se stává sice tvrdším, ale křehčím.

Kromě kalením lze vytvořit nerovnovážnou koncentraci bodových poruch

ozářením např. elektrony, neutrony nebo jadernými částicemi, nebo při plastické deformaci vzorku. Při plastické deformaci se mění koncentrace bodových poruch jako důsledek pohybu dislokací.

4.1.5. Bodové poruchy v iontových krystalech

Podobně jako je tomu v jiných pevných látkách, existují při teplotě $T > 0$ K i v iontových krystalech vakance. Aby krystal zůstal navenek neutrální, musí být počet vakancí iontů jednoho typu roven buď stejnému počtu týchž iontů v intersticiálních polohách (Frenkelovy poruchy), anebo stejnému počtu vakancí iontů druhého typu (Schottkyovy poruchy). Chybějící náboj v místě vakance záporného iontu (aniontové vakance) může být kompenzován nábojem elektronu, nacházejícího se blízko takové vakance. Potom hovoříme o tzv. barevných centrech.

Barevná centra

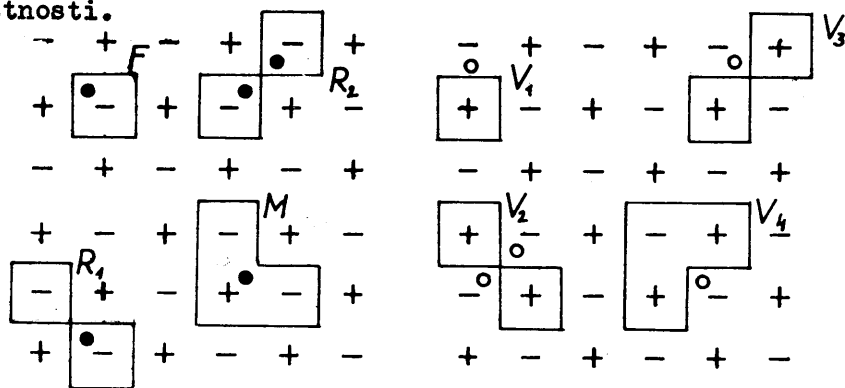
Čisté iontové krystaly jsou průhledné ve viditelné oblasti spektra a zůstávají průhledné až do poměrně vysokých teplot. Zahříváme-li však iontový krystal v parách alkalického kovu, nebo v parách halogenu, zbarví se. Například chlorid sodný, zahříváný v parách sodíku zežloutne, chlorid draselný zahříváný v parách draslíku zčervená. Podobného jevu lze dosáhnout ozářením iontového krystalu rentgenovým nebo γ - zářením, neutrony, elektrony, atd. Uvedené zbarvení způsobují tzv. barevná centra, což jsou bodové poruchy, pohlcující světlo.

Rozlišujeme dva druhy barevných center, tzv. F-centra (od německého die Farbe - barva), a V-centra. F-centra vznikají při ohřívání krystalu v parách alkalického kovu, nebo ozářením a V-centra zahříváním krystalu v parách halogenu, nebo ozářením.

F-centra: Nadbytečné atomy alkalického kovu (neutrální) difundují v iontovém krystalu do poloh, v nichž se jinak nachází iont alkalického kovu. Aby krystal zůstal navenek neutrální, musí se v mřížce vytvořit odpovídající počet aniontových vakancí. Tyto vakance se v mřížce, která byla původně dokonale periodická, chovají elektrostaticky podobně jako kladné náboje, takže elektron, pohybující se kolem aniontové vakance s ní vytvoří konfiguraci, podobnou vodíkovému atomu. Takový útvar, tvořený aniontovou vakancí a elektronem, se nazývá F-centrum. Elektron, nutný pro vytvoření F-centra je dodán do mřížky atomem alkalického kovu, který se ionizoval. Dá se očekávat, že může existovat řada druhů center, podobných F-centru, pro které je také charakteristická vazba uzlů s elektrony. Příklady jsou ukázány na obr. 4.7 a 4.8. Je to např. R_1 - centrum (kombinace F- centra s anionovou vakancí), R_2 - centrum (kombinace dvou F- center) a M- centrum (kombinace F- centra s anionovou a kationovou vakancí, tj. s vakancí, která vznikne v místě, kde byl původně kladný ion).

V-centra: Příklady V-center, vznikajících v iontových krystalech, jsou uvedeny na obr.4.8b (prázdné kroužky jsou díry). Je jasné, že V_1 -centrum je analogií F-centra, V_2 a V_3 centra jsou analogie R-center a V_4 -centrum je analogií M-centra,

Jak uvidíme později, mají F-centra a V-centra zajímavé optické a magnetické vlastnosti.



Obr. 4.7. Různé typy F- center

Obr. 4.8. Různé typy V- center

4.1.6. Experimentální metody určení hustoty vakancí

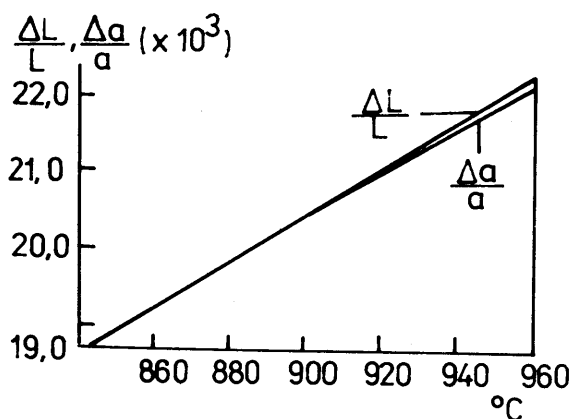
Z geometrického názoru na vznik vakancí plyne, že objem vzorku roste úměrně s hustotou vakancí v něm přítomných. Vakance způsobuje též rozptyl elektronových vln, takže elektrický odpor roste rovněž s rostoucí hustotou vakancí. Z těchto dvou skutečností vychází většina současných metod určení hustoty vakancí a jejich charakteristik (pohyblivosti, energie apod.)

Tak například vyneseme-li závislost relativního prodloužení vzorku $\frac{\Delta L}{L}$ na relativní změně mřížkové konstanty $\frac{\Delta a}{a}$ (změřené např. pomocí rentgenové topografie) na teplotě, dostaneme graf, znázorněný na obr.4.9.

Rozdíl mezi relativní změnou délky vzorku a relativní změnou mřížkové konstanty (která nezávisí na hustotě vakancí) nám umožní vypočítat rovnovážnou hustotu vakancí podle vztahu

$$\frac{n}{N} = 3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right) \quad (4.16)$$

a z něho lze pomocí (4.15) určit aktivační entalpii vzniku vakance.



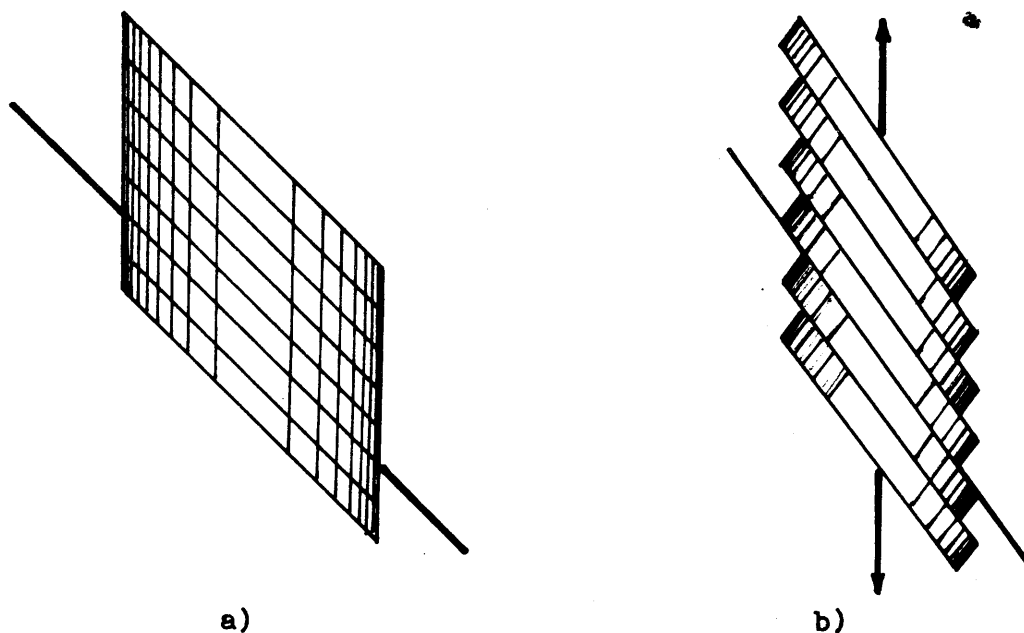
Obr.4.9. K určení hustoty vakancí

4.2. Čarové poruchy krystalové mřížky

Typickými čarovými poruchami krystalických pevných látek jsou dislokace. První představy o dislokacích zavedli do fyziky pevných látek Orovan, Polanyi a Taylor v roce 1934, aby objasnili nesouhlas mezi teoretickou a reálnou hodnotou kritického skluzového napětí (tj. nejnižší hodnoty skluzového napětí, při kterém přechází deformace pružná v deformaci plastickou). Poněvadž jde o historicky zajímavý příklad intuitivního postupu ve fyzikálním bádání, všimneme si krátce tohoto problému.

4.2.1. Teoretické a reálné kritické skluzové napětí

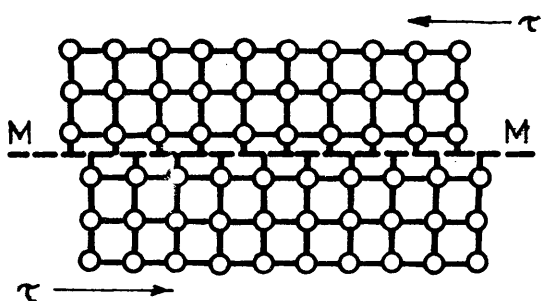
Z experimentálních pozorování bylo již delší dobu před zavedením pojmu dislokace známo, že plastická deformace monokrystalů je silně nehomogenní, tj. že neprobíhá v celém objemu krystalu, ale pouze v určitých rovinách, tzv. skluzových rovinách. Výsledný obraz plasticky deformovaného monokrystalu má potom charakteristický tvar, zjednodušeně znázorněný na obr.4.10.



Obr.4.10. Schematické znázornění deformace monokrystalu.

- a) monokrystal před deformací
- b) monokrystal zdeformovaný (plnou čarou je označena skluzová rovina, šipkami směr působící síly).

V souladu s těmito experimentálními výsledky vyšel Frenkel z modelu krystalu, ve kterém dojde k posunutí jedné roviny po druhé o jednu meziatomovou vzdálenost (obr. 4.11). Aby bylo možno odhadnout velikost tečného napětí, které



Obr.4.11. Model skluzu jedné části krystalu po druhé.

způsobí posun horní části krystalu vůči části dolní, předpokládejme, že atomy jsou v mřížce rozloženy ve vzdálenostech podle obr.4.12. V rovnovážných polohách (uzlech mřížky) je energie atomů minimální; při posunutí roviny I z rovnovážné polohy o vzdálenost $b/2$ bude tato energie maximální. Meziatomové síly budou mít tedy průběh, znázorněný rovněž na obr.4.12. Pro jednoduchost budeme dále předpokládat, že závislost síly a tedy i tečného napětí τ na souřadnici x lze vyjádřit ve tvaru

$$\tau = k \sin \frac{2\pi x}{b} \quad (4.17)$$

(kde k je koeficient pružnosti).

Dosadíme-li $x = b/4$, dostáváme maximální tečné napětí, tj. kritické skluzové napětí v rovině M (obr.4.11). Koeficient pružnosti k můžeme určit z Hookova zákona, který platí pro malá posunutí x :

$$\sin \frac{2\pi x}{b} \approx \frac{2\pi x}{b} ; \quad \tau = G\gamma, \quad (4.18)$$

kde G je modul pružnosti ve smyku.

Tedy podle obr.4.12 je $\gamma = x/a$ a odtud $\tau = k \frac{2\pi x}{b} = \frac{Gx}{a}$, takže nakonec máme pro k :

$$k = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi} \quad (4.19)$$

Dosazením do (4.17) dostaneme:

$$\tau = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi} \sin \frac{2\pi x}{b} \quad (4.20)$$

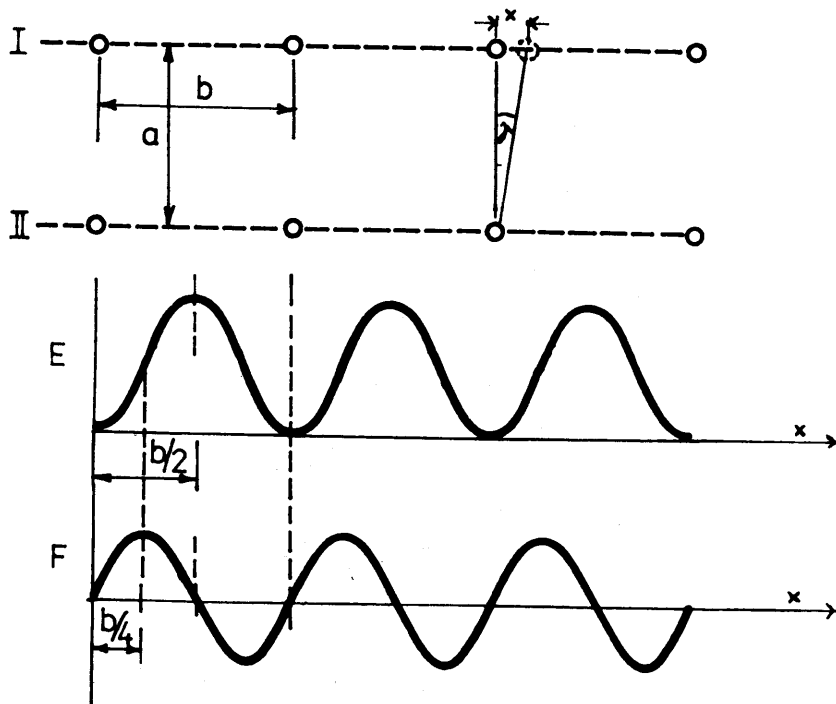
a pro $x = b/4$ je

$$\tau_k = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi} \quad (4.21)$$

Je-li nyní např. $b = a$, dostáváme

$$\tau_k = \frac{G}{2\pi} \quad (4.22)$$

To je tedy teoretická hodnota kritického skluzového napětí. Jak však plyne z tabulky 4.1., nesouhlasí tato hodnota s hodnotou τ_k , získanou experimentálně (jde o hrubý nesouhlas, který činí řádově $\sim 10^4$).



Obr.4.12. K určení teoretické hodnoty kritického skluzového napětí.

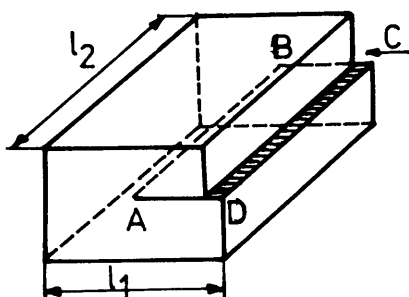
I když byla později závislost (4.17) nahrazena závislostí, odpovídající skutečnému průběhu meziatomových sil se vzdáleností x , nepodařilo se získat hodnotu teoretického kritického skluzového napětí menší, než $G/30$. Bylo tedy třeba hledat důvod nesouhlasu přímo v samotném předpokladu o současném posunutí celé jedné krystalové roviny po druhé. Z toho důvodu byla zavedena čarová porucha, nazvaná dislokace, pomocí níž byl tento nesouhlas vysvětlen. Je zajímavé, že dislokace byla nejdříve zavedena jako teoretický předpoklad, byla matematicky dokonale popsána, byly pomocí ní vysvětleny různé experimentálně zjištěné jevy a teprve později byla dokázána (pozorována) experimentálně a její vlastnosti potvrzeny.

kov	$\tau_k \cdot 10^{-7} \text{Pa}$ (skutečné)	$G \cdot 10^{-7} \text{Pa}$	$\tau_k \cdot 10^{-7} \text{Pa}$ (teor.)	
			$G/2\pi$	$G/30$
měď	0,10	4620	735	154
stříbro	0,06	2910	455	97
nikl	0,58	7800	1240	260
železo	2,90	6900	1100	230
hořčík	0,08	1770	280	59
zinek	0,09	3780	600	126
kadmium	0,06	2640	420	88

Tabulka 4.1.

4.2.2. Hranová a šroubová dislokace

K modelování dislokací, pomocí něhož lze určit i některé kvantitativní charakteristiky dislokací, slouží model ideálně pružného spojitého prostředí-kontinua. Představme si takové pružné těleso ve tvaru kvádru, které je po jedné straně naříznuto a jeho horní část je stlačena, jak je ukázáno na obr.4.13.



Obr.4.13. Model dislokace v kontinuu

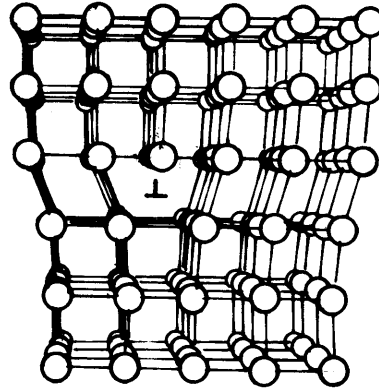
hranová dislokace vyznačena znakem \perp (znak obecně užívaný pro dislokace).

Nechť AB je čára, která je hranicí mezi deformovanou a nedeformovanou částí krystalu. Tuto čáru potom nazýváme hranovou dislokací. Je třeba si uvědomit, že model dislokace v kontinuu je pouhým modelem, sloužícím ke snadnému odvození některých charakteristik dislokací. Ve skutečnosti dislokace v kontinuu nemohou vzniknout, jak uvidíme později.

Ještě názorněji si můžeme hranovou dislokaci představit v reálné struktuře krystalu (obr.4.14). Na tomto obrázku je

Dislokaci v krystalické látce si i v tomto případě můžeme představit jako hranici mezi deformovanou a nedeformovanou částí krystalu, nebo jako hranu poloroviny, zasunuté do rozříznutého ideálního krystalu.

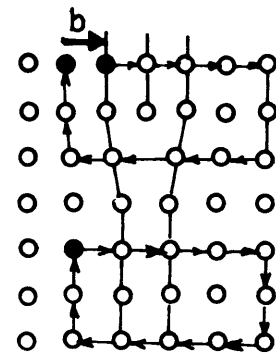
Oblast těsného okolí hrany nadbytečné poloroviny se nazývá jádro dislokace. Je to oblast, ve které dochází ke značnému narušení pravidelného uspořádání krystalové mřížky. Horní část dislokace na obr. 4.14 je oblastí, kde dochází ke kompresi, naopak v dolní části dochází k dilataci krystalové mřížky. Je tedy hranová dislokace čarová porucha, kterou si můžeme představit jako trubici, jejíž osou je hrana nadbytečné poloroviny a jejíž poloměr je řádově roven 2 - 10 meziatomovým vzdálenostem. Uvnitř uvedené trubice je krystalová mřížka silně narušena, vně je prakticky ideální (přechod v uspořádání atomů je samozřejmě spojitý).



Obr.4.14. Hranová dislokace v reálném krystalu.

K určení základních charakteristik hranové dislokace užíváme tzv. Burger-
sova vektoru, který sestrojíme podle obr.4.15 následujícím způsobem:

Z vektorů, spojujících uzly krystalové mřížky sestrojíme Burgersovu smyčku např. tak, že prochází postupně uzly mřížky ve dvou navzájem kolmých směrech o stejný počet meziatomových vzdáleností jedním směrem a zpět. Zkonstruujeme-li Burgersovu smyčku v ideálním krystalu, dostaneme uzavřený obdélník. Obepíná-li Burgersova smyčka hranovou dislokaci, nebude uzavřená a k jejímu uzavření bude chybět vektor, který nazveme Burger-
sovým vektorem. Z obr.4.15 vidíme, že Burgersův vektor hranové dislokace je vždy kolmý na dislokační čáru dislokace a tvoří s ní rovinu, kterou nazýváme skluzovou rovinou (v této rovině dojde k posunu hranové dislokace).

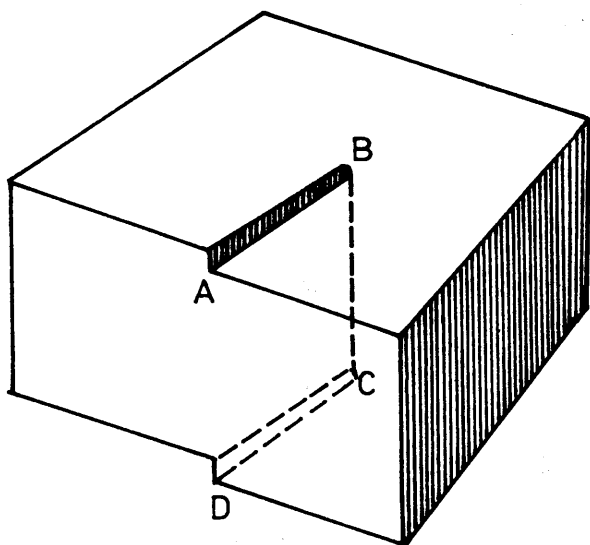


Obr.4.15. Burgersův vektor hranové dislokace.

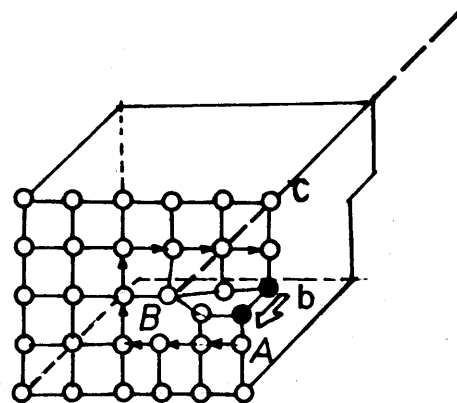
Podobně jako tomu bylo v případě hranové dislokace, můžeme si představit šroubovou dislokaci v kontinuu (obr.4.16) a v reálném krystalu (obr.4.17).

Vznik šroubové dislokace v krystalu lze znázornit pomocí modelu na obr. 4.16 takto: Krystal (nebo kontinuum) rozřízneme podél roviny ABCD a posuneme jeho pravou přední část směrem dolů o jednu meziatomovou vzdálenost. Stupeň, který se vytvoří na povrchu krystalu končí v bodě B. V případě prosté kubické mřížky vypadá situace tak, jak je znázorněno na obr.4.17. V bodě A je výška stupně rovna meziatomové vzdálenosti a zmenšuje se směrem k bodu B. Všechny

atomové roviny, rovnoběžné s horní rovinou krystalu jsou deformovány. První rovina vpravo přechází v určité vzdálenosti od bodu B v druhou rovinu vlevo, druhá rovina vpravo v třetí vlevo, atd. Krystal, složený původně z rovnoběžných rovin se přeměnil na jednu atomovou rovinu helikoidálního tvaru (tvar točitého schodiště). Osu takového útvaru (na obr.4.17 úsečka BC, na obr.4.17 vyznačena čárkovaně) potom analogicky nazveme dislokační čarou šroubové dislokace.



Obr.4.16. Šroubová dislokace v kontinuu (vyznačena čárkovaně).



Obr.4.17. Šroubová dislokace v reálném krystalu.

Je třeba zdůraznit, že vznik dislokací, tak jak jsme je popsali, je pouze modelovou představou. Ve skutečnosti, jak uvidíme v následujících člácích, vznikají dislokace již při samotném tuhnutí pevné látky jako důsledek napěťových polí, způsobených různým měrným objemem tuhé a kapalně fáze, anebo při plastické deformaci.

Konstrukce Burgersova vektoru v případě šroubové dislokace je uvedena na obr.4.17. Vidíme, že Burgersův vektor šroubové dislokace je rovnoběžný s její dislokační čarou. Šroubová dislokace je tedy mnohem pohyblivější, než dislokace hranová, neboť se může pohybovat ve všech rovinách svazku rovin, pro který je dislokační čára průsečnicí.

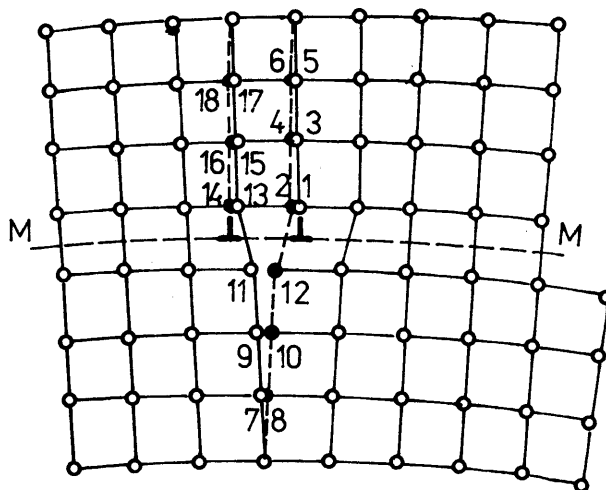
Dislokační čáry mají málokdy tvar úsečky. Nejčastěji se setkáváme s dislokacemi ve tvaru uzavřených čar nebo křivek, které vždy končí a začínají na stěnách krystalu, nebo na dutinách či trhlinách, v krystalu přítomných. Burgersův vektor takových křivočarých dislokací svírá s dislokační čarou libovolný úhel, takže potom nejde ani o dislokaci hranovou (90°), nebo čistě šroubovou (0°). Hovoříme potom o dislokaci smíšené.

Abychom mohli kvantitativně charakterizovat množství dislokací v krystalu, zavádíme pojem hustoty dislokací $\varphi = s/V$, kde s je celková délka dislokačních čar v krystalu o objemu V .

4.2.3. Pohyb dislokací

Z dosavadních úvah plyne, že představa o současném posuvu všech atomů jedné atomové roviny vzhledem k atomům roviny sousední je v rozporu s nízkou hodnotou experimentálně zjištěného kritického skluzového napětí. Podstata pohybu dislokace tkví v tom, že se v určitém okamžiku nepohybují všechny atomy po obou stranách skluzové roviny, ale pouze malá skupina atomů v okolí dislokace. Způsob pohybu dislokace je znázorněn na obr. 4.18. Počáteční poloha atomů poblíž dislokace je znázorněna

prázdnými kroužky, konečný stav kroužky plnými. Aby dislokace přešla z výchozí polohy 1 do konečné polohy 14, není třeba posunout celou horní polovinu krystalu o jednu meziatomovou vzdálenost, ale stačí, aby došlo k následujícím přesunům atomů: 1 → 2, 3 → 4, 5 → 6, 7 → 8, atd. až 17 → 18. Analogicky se posunou i atomy ve všech rovinách, rovnoběžných s rovinou obrázku. Vidíme tedy, že malá posunutí atomů v okolí dislokace vedou k přemístění samotné dislokace o jednu meziatomovou vzdálenost (o délku Burgersova vektoru). Takovým způsobem se může pohybovat hranová dislokace vlivem působícího napětí, až vyjde na povrch krystalu, kde vznikne stupeň o velikosti jednoho Burgersova vektoru.



Obr. 4.18. Pohyb hranové dislokace.

Analogií pohybu dislokace může být například praktická zkušenost, využívaná při pokládání koberce. Koberce lze přemístit tak, že jej buď velkou silou posuneme jako celek, anebo menší silou tak, že jej na jednom konci povytáhneme nahoru a toto prohnutí posuneme postupně až na druhý konec koberce. Podobně se pohybují s vynaložením co nejmenší energie i někteří živočichové (píďalky, hadi apod. - viz obr. 4.19).



Obr. 4.19. Analogie pohybu dislokace.

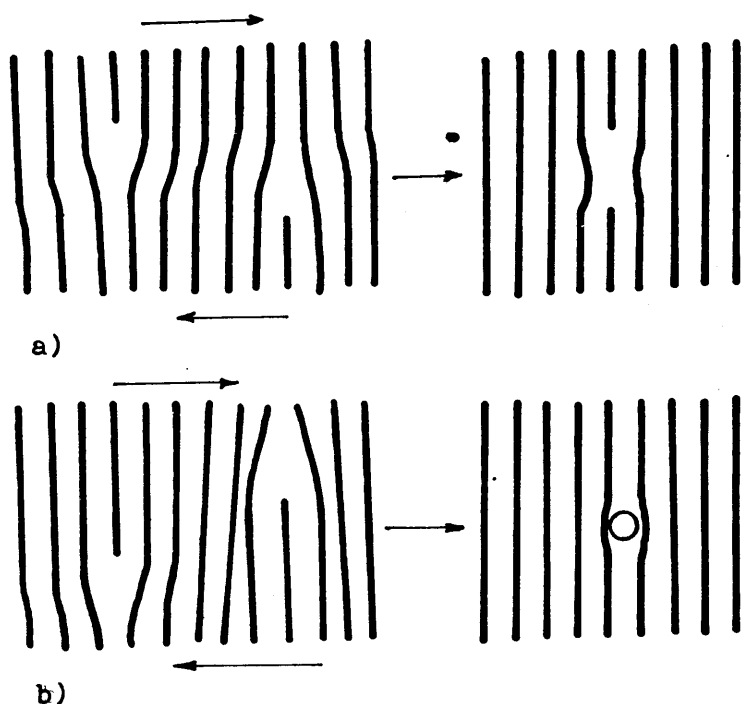
Rychlost pohybu dislokací se může měnit v širokém rozmezí od nulové rychlosti až po maximální rychlost, kterou je rychlost zvuku v dané látce. Empiricky bylo nalezeno několik vztahů mezi velikostí rychlosti dislokací v_d a skluzovým napětím τ . Z nich uvedeme např. závislost mocninou, velmi často užívanou:

$$v_d = v_{d0} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^m \quad (4.23)$$

kde τ_0 je skluzové napětí při rychlosti dislokace $v_{d0} = 1 \text{ m.s}^{-1}$ a m je mate-

riálová konstanta.

Pohyb, jehož podstatu jsme zde objasnili, se nazývá konzervativní pohyb dislokace. Podobně lze objasnit i konzervativní pohyb dislokace šroubové. Dislokace, jejíž nadbytečná polorovina se nachází nad skluzovou rovinou má podle dohody kladné znaménko. Naopak dislokace, jejíž nadbytečná polorovina se nachází pod skluzovou rovinou, má analogicky znaménko záporné (obr.4.20a,b).



Při setkání dvou dislokací opačného znaménka dojde v místě jejich styku ke vzniku dokonalé mřížky (dislokace anihilují). K tomu však dojde pouze v případě, že se setkají v téže skluzové rovině. Přiblíží-li se k sobě v sousedních rovinách a nepřekrývají se, vytvoří řadu vakancí v místech chybějících atomů (obr. 20a). V případě, že se překrývají, zanechají řadu interstiálních atomů (obr.20b).

Obr.4.20. Vzájemné působení dvou rovnoběžných hranových dislokací opačného znaménka.

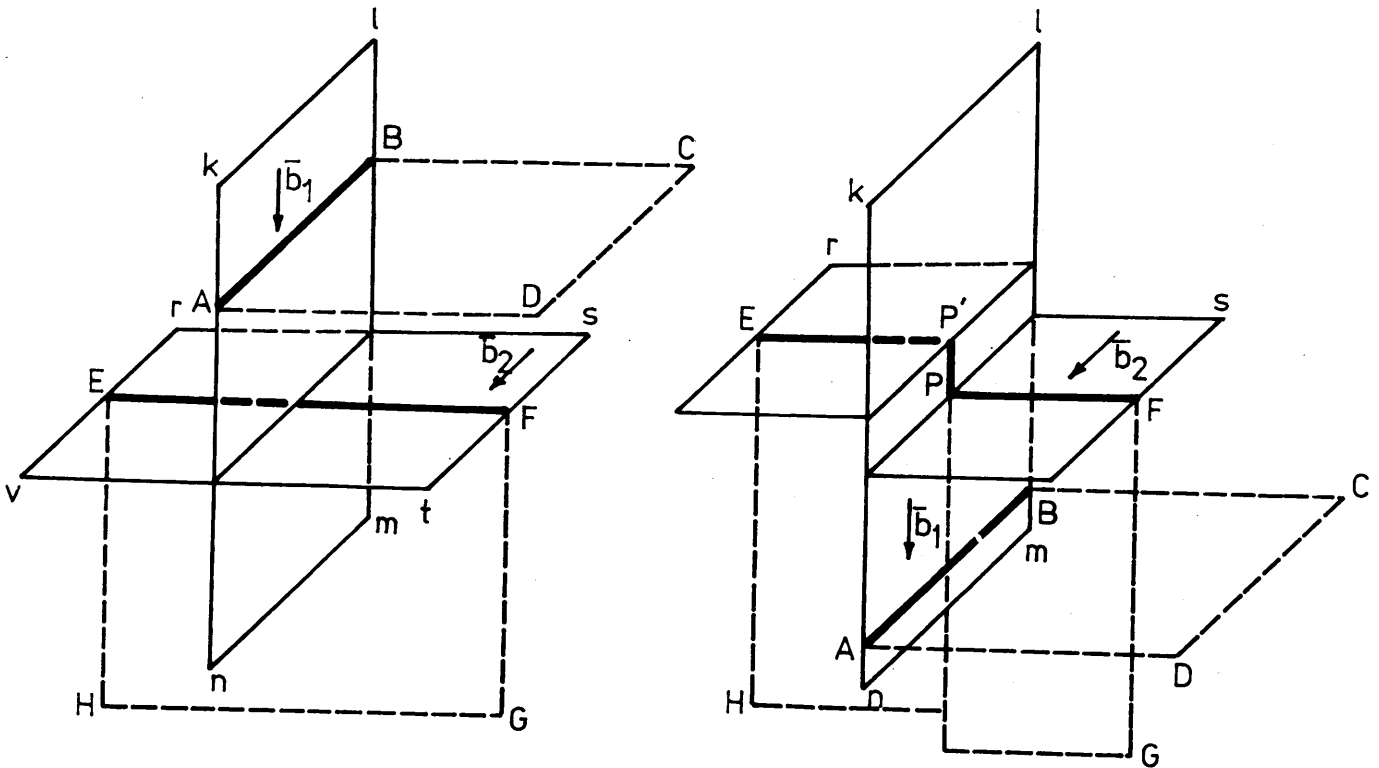
Pro úplnost je třeba dodat, že dvě dislokace se stejnou skluzovou rovinou opačného znaménka se vzájemně přitahují, naopak dvě dislokace stejného znaménka se navzájem odpuzují (což plyne názorně z existence dilatačně - kompresního napěťového pole v okolí dislokace).

V případě hranové dislokace existuje ještě jiný druh jejího pohybu, zvaný nekonzervativní pohyb. Při takovém pohybu se dislokace posune do roviny rovnoběžné se skluzovou rovinou. K tomu je třeba, aby od dislokace oddifundovala řada atomů (resp. aby k ní přidifundovala řada vakancí). Podobně se může hranová dislokace posunout pod původní skluzovou rovinu, jestliže k ní přidifunduje jedna nebo více řad atomů. Takový pohyb se též nazývá šplhání dislokací.

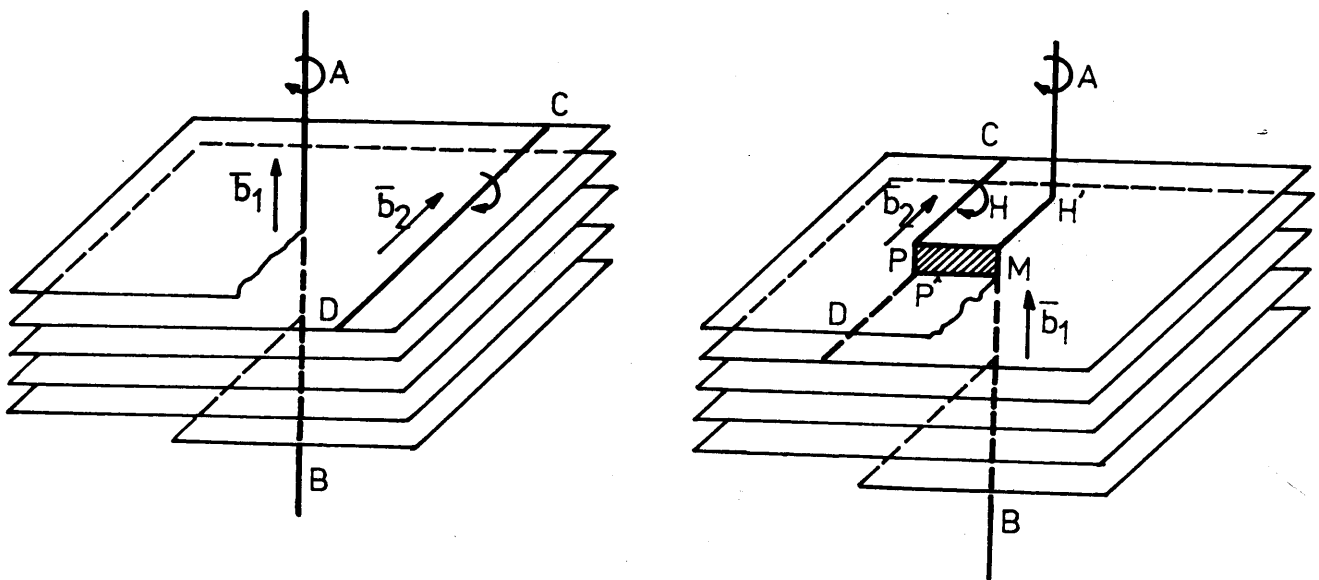
Dislokace se při svém pohybu v reálném krystalu setkávají s různými překážkami (bodové poruchy, dislokace v jiných skluzových rovinách, hranice zrn v polykrystalu, precipitáty apod.). Vlivu těchto překážek na pohyb dislokací si podrobněji všimneme v další kapitole, která se zabývá mechanickými vlastnostmi pevných látek.

4.2.4. Protínání dislokací

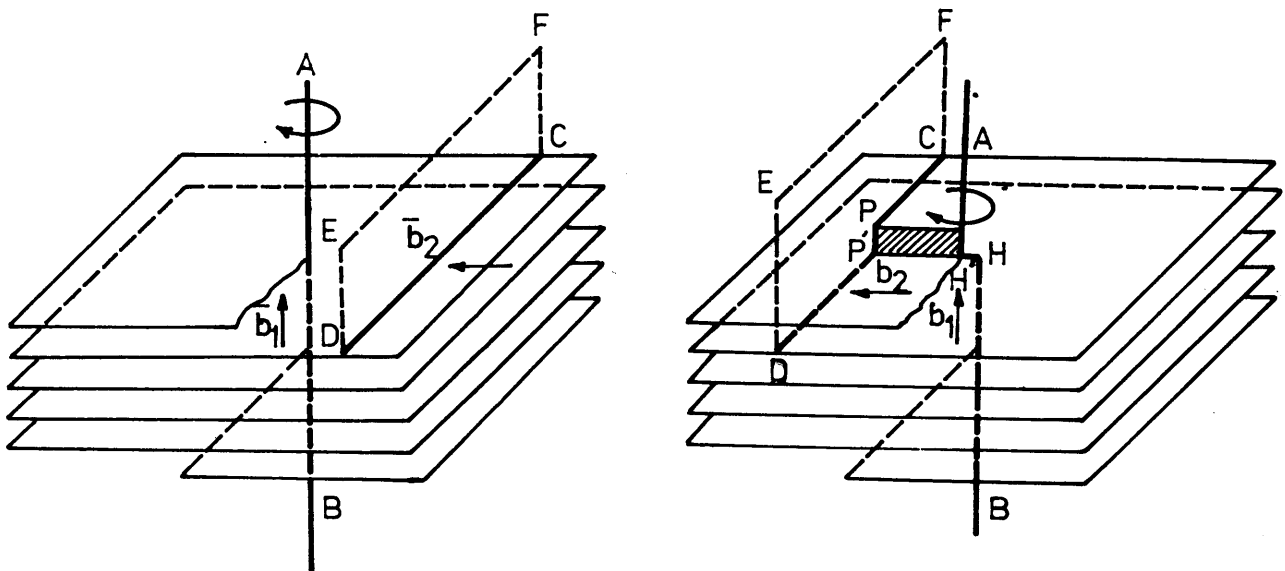
Poněvadž se dislokace mohou pohybovat v různých skluzových rovinách, dojde při jejich vzájemné interakci k jevu, zvanému protínání dislokací, při kterém mohou na dislokacích vznikat tzv. stupně, nebo skoky. Na obr.4.21a,b,c jsou uvedeny tři typické situace, vznikající při protínání dislokací.



Obr.4.21a. Protnutí dvou hranových dislokací s rovnoběžnými Burgersovými vektory.



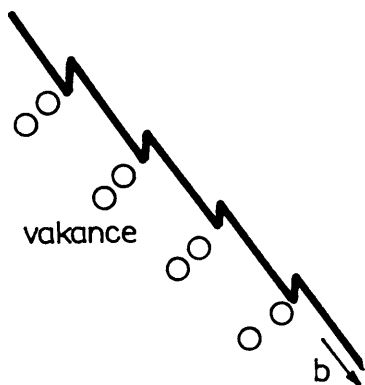
Obr.4.21b. Protnutí dvou navzájem kolmých šroubových dislokací.



Obr.4.21c. Protnutí šroubové s hranové dislokace s navzájem kolnými Burgersovými vektory.

Všimněme si podrobněji například případu, kdy se protne dislokace hranová s dislokací šroubovou. Na dislokaci hranové vznikne hranový skok, stejně jako na dislokaci šroubové (viz orientace Burgersova vektoru). Pro šroubovou dislokaci znamená hranový skok brzdu při jejím jinak poměrně snadném pohybu. Hranový skok se může pohybovat konzervativním pohybem pouze ve své skluzové rovině, kdežto v jiných rovinách se může pohybovat pouze pohybem nekonzervativním. Dochází potom k situaci, znázorněné na obr. 4.22.

Původně pohyblivá šroubová dislokace je zakotvená hranovými skoky, které se pohybují pouze díky difúzi vakancí, tedy poměrně pomalu (tím rychleji, čím vyšší je teplota).



Na dislokaci může vzniknout útvar geometricky shodný se skokem - tzv. ohyb. Ohyb se liší od stupně (skoku) tím, že leží v téže skluzové rovině jako dislokace, na níž byl vytvořen. Ohyb může snadno vymizet tak, že se dislokace vlivem tahu v dislokační čáře napřímí.

Obr.4.22. Pohyb šroubové dislokace s hranovými skoky.

4.2.5. Síla působící na dislokaci

Výsledkem vnějších sil působících na krystal je síla působící na dislokaci uvnitř krystalu. Mott a Nabarro [3,4,5,7,9] odvodili velikost této síly následujícím způsobem: Předpokládejme, že skluzová rovina má obdélníkový tvar

(šířka l_1 a délka l_2) a působí na ni skluzové napětí τ . Potom velikost síly, působící na skluzovou rovinu je $\tau l_1 l_2$. Jestliže se dislokační čára délky l_1 s Burgersovým vektorem \vec{b} přemístí z jednoho konce skluzové roviny na druhý, tj. o vzdálenost l_2 , potom vznikne na krystalu stupeň délky b . Tedy práce vykonaná v procesu skluzu je rovna

$$A = \tau l_1 l_2 b . \quad (4.24)$$

Působí-li na jednotku délky dislokační čáry síla o velikosti F , potom velikost celkové síly, působící na celou dislokační čáru je $F l_1$ a práce, kterou vykoná dislokace při svém posunutí o vzdálenost l_2 je

$$A = F l_1 l_2 . \quad (4.25)$$

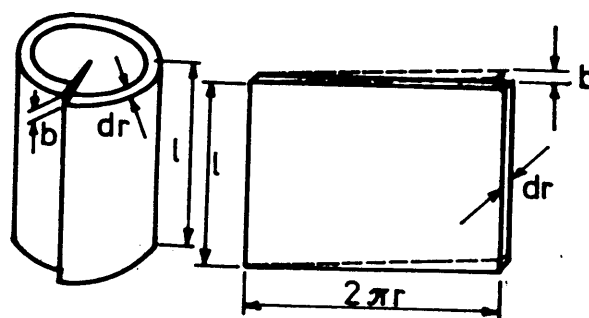
Srovnáme-li tyto dva výrazy, z nichž první se vztahuje k celé skluzové rovině a druhý pouze k dislokaci, dostaneme:

$$F = \tau b . \quad (4.26)$$

Tato síla působí podél skluzové roviny kolmo na dislokaci ve směru do té části krystalu, kterou dislokace ještě neprošla (analogie tlaku plynu na stěny nádoby).

4.2.6. Energie dislokace

Existence lokálních napěťových polí v okolí dislokace znamená, že dislokace je oblastí, v níž je nahromaděna pružná energie. Rozdělme oblast např. kolem šroubové dislokace na jednotlivé válcové vrstvy nekonečně malé tloušťky dr (obr. 4.23).



Obr. 4.23. K odvození energie dislokace.

Pro malé torzní deformace lze psát Hookův zákon ve tvaru

$$\tau = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (4.27)$$

Tečné napětí τ působí na plochu $dS = l dr$, takže pro energii šroubové dislokace E_g dostáváme:

$$E_g = \int \frac{\tau}{2} dS b = \int \frac{Gb^2 l}{4\pi r} dr = \frac{Gb^2 l}{4\pi} \int_{r_0}^r \frac{dr}{r} = \frac{Gb^2 l}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (4.28)$$

kde r_0 je poloměr dislokačního jádra (několik meziatomových vzdáleností) a r_1 je vzdálenost, na které se projevuje pružná deformace, způsobená dislokací (zpravidla je to polovina průměrné vzdálenosti mezi dvěma dislokacemi).

Energie šroubové dislokace připadající na jednotku její délky je potom

$$E_g' = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (4.29)$$

(na r_0 je málo závislá).

Podobný výpočet pro hranovou dislokaci [3,7,9] vede ke vztahu

$$E_h = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0}, \quad (4.30)$$

kde ν je Poissonovo číslo.

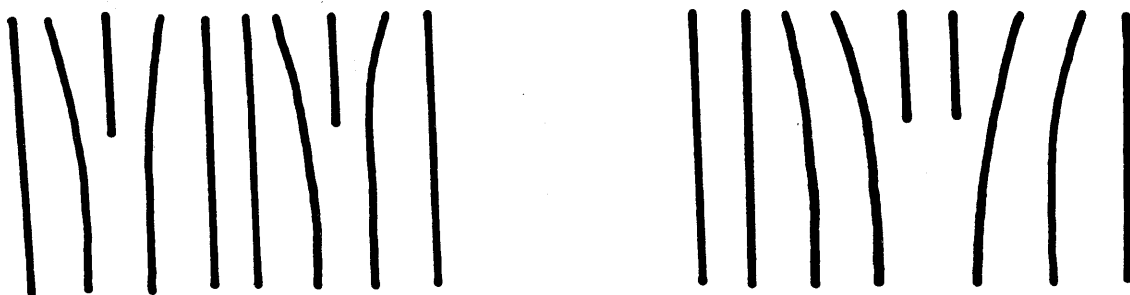
Z porovnání obou vztahů plyne, že energie na jednotku délky šroubové dislokace je několikrát menší než energie na jednotku délky dislokace hranové.

Doposud jsme ve výpočtu energie dislokace pominuli energii jádra dislokace. Různé odhady, doložené na základě experimentu ukazují, že tato energie nepřevyšuje 10% energie E_g nebo E_h [3,4,5,7]. Proto můžeme vztahy (4.29) a (4.30) psát ve tvaru

$$E = \alpha Gb^2, \quad (4.31)$$

kde $\alpha = 0,5 - 1,0$ a $E = E_g$, resp. $E = E_h$ (pro různé α).

Skutečnost, že energie dislokace je úměrná druhé mocnině Burgersova vektoru má svůj důsledek v prostorovém uspořádání dislokací v případě nulových vnějších napětí. Tak například uspořádání dvou dislokací na obr. 4.24a je pravděpodobnější, než uspořádání na obr. 4.24b, neboť dislokace v případě a) mají menší energii ($E_a \sim b^2 + b^2 \sim 2b^2$; $E_b \sim (2b)^2 \sim 4b^2$).



Obr. 4.24. Energie dvou hranových dislokací a) izolovaných, b) nakupených.

Dosud jsme si všímali pouze energie dislokace, která byla v klidu. Dislokace v pohybu má jinou energii, než dislokace v klidu, což lze objasnit vznikem setrvačných sil, způsobených pohybem částic krystalu v okolí pohybující se dislokace. Pohybová rovnice dislokace má tvar podobný pohybovým rovnicím částic

popisovaných rovnicemi teorie relativity (rychlost zvuku v v daném krystalu je toutéž limitní rychlostí, jakou je rychlost světla v teorii relativity):

$$E = \frac{E_0}{\sqrt{1 - \frac{v_d^2}{v^2}}}, \quad (4.32)$$

kde E_0 je energie dislokace v klidu a \vec{v}_d je rychlost dislokace.

Vliv rychlosti dislokace na její energii si můžeme názorně představit pomocí tohoto příkladu: Při rychlostech řádu $v/10$ se energie dislokace málo liší od její energie klidové. Zvýšení rychlosti na $v.3/2$ vede ke zdvojnásobení její energie. Nadbytečná energie pomáhá dislokaci překonávat různé překážky, vždy přítomné v krystalu.

Posunutí atomů v jádře a pružná posunutí atomů mimo jádro silně zvyšují entalpii krystalu H . Zároveň dislokace zvyšují neuspořádanost a tedy i entropický člen TS ve vztahu pro volnou entalpii ($G = H - TS$). Přítomnost dislokace zvyšuje počet možných způsobů rozmístění atomů v mřížce, neboť dislokace se může umístit v krystalu různým způsobem. To vede ke zvýšení konfigurační entropie. Rovněž entropie tepelná vzrůstá, neboť poblíž dislokace se mění frekvence kmitů atomů. Zmenšení volné entalpie, způsobené vzrůstem entropie je ale mnohem menší, než zvýšení volné entalpie v důsledku vytvoření pole pružných napětí při vytvoření dislokace v krystalu (vzrůst entalpie). Proto na rozdíl od bodových poruch jsou dislokace vždy poruchami nerovnovážnými a jejich počet nezávisí na teplotě (fluktuační energie kmitů atomů nemohou vytvořit tak vysoce energetický objekt, jako je dislokace).

4.2.7. Tah v dislokační čáře

Každá dislokace je poruchou, která představuje zvýšení energie krystalu. Proto, aby bylo dosaženo minima energie (volné entalpie), bude se dislokace snažit zmenšit svoji délku, takže nutně musí existovat tah v dislokační čáře, analogicky povrchovému napětí v tenkých blankách kapalin. Podle Nabarra [7,3,5] je tento tah na jednotku délky dislokační čáry roven

$$T = \alpha' G b^2, \quad (4.33)$$

kde α' je materiálová konstanta, závislá rovněž na typu dislokace.

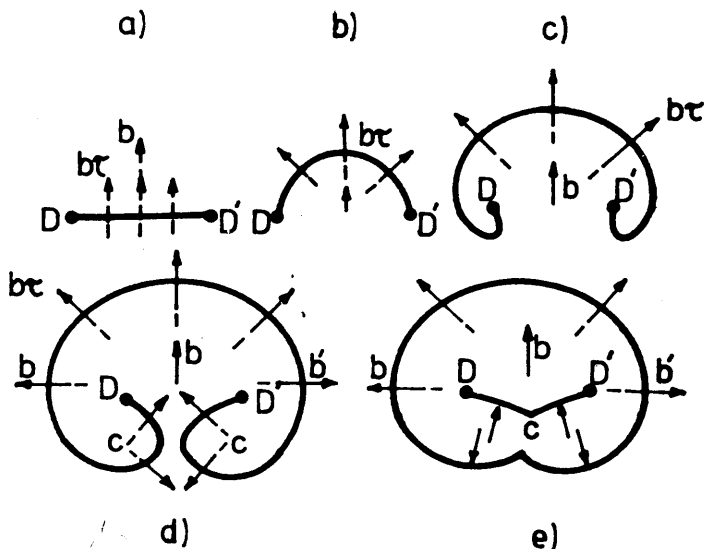
Existence tahu v dislokační čáře má velký vliv na chování dislokací v krystalech (pohyb dislokací polem překážek, dislokační zdroje, protínání dislokací - při vzájemném protnutí několika dislokací v jednom bodě budou úhly mezi dislokačními čarami odpovídat tahu v těchto čarách).

4.2.8. Zdroje dislokací

Hustota dislokací je v běžných vyžíhaných kovech řádově $(10^9 - 10^{12}) \text{ m}^{-2}$. Takové množství dislokací nemůže vést ke vzniku výraznější plastické deformace pevných látek. Jinými slovy, po určitém zdeformování by měly všechny dislokace teoreticky vyjít na povrch krystalu a ten by se měl stát ideálně pevným. To

však v praxi nepozorujeme, takže zřejmě musí docházet k plynulému vzniku dislokací uvnitř krystalu nebo na jeho povrchu během plastické deformace.

Jeden z možných mechanismů, pomocí kterého mohou vznikat dislokace v jedné skluzové rovině krystalu navrhli poprvé Frank a Read v roce 1950. Mějme dislokaci, zakotvenou pevně na obou jejích koncích. Na obr.4.25 je to např. úsek DD', který je v těchto bodech zakotven např. dislokacemi v jiných rovinách. Při postupném zvyšování napětí, působícího na dislokaci, dochází k jejímu prohnutí, přičemž tah v dislokační čáře se tomuto prohnutí snaží zabránit. Část takového oblouku je na obr.4.26.



Obr.4.25. Frankův-Readův dislokační zdroj.

Obr.4.26. Napětí, působící na zakřivenou dislokaci.

