

Fyzika pevných látek 2

Jiří Houška

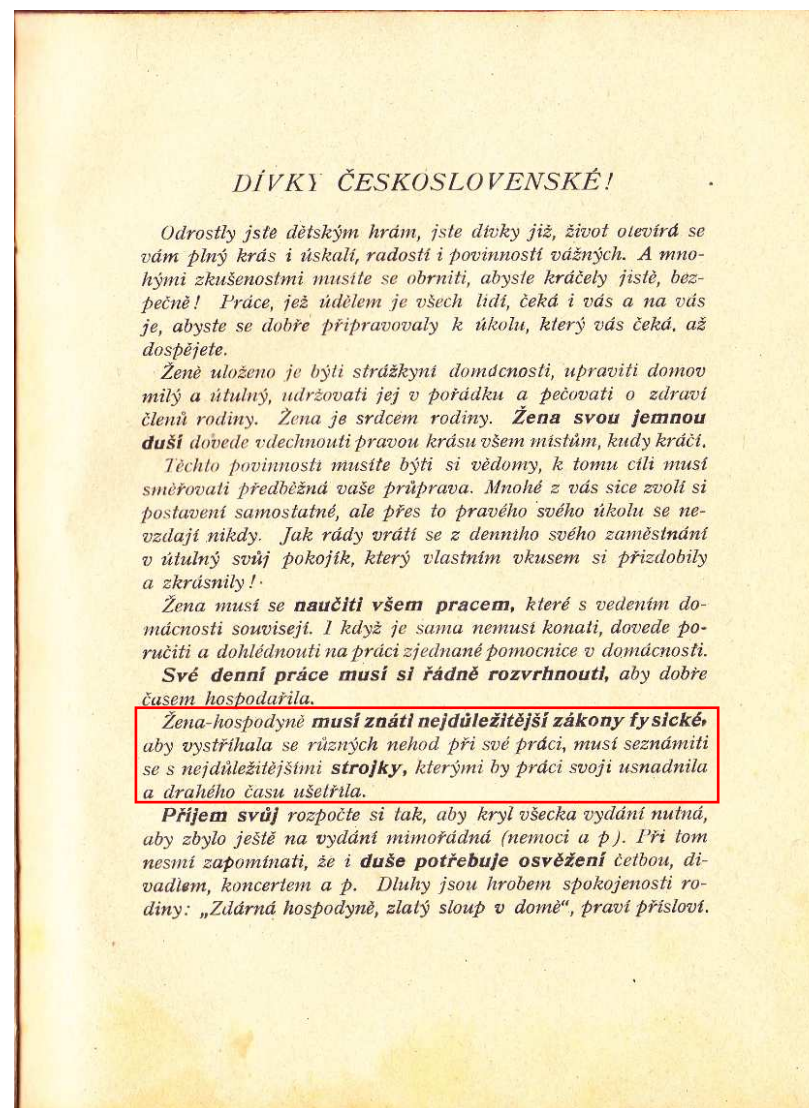
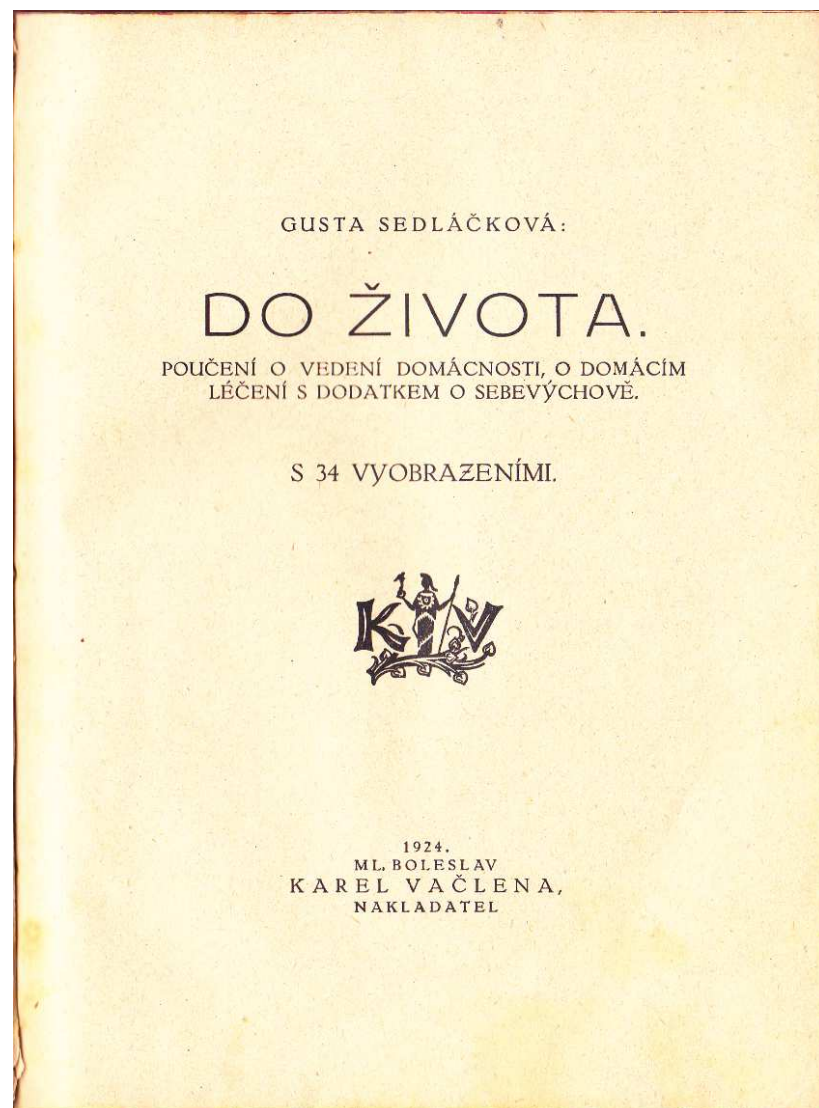
katedra fyziky FAV ZČU