Na element oblouku d působí síla o velikosti F , způsobená vnějším napětím τ : $F = b\tau dl$ ve směru OA. Proti ní působí síla o velikosti F' , způsobená tahem T v dislokační čáře:

$$F' = 2T \sin \frac{d\theta}{2} \quad (4.34)$$

Pro malé úhly je $\sin \frac{d\theta}{2} \approx \frac{d\theta}{2}$, takže $F' = Td\theta$. Poněvadž je $d\theta = \frac{dl}{r}$, dostaneme pro F' výraz:

$$F' = \frac{T dl}{r} \quad (4.35)$$

Dosadíme-li sem vztah pro tah v dislokační čáře (4.33), obdržíme

$$F' = \frac{\alpha' G b^2 dl}{r} \quad (4.36)$$

Aby nastala rovnováha, musí platit:

$$b\tau dl = \frac{\alpha' G b^2 dl}{r} \quad \text{a odtud dostáváme}$$

$$\tau = \frac{\alpha' G b}{r} \quad (4.37)$$

Tento vztah platí pro případ rovnováhy mezi vnějším napětím a tahem v dislokační čáře. S dalším růstem vnějšího napětí se dislokační čára stále více prohýbá a její poloměr se zmenšuje. V případě, že dislokační čára délky l má

Z. ...

tvar půlkruhu, potom $r = \ell/2$. Je to minimální poloměr dislokační čáry a odpovídá mu maximální vnější napětí τ_k :

$$\tau_k = \frac{2 \alpha' G b}{\ell}. \quad (4.38)$$

Po dosazení $\alpha' = 0,5$, $G = 4 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$, $b = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ a $\ell = 10^{-6} \text{ m}$ (hodnoty odpovídají vyžíhaným monokrystalům barevných kovů) obdržíme $\tau_k \sim 10 \text{ MPa}$, což velmi dobře souhlasí s experimentálně naměřeným kritickým skluzovým napětím pro tyto kovy.

K ohýbání oblouku od $r \rightarrow \infty$ do $r = r_k$ je třeba neustále zvyšovat vnější napětí. Další prodlužování smyčky však vede opět ke zvětšování poloměru oblouku a tedy stačí již stále menší skluzové napětí k prodlužování dislokační čáry. Ta se ohýbá kolem bodů DD' , až se navzájem setkají dislokační úseky C a C' , které mají opačné Burgersovy vektory a tedy dojde k jejich anihilaci a přeměně oblouku dislokační čáry ve smyčku, která se pohybuje dále krystalem v naznačeném směru. Mezi body D a D' zůstal malý úsek dislokační čáry, který se stává zárodkem pro nový oblouk a novou dislokační smyčku, působí-li ovšem stále vnější skluzové napětí $\tau \geq \tau_k$.

Kromě popsaného Frankova - Readova zdroje dislokací existuje ještě několik možných způsobů vzniku dislokací, uvedených např. v [3,5,7,9].

Nakupení dislokací

Nachází-li se ve skluzové rovině, ve které je v činnosti Frankův-Readův zdroj, nějaká pro dislokace nepřekonatelná překážka, dojde u ní k nakupení dislokací, emitovaných zdrojem. Nakupené dislokace se navzájem odpuzují, neboť mají stejné znaménko a začnou zpětně působit na Frankův-Readův zdroj, takže se může stát, že zastaví jeho činnost. Koncentrace napětí podobného typu hrají roli v takových procesech, jako je zpevnění materiálu a křehký lom.

4.2.9. Experimentální metody pozorování dislokací

a) Modelování dislokací

Vznik a některé vlastnosti bodových poruch, dislokací, hranic zrn apod. lze názorně modelovat pomocí tzv. bublinkového modelu. Bublínky, vytvořené na povrchu vodního roztoku saponátu nebo mýdla s přísadkou glycerínu lze deformovat skleněnými tyčinkami a tím demonstrovat např. pohyb hranových dislokací. Byly provedeny dokonce kvantitativní pokusy s tímto bublinkovým modelem (Lomer) a dokázáno, že kritické skluzové napětí pro pohyb dislokací je řádově $\sim 10^{-3} E$ (E je Youngův modul pružnosti v tahu). Rovněž lze pomocí tohoto modelu pozorovat anihilaci dislokací, hranice zrn apod.

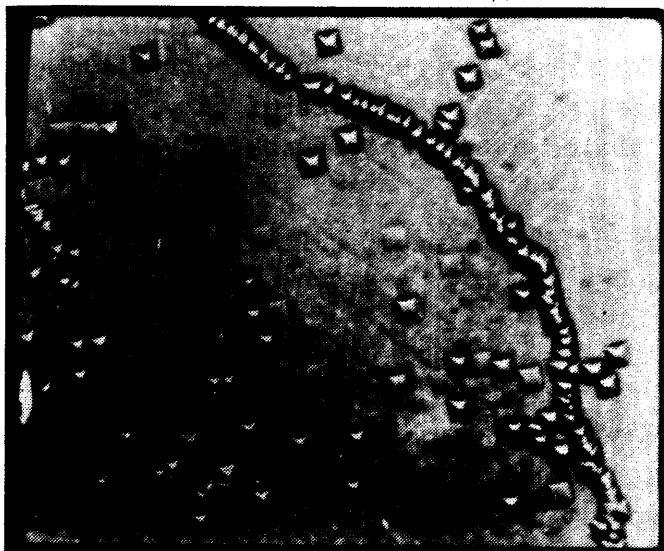
Podobně lze modelovat dislokace, bodové poruchy a hranice zrn pomocí malých ocelových kuliček volně rozložených na vodorovném dně mělké misky. Ještě lepších výsledků lze dosáhnout, vložíme-li takovou misku s ocelovými kuličkami do magnetického pole [4].

b) Leptové důlky

Působíme-li speciálním chemickým leptadlem na vyleštěný povrch pevné látky, můžeme po jisté době pozorovat např. v optickém mikroskopu v místech, kde

vycházejí dislokace na povrch krystalu charakteristické tzv. leptové důlky. Tyto důlky mají obvykle tvar trojbokého nebo čtyřbokého hranolu (jejich tvar závisí na krystalografické soustavě a orientaci leptané roviny).

Metody leptových důlků se užívá ke zjišťování hustoty dislokací a jejich prostorového uspořádání. Dobré výsledky dává tato metoda i při popisu dynamických vlastností dislokací (např. jejich rychlosti, pohyblivosti apod.) v iontových krystalech NaCl, LiF apod. V takovém případě vystačíme s jednoduchým zařízením (optický mikroskop) a sama metoda je poměrně jednoduchá: Naleptaný krystal definovaným způsobem zatížíme a po opětovném naleptání lze zjistit dráhu, kterou proběhly dislokace během zatěžování (původní důlky budou větší a mělké a místa, kam dislokace dospěly se projeví jako menší důlky ve tvaru pravidelného jehlanu - viz obr.4.27).



Je třeba poznamenat, že v případě kovů a polovodičů je postup získávání a vyhodnocování leptových důlků mnohem složitější (větší hustota dislokací, problémy při leštění a leptání apod.).

Obr.4.27. Leptové důlky (monokrystal NaCl, leptaný pomocí ledové kyseliny octové).

c) Difrakce rentgenových paprsků na dislokacích

V okolí dislokace dochází k rozptylu rentgenových paprsků, takže při použití vhodné metody můžeme získat ostrý obraz dislokačních čar. Jednou z takových metod je tzv. Langova metoda, pomocí které lze pozorovat dislokace i v poměrně tlustých vzorcích (100 μm).

d) Dekorování dislokací

V článku, zabývajícím se pohybem dislokací jsme uvedli, že dislokace interaguje s atomy jak v substituční, tak v intersticiální poloze. Takové atomy mají tendenci usazovat se v oblasti dislokace tak, aby se snížila její energie. Tohoto jevu lze s úspěchem využít k pozorování dislokací v některých krystalech (např. měď v křemíku, koloidní stříbro v krystalech halogenů stříbra a dokonce karbid molybdenu Mo_2C v oceli).

e) Elektronová mikroskopie tenkých folií

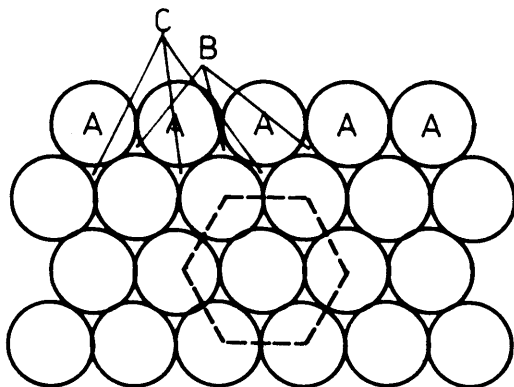
Tenké kovové folie (10^{-7} - $3 \cdot 10^{-7}$) m se stávají průhlednými pro elektrony. To umožňuje pozorovat jednotlivé dislokace, měřit velikost a určit směr jejich Burgersova vektoru, pozorovat nakupení dislokací, vzájemné interakce mezi dislokacemi, jejich interakce s překážkami apod. V posledních letech se podařilo v elektronovém mikroskopu dokonce nafilmovat pohyb dislokací v tenké folii, takže je možné dokonce pozorovat dislokace v pohybu.

Za nevýhodu metody elektronové mikroskopie při studiu dislokací lze pokládat skutečnost, že samotné opracování vzorku (broušení a leptání) může natolik narušit výchozí materiál, že někdy může být sporné, zda to, co vidíme v elektronovém mikroskopu se vztahuje k výchozímu materiálu. Přesto je ale metoda elektronové mikroskopie v současné době nejvíce rozvinutou metodou přímého pozorování dislokací a dává nejlepší výsledky.

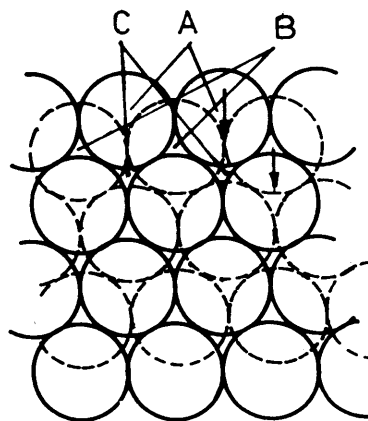
4.3. Dvojměrné (plošné) poruchy

4.3.1. Vrstevné chyby

Abychom si mohli názorně představit vrstevnou chybu, předpokládejme, že atomy mají tvar tuhých kuliček. Takové kuličky lze potom uspořádat tak, že celek má maximální možnou hustotu - tzv. nejtěsnější uspořádání (viz 1.2.1δ). To lze v rovině provést jediným způsobem tak, že každý atom je obklopen šesti stejnými atomy, jejichž středy tvoří pravidelný šestiúhelník (obr.4.28). Druhou vrstvu atomů můžeme na první položit tak, že každý atom druhé vrstvy zapadá do prohlubně, tvořené třemi atomy vrstvy spodní (přitom polovina takových prohlubní zůstane nezaplněna) - obr.4.29.

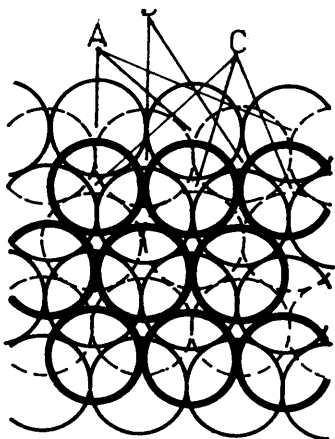


Obr.4.28. Nejtěsnější uspořádání tuhých koulí v rovině.



Obr.4.29. Dvě vrstvy tuhých koulí nad sebou.

Třetí vrstvu můžeme na spodní dvě uložit dvěma způsoby a sice tak, že střed každého atomu třetí vrstvy se nachází nad středem atomu první vrstvy (střídání vrstev potom odpovídá schématu ABABAB), anebo tak, že každý atom třetí vrstvy umístíme nad dílek mezi třemi atomy první vrstvy, který nebyl obsazen atomem vrstvy druhé (střídání podle schématu ABCABC....) - viz obr.4.30.



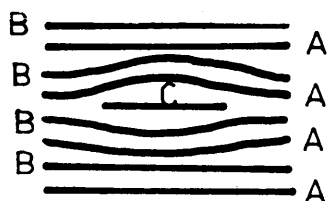
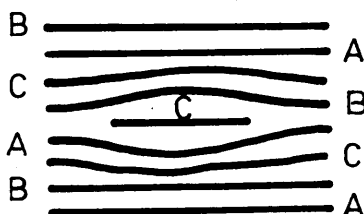
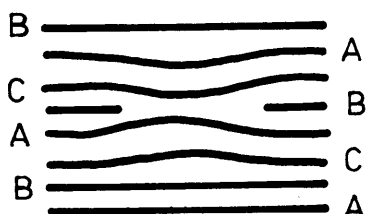
Obr.4.30. Nejtěsnější uspořádání (tři vrstvy tuhých koulí nad sebou).

Ve strukturách s nejtěsnějším uspořádáním atomů je možné nekonečné množství kombinací rovin A,B,C, ale pouze kombinace ABAB... resp. ABCABC... odpovídají krystalům kovů hexagonálních s těsným uspořádáním, resp. kubických plošně centrovaných.

Ve střídání rovin s těsným uspořádáním atomů může dojít k odchýlkám od uvedeného pravidelného střídání rovin A,B,C. Potom hovoříme o vzniku vrstevné chyby. Ke vzniku vrstevné chyby může dojít různým způsobem, např. posunutím jedné roviny, odebráním či přidáním jedné roviny nebo její části apod. Například v h.c.p. struktuře může dojít k vrstevné chybě ABABCACA... . Podobně v f.c.c. struktuře můžeme za vrstevnou chybu pokládat

kombinaci ABCACABCA... (k takové vrstevné chybě může dojít posunutím jedné vrstvy B do polohy C).

Poněvadž vrstevnou chybu nemusí tvořit vždy kompletní atomová rovina, ale pouze její část, může dojít k situaci, znázorněné na obr.4.31.



Obr.4.31. Model vrstevné chyby v rovinách s těsným uspořádáním.

Okraj roviny tvořící vrstevnou chybu je dislokační čarou, jak plyne z obr. 4.31. Takto vzniklá dislokace je hranová, její Burgersův vektor je

$b = \frac{a}{3} [111]$ (jedná se o mřížku f.c.c., roviny A,B,C jsou roviny s nejtěsnějším uspořádáním (111)) a ve směru podél rovin A,B,C se může pohybovat pouze nekonzervativním pohybem. Konzervativně se může tato dislokace pohybovat pouze ve směru $\langle 111 \rangle$, kolmém k rovinám A,B,

C, v tom jí však brání relativně velká energie vrstevné chyby (viz další text). Taková dislokace je tedy zakotvená.

Vrstevná chyba má atomové rozměry v jednom směru a makroskopické rozměry v ostatních směrech. Vrstevná chyba nemění koordinační číslo atomů, ani vzdálenost mezi nimi. Ale jak plyne z pásové teorie pevných látek, vzrůstá energie

elektronového plynu v krystalu, je-li v něm přítomna vrstevná chyba [3,7] - tzv. energie vrstevné chyby (přesněji volná entalpie, připadající na plošnou jednotku vrstevné chyby). Z teoretických výpočtů plyne, že u kovů s nízkým mocenstvím (Cu, Ag, Au) je energie vrstevné chyby malá, kdežto u vícemocných kovů (Al, Mg, Zn, Cd) je velká. Energie vrstevné chyby může ovlivňovat některé vlastnosti kovů a je tedy jejich důležitou charakteristikou. V tabulce 4.2 je uvedena energie vrstevné chyby pro některé kovy. Přítomnost legujícího prvku může značně změ-

kov	$\gamma \cdot 10^3 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	kov	$\gamma \cdot 10^3 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
Ag	23 + 6	Ni	290 + 50
Au	40 + 15	Al	200
Cu	60 + 15	Zn	250
Pt	120 + 20	Mo	300
Fe	140 + 40	W	300

nit energii vrstevné chyby. Např. měď má $\gamma = 60 \cdot 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ a bronz, obsahující 2,25; 4,5 a 7 at.% Al má analogicky $\gamma = 20 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$ a $2 \cdot 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$.

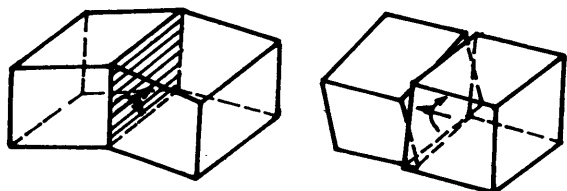
4.3.2. Hranice zrn a subzrn

Pokud krystalizace pevné látky z roztoku nebo z taveniny začíná v jednom místě a celý vzniklý krystal má pak stejnou orientaci krystalografických rovin v celém svém objemu, hovoříme o monokrystalu. Monokrystaly se v přírodě vyskytují velmi zřídka (oxid křemičitý, diamant, pyrit, čisté zlato apod.). Mnohem častější je výskyt tzv. polykrystalů, které vznikají tak, že vznik pevné fáze z taveniny či roztoku začíná z několika různých míst, takže vzniklou krystalickou látku lze pokládat za soubor malých monokrystalů (agregát). Plocha, na které se tyto monokrystaly setkávají a na jejichž obou stranách se stejné krystalografické roviny krystalových mřížek liší prostorovou orientací, se nazývá hranice zrna. Hranici subzrna lze definovat stejně, liší se však od hranice zrna tím, že subzrna patří k témuž zrně (vyrostla ze společného zárodku).

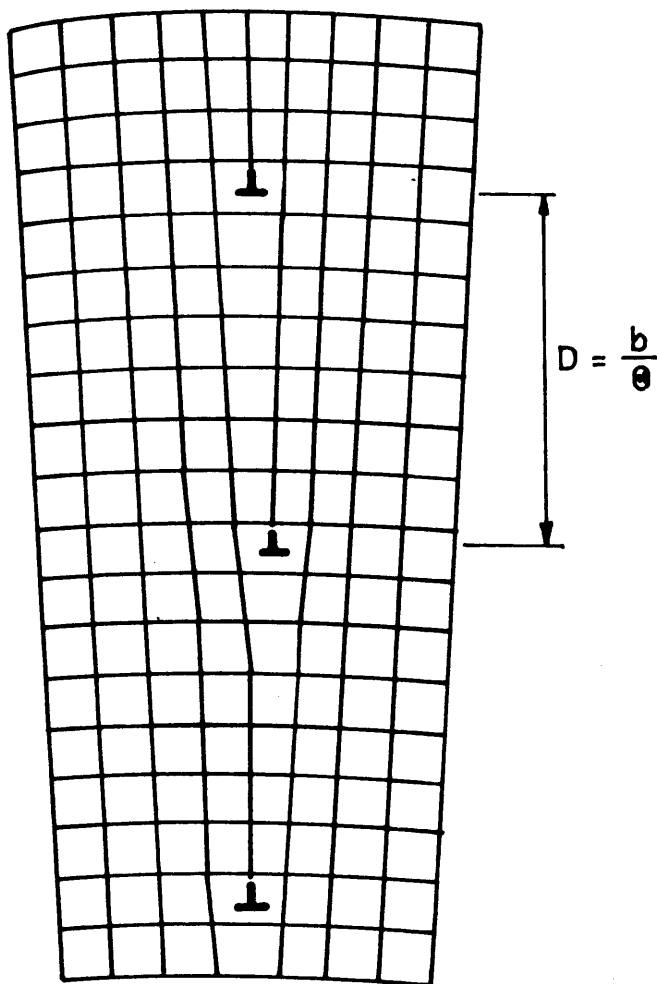
Hranice zrn a subzrn patří k dvojrozměrným chybám krystalického uspořádání, mají makroskopické rozměry ve dvou směrech a atomární rozměry ve směru třetím. V obecném případě má hranice zrn pět stupňů volnosti, tj. pro krystalografický popis hranice je třeba znát pět nezávislých veličin; tři, charakterizující vzájemnou prostorovou orientaci krystalových mřížek sousedních zrn a dvě charakterizující orientaci hranice vzhledem ke krystalové mřížce jednoho ze zrn.

Leží-li osa rotace v rovině hranice zrn (subzrn), nazýváme ji sklonovou (obr. 4.32a), je-li osa rotace kolmá na rovinu hranice zrn (obr. 4.32b), hovoříme o hranici zkrutové. V obecném případě může být hranice zrn smíšená, tj. sklonová i zkrutová.

Hranice zrn, jejichž orientace se liší o méně než 10° se nazývá malouhlová na rozdíl od hranice velkouhlové ($>10^\circ$).



Obr.4.32. Hranice zrn a) sklonová
b) zkrutová.



Obr.4.33. Struktura symetrické sklonové hranice.

vytvořena obecná teorie, která by popisovala jejich vlastností a strukturu v celé jejich šíři. Názory na strukturu velkouhlových hranic byly různé. Na počátku našeho století to byla teorie amorfní vrstvy mezi zrny, tj. jakéhosi "cementu", který k sobě váže sousední zrna. Experimentálně však bylo zjištěno, že hranice zrn mají krystalovou strukturu.

Další teorie, založená na modelu přechodové mřížky předpokládala, že hra-

Malouhlové hranice jsou tvořeny systémy dislokací, jak je názorně vidět na obr.4.33, kde je nakreslena malouhlová hranice pro jednoduchou kubickou mřížku. Krystalové mřížky obou zrn (subzrn) přecházejí spojitě jedna v druhou s výjimkou míst, kde se nacházejí dislokace (tj. kde končí nadbytečné poloroviny). Obě sousední zrna jsou symetricky odkloněna od roviny hranice; v takovém případě hovoříme o symetrické sklonové hranici. Jak plyne z obr.4.33, platí pro vzdálenost dislokací D v takové hranici vztah

$$\frac{b}{2} = D \sin \frac{\theta}{2} \quad , \quad (4.39)$$

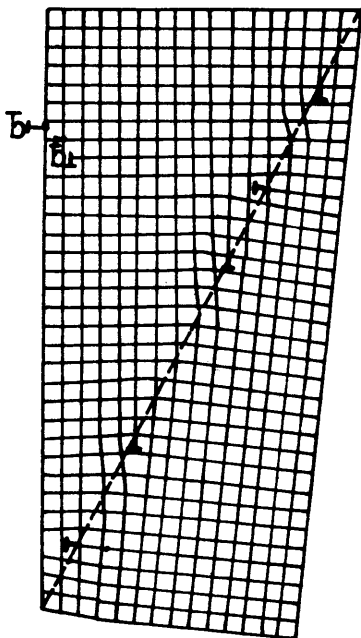
kde θ je úhel "stočení" obou zrn. Pro malé úhly lze tedy psát

$$D = \frac{b}{\theta} \quad . \quad (4.40)$$

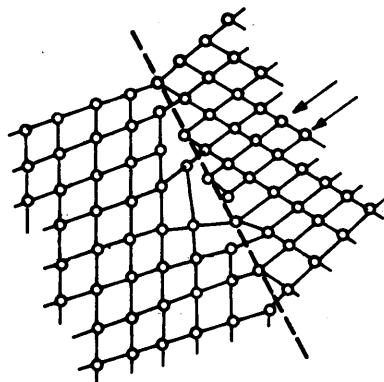
Pro úhly větší, než $\sim 10^\circ$ již tento vztah a ani tento model hranice zrn neplatí, neboť dislokace jsou již tak blízko u sebe, že ztrácejí svoji individualitu.

Je-li malouhlová hranice nesy-metrická, končí na ní dvě série hranových dislokací - viz obr.4.34. Podobně hranice zkrutová je tvořena řadou rovnoběžných šroubových dislokací [3,6,7,9] .

Velkouhlové hranice zrn jsou typy poruch krystalové mřížky, kterým byla věnována pozornost již v prvních metalografických pracích při pozorování vyleštěného a naleptaného povrchu kovů. Přesto nebyla dosud



Obr.4.34. Model nesymetrické sklonové hranice zrn.



Obr.4.35. Model velkouhlové hranice zrn.

nice zrn má šířku 1-2 atomových průměrů (což vycházelo z experimentu) a atomy v ní zaujímají jakési střední polohy mezi polohami uzlů mřížek sousedních zrn. Z této teorie vycházejí všechny současné modely velkouhlových hranic zrn, jako je např. ostrůvkový model (Mott 1948). Podle tohoto modelu se skládá hranice zrn z ostrůvků "dokonalého" spojení sousedních zrn, obklopených oblastmi "nedokonalého" spojení zrn. Počet ostrůvků dokonalého spojení klesá s rostoucím úhlem stočení zrn. Tím lze názorně vysvětlit i strukturu malouhlových hranic (oblastmi nedokonalého spojení zrn jsou jádra dislokací, nacházejících se na hranicích zrn). V současné době je velký zájem věnován rozložení atomů v oblastech nedokonalého i dokonalého spojení zrn [3]. Na obr.4.35 je znázorněna velkouhlová hranice zrn, odpovídající moderním představám o její struktuře.

Literatura

- [1] Kittel Ch.: Úvod do fyziky pevných látek. Praha, Academia 1985.
- [2] Dekker A.: Fyzika pevných látek. Praha, Academia 1966.
- [3] Hirth J.P., Lothe J.: Theory of Dislocations. New York, Mc Graw-Hill 1968
- [4] Honeycombe R.W.K.: The Plastic Deformation of Metals. London, Edward Arnold Ltd, 1968.
- [5] Friedel J.: Dislocations. London, Pergamon Press 1964.
- [6] Novikov I.I.: Defekti kristalličeskovo strojenija metallov. Metallurgija 1975.
- [7] Nabarro F.R.N.: Theory of Crystal Dislocations. Oxford Press, 1967.
- [8] Kratochvíl P., Lukáč P., Sprušil B.: Úvod do fyziky kovů. SNTL, Alfa 1984.
- [9] Kroupa F.: Pokroky fyziky pevných látek VI. NČSAV, Praha 1961.
- [10] Postnikov V.S.: Fizika i chimija tvěrdovo sostojanija. Metallurgija 1978.

Význam použitých symbolů

- a - mřížková konstanta
- \vec{b} - Burgersův vektor dislokace; vzdálenost mezi atomy v krystalu
- E_0 - klidová energie dislokace
- E_n - energie hranové dislokace
- E_g - energie šroubové dislokace
- Δg - efektivní volná entalpie na jednu poruchu
- Δg_x - změna volné entalpie na jeden atom
- Δs_t - změna tepelné (vibrační) entropie (na jednu poruchu)
- S_k - konfigurační entropie
- T - tah v dislokační čáře; absolutní teplota
- v_d - rychlost dislokace
- v - mezní rychlost dislokace (rychlost zvuku v daném materiálu)
- W - počet způsobů realizace poruch v krystalu
- x - relativní počet poruch
- x' - rovnovážná koncentrace bodových poruch v krystalu
- α - koeficient úměrnosti ve vztahu pro energii dislokace
- α' - materiálová konstanta, charakterizující tah v dislokační čáře
- γ - energie vrstevné chyby
- φ - úhel, charakterizující prohnutí dislokace
- φ' - úhel, charakterizující orientaci sousedních zrn v polykrystalu (v případě malouhlové hranice zrn)
- τ - skluzové napětí
- τ_k - kritické skluzové napětí

5. MECHANICKÉ VLASTNOSTI PEVNÝCH LÁTEK

Každá pevná látka se vlivem vnějších sil deformuje. Pro kvantitativní posouzení deformujícího účinku vnějších sil na pevnou látku je vhodnou proměnnou napětí

$$\sigma = \frac{F}{S_0}, \quad (5.1)$$

nebo skutečné napětí

$$\sigma_s = \frac{F}{S_0} \left(1 + \frac{l - l_0}{l_0} \right) = \frac{F}{S_0} (1 + \varepsilon) \quad (5.1a)$$

a relativní prodloužení

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

kde $\Delta l = l - l_0$, l_0 - původní délka, nebo tzv. skutečné relativní prodloužení

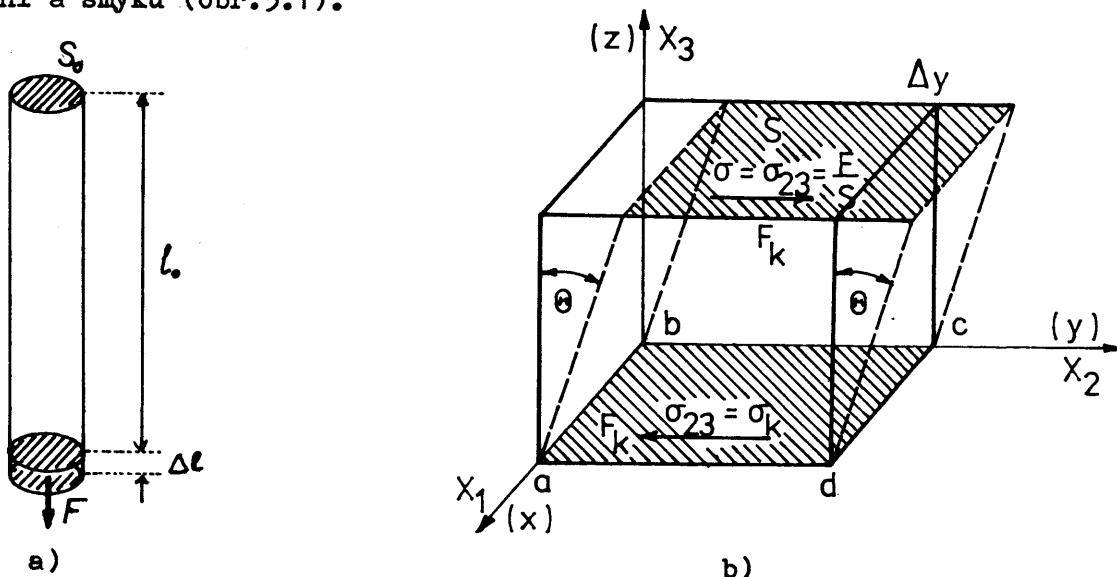
$$\varepsilon_s = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln(1 + \varepsilon). \quad (5.3)$$

Deformaci pevných látek lze rozdělit:

a) podle velikosti působící síly na deformaci pružnou (nepřekročí-li síla jistou hodnotu, charakteristickou pro danou látku) a plastickou (dochází k ní po překročení této meze) a

b) podle směru působící síly na deformaci v tahu (tlaku) a deformaci ve smyku (torzi, ohybu).

Nejdříve si všimneme právě těchto dvou základních druhů deformace, na které se dají převést všechny ostatní typy (torze, ohyb apod.), tj. lineárního prodloužení a smyku (obr.5.1).



Obr.5.1. Deformace izotropního tělesa a) v tahu, b) ve smyku.

Při smykové deformaci izotropní pevné látky se všechny její vrstvy, rovnoběžné s danou rovinou posouvají bez zakřivení a změny rozměrů navzájem rovnoběžně. Označíme-li jako poměrné posunutí veličinu $\varpi = \Delta y/z$ (ϖ je v míře obloukové), můžeme psát Hookův zákon pro smykovou deformaci ve tvaru

$$\tau = G\varpi, \quad (5.4)$$

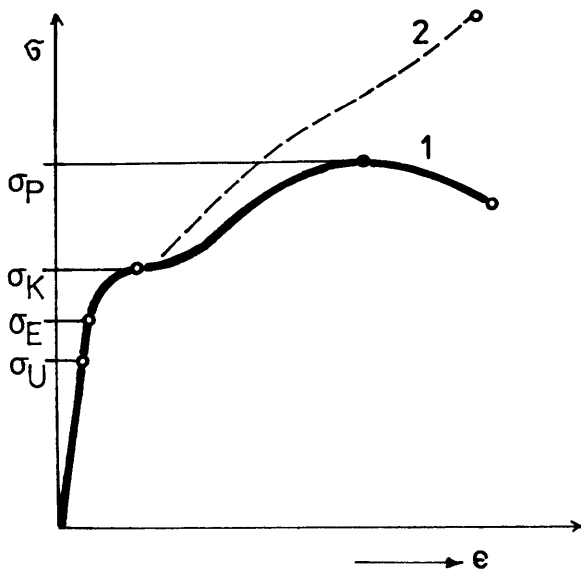
kde $\tau = F/S_0$ je tečné (smykové) napětí a G je modul pružnosti ve smyku.

Podobně i v případě tzv. přímkové napjatosti, realizované např. deformací izotropní tyče v podélném směru, lze psát Hookův zákon ve tvaru

$$\sigma = E \varepsilon \quad (5.5)$$

(σ je normálové napětí (5.1), ε je relativní prodloužení (5.2) a E je Youngův modul pružnosti v tahu)

Typická závislost relativního prodloužení ε na napětí σ má tvar, znázorněný na obr.5.2 (tzv. křivka zpevnění).



zorněný na obr.5.2 (tzv. křivka zpevnění). Napětí σ_U , které ohraničuje shora oblast úměrnosti mezi σ a ε nazýváme mezí úměrnosti. Při dalším zatěžování se materiál deformuje stále ještě pružně, i když již neplatí úměrnost mezi σ a ε (po skončení deformace se ještě obnoví původní tvar vzorku). Na obr.5.2 je tato hranice označena jako mez pružnosti σ_E . Nad mezí pružnosti se nachází u některých materiálů tzv. mez kluzu, či mez průtažnosti σ_K (k prodloužení dochází, aniž je třeba zvyšovat napětí). Při dalším zvyšování napětí dochází k tzv. zpevnění materiálu, tj. k růstu σ s rostoucím ε a nakonec k lomu (mez pevnosti σ_P). V technické literatuře se tyto

Obr. 5.2. Typický tvar křivky zpevnění.

konkrétní veličiny zpravidla označují R (podle ČSN). Na obr. 5.2 odpovídá křivka 1 napětí vztáženému na počáteční průřez vzorku a křivka 2 napětí, vztáženému na skutečný průřez vzorku (který se však může často zmenšovat nehomogenně a je tedy těžko měřitelný). Nejčastěji to bývá tak, že v určitém místě vzorku dojde k zúžení (zaškrcení), takže skutečné napětí v tomto místě vzrůstá (čárkovaná křivka na obr.5.2), zatímco ve zbývajících částech vzorku klesá (plná čára na tomtéž obrázku).

Dále si konkrétně všimneme jednotlivých oblastí křivky zpevnění v případě monokrystalů a polykrystalů čistých kovů a slitin.

5.1. Pružná deformace pevných látek

Počáteční oblast křivky zpevnění, ohraničené napětím, rovným mezí úměrnosti, je oblast pružné deformace.

5.1.1. Tenzor deformace

Mějme libovolný bod spojitého prostředí (kontinua) P (obr.5.3), jehož průvodič před deformací tělesa byl $\vec{r}(x_i)$. Při deformaci se všechny body kontinua posunou a s nimi se posune i bod P , takže jeho nový průvodič bude $\vec{r}'(x'_i)$.

Posunutí bodu lze tedy vyjádřit pomocí vektoru $\vec{\epsilon}$ o složkách $\epsilon_i = x'_i - x_i$. Tento vektor nazveme vektorem deformace, neb vektorem posunutí.

Při deformaci tělesa se však každý jeho bod neposune o stejný vektor $\vec{\epsilon}$. Necht' před deformací tělesa je vzdálenost dvou velmi blízkých bodů určena vektorem o souřadnicích dx_i (jejich vzdálenost je tedy

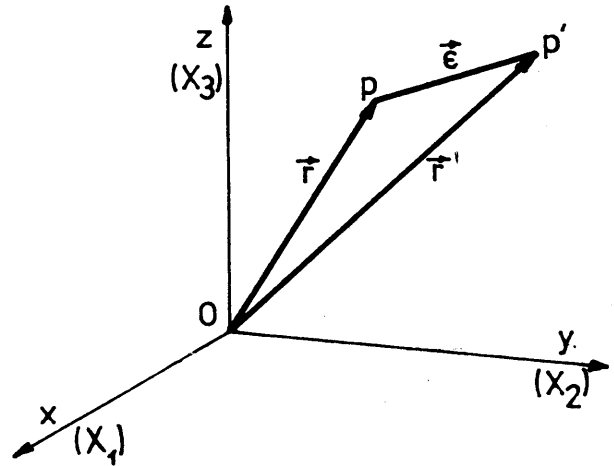
$$d\ell^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2.$$

V deformovaném tělese bude mít vektor deformace souřadnice $dx'_i = dx_i + d\epsilon_i$ a vzdálenost obou bodů bude tedy

$d\ell'^2 = dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2$. Můžeme tedy psát, že

$$d\ell'^2 = dx_i^2 \quad \text{a}$$

$$(d\ell')^2 = (dx_i + d\epsilon_i)^2.$$



Obr.5.3. K odvození tenzoru deformace.

Pravou stranu posledního vztahu lze přepsat na tvar

$$(d\ell')^2 = d\ell^2 + 2 \frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \frac{\partial \epsilon_\ell}{\partial x_i} \frac{\partial \epsilon_\ell}{\partial x_k} dx_i dx_k \quad (5.5)$$

(poněvadž $d\epsilon_i = \frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} dx_k$).

Druhý člen na pravé straně výrazu (5.5) lze přepsat:

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} dx_i dx_k = \frac{\partial \epsilon_k}{\partial x_i} dx_i dx_k. \quad (5.6)$$

Třetí člen na levé straně výrazu (5.5) lze podobně přepsat, zaměníme-li indexy i a k , takže dostaneme nakonec

$$(d\ell')^2 = d\ell^2 + 2\epsilon_{ik} dx_i dx_k, \quad (5.7)$$

kde veličina

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \epsilon_k}{\partial x_i} + \frac{\partial \epsilon_\ell}{\partial x_i} \frac{\partial \epsilon_\ell}{\partial x_k} \right) \quad (5.8)$$

je tenzor deformace (vidíme, že se jedná o tenzor symetrický). V případě malých deformací lze ve vztahu (5.8) zanedbat poslední člen, takže pro tenzor deformace nakonec obdržíme výraz

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \epsilon_k}{\partial x_i} \right). \quad (5.9)$$

Jako pro každý symetrický tenzor, lze i v případě tenzoru deformace ϵ_{ik} najít takovou soustavu souřadnic (hlavní osy tenzoru), ve které se ze všech

složek ε_{ik} liší od nuly pouze diagonální složky ε_{ii} :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{vmatrix} \quad (5.10)$$

Délkový element $(d\ell')^2$ má v takovém případě tvar

$$(d\ell')^2 = (1 + 2\varepsilon_{11})dx_1^2 + (1 + 2\varepsilon_{22})dx_2^2 + (1 + 2\varepsilon_{33})dx_3^2. \quad (5.11)$$

Tento výraz se skládá ze tří nezávislých členů, což znamená, že v každém objemovém elementu si můžeme deformaci tělesa představit jako součet tří nezávislých deformací ve třech navzájem kolmých směrech (tj. ve směrech hlavních os tenzoru deformace). Každá z těchto deformací reprezentuje deformaci v tahu nebo tlaku podél směru odpovídající osy.

Nechť určitý element tělesa má v nedeformovaném stavu objem $dV = dx_1 dx_2 dx_3$. Potom objem po deformaci bude $dV' = dx_1' dx_2' dx_3'$. Je-li tenzor deformace v diagonálním tvaru, dostaneme pro dV' :

$$dV' = dV(1 + \varepsilon_{11})(1 + \varepsilon_{22})(1 + \varepsilon_{33}). \quad (5.12)$$

Odtud po zanedbání malých veličin druhého řádu dostaneme:

$$dV' = dV(1 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) = dV(1 + \varepsilon_{ii}), \quad (5.13)$$

takže

$$\frac{dV' - dV}{dV} = \varepsilon_{ii}. \quad (5.14)$$

Je tedy součet diagonálních složek tenzoru deformace v diagonálním tvaru roven relativní změně objemu.

5.1.2. Tenzor napětí

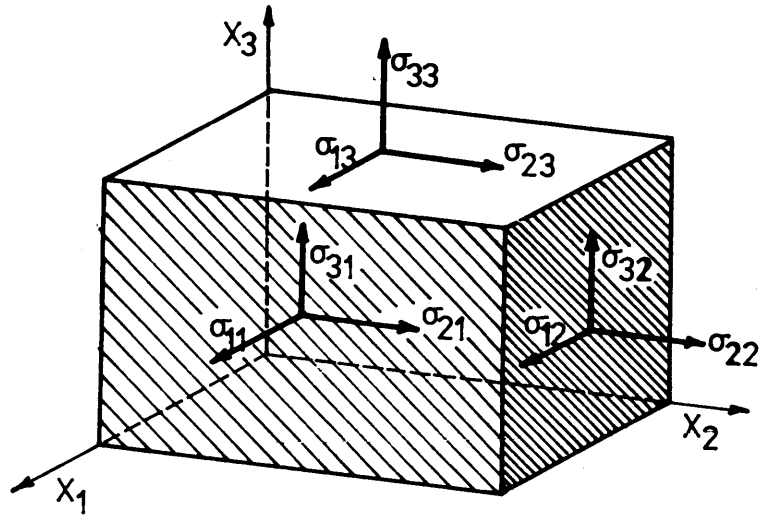
Představme si uvnitř tělesa, na které působí napětí, nekonečně malou krychličku, jejíž tři hrany jsou rovnoběžné s osami soustavy souřadnic (obr.5.4). V obecném případě lze napětí, působící na tři navzájem kolmé stěny krychličky rozložit do normálových a tečných složek. Jinými slovy lze říci, že krychlička se nachází pod vlivem devíti různých složek napětí, tři normálových ($\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$) a šesti tečných ($\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}, \sigma_{32}, \sigma_{31}, \sigma_{21}$). Všechny tyto složky napětí lze napsat ve tvaru tenzoru napětí:

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix} = \sigma_{ik} \quad (5.15)$$

Aby krychlička byla v rovnováze, musí platit následující vztahy:

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= \sigma_{21}, & \sigma_{32} &= \sigma_{23}, \\ \sigma_{13} &= \sigma_{31} & (\text{rovnováha} \end{aligned}$$

momentů sil vzhledem k osám soustavy souřadnic), takže tenzor napětí má pouze 6 nezávislých složek. Pomocí tohoto tenzoru můžeme určit velikost normálových a tečných napětí, působících na libovolnou plošku v daném bodě tělesa, jsou-li známy směrové kosíny plošky (kosíny úhlů mezi normálou k plošce a příslušnou osou soustavy souřadnic). Směr os soustavy souřadnic určuje velikost napětí v matici tenzoru. V teorii pružnosti [1] se dokazuje, že pro libovolné napětí lze najít v každém bodě tělesa nejméně tři kolmé roviny, na kterých jsou tečná napětí nulová a nenulová jsou pouze normálová napětí (tzv. hlavní roviny, hlavní směry a hlavní normálová napětí). Jsou-li osy soustavy souřadnic rovnoběžné s hlavními směry, má tenzor napětí jednoduchý tvar:



Obr.5.4. K pojmu tenzoru napětí.

$$\sigma_{ik} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix} \quad (5.16)$$

V případě lineární deformace tyče, jejíž podélná osa je rovnoběžná s osou x_3 , má tenzor σ_{ik} tvar:

$$\sigma_{ik} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix} \quad (5.17)$$

kde $\sigma_{33} > 0$ pro deformaci v tahu a $\sigma_{33} < 0$ pro deformaci v tlaku.

V případě jednoduché deformace ve smyku může mít tenzor deformace tvar:

$$\sigma_{ik} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{23} \\ 0 & \sigma_{32} & 0 \end{vmatrix} \quad (5.18)$$

5.1.3. Hookův zákon

V úvodní části kapitoly jsme si ukázali, že při jednoosém zatížení tyče můžeme psát Hookův zákon ve tvaru $\sigma = E \varepsilon$, resp. $\varepsilon = \sigma/E = S \sigma$ (S je poddajnost).

V obecném případě, kdy na pevnou látku působí napětí σ_{ik} , je vznikající relativní prodloužení takové, že každá jeho složka ε_{ik} je lineární funkcí všech složek napětí, např.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} = & S_{1111} \sigma_{11} + S_{1112} \sigma_{12} + S_{1113} \sigma_{13} + S_{1121} \sigma_{21} + S_{1122} \sigma_{22} + \\ & + S_{1123} \sigma_{23} + S_{1131} \sigma_{31} + S_{1132} \sigma_{32} + S_{1133} \sigma_{33} . \end{aligned}$$

Můžeme tedy psát zobecněný Hookův zákon ve tvaru

$$\varepsilon_{ik} = S_{iklm} \sigma_{lm} , \quad (5.19)$$

kde S_{iklm} jsou tzv. elastické moduly. Naopak lze psát

$$\sigma_{ik} = C_{iklm} \varepsilon_{lm} \quad (5.20)$$

(C_{iklm} jsou tzv. elastické koeficienty). Tenzor C_{iklm} má obecně 81 složek. Poně-
vadž tenzory σ_{ik} a ε_{ik} jsou symetrické, lze psát:

$$\begin{aligned} S_{iklm} = S_{kilm} ; S_{iklm} = S_{ikml} = S_{lmik} \\ C_{iklm} = C_{kilm} ; C_{iklm} = C_{ikml} = C_{lmik} \end{aligned} \quad (5.21)$$

takže díky těmto vztahům je pouze 36 z 81 složek vektoru S_{iklm} (nebo C_{iklm}) nezávislých.

Místo čtyřindexových symbolů se užívá pro elastické moduly a elastické koeficienty označení dvojindexové c_{pq} , kde p a q probíhají hodnoty 1,2, ..., 6. Index p nahrazuje dvojici indexů i a k v C_{iklm} a q dvojici l a m a to takto: Je-li $i = k$, nebo $l = m$, je $p = i$ a $q = l$, takže např. $C_{1122} = c_{12}$. Je-li $i \neq k$, je p rovno zbývajícím číslu z posloupnosti 1,2,3, zvětšenému o 3 (stejně je tomu s q , je-li $l \neq m$), např. $C_{1233} = c_{63}$, $C_{2223} = c_{24}$, $C_{3123} = c_{54}$.

Matice c_{pq} je symetrická, takže platí:

$$c_{pq} = c_{qp} . \quad (5.22)$$

Matici elastických modulů můžeme psát ve tvaru

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

Hookův zákon v maticovém tvaru bude tedy mít tvar:

$$\sigma_p = c_{pq} \varepsilon_q, \quad p, q = 1, 2, \dots, 6. \quad (5.24)$$

Matice elastických koeficientů má v nejobecnějším případě anizotropie krystalu (trojklonná soustava) 21 koeficientů. Čím je soustava symetričtější, tím menší je počet nezávislých elastických koeficientů, takže např. v případě nejsymetričtější soustavy (kubické) má matice elastických koeficientů tvar:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

(obsahuje tedy pouze tři nezávislé elastické moduly c_{11} , c_{12} a c_{44}).

5.1.4. Metody měření elastických konstant

Veličiny, charakterizující pružné vlastnosti pevných látek nazýváme konstantními proto, že na rozdíl od mnoha jiných veličin, charakterizujících jiné mechanické vlastnosti, nezávisí na metodě měření a jsou konstantní pro daný materiál za určitých podmínek.

Pružná deformace se šíří pevnou látkou rychlostí, odpovídající rychlosti zvuku v daném materiálu. Proto elastické konstanty nezávisí na rychlosti zatěžování a mohou být měřeny různými metodami. Tak například je možné určovat je statickým způsobem, tj. přímo z definičního vztahu $E = \sigma/\varepsilon$, resp. $G = \tau/\theta$. Častěji je však měříme pomocí dynamických metod, využívajících ultrazvukových příčných nebo podélných vln a založených na tom, že rezonanční frekvence zkoumaného vzorku anebo rychlost zvuku v něm závisí na elastických konstantách.

5.2. Plastická deformace pevných látek

Plastickou deformací nazýváme nevratnou deformaci pevné látky. V makro-rozměrech se plastická deformace projevuje jako zbytková deformace po odstranění působícího napětí. V mikroskopických rozměrech probíhá plastická deformace v případě krystalu cestou skluzu, tedy posunem jednotlivých částí krystalové mřížky podél určitých rovin. Geometrická koordinace atomů přitom zůstává neměnnou, neboť skluz probíhá o celistvý počet meziatomových vzdáleností. V dalších odstavcích si všimneme mechanismu plastické deformace na základě představ o krystalografických rovinách a o přemisťování atomů, což nám umožní charakterizovat závislost pevnosti materiálu na množství příměsí, deformaci a meziatomových silách.

5.2.1. Plastická deformace monokrystalů

Poměrně jednoduchým systémem pro fyzikální zkoumání plastické deformace je monokrystal čistého kovu, pokud možno s f.c.c. nebo h.c.p. strukturou. U těchto kovů se alespoň v počáteční fázi plastické deformace děje skluz převážně v jednom skluzovém systému (skluzová rovina + směr skluzu). Na obr.4.10 je schematicky znázorněn skluz, jak probíhá např. v kovech s h.c.p. strukturou (což lze dokázat např. pomocí rentgenové strukturní analýzy). Rozbor experimentálních výsledků deformace monokrystalů kovů ukazuje, že

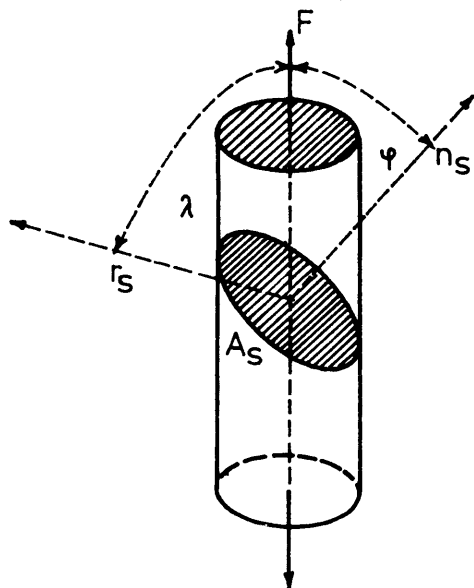
- směr skluzu v krystalech je totožný se směrem s nejhustším uspořádáním atomů, tj. s nejmenším Burgersovým vektorem,
- rovinami skluzu jsou zpravidla roviny s nejhustším uspořádáním atomů, které jsou od sebe nejvíce vzdáleny (viz článek 1.4, obr. 1.25).

Některé výsledky takových experimentů jsou uvedeny v tab.5.1.

struktura	kov	rovina skluzu	směr skluzu	počet možností
b.c.c.	α -Fe, Mo, Na, W	{101}	$\langle 111 \rangle$	12
b.c.c.	α -Fe, Mo, Na, W	{211}	$\langle 111 \rangle$	12
f.c.c.	Ag, Al, Au, Cu, γ -Fe, Pb	{111}	$\langle 110 \rangle$	12
h.c.p.	Cd, Mg, Zn	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
h.c.p.	α -Ti, α -Zr	{10 $\bar{1}0$ }	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6

Tab.5.1.

Ke vzájemnému posunutí atomových rovin může dojít tehdy, když smykové napětí, působící v dané rovině a v daném směru je větší než tzv. kritické skluzové napětí τ_k . Je jasné, že velikost kritického skluzového napětí v určité rovině nezávisí na orientaci této roviny vzhledem k vnějšímu napětí působícímu na celý monokrystal. Tato situace je znázorněna na obr. 5.5. Úhel φ je úhel mezi směrem vnějšího napětí a normálou ke skluzové rovině a λ je úhel mezi směrem vnějšího napětí a směrem skluzu ve skluzové rovině.



Obr.5.5. K odvození skluzového napětí.

Je-li plocha průřezu monokrystalu A , potom plocha skluzové roviny bude $A/\cos\varphi$. Poněvadž průmět síly o velikosti F do směru skluzu je $F \cos\lambda$, můžeme pro skluzové napětí τ psát výraz

$$\tau = \sigma \cos\varphi \cos\lambda, \quad (5.26)$$

kde $\sigma = F/S$.

Ke skluzu ve skluzové rovině dojde tehdy, když bude skluzové napětí $\tau > \tau_k$, kde τ_k je kritické skluzové napětí

$$\tau_k = \sigma \cos\varphi \cos\lambda \quad (5.27)$$

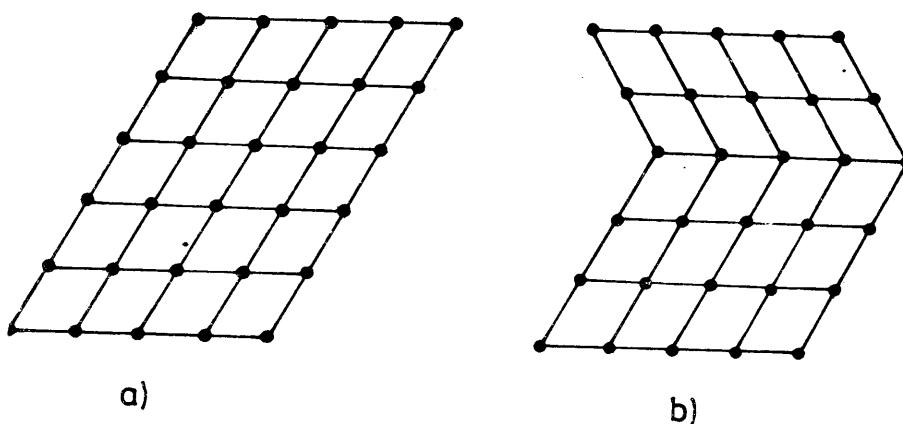
to je tzv. Schmidtův zákon, ve kterém veličina $\cos \varphi \cos \lambda$ je tzv. Schmidtův faktor.

V případě monokrystalů konstruujeme křivku zpevnění jako závislost skluzového napětí τ na skluzu (místo relativního prodloužení ε). Skluz a je definován vztahem

$$a = \frac{s}{h}, \quad (5.28)$$

kde s je vzájemné posunutí dvou skluzových rovin, jejichž kolmá vzdálenost je h .

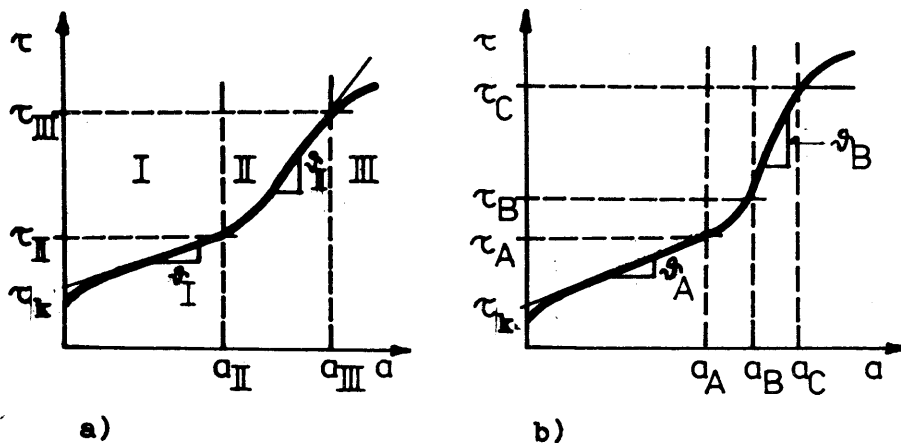
V kapitole 4. jsme dostatečně podrobně ukázali, že plastická deformace je způsobena pohybem dislokací. Plastická deformace však může nastat i druhým způsobem, tzv. mechanickým dvojčatěním (obr.5.6).



Obr. 5.6. Deformace dvojčatěním a) stav před deformací b) stav po deformaci.