místnost UN 207

jhouška@kfy.zcu.cz

verze aktualizovaná 30.8.2019

Proč fyzika (nejen pevných látek) z učebnice mé prababičky (*1907)



Fyzika pevných látek 2

plán přednášek

- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfni materiály

12. a 13. termín v záloze - služební cesty, konference

Fyzika pevných látek 2

vztah k jiným předmětům

- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfní materiály

přednášky 1,2,4 : připomenutí a rozvinutí FPL1

přednášky 3,5 : bude dále rozvinuto v MPPL

přednášky 6-11 : pouze ve FPL2

Fyzika pevných látek 2

přednáška č. 1

1) Krystalová struktura

- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfní materiály

Vliv struktury na vlastnosti

Příklad 1: uhlík

- diamant (3D, tvrdý)
- grafit (plátky)
- nanotrubky, polymery (vlákna)
- fullereny

Příklad 2: materiály založené na SiO_2

- křemen (3D, tvrdý)
- slída (plátky)
- azbest (vlákna)
- sklo

Pro rozdíly ve struktuře je důležitá přítomnost i dalších prvků (např. Al nebo K mezi rovinami slídy), ale o to teď tolik nejde: jde o to že hlavním zdrojem rozdílnosti vlastností je struktura

Vliv struktury na vlastnosti

Příklad 3: **cín**

- β -Sn (tetragonální): kov, běžný za pokojové teploty
- α -Sn (diamantová struktura): kovalentně vázaný, křehký

pod 13°C (nejrychleji při -48°C) probíhá autokatalytická transformace $\beta \rightarrow \alpha$ a tažný kov se mění na prášek: **cínový mor**

Vliv struktury na vlastnosti

Příklad 3: cín

- β -Sn (tetragonální): kov, běžný za pokojové teploty
- α -Sn (diamantová struktura): kovalentně vázaný, křehký

pod 13°C (nejrychleji při -48°C) probíhá autokatalytická transformace $\beta \rightarrow \alpha$ a tažný kov se mění na prášek: **cínový mor**

příklad důsledku:
vypaření paliva z plechovek
utěsněných cínem



jedna z příčin smrti Scotta
a jeho 4 druhů při návratu
z Jižního pólu 1912



Vliv struktury na vlastnosti

Příklad 4 (na vyšší než atomární úrovni): **CaCO₃** (kalcit)