Deformační zpevnění

Všimneme-li si křivky zpevnění, typické pro monokrystaly kovů s f.c.c. resp. h.c.p. strukturou (obr.5.7a, resp. 5.7b), vidíme, že s růstem skluzu roste též skluzové napětí. Jinými slovy, plastická deformace vzniká nejdříve poměrně snadno, ale později je třeba působit na vzorek stále



Obr.5.7. Křivky zpevnění pro monokrystaly kovů a) s f.c.c. strukturou, b) s h.c.p. strukturou.

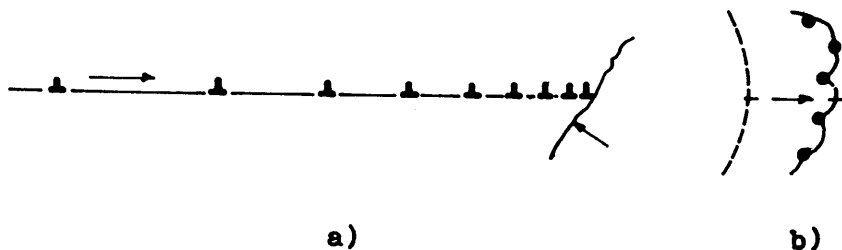
větší silou, aby bylo dosaženo stejného skluzu. Tento jev nazýváme deformačním zpevněním. Na obr.5.7 je hodnota, získaná extrapolací křivky $\tau = \tau(a)$ z oblasti I, resp. A křivky zpevnění na nulový skluz, kritické skluzové napětí τ_k . Veličiny $\nu_I, \nu_{II}, \nu_A, \nu_B$, definované vztahem $\nu = d\tau / da$ jsou tzv. koeficienty zpevnění v jednotlivých oblastech křivek. Oblast I (resp. A) křivky zpevnění je charakterizována malou hodnotou koeficientu zpevnění ($\sim 10^{-4}G$, tzv. oblast snadného skluzu), zatímco v oblasti II (resp.B) nabývá tento koeficient vysokých hodnot ($\sim 3 \cdot 10^{-3}G$).

Je třeba poznamenat, že všechny parametry křivky zpevnění, definované na obr.5.7 jsou závislé na orientaci monokrystalů, teplotě, skluzové rychlosti a obsahu příměsí v kovu [2,3,4].

Mnohá kvantitativní měření ukazují, že existuje úzká souvislost mezi pevností materiálu, reprezentovanou např. kritickým skluzovým napětím a hustotou dislokací. Lze to ukázat např. pomocí vztahu

$$\tau_k = \alpha G b \rho^n, \quad (5.29)$$

kde α je konstanta úměrnosti a $n \sim \frac{1}{2}$ je rovněž konstanta, určovaná empiricky. Takže dislokace, které jsou zodpovědné za plastickou deformaci kovů jsou zároveň příčinou jejich zpevnění v případě, že je jich dostatečné množství. Tak například napětí, vznikající v nakupení dislokací (obr.5.8a) působí zpětně na zdroj dislokací a tím zamezí dalšímu tvoření nových dislokací. Dislokace vytvářejí totiž kolem sebe pole pružného napětí a mají-li stejné znaménko a jsou-li ve stejné skluzové rovině, navzájem se odpuzují (viz kapitola 4). S růstem hustoty dislokací se tedy jejich pohyb znesnadňuje a tím roste napětí potřebné pro další deformaci materiálu.



Obr. 5.8. Dva možné mechanismy deformačního zpevnění.

- a) Vznik nakupení dislokací před překážkou,
- b) zakotvení dislokace dislokacemi lesa.

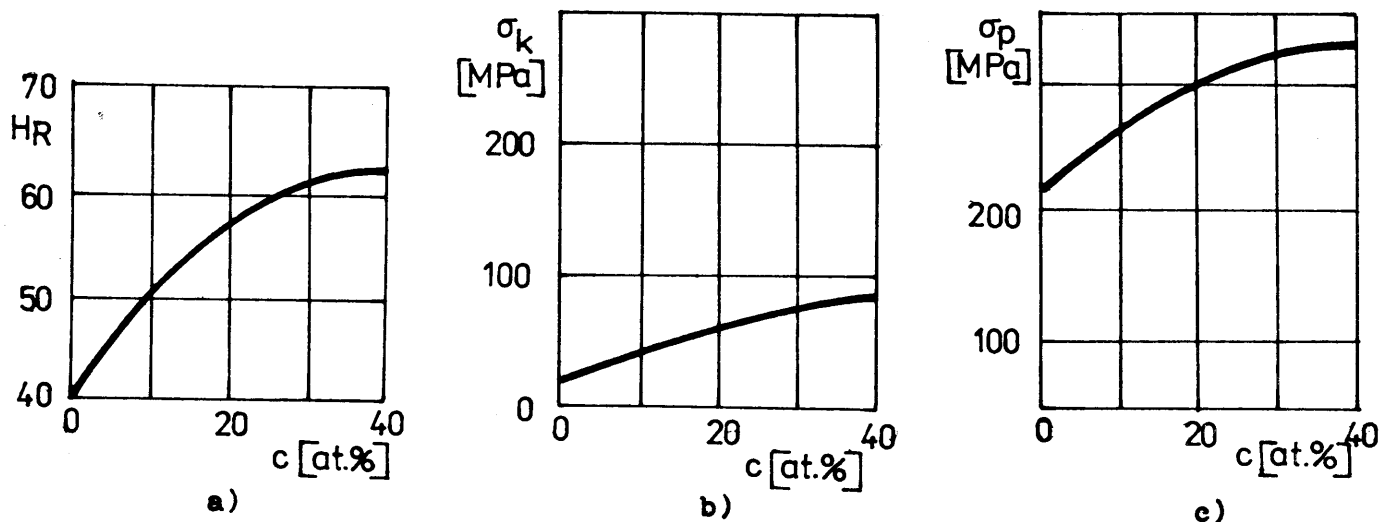
Jiná možnost dislokačního zpevnění materiálu je uvedena na obr. 5.8b. Jedná se o interakci dislokace pohybující se ve skluzové rovině s tzv. dislokačním lesem, tj. s dislokacemi, které neleží v této rovině

(plné body). Tím dochází k protínání dislokací, vzniku skoků na dislokacích a tedy opět ke znesnadnění pohybu dislokace ve skluzové rovině.

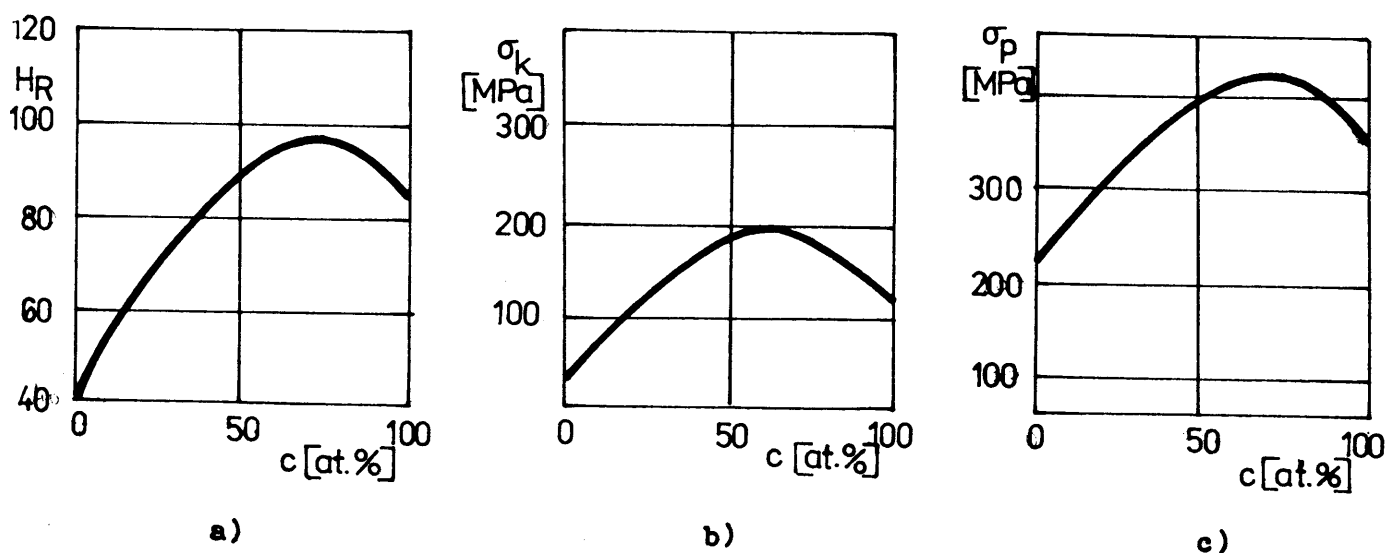
Deformační zpevnění má velký význam v praxi, neboť je jedním ze způsobů zvýšení pevnosti materiálu - tváření za studena, kování, tepání apod. Přitom však je třeba mít na zřeteli, že přílišná plastická deformace může vést ke vzniku trhlin.

Zpevnění legováním

Tuhé roztoky mají často mnohem vyšší pevnost, než nelegovaný základní kov. Jako příklad mohou sloužit mechanické charakteristiky mosazi (obr.5.9) a slitiny CuNi (obr.5.10). Tato skutečnost má velký praktický význam nejen pro zpevnění slitin, ale i ve spojitosti s úsporou materiálu (legování pomocí levnějšího kovu).



Obr.5.9. Mechanické vlastnosti mosazi různého složení (c je hustota příměsí v at.%, σ_k je kritické skluzové napětí, σ_p je mez pevnosti, H_R je tvrdost podle Rockwella - viz článek 5.2.3d).

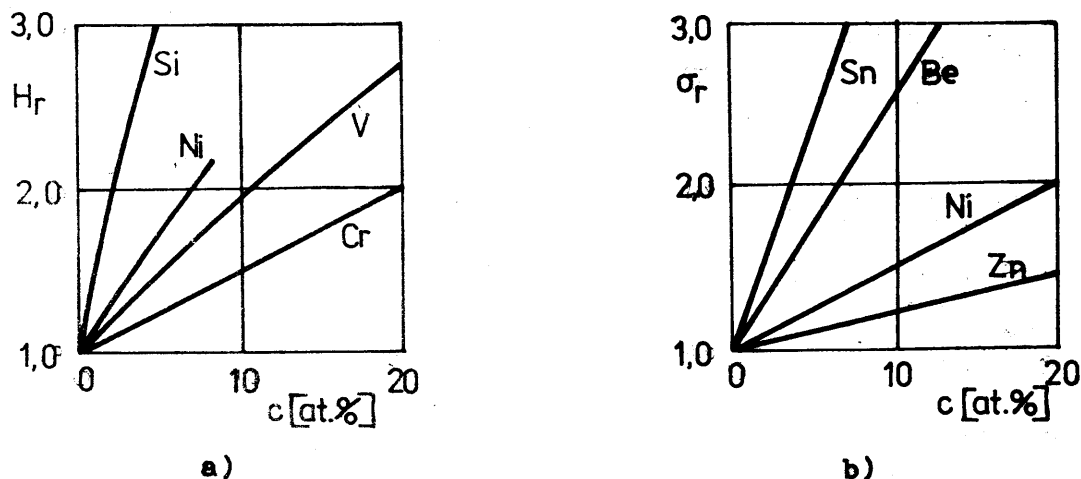


Obr.5.10. Mechanické vlastnosti slitiny CuNi různého složení (pro stejné veličiny jako v obr.5.9).

Zpevnění legováním je zabezpečováno už při vlastním zhotovení materiálu. Nejčastěji přidáváme legující příměs do základního materiálu již v procesu tavby. Méně často se užívá difúzních metod.

V procesu legování jsou dislokace "blokovány" atomy příměsí, neboť jejich difúze vede ke zmenšení deformační energie v okolí hranové dislokace. Atomy s poloměrem menším, než je poloměr atomů základního kovu se usazují na hraně nadbytečné poloroviny, tvořící dislokaci, zatímco atomy s větším poloměrem se

usazují v dilatační zóně pod touto polorovinou. Snížení deformační energie dislokace má za následek zvýšení energie, nutné k odtržení dislokace od atomů rozpuštěného prvku a tedy pro pokračování plastické deformace.



Obr.5.11. Zpevnění železa a mědi legováním různými příměsemi.

a) H_T je poměr tvrdosti slitiny železa a čistého železa.

b) σ_T je poměr kritického skluzového napětí slitiny mědi a čisté mědi.

c je hustota příměsí v at.%.

Na obr.5.11 je ukázán vliv hustoty legujícího prvku na tvrdost železa a kritické skluzové napětí mědi (tvrdost a kritické skluzové napětí zde byly vybrány jako charakteristiky zpevnění legováním). Z obrázku plyne, že zpevnění závisí na hustotě legujícího prvku. Efektivita zpevňujícího účinku vzrůstá při zvyšování rozdílu rozměrů atomů základního prvku a příměsí, přičemž atomy příměsí mohou být buď větší, nebo menší, než atomy základního prvku. Tedy cín ($r=0,15$ nm) a berylium ($r=0,11$ nm) mnohem více ovlivňují zpevnění mědi ($r=0,128$ nm) než nikl ($r=0,124$ nm) nebo zinek ($r=0,133$ nm) (tjv. rozměrová interakce cizího atomu s dislokacemi).

Experimentální fakta však svědčí o tom, že rozdíl atomových rozměrů není jediným faktorem, ovlivňujícím zpevnění legováním. Kdyby tomu tak bylo, musel by zinek mnohem více ovlivňovat zpevnění mědi, než nikl (rozdíl rozměrů atomů příměsí a mědi je pro zinek 4%, kdežto pro nikl pouze 2,5%). Druhým faktorem, ovlivňujícím zpevnění při legování je totiž stupeň narušení vazeb v krystalové mřížce při legování (elastická modulová interakce). Vazby atomů zinku jsou "poddajnější", než vazby atomů niklu, což potvrzují i střední hodnoty modulu pružnosti ve smyku, který je pro čistý zinek $\sim 3,5 \cdot 10^{-10}$ Pa a pro čistý nikl $\sim 8,4 \cdot 10^{-10}$ Pa. Tedy pro přesunutí dislokace kolem atomu zinku rozpuštěného v mědi je třeba menší síly, než je tomu v případě niklu. Je tedy proces skluzu v případě slitiny Cu-Zn snadnější a zpevnění menší.

Moderní teorie, vysvětlující závislost kritického skluzového napětí na hustotě c příměsí vede k závislosti tvaru

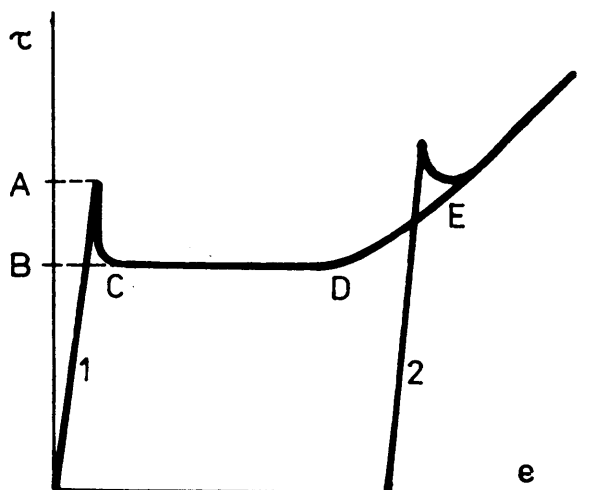
$$\tau_k \sim c^{\frac{2}{3}} \quad (5.30)$$

(podrobněji viz např. [2]).

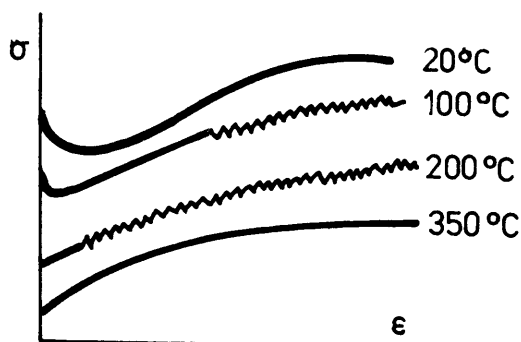
V tomto případě předpokládáme, že atomy příměsí jsou nepohyblivé (tak je tomu zejména při nižších teplotách $T < T_M/2$, kde T_M je teplota tání materiálu).

V případě, že atomy příměsí se mohou pohybovat ($T > T_M/2$), dochází často k charakteristickým jevům, provázejícím plastickou deformaci, které nazýváme ostrá mez kluzu.

Při deformování monokrystalů i polykrystalů tuhých intersticiálních roztoků i substitučních tuhých roztoků pozorujeme na křivce zpevnění ostrý přechod mezi pružnou a plastickou částí křivky (viz obr.5.12). Vzorek se přitom deformuje plasticky při současném poklesu skluzového napětí. Za touto mezí následuje zpravidla vodorovný úsek na křivce zpevnění (CD). Je to oblast, ve které deformace probíhá tak, že podél celého vzorku se posunuje útvar ve tvaru pásu, ve kterém dochází k deformaci (tzv. Lüdersovy - Černovovy pásy). Tento jev lze pozorovat např. v případě některých ocelí a substitučních slitin s vysokým obsahem příměsí. U substitučních slitin s nízkým obsahem příměsí zpravidla Lüdersovy pásy nepozorujeme.



Obr.5.12. Ostrá mez kluzu



Obr.5.13. Portevinův - Le Chatelierův jev.

Jestliže po zatížení krystal odložíme a opět rychle zatížíme, ostrá mez kluzu se znovu neobjeví. Zatížíme-li jej však až po jisté době (čím je vyšší teplota, tím ta doba může být kratší), objeví se opět ostrá mez kluzu (obr. 5.12). Tento jev nazýváme deformační stárnutí materiálu a lze jej objasnit tak, že během odlehčení difundují atomy příměsí k dislokacím a tím je zablokují. Čím vyšší je teplota, tím rychleji atomy příměsí difundují a tím kratší doba stačí k zablokování dislokací. Ostrá mez kluzu je potom výsledkem "odtržení" dislokací od blokujících atomů příměsí (tzv. atmosfér).

Zvýšíme-li ještě teplotu, získává v některých případech křivka zpevnění charakteristický "pilovitý" tvar (obr.5.13). Ostrá mez kluzu se opakuje v určitém intervalu skluzového napětí, relativního prodloužení (skluzu), teploty a případně hustoty příměsí. Tento jev, nazvaný Portevinův - Le Châtelierův jev, je charakteristický pro některé slitiny na bázi hliníku, mědi, železa apod. Poměrně ostrou závislost výskytu Portevinova - Le Châtelierova jevu na teplotě

si lze vysvětlit tak, že např. při nízkých teplotách atomy příměsí difundují příliš pomalu, takže nestačí blokovat dislokace. V určitém intervalu teplot je difuzní rychlost příměsí tak velká, že se pohybují přibližně stejnou rychlostí jako dislokace a blokují je v pohybu. Podobně je možné vysvětlit i závislost výskytu jevu v určitém intervalu skluzových napětí.

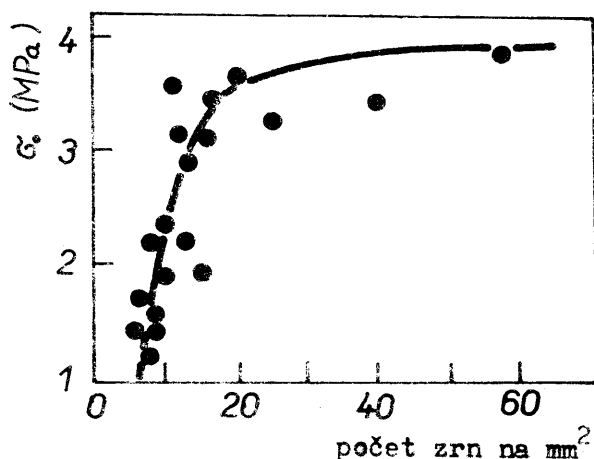
Jevy, spojené s ostrou mezí kluzu mají nejen význam čistě fyzikální, ale jsou důležité i v technické praxi (při tváření za studena jsou Lüdersovy - Černovovy pásy nežádoucí).

5.2.2. Plastická deformace polykrystalů

Hranice zrn představují narušení spojitosti mikrostruktury, takže jsou překážkou pro skluz v polykrystalických materiálech zejména při nižších teplotách, při kterých dislokace nemohou šplhat z původních skluzových rovin do nových skluzových rovin, ve kterých je jejich pohyb snadnější. Tedy jemnozrnný materiál s velkým povrchem hranic zrn v objemové jednotce bude pevnější, než materiál hrubozrnný (viz obr.5.14). Vztah mezi kritickým skluzovým napětím a rozměrem zrn charakterizuje Hallova - Petchova rovnice

$$\sigma_k = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{\delta}}, \quad (5.31)$$

kde σ_k je kritické skluzové napětí, δ je střední průměr zrna a σ_0 a K jsou konstanty, zpravidla určované empiricky.



Obr.5.14. Závislost kritického skluzového napětí na velikosti zrna (99,99% Al, T = 300 K).

Výrazná je rovněž teplotní závislost deformace polykrystalů (viz obr.5.15). Nepříklad u polykrystalického tantalu můžeme pozorovat různé typy křivek zpevnění, od křivek s výrazným Portevinovým - Le Châtelierovým jevem při vysokých teplotách až po křivky s ostrou mezí kluzu při teplotách nízkých. Jevy typické pro slitiny se zde vyskytují proto, že se jedná o technický tantal (obsahuje větší množství příměsí).

Deformace polykrystalů má téměř všechny základní rysy, které jsou charakteristické pro deformaci monokrystalů, neboť je rovněž uskutečňována pohybem dislokací. Mnohdy však jsou tyto obecné rysy překryty jevy, charakteristickými pouze pro deformaci polykrystalů způsobenými zejména existencí hranic zrn, které jsou nejen překážkami pro pohyb dislokací, ale mohou sloužit i jako zdroje, případně místa zániku dislokací. Situace se pak stává ještě složitější v přítomnosti rekrytalizace polykrystalického materiálu (změna velikosti a tvaru zrn během deformace) a pekluzu po hranicích zrn (zrna mohou po sobě klouzat jako pevná tělesa) [2,3, 4].

5.2.3. Metody měření plastických vlastností pevných látek

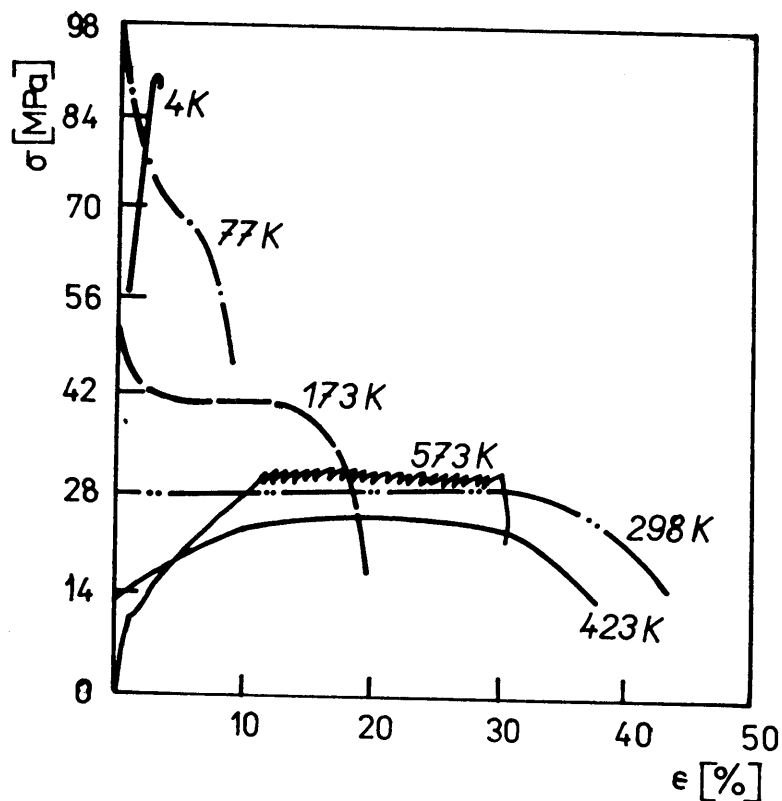
V současné době existuje velké množství metod, umožňujících měřit různé mechanické vlastnosti pevných látek [7]. Stručně si uvedeme pouze některé z nich:

a) Tahové zkoušky při konstantní rychlosti stroje

V případě zkoušek tohoto typu je vzorek natahován při konstantní rychlosti stroje a výsledkem je křivka zpevnění, tj. závislost skluzového napětí na skluzu σ - obr.5.2 (totéž platí i pro závislost $\sigma(\epsilon)$, podobně i v dalších případech lze psát σ místo τ a ϵ místo a).

b) Relaxace napětí

Deformujeme-li vzorek konstantní deformací rychlostí až do jisté hodnoty skluzového napětí τ a potom proces deformování přerušíme (zastavíme posuv), můžeme pozorovat, že napětí na vzorku klesá s časem. Tento jev se nazývá napěťová relaxace a výsledkem relaxačních zkoušek materiálu je relaxační křivka (obr.5.16).



Obr.5.15. Křivky zpevnění pro polykrystalický tantal

c) Tahové zkoušky při konstantním zatížení

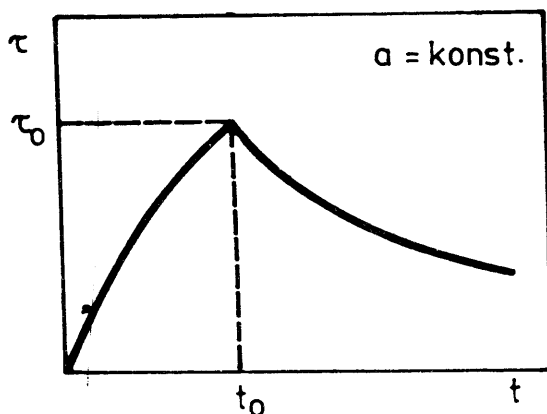
Při těchto zkouškách působíme na vzorek takovým způsobem, že zatížení má konstantní hodnotu. Pozorovaný jev nazýváme tečení (creep). Výsledkem jsou křivky závislosti skluzu na čase, znázorněné na obr.5.17. Na těchto křivkách lze rozeznat čtyři oblasti:

- Inverzní perioda 1 - okamžitá deformace po zatížení, prudký růst skluzové rychlosti (směrnice křivky v daném bodě).
- Oblast primárního creepu 2 - vyznačuje se postupným poklesem skluzové rychlosti v závislosti na čase.
- Oblast sekundárního creepu 3 - je charakterizována konstantní hodnotou skluzové rychlosti.
- Oblast terciárního creepu 4 - vyznačuje se opět růstem skluzové rychlosti a končí lomem.

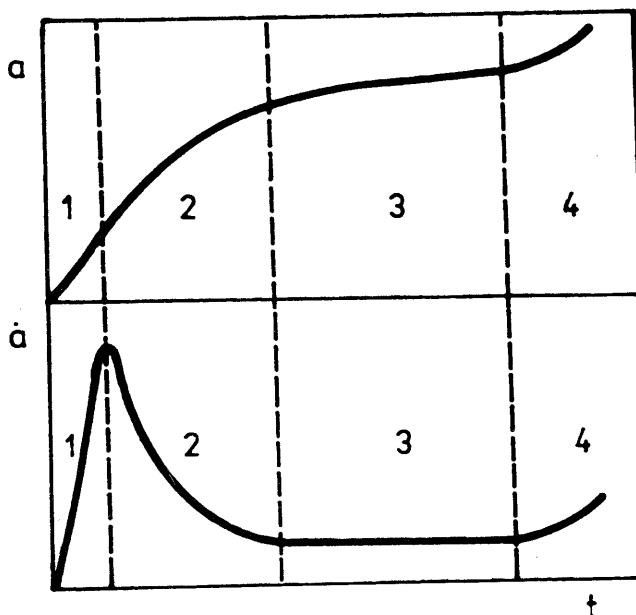
Je třeba poznamenat, že tvar creepových křivek nemusí být vždy takový, jak

je ukázáno na obr.5.17. Při vyšších teplotách zpravidla chybí oblast primárního creepu, při teplotách nízkých zase oblast sekundárního creepu. Oblast inverzního creepu není pro křivky zpevnění typická a pozorujeme ji jen sřídka.

Experimenty s relaxací napětí s konstantním zatížením lze provádět i na polykrystalických vzorcích.



Obr.5.16. Relaxační křivka



Obr.5.17. Creepová křivka

d) Tvrdoost pevných látek

Tvrdoost je velmi důležitou mechanickou vlastností všech materiálů, zvláště kovových. Tvrdoost vyjadřujeme jako "odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa". Přestože se metody měření tvrdosti vyvíjejí mnohem déle, než většina ostatních mechanických zkoušek, nebyla dosud vytvořena jednotná fyzikální definice tvrdosti.

Tvrdoost se měří v různých stupnicích a různými metodami. Existují 4 základní metody měření tvrdosti: metody vrypové, metody vtiskové, metody odrazové a metody kyvadlové [7]. Nejrozšířenější jsou v současné době metody vtiskové. Jejich podstatou je měření rozměrů vtisku, vzniklého vniknutím zkušebního tělesa do materiálu. Podle tvaru zkušebního tělesa dále metody vtiskové na metodu Brinellovu (kulička), Vickersovu (jehlan) a Rockwellovu (kulička neb kužel). V případě metody Rockwellovy měříme hloubku vniku kuličky neb kužele, v případě Brinellovy zkoušky průměr kružnice, vzniklé vtiskem kuličky.

Dále si podrobněji všimneme zkoušky podle Vickerse. V tomto případě je vtiskovaným tělesem čtyřboký diamantový jehlan se čtvercovou základnou a vrcholovým úhlem 136° (obr.5.18). Jehlan vtlačujeme do materiálu silou o velikosti

F a po odlehčení změříme úhlopříčku vzniklého čtverečku. Tvrdoost podle Vickerse je definována jako poměr velikosti zatěžovací síly k povrchu vtisku:

$$H_V = \frac{F}{S} = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 1,819 \cdot 10^6 \frac{F}{d^2}, \quad (5.32)$$

kde F je velikost síly působící na jehlan (N), S je povrch vtisku (mm^2) a $d = (d_1 + d_2)/2$ je aritmetický průměr úhlopříček vtisku (mm).

5.3. Současné metody zlepšování mechanických vlastností pevných látek

Lidstvo se již od dávných dob snaží zlepšovat mechanické vlastnosti pevných látek, neboť právě na kvalitě nástrojů a zbraní často závisela existence lidí jako jedinců, nebo i národů. Celá dlouhá období ve vývoji lidstva mají názvy, odvozené od materiálů, znamenajících kvalitativní skok ve vývoji mechanických vlastností pevných látek (doba kamenná, bronzová, železná).

Pokrok v této vědní oblasti probíhal až do poloviny našeho století převážně empiricky. V současné době se zájem vědců a techniků, zabývajících se mechanickými vlastnostmi pevných látek soustřeďuje na tyto základní cíle:

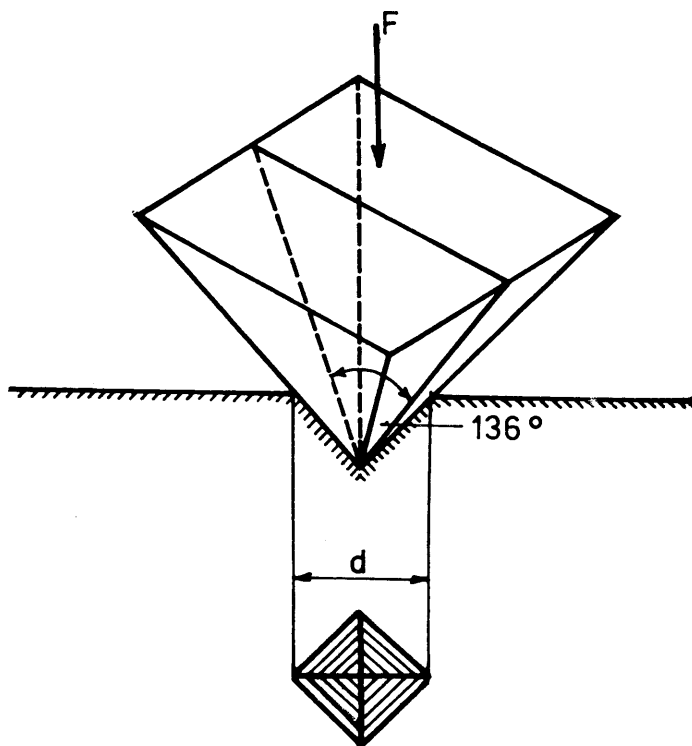
1. Zvýšit pevnost konstrukcí.
2. Ušetřit materiál při zachování všech původních dobrých vlastností výrobků.
3. Zvýšit spolehlivost a trvanlivost všech konstrukcí.

Reálná pevnost výrobků je omezena buď vznikem plastického tečení, nebo lomem. V ideálním případě by bylo dobré zlepšit obě uvedené charakteristiky, tj. zvýšit kritické skluzové napětí i mez pevnosti. To však zpravidla nejde, neboť zvýšení pevnosti a tvrdosti obvykle znamená snížení plastičnosti a naopak. Proto je třeba dosáhnout optimálního poměru obou vlastností tak, aby výrobek, konstrukční prvek, nebo celá konstrukce měly co největší životnost a spolehlivost.

Plastická deformace se děje cestou přemístování dislokací a proto lze materiál zpevnit buď tak, že vytvoříme bezdislokační strukturu, anebo vpravíme do materiálu takové poruchy, které se stanou překážkami pro pohyb dislokací. Bezdislokační materiály mají vysokou pevnost, neboť v nich může skluz probíhat pouze současným přemístěním všech atomů, rozložených v dané rovině (teoretická pevnost).

Avšak zvýšení pevnosti materiálů cestou vytvoření bezdislokačních struktur je při současné úrovni technologie materiálů velmi náročné a ve větších objemech zatím nebylo uskutečněno. Proto je dosahováno zpevnění převážně druhým způsobem, tj. vytvořením struktury, zpomalující nebo vůbec znemožňující pohyb dislokací. K takovým procesům patří:

1. Legování cizími atomy.



Obr. 5.18. Zkouška tvrdosti podle Vickerse.

2. Tváření za studena.
3. Vytváření disperzních částic.
4. Fázové transformace v pevné fázi.

O zušlechťování materiálů legováním jsme se již zmínili v předcházejících člácích této kapitoly a fázové transformace v pevné fázi vycházejí za rámec této publikace (podrobněji viz např. [2,3,7]). Proto se dále zmíníme o zbyvajících dvou způsobech zušlechťování materiálů (převážně kovů).

5.3.1. Deformace za studena

Zpevnění plastických materiálů při tváření za studena je způsobeno tím, že v materiálu vznikají dislokační sítě, které omezují pohyb dislokací např. tak, že působí jako body zakotvení pohyblivých dislokací.

K procesům deformace za studena patří protlačování kovových folií mezi válci, protlačování tyčí a drátů otvory, formování profilů z plechu, lisování a kování za studena atd. Zmenšení plastičnosti při tváření za studena zvyšuje nebezpečí lomu během plastické deformace, zejména je-li tato nerovnoměrná.

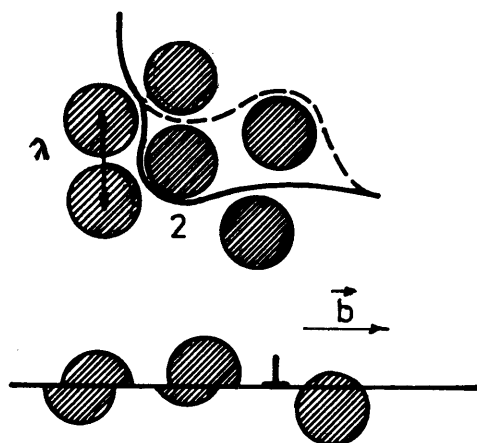
5.3.2. Zpevnění stárnutím

Ke zpevnění stárnutím dochází, jestliže v důsledku transformace v pevné fázi dochází k precipitaci z přesyceného tuhého roztoku. Lze je pozorovat u nejrůznějších slitin, u kterých rozpustnost jedné ze složek klesá s poklesem teploty. Nutnou podmínkou pro stárnutí je předchozí převedení materiálu do stavu tuhého roztoku při žíhání na homogenizační teplotě T_H . Následuje zakalení, aby byl vytvořen přesycený tuhý roztok. Při dalším žíhání na precipitační teplotě T_P vzniká nová fáze - precipitáty. Volba teploty T_P a doba precipitace ovlivňují velikost precipitátů. Největší zpevňující účinek mají drobné precipitáty, statisticky rozdělené.

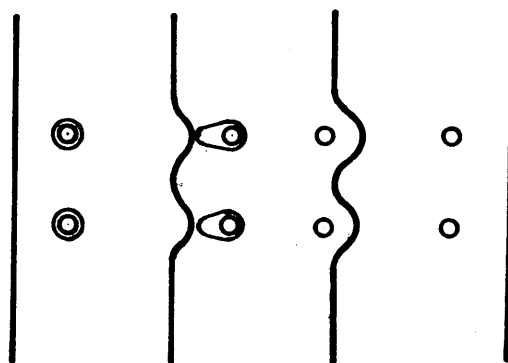
Je-li krystalová mřížka precipitátů shodná s mřížkou matrice a obě mřížky na sebe spojitě navazují (koherentní precipitáty), dislokace ji protínají (obr. 5.19). Zpevňující účinek precipitátů spočívá hlavně v tom, že dislokace překonávají koherentní pnutí v okolí precipitátů. Také rozdílné elastické vlastnosti a zvětšení povrchu precipitátů při protnutí dislokací hraje důležitou roli. V případě nekoherentních precipitátů (mřížka precipitátů je jiná nebo nenavazuje na mřížku matrice) dislokace neprojdou precipitáty a ohýbají se kolem nich. Mechanismus je podobný Frankově - Readově zdroji. Po obejití precipitátů zůstane kolem něj smyčka (obr. 5.20). Podle Orowana [2, 3] je napětí τ_S , potřebné k tomu, aby dislokace prošla mezi precipitáty dáno vztahem

$$\tau_S = \tau_k + \frac{2T}{b\lambda} \quad , \quad (5.33)$$

kde τ_k je kritické napětí matrice, T je tah v dislokační čáře, \vec{b} je Burgersův vektor dislokace a λ je průměrná vzdálenost mezi precipitáty.



Obr.5.19. Protínání precipitátů dislokacemi.



Obr.5.20. Překonávání precipitátů dislokacemi.

5.4. Perspektivy zlepšování a využití mechanických vlastností pevných látek

5.4.1. Složené materiály (kompozity)

Některé materiály, hojně v současné době používané, představují kombinaci různých materiálů, s cílem dosáhnout výsledných vlastností kvalitativně i kvantitativně lepších, než jsou vlastnosti jednotlivých složek [5]. Takové materiály označujeme jako materiály složené, neb kompozity.

Typickým příkladem je železobeton, automobilové pneumatiky, umělá useň, sklolaminát, nebo materiály již dávno lidstvu známé - dřevo, stébla, kosti apod. Je například známo, že beton je křehký a nelze jej mechanicky namáhat v tahu či ohybu. Ale při deformaci v tlaku má vysokou pevnost. Je-li armován ocelovými pruty, získáme materiál pevný v tahu, ohybu i tlaku.

Složené materiály jsou nejčastěji konstruovány tak, že v měkkém, plastickém materiálu se nachází pevná, ale často křehká vlákna. Plastická matrice potom hraje roli prostředníka, rovnoměrně rozdělujícího zatížení na jednotlivá vlákna (např. sklolaminát). I kovové materiály mohou mít složenou strukturu. Vyrábějí se například tak, že na sebe položené plechy jsou kovány tak intenzivně, až z nich vznikne složený materiál vysoké pevnosti (tak byla pravděpodobně vyráběna proslulá damascénská ocel). Další možnosti složených materiálů jsou v kombinaci různých kovových materiálů s materiály nekovovými (kysličníky, karbidy, boridy apod.).

5.4.2. Superplastické materiály

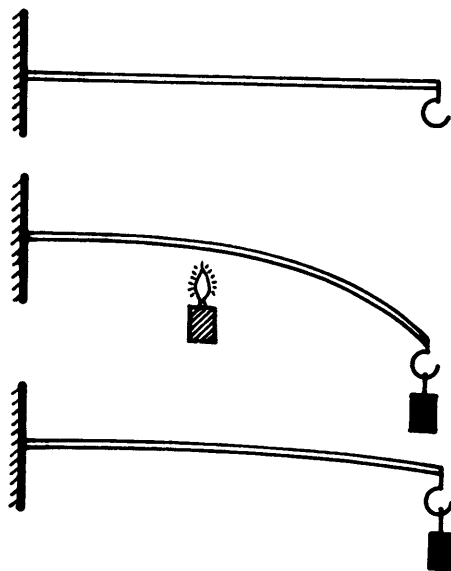
Běžný polykrystalický materiál, o kterém říkáme, že je tažný (plastický), se deformuje tak, že jeho relativní prodloužení je několik desítek procent. Existují však polykrystalické materiály, jejichž relativní prodloužení je několik set procent (jinými slovy, mohou se protáhnout na několiknásobek své pů-

vodní délky). Důležité je rovněž to, že uvedeného prodloužení lze dosáhnout poměrně nízkým napětím. O takových materiálech říkáme, že jsou superplastické [6]. V současné době se soudí, že většina kovových materiálů se může nacházet v superplastickém stavu. Musí k tomu však být splněny tři základní podmínky: Materiál musí mít velmi jemné zrno (průměr $< 10 \mu\text{m}$), musí být deformován při teplotách vyšších, než $0,4 T_M$ deformační rychlostí, nacházející se v určitém intervalu.

Mechanismy superplastické deformace nejsou ještě objasněny. Pravděpodobně se jedná o mechanismy kombinované (pokluz po hranicích zrn, difúze apod.). Jevu superplasticity se již v některých zemích užívá v technické praxi při výrobě tvarově složitých výrobků. Materiál s velmi jemným zrnem je zahřát na teplotu nutnou pro superplastickou deformaci. Potom je relativně snadno zdeformován do žádaného tvaru, načež následuje tepelná úprava, při níž je dosaženo větší velikosti zrna (a tím i vyšší pevnosti) a nakonec ochlazení.

5.4.3. Tvarová paměť kovových slitin *shape memory*

Zatížíme-li kov napětím nižším, než je kritické skluzové napětí, dojde k jeho pružné deformaci. Odstraníme-li působící sílu, získá kov původní tvar.



Můžeme říci, že kov si "pamatuje" svůj původní tvar. Hovoříme-li ale o tvarové paměti kovů, máme na mysli jiný jev. Objasníme si jej na příkladě jednoduchého zvedacího zařízení (obr.5.21). Nosník, vetknutý do zdi ohneme a zavěsíme na jeho konec závaží. Po zahřátí se nosník narovná a zvedne závaží (závaží nemůže být libovolné, nosník nesmí být deformován plasticky).

Tvarovou paměť můžeme tedy charakterizovat takto: Nechť kov má při teplotě T_1 určitý tvar. Při teplotě T_2 mu dáme jiný tvar. Změníme-li nyní teplotu na původní teplotu T_1 , vrátí se kov sám k původnímu tvaru (pokud nedošlo k plastické deformaci).

Obr.5.21. Tvarová paměť materiálu.

Jev tvarové paměti byl pozorován zatím pouze u několika slitin, např. u slitiny $\text{Au}+50\text{at.}\% \text{Cd}$ (Olanderova slitina) a zejména u slitiny $\text{Ni}+50\text{at.}\% \text{Ti}$ (slitina nitinol). Tato slitina je relativně levná, má antikoroziční vlastnosti a velmi dobré vlastnosti mechanické, což ji předurčuje k použití v kosmickém výzkumu a v lékařství. Byly již zkonstruovány antény, které se po ozáření slunečním světlem v kosmickém prostoru samy rozvinou, nebo drátky, které se po zasunutí do cévy změny po ohřátí na teplotu lidského těla ve spirálky, které vyztuží slabé cévy. To však jsou jenom některé z mnoha možných využití jevu tvarové paměti materiálu.

Objasnění jevu tvarové paměti je třeba hledat v martenzitické transformaci slitin [2,3,4].

5.4.4. Kovová skla

V první kapitole jsme se zabývali rozdílem mezi látkami krystalickými a amorfními a ukázali jsme, jak důležitou roli hraje viskozita při jejich tuhnutí. Pokud je viskozita vysoká, potom i při pomalém tuhnutí látka nezkrystalizuje a částice "zamrzou" do pevné fáze v takovém uspořádání, jaké měly v kapalně fázi. Naopak, je-li viskozita kapalně fáze nízká, potom chceme-li dosáhnout amorfní struktury, musíme kapalinu ochladit velmi rychle a to v celém jejím objemu.

Vyrábět kovy s amorfní strukturou by bylo jistě velmi lákavé, neboť dislokace, zodpovědné za plastickou deformaci kovů jsou charakteristické právě pro krystalický stav. Princip výroby amorfních kovů - tzv kovových skel by měl být jednoduchý: Roztavený kov je třeba dostatečně rychle ochladit. Výpočty však ukazují, že na to, abychom zabránili procesu krystalizace čistých kovů, je třeba je ochladit rychlostí několika miliónů kelvinů za sekundu. Dosáhnout takových rychlostí ochlazení je značný technologický problém. Jednou z možností je ochlazování kapiček roztaveného kovu na dobře vyleštěné, ochlazované rotující měděné desce. Kapička kovu se na povrchu desky "rozteče" na tenkou vrstvičku (několik μm) a dobrá tepelná vodivost mědi zabezpečí rychlý odvod tepla. Podstatou druhého způsobu výroby kovových skel je protlačování tenkého paprsku tekutého kovu mezi dvěma masívními a ochlazovanými měděnými válci.

V 60. letech našeho století začal intenzivnější výzkum vlastností kovových skel. Bylo zjištěno, že do amorfního stavu se nejlépe převádějí slitiny přechodových a ušlechtilých kovů s nekovy (uhlíkem, bórem, fosforem apod.). Byly již vyrobeny slitiny, kterým stačí k dosažení amorfní struktury rychlost ochlazení řádu několik tisíc či dokonce několik set kelvinů za sekundu. U takových slitin lze dosáhnout tloušťky plechů (či průměru drátu) až 1 mm. Z čistých kovů se podařilo převést do amorfního stavu nikl, přičemž k tomu bylo třeba minimální rychlosti ochlazování $10^{10}\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$.

Kovová skla jsou z hlediska termodynamického nerovnovážnou soustavou, neboť krystalický stav má menší energii. Hustota kovových skel je vždy poněkud menší, než hustota krystalu téhož prvku, nebo slitiny. Kovová skla mohou krystalizovat a to tím rychleji, čím je vyšší jejich teplota. Ovšem i ta nejméně stabilní kovová skla jsou při pokojové teplotě natolik stabilní, že by při ní zkrystalizovala až za $\sim 2 \cdot 10^5$ let.

Vlastnosti kovových skel se mnohdy silně liší od vlastností krystalických kovů. Poněvadž jsou vazby mezi jejich atomy slabší (jsou v průměru dále od sebe), jsou jejich moduly pružnosti asi o 30% nižší, ale jejich tvrdost a pevnost jsou vysoké (mez pevnosti je vyšší, než u nejlepší vysoce legované oceli (až ~ 3000 MPa). Kovová skla jsou, jak se dá očekávat, málo plastická a křehká. Jejich velkou výhodou je vysoká odolnost proti korozi. Například rychlost koroze kovového skla Fe-Ni-Cr je v HCl nulová. Tatáž ocel (krystalická), nazývaná "nerezavějící ocel", koroduje v této kyselině rychlostí 100 mm/rok. Odolnost proti korozi si můžeme vysvětlit tím, že v kovových sklech nejsou přítomny hranice zrn, které jsou "vstupní branou" pro vznik koroze.

Magnetické vlastnosti kovových skel se příliš neliší od magnetických vlast-

ností týchž slitin v krystalickém stavu (o výjimkách se zmíníme ve zvláštní kapitole). Zato elektrický odpor kovových skel je mnohem větší, než odpor krystalických kovů. Teplotní koeficient odporu kovových skel vzrůstá s teplotou jen velmi pomalu, dokonce může být i záporný. Vidíme tedy, že spojení magnetických vlastností s elektrickými předurčuje kovová skla pro široké použití v elektrotechnice (jádra transformátorů, tlumivek, relé, různá čidla apod.).

Pro vynikající mechanické vlastnosti bude možné použít kovová skla všude tam, kde je nebezpečí koroze. Přitom není nutné, aby celý výrobek měl amorfní strukturu. Je možné pomocí výkonného laseru roztavit na zlomek sekundy velmi tenkou povrchovou vrstvičku výrobku, která se vlivem odvodu tepla do výrobku prudce ochladí a na povrchu výrobku tím vznikne velmi tenká vrstvička kovového skla, odolná proti oděru a korozi (magnetofonové hlavy, "věčné" žiletky, chemický průmysl apod.).

5.4.5. Materiály budoucnosti

Ve 4. kapitole jsme ukázali, že teoretická mez pevnosti kovů je řádu $\sigma_p \sim G/30$. Současná věda o materiálu dává naději, že této hranice bude dosaženo. Bude ale možné vytvořit materiály ještě pevnější? Zdá se, že to bude možné cestou vytváření nových modifikací. Například v krystalech síry jsou molekuly síry mezi sebou vázány slabými Van der Waalsovými vazbami. Proto jsou tyto krystaly křehké a mají nízký bod tání (400 K). Ovšem vazebné síly atomů v molekule síry jsou řádově 100 x větší. Jestliže by všechny atomy síry byly mezi sebou vázány těmito silami, byla by teplota tání síry 35 000 K a tvrdost krystalu síry by byla značně vyšší než tvrdost diamantu.

Podobné odhady mohou platit i pro ostatní molekulární krystaly a sloučeniny, kterých jsou na Zemi velké zásoby (např. dolomit). Příkladem, oprávněným nás k tomuto předpokladu může být existence dvou modifikací uhlíku, grafitu a diamantu, z nichž první začíná a druhá končí stupnicí tvrdosti. Postup výroby umělého diamantu může sloužit jako příklad pro výrobu dalších, ještě tvrdších materiálů.

Literatura

- [1] Brdička M.: Mechanika kontinua. Praha NČSAV 1959
- [2] Kratochvíl P., Lukáč P., Sprušil B.: Úvod do fyziky kovů I. Praha 1984, SNTL, Alfa.
- [3] Honeycombe R.W.K.: The Plastic Deformation of Metals. Edward Arnold Ltd. London 1968
- [4] Mc Clintock F.A., Argon A.S.: Mechanical Behaviour of Metals. Addison - Wesley Ltd. Don Mills, Canada, Ontario 1966
- [5] Christensen R.M.: Mechanics of Composite Materials. John Wiley & Sons, 1980
- [6] Kajbyšev O.A.: Plastičnost i svérchplastičnost. Metallurgija, Moskva 1975
- [7] Píšek F.: Nauka o materiálu. NČSAV Praha 1959

Význam použitých symbolů

- A - plocha průřezu monokrystalu
- a - skluz
- b - Burgersův vektor
- $C_{iklm} = c_{pq}$ - elastické moduly
- c - koncentrace příměsí
- H_V - tvrdost podle Vickerse
- h - kolmá vzdálenost dvou skluzových rovin
- S - součinitel protažení
- $S_{iklm} = s_{pq}$ - elastické konstanty
- s - vzájemné posunutí dvou skluzových rovin
- T - tah v dislokační čáře; absolutní teplota
- T_M - teplota tání pevné látky
- δ - střední rozměr zrna v polykrystalickém materiálu
- ϵ - relativní prodloužení
- ϵ_{ik} - tenzor deformace
- ϵ_1 - posunutí
- ν - koeficient zpevnění
- λ - průměrná vzdálenost mezi precipitáty
- λ - úhel mezi směrem vnějšího napětí a směrem skluzu ve skluzové rovině
- σ - napětí
- σ_{ik} - tenzor napětí
- σ_k - kritické skluzové napětí u polykrystalů
- σ_K - mez průtažnosti
- σ_E - mez pružnosti
- σ_P - mez pevnosti
- σ_U - mez úměrnosti
- τ - tečné (smykové) napětí; skluzové napětí
- τ_k - kritické skluzové napětí pro monokrystalu
- τ_s - kritické skluzové napětí slitiny
- φ - úhel mezi směrem vnějšího napětí a normálou ke skluzové rovině.

6. VLASTNOSTI KOVŮ A TEORIE VOLNÝCH ELEKTRONŮ

6.1. Elektron v potenciálové jámě

Klasická představa elektronu pohybujícího se v krystalové mřížce kovu a srážejícího se s ionty kovu mohla v principu vysvětlit elektrickou a tepelnou vodivost kovu. Ve zvlášť dobré shodě se zkušeností vycházel Wiedemannův-Franzův zákon, tj. vztah pro poměr tepelné a elektrické vodivosti kovu. Blíže je o těchto věcech pojednáno v kapitole 8.

Klasický přístup však zcela selhal při pokusu o výklad dvou experimentálně zjištěných faktů: 1. Příspěvek elektronů k měrné tepelné kapacitě kovu je velmi malý a lineárně závisí na teplotě. Podle klasické teorie by tento příspěvek měl být stejného řádu jako příspěvek krystalové mřížky a teplotně nezávislý. Viz o tom dříve článek 3.2 a dále článek 6.2. 2. Pozorovaná paramagnetická susceptibilita elektronů v kovu je velmi nízká a přibližně nezávislá na teplotě. Klasický přístup vede v tomto případě k nepřímé úměrnosti mezi paramagnetickou susceptibilitou a absolutní teplotou (tzv. Curieův zákon) a pro paramagnetickou susceptibilitu elektronů a iontů v krystalové mřížce kovu dává hodnoty stejné řádové velikosti. Tato problematika je probírána dále v kapitole 9, zejména v článku 9.4.

Výklad výše uvedených jevů byl umožněn teprve kvantově mechanickým přístupem, tj. výpočtem energiového spektra elektronů podle Schrödingerovy rovnice a aplikací Fermiovy-Diracovy statistiky. Současně tím byly zjemněny a zdokonaleny výsledky plynoucí dříve z klasických představ.

Dále budeme v tomto a následujícím článku postupovat velmi stručně, neboť jde o opakování poznatků z kvantové mechaniky a statistiky.

6.1.1. Jednorozměrný případ

Pro problém, který studujeme, má Schrödingerova rovnice tvar

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)\psi = 0. \quad (6.1)$$

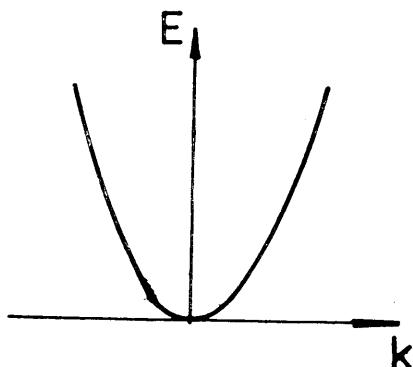
Použité znaky mají svůj obvyklý význam; omezujeme se na jednu souřadnici x . Předpokládáme volný elektron, tj. elektron pohybující se v konstantním potenciálovém poli krystalové mřížky a ostatních elektronů; zanedbáváme tedy reálný periodický průběh potenciálu pole (srov. s kapitolou 7). Bez újmy obecnosti klademe v rovnici (6.1) $V = 0$ eV a jako řešení této rovnice předpokládáme rovinnou vlnu

$$\psi(x) = C e^{ikx}, \quad (6.2)$$

C je konstanta, kterou lze eventuálně určit normováním, k je vlnové číslo elektronu. Po dosazení do (6.1) podle (6.2) vychází

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad (6.3a)$$

tj. energie E je kvadratickou (parabolickou) funkcí vlnového čísla (obr.6.1). Poznamenejme, že volba jiné konstanty než nulové pro V vede pouze k posuvu celé paraboly ve svislém směru (podle osy energií, srov. s obr. 11.1).



Obr. 6.1. Závislost energie elektronu na vlnovém čísle v jednorozměrném případě.

Podle (6.3a) je energie E spojitou funkcí vlnového čísla k . Kvantování energie, které očekáváme, vznikne teprve započtením hraničních (nebo okrajových) podmínek. Je reálné předpokládat, že elektron se pohybuje v konstantním (nulovém) potenciálu v intervalu $x = 0$ až $x = L$ a mimo tento interval se nevyskytuje. Délka L znamená modelově rozměr potenciálové jámy (jinak též "schránky" nebo "krabice"), tj. konkrétně rozměr kovového vzorku (krystalu), v němž pohyb elektronu sledujeme.

Exaktní řešení problému elektronu v potenciálové jámě není jednoduchou záležitostí. Proto se zpravidla nahrazuje ukázkou řešení pohybu volného elektronu, jehož vlnová funkce je v bodech $x = 0$ a $x = L$ nulová. Teho též použijeme v dalším výkladu; o vztahu k exaktnímu řešení doporučujeme velmi poučný článek [1].

Vlnové funkce ψ_n , vyhovující podmínce $\psi_n = 0$ pro $x = 0$ a $x = L$ a řešící rovnici (6.1) (pro $V = 0$) jsou zřejmě

$$\psi_n = C \sin k_n x, \quad k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.4)$$

Řešení (6.4) odpovídá stojatým vlnám; n je kvantové číslo určující vlnové číslo k_n elektronu, vlnovou funkci ψ_n a energii E_n elektronu,

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2. \quad (6.3b)$$

Na rozdíl od (6.3a) vycházejí nyní hodnoty energie diskrétní. Přesto však jsou velmi hustě rozloženy, takže mluvíme o kvazispojitém rozdělení (nebo spektru) energií. Zůstává tedy v platnosti závislost podle obr. 6.1 s tím, že vzdálenosti mezi jednotlivými energiovými hladinami jsou řádu 10^{-22} eV (srov. s článkem 7.5). Zásadní rozdíl proti kvazispojitému rozdělení projeví se teprve při vzniku energiových pásů (kapitola 7).

V našem pojetí přísluší elektronu určitá de Broglieova vlnová délka λ , tj. určitá velikost hybnosti (impulzu) p , $\lambda = h/p$. Protože $E = p^2/2m$, máme vzhledem k (6.3b)

$$p_n = \pm \hbar k_n. \quad (6.5)$$

Znaménka plus a minus odpovídají pohybu elektronu v kladném a záporném směru. V exaktním pojetí potenciálové jámy (viz [1]) vycházejí hodnoty energie stejné jako podle vzorce (6.3b), avšak na rozdíl od (6.5) neexistují určité hodnoty hybnosti p_n současně měřitelné s energií E_n (lze udat pouze pravdě-

podobnost naměření různých hodnot hybnosti).

6.1.2. Trojrozměrný případ

Příslušná Schrödingerova rovnice, klademe-li $V = 0$, je

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0. \quad (6.6)$$

Symbol Δ značí Laplaceův operátor, $\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$. Předchozí jednorozměrný přístup rozšíříme v tom smyslu, že požadujeme, aby vlnová funkce vymizela na stěnách krychle o hraně L , tj. předpokládáme vzorek kovu ve tvaru takové krychle. Vlnová funkce, která řeší rovnici (6.6) a která je nulová pro $x, y, z = 0$ a $x, y, z = L$, má tvar

$$\psi = \psi_{n_x, n_y, n_z} = C \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L}, \quad (6.7)$$

kde n_x, n_y, n_z jsou kvantová čísla, $n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$. Dosazením podle (6.7) do (6.6) dostaneme pro energii

$$E = E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (6.8)$$

Zřejmě existují různé trojice čísel n_x, n_y, n_z , popisující různé vlnové funkce (tj. různé stavy elektronu, nerespektujeme-li prozatím jeho spin), které však mají tu vlastnost, že součet jejich kvadrátů je stejný (např. $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 2$ a $2, 1, 2$). To znamená, že na rozdíl od jednorozměrného případu, jsou hladiny energie (6.8) degenerované.

Zavedením hybnosti p místo energie E do (6.8) dostáváme

$$\frac{p^2 L^2}{\pi^2 \hbar^2} = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2. \quad (6.9)$$

Označíme-li $pL/\pi\hbar = R$, představuje (6.9) rovnici koule o poloměru R v souřadnicích n_x, n_y, n_z . Protože kvantová čísla jsou kladná, přichází v úvahu pouze 1/8 této koule, tj. jeden oktant. Objem kulové slupky v jednom oktantu je $dV = (1/8) \cdot 4\pi R^2 dR = (1/2) \pi R^2 dR$. Uvážíme-li, že $dR = (L/\pi\hbar) dp$, $\hbar = h/2\pi$, máme $dV = 4\pi p^2 dp (L/h)^3$. Tento objem znamená současně počet vlnových funkcí v oktantu kulové slupky, neboť kvantová čísla se mění po jednotce, a jedné trojici čísel n_x, n_y, n_z , tj. elementární krychli jednotkového objemu v prostoru souřadnic n_x, n_y, n_z , přísluší jedna vlnová funkce.*)

V úvahách o vlnových funkcích jsme zatím nerespektovali spin elektronu. Máme-li tedy určit počet elektronových stavů $G(p)dp$ připadajících na interval hybností dp v geometrickém objemu L^3 , musíme počet vlnových funkcí zdvojnásobit. Dostáváme tak

$$G(p)dp = 2 dV = 8 \pi p^2 dp \frac{L^3}{h^3}. \quad (6.10)$$

Prostor složený z hybností a geometrického prostoru se nazývá fázový prostor. Ze statistické fyziky víme, že na element (buňku) fázového prostoru velikosti h^3 připadá jeden stav. Právě odvozený vzorec (6.10) vyjadřuje tuto

*) Srovnej s analogickým postupem v článku 3.4.

skutečnost při respektování dvojí orientace spinu.

6.2. Fermiova-Diracova statistika. Aplikace na elektronovou měrnou tepelnou kapacitu

Elektrony pohybující se v krystalové mřížce kovu bez vzájemné interakce a bez interakce s kovovými ionty, jak zatím předpokládáme, tvoří tzv. "elektronový plyn" nebo "plyn volných elektronů". Pro takové elektrony platí Fermiova-Diracova statistika (podrobněji viz článek 11.4). Rozdělovací funkce této statistiky, popisující pravděpodobnost obsazení stavu s energií E_j v termodynamické rovnováze, má tvar

$$F(E_j) = \frac{n_j}{g_j} = [1 + \exp(\alpha + \beta E_j)]^{-1}. \quad (6.11)$$

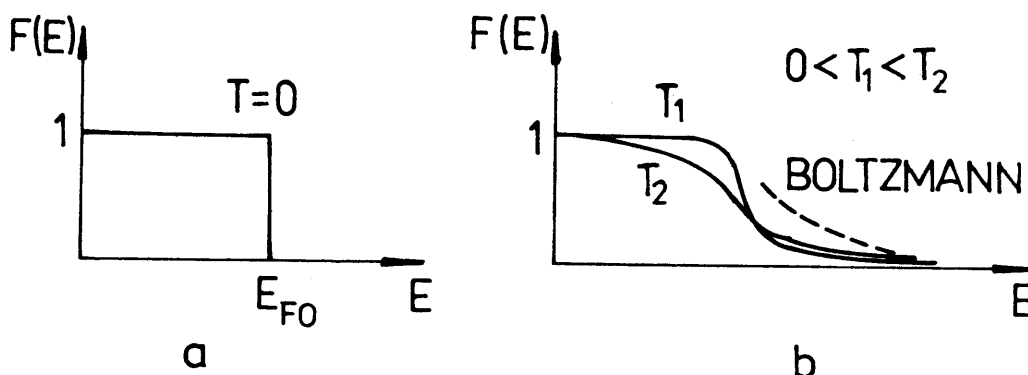
Zde n_j je počet částic (elektronů) s energií E_j , g_j počet stavů s energií E_j . Koeficienty α , β jsou Lagrangeovy neurčité multiplikátory, kterými se zajišťuje splnění vedlejších podmínek při odvozování rovnovážného stavu (viz též článek 6.5). Pro koeficient β platí, jako ve všech statistikách, $\beta = 1/k_B T$, kde k_B je Boltzmannova konstanta a T absolutní teplota. Místo koeficientu α se zavádí Fermiova hladina (nebo energie) E_F vztahem

$$\alpha = - \frac{E_F}{k_B T}; \quad (6.12)$$

ukazuje se (viz cvičení), že E_F (a tedy i α) je určeno hustotou částic (elektronů). Počítáme-li místo s diskrétními hladinami energie E_j se spojitě rozloženou energií E , jak je v našich úvahách reálné, nabývá (6.11) tvaru

$$F(E) = \left(1 + \exp \frac{E - E_F}{k_B T} \right)^{-1}. \quad (6.13)$$

Pro $T = 0$ K má $F(E)$ průběh znázorněný v obr. 6.2a. Energie E_{F0} (tj. E_F při $T = 0$ K) se nazývá Fermiova mez.*) Je zřejmé, že všechny stavy s ener-



Obr. 6.2. Průběh Fermiovy-Diracovy rozdělovací funkce při $T = 0$ K a $T > 0$ K (schematicky).

giemi $E < E_{F0}$ jsou obsazeny, všechny stavy s energiemi $E > E_{F0}$ jsou prázdné.

*) Rozlišení Fermiovy hladiny (energie) E_F a Fermiovy meze E_{F0} zavádíme pro určitost v tomto skriptu a budeme ho dále dodržovat. Normy takovéto rozlišení nezavádějí.

Průběh funkce $f(E)$ pro teploty $T_2 > T_1 > 0$ K je ukázán na obr. 6.2b. Při vysokých energiích, kdy jednotka vůči exponenciále je ve vzorcích (6.11) a (6.13) zanedbatelná, přechází Fermiova-Diracova statistika na Boltzmannovu (klasickou) statistiku (na obr. 6.2b čárkovaně). Oblast energií, v níž obě statistiky prakticky splývají, se nazývá Boltzmannův výběžek.

Ze (6.13) plyne, že pro $E = E_F$ je $F(E_F) = 1/2$. Fermiova hladina (energie) má tedy ten význam, že při ní pravděpodobnost obsazení stavu je 1:2 (polovina stavů je obsazených, polovina prázdných).

Energie E_F slabě závisí na teplotě; odvození viz např. [2], příklad 176. Přibližně platí

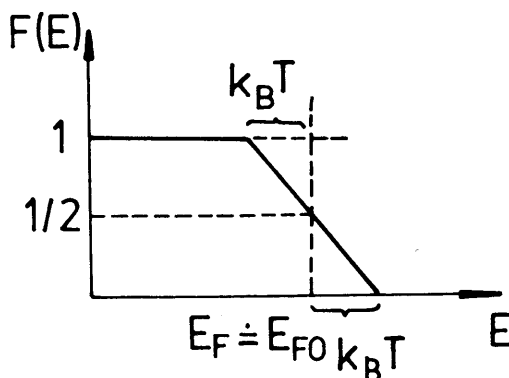
$$E_F = E_{F0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_{F0}} \right)^2 \right]. \quad *)$$

V dalším výkladu o kovech můžeme tuto slabou teplotní závislost zanedbat, a budeme klást $E_F = E_{F0}$.

Při $T > 0$ K je oblast, v níž se $F(E)$ mění mezi 0 a 1, velmi úzká. Přesvědčíme se o tom, dosadíme-li např. $E - E_F = \pm 3k_B T$ (viz příklad 11.1). Protože E_{F0} jsou řádově jednotky eV (viz cvičení) a za všech reálně přicházejících teplot je $k_B T / E_{F0} \ll 1$ (např. při pokojové teplotě je $k_B T = 0,025$ eV), jsme oprávněni aproximovat skutečný průběh funkce $F(E)$ v obr. 6.2b přímkovými úseky, jak znázorňuje obr. 6.3. Teplota T_F , při níž by bylo $k_B T_F / E_{F0} = 1$, se nazývá Fermiova, tedy

$$T_F = E_{F0} / k_B \quad (6.14)$$

řádově bývá $T_F \approx 10^4$ až 10^5 K.



Obr. 6.3. Aproximativní průběh Fermiovy-Diracovy rozdělovací funkce při $T > 0$ K.

Zvláštnosti elektronové měrné tepelné kapacity se vysvětlují tím, že jen malá část elektronů z celkového počtu volných elektronů v kovu může při zvyšování teploty zvětšovat svou energii. Jde zřejmě o ty elektrony, jejichž energie leží v blízkosti Fermiovy meze E_{F0} (viz obr. 6.3). Relativní počet r elektronů, zvětšujících svou energii, zjistíme ve vyhovujícím přiblížení

*) Ve výsledném obecném vzorci v [2] je tisková chyba. Správné je znaménko minus, jak uvádíme.

touto úvahou; Považujeme-li E_{F0} za dobrou míru střední energie elektronů, pak při zvýšení teploty z 0 K na T K se energie elektronů zvětší relativně o $k_B T/E_{F0}$ (kdyby bylo např. $E_{F0} = 1$ eV a T K pokojová teplota, energie by se zvětšila o 2,5%). Relativní zvětšení energie ztotožníme přibližně s relativním počtem elektronů zvětšujících energii, tedy

$$r \approx k_B T/E_{F0} \quad \text{a podle (6.14)} \quad r \approx T/T_F. \quad (6.15)$$

Podle klasické statistiky by energie U_{klas} celkového počtu n volných elektronů při zvýšení teploty $0 \rightarrow T$ K nabyla hodnoty $U_{\text{klas}} \approx nk_B T$. Pracujeme-li však s kvantovou statistikou, správnou hodnotu U_{kvant} dostaneme započtením pouze r-té části z celkového počtu volných elektronů, tj. $U_{\text{kvant}} \approx U_0 + rnk_B T \approx U_0 + nk_B T^2/T_F$ (U_0 = energie elektronů při absolutní nule). Pro elektronovou tepelnou kapacitu c *) plyne pak v prvním přiblížení

$$c = \frac{dU_{\text{kvant}}}{dT} = 2 nk_B \frac{T}{T_F}. \quad (6.16a)$$

Znakem n se zpravidla rozumí hustota volných elektronů, tj. jejich počet v 1 m^3 kovu. Měrnou elektronovou tepelnou kapacitu C dostaneme, klademe-li $n = N_A$ (Avogadrovo číslo). To odpovídá případu 1 molu jednomocného kovu, u dvojmocného kovu by bylo $n = 2 N_A$ atd. Pak (6.16a) nabude tvaru

$$C = 2 N_A k_B \frac{T}{T_F} = 2 R \frac{T}{T_F}, \quad (6.16b)$$

kde R je plynová konstanta. Z posledního vzorce v souhlase s experimentem plyne: 1. Existuje přímá úměrnost mezi elektronovou měrnou tepelnou kapacitou a absolutní teplotou. 2. Jelikož reálně je vždy $T/T_F \ll 1$ a R řádově představuje měrnou tepelnou kapacitu kmitů krystalové mřížky (viz kapitolu 3), vychází příspěvek elektronů k měrné tepelné kapacitě kovu velmi malý (řádově %).

Přesné odvození vzorce pro c je obsaženo např. v [2], příklad 125. Zjišťuje se, že

$$c = \frac{1}{2} \pi^2 nk_B \frac{T}{T_F}, \quad (6.16c)$$

až na násobící konstantu, lišící se méně než v řádu, jsou vzorce (6.16a) a (6.16c) souhlasné.

6.3. Termoemise elektronů z kovu

Ze zkušenosti víme, že z rozžhaveného kovu vystupují (jsou emitovány) elektrony. Po dodání tepelné energie mají emitované elektrony zřejmě vyšší energii než elektrony v kovu. Nejnižší energii elektronu mimo kov (ve vakuu), kdy elektron zůstává v klidu a nezískává žádnou kinetickou energii (tzv. vakuovou hladinu energie), oznašíme E_g . Rozdíl mezi touto energií a energií E_F elektronu na Fermiově hladině se nazývá výstupní práce φ elektronu z kovu (viz dále rovnici (6.24)).

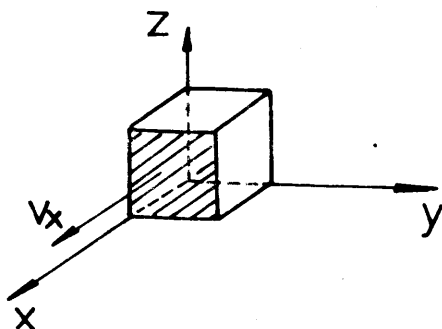
*) Oproti članku 3.2 vypouštíme nyní indexy (el) a V (záměna s jinou tepelnou kapacitou není možná).

Naším úkolem je vypočítat hustotu proudu elektronů tepelně emitovaných z kovu. V elementární fyzice je hustota proudu j dána vztahem $j = e_0 v n^*$, kde e_0 je náboj částice (elektronu), v rychlost částice ve směru proudu a n hustota částic. Mají-li částice různou rychlost v (a tedy též různou hybnost p a různou energii E), je nutno počítat s obecnějším vztahem

$$j = e_0 \int_{(p)} v n(p) dp, \quad (6.17)$$

v němž symbol $\int_{(p)}$ znamená integraci přes všechny hybnosti připadající v úvahu.

Dále budeme v přiblížení volných elektronů v kovu počítat emisi elektronů ze stěny krychle jednotkového objemu (obr. 6.4). Budeme předpokládat, že ze stěny vyznačené šrafováním (tj. ve směru osy $+x$) vystoupí všechny elektrony, jejichž energie dosáhne nebo převyší hodnotu E_s . Eventuální odraz elektronů od stěny krychle zpět do kovu budeme zanedbávat.



Obr. 6.4. K výpočtu hustoty proudu při termoemisi.

Podle vzorce (6.10) a výkladu k němu víme, že na jednotku objemu fázového prostoru připadá $2/h^3$ elektronových stavů. Počítáme-li s objemovou jednotkou ($L^3 = 1 \text{ m}^3$), pak na element prostoru hybností $dp_x dp_y dp_z$ připadá $(2/h^3) dp_x dp_y dp_z$ stavů. Po vynásobení tohoto počtu stavů pravděpodobností $F(E)$, že stav je obsazen elektronem, dostaneme pro hustotu elektronů s hybností p v intervalu hybností dp vztah

$$n(p) dp = \frac{2}{h^3} F(E) dp_x dp_y dp_z. \quad (6.18)$$

Je-li m hmotnost elektronu, pak $p_x = mv_x$ atd., takže podle (6.17) a (6.18) máme

$$j = \frac{2 e_0 m^3}{h^3} \int_{(v)} v_x F(E) dv_x dv_y dv_z. \quad (6.19)$$

Pro složky v_y, v_z připustíme všechny možné hodnoty, tj. od $-\infty$ do $+\infty$. Ve směru osy x , v němž počítáme emisi, omezíme složku v_x na takový interval, aby při energiích v tomto intervalu elektrony vystupovaly z kovu. Nejnižší rychlost v_{xs} tomu vyhovující je zřejmě dána vztahem

$$E_s = \frac{1}{2} m v_{xs}^2, \quad (6.20)$$

*) Tento vztah píšeme s kladným znaménkem, protože nám jde o absolutní hodnotu proudu (vznikajícího emisí záporně nabitých elektronů).

nejvyšší není nijak omezena. Podle (6.19) dostáváme pak

$$j = \frac{2 e_0 m^3}{h^3} \int_{v_{xs}}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x F(E) dv_x dv_y dv_z, \quad (6.21)$$

kde $F(E)$ je dána vzorcem (6.13) a $E = \frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$.

Pro výpočet hustoty emisního proudu j si především všimneme, že při integraci nabývají složky v_x , v_y , v_z velmi velkých hodnot, tedy i energie E jsou velmi velké, a jednotku je možno v (6.13) vůči exponenciále zanedbat. To znamená, že dále budeme počítat s Boltzmannovým výběžkem Fermiova-Diracova rozdělení.*) Podle (6.21) dostáváme tak

$$j = \frac{2 e_0 m^3}{h^3} \cdot \exp \frac{E_F}{k_B T} \int_{v_{xs}}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x \exp \left[-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2k_B T \right] dv_x dv_y dv_z. \quad (6.22)$$

Nejdříve vypočteme

$$\begin{aligned} & \int_{v_{xs}}^{\infty} v_x \exp \left[-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2k_B T \right] dv_x = \\ & = -\frac{k_B T}{m} \left\{ \exp \left[-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2k_B T \right] \right\}_{v_{xs}}^{\infty} = \\ & = \frac{k_B T}{m} \cdot \exp \left(-\frac{E_s}{k_B T} \right) \cdot \exp \left[-m(v_y^2 + v_z^2)/2k_B T \right], \end{aligned}$$

kde jsme dosadili podle (6.20). Podle (6.22) pak máme

$$j = \frac{2 e_0 m^2 k_B T}{h^3} \cdot \exp \left(-\frac{\varphi}{k_B T} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-m(v_y^2 + v_z^2)/2k_B T \right] dv_y dv_z, \quad (6.23)$$

kde jsme označili (viz též obr. 6.5 a 6.6)

$$\varphi = E_s - E_F. \quad (6.24)$$

Pro výpočet dvojného integrálu v (6.23) zavedeme substituci $x = (m/2k_B T)^{1/2} v_y$ apod. pro v_z . Tím je až na násobící faktor dvojný integrál převeden na součin dvou Laplaceových integrálů

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \pi^{1/2}.$$

Jako výsledek pak z (6.23) plyne

$$j = \frac{4 \pi m e_0 k_B^2}{h^3} T^2 \exp \left(-\frac{\varphi}{k_B T} \right). \quad (6.25)$$

Tím jsme odvodili Dushmanův-Richardsonův vzorec pro hustotu proudu při termoemisi elektronů z kovu. Hustota emisního proudu roste s teplotou, za normálních podmínek je určující exponenciální člen.

*) Z toho důvodu je též rozložení rychlostí elektronů emitovaných z kovu maxwellovské. Rovněž hustota emitovaných elektronů je velmi nízká.

Konstanta

$$A = \frac{4\pi m_0 e_0 k_B^2}{h^3} \quad (6.26)$$

by měla být pro všechny kovy stejná. Rozdíly, které se ve skutečnosti pozorují, jsou působeny nečistotami na povrchu kovu, zanedbáním odrazu elektronů zpět do kovu (viz výše) a tím, že ve vzorci (6.26) by měla místo m vystupovat efektivní hmotnost elektronu m_n^* (viz článek 7.6). Dosazením příslušných konstant do vzorce (6.26) plyne číselná hodnota

$$A = 1,20 \cdot 10^6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}.$$

Výstupní práce (elektronu z kovu) φ je charakteristická pro každý jednotlivý kov. Určuje se srovnáním teoretické závislosti (6.25) s experimentálně sledovanou závislostí $j=j(T)$ a obnáší řádově jednotky eV. Experimentálně pozorovaný průběh $j=j(T)$ je ve velmi dobrém souhlasu s teoretickým vzorcem (6.25) (až na odchylky v číselné hodnotě konstanty A).

Zákonem (6.25) se řídí nasycený emisní proud v přímo žhavených vakuových elektronkách (katody bez oxidové vrstvy). Různé teploty T se dosahuje různým nažhavením vlákna katody.

Závislost $j=j(T)$ byla počítána dříve s představou, že elektronový plyn se řídí zákony klasické fyziky. Byl získán vzorec (Richardsonův) tvaru $j \sim T^{1/2} \exp(-\varphi/k_B T)$ (viz o tom např. [3]). Rozlišení mezi klasickým a kvantovým výsledkem je velmi obtížné, nicméně přesná měření potvrdila platnost vzorce (6.25).

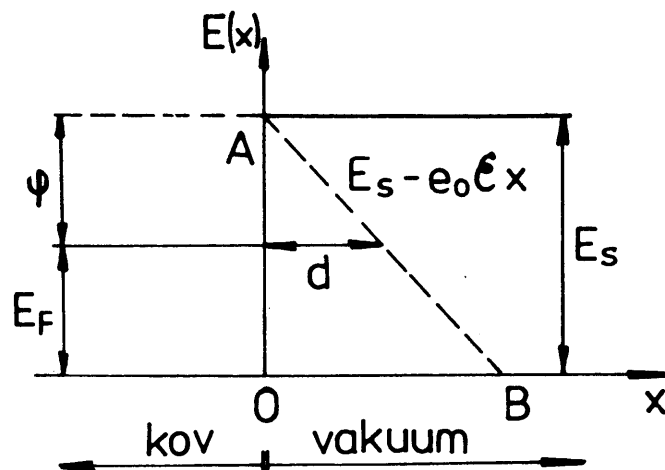
6.4. Studená (tunelová) emise a fotoemise

Je-li kov vystaven působení elektrického pole, jehož intenzita má velikost řádově $10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ až $10^9 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, vystupují z kovu elektrony a vzniká emisní elektronový proud. Tento jev, protože nastává u nežhaveného kovu, se nazývá studená emise nebo autoemise (elektronů z kovu), a kvůli vyloučení termoemise se experimentálně sleduje za nízkých teplot.

Studená emise se vysvětluje průchodem elektronu potenciálovým valem (tunelový jev, odtud též název "tunelová emise"). Orientujme elektrické pole o intenzitě \vec{E} kolmo k povrchu kovu. Uvnitř kovu je pole nulové. Vně kovu působí na elektrony síla $-e_0 \vec{E}$, tedy při naší orientaci pole odpovídající energie je $-e_0 \vec{E} \cdot \vec{x}$. Tato energie se sčítá s energií E_F elektronu mimo kov (ve vakuu, viz článek 6.3). Celková situace je znázorněna na obr. 6.5, kde rozhraní kov - vakuum klademe do počátku. Počítáme-li energii od nulové hladiny, má potenciálový val trojúhelníkový tvar OAB. Má-li studená emise nastat v pozorovatelné míře, musí šířka valu d měřená ve výši Fermiovy hladiny být řádově 1 nm nebo méně. ^{*})

Průchod částic potenciálovým valem se řeší v kvantové mechanice. Obvykle se uvažuje pravouhlý potenciálový val, náš trojúhelníkový val lze složit z limitně úzkých pravouhlých valů. Teoreticky se odvozuje a experimentálně po-

^{*}) Podle článku 6.2 mohou energii měnit jen ty elektrony, jejichž energie je v okolí E_F (nebo E_{F0}); proto se počítá se šířkou valu ve výši E_F (nebo E_{F0}).



Obr. 6.5. K výkladu studené emise.

tvrdí, že pro hustotu proudu j při studené emisi platí

$$j = B \xi^2 \exp(-\beta/\xi),$$

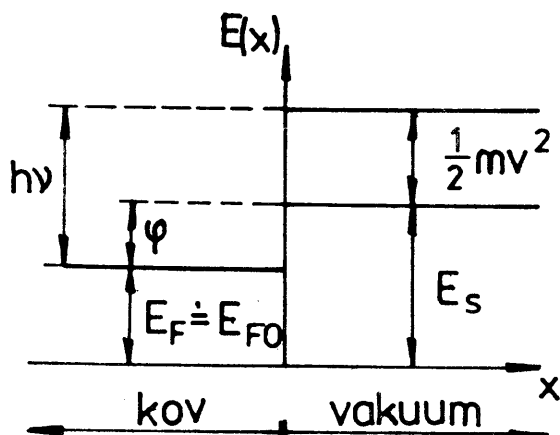
kde B a β jsou konstanty charakteristické pro každý jednotlivý kov. Všimněme si, že velikost intenzity elektrického pole ξ má v tomto vzorci stejnou úlohu, jako teplota T ve vzorci (6.25), za normálních okolností je určující exponenciální člen. Podrobněji o studené emisi viz např. [4] a [5].

Je na místě poznamenat, že k energii elektronu ve vnějším elektrickém poli $-e_0 \xi x$ se přičítá ještě tzv. zrcadlový potenciál.* Tento potenciál má původ v tom, že elektron, který vystoupil z kovu, kov zpětně polarizuje, a tím vzniká přitažlivá síla mezi elektronem a kovem. Jak známo z elementární elektrostatičky, řeší se tato úloha zrcadlovým obrazem elektronu v kovu; odtud název pro příslušný potenciál. Ukazuje se, že zrcadlový potenciál snižuje výstupní práci elektronu z kovu, měřenou při určitém vnějším elektrickém poli. Tento jev, zvaný Schottkyův, se uplatňuje i v polích, jaká existují mezi katodou a anodou při měření nasyceného proudu ve vakuových elektronkách. Přesně vzato, nasyceného proudu se nedosahuje, a ve skutečnosti v oblasti tzv. nasycení proud poněkud vzrůstá s přiloženým anodovým napětím. Je vhodné upozornit, že při Schottkyově jevu elektrony přeskakují přes poněkud snížený potenciálový val, při studené emisi tímto valem procházejí.

Co se týče fotoemise, zmíníme se stručně o tzv. vnějším fotoefektu, tj. o výstupu elektronu z kovu účinkem světelných kvant. Celkovou situaci znázorňuje obr. 6.6, který je analogický k obr. 6.5. Kvantem energie $h\nu$ (ν = frekvence dopadajícího světla) je elektron vyzdvižen prakticky vždy z Fermiovy hladiny (meze) nebo jejího těsného okolí na vakuovou hladinu E_S a obecně ještě získá kinetickou energii $(1/2)mv^2$. Z obr. 6.6 plyne

$$E_{F0} + h\nu = E_S + \frac{1}{2}mv^2, \quad E_S = E_{F0} + \varphi,$$

* Názvu "zrcadlový potenciál" užíváme ve shodě s literaturou. Ve skutečnosti jde ovšem o energii. Podobně "potenciálový val."



Obr. 6.6. K výkladu fotoemise.

tedy

$$h\nu = \varphi + \frac{1}{2}mv^2, \quad (6.27)$$

což je známá rovnice fotoefektu (Einsteinova). Píšeme-li φ jako $\varphi = h\nu_0$, znamená ν_0 mezní frekvenci, pod níž (tj. pro $\nu < \nu_0$) fotoefekt již nena-
stává. Např. pro sodík je $\nu_0 = 5,15 \cdot 10^{14}$ Hz a příslušná vlnová délka $\lambda_0 =$
 $= 582$ nm (tzv. dlouhovlnná mez fotoefektu). Měření ν_0 je jedna z dalších
možností určení výstupní práce φ .

Dosavadní úvahy se týkaly zákona zachování energie při fotoefektu. Je-li
 h/λ hybnost fotonu, p_0 a p hybnost elektronu před absorpcí a po absorpci
fotonu, zákon zachování hybnosti vyžaduje (počítáme-li s velikostmi přísluš-
ných vektorových veličin)

$$p = p_0 + h/\lambda. \quad (6.28)$$

Lze snadno ukázat, že v rámci našich znalostí o volných elektronech v kovech
nelze rovnici (6.28) splnit: Je-li elektron vyzdvižen z Fermiovy meze E_{F0}
na hladinu E_s , platí zřejmě $p_0 = (2mE_{F0})^{1/2}$, $p = (2mE_s)^{1/2}$. V řádovém odhadu
je p i p_0 rovno $(10^{-30} \cdot 10^{-19})^{1/2}$ kg.m.s⁻¹ $\approx 10^{-25}$ kg.m.s⁻¹. Uvažujeme-li
střed viditelného oboru světla, je $\lambda \approx 600$ nm a $h/\lambda \approx 10^{-27}$ kg.m.s⁻¹. Ener-
gie E_s jsou u různých kovů v hrubém přiblížení rovny dvojnásobkům energií
 E_{F0} , takže p je o několik desítek procent větší než p_0 . Naproti tomu hybnost
fotonu reálně přicházející v úvahu zvyšuje p_0 pouze o několik procent. Dů-
vod, proč tedy volné elektrony v kovu mohou absorbovat fotony, záleží v tom,
že naše úvahy jsou aproximativního charakteru a že se v kovech uplatňují i
povrchové jevy, které jsme nezapočítávali.

6.5. Kontaktní potenciál. Termodynamický význam Fermiovy energie

Představme si myšlenkový pokus, že dva různé kovy přiblížíme jejich do-
konale rovnými povrchy na vzdálenost řádově 0,1 nm (meziatomové vzdálenosti
v krystalové mřížce kovu). Z obou kovů budou vystupovat elektrony, v limitě
absolutní teplotní nuly vlivem tunelového jevu, jinak též vlivem termoemise,
a přecházet z jednoho kovu do druhého. Tím jeden z kovů získá kladný, druhý
záporný náboj, a mezi kovy se objeví potenciálový rozdíl zvaný kontaktní po-
tenciál U_k . Při vyzvednutí elektronu z Fermiovy meze (nebo její blízkosti,
článek 6.4) do vakuového prostoru mimo první kov se vynaloží práce φ_1 , při

zpětném uložení elektronu na Fermiovu mez druhého kovu se získá práce φ_2 . Přenesení elektronu s nábojem e_0 potenciálovým rozdílem U_k pozorovaným mezi kovy znamená změnu energie $e_0 U_k$, tedy zřejmě $e_0 U_k = \varphi_1 - \varphi_2$. Vidíme, že měřením U_k lze určovat rozdíl mezi výstupními pracemi elektronů z obou kovů, nebo, je-li např. φ_1 známo, určovat φ_2 . O konkrétním provedení viz např. [6].

Podstatná je skutečnost, že rovnovážný stav výměny elektronů mezi kovy nastává při vyrovnání Fermiových hladin obou kovů. To dokážeme následujícími úvahami, a vyvodíme důsledky, které z toho plynou. Odvozujeme-li rozdělovací funkci (6.11), užíváme podmínky (viz fyzikální statistiku)

$$\delta(\ln W - \alpha N - \beta E) = 0, \quad (6.29)$$

která vyjadřuje požadavek maxima termodynamické pravděpodobnosti W při zachování stálého počtu částic N a stálé energie E . Užitím Boltzmannova vztahu pro entropii $S = k_B \ln W$ přechází (6.29) na tvar

$$\frac{1}{k_B} \delta S - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0 \quad (6.30)$$

neboli pro $E = \text{konst.}$

$$\alpha = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \cdot \quad (6.31)$$

Indexy E, V značí konstantní energii a konstantní objem; konstantní energie se započítává v (6.30) podmínkou $\delta E = 0$, konstantní objem je dán realitou uvažovaného děje (přestup elektronu mezi dvěma kovy, objem soustavy zachován). V termodynamice se definuje chemický potenciál μ vztahem

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \cdot \quad (6.32)$$

Z rovnic (6.12), (6.31) a (6.32) pak vyplývá

$$E_F = \mu, \quad (6.33)$$

neboli Fermiova energie, zavedená a diskutovaná výše, má z termodynamického hlediska význam chemického potenciálu.

Dva kovy, přiložené k sobě, představují termodynamicky uzavřený systém, neboť pro tuto soustavu je splněna podmínka konstantní energie E a konstantního objemu V (a navíc konstantní teploty T). V takovém případě nabývá entropie maximální hodnoty, $\delta S = 0$. Ze (6.32) pak plyne pro soustavu dvou kovů jako celek

$$\mu \delta N = 0. \quad (6.34)$$

Chemické potenciály obou kovů označíme μ_1 a μ_2 ; dále uvažíme, že chemický potenciál je aditivní veličina a že v jednom kovu elektrony ubývají ($-\delta N$), v druhém přibývají ($+\delta N$). Pak (6.34) přechází na tvar

$$\mu_1 (-\delta N) + \mu_2 (\delta N) = 0,$$

neboli

$$\mu_1 = \mu_2, \quad E_{F1} = E_{F2}. \quad (6.35)$$

Tím je výše uvedené tvrzení dokázáno.

Všimněme si, že jsme pro kovy nepoužili žádné jiné jejich specifické vlastnosti, než že se v nich elektrony řídí Fermiovou-Diracovou statistikou. Proto výsledek (6.35) je ve fyzice pevných látek obecný, pokud v daném konkrétním případě platí Fermiova-Diracova statistika. Jde např. o styk kovu s polovodičem, přechod P-N apod., viz dále kapitolu 13.

Literatura

- [1] Lacina A.: Pokroky mat. fyz. astr. 28 (1983), str. 342^{*})
- [2] Varikaš V.M., Chačatrjan J.M.: Sbírnka řešených úloh z fyziky pevných látek, SPN Praha 1976
- [3] Petržílka V., Šafrata S.: Elektřina a magnetismus, nakl. ČSAV Praha 1956, str. 275
- [4] Blochincev D.I.: Základy kvantové mechaniky, nakl. ČSAV Praha 1956, str. 357
- [5] Davydov A.S.: Kvantová mechanika, SPN Praha 1978, str. 95
- [6] Brož J. a kol.: Základy fyzikálních měření II, SPN Praha 1974, str. 449

Význam použitých symbolů

- A - konstanta v Dushmanově-Richardsonově vzorci
- C - konstanta u vlnové funkce (stanoví se normováním)
- d - šířka potenciálového valu (u studené emise)
- E_g - vakuová hladina energie elektronu
- $G(p)dp$ - počet elektronových stavů v geometrickém objemu L^3 a v intervalu hybnosti dp
- $g(E)$ - hustota stavů (viz cvičení)
- k - vlnové číslo elektronu
- L - rozměr potenciálové jámy (hrana krychle v trojrozměrném případě)
- N - počet částic (počet elektronů přecházejících mezi dvěma kovy)
- n - kvantové číslo, hustota elektronů
- n_x, n_y, n_z - kvantová čísla
- p - hybnost elektronu
- R - poloměr koule, plynová konstanta
- r - relativní počet elektronů zvyšujících energii
- U_k - kontaktní potenciál
- v - rychlost elektronu
- W - termodynamická pravděpodobnost
- α, β - Lagrangeovy neurčité multiplikátory
- μ - chemický potenciál
- φ - výstupní práce elektronu z kovu

^{*}) Krátce před odevzdáním skripta do tisku vyšla na toto téma další práce:
[7] Černý V., Pišút J., Prešnajder P.: Pokroky mat. fyz. astr. 30 (1985), str. 226

7. PÁSOVÁ TEORIE PEVNÝCH LÁTEK

7.1. Vznik energiových pásů v pevných látkách

Jak jsme poznali, představa volných elektronů je úspěšná ve výkladu různých fyzikálních vlastností kovů; vrátíme se k ní dále u transportních jevů v kovech (kapitola 8) a při výpočtu paramagnetické elektronové susceptibility (článek 9.4). Přesto však nepostačuje k výkladu četných dalších jevů v pevných látkách, zejména v jejím rámci nelze vysvětlit rozdíl mezi kovem, izolantem a polovodičem.

Snadno pochopíme, že místo konstantního potenciálu, v němž jsme počítali pohyb elektronů, je v obecnějším pojetí nutno započíst potenciál periodicky proměnný s periodou krystalové mřížky. Ukazuje se, že potom původní kvazispodílité rozdělení energie elektronů podle obr. 6.1 je přerušeno oblastmi (tzv. pásy), v nichž nemohou existovat žádné dovolené hodnoty energie (tzv. zakázané pásy). To vede k určitému zobecnění výsledků z kapitoly 6, v němž ovšem teorie volných elektronů musí být obsažena jako speciální případ.

Než postoupíme dále, musíme si uvědomit, že pevná látka představuje ve skutečnosti problém extrémně velkého počtu iontů a elektronů. Aby bylo možno jednotlivé konkrétní úlohy z fyziky pevných látek řešit, užívá se různých aproximací. Často se vychází z předpokladu, že ionty a elektrony tvoří dva samostatné systémy, jejichž interakci je možno pokládat za slabou poruchu. Na druhé straně je oprávněna představa, že elektrony jsou určitým způsobem vázány s tepelným pohybem iontů. Vzhledem k malé hmotnosti elektronů vůči hmotnosti iontů můžeme předpokládat, že elektrony sledují pohyb iontů, tj. pohybují se vůči iontům "adiabaticky". To je základem tzv. adiabatického přiblížení (Bornova-Oppenheimerova). I v tomto přiblížení zůstává však problém mnoha elektronů vzájemně na sebe působících. Proto se přechází k tzv. jednoelektronovému přiblížení, tj. předpokládá se, že každý elektron se pohybuje nezávisle ve statickém potenciálovém poli, které zahrnuje v průměru vzájemné působení daného elektronu se všemi ionty a se všemi ostatními elektrony. Přitom v Hartreeově přiblížení vlnová funkce soustavy elektronů se vyjadřuje jako součin vlnových funkcí jednotlivých elektronů (a celková energie soustavy elektronů je dána jako součet energií jednotlivých elektronů), v Hartreeově-Fockově přiblížení, respektujícím Pauliův princip, jako antisymetrická lineární kombinace těchto součinů (tzv. Slaterův determinant).

Bližší poučení o zmíněné problematice nalezne zájemce v literatuře, např. [1] a [2]. V našem dalším výkladu budeme zjednodušeně zkoumat pohyb jednoho elektronu v potenciálovém poli iontů, které se trvale nacházejí v rovnovážných polohách. K výkladu vzniku zakázaných pásů v energiovém spektru elektronů zvolíme tyto postupy:

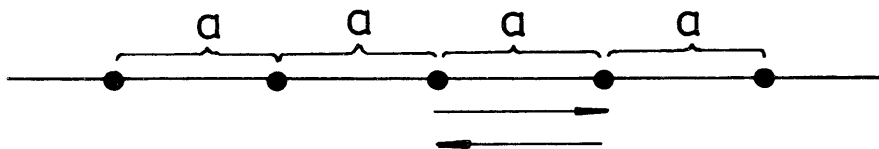
1. Rozštěpení energiových hladin jednotlivých atomů při jejich kondenzaci na pevnou látku.
2. Braggův odraz.
3. Model Kronigův-Penneyův.

Uvedené body jsou seřazeny podle stoupající náročnosti přístupu. Z důvodu ucelenosti výkladu probereme bod 1. v souvislosti s rozlišením kov - izo-

lant - polovodič (článek 7.5), bod 3. v návaznosti na Blochovu větu (článek 7.3). V tomto článku se soustředíme na výklad podle Braggova odrazu.

Elektronu, pohybujícímu se v pevné látce, lze přiřadit de Broglieovu vlnovou délku $\lambda = h/mv = h/p$, $p = (2mE)^{1/2}$ (význam znaků viz článek 6.1). Vzniká otázka, zda elektrony všech vlnových délek, tj. všech rychlostí, hybností nebo energií, jsou ve stejné míře vystaveny účinku periodicky proměnného potenciálu krystalové mřížky (tj. s krystalovou mřížkou silně interagují) nebo zda pro některé z nich je vliv periodického potenciálu mřížky zanedbatelný (tj. zda jde o elektrony pohybující se v určitém průměrném konstantním potenciálu, jinak volné elektrony). Zde je potřeba uvědomit si, že podmínka silné interakce mezi elektromagnetickou vlnou a krystalovou mřížkou je známa: vyjadřuje ji Braggova rovnice (2.14), při jejímž splnění dochází k mnohonásobnému odrazu vln na krystalových rovinách a ke vzniku interferenčních maxim ve vybraných směrech. Aplikací Braggovy rovnice lze skutečně dospět k výkladu pásů zakázaných energií pro trojrozměrnou krystalovou mřížku; my se však omezíme na jednorozměrný model.*)

Šíří-li se vlna o vlnové délce λ v řadě atomů vzdálených vzájemně o mřížkovou konstantu a (obr. 7.1), je podmínka interferenčního zesílení vlny



Obr. 7.1. Jednorozměrný model krystalové mřížky.

po odrazu od jednoho atomu a návratu k sousednímu atomu (v obrázku znázorněno šipkami) vystižena rovnicí

$$2a = n \lambda, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (7.1)$$

což je jednorozměrná analogie Braggovy rovnice. Ve vlnovém popisu hybnost elektronu***) se vyjadřuje jako $p = \hbar k$, srov. (6.5). Nahradíme-li zde hybnost elektronu jeho vlnovou délkou podle de Broglieova vztahu $p = h/\lambda$, $\hbar = h/2\pi$, a pak dosadíme do (7.1), dostaneme

$$k = n(\pi/a), \quad n = 1, 2, \dots \quad (7.2)$$

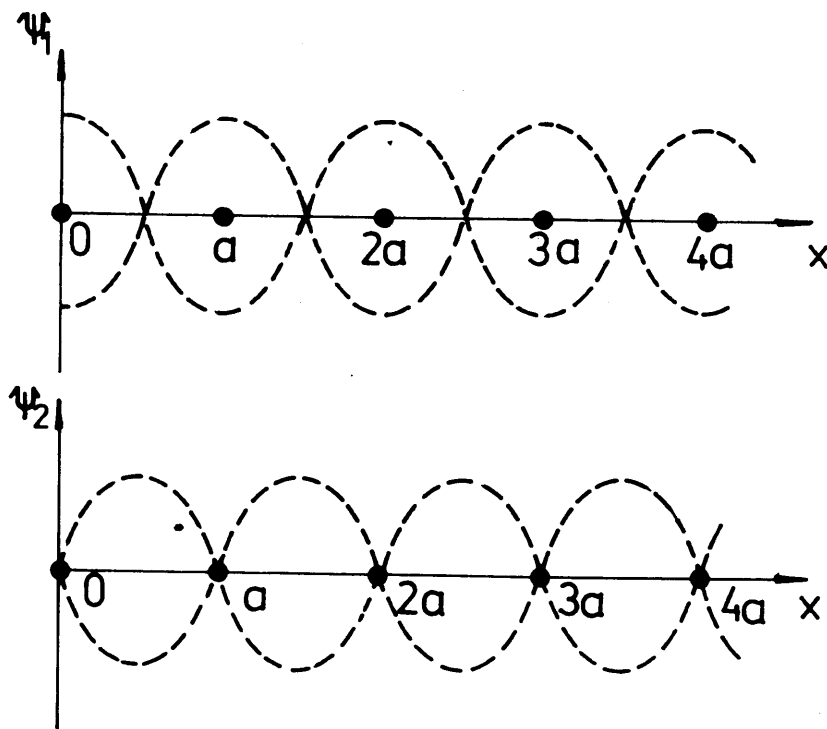
Rovnice (7.2) představuje podmínku, kterou musí splňovat vlnové číslo elektronu k , aby elektron byl v silné interakci s jednorozměrnou mřížkou (řadou) atomů o mřížkové konstantě a .

Na druhé straně je známo, že mnohonásobným odrazem v řadě bodů a opakujícím se interferenčním zesílením vznikají stojaté vlny. Uvažujeme-li základ-

*) Předpokládáme, že de Broglieovy vlny interagují s krystalovou mřížkou stejně, jako elektromagnetické vlny. Že tomu tak je, lze dokázat pokusně (např. elektrony určitých vlnových délek dovnitř krystalu vůbec nepronikají, ale odrážejí se).

**) U elektronu, pohybujícího se v periodickém potenciálu krystalové mřížky, je ve skutečnosti potřeba počítat s jeho kvazihybností (článek 7.2).

ní kmit, existují dva typy stojatých vln: s kmitnami v bodech, vymeziujících prostředí (na atomech), a s kmitnami uprostřed mezi těmito body (mezi atomy). Pro náš případ jsou dvě možné vlnové funkce, charakterizující de Broglieovy vlny (základní kmit, $n = 1$), znázorněny v obr. 7.2. Vlnová funkce ψ_1 má maximum amplitudy v místech atomů, tj. elektrony se budou vyskytovat s největší pravděpodobností v okolí atomů; v druhém případě (vlnová funkce ψ_2) nejpravděpodobnější poloha elektronu je uprostřed mezi atomy. V prvním případě



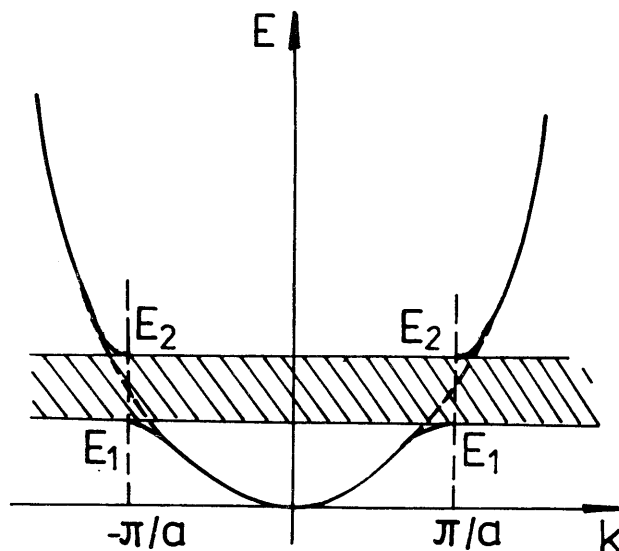
Obr. 7.2. Dva typy stojatých vln v řadě bodů (atomů).

budou elektrony vystaveny bezprostřednímu silovému působení atomů ("přitaženy" k atomům) a jejich energie E_1 bude značně nízká, rozhodně nižší než energie E_2 elektronů vzdálených do středních poloh mezi atomy (srov. s energií elektronu v Bohrově modelu vodíkového atomu). Pokud by se však elektron pohyboval volně v řadě atomů, jeho energie E , představující energii volného elektronu, by ležela mezi hodnotami energií E_1 a E_2 , tj. platilo by $E_1 < E < E_2$. Zjišťujeme tedy, že v bodě $k = \pi/a$ ($n = 1$ v (7.2)) původně spojitý průběh energie $E = E(k)$ podle obr. 6.1 je nutně nahrazen nespojitostí (skokem). Výslednou situaci znázorňuje obr. 7.3, v němž oblast neexistujících energií (zakázaný pás energií) je vyznačena šrafováním. Vyšší kmity ($n = 2, 3, \dots$) vedou pak k vzniku dalších zakázaných pásů; výsledek je v souvislosti s Kronigovým-Penneyovým modelem uveden v článku 7.3 (obr. 7.6).

7.2. Blochova věta. Kvazihybnost elektronu

V článku 6.1 jsme se zabývali řešením Schrödingerovy rovnice (6.1) pro případ, že potenciál $V = \text{konst.} = 0$ eV. Nyní se pokusíme zodpovědět otázku, jakého typu jsou vlnové funkce, které jsou řešením Schrödingerovy rovnice, je-li potenciál V periodicky proměnný. Přitom se omezíme na jednorozměrný model krystalové mřížky.

Předpokládejme, že potenciál, v němž se elektron pohybuje, přejímá pe-



Obr. 7.3. Vznik zakázaného pásu v původně spojitém spektru energie $E = E(k)$. Periodicitu krystalové mřížky, tj. $V(x + a) = V(x)$ (zde souřadnicí x rozumíme libovolnou polohu v jednorozměrné krystalové mřížce, viz obr. 7.1 a 7.2). Je zřejmé, že s takto periodicky proměnným potenciálem je Schrödingerova rovnice, popisující pohyb elektronu v periodickém poli, invariantní vůči jakékoli záměně (posuvu, translaci) $x \rightarrow x + a$.*) Dále vidíme, že je-li $\psi(x)$ vlnová funkce některého stacionárního stavu, pak funkce $\psi(x + a)$ je též řešením Schrödingerovy rovnice popisujícím tentýž stav elektronu. To však znamená, že funkce $\psi(x)$ a $\psi(x + a)$ se mohou lišit nejvýše násobící konstantou C , tj.

$$\psi(x + a) = C \psi(x), \quad (7.3a)$$

a musí platit

$$|C| = 1. \quad (7.3b)$$

Podmínka (7.3b) vyplývá z toho, že při jejím nesplnění by vlnové funkce při opětovaném posuvu o mřížkovou konstantu ve směru $+x$ nebo $-x$ neustále vzrůstaly, což by odporovalo obecnému požadavku konečnosti vlnových funkcí. Splněním podmínky (7.3b) se též zachovává normování vlnových funkcí (7.3a).

Lze ukázat, že nejobecnější funkce, splňující požadavky (7.3a,b), má tvar

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x), \quad (7.4a)$$

kde k je libovolné reálné číslo a

$$u_k(x + a) = u_k(x). \quad (7.4b)$$

Index k se v obecném zápise připojuje proto, aby se vyjádřilo, že funkce ψ a obecně u závisí na k ; při konkrétním výpočtu tato závislost vychází automaticky. Konstatování, že funkce (7.4a) s podmínkou (7.4b) řeší Schrödingerovu rovnici v případě periodicky proměnného potenciálu, se nazývá Blochova věta (nebo teorém), a funkce (7.4a) je tzv. Blochova funkce. S uvažováním rovnice

*) V úvahách o potenciálu i Schrödingerově rovnici bychom přirozeně mohli počítat s libovolným celistvým násobkem mřížkové konstanty.

(6.2) lze Blochovu větu vyslovit takto: Schrödingerovu rovnici, v níž potenciál má stejnou periodu jako je perioda krystalové mřížky (mřížková konstanta a), řeší rovinné vlny typu $\exp(ikx)$, jejichž amplituda $u_k(x)$ není konstantní, ale mění se periodicky s periodou krystalové mřížky.

Použijeme-li (7.4a) a (7.4b), dostáváme

$$\psi_k(x+a) = e^{ik(x+a)} u_k(x+a) = e^{ika} e^{ikx} u_k(x) = e^{ika} \psi_k(x). \quad (7.5)$$

Toto je důležitá vlastnost Blochovy funkce potřebná při řešení konkrétních úloh; zároveň je prokázáno splnění podmínek (7.3a,b), formulovaných výše, neboť $|\exp(ika)| = 1$.

Vlnová funkce (7.4a) představuje jisté zobecnění vlnové funkce volného elektronu (6.2): číslo k se i v tomto případě nazývá vlnové číslo a součin

$$P = \hbar k \quad (7.6)$$

je kvazihybnost elektronu (též: kvaziimpuls). Srovnáním (6.5) a (7.6) vidíme, že vlastní hodnoty kvazihybnosti elektronu jsou dány stejným vztahem, který platí pro hybnost volného elektronu. Kvazihybnost se měří ve stejných jednotkách jako hybnost a zachovává se při pohybu elektronu v poli krystalové mřížky; naproti tomu hybnost elektronu se v tomto případě nezachovává.

Energie elektronu je funkcí jeho kvazihybnosti, $E = E(P)$, popř. též $E = E(k)$. Obdobně jako v klasické fyzice získá se střední rychlost elektronu derivací energie podle kvazihybnosti, tj.

$$v = \frac{\partial E(k)}{\hbar \partial k}. \quad (7.7)$$

Střední hodnota hybnosti elektronu není obecně rovna jeho kvazihybnosti; např. za situace podle obr. 7.2 je střední hybnost elektronu nulová (dvě stojaté vlny, elektron se nepohybuje^{*)}, kvazihybnost $P = \hbar \pi/a$.

Pro elektron pohybující se v krystalu je časová změna kvazihybnosti rovna vnější síle o velikosti F působící na elektron; tím se započítává, že elektron je v krystalu kromě vnějších sil vystaven ještě silovému působení krystalové mřížky. Platí tedy

$$\hbar \frac{dk}{dt} = F \quad (7.8a)$$

nebo obecněji, počítáme-li v trojrozměrném prostoru s vlnovým vektorem \vec{k} ,

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}. \quad (7.8b)$$

Charakteristickým znakem kvazihybnosti, odlišujícím ji od hybnosti, je její nejednoznačnost. To snadno zjistíme, uvážíme-li, že různé hodnoty k , pro něž je exponenciální člen v (7.5) stejný, jsou fyzikálně ekvivalentní a odpovídají jednomu a témuž stavu elektronu. Jelikož pro libovolné celé n platí

$$e^{i[k+2\pi(n/a)]a} = e^{ika},$$

vyplývá odtud pro kvazihybnost P

^{*)} Nulová hybnost elektronu plyne též z rovnice (7.7): v bodě $k = \pi/a$ má závislost $E = E(k)$ směrnici rovnu nule (obr. 7.3), $\partial E / \partial k = 0$, $p = mv = 0$.

$$P(k + n [2 \pi / a]) = P(k). \quad (7.9a)$$

apod. pro energii E

$$E(k + n [2 \pi / a]) = E(k). \quad (7.9b)$$

V analogii s výkladem v článku 2.1 můžeme zlomek $2\pi/a$ pokládat za mřížkovou konstantu reciprokého prostoru. Lze tedy výsledky (7.9a,b) vyslovit tak, že kvazihybnost a energie elektronu jsou periodickou funkcí mřížkové konstanty reciprokého prostoru.

Kromě periodičnosti, vyjádřené rovnicí (7.9b), má energie E ještě tu vlastnost, že je nezávislá na směru pohybu elektronu v krystalové mřížce (na směru šíření de Broglieovy vlny), tedy

$$E(k) = E(-k). \quad (7.10)$$

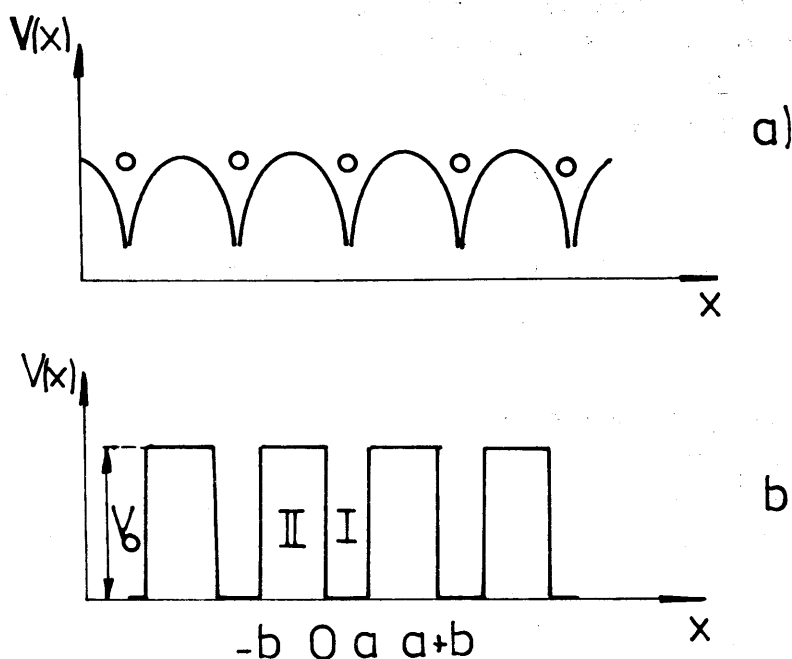
Obecný důkaz tvrzení (7.10) se zakládá na tom, že vlnová funkce ψ a s ní komplexně sdružená funkce ψ^* , vyhovují-li obě Schrödingerově rovnici, popisují obě dva stavy elektronu s touž energií E. Přitom funkce ψ^* se při translaci $x \rightarrow x + a$ násobí faktorem $\exp(-ika)$, tj. odpovídá jí vlnové číslo $-k$.

Protože podle (7.10) je energie elektronu v každém pásu sudou funkcí vlnového čísla, je při zobrazování závislosti $E = E(k)$ (obr. 7.3 aj.) možné omezit se na obor nezáporných čísel k . Tohoto způsobu se v četných učebnicích skutečně používá.

O kvazihybnosti a důsledcích, které z její existence plynou, jsme pojednali jen velmi stručně. Zájemce o hlubší studium je nutno odkázat na teoretickou literaturu, např. [3].

7.3. Model Kronigův-Penneyův

Průběh potenciálu V pro elektron pohybující se po ose x v jednorozměrné mřížce atomů je zřejmě typu podle obr. 7.4a (srov. s výkladem v článku 7.1).



Obr. 7.4. Průběh potenciálu V v jednorozměrné mřížce atomů (O = atomy). a) Odpovídající realitě. b) Podle Kronigova-Penneyova modelu.

Kronig a Penney aproximují tento průběh periodicky se střídajícími pravouhlymi jamami a valy (obr. 7.4b). Podle jejich představy je průběh potenciálu v okolí atomu schematizován potenciálovými jamami ($V=0$) šířky a , mezi atomy existují potenciálové valy šířky b a výšky V_0 .

V oblasti jámy I Schrödingerova rovnice má tvar

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0, \quad (7.11)$$

v oblasti valu II

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \psi = 0. \quad (7.12)$$

Budeme předpokládat, že $E < V_0$, a zavedeme dvě pomocné veličiny

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \text{a} \quad \beta^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}. \quad (7.13a,b)$$

Použijeme toho, že řešením rovnic (7.11), (7.12) musí být Blochovy funkce (7.4a); po výpočtu druhé derivace funkce (7.4a) a dosazení do rovnic (7.11), (7.12) vychází: v oblasti jámy I

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} + (\alpha^2 - k^2)u = 0 \quad (7.14a)$$

a v oblasti valu II

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} - (\beta^2 + k^2)u = 0 \quad (7.14b)$$

(index k vynecháváme, závislost u na k je zřejmá). Řešením rovnic (7.14a,b) jsou funkce typu $u \sim \exp(cx)$ (c = konstanta). Po dosazení, vyřešení příslušné kvadratické charakteristické rovnice a lineární kombinaci obou výsledků dostáváme: v oblasti jámy I

$$u_I = Ae^{i(\alpha - k)x} + Be^{-i(\alpha + k)x} \quad (7.15a)$$

a v oblasti valu II

$$u_{II} = Ce^{(\beta - ik)x} + De^{-(\beta + ik)x}, \quad (7.15b)$$

kde A, B, C, D jsou nenulové konstanty (indexy I a II potřebujeme dále k rozlišení funkcí v oblasti jámy a v oblasti valu). Podmínky spojitosti vlnových funkcí a jejich derivací vyžadují, aby

$$u_I(0) = u_{II}(0), \quad (du_I/dx)_{x=0} = (du_{II}/dx)_{x=0}, \quad (7.16a,b)$$

z podmínky (7.4b) periodicity funkce u plynou požadavky

$$u_I(a) = u_{II}(-b), \quad (du_I/dx)_{x=a} = (du_{II}/dx)_{x=-b}. \quad (7.17a,b)$$

Aplikací podmínek (7.16a,b) a (7.17a,b) na rovnice (7.15a,b) lze určit vlnové funkce a přípustné oblasti energie elektronu. K zjednodušení tohoto obecného postupu se předpokládá, že b je limitně malé a V_0 nekonečně velké a tedy podle (7.13b) nekonečně velké je i β^2 , avšak součin $\beta^2 b$ zůstává

konečný. Pro další výpočet se s výhodou zavádí označení

$$\lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \beta \rightarrow \infty}} \frac{\beta^2 ab}{2} = P \quad (*) \quad (7.18)$$

Při limitně malém b se stává rozměr jámy a periodou potenciálu (původní perioda byla $a+b$), takže podmínku periodicity funkce u_I lze psát jako $u_I(0) = u_I(a)$, tj. podle (7.15a)

$$A + B = Ae^{i(\alpha - k)a} + Be^{-i(\alpha + k)a} \quad (7.19)$$

Dále platí ve vyhovujícím přiblížení (podle Taylorova rozvoje funkce du/dx)

$$(du_I/dx)_{x=a} = (du_I/dx)_{x=0} - b(d^2u_{II}/dx^2)_{x=0} \quad (7.20)$$

Uvážíme-li, že pro velmi velká β je $u_{II} = C \exp(\beta x)$ a $d^2u_{II}/dx^2 = \beta^2 u_{II}$, dostáváme podle (7.18) a (7.16a)

$$b(d^2u_{II}/dx^2)_{x=0} = b\beta^2 u_{II}(0) = (2P/a)u_I(0)$$

neboli podle (7.20) a (7.15a)

$$\begin{aligned} i(\alpha - k) Ae^{i(\alpha - k)a} - i(\alpha + k) Be^{-i(\alpha + k)a} = \\ = [i(\alpha - k) - (2P/a)] A - i[(\alpha + k) + (2P/a)] B \end{aligned} \quad (7.21)$$

Rovnice (7.19) a (7.21) jsou homogenní lineární rovnice pro A a B , u nichž podmínka netriviálního řešení vyžaduje, aby determinant soustavy byl roven nule. Zavedeme-li označení

$$X = 1 - e^{i(\alpha - k)a}, \quad Y = 1 - e^{-i(\alpha + k)a},$$

podmínka pro anulování determinantu zní:

$$\begin{vmatrix} X & Y \\ i(\alpha - k)X - (2P/a) & -i(\alpha + k)Y - (2P/a) \end{vmatrix} = 0 \quad (7.22)$$

Výpočtem (viz cvičení) dostáváme

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka \quad (7.23)$$

Při zadaných P , a a k je (7.23) implicitní rovnice pro α , tedy podle (7.13a) též pro energii elektronu E . Z toho plyne několik skutečností:

1. Jelikož $-1 \leq \cos ka \leq 1$, smí i levá strana rovnice (7.23) nabývat hodnot jen mezi -1 a 1 . To však znamená, že hodnoty α , které splňují rovnici (7.23), mohou se pohybovat pouze v určitém intervalu (oblasti, popř. oblastech). Z toho nutně plyne existence možných (dovolených) a nepřipustných (zakázaných) oblastí energie (energiových pásů).

2. Veličina P , zavedená vztahem (7.18), je mírou rozměru potenciálového valu co do šířky b , výšky V_0 . Jestliže $P \rightarrow 0$, pak z rovnice (7.23) plyne $\alpha = k$ (**)

*) P zde neznámá kvazihybnost elektronu. U tohoto označení zůstáváme proto, že je běžné v literatuře.

**) Obecnější vyjádření $\alpha a = ka + 2n\pi$ ($n=1,2,\dots$) nepřináší fyzikálně žádný další výsledek, neboť pak $E = (\hbar^2/2m) [k + n(2\pi/a)]^2$, a to podle (7.9b) vede opět k (6.3a).

neboli podle (7.13a)

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2,$$

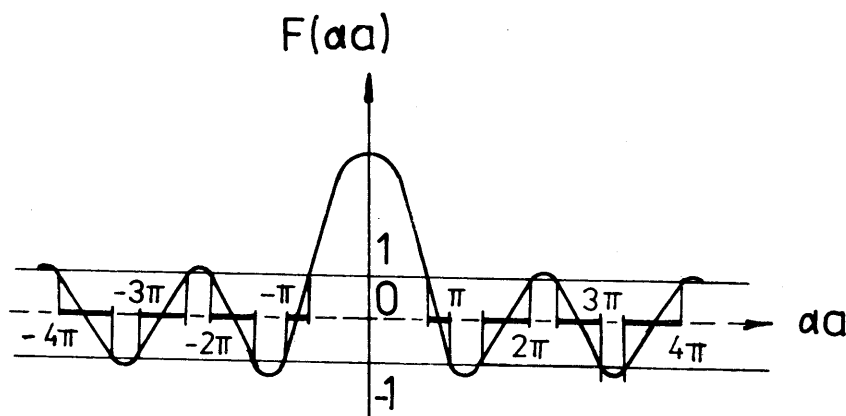
což je známý vztah (6.3a) platný pro elektron volně pohyblivý v celém prostoru (potenciálové valy vymizí).

3. Jestliže naopak $P \rightarrow \infty$, musí v rovnici (7.23), aby vůbec měla smysl, být $\sin \alpha a = 0$, tj. $\alpha a = \pm n\pi$, $n = 1, 2, \dots$. Potom podle (7.13a)

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2ma^2} n^2, \quad (7.24)$$

což souhlasí s (6.3b), jde-li o potenciálovou jámu atomárních rozměrů ($L = a$).

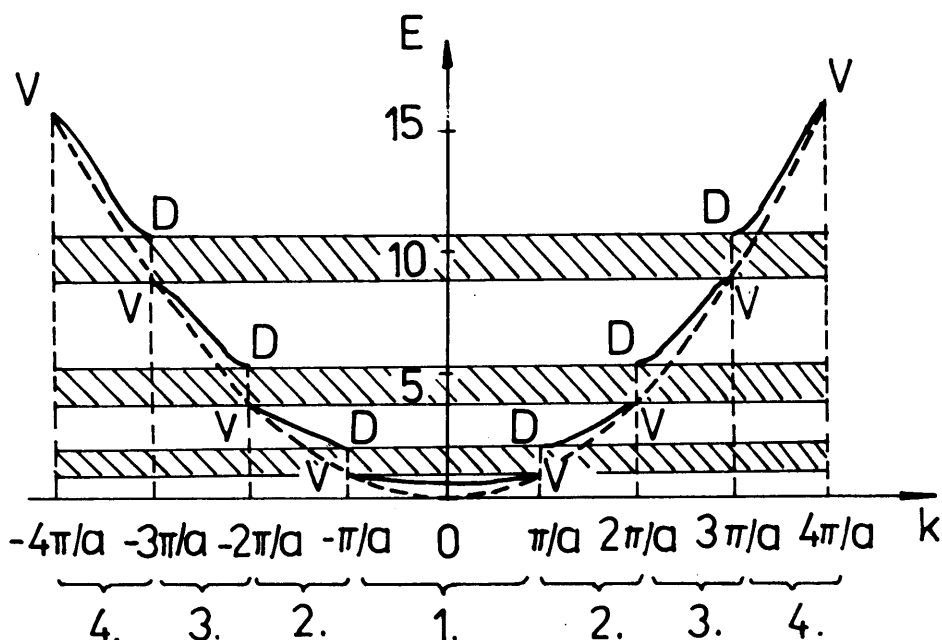
4. Bod 1 lze rozvést podrobněji. Označme $F(\alpha a) = (P \sin \alpha a) / \alpha a + \cos \alpha a$; pro $\alpha a = 0$ je $F(\alpha a) = P+1$ (neboť $\lim_{x \rightarrow 0} [(\sin x)/x] = 1$), pro $\alpha a \rightarrow \infty$ je $F(\alpha a) = \cos \alpha a$. Obr. 7.5 znázorňuje průběh $F(\alpha a)$ pro namát-



Obr. 7.5. Průběh funkce $F(\alpha a)$ v Kronigově-Penneyově modelu při $P = 3\pi/2$.

kově zvolené $P = 3\pi/2$; v témž obr. jsou zakresleny přímký ve vzdálenosti ± 1 od vodorovné osy (funkční obor $\cos ka$ na pravé straně rovnice (7.23)). Možné hodnoty αa , jež řeší rovnici (7.23), jsou na vodorovné ose vyznačeny zesíleně; příslušné hodnoty energie plynou pak ze (7.13a). Dále vidíme, že pro každé konečné $P \neq 0$ funkce $F(\alpha a)$ nabývá mezních hodnot ± 1 pro $\alpha a = \pm n\pi$, $n = 1, 2, \dots$, tj. při energiích daných vzorcem (7.24). V bodech $\alpha a = \pm \pi$, $\pm 2\pi$, ... začíná oblast nepřipustných energií (pás zakázaných energií), a další vyšší hodnoty energie jsou opět možné, nabude-li $F(\alpha a)$ znovu hodnoty -1 nebo $+1$ (v obr. 7.5 intervaly nepřipustných hodnot αa vyznačeny čárkovaně).

Průběh energie $E = E(k)$, který plyne detailním výpočtem z rovnice (7.23) a který je v plném souhlasu s právě provedeným rozbohem závislosti $F(\alpha a)$, je zakreslen na obr. 7.6. Čárkovaně je vyznačena parabola (7.24), $n\hbar/a = k$. Plně vytažené křivky (tvaru S) představují oblasti možných (připustných) energií, tzv. energiové pásy nebo dovolené pásy (s kvazispojitým rozdělením energie). Šrafovány jsou oblasti nepřipustných energií, tzn. zakázané pásy nebo pásy zakázaných energií. Vidíme, že s rostoucí energií se šířka dovolených pásů zvětšuje (to je patrné i z obr. 7.5, uvědomíme-li si význam součinu αa). Body značené na obr. 7.6 písmeny V, v nichž s rostoucí energií končí dovolené pásy, se nazývají vrcholy nebo horní hranice (též hrany) příslušných



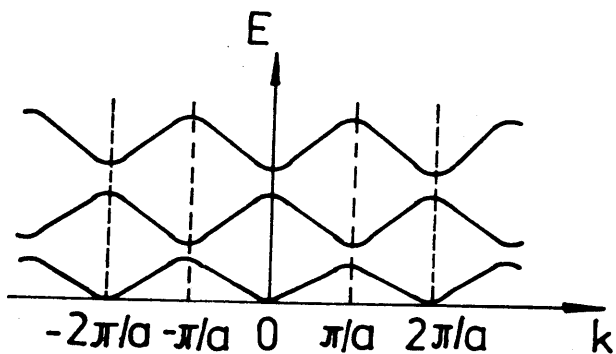
Obr. 7.6. Závislost energie E (v jednotkách $\pi^2 \hbar^2 / 2 m a^2$) na vlnovém čísle k při $P = 3\pi/2$. Číslo 1., 2. atd. značí první, druhou atd. Brillouinovu zónu.

pásů; body značené D, v nichž s rostoucí energií dovolené pásy začínají, jsou tzv. dna nebo spodní hranice (též hrany) příslušných pásů. Oblasti proměnnosti vlnového čísla k , jimž přísluší (kvazi)spojitě proměnné hodnoty energie v jednotlivých pásech, se jmenují Brillouinovy zóny. Oblast $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ je první Brillouinova zóna, oblast složená ze dvou částí, $-2\pi/a \leq k \leq -\pi/a$ a $\pi/a \leq k \leq 2\pi/a$, je druhá Brillouinova zóna atd. Body $-\pi/a$, π/a , $-2\pi/a$, $-3\pi/a$, $3\pi/a$, $2\pi/a$ atd. tvoří hranice jednotlivých Brillouinových zón.

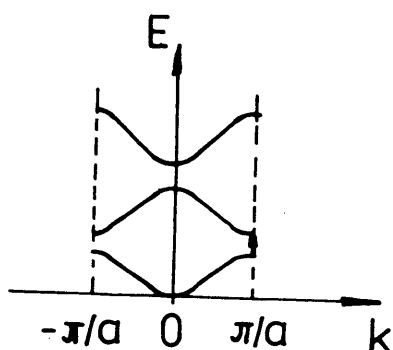
Výsledky obsažené v obr. 7.6 se ukazují jako principiálně platné pro jednorozměrný model krystalové mřížky. Z hlediska použitého matematického aparátu je možno tyto výsledky považovat za zdokonalení předběžných výsledků z článku 7.1 a obr. 7.3. Nutno však mít na paměti, že výchozí předpoklady o průběhu potenciálu i další použité aproximace jsou jen hrubým vystižením skutečnosti.

7.4. Způsoby zobrazení energiových pásů. Dvoj- a trojrozměrný případ

Zobrazení pásů v obr. 7.6 se nazývá rozšířené pásové schéma. Podle (7.9b) víme, že se energie v každém pásovi periodicky opakuje s n -násobkem $2\pi/a$. Můžeme tedy periodickým opakováním závislosti $E = E(k)$ v každém energiovém pásovi z obr. 7.6 sestavit tzv. periodické pásové schéma ukázané na obr. 7.7. Periodicita energie nás také opravňuje omezit se při zobrazování pásů na první Brillouinovu zónu, tj. závislosti $E(k)$ z obou částí druhé Brillouinovy zóny (obr. 7.6) přenést do první Brillouinovy zóny atd. Tím vznikne tzv. redukované pásové schéma znázorněné v obr. 7.8. Veškeré zákonitosti, vystižené závislostí $E = E(k)$, zejména energiové přechody uvnitř pásů i mezi pásy, sledované prostřednictvím rozšířeného nebo periodického pásové-



Obr. 7.7. Periodické pásové schéma.

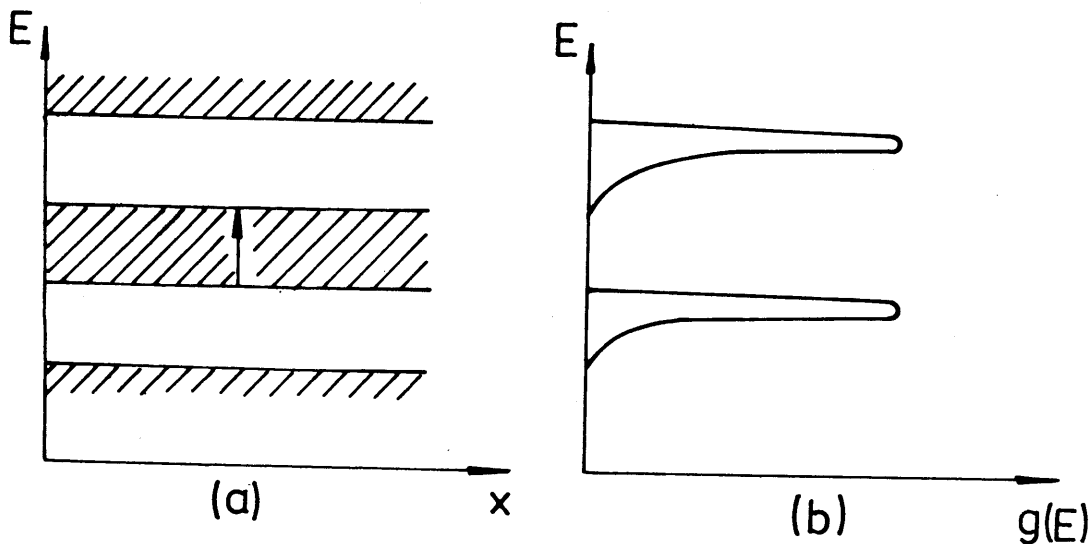


Obr. 7.8. Redukované pásové schéma. Šipkou je znázorněn energetický přechod mezi horní hranicí energeticky nižšího pásu a spodní hranicí energeticky vyššího pásu.

ho schématu, jsou se stejnou platností obsaženy i v redukovaném pásovém schématu, tj. s vlnovým číslem k v první Brillouinově zóně

$$-\pi/a \leq k \leq \pi/a. \quad (7.25)$$

Kromě závislosti $E(k)$ je potřebné znát též průběh dovolených a zakázaných pásů energie v závislosti na poloze v pevné látce, např. v určitém krystalografickém směru, kolmo k přechodu PN apod. Vytčený směr se tradičně ztotožňuje s kladným směrem osy x , tj. sleduje se $E = E(x)$. Příklad závislosti $E(x)$ pro homogenní látku je znázorněn v obr. 7.9a, kde zakázané pásy jsou



Obr. 7.9. a) Pásová struktura homogenní látky v závislosti na poloze v látce. Šipka znamená energetický přechod mezi pásy jako v obr. 7.8. b) Souvislost mezi energií a hustotou stavů v pásech (schematicky).

vyznačeny šrafováním jako v obr. 7.6. V případě nehomogenní látky (jako je např. přechod PN, viz článek 13.1), nejsou hranice mezi dovolenými a zakázanými pásy v tomto zobrazení konstantní (tj. přímky rovnoběžné s osou x), ale mění se s polohou v látce.

Pro některé účely pracuje se se závislostí hustoty stavů $g(E)$ na energii E v dovolených pásích. Příslušný graf je schematicky ukázán na obr. 7.9b. Aby ve všech případech (obr. 7.6 až 7.9b) byla energie E na svislé ose, vynáší se hustota stavů $g(E)$ na vodorovnou osu.*) Se stoupající energií směrem od spodní hranice pásu výše, uvolňuje-li se elektron z interakce s krystalovou mřížkou, je závislost $g(E) = CE^{1/2}$ stejného typu jako u volných elektronů. Blíží-li se energie elektronu horní hranici pásu, dostává se elektron do silné interakce s krystalovou mřížkou (srov. s výkladem v článku 7.1), a hustota stavů klesá na nulu.

V souvislosti s energiovými pásy a přechody mezi nimi je na místě toto upozornění: Běžné vyjadřování je "elektron přechází z jednoho pásu do druhého pásu", popř. "elektron přechází z horní hranice nižšího pásu na spodní hranici nejbližšího vyššího pásu" apod. Skutečnost je však taková, že elektron pouze mění svou energii odpovídající určité hladině energie v pásu (event. nejnižší nebo nejvyšší hladině energie, tj. spodní nebo horní hranici pásu) na energii příslušnou jiné hladině v témž nebo jiném pásu. Situace je plně obdobná s diskrétními hladinami energie v izolovaném atomu, kdy se hovoří o "přechodu elektronu z jedné hladiny energie na druhou", zatím co ve skutečnosti jde o změny energie elektronu mezi dvěma diskrétními energiovými hladinami. Podobně v teorii volných elektronů např. "přechod elektronu z Fermiovy meze E_{F0} na vakuovou hladinu E_g " (viz články 6.3 a 6.4) fakticky znamená změnu energie elektronu z hladiny E_{F0} na hladinu E_g . Tyto skutečnosti je potřeba mít na paměti zejména při vlastní pedagogické činnosti, aby u žáků nevznikaly mylné představy.

V obr. 7.8 a 7.9 a jsou ve smyslu předchozího výkladu kolmými šipkami znázorněny přechody z horní hranice energiově nižšího pásu na spodní hranici nejbližšího energiově vyššího pásu. Přitom jde o tzv. přímé přechody, při nichž se zachovává vlnové číslo k . Blíže o nich a též o nepřímých přechodech viz dále v optických vlastnostech pevných látek (článek 10.5). Přechody elektronů mezi pásy (nebo též excitace elektronů z energiově nižšího do energiově vyššího pásu) jsou základním dějem určujícím vlastnosti polovodičů (kapitola 11).

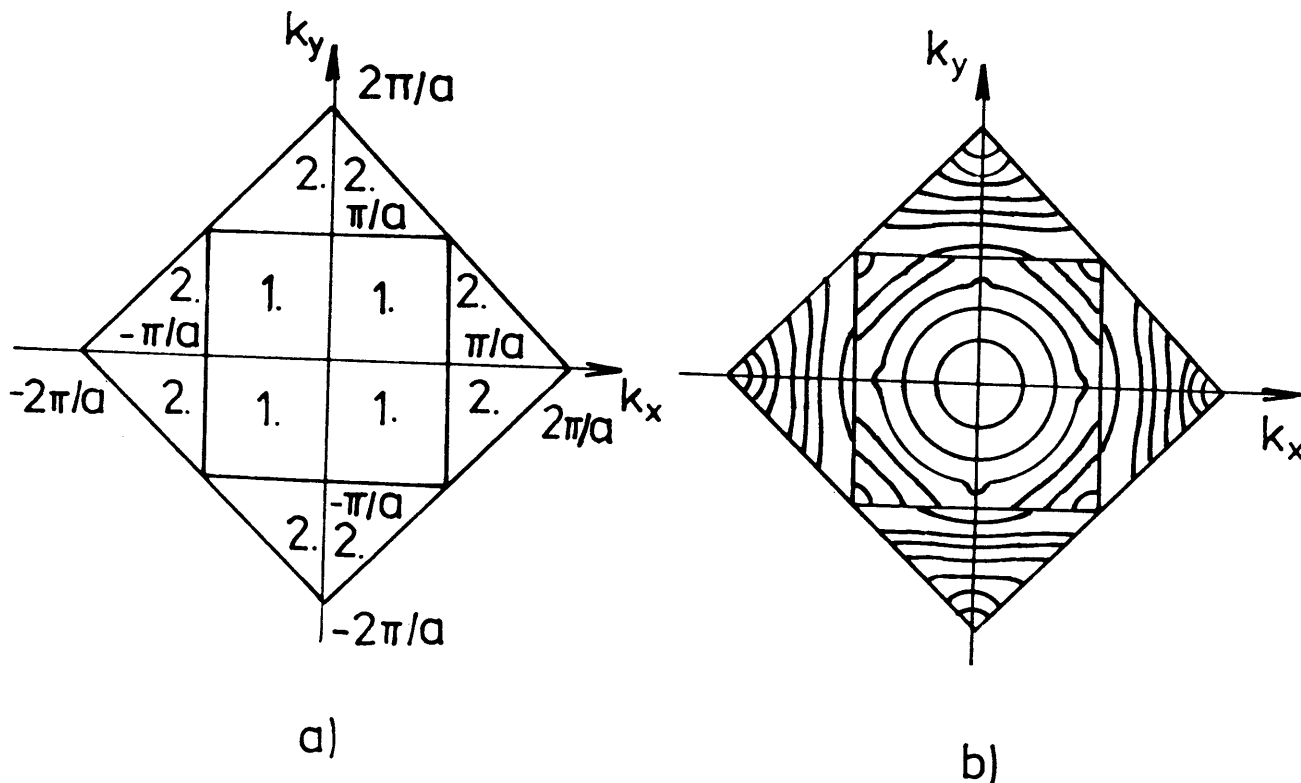
Pro většinu dalších úvah vyhoví dosud probíraný jednorozměrný přístup. V některých případech (např. při výkladu vedení elektřiny v dvojmocných kovech) tento přístup již nepostačuje, a je nutno modelově uvažovat alespoň dvojrozměrnou krystalovou mřížku.

U dvojrozměrné prosté čtvercové mřížky s mřížkovou konstantou značenou a vyplývají hranice Brillouinových zón z rovnice

$$k_x n_1 + k_y n_2 = \frac{\pi}{a} (n_1^2 + n_2^2), \quad (7.26)$$

*) Není to však nutné, viz obr. A4 v dodatku o neuspořádaných pevných látkách. Připomeňme, že pojem hustoty stavů byl zaveden v příkladě 6.2.

kde k_x, k_y jsou složky dvojrozměrného vlnového vektoru a n_1, n_2 celá čísla. Snadno nahlédneme, že tato rovnice je zobecněná rovnice (7.2), tj. vyjadřuje Braggovu podmínku pro dvojrozměrnou mřížku. Např. hranice první Brillouinovy zóny najdeme, položíme-li $n_1 = \pm 1, n_2 = 0$, takže $k_x = \pm \pi/a$, a $n_1 = 0, n_2 = \pm 1$, což dává $k_y = \pm \pi/a$. Čtyři přímky $k_x = \pm \pi/a$ a $k_y = \pm \pi/a$ určují hranice první Brillouinovy zóny (obr. 7.10a). Hranice druhé Brillouinovy zóny

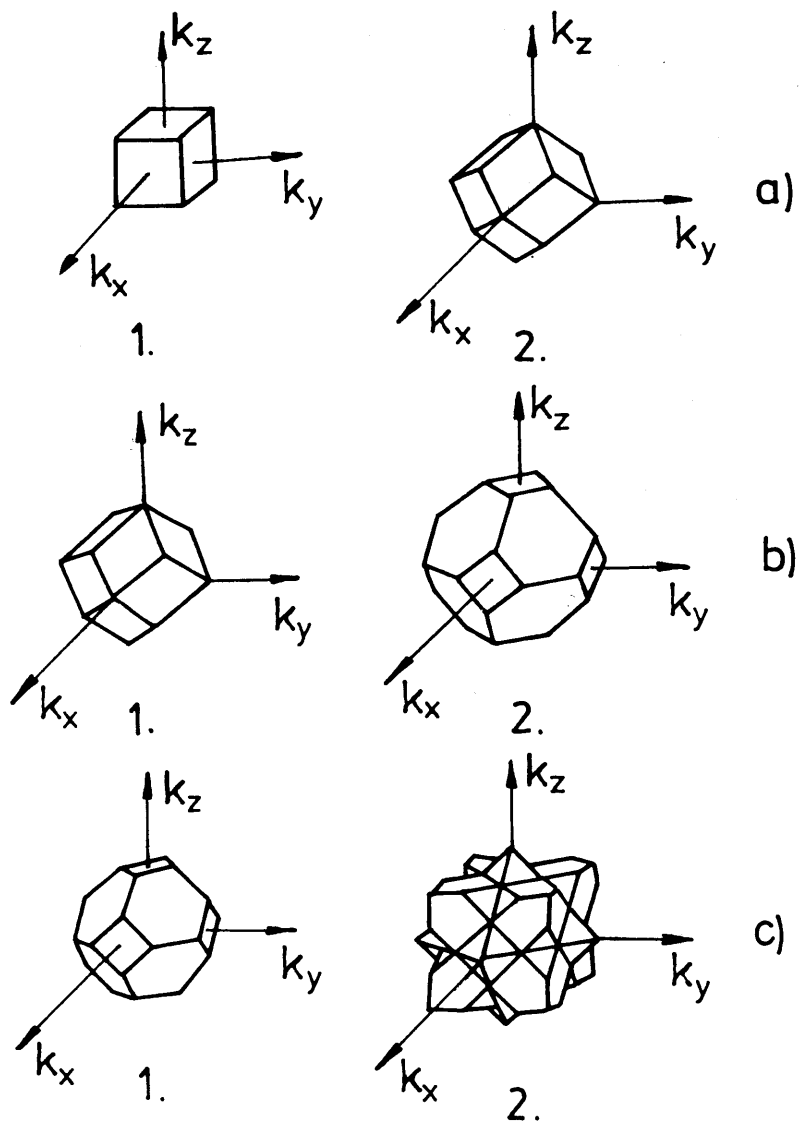


Obr. 7.10. Brillouinovy zóny v prosté čtvercové mřížce. a) První a druhá zóna (označeno čísly). b) Ekviennergiové čáry v prvních dvou zónách.

jsou dány podmínkami $n_1 = \pm 1, n_2 = \pm 1$, takže dostáváme rovnice čtyř přímek, $\pm k_x \pm k_y = 2\pi/a$, kde každé znaménko uvažujeme nezávisle na ostatních (obr. 7.10a). Obdobně postupujeme při konstrukci hranic dalších Brillouinových zón.

Uvnitř Brillouinových zón jsou v obr. 7.10b zakresleny křivky stejné energie elektronu (tzv. ekviennergiové nebo izoenergiové čáry). V dostatečné vzdálenosti od hranic Brillouinovy zóny jsou tyto křivky kružnice, tzn. že rozložení energie elektronů je co do směru izotropní a energie prakticky rovna energii volného elektronu. Zatím co u volného elektronu platilo $E \sim k^2$ (\sim je znaménko úměrnosti, viz vztahy (6.3a,b)), platí nyní $E \sim k_x^2 + k_y^2$. Blížíme-li se k hranicím Brillouinovy zóny, dostává se elektron do interakce s krystalovou mřížkou, ekviennergiové čáry se odchylují od kružnic a energie elektronu je dána obecnějšími vztahy.

Pro ilustraci uvádíme v obr. 7.11 tvary Brillouinových zón pro některé prostorové krystalové mřížky. Oblasti stejné energie elektronu jsou v tomto případě plošné útvary (ekviennergiové nebo izoenergiové plochy). V dostatečné vzdálenosti od hranic Brillouinovy zóny jsou tyto plochy kulové ($E \sim k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$), v blízkosti hranic Brillouinovy zóny nabývají komplikovaných tvarů.

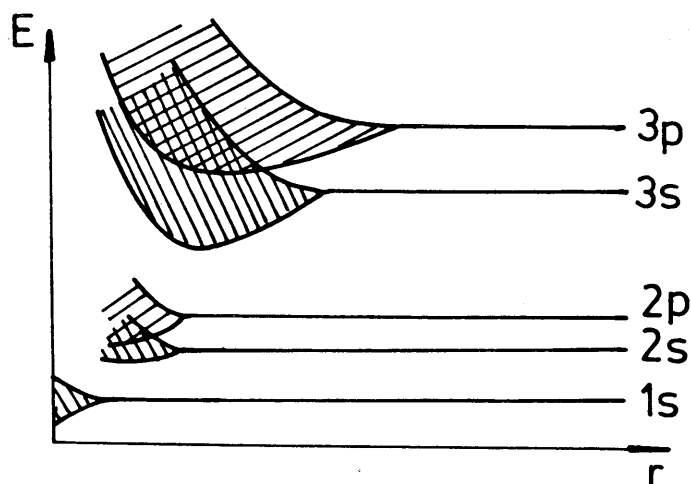


Obr. 7.11. Brillouinovy zóny v kubických mřížkách (1. - první zóna, 2. - druhá zóna). a) Zóny v prosté kubické mřížce. b) Zóny v prostorově centrované kubické mřížce. c) Zóny v plošně centrované kubické mřížce.

7.5. Štěpení energiových hladin atomu. Rozlišení kov - izolant - polovodič

K vzniku energiových pásů v pevných látkách lze dojít i touto úvahou: Je známo, že energiové spektrum izolovaného atomu je složeno z určitých diskretních hladin. Vznikne-li přiblížením atomů na malou vzdálenost (řádově 10^{-1} nm) pevná látka, bude se elektron pohybovat v silném elektrickém poli sousedních atomů. V důsledku Starkova jevu v silném poli se každá hladina rozštěpí na energiový pás. Z tohoto hlediska soubor pásů dovolených a zakázaných energií elektronu nazýváme pásovým spektrem (nebo pásovou strukturou) pevné látky. Současně vidíme, že vytvoření pásového spektra je spojeno se vzájemným působením sousedních atomů (uspořádáním na krátkou vzdálenost), nikoli s periodičností elektrického pole krystalové mřížky (uspořádáním na dlouhou vzdálenost).

Vznik energiových pásů při sblížení atomů lze znázornit graficky, například-li na vodorovnou osu vzdálenost mezi atomy r a na svislou osu energii elektronu E (obr. 7.12). Pásky vznikající štěpením diskretních hladin atomu jsou vyznačeny šrafováním (pozor, odlišně než v obr. 7.3, 7.6 a 7.9).



Obr. 7.12. Vznik energiových pásů štěpením diskretních atomových hladin (schematicky).

Názvy pásů se volí podle označení atomových hladin, z nichž štěpením vznikly. Máme tedy na obr. 7.12 znázorněny pásy 1s, 2s, 2p, 3s a 3p podle stejných značení energiových hladin atomu^{*)}. U výše položených energiových hladin dochází k vzniku pásů při poměrně velkých r a pásy jsou značně široké; důvodem toho je silnější vliv elektrického pole okolních atomů na vnější elektrony. V obr. 7.12 je též vyznačen velmi důležitý a reálně existující jev, a to překryv pásů (3p a 3s, 2p a 2s). V překrývajících se pásech mohou hladiny pásu, který vznikl rozštěpením nižší atomové hladiny, vystoupit nad hladiny pásu, který vznikl rozštěpením vyšší atomové hladiny (v obr. 7.12: 3s nad 3p, 2s nad 2p). Obecně tedy energiové pásy v pevných látkách, ačkoli vznikají z diskretních atomových hladin, liší se od nich co do rozložení energií.

Energiové hladiny v atomu mohou však být též degenerované. Ukazuje se, že v některých krystalových strukturách jsou elektrická pole, působící štěpení hladin, toho druhu (té symetrie), že snímají degeneraci hladin. Typický příklad toho nastává v diamantové struktuře, kdy štěpením jedné degenerované hladiny p vznikají tři p -pásky (u diamantu, křemíku a germania).

Velmi podstatná je otázka počtu elektronových stavů v pásu a obsazení těchto stavů elektrony. Odpověď je obsažena v této poučce: Celkový počet

*) Upozorníme, že přesně vzato se značení 1s, 2s, ... týká elektronových stavů atomu daných příslušnou vlnovou funkcí. Čísla znamenají hlavní kvantové číslo, písmena vedlejší kvantové číslo podle schématu s, p, d, ... pro $\ell = 0, 1, 2, \dots$. Přeneseně o hladinách energie mluvíme v tom smyslu, že každému stavu přísluší určitá energie. Přitom však jedna a táž hodnota (hladina) energie může náležet více stavům (degenerované hladiny, viz též další výklad v hlavním textu).

vlnových funkcí (stavů, bez započtení spinu) v kterémkoli pásu je roven počtu N strukturních jednotek v uvažovaném vzorku pevné látky (viz cvičení). V našem jednorozměrném modelu (články 7.1 a 7.3) je strukturní jednotkou $2 \times 1/2$ atomu ve vzájemné vzdálenosti mřížkové konstanty a , tedy na jednu strukturní jednotku připadá jeden atom. Ukazuje se, že u většiny reálně přicházejících trojrozměrných krystalových mřížek lze strukturní jednotku volit tak, aby také obsahovala jeden atom. Potom je zřejmé, že sestává-li pevná látka z N atomů, obsahuje každý pás N stavů. Je-li pak v každém atomu určitý stav plně obsazen elektrony, znamená to, že v souboru N atomů je v příslušném pásu obsazeno všech N stavů, tedy pás je plně obsazen. Podobně je-li určitý stav v atomu obsazen z poloviny, je příslušný pás obsazen též z poloviny atd.

Poznamenejme, že šířka energiového pásu (tj. vzdálenost mezi spodní a horní hranicí pásu) nezáleží na počtu atomů tvořících pevnou látku. Počet stavů je stále roven počtu atomů, ale při větším počtu atomů zmenšují se vzdálenosti mezi energiovými hladinami v pásu. Za normálních okolností, tj. je-li šířka pásu řádově 1 eV a pracujeme-li s 1 molem látky, je vzdálenost mezi jednotlivými energiovými hladinami v pásu řádově 10^{-22} eV.

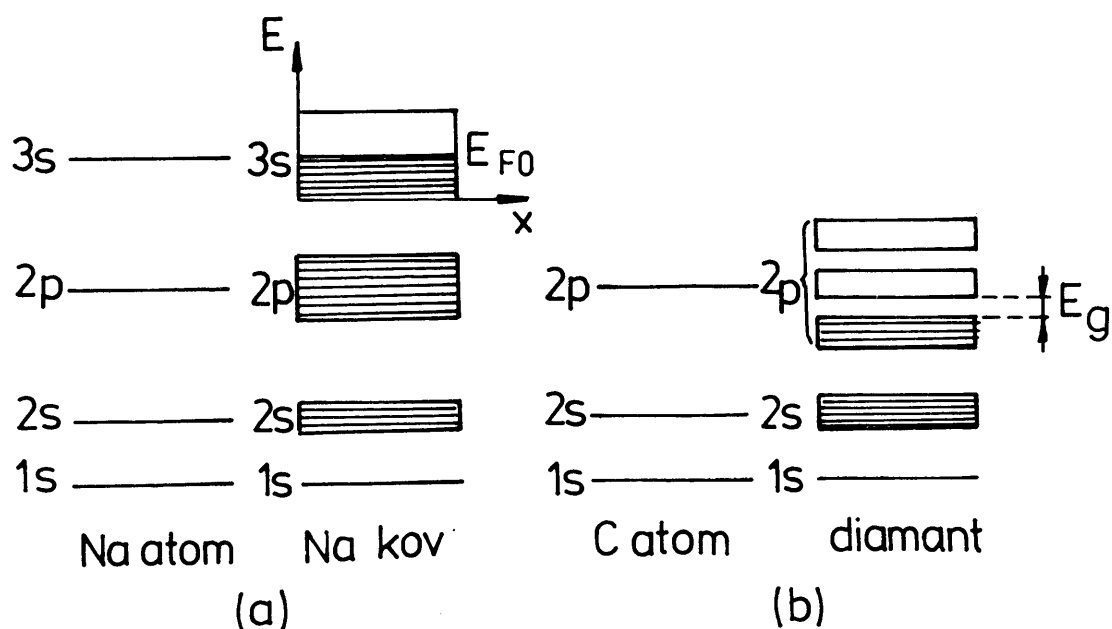
Rozdíl kov - izolant - polovodič vyložíme na tradičních příkladech sodíku, diamantu a křemíku (nebo germania).

Elektronová konfigurace izolovaného atomu sodíku je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. *) Z tohoto označení je zřejmo obsazení slupek elektrony. Stav s mohou obsahovat dva elektrony, tedy slupky $1s^2$, $2s^2$ jsou plně obsazeny, slupka $3s^1$ je obsazena z poloviny (jeden elektron v energiově nejvyšší slupce, jednomocný kov). Stav p mohou obsahovat 6 elektronů, tedy slupka $2p^6$ je plně obsazena.

Podle toho, co bylo řečeno výše, můžeme nyní vyvodit obsazení energiových pásů elektrony v sodíku jako kovu. Je to provedeno v obr. 7.13a, kde podle způsobu z obr. 7.9a jsou vedle sebe znázorněna energiová schemata pro izolovaný atom sodíku a pro sodík jako kov. Nejnižší hladina $1s$ pás prakticky netvoří. Vidíme, že všechny pásy až po pás $2p$ včetně jsou plně obsazeny elektrony, pás $3s$ je obsazen z poloviny.

Elektronová konfigurace izolovaného atomu uhlíku je $1s^2 2s^2 2p^2$. Vytvoření energiových pásů v diamantu znázorňuje obr. 7.13b (tři pásy $2p$, viz výše). Všechny pásy až po energiově nejnižší pás $2p$ včetně jsou plně obsazeny elektrony (k plnému obsazení všech tří $2p$ pásů by bylo potřebí plné obsazení slupky $2p$ šesti elektrony). Podobně jako pásové spektrum diamantu vypadá i pásové spektrum křemíku (elektronová konfigurace $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, diamantová struktura) a germania (elektronová konfigurace $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$, struktura táž); u křemíku máme zřejmě tři pásy $3p$, u germania tři

*) Připomeňme, že plné obsazení stavů s, p, d, \dots je dáno součinem $2(2\ell + 1)$ (jde o rozlišení elektronů podle magnetického kvantového čísla $m_\ell = -\ell$ až $+\ell$ a magnetického spinového kvantového čísla $m_s = \pm 1/2$). Elektronové slupky v atomu jsou tvořeny skupinami elektronů, které všechny mají jedno stejné hlavní kvantové číslo n a jedno stejné vedlejší kvantové číslo ℓ . Přitom elektrony v jedné slupce mají všechny v plně vyhovujícím přiblížení stejnou energii.



Obr. 7.13. Energiové hladiny v sodíku a uhlíku pro izolovaný atom a pevnou látku (sodík jako kov, uhlík jako diamant). Osy x a E jako v obr. 7.9a (zde nezakresleny). Rozložení hladin je schematické, neodpovídá skutečnosti. Energiové pásy znázorněny obdélníky, obsazení pásů značeno vodorovným šrafováním (pozor, v obr. 7.3, 7.6 a 7.9a šikmé šrafování značilo zakázané pásy).

pásy 4p.

Poslední energiově nejvyšší plně obsazený pás se nazývá valenční, jemu nejbližší energiově vyšší pás, obsazený elektrony jen z části nebo vůbec neobsazený, se nazývá vodivostní. Energiová vzdálenost mezi horní hranicí valenčního pásu a spodní hranicí neobsazeného vodivostního pásu je tzv. šířka zakázaného pásu a značí se E_g (z anglického gap = mezera). Protože mřížková konstanta je funkcí teploty (tepelná roztažnost látek!) a pásová struktura pevných látek souvisí s mřížkovou konstantou (viz úvahy a výpočty v člancích 7.1 až 7.4), závisí i E_g na teplotě; tato závislost je však velmi slabá a je pro Si, Ge a sloučeninu InSb dokumentována v tab. 7.1.

Látka		Si	Ge	InSb
E_g	v limitě 0 K	1,17	0,74	0,24
eV	při 300 K	1,14	0,67	0,18

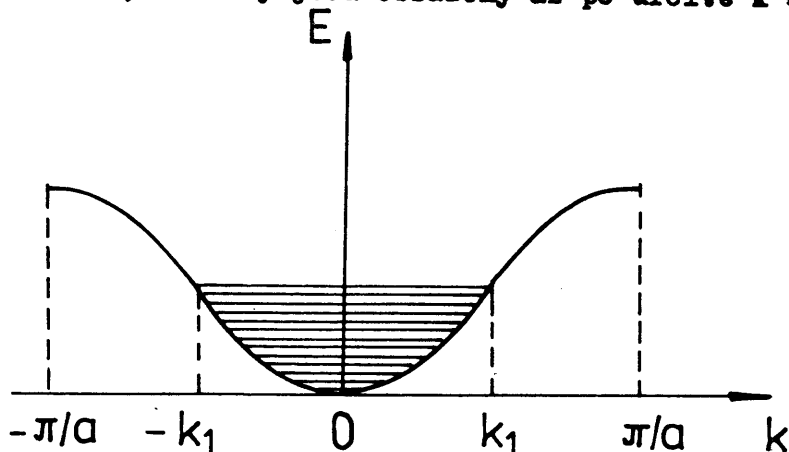
Tab. 7.1

V sodíku (obr. 7.13a) jsou energiové hladiny v pásu 3s nad nejvyšší obsazenou hladinou volné. Aplikujeme-li na sodík elektrické pole, mohou být elektrony tímto polem urychlovány, tj. přechodem na vyšší energiovou hladinu získávat navíc určitou kinetickou energii při pohybu krystalovou mřížkou.* Tyto elektrony vedou elektrický proud, sodík jeví typické chování kovu (vodič).

* Podrobněji pojednáme o tomto mechanismu v kapitole 8.

Mimo to lze spodní hranici pásu 3s ztotožnit s nulovou hladinou energie *) a nejvyšší obsazenou hladinu v pásu 3s ztotožnit s Fermiovou mezí E_{F0} (obr. 7.13a); máme pak úplně stejnou situaci jako u volného elektromu (obr. 6.2a, 6.5, 6.6). Tím se vysvětluje, proč u sodíku dobře vyhovuje aproximace volných elektronů. Totéž platí i pro jiné alkalické kovy (jednomocné) s nejvyšším s-pásem zaplněným do poloviny (Li, K, Rb, Cs).

Neúplné obsazení pásu lze též znázornit v zobrazení $E = E(k)$. Je to provedeno v obr. 7.14, hladiny jsou obsazeny až po určité $k = k_1$ (nebo $-k_1$).



Obr. 7.14. Neúplné obsazení pásu v zobrazení $E = E(k)$.

Není-li k_1 blízké π/a (hranice Brillouinovy zóny), máme přibližně parabolický průběh $E = E(k)$ a plnou obdobu s obr. 6.1.

V případě podle obr. 7.13b musí elektron, aby se dostal do vodivostního pásu a mohl vést elektrický proud, jak bylo popsáno výše, překonat zakázaný pás šířky E_g . Energií k tomu potřebnou je možno dodat několika způsoby:

1) Aplikací silného elektrického pole. Ukazuje se však, že intenzita pole musí být natolik vysoká (odhad viz v článku 8.4), že zpravidla vede k rozrušení existující pásové struktury a destrukci pevné látky samé (elektrický průboj látky).

2) Světelnými kvanty s dostatečně vysokou energií. Toto je reálná možnost; bližší popis viz v optických vlastnostech pevných látek (článek 10.5) a u optoelektronických prvků (kapitola 13).

3) Tepelnou excitací. Toto je nejběžnější případ, viz dále polovodiče (kapitola 11). Za absolutní teplotní nuly každá látka s pásovou strukturou podle obr. 7.13b je izolant. Při teplotě $T > 0$ K dostává se podle zákonů statistiky určitý počet elektronů z valenčního do vodivostního pásu, a látka pak vede elektrický proud. **)

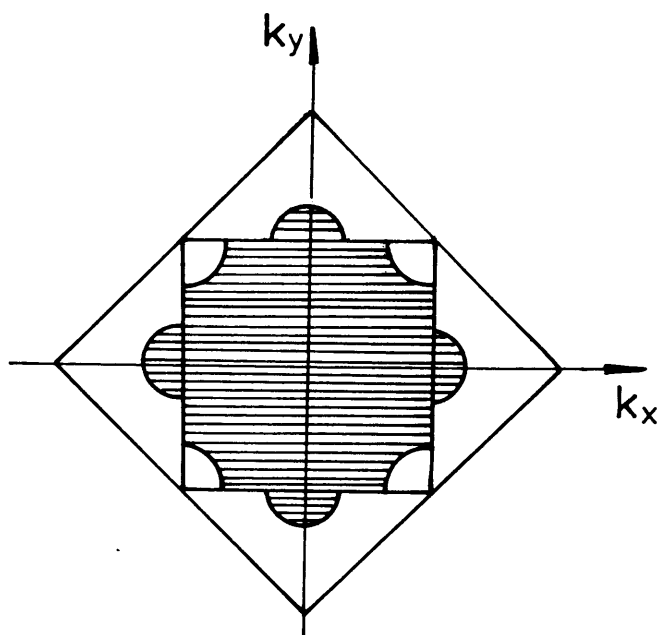
Koncentrace elektronů ve vodivostním pásu závisí kromě teploty též na šířce zakázaného pásu E_g . Je-li E_g kolem 1 eV nebo méně, klasifikuje se do

*) Elektronů v energiově nižších pásech nepřispívají k vedení elektřiny; všechny hladiny v těchto pásech jsou obsazeny a přechod elektromu na vyšší energiovou hladinu není tedy možný.

**) Elektrický proud vedou i díry ve valenčním pásu, viz článek 7.6 a kapitulu 11.

tyčná látka jako polovodič (konkrétně vlastní polovodič); příklady viz tab. 7.1. Při E_g šířky několika eV (např. u diamantu $E_g \approx 6$ eV) je koncentrace elektronů ve vodivostním pásu za každé reálně přicházející teploty tak nízká, že látka prakticky nejeví elektrickou vodivost a klasifikujeme ji jako izolant. Konvenčně se za rozhraní mezi (vlastním) polovodičem a izolantem považuje šířka zakázaného pásu $E_g = 3$ eV. Přesně fyzikálně zdůvodněná hranice mezi (vlastním) polovodičem a izolantem však neexistuje.

V rámci předchozích úvah zůstává nevysvětlena elektrická vodivost dvojnucných kovů (Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Izolované atomy těchto kovů mají nejvyšší slupku s plně obsazenu dvěma elektrony (po řadě 2s, 3s atd.) a tedy plně obsazený příslušný s-pás (na rozdíl od Na a ostatních alkalických kovů, obr. 7.13a). Tyto kovy by podle dosavadních představ měly být izolanty, přesto však elektrický proud vedou. Výklad záleží v překryvu pásů (obr. 7.12). Např. konkrétně u hořčíku se překrývají pásy 3s a 3p, takže elektrony z horní části pásu 3s přejdou na nižší hladiny pásu 3p. Situaci znázorňuje schematicky obr. 7.15 v dvojrozměrném modelu. V tomto obr. jsou zakresleny první dvě Brillouini-



Obr. 7.15. Znázornění částečného překryvu prvního a druhého energetického pásu v dvojrozměrném modelu (srov. s obr. 7.10a).

novy zóny v soulase s obr. 7.10a. Obsazení energetických hladin příslušejících Brillouinovým zónám je vyznačeno vodorovným šrafováním. Pro větší názornost uveďme, že vodorovně šrafované oblasti odpovídá v jednorozměrném modelu (obr. 7.14) úsečka mezi $-k_1$ a $+k_1$. Vidíme, že hladiny u horní hranice první Brillouinovy zóny (v s-páse) zůstávají neobsazeny (bílá nevyšrafovaná ploška), a naopak se obsazují hladiny u spodní hranice druhé Brillouinovy zóny (v p-páse). Při aplikaci elektrického pole urychlují se elektrony v energeticky nízkých hladinách p-páse a vedou elektrický proud. Kromě toho uplatňuje se v téměř obsazeném s-páse vedení elektrického proudu dírami, viz článek 7.6.

Jiný typ pásové struktury, významný pro fyzikální vlastnosti, se realizuje v přechodových (tranzitivních) prvcích (blíže o nich viz kapitolu 9). Např. u tranzitivních prvků skupiny železa vyskytuje se úzký 3d-pás, který se ve skutečnosti skládá z pěti úplně se překrývajících pásů. Tento pás není plně obsazen elektrony a stává se tak nosičem magnetického momentu u těchto prv-

ků (kapitola 9). Protože pás je velmi úzký, lze ho v prvním přiblížení ztotožnit s energiovou hladinou izolovaného atomu a elektrony 3d pokládat za příslušející (lokalizované) k jednotlivým atomům. Ve srovnání s pásem 3d je pás 4s velmi široký a je plně obsazen elektrony (u atomů těchto prvků slupka 4s obsahuje dva elektrony). Pásky 3d a 4s se překrývají a jako celek nejsou plně obsazeny elektrony. Situace se mění u mědi, která uzavírá řadu tranzitivních prvků skupiny železa. U ní je pás 3d plně obsazen a pás 4s obsazen pouze z poloviny. Měď je pak jednomocný kov a výborný vodič elektrického proudu. Analogická situace jako u mědi nastává u stříbra a zlata (jde o pásy 4d a 5s, 5d a 6s).

Polovodičům jsou v tomto skriptu věnovány kapitoly 11-13. Co se týče pásové struktury polovodičů, omezíme se zde na jedno upozornění: V případě podle obr. 7.6 až 7.8 spodní hranice (dno) vodivostního pásu leží ve vertikálním směru nad vrchní hranicí (vrcholem) valenčního pásu. Tomu obecně tak není, a třebaš právě u základních polovodičových prvků Si a Ge je pásová struktura toho typu, jak ji v hrubém přiblížení znázorňuje dále obr. 10.5. To má význam pro některé fyzikální jevy v polovodičích, např. pro optickou absorpci (viz dále článek 10.5).

7.6. Efektivní hmotnost elektronu. Pojem díry v téměř zaplněném pásu

V kapitole 6 i předchozích článcích kapitoly 7 jsme poznali, že pro správný popis chování elektronu v pevné látce je potřeba aplikovat vlnové pojetí elektronu. V některých případech, zejména u transportních jevů v kovech a polovodičích, je výhodné zavést tzv. efektivní hmotnost elektronu m_n^* . Od hmotnosti m_n^* vyžadujeme, aby v rovnicích pro sílu působící na elektron, zrychlení elektronu apod. zastupovala hmotnost klasické částice, a přitom aby vystihovala vlnovou povahu elektronu v pevné látce. V obecném případě vychází efektivní hmotnost elektronu jako tenzorová veličina; v našem jednorozměrném modelu dostaneme efektivní hmotnost jako skalární veličinu v plné analogii s klasickou fyzikou.

Vztah pro efektivní hmotnost elektronu m_n^* odvodíme touto úvahou: Z kvantové mechaniky víme, že rychlost částice je dána grupovou rychlostí v_g vln představujících částici. Pro v_g máme (viz cvičení)

$$\frac{1}{v_g} = \frac{d\left(\frac{\omega}{v}\right)}{d\omega}, \quad (7.27)$$

kde ω je kruhová frekvence a v fázová rychlost vln. Uvážíme-li, že $v = \omega/k = \omega/2\pi = \omega/k$ (k je vlnové číslo, srov. s (3.28)), dostáváme podle (7.27) $v_g = d\omega/dk$, a tedy užitím $E = \hbar\omega$

$$v_g = \hbar^{-1} \frac{dE}{dk}. \quad (7.28)$$

Zrychlení elektronu je dáno jako $a = dv_g/dt$, takže podle (7.28) máme

$$a = \hbar^{-1} \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right) \frac{dk}{dt}. \quad (7.29)$$

Pro jednoduchost předpokládejme, že na elektron s nábojem e_0 působí pouze

elektrické pole s intenzitou velikosti \vec{E} . Podle našeho záměru má platit

$$m_n^{\#} a = -e_0 \vec{E} . \quad (7.30)$$

Eliminací zrychlení a z rovnic (7.29) a (7.30) plyne hledaný vztah pro $m_n^{\#}$. V rovnici (7.29) vypočteme ještě dk/dt . Podle (7.28) je

$$dE = \hbar v_g dk$$

a také ($dE = \text{síla} \times \text{element dráhy}$)

$$dE = -e_0 \vec{E} v_g dt.$$

Z posledních dvou rovnic plyne

$$\frac{dk}{dt} = -\frac{e_0 \vec{E}}{\hbar}$$

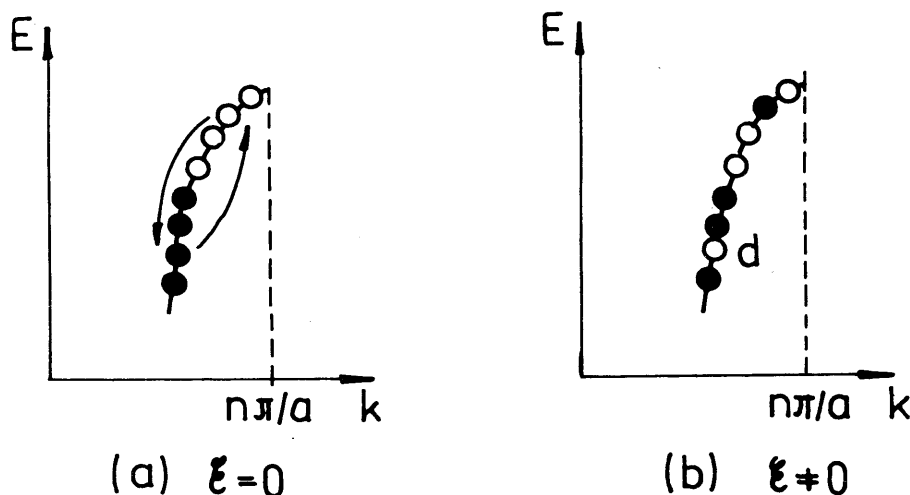
a pak ze (7.29) a (7.30)

$$m_n^{\#} = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} . \quad (7.31)$$

Závislost $E = E(k)$ je alespoň v principu známa. Pro volný elektron je dána vztahy (6.3a, b), pro elektron interagující s krystalovou mřížkou v přiblížení Kronigova-Penneyova modelu implicitní rovnicí (7.23). Pro volný elektron dostáváme jednoduchým výpočtem $m_n^{\#} = m$, tj. velmi pochopitelný výsledek (při zanedbání periodických změn potenciálu krystalové mřížky vychází efektivní hmotnost elektronu rovna jeho klidové hmotnosti).

Situace je však podstatně jiná, je-li závislost $E(k)$ typu podle obr. 7.6. Jakkoli průběh $E(k)$ podle obr. 7.6 je jen velmi hrubým vystižením skutečnosti, existují obecně oblasti, v nichž funkce $E(k)$ je konvexní (na obr. 7.6 u dolních hranic pásů, body D), v jiných konkávni (na obr. 7.6 u horních hranic pásů, body V). U dolních hranic pásů je $d^2 E/dk^2 > 0$, tedy i $m_n^{\#} > 0$, i když $m_n^{\#} \neq m$. Při aplikaci elektrického pole nabývá pak elektron určitou kladnou hybnost, tj. je elektrickým polem urychlován, přechází na vyšší energiovou hladinu pásu (je-li volná) a vede elektrický proud (srov. s výkladem elektrické vodivosti kovů v článku 7.5). Při přechodu na vyšší energiovou hladinu se elektron v tomto případě vzdaluje od hranic Brillouinovy zóny (v obr. 7.6 body $n\pi/a$), tj. uniká z oblastí silné interakce s krystalovou mřížkou (srov. s výkladem v článku 7.1).

Naproti tomu v blízkosti horních hranic pásů je $d^2 E/dk^2 < 0$, tedy i $m_n^{\#} < 0$. To však znamená, že při aplikaci elektrického pole elektron získává zápornou hybnost, tj. je elektrickým polem zpomalován. Tento výsledek, zdánlivě odporující jakékoli zkušenosti (např. při zvyšování intenzity elektrického pole by měl elektrický proud klesat), má původ v tom, že elektron se dostává do silné interakce s krystalovou mřížkou (v obr. 7.6 body $n\pi/a$), a tím velmi vzrůstá přenos hybnosti elektronu na ionty krystalové mřížky. Vlastní mechanismus vedení elektřiny je pak vysvětlen schematicky v obr. 7.16. Plně kroužky značí stavy obsazené elektrony, prázdné kroužky značí stavy neobsazené elektrony. Při aplikaci elektrického pole dostává se elektron do energiově vyššího stavu a místo neobsazené elektronem do energiově nižšího stavu,



Obr. 7.16. Výklad vzniku děrové vodivosti v případě téměř zaplněného pásu. v obr. 7.16a je tento přechod znázorněn šipkami, výslednou situaci znázorňuje obr. 7.16b. Mezi stavy obsazenými elektrony se objeví neobsazený stav, zvaný díra (d v obr. 7.16b). Tato díra představuje jednu z kvazičástic v pevných látkách; jelikož vzniká neobsazením stavu záporně nabitým elektronem, má efektivně kladný náboj, a jelikož se při svém vzniku dostává z interakce s krystalovou mřížkou (vzdaluje se od bodů $n\pi/a$ na obr. 7.16), je elektrickým polem urychlována a má tudíž určitou kladnou efektivní hmotnost m_p^{\pm} .

Docházíme tak k závěru, že i v kovech může existovat elektrická vodivost dvojího typu: vodivost zprostředkovaná elektrony (elektronová, N-typ), a zprostředkovaná dírami (děrová, P-typ). Běžnější je vodivost N-typu. P-typ vodivosti se pozoruje u kovů s téměř obsazenými vodivostními pásy, jako jsou např. W, Mo, Zn. Je též známa vodivost obou typů současně (smíšený typ vodivosti); příkladem je hořčík, viz článek 7.5.

Typy vodivosti kovů se studují stejnými metodami jako u polovodičů (Hallův jev aj., viz kapitolu 12).

Elektronová a děrová vodivost jsou běžnými typy vodivosti u polovodičů (kapitola 11). Zatím co u kovů díry vznikají při přechodech elektronů mezi hladinami v jednom (téměř zaplněném) pásu, je u polovodičů vznik děr vázán na mezipásové přechody elektronů, popř. přechody elektronů z valenčního pásu na akceptorové hladiny (podrobně viz kapitolu 11).

Protože díra se pohybuje za interakce s krystalovou mřížkou pevné látky, přísluší jí určitá efektivní hmotnost m_p^{\pm} podobně jako elektronu efektivní hmotnost m_n^{\pm} . Výpočet m_n^{\pm} a m_p^{\pm} je v reálných případech velmi složitou záležitostí, a proto se tyto efektivní hmotnosti určují experimentálně tzv. cyklotronovou rezonancí; Vzorek pevné látky se vystavuje účinku silného statického magnetického pole, a v něm dráhy elektronů (nebo děr) nabývají tvarů kružnic (obecně šroubovic) v rovině kolmé k indukci magnetického pole. Aby se elektrony (díry) na kruhových drahách (šroubovicích) udržely (tj. aby se tento jejich pohyb neutlumil interakcemi s krystalovou mřížkou), aplikuje se na vzorek současně se statickým magnetickým polem elektromagnetické pole takové frekvence, aby tato frekvence byla totožná s frekvencí oběhu elektronů (děr)

na kruhových drahách (šroubovicích). Při splnutí těchto dvou frekvencí nastane rezonance, která se indikuje silným zvýšením absorpce energie z dopadající elektromagnetické vlny. Název "cyklotronová rezonance" je odvozen ze vzdálené obdoby s dějem v urychlovacím zařízení (cyklotronu) jaderné fyziky; v našem případě jde ovšem o děj v rozměrech menších o mnoho řádů. Elementární početní rozbor k cyklotronové rezonanci viz ve cvičení k této kapitole.

Příklady efektivních hmotností m_n^* elektronů v kovech (v poměru k hmotnosti elektronu $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg) jsou uvedeny v tab. 7.2.

Kov	m_n^*/m	Kov	m_n^*/m
Li	1,3	Ni	28
Be	1,6	Cu	1,01
Na	1,2	Zn	0,85
Al	0,97	Ag	0,99
Co	14	Pt	13

Tab. 7.2

Nejdůležitější výsledky teorie volných elektronů v kovech lze zahrnout do realističtější pásové teorie pouhou záměnou $m \rightarrow m_n^*$. Týká se to např. konstanty A ve vzorci (6.26) a Fermiovy meze E_{F0} ve výsledcích příkladů 6.3 a 6.4.

Vysoká hodnota m_n^* u tranzitivních kovů Co, Ni, Pt je dána jejich úzkým d-pásem (článek 7.5). Z vysoké efektivní hmotnosti elektronu plynou pak některé specifické vlastnosti tranzitivních kovů, např. ve srovnání s jinými kovy, vysoká hodnota elektronové měrné tepelné kapacity c . Zdůvodnění je zřejmé: uijeme-li pro úměrnost znaku \sim , máme podle (6.16a,c) $c \sim 1/T_F$, podle (6.14) $T_F \sim E_{F0}$ a podle výsledků příkladů 6.3 a 6.4 $E_{F0} \sim 1/m$. V pásovém pojetí ($m \rightarrow m_n^*$) je pak $c \sim m_n^*$.

Literatura

- [1] Litzman O., Dvořák V., Janovec V.: Kmity krystalové mřížky. Ve sborníku "Teorie pevných látek", NČSAV Praha 1965, str. 128, 142
- [2] Kužel R., Saxlová M., Šternberk J.: Úvod do fyziky kovů II, SNTL Praha 1985, str. 17 a násl., 53 a násl.
- [3] Anselm A.I.: Úvod do teorie polovodičů, Academia Praha 1967, str. 120 a násl.

Význam použitých symbolů

a - mřížková konstanta

a, b, V_0 - parametry v Kronigově-Penneyově modelu (obr. 7.4b)

A - konstanta v Dushmanově-Richardsonově vzorci (6.26)

A, B, C, D - konstanty v Kronigově-Penneyově modelu, vzorce (7.15a,b)

c - elektronová měrná tepelná kapacita kovu

C - konstanta u vlnové funkce (7.3a,b); konstanta u hustoty stavů (příklad 6.2)

D - dno pásu

\vec{F} - vnější síla působící na elektron

$F(\alpha a)$ - funkce při rozboru výsledků Kronigova-Penneyova modelu (obr. 7.5)

$k, \vec{k}; k_x, k_y, k_z$ - vlnové číslo a vlnový vektor elektromu (složky vlnového vektoru)

p - velikost hybnosti elektromu

P - velikost kvazihybnosti elektronu; pomocná veličina v Kronigově-Penneyově modelu, vzorec (7.18)

r - meziatomová vzdálenost (obecně)

u, u_k - prostorově periodická část vlnové funkce, vzorec (7.4b)

V - potenciál krystalové mřížky; vrchol pásu

v_g - grupová rychlost

α, β - pomocné veličiny v Kronigově-Penneyově modelu, vzorec (7.13a,b)

8. VODIVOST KOVŮ

8.1. Elementární odvození Ohmova zákona

Pokud by elektrony, tvořící elektronový plyn v kovech (kapitola 6), byly vnějším elektrickým polem pouze urychlovány bez jakéhokoli brzdného účinku, vzrůstal by elektrický proud, vyvolaný polem, nade všechny meze. Jako brzdný účinek je nasnadě předpokládat srážky elektronů s krystalovou mřížkou; vzájemné srážky mezi elektrony by nepotlačily vzrůst jejich hybnosti ve směru pole. Výsledkem urychlujícího účinku pole a brzdného účinku srážek je ustavení určité průměrné rychlosti elektronů a tím vznik ustáleného proudu ve směru pole.

Tato průměrná rychlost elektronů se nazývá střední unášivá rychlost (podle anglického též "driftová" nebo "drajfová" rychlost); budeme ji značit \bar{v} . Střední unášivá rychlost (jejímž důsledkem je elektrický proud) přistupuje navíc k rychlostem nahodilého (chaotického) pohybu elektronů (z něhož nevzniká elektrický proud).

Označíme-li m a e_0 hmotnost a náboj elektronu, \mathcal{E} velikost intenzity elektrického pole, v rychlost elektronu, kterou získal přiložením elektrického pole, a t čas, má pohybová rovnice elektronu tvar

$$m \left(\frac{dv}{dt} + \frac{1}{\tau} v \right) = - e_0 \mathcal{E}. \quad (8.1)$$

První člen $m(dv/dt)$ na levé straně rovnice (8.1) zřejmě vystihuje urychlující účinek elektrického pole, druhý člen $(m/\tau)v$ brzdný účinek srážek; τ je jistá konstanta s rozměrem času, zvaná relaxační doba (elektronu). Brzdný účinek srážek se popisuje podle analogie s třením v klasické mechanice, kdy odpor prostředí je úměrný rychlosti pohybujícího se tělesa.

Vypneme-li v čase $t = 0$ elektrické pole ($\mathcal{E} = 0$), vede rovnice (8.1) k této časové závislosti $v(t)$:

$$v(t) = v(0) e^{-t/\tau}. \quad (8.2)$$

Působilo-li pole před vypnutím dostatečně dlouhou dobu, ustálila se střední unášivá rychlost elektronu \bar{v} , a v okamžiku vypnutí pole bylo $v(0) = \bar{v}$. Z (8.2) je pak zřejmý význam relaxační doby; za dobu $t = \tau$ poklesne po vypnutí pole střední unášivá rychlost elektronu na $1/e$ své původní hodnoty, tj. asi na 37%.

Snadno nahlédneme, že relaxační doba τ velmi úzce souvisí s dobou mezi dvěma následujícími srážkami elektronu s krystalovou mřížkou: Jsou-li srážky velmi časté, tj. doby mezi dvěma následujícími srážkami velmi krátké, střední unášivá rychlost elektronu bude po vypnutí pole klesat zřejmě velmi rychle, a pokles na 37% původní hodnoty nastane za velmi krátkou dobu $t = \tau$. Naopak, jsou-li doby mezi dvěma následujícími srážkami relativně dlouhé, bude relativně dlouhá i relaxační doba τ . Lze dokonce ukázat, že v případě tzv. izotropního rozptylu, kdy při srážce s mřížkou elektron ztrácí veškerou energii získanou působením pole a směr a velikost jeho rychlosti jsou po srážce náhodné, je relaxační doba elektronu τ přímo rovna době mezi dvěma následujícími srážkami elektronu s mřížkou (viz např. [1], str. 287).

Jde-li o ustálený stav (pole $\vec{E} \neq 0$ působí dostatečně dlouhou dobu), je v rovnici (8.1) $v = \text{konst.} = \bar{v}$, a máme

$$\bar{v} = - \frac{e_0 \tau \vec{E}}{m} . \quad (8.3)$$

Jak známo z obecné fyziky, platí pro hustotu proudu j vztah

$$j = - n e_0 \bar{v} , \quad (8.4)$$

kde n je hustota elektronů, dostáváme tedy podle (8.3)

$$j = \frac{n e_0^2 \tau \vec{E}}{m} . \quad (8.5)$$

Toto je Ohmův zákon (v diferenciálním tvaru). Měrná elektrická vodivost γ , jakožto konstanta úměrnosti mezi hustotou proudu a intenzitou elektrického pole, je

$$\gamma = \frac{n e_0^2 \tau}{m} . \quad (8.6)$$

Pohyblivostí elektronu μ nazýváme střední unášivou rychlost elektronu v poli o jednotkové intenzitě, $\mu = -\bar{v}/\vec{E}$, tedy podle (8.3)

$$\mu = \frac{e_0 \tau}{m} \quad (8.7)$$

a podle (8.6)

$$\gamma = n e_0 \mu . \quad (8.8)$$

Vztahy (8.3) až (8.8) jsou v plném souhlasu s obecnou teorií probíranou v dalších dvou člancích. Platí též pro vedení elektrického proudu v polovodičích, zejména je-li náboj přenášen pouze elektrony nebo pouze dírami (viz článek 12.1).

V kapitole 12 (transportní jevy v polovodičích) je v člancích 12.3.1 a 12.3.2 probírán Hallův jev, tj. pohyb elektronů a děr za současného působení elektrického a magnetického pole, jejichž intenzity jsou vzájemně kolmé. Tento jev existuje i v kovech, a to zpravidla v nejjednodušší formě, kdy proud přenášejí pouze elektrony. Diskuse tohoto případu je ve srovnání s polovodiči typu N provedena v článku 12.3.1. Spíše výjimečně mohou se při vedení elektrického proudu v kovech uplatňovat i díry nebo elektrony a díry současně (viz články 7.5 a 7.6). V takových případech postupuje se stejně jako u polovodičů s elektronovou a děrovou složkou proudu (článek 12.3.1).

Modelový přístup, použitý výše v tomto článku, ačkoli vede ke správnému tvaru Ohmova zákona, je potřebí podrobit revizi z hlediska platnosti Fermiovy-Diracovy statistiky a vlnové povahy elektronu. To bude předmětem dalších úvah této kapitoly.

8.2. Boltzmannova transportní rovnice

Základní otázka pro pochopení transportních jevů v kovech (a pevných látkách vůbec) je, jak se změní Fermiova-Diracova rozdělovací funkce (6.13) při působení vnějších sil (vnějších polí).

Statistické rozdělovací funkce, jak je dosud známe, popisují rovnovážný

stav určitého systému bez působení vnějších polí. Nazývají se proto rovnovážné rozdělovací funkce (např. pro elektrony v kovech rovnovážná rozdělovací funkce Fermiova-Diracova). Vystavíme-li systém účinku pole, rovnovážné rozdělení se změní na rozdělení stacionární (ustálené), popisované novou rozdělovací funkcí zvanou funkce stacionární (ustálená). Poznamenejme, že po zapojení vnějšího pole neustálé změně rovnovážného stavu brání určité brzdě fyzikální mechanismy (např. srážky molekul plynu mezi sebou, srážky elektronů s mřížkou apod.), což je vlastní příčinou vzniku stacionárního stavu.

Otázku přechodu z rovnovážného stavu na stacionární (a naopak, při vypnutí pole) řešil obecně Boltzmann. Příslušný výklad podáme pro jednorozměrný případ (jedna složka hybnosti, jedna souřadnice) a pak uvedeme rozšíření na trojrozměrný prostor, což je velmi nasnadě.

Zavedme obecně rozdělovací funkci $f(p_x, x)$; touto funkcí rozumíme pravděpodobnost, že stav s hybností p_x v místě x v určitém čase t je obsazen (fyzikálním objektem, v našem případě elektronem). Podmínka stacionárního (v čase ustáleného) stavu je zřejmě

$$\frac{df}{dt} = 0. \quad (8.9)$$

Jelikož obecně $p_x = p_x(t)$ a $x = x(t)$, máme

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial p_x} \frac{dp_x}{dt} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt}. \quad (8.10)$$

V tomto vztahu značí $dp_x/dt = F$ sílu působící na elektron a $dx/dt = v_x$ rychlost elektronu. V elektrickém poli o intenzitě ^{*} E_x je elektron s nábojem e_0 vystaven vnější elektrické síle $F_{el} = -e_0 E_x$. Ve vztahu (8.10) síla F je dána silou F_{el} sníženou o sílu $F_{sráž}$, která má původ v brzděném mechanismu při pohybu elektronu v krystalové mřížce tedy $F = F_{el} - F_{sráž}$. Kládeme

$$\frac{\partial f}{\partial p_x} F_{sráž} = \left(\frac{df}{dt} \right)_{sráž},$$

takže podle (8.9) a (8.10) dostáváme jako podmínku stacionárního stavu

$$-e_0 E_x \frac{\partial f}{\partial p_x} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} = \left(\frac{df}{dt} \right)_{sráž}. \quad (8.11a)$$

Rovnice (8.11a) je speciální tvar Boltzmannovy transportní rovnice pro elektrony. V obecném (trojrozměrném) případě místo parciální derivace funkce f podle jedné složky hybnosti a jedné souřadnice nastoupí příslušné gradienty funkce f , tj.

^{} Síla působící na elektron, rychlost elektronu a intenzita elektrického pole jsou ve skutečnosti vektorové veličiny. Správně by se tedy mělo mluvit o "velikosti síly", "velikosti rychlosti" a "velikosti intenzity". Vyjádření, použité v hlavním textu, volíme kvůli stručnosti; při jednorozměrném modelu nemůže dojít k omylům.

$$\text{grad}_{\vec{p}} f = \vec{i} \frac{\partial f}{\partial p_x} + \vec{j} \frac{\partial f}{\partial p_y} + \vec{k} \frac{\partial f}{\partial p_z} ,$$

$$\text{grad}_{\vec{r}} f = \vec{i} \frac{\partial f}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial f}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial f}{\partial z} .$$

Indexy \vec{p} a \vec{r} upozorňují, že gradient se tvoří podle složek hybnosti a podle složek polohového vektoru. Je-li kromě elektrického pole o intenzitě \vec{E} přítomno i magnetické pole o indukci \vec{B} , je elektron kromě elektrické síly vystaven ještě magnetické síle $-e_0(\vec{v} \times \vec{B})$. Místo (8.11a) máme pak

$$-e_0(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \text{grad}_{\vec{p}} f + \vec{v} \cdot \text{grad}_{\vec{r}} f = \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{sráž}} , \quad (8.11b)$$

kde tečkami rozumíme skalární součin dvou vektorů.

Rovnice (8.11a,b) píší se též ve tvaru

$$\left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{pol}} = \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{sráž}} ,$$

který konstatuje, že ve stacionárním stavu časová změna rozdělovací funkce vlivem pole (obecněji a správněji: vlivem hnacího mechanismu) je rovna časové změně rozdělovací funkce vlivem srážek elektronů s mřížkou (obecněji a správněji: vlivem brzděného mechanismu).

V dalším výkladu se soustředíme na obecnější rovnici (8.11b), v níž je jako speciální případ obsažena rovnice (8.11a). Aby bylo možno tyto rovnice řešit, je potřeba nalézt určité aproximativní vyjádření členu $\left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{sráž}}$. Vychází se zpravidla z předpokladu, že stacionární rozdělovací funkce se málo liší od rovnovážné rozdělovací funkce a že v celém rozsahu mezi stacionárním a rovnovážným stavem lze pro časovou změnu rozdělovací funkce f vlivem srážkového (brzděného) mechanismu psát

$$\frac{\partial f(\vec{p}, \vec{r}, t)}{\partial t} = - \frac{f(\vec{p}, \vec{r}, t) - f_0}{\tau(\vec{p}, \vec{r})} . \quad (8.12)$$

Zde f_0 je rovnovážná rozdělovací funkce a τ veličina s rozměrem času, nazývá se relaxační doba, neboť vystihuje rychlost "zotavení" (relaxace), s jakou se po vypnutí vnějších polí stacionární stav vrací zpět k rovnovážnému stavu. Pohlížíme-li totiž na rovnici (8.12) jako na diferenciální rovnici a řešíme-li ji vzhledem k času s podmínkou, že v čase $t = 0$ máme stav popsany stacionární rozdělovací funkcí $f(\vec{p}, \vec{r})$, tj. $f(\vec{p}, \vec{r}, 0) = f(\vec{p}, \vec{r})$, dostáváme

$$f(\vec{p}, \vec{r}, t) - f_0 = [f(\vec{p}, \vec{r}) - f_0] e^{-t/\tau(\vec{p}, \vec{r})} . \quad (8.13)$$

Vidíme, že za dobu $t = \tau$ klesne rozdíl mezi stacionární a rovnovážnou rozdělovací funkcí na $1/e$ své původní hodnoty (tj. asi na 37%) a že za dobu několika τ stacionární rozdělovací funkce prakticky již přejde na rovnovážnou rozdělovací funkci (teoreticky by to bylo za nekonečně dlouhou dobu).

Oprávněnost předpokladu (8.12) je dána analogií s jinými fyzikálními ději, kdy přechod mezi dvěma stavy probíhá tím větší rychlostí, čím více jsou oba stavy od sebe vzdáleny. Vlastní průběh změny vychází pak exponenciální, jako je i průběh (8.13). Příkladem takového děje z elementární fyziky je pokles napětí nebo proudu při vybíjení kondensátoru (přechod od nabitého k vybitému stavu). Výsledky dosažené s použitím předpokladu (8.12) jsou

těž v soulase se skutečností.

Pro vyjádření členu $(df/dt)_{\text{sráž}}$ v rovnici (8.11b) musíme v předpokladu (8.12) dosadit za funkci f stacionární (v čase ustálenou) rozdělovací funkci $f(\vec{p}, \vec{r})$, protože rovnice (8.11b) vyjadřuje stacionární stav. Máme tedy

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{sráž}} = - \frac{f(\vec{p}, \vec{r}) - f_0}{\tau(\vec{p}, \vec{r})}. \quad (8.14)$$

V tomto vztahu se argumenty \vec{p} , \vec{r} zpravidla nepíší, takže Boltzmannova transportní rovnice pro elektrony (8.11a,b) má tvar

$$-e_0 \xi_x \frac{\partial f}{\partial p_x} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} = - \frac{f-f_0}{\tau}, \quad (8.15a)$$

$$-e_0 (\vec{\xi} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \text{grad}_{\vec{p}} f + \vec{v} \cdot \text{grad}_{\vec{r}} f = - \frac{f-f_0}{\tau}. \quad (8.15b)$$

Rovnice (8.15a,b) udávají rozdíl stacionární rozdělovací funkce f vůči rovnovážné funkci f_0 , známe-li gradienty funkce f podle složek hybností a souřadnic a relaxační dobu τ .

Na závěr upozorníme, že vyjádření $(df/dt)_{\text{sráž}}$ ve tvaru (8.14) je vázáno nejen podmínkou malého rozdílu mezi funkcí stacionární a rovnovážnou, ale též tím, že pro konkrétně uvažovaný brzdňý mechanismus lze relaxační dobu τ skutečně definovat. O vztahu relaxační doby τ zavedené obecně v souvislosti s rovnicí (8.12) k relaxační době elektronu při srážkovém mechanismu vedení elektrického proudu (článek 8.1) pojednáme v článku 8.4.

8.3. Sommerfeldova teorie elektrické vodivosti

Sommerfeldova teorie (r. 1928) vychází z Fermiovy-Diracovy statistiky a Boltzmannovy transportní rovnice. V této rovnici pouze předpokládá existenci relaxační doby τ , a nikterak nespecifikuje fyzikální mechanismy, které ke vzniku relaxační doby vedou.

Označme F_0 Fermiovu-Diracovu rozdělovací funkci (dříve obecně f_0) a F stacionární rozdělovací funkci (dříve obecně f), která se ustaví po aplikaci elektrického pole. Předpokládejme, že elektrické pole má pouze x-ovou složku ξ_x a funkce F nezávisí na souřadnicích (homogenní prostředí), takže $\text{grad}_{\vec{r}} F = 0$. V takovém případě můžeme užít Boltzmannovy transportní rovnice ve tvaru (8.15a) a dostáváme

$$-e_0 \xi_x \frac{\partial F}{\partial p_x} = - \frac{F - F_0}{\tau}.$$

Pokud se funkce F a F_0 navzájem příliš neliší, platí zřejmě s vyhovující přesností $\partial F / \partial p_x \approx \partial F_0 / \partial p_x$, takže

$$F - F_0 \approx e_0 \xi_x \tau \frac{\partial F_0}{\partial p_x}.$$

Dále máme

$$\frac{\partial F_0}{\partial p_x} = \frac{\partial F_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial p_x},$$

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

$$\frac{\partial E}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m} = v_x,$$

neboli ve vyhovujícím přiblížení vychází

$$F = F_0 + e_0 \mathcal{E}_x \tau v_x \frac{\partial F_0}{\partial E}. \quad (8.16)$$

Uvážíme-li, že rozložení hustoty elektronů a jejich rychlostí závisí ve skutečnosti na energii elektronů E , máme zobecněním (8.4) vzorec

$$j = -e_0 \int_{(E)} v n(E) dE, \quad (8.17a)$$

v němž integrace se vztahuje na všechny v úvahu přicházející energie, $n(E)dE$ je podle příkladu (6.2) dáno výrazem

$$n(E)dE = g(E)F(E)dE \quad (8.17b)$$

a $F(E)$ znamená stacionární rozdělovací funkci podle (8.16).

Protože uvažujeme jednorozměrný případ, stačí omezit se v (8.17a) na x -ovou složku proudu a rychlosti. Dosazením do (8.17a) podle (8.16) a integrací v mezích od nulové do nekonečné energie dostáváme pak

$$j_x = -e_0 \int_0^{\infty} v_x g(E) F_0(E) dE - e_0^2 \mathcal{E}_x \int_0^{\infty} \tau v_x^2 g(E) \frac{\partial F_0}{\partial E} dE. \quad (8.18)$$

V druhém integrálu (8.18) ponecháváme τ za integračním znaménkem, neboť podle (8.14) τ obecně závisí ještě na hybnosti nebo též na energii. K elektrickému proudu přispívá pouze tento druhý integrál, poněvadž první integrál popisuje proud v rovnovážném stavu (ve stavu tepelné rovnováhy), a o tomto proudu víme, že je nulový. Početně vyplývá tento závěr z toho, že v rovnovážném stavu ke každé kladné složce rychlosti (nebo hybnosti) elektronu existuje stejně velká záporná složka a každé dvě takovéto složky se v příspěvku k elektrickému proudu vzájemně ruší.

Rovnice (8.18) se samotným druhým členem představuje již Ohmův zákon v diferenciálním stavu, měrná vodivost $\gamma = j_x / \mathcal{E}_x$. K výpočtu vodivosti uvážíme, že energie elektronu je $E = (1/2)m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$. Přestože v tomto vzorci je složka rychlosti v_x proti druhým složkám vlivem elektrického pole poněkud zvýšena, zůstávají všechny složky prakticky ekvivalentní (viz cvičení), tj. $v_x^2 \approx v_y^2 \approx v_z^2$. Máme pak ve vyhovujícím přiblížení $v_x^2 = 2E/3m$, a podle (8.18)

$$\gamma = -\frac{2e_0^2}{3m} \int_0^{\infty} \tau E g(E) \frac{\partial F_0}{\partial E} dE. \quad (8.19)$$

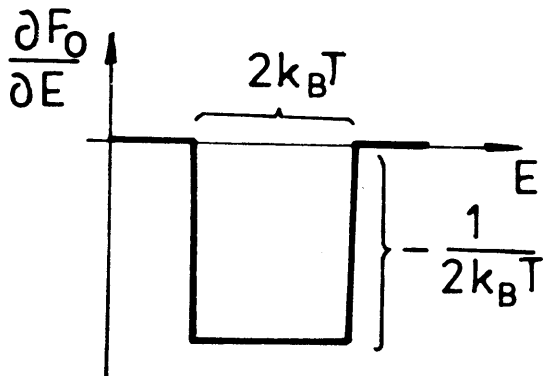
Dále si uvědomíme, že v integrálu (8.19) je v celém rozsahu energií od 0 do ∞ $\partial F_0 / \partial E$ prakticky rovno nule s výjimkou okolí energie E_F (a přibližně též E_{F0}). Integrál (8.19) můžeme tedy zjednodušit tak, že do něho dosadíme hodnoty τ , E a $g(E)$, platné při energii elektronu $E = E_F \approx E_{F0}$. Tím dostáváme

$$\gamma = -\frac{2e_0^2}{3m} \tau_{F_0} g(E_{F_0}) \int_0^{\infty} \frac{\partial F_0}{\partial E} dE. \quad (8.20)$$

Lze ukázat, že

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial F_0}{\partial E} dE \approx -1. \quad (8.21)$$

Tento vztah vyplývá např. z aproximativního průběhu funkce $F_0(E)$, jak je znázorněn v obr. 6.3. *) V obr. 8.1 má pak integrál (8.21) význam plochy obdélníka, jež je rovna -1.



Obr. 8.1. K výpočtu integrálu (8.21).

Dále z výsledků příkladů 6.2 a 6.3 plyne, že

$$g(E_{F_0}) = C E_{F_0}^{1/2}, \quad C = \frac{3}{2} n E_{F_0}^{-3/2}, \quad (8.22)$$

$$C = 4\pi(2m)^{3/2}/h^3,$$

kde n představuje hustotu volných elektronů (počet volných elektronů v 1 m^3 kovu).

Dosadíme-li podle (8.21) a (8.22) do (8.20), dostáváme v rámci všech použitých aproximací výsledný vzorec

$$\gamma = \frac{n e_0^2 \tau_{F_0}}{m} \quad (8.23a)$$

anebo obecněji, zavedeme-li místo hmotnosti elektronu m jeho efektivní hmotnost m_n^* (článek 7.6) a počítáme-li s Fermiovu hladinou E_F místo s Fermiovu mezi E_{F_0} (článek 6.2)

$$\gamma = \frac{n e_0^2 \tau_F}{m_n^*}. \quad (8.23b)$$

Vidíme, že výsledné vzorce (8.23a,b) mají stejný tvar jako vzorec (8.6) získaný elementárním postupem. To znamená, že v obecném právě probíraném pojetí si zachovávají platnost i vzorce (8.5), (8.7) a (8.8).

Rozdíl vzorců (8.23a,b) vůči vzorci (8.6) je však ve dvou podstatných bodech: 1. Relaxační doby τ_{F_0} , τ_F popisují velmi obecně změnu mezi rovnovážnou a stacionární rozdělovací funkcí bez potřeby započítávat jakýkoli kon-

*) V kapitole 6 bylo pro rovnovážnou rozdělovací funkci užíváno znaku $F(E)$. Zde užíváme znaku $F_0(E)$ pro rovnovážnou, znaku $F(E)$ pro stacionární rozdělovací funkci.

krétní mechanismus brzdění elektronu. 2. Výskyt relaxačních dob τ_{F0} , τ_F ve vzorcích (8.23a,b) ukazuje, že vedení elektrického proudu se účastní jen elektrony s energií blízkou E_{F0} , popř. E_F . Víme, že relativní počet těchto elektronů vzhledem k celkovému počtu elektronů je dán jako $r \approx T/T_F$, viz vztah (6.15).

8.4. Výklad relaxační doby podle srážkového mechanismu. Střední volná dráha elektronu

Jedním a týmž znakem τ i společným názvem "relaxační doba" jsme označili jednak veličinu ve vzorci (8.1) (při modelovém popisu srážek elektronu s krystalovou mřížkou), jednak veličinu ve vzorci (8.12) (při obecném popisu změny mezi stacionární a rovnovážnou rozdělovací funkcí). Oprávněnost tohoto počínání je ihned patrná: srovnání vzorců (8.2) a (8.13) ukazuje totiž, že úbytek střední unášivé rychlosti elektronu se řídí stejným exponenciálním zákonem $\sim \exp(-t/\tau)$, jaký platí pro přechod stacionárního stavu na stav rovnovážný. Přitom vymizení střední unášivé rychlosti elektronu i ustavení rovnovážného stavu znamená zánik elektrického proudu, v obou případech exponenciálně s časem.

Srážkový mechanismus elektronů s krystalovou mřížkou, probíraný v článku 8.1, by tedy mohl být modelem pro výklad relaxační doby zavedené obecně ve vzorci (8.12). Uvážíme-li, že relaxační doba τ je podle článku 8.1 dobrou mírou pro střední volnou dobu mezi dvěma srážkami elektronu s krystalovou mřížkou, můžeme zavést střední volnou dráhu elektronu Λ_F , popř. Λ_{F0} , jako

$$\Lambda_F = v_F \tau_F \quad \text{nebo} \quad \Lambda_{F0} = v_{F0} \tau_{F0} \quad (8.24)$$

index F, popř. F0, upozorňuje, že jde o elektrony s energií v blízkosti Fermiovy hladiny E_F , popř. Fermiovy meze E_{F0} . Veličiny v_F , popř. v_{F0} , jsou rychlosti elektronu odpovídající energií elektronu na Fermiově hladině, popř. mezi, tj.

$$v_F \approx v_{F0} = (2 E_{F0}/m)^{1/2} \quad (8.25)$$

S použitím (8.24) nabývají pak rovnice (8.23a,b) tvaru

$$\gamma = \frac{n e_0^2 \Lambda_F}{m_n^* v_F} \quad \text{a} \quad \gamma = \frac{n e_0^2 \Lambda_{F0}}{m v_{F0}} \quad (8.26)$$

Rovnice (8.26) jsou na rozdíl od rovnic s obecnou relaxační dobou (bez konkrétního fyzikálního mechanismu) již experimentálně ověřitelné; γ se získá měřením, e_0 je obecná konstanta, n , $m_n^* \approx m$ a $v_F \approx v_{F0}$ jsou konstanty pro každý jednotlivý kov. Z těchto údajů můžeme podle (8.26) vypočítat $\Lambda_F \approx \Lambda_{F0}$, o němž očekáváme, že při uvažovaném srážkovém mechanismu by mělo být téže řádové velikosti jako jsou mřížkové konstanty kovů. Ukazuje se však, že $\Lambda_F \approx \Lambda_{F0}$ vychází řádu 10^{-8} m, zatím co mřížkové konstanty kovů jsou řádu 10^{-10} m. Z toho samého jasně plyne, že srážkový mechanismus elektronů s mřížkou není ten pravý, který odpovídá za vznik elektrického odporu. Kromě toho vzorce (8.26) nevystihují správně:

1. Závislost elektrické vodivosti na teplotě (E_F a tedy v_F , podobně jako mřížková konstanta a tedy Λ_F , jsou na teplotě závislé mnohem méně, než odpovídá pozorovaným teplotním změnám elektrické vodivosti).

2. Závislost elektrické vodivosti na obsahu příměsí (příměsové cizí atomy v kovu by měly znatelně ovlivnit elektrickou vodivost teprve tehdy, až by podstatně změnilly mřížkovou konstantu, tj. též Λ_F , což odporuje skutečnosti).

Přes tento negativní výsledek je možno na srážky elektronů s mřížkou pohlížet jako na jistý "efektivní srážkový mechanismus" určující elektrickou vodivost a na $\Lambda_F \approx \Lambda_{F0} \approx 10^{-8} \text{ m}$ jako na jistou "efektivní střední volnou dráhu elektronů". Příkladem tohoto pojetí může být odhad velikosti intenzity \vec{E} elektrického pole, které by bylo nutno aplikovat, aby elektron přešel z valenčního do vodivostního pásu u vlastního polovodiče nebo izolantu (konkrétně uvažujeme diamant, šířka zakázaného pásu $E_g \approx 6 \text{ eV}$): Aby za působení elektrické síly velikosti $e_0 \vec{E}$ elektron získal na střední volné dráze Λ_F energii E_g , musí být splněna podmínka $e_0 \vec{E} \Lambda_F = E_g$. Po dosazení číselných hodnot $e_0 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $\Lambda_F \approx 10^{-8} \text{ m}$ a $E_g \approx 6,1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ dostáváme $\vec{E} \approx 6 \cdot 10^8 \text{ Vm}^{-1}$. Mimořádně vysoká hodnota intenzity tohoto pole a z toho plynoucí chování diamantu jako izolantu jsou zřejmé.

K reálným mechanismům odpovědným za vznik elektrického odporu kovů uvedeme souhrnně toto popsané tvrzení: Na elektron, pohybující se v krystalové mřížce kovu, nutno pohlížet jako na vlnový útvar (de Broglieovy vlny, vlnový popis chování částic). Takováto vlna prochází dokonalým krystalem nerušeně (bez elektrického odporu) podobně jako světlo (elektromagnetická vlna) dokonalým (neabsorbujícím) krystalem. Příčinou vzniku elektrického odporu jsou zásadně odchylky od periodičnosti potenciálového pole, v němž se elektrony pohybují, jde tedy o jev rozptylu elektronových vln (stručně: elektronů) na odchylkách od periodičnosti krystalové mřížky. K odchylkám v periodičnosti potenciálu způsobujícím elektrický odpor mohou vést tyto příčiny: 1. kmity mřížky, 2. mřížkové poruchy jako jsou vakance, intersticiály, dislokace, 3. stopy nečistot resp. příměsí, 4. hranice zrn. Některé aspekty této problematiky probereme v následujícím článku 8.5.

8.5. Výklad elektrického odporu kovů podle rozptylových mechanismů

Z experimentů je známo, že měrný elektrický odpor ρ kovů se skládá ze dvou částí, teplotně nezávislé části ρ_0 a části ρ_1 závislé na teplotě T , tedy

$$\rho = \rho_0 + \rho_1(T). \quad (8.27)$$

Tato rovnice je tzv. Matthiessenovo pravidlo; ρ_0 se nazývá zbytkový (měrný) odpor, ρ_1 intrinsiktní (měrný) odpor. U velmi dokonalých krystalů je zanedbatelné ρ_0 , při velmi nízkých teplotách je obecně zanedbatelné ρ_1 . Každou tuto část měrného odporu probereme odděleně (podle [2], str. 105 a násl.).

8.5.1. Výklad zbytkového odporu

Tato část elektrického odporu je určena chemickým a fyzikálním stavem daného kovu. Chemickým stavem kovu rozumíme přítomnost cizích atomů, příměsí a jejich zastoupení a rozložení v krystalové mřížce. Fyzikálním stavem kovu rozumíme výskyt lokalizovaných napětí v krystalové mřížce, která vznikají přítomností dislokací, popř. vakancí a intersticiálních atomů.

Je-li elektrický náboj příměsí odlišný od náboje iontu základního kovu, změna potenciálu v okolí příměsí způsobí rozptyl vodivostních elektronů. Označme $\Delta Z = Z - Z_0$ rozdíl mezi mocenstvím atomu příměsí (náboj iontu Z) a atomu základního kovu (náboj iontu Z_0). Z teorie plyne a je potvrzeno experimentem, že zbytkový odpor ρ_0 je v tomto případě úměrný $(\Delta Z)^2$, $\rho_0 \sim (\Delta Z)^2$. Tato úměrnost byla ověřena u mědi a stříbra, do nichž bylo legováno 1 at.% jiného kovu; pozorovaný vzrůst ρ_0 v tomto případě je přibližně $0,3 (\Delta Z)^2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$.

Jiná otázka je, jak v tomto případě odpor ρ_0 závisí na atomové koncentraci jednoho a druhého kovu. Tvoří-li oba kovy v celém rozsahu koncentrací dokonale neuspořádanou slitinu, osvědčuje se tzv. Nordheimovo pravidlo

$$\rho_0 \sim x(1-x), \quad (8.28)$$

kde \sim je znak úměrnosti, x atomová koncentrace jednoho a $1-x$ atomová koncentrace druhého kovu. Hodnotě $\rho_0 = 0$ pro $x = 0$ a $x = 1$ je potřeba rozumět tak, že u čistých kovů zbytkový odpor klesá prakticky na nulu. Vztah (8.28) je ověřen např. pro slitiny Cu - Au; odchylky od pravidla (8.28) se pozorují právě u uspořádaných struktur Cu_3Au a CuAu (atomy obou kovů zaujímají v krystalové mřížce slitiny zcela určité polohy).

Další způsoby, jimiž příměsové atomy mohou ovlivňovat ρ_0 , jsou:

a) Změna hustoty vodivostních (volných) elektronů v základním kovu a tím změna polohy Fermiovy hladiny (jiná relaxační doba elektronů τ_F ve vzorcích (8.23a, b)).

b) Změna periodicity potenciálu krystalové mřížky, změna rozměrů a geometrie Brillouinovy zóny (jiné podmínky pro interakci elektronů s krystalovou mřížkou, článek 7.4, obr. 7.10 a 7.11).

Co se týče fyzikálního stavu kovů, byl teoreticky řešen rozptyl elektronů na jádrech dislokací a na napěťových polích v okolí dislokací (viz např. [3], str. 228). Teoretické hodnoty vycházejí zpravidla 30x až 50x menší, než poskytuje experiment. Důvod záleží patrně v tom, že spolu s dislokacemi existují vždy v určitém počtu i jiné mřížkové poruchy, které též přispívají k rozptylu elektronů.

Na vakance v matici základního kovu možno v prvním přiblížení pohlížet jako na příměsí s nulovým mocenstvím. Podle výpočtů a v soulase s experimenty připadá na 1 at.% vakancí v kovu (konkrétně Al, Au, Ag) zbytkový odpor řádu $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$. Podobně je tomu i v případě intersticiálních atomů.

Stojí za zmínku, že vznik vakancí a intersticiálních atomů v kovu lze vyvolat neutronovým svazkem nebo jiným typem záření. Měření elektrického odporu má pak význam pro studium účinku záření na kovy, popř. pro odstraňování

těchto poruch žíháním apod.

8.5.2. Výklad intrinsiktního odporu

V této části výkladu budeme pojednávat o teplotní závislosti měrného elektrického odporu ρ_1 , resp. měrné elektrické vodivosti γ_1 . Upozorníme, že u kovů může být tato závislost vázána v obecném vzorci (8.23b) pouze s relaxační dobou elektronu τ_F , neboť všechny ostatní veličiny jsou teplotně nezávislé. Ve srovnání s polovodiči (článek 12.2) je potřeba zdůraznit zejména konstantnost hustoty volných elektronů n .

Z experimentů je známo, že teplotní průběh elektrického odporu kovů je v zásadě dvojího typu: Označíme-li Θ Debyeovu teplotu kovu (článek 3.4), pak pro obor teplot $T \gg \Theta$ je elektrický odpor úměrný absolutní teplotě ($\rho_1 \sim T$), pro obor teplot $T \ll \Theta$ je elektrický odpor úměrný páté mocnině absolutní teploty ($\rho_1 \sim T^5$).

Oba uvedené průběhy se vykládají rozptylem elektronů na mřížkových kmitech - fononech (článek 3.4). Pohlížíme-li na atom kmitající kolem rovnovážné polohy v krystalové mřížce kovu jako na harmonický oscilátor, pak jeho energie E je úměrná čtverci amplitudy kmitů A , $E \sim A^2$. Veličina A^2 , dějí-li se kmity atomu izotropně ve všech směrech, je na druhé straně mírou účinného průřezu Q pro rozptyl elektronu kmitajícím atomem. Protože elektrický odpor ρ_1 je zřejmě úměrný účinnému průřezu Q pro rozptyl elektronu, očekáváme v celkovém souhrnu úměrnost $\rho_1 \sim E$. Podrobnější rozbor nalezne čtenář např. v [1], str. 294.

Průměrná energie E atomového oscilátoru je dána energií krystalové mřížky, kterou dostaneme integrací měrné mřížkové tepelné kapacity C_V . Jak známo (článek 3.4), je v oboru vysokých teplot ($T \gg \Theta$) $C_V = \text{konst.}$, tedy $E \sim T$ a $\rho_1 \sim T$ v plném souhlasu s experimentem. V oboru nízkých teplot ($T \ll \Theta$) platí $C_V \sim T^3$, tedy $E \sim T^4$, a mělo by být též $\rho_1 \sim T^4$.

Vidíme, že z našich úvah dostáváme pro nízké teploty pouze rychlejší změnu ρ_1 s teplotou, než za vysokých teplot, nikoli však experimentálně ověřenou závislost $\rho_1 \sim T^5$. Důvod záleží v tom, že při nízkých teplotách se uplatňuje rozptyl elektronů pouze pod malými úhly, zatím co při vysokých teplotách je rozptyl elektronů sféricky symetrický (izotropní). Bližší rozbor nalezne zájemce v literatuře (např. [1], str. 301), zde se omezíme jen na souhrnná konstatování: Při nízkých teplotách platí pro úhel φ rozptylu elektronů $\varphi \approx T/\Theta$. Uvážíme-li, že mírou poklesu hybnosti elektronu je podle obecných zákonů rozptylu výraz $1 - \cos \varphi \approx \varphi^2/2 \approx (T/\Theta)^2$, usuzujeme, že malouhlový rozptyl elektronů se ve výsledné teplotní závislosti elektrického odporu projeví faktorem T^2 . Dále bude elektrický odpor zřejmě úměrný hustotě fononů, jež je za nízkých teplot určena faktorem T^3 . Závislost $\rho_1 \sim T^5$ vyplývá pak ze součinu obou mocninných závislostí T^2 a T^3 .

Pro teplotní závislost elektrického odporu ρ_1 v celé oblasti teplot odvodil Grüneisen poloempirický vztah, který byl teoreticky ověřen Blochem (podrobněji viz např. [3], str. 236 a násl.). Platí

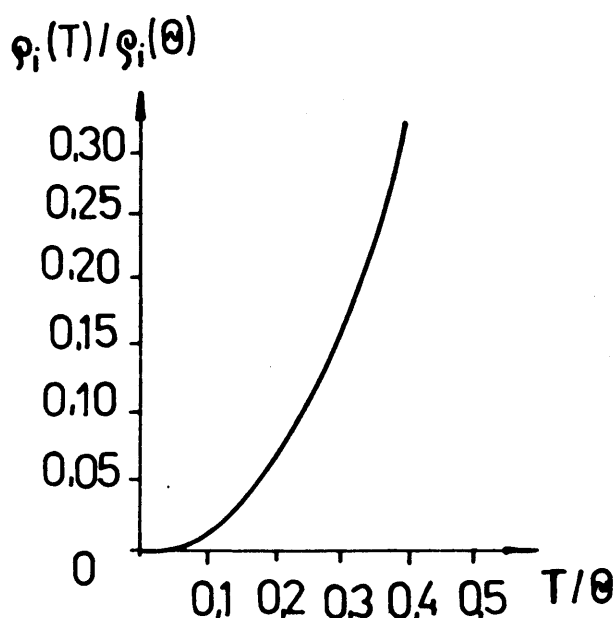
$$\rho_1(T) = \alpha \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}, \quad (8.29)$$

kde α je konstanta charakteristická pro každý jednotlivý kov. Pro $T \gg \Theta$ integrační proměnná nabývá pouze malých hodnot, takže ve vyhovujícím přiblížení je $e^x - 1 = x$, $1 - e^{-x} = x$, a výpočet dává

$$\int_0^{\Theta/T} x^3 dx = \frac{1}{4} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^4,$$

z (8.29) pak plyne $\rho_1(T) \sim T$. Pro $T \ll \Theta$ můžeme horní mez v integrálu nahradit nekonečnem, integrál má určitou numerickou hodnotu, a vychází

$\rho_1(T) \sim T^5$. Vyneseme-li podíl $\rho_1(T)/\rho_1(\Theta)$ v závislosti na T/Θ , dostáváme křivku v obr. 8.2, která by měla platit pro všechny kovy. Souhlas s



Obr. 8.2. Redukovaný měrný elektrický odpor $\rho_1(T)/\rho_1(\Theta)$ v závislosti na redukované teplotě podle Grüneisenova-Blochova vzorce (8.29).

experimentem je za teplot asi od 20 K výše pro většinu kovů uspokojivý.

Protože ρ_0 závisí na množství příměsí a měrný elektrický odpor při pokojové teplotě ρ_{300} je dán hlavně rozptylem elektronů na fononech, je možno z poměru ρ_{300}/ρ_0 usuzovat na celkový obsah příměsí (ρ_0 se určuje extrapolací ρ na $T \rightarrow 0$ K). Čím je ρ_{300}/ρ_0 pro daný kov větší, tím je kov čistší. Např. pro komerční měď, stříbro nebo hliník je tento poměr asi 100 až 200, zatím co pro velmi čisté kovy může dosáhnout hodnoty až 10^4 .

8.6. Tepelná vodivost kovů

Otázku tepelné vodivosti kovů lze řešit použitím výsledků kinetické teorie plynů, kdy za tepelnou vodivost jsou odpovědný srážky molekul plynu mezi sebou. Tento reálný srážkový mechanismus je možné srovnat s "efektivním srážkovým mechanismem elektronů" popsáným v článku 8.4, a místo střední volné dráhy molekul v plynu brát "efektivní střední volnou dráhu elektronu" $\Lambda_p \approx$

$$\approx \Lambda_{F0}.$$

Pro tepelnou vodivost K plynů odvozuje se vzorec (viz např. [4])

$$K = \frac{1}{3} c_v \rho v \Lambda, \quad (8.30)$$

kde c_v je měrná tepelná kapacita plynu při stálém objemu vztahená na jednotku hmotnosti, ρ hustota plynu (nikoli měrný elektrický odpor), v střední rychlost a Λ střední volná dráha molekul plynu. Aplikujeme-li vzorec (8.30) na náš problém tepelné vodivosti kovů, má součin $c_v \rho = c$ význam měrné tepelné kapacity volných elektronů v objemové jednotce kovu, mezi měrnou tepelnou kapacitou při stálém objemu a stálém tlaku zde nemusíme rozlišovat.

Pro c platí vzorec (6.16c), v němž podle (6.14) zavedeme E_{F0} místo T_F , takže máme

$$c = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{2 E_{F0}}. \quad (8.31)$$

Uvážíme-li, že vedení tepla se reálně účastní pouze elektrony s energií z okolí Fermiovy meze, můžeme s použitím (8.24) napsat pro součin $v\Lambda$ v rovnici (8.30) vztah

$$v\Lambda = v_{F0} \Lambda_{F0} = v_{F0}^2 \tau_{F0}. \quad (8.32)$$

Dosadíme-li do (8.30) podle (8.31) a (8.32) a E_{F0} vyloučíme pomocí vzorce

$$E_{F0} = \frac{1}{2} m v_{F0}^2,$$

dostáváme výsledek

$$K = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau_{F0}}{m}. \quad (8.33)$$

Tím jsme odvodili vzorec pro tepelnou vodivost kovů působenou volnými elektrony. Vzorec (8.33) obsahuje stejnou konstantu τ_{F0} jako vzorec (8.23a), o významu této konstanty platí totéž, co bylo řečeno v člancích 8.3 a 8.4.

Proděláme-li tepelnou vodivost K podle (8.33) elektrickou vodivostí γ podle (8.23a), dostáváme

$$\frac{K}{\gamma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e_0} \right)^2 T, \quad (8.34)$$

což je Wiedemannův-Franzův zákon známý z experimentu. Konstanta

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e_0} \right)^2, \quad L = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$$

se nazývá Lorentzovo číslo a její uvedená číselná hodnota je ve výborném souhlasu se skutečností. Poznamenejme, že zákon (8.34) byl odvozen podle předstáv klasické fyziky již začátkem našeho století, a konstanta L vycházela jen málo rozdílná, $L = 3 (k_B/e_0)^2$.

Vysoká celková tepelná vodivost kovů ve srovnání s tepelnou vodivostí izolantů ukazuje na to, že právě elektronová část tepelné vodivosti je u čistých kovů rozhodující. Pouze u silně znečištěných kovů a neuspořádaných slitin může být fononová část tepelné vodivosti srovnatelná s částí elektronovou.

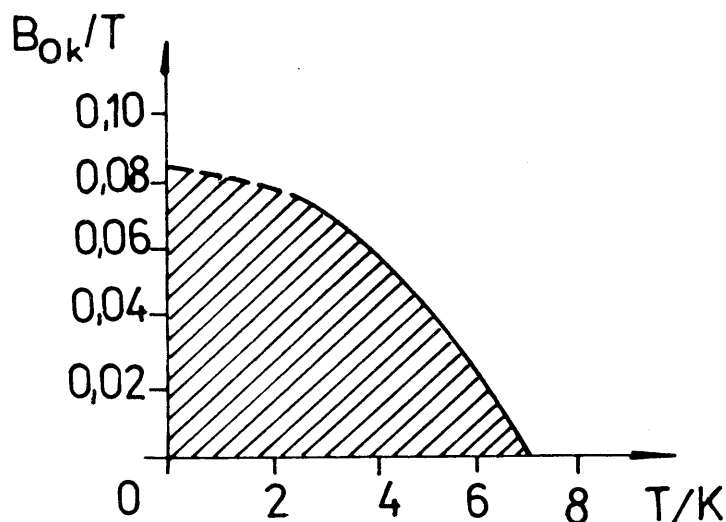
8.7. Supravodivost. Josephsonovy jevy

U čtých kovů, slitin, intermetalických sloučenin i některých polovodičů mizí při ochlazení na dostatečně nízkou teplotu elektrický odpor, resp. jejich měrný elektrický odpor ρ klesá v mezích možnosti určení na nulovou hodnotu. Příklady supravodivých látek a kritických teplot T_k , při nichž supravodivost vzniká, jsou uvedeny dále v tab. 8.1.

Supravodivost objevil r. 1911 Kamerlingh Onnes v laboratořích v Leidenu při pokusech se rtutí v kapalném heliu.

U čistých krystalických látek připadá celý zjištěný pokles měrného odporu na nulu na rozmezí řádově 10^{-3} K, u slitin nebo silně deformovaných vzorků může být toto rozmezí široké několik K. Supravodivý stav (supravodivost) vzniká i zaniká vratně při téže teplotě T_k .

Je experimentálně zjištěno, že supravodivý stav lze zrušit aplikací magnetického pole určité velikosti na supravodič; toto magnetické pole může být buzeno vnějším nezávislým zdrojem (elektromagnetem apod.) nebo může mít původ v proudu procházejícím supravodičem samým (viz cvičení). Kritická teplota T_k a kritická velikost indukce magnetického pole B_{Ok} rušící supravodivý stav jsou vzájemně závislé, příklad toho pro olovo je uveden v obr. 8.3.



Obr. 8.3. Závislost kritické indukce B_{Ok} na teplotě T pro olovo.

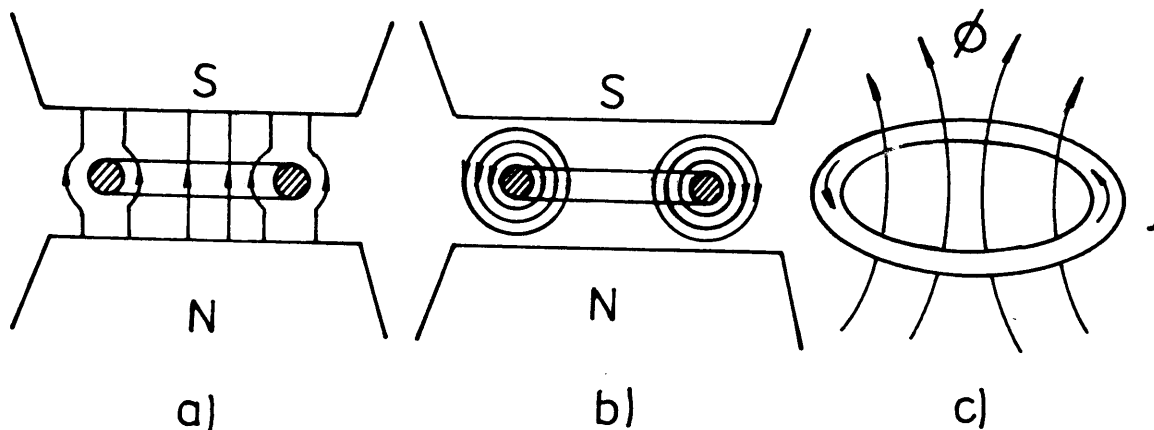
Obrázku je potřeba rozumět tak, že v limitě absolutní teplotní nuly je olovo supravodivé v polích s indukcí do cca 0,08 T, při teplotě cca 7 K nemá být aplikováno žádné magnetické pole, má-li olovo zůstat supravodivým. Šrafování značí tedy oblast teplot a indukcí magnetického pole, v nichž olovo je supravodivé, mimo tuto oblast supravodivost neexistuje.

Další jev, charakteristický pro supravodiče, je, že uvnitř masivních supravodičů, jsou-li v supravodivém stavu, zcela zaniká magnetická indukce B , tedy $B = 0$ (Meissnerův-Ochsenfeldův jev, r. 1933).*) Vzhledem k vnějšímu

*) V supravodičích 2. typu (viz dále) magnetická indukce mizí postupně se zánikem supravodivého stavu.

magnetickému poli o indukci B_0 , aplikovanému na supravodič ^{*)}, lze tento jev chápat jako dokonalý diamagnetismus nebo supradiamagnetismus. Víme totiž (viz též článek 9.2.1), že diamagnetika magnetickou indukcí velikosti B_0 vnějšího pole zeslabují; pro jejich susceptibilitu χ_{md} platí $\chi_{md} < 0$, jejich relativní permeabilita $\mu_r = \chi_{md} + 1 < 1$, $B = \mu_r B_0$, a tedy $B < B_0$. U supravodičů v supravodivém stavu (supradiamagnetik) je $\chi_{md} = -1$, $\mu_r = 0$, $B = 0$. Podle pozdější fenomenologické teorie supravodivosti (viz dále) se tento jev vysvětluje tím, že v tenké vrstvě na povrchu supravodiče prochází trvalý elektrický proud takové velikosti a orientace, že svým magnetickým polem právě kompenzuje magnetickou indukci, jíž je vzorek vystaven. Proto též jev mullerové indukce nenastává v supravodivých vzorcích s velmi malým objemem, např. v tenkých vrstvách supravodičů; přitom tenkou vrstvou se rozumí vrstva tloušťky $10^{-7} - 10^{-8}$ m, a masivní vzorek supravodiče musí všemi svými rozměry tuto tloušťku značně převyšovat.

Představme si nyní masivní vzorek ve tvaru prstence ze supravodivé látky, který přivedeme ochlazením do supravodivého stavu. Mezi póly elektromagnetu v geometrii podle obr. 8.4a vystavíme pak prstenec účinku magnetického



Obr. 8.4. Supravodivý prstenec v magnetickém poli (N, S - póly elektromagnetu). a) Pole zapnuto, b), c) pole vypnuto. ϕ je indukční tok otvorem v prstenci, j povrchový supravodivý proud.

pole nerušícího supravodivý stav; indukční čáry budou probíhat vně prstence a otvorem v prstenci, nikoli však vnitřkem prstence (odstínění povrchovými proudy, viz výše). Po vypnutí magnetického pole (obr. 8.4b) zůstanou při nízké teplotě ($T < T_k$) povrchové proudy v prstenci zachovány, tedy indukční čáry od těchto proudů budou mít v každém místě řezu prstence tvar soustředných kružnic (obr. 8.4b) a v celkovém součtu budou probíhat tak, jak znázorňuje obr. 8.4c. Protože libovolná uzavřená integrační dráha vedená uvnitř prstence neobepíná žádný proud, je

$$\oint \vec{B}_0 \cdot d\vec{s} = 0, \quad (8.35)$$

^{*)} Předpokládáme automaticky, že $B_0 < B_{0k}$, tedy že vnější pole neruší supravodivý stav.

tedy uvnitř prstence platí $B_0 = 0$, jak vyžaduje supravodivý stav látky. Indukční tok Φ otvorem prstence (obr. 8.4c) dokumentuje navenek supravodivý stav prstence a neměnnost tohoto stavu s časem.

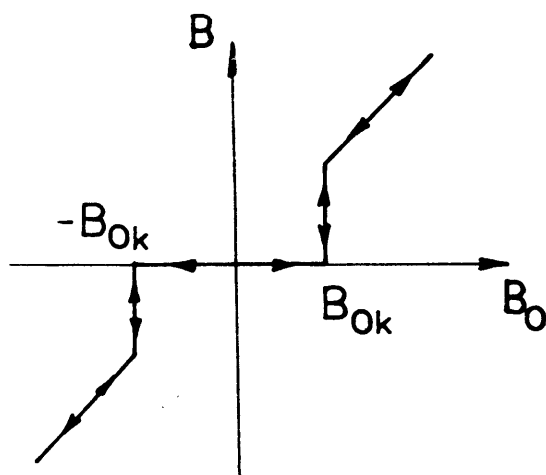
Stav stálých povrchových proudů a stálého indukčního toku otvorem v supravodiči (konkrétně v prstenci) lze chápat jako analogii stacionárního stavu kvantověmechanického systému, který je dán určitými kvantovými podmínkami. Očekáváme tedy kvantování indukčního toku otvorem v supravodiči (makroskopický kvantový stav). Toto kvantování bylo teoreticky odvozeno již r. 1935, ale experimentálně naměřeno až r. 1961. Platí

$$\Phi = n \phi_0, \quad n = 1, 2, \dots, \quad \phi_0 = \frac{h}{2 e_0} \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{ V.s;}$$

ϕ_0 je kvantový magnetický tok, tzv. fluxon. Dvojnásobek elementárního elektrického náboje $2 e_0$ je v soulase s vedením supravodivého proudu dvojicemi elektronů (elektronovými páry, viz dále "teorii BCS").

Povrchový trvalý proud v supravodiči by zdánlivě mohl být vyložen klasicky (v rámci Maxwellových rovnic) elektromagnetickou indukcí při vložení vzorku v supravodivém stavu do magnetického pole nebo při zapojení pole (proud naindukovaný ve vzorku v supravodivém stavu je trvalý). Ukazuje se však, že jev s povrchovým proudem nastane, i když se vzorek zchladí v magnetickém poli pod kritickou teplotu příslušnou tomuto poli. Nulový odpor a supradiamagnetismus je tedy nutno chápat jako dvě vzájemně nezávislé vlastnosti supravodičů.

Podle toho, co bylo řečeno, můžeme nakreslit závislost indukce B v supravodivé látce na indukci B_0 vnějšího magnetického pole při určité teplotě, při níž se supravodivost vyskytuje (obr. 8.5).*) Pro $B_0 \geq B_{0k}$ a $B_0 \leq -B_{0k}$



Obr. 8.5. Indukce B v supravodiči v závislosti na indukci vnějšího magnetického pole B_0 (při určité teplotě $T < T_k$).

*) Přesně vzato, uvedená závislost platí pro nekonečný přímý supravodivý drát s vnějším magnetickým polem ve směru osy drátu. Za jiných podmínek může být tato závislost deformována povrchovými magnetickými jevy.

je látka v normálním (nikoli supravodivém) stavu, a $B = B_0$ (prakticky $\mu_r = 1$); pro $-B_{0k} \leq B_0 \leq B_{0k}$ je látka v supravodivém stavu, a $B = 0$ ($\mu_r = 0$). Závislost na obr. 8.5 je dokonale vratná (znázorněno šipkami).

Náhly zánik (nebo vznik) supravodivého stavu při určité indukci B_{0k} je charakteristický pro tzv. supravodiče 1. typu (většinou čisté krystaly, nedeformované látky). Zánik (vznik) supravodivého stavu může být též rozprostřen na určitý interval indukcí B_{0k_1} až B_{0k_2} ($B_{0k_1} < B_{0k_2}$); to nastává u tzv. supravodičů 2. typu (četné slitiny a sloučeniny). Přitom až po horní kritickou indukci B_{0k_2} látka jeví supravodivé vlastnosti a může být jako supravodič používána (viz dále).

V tab. 8.1 jsou podle [5] uvedeny základní charakteristiky pro některé vybrané supravodiče. U prvků rozumí se kritickou teplotou T_{k0} teplota vzniku (zániku) supravodivého stavu za nepřítomnosti magnetického pole, kritickou indukcí B_{0k} indukce pole potřebná ke zrušení supravodivého stavu v limitě $T \rightarrow 0$ K. U sloučenin a slitin má T_{k0} stejný význam jako u prvků, indukce B_{0k_2} značí horní kritickou indukci při 4,2 K (normální teplota varu kapalného He). Nejvyšší známou teplotu $T_{k0} = 23,2$ K má sloučenina Nb_3Ge .

Pozorujeme, že sloučeniny a slitiny mají ve srovnání s prvky vyšší hodnoty kritických teplot i kritických indukcí (význam pro praktické užití viz dále).

Prvek	T_{k0}/K	$B_{0k}/10^{-4}T$ při 0 K	Materiál	T_{k0}/K	B_{0k_2}/T při 4,2 K
Al	1,18	104	Sloučeniny:		
Be	0,03	-	Nb_3Sn	18,0 až 18,3	22,5 až 23,5
Hg	4,15	411	Nb_3Al	18,7	29,5
In	3,41	282	V_3Ga	14,0 až 14,8	19,6 až 21,5
Mo	0,92	96	V_3Si	16,9	22,8
Nb	9,25	2060	Slitiny:		
Pb	7,20	803	Nb-Tl	8 až 10	9 až 12
Tl	0,40	56	Nb-Zr	9 až 11	6 až 9

Tab. 8.1

Uveďme ještě dvě další vlastnosti supravodičů:

Přechod mezi normálním a supravodivým stavem je za nepřítomnosti magnetického pole fázovým přechodem 2. druhu. To znamená, že tomuto přechodu nepřísluší žádné skupenské teplo, objevuje se však skok v měrné tepelné kapacitě.

Supravodivost byla sledována u izotopů jednoho a téhož prvku (např. rtuť má 6 izotopů). Ukázalo se, že kritická teplota T_{k0} se mění s relativními hmotnostmi izotopů (hmotnostními čísly) M podle zákona

$$M \propto T_{k0} = \text{konst.}, \quad (8.36)$$

kde exponent α má přibližně hodnotu 1/2. Tento tzv. izotopový jev jasně ukazuje, že kmity krystalové mřížky (různé hmotnosti atomů) a interakce mezi krystalovou mřížkou a elektrony mají podstatný význam při vzniku supravodivého stavu.

Postupem doby byla po fenomenologické stránce vybudována pro supravodiče termodynamická a elektrodynamická teorie. Zastavíme se krátce u druhé z nich, jejímiž autory jsou F. a H. London (r. 1935). Tito autoři postulují, aby v supravodivém stavu proudová hustota \vec{j} byla úměrná vektorovému potenciálu \vec{A} magnetického pole v daném místě, $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$. Klademe tedy

$$\vec{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \vec{A} \quad (8.37a)$$

neboli

$$\text{rot } \vec{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \vec{B}; \quad (8.37b)$$

- ($1/\mu_0 \lambda^2$) je konstanta úměrnosti (μ_0 = permeabilita vakua), jejíž význam se ozřejmí později. Provedeme-li na Maxwellovu rovnici $\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$ operaci rot a uvážíme-li, že $\text{rot rot} = \text{grad div} - \Delta$ a $\text{div } \vec{B} = 0$, dostáváme

$$-\Delta \vec{B} = \mu_0 \text{rot } \vec{j}.$$

Tato rovnice v kombinaci s rovnicí (8.37b) dává

$$\Delta \vec{B} = \vec{B}/\lambda^2. \quad (8.38)$$

Rovnice (8.38) vysvětluje Meissnerův-Ochsenfeldův jev, jelikož nepřipouští žádné jiné prostorové konstantní řešení $\vec{B}(\vec{r}) = \vec{B}_{\text{konst}}$ než nulové; při konstantním $\vec{B}(\vec{r}) = \vec{B}_{\text{konst}}$ je $\Delta \vec{B} = 0$ vždy, pravá strana rovnice (8.38) je však rovna nule jen pro $\vec{B} = 0$.

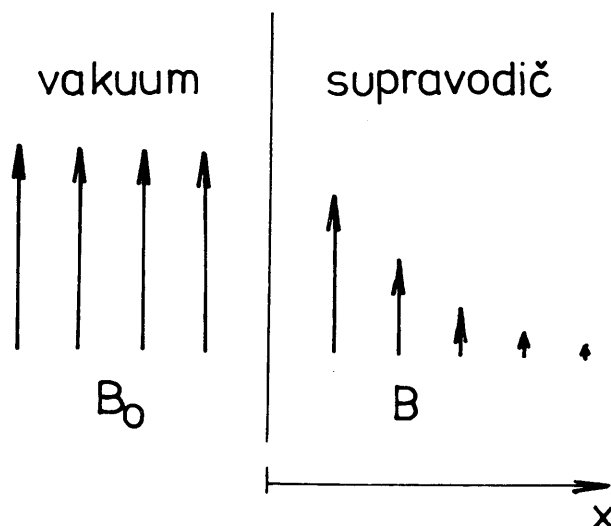
Rovnice (8.38), je-li užita v jednorozměrném tvaru, popisuje úbytek magnetické indukce v nekonečném rovinném supravodiči, který je ve styku s vakuem, v němž magnetické pole má indukci velikosti B_0 (v uspořádání podle obr. 8.6). Orientujeme-li osu x kolmo k rozhraní vakuum - supravodič, má rovnice (8.38) při okrajových podmínkách $B(0) = B_0$ a $B(\infty) = 0$ řešení

$$B(x) = B_0 e^{-\lambda/x}.$$

Vidíme, že na délce $x = \lambda$ poklesne v supravodiči indukce B_0 na 1/e své původní hodnoty, tj. asi na 37%. Veličina λ je tak mírou vniku magnetické indukce do supravodiče; typické hodnoty λ jsou $\approx 5 \cdot 10^{-8}$ m, což souhlasí s tloušťkou tenkých supravodivých vrstev, v nichž magnetická indukce zcela nezaniká (viz výše).

Úplnou mikrofyzikální teorii supravodivosti podali Bardeen, Cooper a Schrieffer r. 1957 (v literatuře uváděna jako "teorie BCS"). Podle této teorie interakce elektronů s kmity krystalové mřížky (viz výše izotopový jev) vede k tvorbě dvojic elektronů s opačně orientovanými spiny. Tyto dvojice (zvané Cooperovy páry) mají náboj $2e_0$ a nulový spin; přestává tedy pro ně platit Pauliův princip, nevykazují vlastnosti fermionů (poločíselný spin), nýbrž bosonů (celočíselný spin). Energiové stavy mohou pak být obsazeny více takovými páry, v limitě absolutní teplotní nuly mohou být všechny páry na

rovinné rozhraní



Obr. 8.6. Pokles magnetické indukce v povrchové vrstvě supravodiče.

nejnižší energetické hladině. Tvorba párů se narušuje s rostoucí teplotou, při kritické teplotě zcela zaniká.*) Podrobný teoretický rozbor ukazuje, že Cooperovy páry se nerozptylují ani na fononech, ani na jiných poruchách krystalové mřížky (srov. s článkem 8.5); odtud pak plyne základní vlastnost supravodivosti $\rho = 0$. Výsledky předchozí fenomenologické teorie jsou v teorii BCS obsaženy jako speciální případ.

Bližší rozbor teorie BCS je mimo možnosti tohoto skriptu. Zájemce odkazujeme na speciální teoretickou literaturu, např. [6]. O vztahu mezi supravodivostí a supratekutostí viz např. [2,7].

Využití supravodivosti by mělo mimořádný význam v energetice, neboť by umožňovalo přenos elektrické energie beze ztrát Jouleovým teplem. Dosud tomu brání nízké kritické teploty supravodičů, jež se dají docílit pouze s použitím kapalného helia (slibnou výjimkou je sloučenina Nb_3Ge , která jeví supravodivost i v kapalném vodíku - normální teplota varu kapalného H_2 je 20,5 K). Intenzivní materiálový výzkum pro získání supravodičů s vyššími kritickými teplotami proto pokračuje. Užití supravodičů je nadějně v kosmickém výzkumu, kde docilování nízkých teplot není problémem.

V laboratorním měřítku se supravodiče užívají k výrobě tzv. supravodivých solenoidů. Jsou to solenoidy, vinuté ze supravodivých drátů, jež lze za teplot pod kritickou teplotou supravodiče zatěžovat velmi silnými proudy a získávat tak velmi silná pole. Základní fyzikální omezení je, že indukce pole buzeného solenoidem nesmí překročit indukci B_{0k} . Technické obtíže záleží v tom, že vhodné supravodivé slitiny (tab. 8.1) jsou velmi křehké a ne snadno zpracovatelné. Supravodivými solenoidy se docilují pole o indukci několik T, až cca 10 T (v běžných elektromagnetech se dosahuje 1 až 2 T). Vysokých polí a současně nízkých teplot se s výhodou užívá při studiu magnetických vlastností pevných látek (článek 9.3).

*) Uveďme, že hustota Cooperových párů vzhledem k hustotě elektronů je enormně nízká, řádově $1:10^6$.

Závěrem se stručně zmíníme o Josephsonových jevech, což jsou tunelové jevy pro Cooperovy páry v supravodičích (Josephson, r. 1962).

Při stejnoseměrném Josephsonově jevu prochází stejnoseměrný proud tenkou izolační vrstvou ($\approx 10^{-9}$ m) mezi supravodiči až po určitou kritickou hustotu proudu j_k . Jev sám ve spojitosti s kvantování magnetického indukčního toku otvorem v supravodiči (viz výše) byl využit ke konstrukci velmi citlivých zařízení na měření indukce magnetického pole. Lze tak detekovat např. i magnetická pole vznikající při činnosti lidského srdce (indukce řádu 10^{-11} T).

Při střídavém Josephsonově jevu stejnoseměrné elektrické napětí U vložené na tenkou izolační vrstvu mezi supravodiči vyvolává střídavý elektrický proud s frekvencí ν procházející vrstvou. Platí

$$h\nu = 2e_0 U, \quad (8.39)$$

kde $2e_0$ je elektrický náboj Cooperova páru. Protože frekvence ν je velmi přesně měřitelná, lze rovnice (8.39) užít k přesnému určení buď poměru h/e_0 , nebo přímo Planckovy konstanty h . Pro informaci uvedme, že elektrickému napětí $U = 1$ V odpovídá Josephsonova frekvence $\nu = (4,835939 \pm 0,000013) \cdot 10^{14}$ Hz.

Podrobnější informace o Josephsonových jevech a jejich užití nalezne zájemce v literatuře, např. [8].

Literatura

- [1] Dekker A.J.: Fyzika pevných látek, Academia Praha 1966
- [2] Jánoš Š.: Fyzika nízkých teplot, Alfa Bratislava 1980
- [3] Kužel R., Saxlová M., Šternberk J.: Úvod do fyziky kovů II, SNTL Praha 1985
- [4] Hajko V., Daniel-Szabé J.: Základy fyziky, Veda Bratislava 1980, str. 452
- [5] Brož J., Roskovec V., Valouch M.: Fyzikální a matematické tabulky, SNTL Praha 1980, str. 109
- [6] Kittel Ch.: Kvantová teorie tuhých látek, Alfa Bratislava 1977, str. 172
- [7] Frei V.: Fyzika pevných látek, SPN Praha 1981
- [8] Odehnal M.: Čs. čas. fyz. A 24 (1974), 334
Odehnal M., Petříček V., Tichý R.: Čs. čas. fyz. A 24 (1974), 356

Význam použitých symbolů

- A - amplituda kmitů atomu
- \vec{A} - vektorový potenciál magnetického pole
- \vec{B} - magnetická indukce (obecně)
- B_0 - velikost magnetické indukce ve vakuu
- B_{0k} - kritická velikost magnetické indukce
- c_V - měrná tepelná kapacita na jednotku hmotnosti
- C_V - měrná tepelná kapacita (mřížková molární)
- $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$ - obecná rozdělovací funkce
- $f(\vec{p}, \vec{r}), f(p_x, x)$ - stacionární rozdělovací funkce
- f_0 - rovnovážná rozdělovací funkce

F, F_0 - stacionární a rovnovážná Fermiova-Diracova rozdělovací funkce
 \mathcal{F} - síla působící na elektron (elektrická, magnetická, brzdná)
 $g(E)$ - hustota stavů (viz příklad 6.2)
 K - tepelná vodivost; jednotka kelvin
 L - Lorentzovo číslo
 M - hmotnostní číslo izotopu
 p - velikost hybnosti elektronu
 p_x, p_y, p_z - složky hybnosti elektronu
 Q - účinný průřez rozptylu elektronů
 T_k - kritická teplota (T_{k0} - za nepřítomnosti magnetického pole)
 U - elektrické napětí
 \bar{v} - střední unášivá rychlost elektronu
 v_F, v_{F0} - rychlost elektronu s energií na Fermiově hladině, mezi
 α - konstanta úměrnosti ve vzorci (8.29); exponent ve vzorci (8.36)
 Θ - Debyeova teplota
 λ - hloubka vniku magnetické indukce do supravodiče
 Λ - střední volná dráha elektronu (Λ_F, Λ_{F0} - na Fermiově hladině, mezi)
 μ - pohyblivost elektronu
 μ_0 - permeabilita vakua
 μ_r - relativní permeabilita prostředí
 ρ - měrný elektrický odpor; hustota látky
 ρ_0 - zbytkový (měrný) elektrický odpor
 ρ_i - intrinsiktní (měrný) elektrický odpor
 τ - relaxační doba elektronu (τ_F, τ_{F0} - na Fermiově hladině, mezi)
 Φ - magnetický indukční tok
 Φ_0 - kvantový magnetický tok (fluxon)
 χ_{md} - diamagnetická susceptibilita

9. MAGNETICKÉ VLASTNOSTI PEVNÝCH LÁTEK

9.1. Magnetické veličiny a jednotky

Před vlastním výkladem je vhodné uvědomit si hlavní magnetické veličiny a jednotky. Magnetické veličiny jsou většinou vektory, vystačíme však se skalárním vyjádřením.

Soustava SI zná dva druhy magnetického momentu: Ampérův moment μ_A je odvozen z představy proudové smyčky a měří se v $A \cdot m^2$, Coulombův moment μ_C vychází z představy dvojice magnetických nábojů v určité vzájemné vzdálenosti a měří se ve V.s.m. Jiný název pro jednotku V.s je Wb (weber).

Oba uvedené momenty jsou číselně i rozměrově vázány vztahem $\mu_C = \mu_0 \mu_A$, kde μ_0 je permeabilita vakua, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H \cdot m^{-1}$. V magnetismu je často výhodné vyjádřit H (henry) jako $V \cdot s \cdot A^{-1}$ (nebo $Wb \cdot A^{-1}$), takže pak $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} V \cdot s \cdot A^{-1} \cdot m^{-1}$ (nebo $Wb \cdot A^{-1} \cdot m^{-1}$).

Jako příklad uveďme: Bohrův magneton μ_B , elementární kvantum magnetického momentu známé z atomové fyziky, má jako Ampérův moment číselnou hodnotu $\mu_{BA} = 9,27 \cdot 10^{-24} A \cdot m^2$, jako Coulombův moment $\mu_{BC} = 1,17 \cdot 10^{-29} V \cdot s \cdot m$.

Magnetický moment objemové jednotky látky lze odvodit z Ampérova momentu μ_A ($A \cdot m^2$) nebo z Coulombova momentu μ_C (V.s.m); v prvním případě dostáváme magnetizaci látky M, v druhém případě (magnetickou) polarizaci látky J. Je-li v objemové jednotce látky obsaženo $N(m^{-3})$ jednotlivých magnetických momentů (atomových nebo iontových), pak magnetizace $M = N\mu_A$ a měří se v $A \cdot m^{-1}$, (magnetická) polarizace $J = N\mu_C$ a měří se ve $V \cdot s \cdot m^{-2}$ (nebo $Wb \cdot m^{-2}$). Jednotka pro magnetizaci je totožná s jednotkou pro intenzitu magnetického pole $H(A \cdot m^{-1})$, jednotka pro (magnetickou) polarizaci se nazývá tesla ($T = V \cdot s \cdot m^{-2} = Wb \cdot m^{-2}$). Zřejmě platí $J = \mu_0 M$. Pomocí T lze jednotku pro Ampérův moment vyjádřit též jako $A \cdot m^2 = J T^{-1}$ ($J = \text{joule}$, $A \cdot m^2 = V \cdot A \cdot s \cdot m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1} = J T^{-1}$).*)

V dalším výkladu budeme vycházet z Ampérova momentu a magnetizace. Důvodem je jednoduchá definice bezrozměrné magnetické susceptibility χ_m

$$\chi_m = \frac{M}{H} \quad (9.1)$$

a možnost zavedení bezrozměrné Weissovy konstanty (viz molekulární pole, článek 9.5). Budeme též potřebovat vztah pro energii E magnetického momentu μ_A v magnetickém poli s intenzitou o velikosti H,

$$E = -\mu_0 \mu_A H \cos \vartheta = -\mu_{0A} \mu_{AH} H, \quad (9.2)$$

kde ϑ je úhel mezi magnetickým momentem a polem a μ_{AH} průmět magnetického momentu do směru pole. Vztah (9.2) je znám z elementární fyziky spíše s použitím Coulombova momentu $\mu_C = \mu_0 \mu_A$, kde index C se zpravidla vynechává. Dosazením jednotek uvedených výše snadno zjistíme, že energie E vychází ve $V \cdot A \cdot s = J$.

*) Pro joule užíváme znak J , aby nedocházelo k záměně s magnetickou polarizací J.

9.2. Elementární rozdělení a vlastnosti magnetik

Základní rozdělení magnetik vychází ze závislosti (magnetické) susceptibility χ_m na absolutní teplotě T a na velikosti intenzity pole H . Upozorníme však, že takové rozdělení je možné za normálních laboratorních podmínek, tj. nikoli za velmi nízkých teplot a extrémně vysokých magnetických polí (viz dále článek 9.3).

9.2.1. Diamagnetika

Jako diamagnetické (diamagnetika) označujeme ty látky, jejichž susceptibilita $\chi_{md} < 0$ a nezávisí na T a na H . Co do velikosti je $|\chi_{md}| \approx 10^{-5}$ a menší. Příkladem diamagnetik jsou v pevných látkách kovy Cu, Ag, Au, Bi. Obecně jsou diamagnetické takové látky, jejichž atomy nebo ionty nemají vlastní magnetický moment, tzn. že orbitální a spinové příspěvky elektronového obalu atomu k magnetickému momentu jsou vykompenzovány. Magnetický moment vzniká teprve naindukováním dodatečného proudu do orbitálního pohybu elektronů při zapojení magnetického pole (viz příklad 10.5). V soulase s Faradayovým indukčním zákonem je magnetický moment každého atomu (iontu) orientován proti směru magnetického pole, které ho vyvolává; totéž platí o celkové magnetizaci látky a je tedy $\chi_{md} < 0$. Diamagnetismus je zřejmě ve své podstatě vlastní všem látkám a projevuje se samostatně tehdy, není-li převážen paramagnetismem, feromagnetismem nebo jiným silnějším jevem.

9.2.2. Paramagnetika

Paramagnetickými látkami (paramagnetiky) rozumíme takové látky, jejichž (magnetická) susceptibilita je kladná ($\chi_{mp} > 0$), nezávisí na poli a je podle Curieova zákona nepřímo úměrná absolutní teplotě T

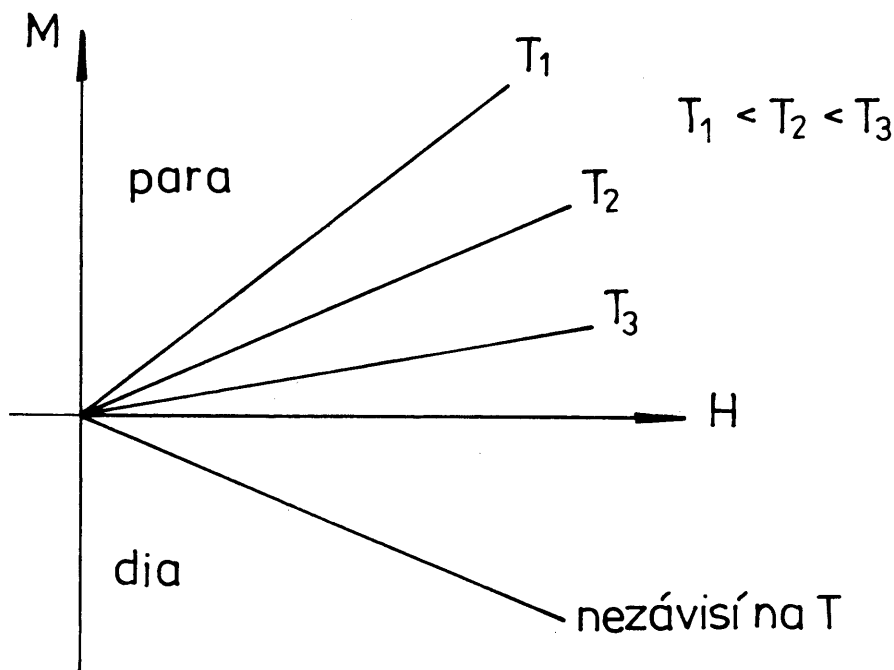
$$\chi_{mp} = \frac{C}{T}, \quad (9.3)$$

kde C je tzv. Curieova konstanta. Při pokojové teplotě bývá $\chi_{mp} \approx 10$ až $10^3 |\chi_{md}|$. Příkladem paramagnetik jsou soli Fe, Co, Ni nebo vzácných zemin. V paramagnetikách mají atomy (ionty) vlastní magnetické momenty, jejichž vzájemné působení (interakce) je zanedbatelné, a které podléhají jednak orientujícímu účinku vnějšího magnetického pole, jednak desorientujícímu účinku tepelného pohybu. Výsledkem těchto dvou účinků je ustálený stav, který se vyznačuje určitým magnetickým momentem ve směru působícího pole a tedy kladnou susceptibilitou.

Podle toho, co bylo uvedeno, mění se u dia- i paramagnetik magnetizace M lineárně s magnetickým polem H . Charakteristické rysy obou typů látek jsou schematicky znázorněny v obr. 9.1.

9.2.3. Feromagnetika

Pojmem feromagnetické látky (feromagnetika) rozumíme látky, jejichž susceptibilita χ_{mf} je kladná, nabývá velmi vysokých hodnot (ve srovnání s dia- a paramagnetiky $\chi_{mf} \rightarrow \infty$) a vyznačuje se složitou závislostí na poli a teplotě. Mimo to susceptibilita není jednoznačnou funkcí pole a záleží na



Obr. 9.1. Průběh magnetizace M dia- a paramagnetik v závislosti na intenzitě pole velikosti H a teplotě T .

tom, jakým polím byl vzorek dříve vystaven (tzv. jevy magnetické hystereze). Existuje však Curieova teplota T_C , při níž látka ztrácí své charakteristické feromagnetické vlastnosti a nad níž se chová jako paramagnetikum. Susceptibilita χ_{mf} se pak řídí Curieovým-Weissovým zákonem

$$\chi_{mf} = \frac{C}{T - T_C} \quad (\text{pro } T > T_C), \quad (9.4)$$

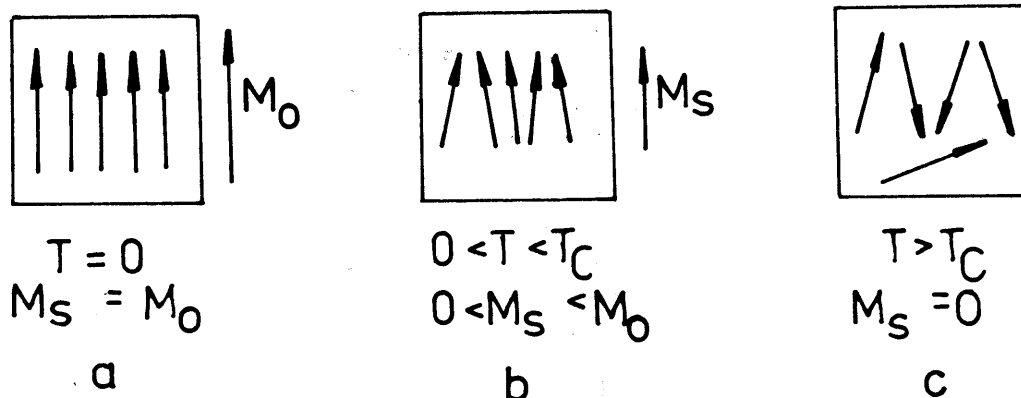
kde T a C mají stejný význam jako ve vzorci (9.3).

Ve feromagnetikách mají atomy (ionty) opět vlastní magnetické momenty, ale na rozdíl od paramagnetik atomy (ionty) mezi sebou velmi silně interagují, takže se jejich magnetické momenty v určitých malých oblastech vzorku (tzv. doménách) vzájemně samy uspořádávají i bez působení vnějšího magnetického pole. Toto samovolné (spontánní) uspořádání magnetických momentů se ruší tepelným pohybem atomů (iontů) při dosažení Curieovy teploty T_C .

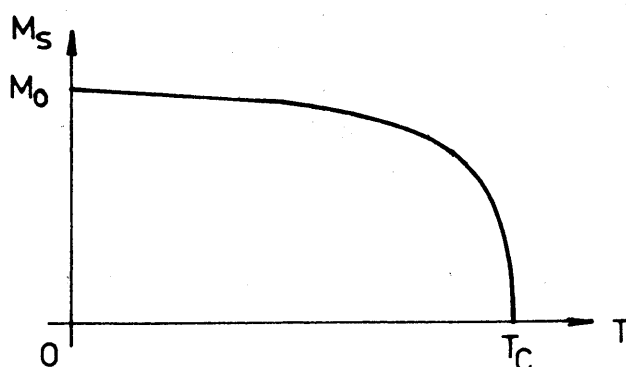
Magnetizace existující v doménách za nepřítomnosti vnějšího magnetického pole se nazývá spontánní magnetizace M_S . Maximální možné hodnoty dosahuje v limitě $T \rightarrow 0$ K, kdy by byly všechny atomové magnetické momenty uspořádány dokonale paralelně (tzv. absolutní nasycená magnetizace M_0 , obr. 9.2a). S rostoucí teplotou se paralelní uspořádání atomových magnetických momentů narušuje, přesto však existuje určitá spontánní magnetizace domén $M_S \neq 0$ (obr. 9.2b), která zaniká až při Curieově teplotě T_C (obr. 9.2c). Po rozpadu spontánního uspořádání magnetických momentů ($T \geq T_C$) ztrácí pojem domény smysl.

Teplotní průběh spontánní magnetizace, jak odpovídá představám podle obr. 9.2, je schematicky znázorněn v obr. 9.3.

Vnější magnetické pole má na uspořádání atomových magnetických momentů



Obr. 9.2. K teplotní závislosti spontánní magnetizace M_s . Magnetické domény jsou schematicky znázorněny čtverci, atomové magnetické momenty šipkami uvnitř čtverců, spontánní magnetizace šipkami vně čtverců.



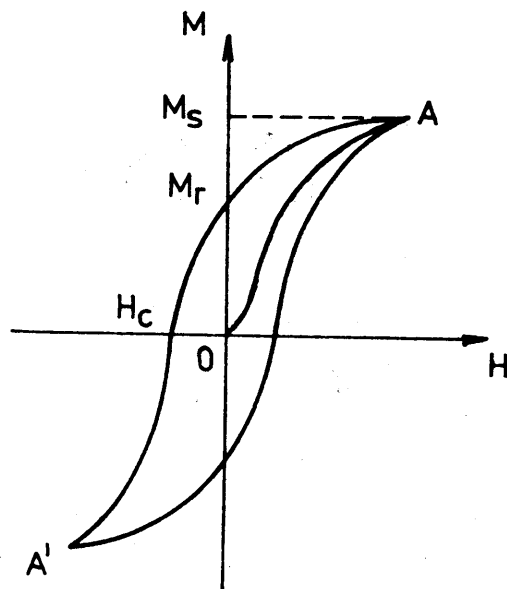
Obr. 9.3. Závislost spontánní magnetizace M_s na teplotě T .

v doménách malý vliv. Závislost susceptibility nebo magnetizace na magnetickém poli, charakteristická pro feromagnetika, je dána postupným uspořádáním domén vlivem vnějšího magnetického pole, až magnetizace všech domén je namířena do směru vnějšího pole a magnetizace vzorku jako celku se prakticky rovná spontánní magnetizaci domén při dané teplotě (tzv. stav technického nasycení vzorku). Průběh magnetizace feromagnetického vzorku v závislosti na poli při konstantní teplotě je znázorněn v obr. 9.4.

V dalším textu podáme nejprve elementární teorii paramagnetismu (články 9.3 a 9.4). Fenomenologickému výkladu vzniku spontánní magnetizace v doménách feromagnetika se budeme věnovat v článku 9.5. V článku 9.6 rozšíříme naše poznatky na obecnější magnetická uspořádání (antiferomagnetika, ferimagnetika, ferity), v článku 9.7 se seznámíme s elementy atomové teorie magnetismu. Závěrem (článek 9.8) vyložíme problematiku vzniku domén, jejich velikosti, pozorování a jejich uspořádání vlivem vnějšího magnetického pole (magnetizační procesy).

9.3. Langevinův výklad paramagnetismu

P. Langevin vychází ve své teorii (r.1905) z předpokladu spojitého rozložení směrů atomových magnetických momentů vzhledem k magnetickému poli. K odvození středního atomového magnetického momentu ve směru pole užívá kla-



Obr. 9.4. Závislost velikosti magnetizace M feromagnetického vzorku na velikosti intenzity magnetického pole H . OA ... panenská magnetizační křivka (křivka prvotní magnetizace); $A A' A$... hysterezní smyčka; M_S ... nasycená magnetizace (prakticky rovná spontánní magnetizaci domén); M_r ... remanentní magnetizace (remanence); H_c ... koerzivní síla (pole).

sické statistiky.

Pravděpodobnost f_i toho, že atom (ion) je ve stavu s energií E_i , vystihuje známý vztah

$$f_i = A \exp(-E_i/k_B T), \quad (9.5)$$

v němž k_B je Boltzmannova konstanta, T absolutní teplota a A konstanta daná tím, že součet (nebo integrál) všech pravděpodobností se rovná jedné (srov. s úvahou v článku 3.3). Jelikož podle (9.2) energie E magnetického momentu μ_A v poli s velikostí intenzity H je jednoznačně vázána s průmětem tohoto momentu do směru pole ($\mu_{AH} = \mu_A \cos \theta$), udává (9.5) zároveň pravděpodobnost toho, že magnetický moment μ_A má do směru magnetického pole průmět μ_{AH} . Ztotožníme-li tedy μ_A s jedním atomovým magnetickým momentem, dostaneme střední hodnotu atomového magnetického momentu ve směru pole $\langle \mu_{AH} \rangle$ tak, že každou jednotlivou složku momentu ve směru pole vynásobíme pravděpodobností (9.5), kde za E_i dosadíme příslušnou hodnotu energie E podle (9.2), a výsledek zintegrujeme od $-\mu_A$ (antiparalelní orientace momentu vzhledem k poli) do $+\mu_A$ (paralelní orientace momentu vzhledem k poli). Máme tedy

$$\langle \mu_{AH} \rangle = A \int_{-\mu_A}^{+\mu_A} \mu_{AH} \exp(\mu_O \mu_{AH} H/k_B T) d\mu_{AH} \quad (9.6a)$$

$$1 = A \int_{-\mu_A}^{+\mu_A} \exp(\mu_O \mu_{AH} H/k_B T) d\mu_{AH} \quad (9.6b)$$

V (9.6a) i (9.6b) zavedeme označení

$$x = \mu_O \mu_A H/k_B T \quad (9.7)$$

a dále substitucí

$$y = \frac{\mu_0 \mu_{AH} H}{k_B T} = \frac{x}{\mu_A} \mu_{AH}, \quad d\mu_{AH} = \frac{\mu_A}{x} dy.$$

Podle (9.6a) dostáváme

$$\begin{aligned} \langle \mu_{AH} \rangle &= A \left(\frac{\mu_A}{x} \right)^2 \int_{-x}^x y e^y dy = \\ &= A \frac{\mu_A^2}{x} [e^x + e^{-x} - \frac{1}{x} (e^x - e^{-x})], \end{aligned}$$

podle (9.6b)

$$1 = A \frac{\mu_A}{x} \int_{-x}^x e^y dy = A \frac{\mu_A}{x} (e^x - e^{-x}),$$

tedy po vyloučení konstanty A

$$\langle \mu_{AH} \rangle = \mu_A L(x), \quad (9.8)$$

kde $L(x)$ je tzv. Langevinova funkce

$$L(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x}. \quad (*) \quad (9.9)$$

Vzhledem k tomu, že pro velmi velká x ($x \gg 1$) je e^{-x} i $1/x$ zanedbatelně malé, platí zřejmě $\lim_{x \rightarrow \infty} L(x) = 1$. V opačném případě velmi malých x ($0 < x \ll 1$) rozvineme exponenciely v řady a máme

$$\begin{aligned} L(x) &= \frac{1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots + 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \dots}{1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots - 1 + \frac{x}{1!} - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} - \dots} - \frac{1}{x} \\ &\approx \frac{2 \left(1 + \frac{x^2}{2!} \right)}{2 \left(\frac{x}{1!} + \frac{x^3}{3!} \right)} - \frac{1}{x} \approx \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{2} \right) \left(1 - \frac{x^2}{6} \right) - \frac{1}{x} \\ &\approx \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{2} - \frac{x^2}{6} \right) - \frac{1}{x} = \frac{x}{3}. \end{aligned} \quad (9.10)$$

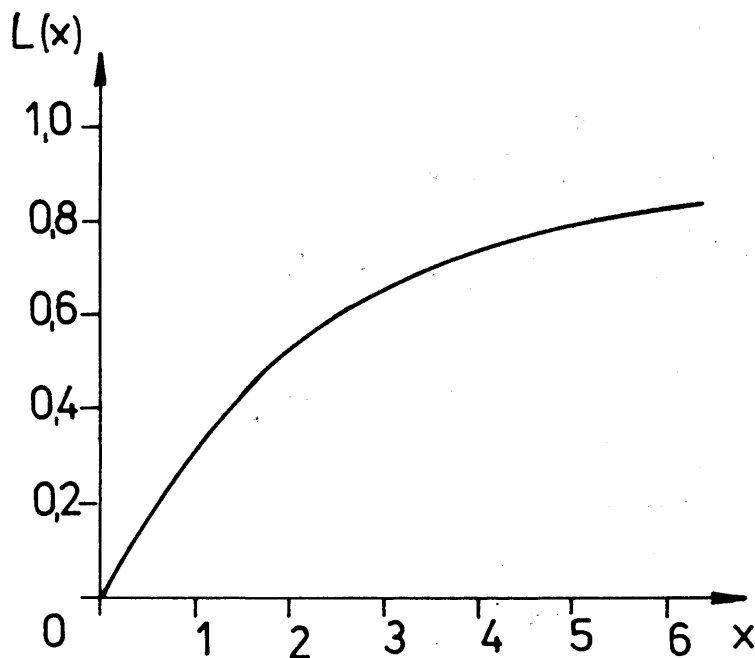
Langevinova funkce vychází tedy z počátku jako přímka se směrnicí $1/3$ a pro velmi velká x se asymptoticky blíží jedné. Celkový průběh Langevinovy funkce je ukázán na obr. 9.5.

Magnetizaci M látky vypočteme tak, že střední magnetický moment každého atomu (iontu) podle (9.8) vynásobíme počtem N atomových magnetických momentů v objemové jednotce látky. Dostáváme tedy

$$M = N \langle \mu_{AH} \rangle = N \mu_A L(x). \quad (9.11)$$

Vidíme, že magnetizace M sleduje v závislosti na x až na násobící konstanty $N \mu_A$ Langevinovu funkci $L(x)$. Uvědomíme-li si fyzikální význam veličiny x podle vzorce (9.7), zjišťujeme, že nasyceného stavu (tj. $L(x) = 1$) by se do-

*) Funkce $(e^x + e^{-x})/(e^x - e^{-x})$ je $\operatorname{cotgh} x$ (hyperbolický kotangens). Běžný způsob zápisu je tedy $L(x) = \operatorname{cotgh} x - 1/x$.



Obr. 9.5. Průběh Langevinovy funkce $L(x)$.

sáhlo pro velmi silná pole H (silný orientující účinek pole) a pro velmi nízké teploty (slabý desorientující účinek tepelného pohybu). V tomto případě by magnetizace M nabyla své maximální možné hodnoty $M_0 = N\mu_A$, tj. N -násobku magnetického momentu každého jednotlivého atomu (iontu). Snadno však zjistíme, že za normálních laboratorních podmínek se naopak pohybujeme v počátečním (přímkovým) oboru závislosti $L(x)$: ve vzorci (9.7) $\mu_0 H$ má význam indukce pole, jež je řádově 1 T (pole v elektromagnetu), μ_A je několik jednotek Bohrova magnetonu, tj. řádově $10^{-23} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$ (viz článek 9.1), $k_B \approx 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ a pokojová teplota $T \approx 300 \text{ K}$. Dosazením do (9.7) dostáváme

$$x \approx \frac{10^{-23} (\text{J}\cdot\text{T}^{-1}) \cdot 1 (\text{T})}{10^{-23} (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}) \cdot 300 (\text{K})} = \frac{1}{300},$$

tj. argument Langevinovy funkce je malý a můžeme tedy použít aproximace (9.10). Z rovnic (9.7), (9.10) a (9.11) dostáváme tak za normálních laboratorních podmínek

$$M = \frac{N \mu_0 \mu_A^2 H}{3k_B T}, \quad (9.12a)$$

$$\chi_m = \frac{M}{H} = \frac{N \mu_0 \mu_A^2}{3k_B T}, \quad (9.12b)$$

tj. platí Curieův zákon (9.3) s Curieovou konstantou

$$C = \frac{N \mu_0 \mu_A^2}{3k_B}. \quad (9.12c)$$

Na příkladě paramagnetik vidíme tedy omezující platnost rozdělení látek podle magnetických vlastností (článek 9.2). Upozorníme však, že v současné době, kdy speciální zařízení umožňují dosáhnout polí o indukci několika T (supravodivý solenoid, viz článek 8.7) a teplot nižších než má za normálních podmínek kapalné helium (tj. pod 4,2 K), lze stav magnetického nasycení pa-

paramagnetik sledovat experimentálně.

Z atomové fyziky a kvantové mechaniky víme, že magnetický moment atomu může v magnetickém poli zaujmout pouze diskrétní polohy, tj. není v magnetickém poli spojitě rozložen. V tomto smyslu Langevinova teorie nedopovídá skutečnosti, vystihuje ji však lépe než kvalitativně. Zejména zůstává za normálních laboratorních podmínek v platnosti Curieův zákon (9.12a) - (9.12c) s tím jediným rozdílem, že magnetický moment atomu (iontu) μ_A je vyjádřen atomovými veličinami (tj. úhrnným kvantovým číslem atomu J , Landéovým faktorem neboli faktorem spektroskopického rozštěpení g a Bohrovým magnetonem μ_B). Blíže o tom viz např. [1], str. 142.

9.4. Paramagnetismus volných elektronů v kovech

Magnetické spinové momenty volných elektronů v kovech mění vlivem magnetického pole svou orientaci z antiparalelní k intenzitě pole na paralelní k intenzitě pole, tím zvyšují magnetizaci kovu a způsobují kladný příspěvek k magnetické susceptibilitě. Změna orientace magnetického momentu vůči intenzitě pole je však podle vztahu (9.2) spojena se změnou energie, a u volných elektronů v kovu pouze malá část elektronů, jejichž energie leží v blízkosti Fermiovy meze E_{F0} , může měnit svou energii. Z nauky o volných elektronech v kovech (kapitola 6) víme, že relativní část r elektronů měnících při teplotě T svou energii je ve velmi dobrém přiblížení dána vztahem (6.15). Na druhé straně máme pro orientující účinek pole a desorientující účinek teploty vzorce (9.12a,b) udávající magnetizaci a susceptibilitu, které - jak bylo uvedeno - platí i při diskrétních orientacích magnetického momentu vzhledem k poli. Použijeme tedy těchto vzorců s tím, že místo celkového počtu elektronů N v objemové jednotce kovu dosadíme počet elektronů rN skutečně se orientujících v poli (měnících svou energii).*) Dostáváme tak pro susceptibilitu $\chi_m^{(el)}$ volných elektronů v kovu s použitím (6.15) vzorec

$$\chi_m^{(el)} \approx \frac{(rN)\mu_0\mu_A^2}{3k_B T} = \frac{Nr\mu_0\mu_A^2}{3E_{F0}} = \chi_m \frac{T}{T_F} \quad (9.13)$$

Ze vzorce (9.13) plyne: 1. Susceptibilita $\chi_m^{(el)}$ je teplotně nezávislá ($\chi_m = C/T$, viz (9.12b,c)). 2. Uvážíme-li, že T_F je řádově 10^4 až 10^5 K, nabývá za pokojové teploty (300 K) susceptibilita $\chi_m^{(el)}$ hodnoty o dva až tři řády nižší než susceptibilita χ_m atomů (iontů) podle vzorce (9.12b). Co do řádové velikosti je tedy susceptibilita $\chi_m^{(el)}$ srovnatelná s absolutní hodnotou diamagnetické susceptibility (článek 9.2.1). - Připomeňme, že při těchto úvahách předpokládáme, že magnetický moment μ_A atomu (iontu) i elektronu je přibližně roven Bohrovu magnetonu μ_B .

Paramagnetismus volných (a obecněji vodivostních elektronů) prozkoumal teoreticky W. Pauli (r. 1927). Upozorníme, že tento druh paramagnetismu je pro nízkou hodnotu susceptibility prakticky nezjistitelný, existuje-li současně paramagnetismus atomů (iontů) podle vzorce (9.12a) - (9.12c). Lze ho

*) V reálně přicházejících případech je počet n volných elektronů v objemové jednotce kovu (hustota volných elektronů) řádově roven počtu N iontů v objemové jednotce kovu (hustota iontů, viz článek 6.2).

však vystopovat v diamagnetických kovech, neboť diamagnetická susceptibilita je teplotně nezávislá a v absolutní hodnotě stejné řádové velikosti jako susceptibilita $\chi_m^{(el)}$ (srov. s článkem 9.2.1). V alkalických kovech (Li, Na, K, Rb) a u Mg, Ca aj. je dokonce situace taková, že $\chi_m^{(el)}$ převažuje nad diamagnetickou susceptibilitou atomů (iontů), tedy tyto kovy jeví navenek kladnou teplotně nezávislou susceptibilitu. V kovech jako Cu, Ag, Au magnetické vlastnosti jsou naopak určeny diamagnetickou susceptibilitou atomů (iontů), takže tyto kovy vykazují navenek negativní teplotně nezávislou susceptibilitu (uvádějí se jako příklady diamagnetik, viz článek 9.2.1).

Paramagnetismus volných elektronů v kovech se při elementární klasifikaci magnetik nebere v úvahu (srov. s článkem 9.2). Historicky však vedl spolu s měrnou tepelnou kapacitou kovů (článek 6.1) k objevu specifických zákonitostí, jimiž se řídí elektrony v kovech (kvantování energie, Fermiova-Diracova statistika).

9.5. Weissův výklad feromagnetismu

P. Weiss (r. 1907) předpokládal pro vznik spontánní magnetizace feromagnetik a výklad vlastností této magnetizace existenci vnitřního (molekulárního, později tzv. Weissova) pole o intenzitě velikosti H_m úměrné magnetizaci feromagnetika. Weissův předpoklad se během doby plně osvědčil a stal se pro magnetismus jednou ze základních skutečností.

Pro velikost intenzity molekulárního pole H_m píšeme tedy podle Weisse

$$H_m = W M, \quad (9.14)$$

kde W je tzv. konstanta molekulárního pole (též Weissova konstanta) a M velikost magnetizace feromagnetika vyprůměrovaná z velkého počtu atomových magnetických momentů v okolí jednoho vybraného atomového momentu. Za existence spontánní magnetizace ($T < T_C$, obr. 9.2a, b) má M význam spontánní magnetizace M_s feromagnetické domény, v paramagnetické oblasti ($T > T_C$, obr. 9.2c) znamená M magnetizaci navozenou vnějším magnetickým polem v souboru neuspořádaných atomových magnetických momentů.

Základní vlastnosti feromagnetik lze vysvětlit, pohlížíme-li na ně jako na paramagnetika, v nichž kromě vnějšího magnetického pole o intenzitě velikosti H působí ještě vnitřní pole o intenzitě velikosti H_m . Příkladem uvedeme: a) odvození Curieova-Weissova zákona (9.4) z Curieova zákona (9.3) nebo (9.12b), b) výklad teplotní závislosti spontánní magnetizace (obr. 9.3) s užitím vztahu (9.11).

a) V zákonu (9.3) napíšeme χ_{mp} jako $\chi_{mp} = M/H$ a provedeme záměnu $H \rightarrow H + H_m$, kde H_m vyjádříme podle (9.14). Tímto způsobem dostaneme vztah platný pro feromagnetika v neuspořádaném (paramagnetickém) stavu (tj. pro $T > T_C$):

$$\frac{M}{H + W M} = \frac{C}{T}. \quad (9.15)$$

Reálně zjišťujeme susceptibilitu jako poměr magnetizace M k vnějšímu magnetickému poli H , které tuto magnetizaci vyvolává. Máme tedy pro susceptibilitu χ_{mf} (pozorovanou v oblasti $T > T_C$) podle (9.15)

$$\chi_{mf} = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - CW} \quad (9.16)$$

Abychom určili význam součiny Curieovy a Weissovy konstanty CW , vyhledáme takovou teplotu T_C na okraji paramagnetické oblasti, aby při této teplotě vznikla spontánní magnetizace M_S , tj. existovala $M \neq 0$ i ve vnějším poli $H = 0$ (neboli $\chi_{mf} \rightarrow \infty$). To nastane, je-li jmenovatel zlomku na pravé straně rovnice (9.16) roven nule, $T_C - CW = 0$, tedy

$$T_C = CW \quad (9.17)$$

Takto zjištěná teplota T_C má zřejmě fyzikální význam Curieovy teploty, a spojením (9.16) a (9.17) dostáváme pak Curieův-Weissův zákon (9.4) známý ze zkušenosti.

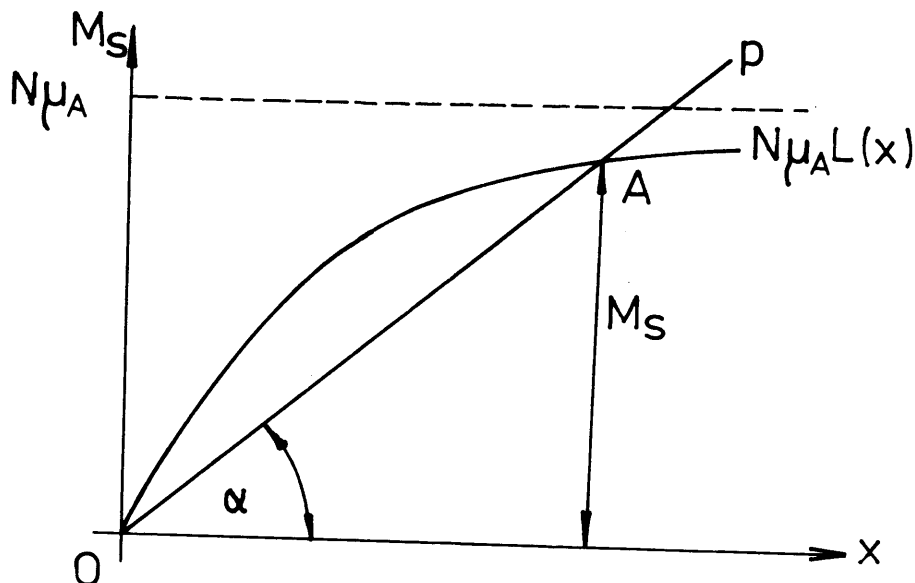
b) Závislost magnetizace M feromagnetika na vnějším poli H a teplotě T dostaneme obecně tak, že v (9.7) nahradíme intenzitu pole o velikosti H součtem intenzit polí o velikosti $H + H_m$, $H_m = WM$, a dosadíme do (9.11). Jelikož nám jde o závislost spontánní magnetizace na teplotě, klademe v našem případě $H = 0$ ($M = M_S$). I tak vznikne poměrně složitá implicitní rovnice pro $M_S(T)$ (viz definici Langevinovy funkce (9.9)), kterou lze řešit pouze numericky. Ke kvalitativnímu popisu hledané závislosti použijeme rovnice

$$M_S = \frac{k_B T}{\mu_0 \mu_A W} x, \quad (9.18)$$

která plyne po provedení výše uvedených úvah z (9.7), a rovnice (9.11) modifikované stejným způsobem:

$$M_S = N\mu_A L(x) \quad (9.19)$$

V grafickém znázornění (obr. 9.6) znamená rovnice (9.18) přímkou p procházející-



Obr. 9.6. K odvození teplotní závislosti spontánní magnetizace.

čí počátkem, jejíž směrnice ($\operatorname{tg} \alpha$) se zvětšuje s rostoucí teplotou T . Rovnice (9.19) představuje až na násobící faktor $N\mu_A$ Langevinovu funkci $L(x)$, maximální dosažitelná hodnota pro M_S (při $x \rightarrow \infty$) je $N\mu_A = M_0$. Vertikální souřadnice

průsečíku přímky s křivkou (obr. 9.6, bod A) udává pak spontánní magnetizaci M_s příslušnou jedné dané teplotě T (jedné směrnici přímky (9.18)). Při $T = 0$ K přímka p splývá s osou x a křivku protíná v nekonečnu; M_s nabývá své maximální možné hodnoty $N\mu_A = M_0$ (absolutní nasycená magnetizace). Se stoupající teplotou T roste směrnice přímky p , M_s se snižuje zpočátku zvolna, později prudce, a klesne na nulu, až se přímka stane v počátku O tečnou křivky. V tomto případě je právě dosaženo Curieovy teploty T_C , při níž a nad níž rovnice (9.18) a (9.19) nemají pro M_s jiné řešení než nulové. (Poznamenejme, že za teplot $T < T_C$ průsečík přímky a křivky v bodě O nemá reálný fyzikální význam).

Z uvedeného popisu vyplývá, že závislost $M_s(T)$ má takový charakter, jak je na základě experimentálních dat znázorněno v obr. 9.3. Detailní výpočty (po korekci na diskrétní polohy magnetického momentu vzhledem k poli) vedou k velmi dobrému souhlasu počítaných závislostí s experimentálními výsledky.

Přestože Weissova představa je úspěšná ve dvou uvedených případech i jinak, má pole H_m význam jen určitého efektivního magnetického pole vystihujícího interakce nemagnetické povahy v pevných látkách. To snadno nahlédneme, ohodnotíme-li řádovou velikost intenzity pole H_m . Curieovy teploty T_C feromagnetik jsou známy z měření, Curieovy konstanty C z experimentálního sledování závislosti (9.4) nebo řádově podle vzorce (9.12c). Např. pro železo je $T_C = 1043$ K, $C = 0,11$ K, tedy W podle (9.17) řádově $W \approx 10^4$. Spontánní magnetizace M_s běžných feromagnetik jsou za pokojové teploty řádu 10^6 A.m⁻¹. Pro železo plyne pak podle (9.14)

$$H_m \approx W M_s \approx 10^{10} \text{ A.m}^{-1} \quad (9.20)$$

(tj. indukce pole $B_m = \mu_0 H_m \approx 10^4$ T).

Magnetické pole této enormní velikosti by se muselo projevit mimořádně velkou odchylkou elektricky nabitých částic od původního směru při jejich průchodu feromagnetikem (např. při průchodu elektronů tenkou feromagnetickou fólií v elektronovém mikroskopu), nic takového však potvrzeno nebylo. Nemagnetickou povahu molekulárního pole se podařilo vysvětlit teprve průběhem doby (viz článek 9.7).

Zjistili jsme tedy, že účinek atomových magnetických momentů v doméně feromagnetika na jeden vybraný atomový magnetický moment je ekvivalentní působení magnetického pole o indukci řádu 10^4 T. Je potom pochopitelné, že vnější magnetická pole běžné velikosti (v elektromagnetu 1 - 2 T) prakticky neovlivňují uspořádání atomových magnetických momentů v doménách feromagnetika a tím ani spontánní magnetizaci M_s (srov. s výkladem v článku 9.2.3). Tento závěr však neplatí za teplot velmi blízkých Curieově teplotě T_C , kdy spontánní magnetizace M_s již silně klesá (viz obr. 9.3) a velikost intenzity pole $H_m = W M_s$ nabývá hodnot téhož řádu jako velikost intenzity pole, aplikovaného na feromagnetikum zevně.

9.6. Obecnější magnetická uspořádání

V současné době je znám velký počet rozličných uspořádání atomových magnetických momentů v doménách magnetik. V tomto článku probereme stručně

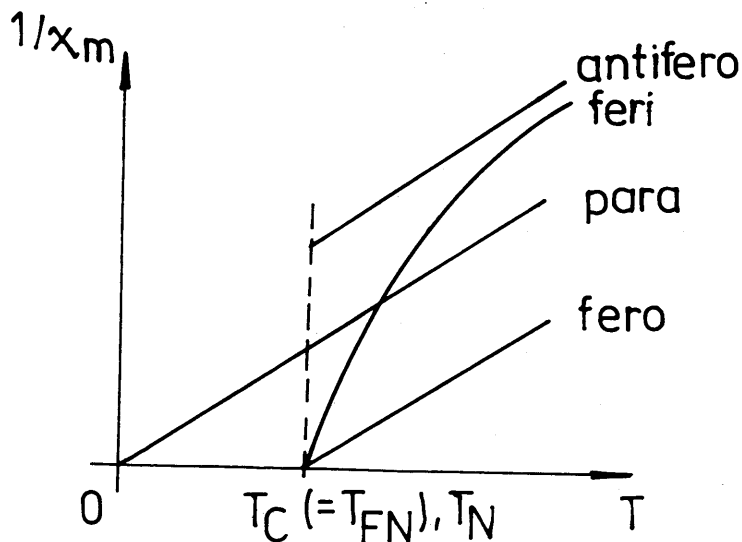
antiferomagnetické a ferimagnetické uspořádání jako doplněk k feromagnetickému uspořádání, jemuž jsme se věnovali v článku 9.2.3 a v článku 9.5.

Uspořádání atomových magnetických momentů v doméně antiferomagnetické látky (antiferomagnetiku) je schematicky znázorněno v obr. 9.7a, v doméně ferimagnetické látky (ferimagnetiku) v obr. 9.7b (srov. s obr. 9.2). Šipky



Obr. 9.7. Antiferomagnetické (a) a ferimagnetické (b) uspořádání.

značí jednotlivé atomové magnetické momenty co do směru i velikosti. Vidíme, že tyto momenty jsou uspořádány vzájemně antiparalelně (tj. rovnoběžně, ale mezi nejbližšími sousedy ve vzájemně opačných směrech), u antiferomagnetik jsou stejné co do velikosti, u ferimagnetik se svou velikostí liší. Přesně vzato, dokonalá antiparalelita atomových magnetických momentů podle obr. 9.7a,b by se realizovala při 0 K, při všech teplotách $T > 0$ K se atomové magnetické momenty od dokonale antiparalelního uspořádání v menší nebo větší míře odchylní (podobně jako u feromagnetik, obr. 9.2b). Existuje teplota, zvaná u antiferomagnetik Néelova teplota T_N , u ferimagnetik opět Curieova teplota T_C (nebo jinak ferimagnetická Néelova teplota T_{FN}), při níž se uspořádání atomových magnetických momentů v doménách antiferomagnetik a ferimagnetik zcela rozpadá (srov. s feromagnetiky, obr. 9.2c). U antiferomagnetik, ačkoli jde o stav vysoce vnitřně uspořádaný (pro $T < T_N$, obr. 9.7a), domény samy na rozdíl od feromagnetik nemají spontánní magnetický moment, a magnetizace se v nich (i v antiferomagnetiku jako celku) vybuzuje teprve působením vnějšího magnetického pole, susceptibilita antiferomagnetik je řádově stejná jako u paramagnetik (článek 9.2.2), má však odlišný teplotní průběh (obr. 9.8). Naproti tomu v doménách ferimagnetika existuje určitá spon-



Obr. 9.8. Teplotní průběh převrácené hodnoty susceptibility pro různé typy magnetik v neuspořádaném stavu.

tánní magnetizace daná rozdílem velikostí sousedních atomových magnetických momentů (pro $T < T_C$, obr. 9.7b), proto ferimagnetika vykazují četné vlastnosti obdobné vlastnostem feromagnetik (např. magnetizační křivky jako v obr. 9.4) a mnohá z nich našla i praktické použití (např. ferity).

Antiferomagnetismus je v přírodě velmi rozšířen. Vyskytuje se běžně u oxidů, halogenidů, chalkogenidů, sulfidů, uhličitánů aj. Snad nejvíce probádaným antiferomagnetikem je oxid manganatý, MnO . Má krystalovou mřížku typu NaCl, magnetické momenty nesou ionty Mn^{2+} . V sousedních chemicky a krystalograficky ekvivalentních polohách jsou magnetické momenty orientovány vzájemně antiparalelně (obr. 9.7a); krystalová mřížka je tím po magnetické stránce rozlišena na dvě tzv. podmřížky kladně a záporně orientovaných magnetických momentů.

Z ferimagnetik uvedeme ferity se spinelovou strukturou (podle minerálu spinelu $MgAl_2O_4$). Jejich obecný chemický vzorec je $M^{2+}Fe_2O_4$, kde M^{2+} značí dvojmocný kov (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Cd), event. dva takové kovy v různém poměru. Podle dvojmocného kovu se ferit nazývá ($MnFe_2O_4$ - ferit manganatý, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ - ferit manganatozinečnatý). Železo uvedené v obecném vzorci feritu je vždy trojmocné; je-li kromě toho $M^{2+} = Fe^{2+}$, obsahuje ferit současně dvojmocné a trojmocné ionty železa (ferit železnatý, sumárně Fe_3O_4 , stručně zvaný magnetit).

Krystalograficky jsou tyto ferity odvozeny od plošně centrované kubické mřížky vzájemně se dotýkajících kyslíkových aniontů, kde v tetraedrických a oktaedrických polohách (viz [2]) jsou umístěny kovové kationty M^{2+} a Fe^{3+} . Tyto kovy nesou magnetické momenty, které se uspořádávají vzájemně antiparalelně a podobně jako u antiferomagnetik vytvářejí v krystalové mřížce dvě podmřížky. U běžných feritů je uspořádání takové, že magnetické momenty iontů Fe^{3+} se vzájemně téměř úplně ruší, takže magnetické vlastnosti feritu jsou určeny prakticky pouze ionty M^{2+} .

Podle velikosti a teplotní závislosti měrného elektrického odporu jsou ferity polovodiče, nelze je však jednoznačně přiřadit k vlastním nebo příměsovým polovodičům probíraným dále v tomto skriptu. Základní mechanismus pro vedení elektrického proudu je v nich přesmyk valence, tj. přeskok elektronů mezi různomocnými ionty. Zásadně mají ferity o několik řádů větší měrný elektrický odpor než kovy, takže ve srovnání s kovy prakticky u nich nevznikají ztráty vířivými proudy. Z toho důvodu našly ferity uplatnění jako magnetické materiály pro vysokofrekvenční techniku.

Zobecněním úvah z článku 9.5 lze odvodit především teplotní závislost susceptibility pro $T > T_N$ (u antiferomagnetik), resp. pro $T > T_C (= T_{FN})$ u ferimagnetik). Zde uvedeme pouze výsledky. Nejvýhodnější je sledovat v závislosti na teplotě převrácenou hodnotu susceptibility $1/\chi_m$ (obr. 9.8). Příslušné průběhy pro para- a feromagnetika jsou nám známy, viz rovnice (9.3), (9.4) a (9.12b), (9.16), (9.17). Průběh $1/\chi_m$ v závislosti na teplotě vychází pro antiferomagnetika opět přímkový, přímka však v prodloužení míří do fiktivního průsečíku s osou teplot ($T < 0$), pro ferimagnetika dostává se tento průběh hyperbolický. Asymptetou hyperboly je přímka platná pro antiferomagnetika, jež představují mezní případ ferimagnetik (při stejné velikosti

antiparalelně uspořádaných atomových magnetických momentů). - Upozorníme, že v obr. 9.8 jsou pro zjednodušení teploty T_C ($= T_{FN}$) a T_N redukovány do jednoho bodu a všechny přímky kresleny se stejnou směrnicí.

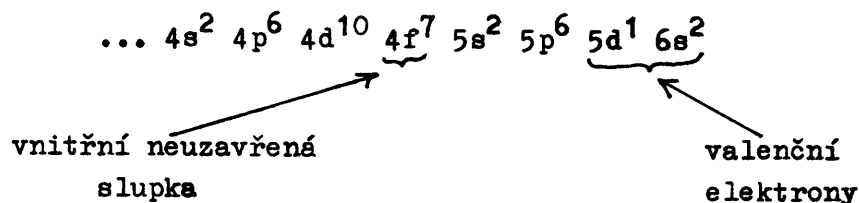
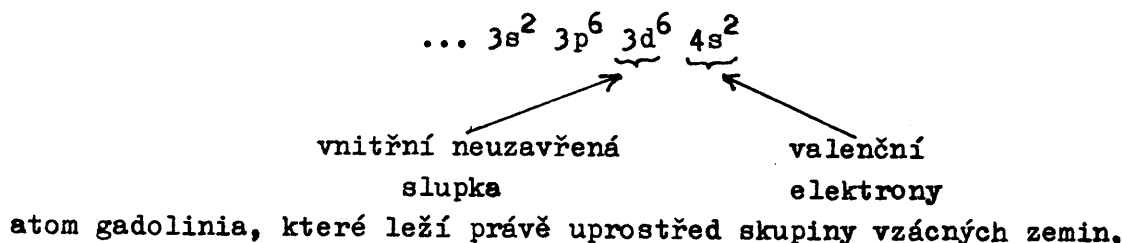
U feromagnetik existuje několik typů teplotních závislostí spontánní magnetizace a základní a nejběžnější je typ podle obr. 9.3 jako u feromagnetik.

Magnetická uspořádání se dříve identifikovala podle charakteristických magnetických vlastností, zejména podle teplotní závislosti susceptibility χ_m (resp. $1/\chi_m$, obr. 9.8). Od padesátých let se pro tento účel používá velmi účinná metoda neutronové difrakce (viz článek 2.6). První měření se provede v magneticky neuspořádaném stavu (nad T_N nebo $T_C = T_{FN}$); při něm se dostanou difrakční maxima na jádrech atomů (iontů), která vystihují uspořádání atomů (iontů) v krystalové mřížce. Následuje další měření v magneticky uspořádaném stavu (pod T_N nebo $T_C = T_{FN}$); kromě stejných maxim jako v předchozím případě získají se navíc maxima vznikající interakcí magnetického momentu neutronu s uspořádanými magnetickými momenty v magnetiku. Z poloh a intenzit těchto tzv. "magnetických maxim" je principiálně možné odvodit typ magnetického uspořádání.

9.7. Atomový původ magnetismu

V atomech nese magnetický moment elektronový obal jádra i jádro samo. Magnetický moment jádra je však řádově 10^3 x menší než magnetický moment elektronu. Kromě toho, jak jsme již poznali (vztah (9.12a-c)), uplatňuje se při výpočtu magnetizace a magnetické susceptibility každý jednotlivý atomový magnetický moment v druhé mocnině. Až na speciální případy můžeme tedy magnetický moment jádra zanedbat. Pro úplnost připomeňme, že v kovech přispívají k magnetizaci i magnetické susceptibilitě též vodivostní (v mezním případě volné) elektrony (článek 9.4).

Elektronový obal jádra má k magnetickému momentu atomu orbitální a spinový příspěvek. Z atomové fyziky víme, že v plně obsazených (uzavřených) elektronových slupkách jsou orbitální i spinové příspěvky k magnetickému momentu vykompenzovány, tedy uzavřené elektronové slupky k magnetickému momentu nepřispívají. Na tvorbě magnetického momentu, udávajícího magnetické chování látek, se tedy podílí pouze neuzavřené elektronové slupky. V zásadě by to mohly být neuzavřené vnější slupky, zpravidla však účastí na vazbě (kovové, iontové, kovalentní článek 1.3) tyto slupky opět přecházejí do stavu s nulovým magnetickým momentem. Je proto potřeba soustředit se na atomy (ionty) těch prvků, které mají neuzavřené vnitřní elektronové slupky; prvky s takovými slupkami se nazývají přechodové (tranzitivní), viz též článek 7.5) a nejvýznamnější z nich se v Mendělejevově periodické soustavě vyskytují ve skupině železa (od Sc, at. číslo $Z = 21$, do Ni, $Z = 28$, doplňuje se vnitřní slupka 3d) a ve skupině vzácných zemin neboli lanthanoidů (od La, $Z = 57$, do Lu, $Z = 71$, doplňuje se vnitřní slupka 4f). Polohy neuzavřených elektronových slupek v elektronovém obalu jádra se však pro oba uvedené případy zásadně liší. Např. atom železa má elektronovou konfiguraci (píšeme pouze nejvnějšnější slupky)



Z uvedeného příkladu vyplývá, že u atomů (iontů) vzácných zemin leží slupka 4f hluboko uvnitř elektronového obalu jádra, tedy při seskupení atomů (iontů) do krystalové mřížky pevné látky prakticky není ovlivněna okolními atomy (ionty, obecně krystalovým polem mřížky). To znamená, že atomy (ionty) vzácných zemin se po magnetické stránce chovají v pevné látce jako samostatné nebo volné (tzv. kvazivolné ionty), a jejich magnetický moment je v plné míře určen orbitálním i spinovým magnetickým příspěvkem. Naproti tomu u atomů (iontů) prvků skupiny železa leží slupka 3d v těsné blízkosti valenčních elektronů a je proto v pevné látce vystavena silnému působení krystalového pole mřížky. Teorie ukazuje a experimenty potvrzují, že v tomto případě střední hodnota průmětu orbitálního momentu do libovolného směru je nulová. K výslednému atomovému magnetickému momentu přispívají tedy pouze elektronové spiny, o orbitálním momentu říkáme, že je "zamrzlý".

Jev "zamrzání" orbitálního momentu můžeme experimentálně sledovat s použitím poznatku z atomové fyziky, že poměr magnetického momentu elektronu k jeho momentu hybnosti je jiný pro orbitální pohyb elektronu než pro spin. Tento poměr lze určit, vybudí-li se precesní pohyb magnetického momentu elektronu a s ním spojeného momentu hybnosti kolem osy intenzity silného magnetického pole aplikovaného zevně na vzorek. - Při tzv. gyromagnetických pokusech (Einstein a de Haas, r. 1915) vyvolá se zmíněný precesní pohyb jednorázovou rychlou změnou silného magnetického pole (např. komutací pole), moment hybnosti elektronu se interakcemi v pevné látce přenesou na krystalovou mřížku vzorku a vzorek, je-li volně zavěšen, se pootočí nebo rozkmitá. Analýzou pohybu vzorku lze při známé změně magnetizace vzorku stanovit poměr mezi magnetickým momentem a momentem hybnosti elektronu. - Při tzv. rezonančních pokusech (Griffiths, r. 1946) udržuje se precese magnetického momentu a momentu hybnosti elektronu aplikací elektromagnetického pole s frekvencí řádu 10^{10} Hz, což odpovídá elektromagnetické vlně o vlnové délce řádu jednotek cm. Hledaný poměr obou momentů lze určit vyhledáním rezonance, tj. splněním podmínky, že frekvence precesního pohybu magnetického momentu a momentu hybnosti elektronu je shodná s frekvencí aplikované elektromagnetické vlny. Tato rezonance se nazývá paramagnetická, feromagnetická aj., podle toho, v jaké látce vzniká. - Upozorníme, že při cyklotronové rezonanci (určování efektivní hmotnosti elektronu, článek 7.6 a příklad 7.8) jde přes jistou vnější podobnost o principiálně odlišný děj (pohyb elektronů, interagujících s krystalovou mřížkou, po kruhových drahách nebo po šroubovicích).

Stav paralelního (feromagnetického) nebo antiparalelního (antiferomagnetického, ferimagnetického) uspořádání spinových magnetických momentů, jež se v pevných látkách vyskytuje za jistých okolností u prvků skupiny železa, je vhodné popsat minimem určitého druhu energie, která závisí na vzájemné orientaci spinových momentů. Tato energie, značená $V_{\text{vým}}$ a zvaná tradičně energie výměnná, se píše ve tvaru

$$V_{\text{vým}} = -2 I_{ij} \vec{\mathcal{G}}_i \cdot \vec{\mathcal{G}}_j, \quad (9.21)$$

kde $\vec{\mathcal{G}}_i, \vec{\mathcal{G}}_j$ jsou spinové magnetické momenty elektronového obalu i -tého a j -tého atomu v krystalové mřížce pevné látky měřené v dvojnásobcích Bohrova magnetonu $2 \mu_B$, $\vec{\mathcal{G}}_i \cdot \vec{\mathcal{G}}_j$ jejich skalární součin a $-2 I_{ij}$ konstanta úměrnosti. Veličina I_{ij} se nazývá výměnný parametr (nebo integrál) mezi i -tým a j -tým atomem. Je-li $I_{ij} > 0$, minima energie (9.21) se dosahuje při paralelním uspořádání spinových magnetických momentů $\vec{\mathcal{G}}_i, \vec{\mathcal{G}}_j$, je-li $I_{ij} < 0$, minima energie se dosahuje při antiparalelním upořádání těchto momentů.

S pojmy "výměnná energie" a "výměnný integrál" se setkáváme v nejjednodušší formě při kvantověmechanické teorii dvouelektronového systému, jako je např. molekula vodíku. Ukazuje se, že o paralelním nebo antiparalelním uspořádání spinů rozhoduje v tomto případě ta část energie, která, psána v operátorové formě, má stejný tvar jako energie (9.21). Je tedy rovnice (9.21) výsledkem zobecnění kvantověmechanického řešení energie dvouelektronového systému na víceelektronové systémy zabudované v krystalové mřížce pevné látky (W. Heisenberg, P.A. Dirac, J.H. van Vleck, od r. 1928) a klasické aproximace, která potom následuje. I když tento postup nelze přijmout bez výhrad, je z uvedené analogie s molekulou vodíku zřejmé, že výměnná energie je ve své podstatě elektrického (elektrostatického) původu (blíže o tom viz např. [1], str. 150 a násl.).

Mezi právě probíranými představami a Weissovým modelem molekulárního pole existuje spojitost, která též objasňuje nemagnetickou povahu molekulárního pole (srov. s diskusí rovnice (9.20)). Předpokládejme, že v objemové jednotce látky máme N paralelně uspořádaných spinových magnetických momentů μ_A o velikosti $2 \mathcal{G} \mu_B$. Značí-li M magnetizaci látky, je zřejmé $M = N \mu_A = 2 N \mathcal{G} \mu_B$, $\mathcal{G} = M/2 N \mu_B$. Pro výpočet výměnné energie předpokládejme ještě, že každý jednotlivý atom je v interakci jen se svými nejbližšími sousedy v krystalové mřížce pevné látky; počet těchto nejbližších sousedů označíme z . Potom lze počítat s jednou hodnotou výměnného parametru I a výměnnou energií V daného atomu s jeho nejbližšími sousedy vyjádřit s použitím (9.21) jako

$$V = z(-2 I \mathcal{G}^2) = -2 z I \mathcal{G} \frac{M}{2 N \mu_B} = -2 \mathcal{G} \mu_B \frac{z I M}{2 N \mu_B^2} = -\mu_0 \mu_A \frac{z I M}{2 \mu_0 N \mu_B^2}. \quad (9.22)$$

Srovnáním s (9.2) vidíme, že (9.22) představuje energii magnetického momentu μ_A v efektivním poli

$$H_{\text{ef}} = \frac{z I M}{2 \mu_0 N \mu_B^2} \quad (9.23)$$

úměrném magnetizaci M . Takovému efektivnímu poli působící v magneticky uspořádané látce ($\cos \lambda = 1$) na jeden vybraný atomový magnetický moment je zřejmé

totožné s molekulárním polem H_m podle (9.14), takže z (9.23) a (9.14) plyne

$$W = \frac{z I}{2 N \mu_0 \mu_B^2}.$$

Toto je výsledný hledaný vztah mezi výměnným parametrem I a konstantou molekulárního pole W . Lze ho použít pro určení číselné hodnoty parametru I ze snadno dostupných experimentálních dat (za W se pro tento výpočet dosadí podle (9.17) a za C pak podle (9.12c)). Pro běžná feromagnetika vychází řádově $I \approx 10^{-21}$ J (joule).

Dosavadní úvahy se nevyslovovaly k otázce, za jakých podmínek se spinové magnetické momenty atomů tranzitivních prvků skupiny železa v pevné látce magneticky uspořádávají a jaký je typ takového uspořádání. Souhrnně lze říci, že záleží na vzdálenosti atomů (iontů) v krystalové mřížce pevné látky (tato vzdálenost se měří relativně vzhledem k střednímu poloměru nezaplněné slupky $3d$), u slitin a sloučenin též na druhé komponentě doprovázející tranzitivní prvek. Tranzitivní prvky Fe, Co, Ni a většina slitin těchto prvků mezi sebou jsou, jak známo, feromagneticky uspořádány. Ostatní tranzitivní prvky skupiny železa (zejména Cr a Mn) mají spíše sklon k antiferomagnetickému uspořádání. Typicky antiferomagnetické uspořádání se pozoruje u iontů Mn^{2+} v oxidu MnO (viz článek 9.6). Naopak u slitin jako MnBi, MnAs, MnSb, CrTe, CrPt₃ jsou spinové magnetické momenty na atomech (iontech) Mn a Cr uspořádány feromagneticky. Tyto slitiny, patřící k tzv. Heuslerovým slitinám, jeví tedy feromagnetismus, ačkoli jsou připraveny z neferomagnetických prvků.

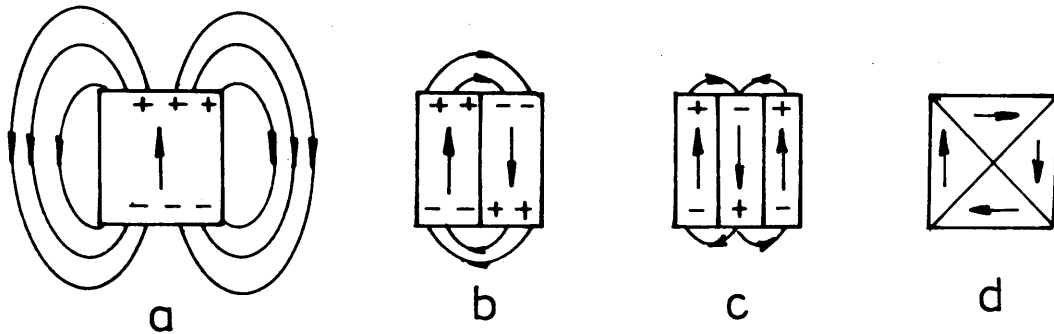
9.8. Doménová struktura a magnetizační procesy *)

V tomto článku budeme předpokládat feromagnetické uspořádání spinových magnetických momentů v doménách; konečné výsledky budou však platné i pro obecnější magnetická uspořádání s nenulovým spontánním magnetickým momentem (ferimagnetika aj.).

Existenci domén ve feromagnetikách předpokládal již Weiss r. 1907 spolu s předpokladem molekulárního pole (článek 9.5). Teoreticky vznik domén zdůvodnili Landau a Lifšic kolem r. 1930, experimentálně byl výskyt domén potvrzen až kolem r. 1940 (zejména Williams, Bozorth, Shockley, r. 1949).

Domény vznikají z důvodu minimalizace celkové energie vzorku. Je-li vzorek tvořen jednou doménou (obr. 9.9a), je dosaženo minima výměnné energie (všechny spinové magnetické momenty rovnoběžné), avšak vzorek se nalézá jako celek v silném vlastním magnetickém poli (znázorněno siločarami) a vzniká tak velký příspěvek energie zmagnetovaného vzorku ve vlastním poli. Rozdělí-li se vzorek na dvě, tři nebo více domén (obr. 9.9b,c), zachovává se až na přechodové oblasti mezi doménami (tzv. Blochovy stěny nebo doménové hranice) minimum výměnné energie, avšak energie vzorku ve vlastním poli je mnohem menší, neboť vlastní pole vzorku se soustřeďuje pouze do okolí pólů. V krajním případě zcela uzavřeného magnetického toku ve vzorku (obr. 9.9d) nevznikají vůbec žádné póly a žádné vlastní pole vzorku.

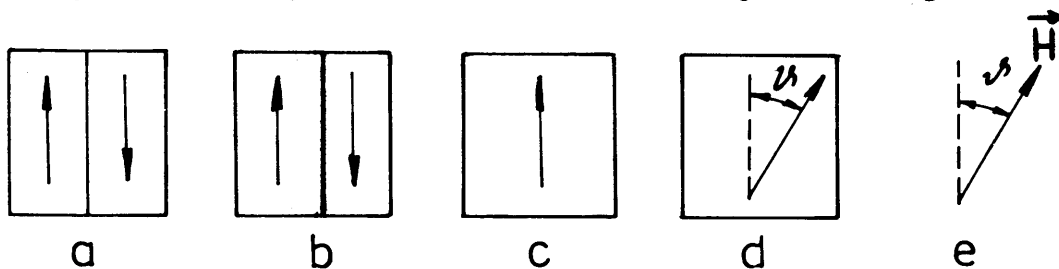
*) Blíže o této problematice viz např. [1], str. 162 a násl.



Obr. 9.9. K vzniku doménové struktury. Šipky značí vektory spontánní magnetizace v doménách (nikoli atomové magnetické momenty jako v obr. 9.2 a 9.7!). V okolí vzorku jsou znázorněny hustota a směr siločar vlastního pole vzorku.

Doménovou strukturu lze sledovat experimentálně. Nejběžnější metoda záleží v tom, že se na dokonale vyleštěný povrch vzorku, zbavený vnitřních pnutí, nanese jemný feromagnetický prášek v koloidním roztoku. Prášek se usazuje především v místech nehomogenního povrchového pole (tj. v průsečících Blochových stěn s povrchem vzorku) a vytváří tak obraz doménové struktury, který se pozoruje optickým mikroskopem. Další metody využívají magnetooptického Kerrova nebo Faradayova jevu (viz článek 10.6.2). Ukazuje se, že lineární rozměr domén je u běžných materiálů v odmagnetovaném stavu řádově (10^{-2} až 10^{-1}) mm.

Magnetizační procesy vysvětlíme na příkladě jedné rovinné Blochovy stěny (hranice) oddělující dvě domény se vzájemně antiparalelně orientovanou spontánní magnetizací (obr. 9.10, počáteční situace podle obr. 9.9b). Vnější magnetické pole intenzity \vec{H} nechť svírá se směrem spontánní magnetizace



Obr. 9.10. Výklad magnetizačních procesů. Význam šipek jako v obr. 9.9, svislá čára značí Blochovu stěnu posouvající se pod vlivem pole o intenzitě velikosti H (směr intenzity pole v obr. 9.10e).

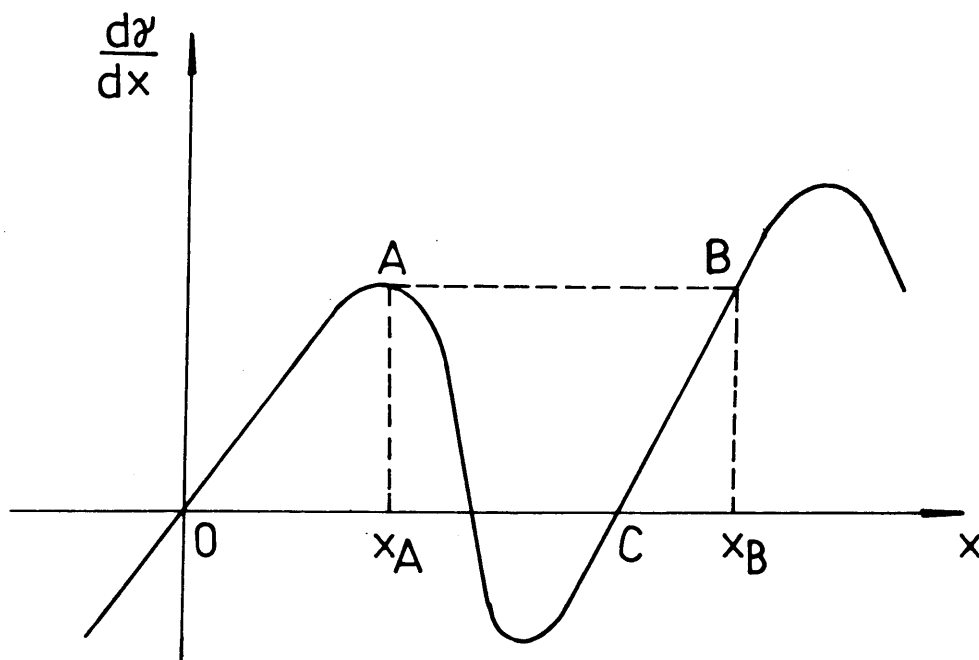
úhel α . Jako výchozí předpokládáme odmagnetovaný stav, tj. obě domény mají při $H = 0$ stejný objem (obr. 9.10a) a průměrná magnetizace vzorku pozorovaná navenek je nulová. Ukazuje se, že při zapojení pole o intenzitě velikosti H vzroste objem domény se spontánní magnetizací výhodně orientovanou vůči poli (Blochova stěna se posune směrem doprava, obr. 9.10b) a ve směru magnetického pole se pozoruje určitá magnetizace vzorku jako celku daná rozdílem magnetických momentů obou domén. S postupným zvyšováním pole Blochova stěna vymizí, vzorek sestává z jediné domény (obr. 9.10c) a pozorovaná magnetizace je dána průmětem spontánní magnetizace do směru pole. Proces v obr. 9.10a-c se nazývá proces posuvů (Blochových) stěn. Při dalším zvyšování pole (obr. 9.10c-

-d) vektor spontánní magnetizace se postupně otáčí do směru pole, je to tzv. proces otáčení (rotace) vektoru spontánní magnetizace. - Upozorníme, že v reálném mnohadomérovém materiálu se oba uvedené procesy částečně překrývají a materiál se stává jednodomérovým teprve po dokončení procesů rotace.

V běžných případech Blochova stěna zaujímá několik desítek až stovek atomových vzdáleností v krystalové mřížce pevné látky. Ve stěně se spinové magnetické momenty odchylní od poloh minima energie, kterou mají při paralelním uspořádání v doménách na obou stranách stěny. Blochova stěna je nositelem určité energie, která se udává jako plošná hustota energie stěny γ ; řádově bývá $\gamma \approx 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$. V důsledku nehomogenit materiálu, poruch krystalové mřížky apod. energie stěny při pohybu vzorkem kolísá kolem určité střední hodnoty; orientujeme-li osu x kolmo k rovině stěny a ve směru posuvu stěny (obr. 9.10a-c), je tedy $\gamma = \gamma(x)$. Předpokládejme, že aplikujeme pole o intenzitě velikosti H rovnoběžné se spontánní magnetizací (v obr. 9.10 úhel $\lambda = 0$). Posune-li se stěna vlivem pole o Δx , odpovídá tomu změna plošné energie stěny o $(d\gamma/dx) \Delta x$. Ta musí být rovna změně energie magnetizace při posuvu stěny. Změnu energie magnetizace v poli o intenzitě velikosti H vypočteme podle vzorce (9.2), v němž jednotlivý magnetický moment μ_A nahradíme magnetickým momentem objemové jednotky M_S ($\lambda = 0$). Jelikož magnetizace se mění z $-M_S$ na $+M_S$ při posuvu stěny o Δx , celková změna energie magnetizace je $2 \mu_0 H M_S \Delta x$, tedy

$$\frac{d\gamma}{dx} = 2 \mu_0 H M_S . \quad (9.24)$$

Rovnice (9.24) nám umožňuje sledovat zákonitosti posuvu stěny znázorněním v diagramu $d\gamma/dx = f(x)$ (obr. 9.11), o němž předpokládáme, že je znám



Obr. 9.11. Výklad vratného a nevratného posuvu Blochovy stěny.

($\gamma = \gamma(x)$ dáno). Nechť pro $H = 0 \text{ A.m}^{-1}$ stěna leží v počátku O ($x = 0$, jedno z minim závislosti $\gamma = \gamma(x)$). Při $H \neq 0 \text{ A.m}^{-1}$ určíme z rovnice (9.24) $d\gamma/dx$ odpovídající rovnovážné poloze stěny a vlastní polohu stěny x vyhle-

dáme v diagramu na obr. 9.11. Mezi body 0 a x_A je pohyb stěny vratný, tj. po vypnutí pole se stěna vrací do polohy 0. Dosáhne-li stěna polohy x_A a pole dále zvýšíme, přejde stěna nevratným posuvem do polohy x_B ; potom po vypnutí pole nevrací se stěna vratně do bodu 0, nýbrž do bodu C (jiné minimum závislosti $\mathcal{F} = \mathcal{F}(x)$). Vidíme tedy, že jedné a téže intenzitě pole mohou odpovídat různé polohy stěny, tj. různé hodnoty celkové magnetizace vzorku. Tím se principiálně vysvětluje vznik magnetické hystereze (obr. 9.4).

Kritickým polem H_0 nazýváme takovou velikost intenzity magnetického pole, při němž $d\mathcal{F}/dx$ v rovnici (9.24) nabývá své maximální hodnoty, tedy

$$H_0 = \frac{1}{2 \mu_0 M_S} \left(\frac{d\mathcal{F}}{dx} \right)_{\max} \quad (9.25)$$

Pole H_0 je dobrou mírou pro koercitivní sílu H_c , neboť, dosáhne-li se pole této velikosti, stěna vykoná nevratný posuv, během něhož projde vůbec všemi maximy závislosti $d\mathcal{F}/dx$ a tedy zcela přemagnetuje vzorek.

Z (9.25) vidíme, že nízkou koercitivní sílu mají ty materiály (jsou magneticky měkké), v nichž \mathcal{F} je s polohou stěny co nejméně proměnné, tedy $(d\mathcal{F}/dx)_{\max}$ malé. To znamená, že materiál musí být pokud možno homogenní s malým počtem mřížkových poruch. Takové materiály jsou mechanicky snadno tvárné.

U materiálů s vysokou koercitivní silou (magneticky tvrdé materiály) platí opak, tj. jde o silně nehomogenní materiály se značnou koncentrací mřížkových poruch ($(d\mathcal{F}/dx)_{\max}$ velké). Takové materiály jsou mechanicky pevné.

Literatura

- [1] Kužel R., Saxlová M., Šternberk J.: Úvod do fyziky kovů II., SNTL Praha 1985
 [2] Varikaš V.M., Chačatrjan J.M.: Sbírká řešených úloh z fyziky pevných látek, SPN Praha 1976, příklad 13 (též příklad 1.6 ve cvičení)

Význam použitých symbolů

- C - Curieova konstanta
 H - velikost intenzity magnetického pole; jednotka henry
 H_m - velikost intenzity molekulárního (Weissova) pole
 I_{ij} , I - výměnný parametr (integrál)
 J - velikost magnetické polarizace
 \mathcal{J} - jednotka joule
 L(x) - Langevinova funkce
 M - velikost magnetizace
 M_S - velikost spontánní magnetizace
 M_0 - velikost absolutní nasycené magnetizace
 N - hustota magnetických atomů (iontů)
 n - hustota volných elektronů

g_i, g_j - velikost spinových magnetických momentů atomu (iontu)
 T - absolutní teplota; jednotka tesla
 T_C - Curieova teplota
 T_{FN} - ferimagnetická Néelova teplota
 T_N - Néelova teplota
 $V_{vým}$ - výměnná energie
 W - Weissova konstanta (konstanta molekulárního pole)
 Wb - jednotka weber
 γ - plošná hustota energie Blochovy stěny
 μ_A, μ_{AH} - Ampérův magnetický moment; jeho průmět do směru intenzity magnetického pole
 μ_B - Bohrov magneton (μ_{BA}, μ_{BC} - jako Ampérův a Coulombův moment)
 μ_C - Coulombův magnetický moment
 $\chi_m, \chi_{md}, \chi_{mp}, \chi_{mf}$ - magnetická susceptibilita (diamagnetická, paramagnetická, feromagnetická)

FYZIKA PEVNÝCH LÁTEK I.
(pro učitelské studium)

Doc. RNDr. Miroslav Svoboda, CSc.,
RNDr. Vladislav Navrátil, CSc.,
Doc. RNDr. Jiří Šernberk, CSc.

Lektoroval: RNDr. Lubomír Dvořák, CSc.

Vydala Univerzita Karlova, Praha 1986
jako skripta pro posluchače matematicko-fyzikální fakulty
Univerzity Karlovy

Dáno do tisku: květen 1986

Vytiskly Tiskařské závody, n. p., Praha 1, provoz 53

AA 22,05 - VA 22,38 - 1. vydání - Náklad 300 výtisků

MŠ - MK 21 514/79

60 - 92 - 86 17/32

Brož. Kčs 17,50

60 - 92 - 86 17/32 Kčs 17,50