- **vápenec** (limestone) = malá zrníčka kalcitu s mnoha póry
⇒ měkčí, méně vhodný jako stavební materiál
- **mramor** (marble) = vápenec který byl vystaven vysokým teplotám a tlakům ⇒ velká zrna kalcitu prakticky bez pórů
⇒ tvrdší, vhodný stavební materiál

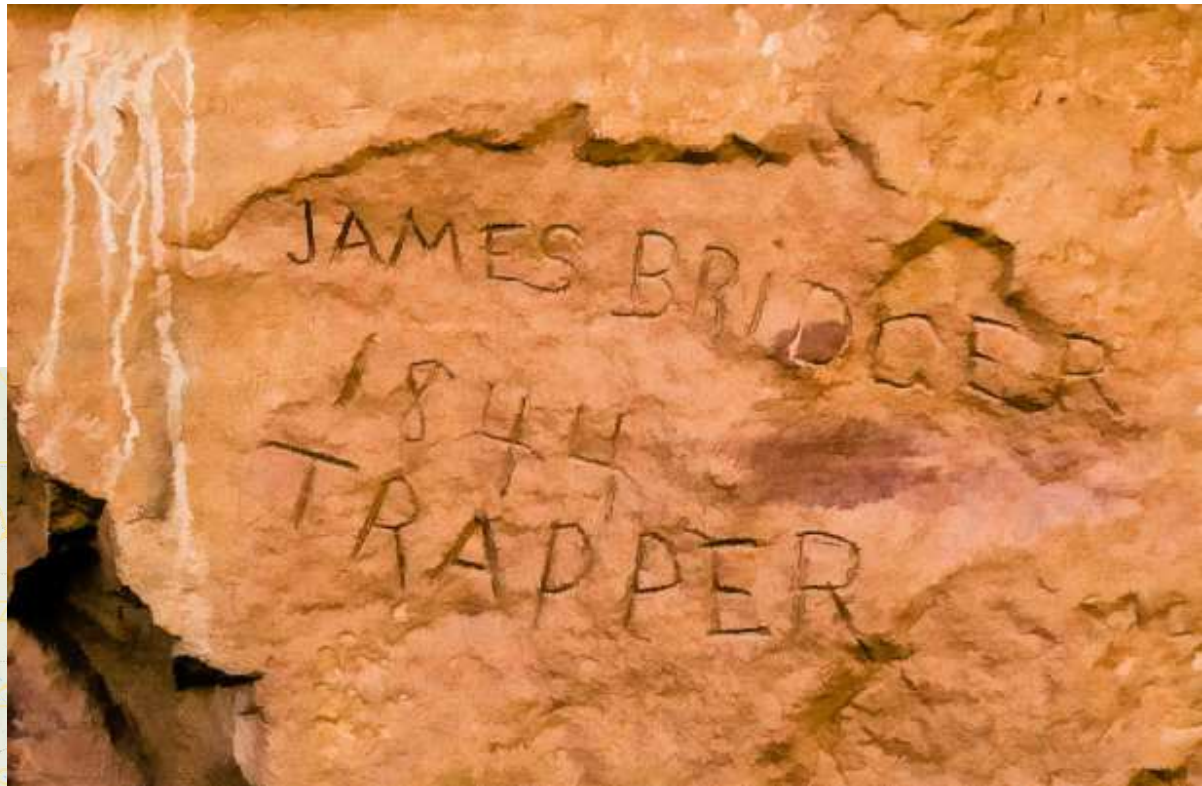
názvosloví je zamlženo existencí i dolomitového vápence a mramoru (Ca+Mg místo Ca), mohou být přítomny i další prvky (různé barvy mramoru) a aragonit jako alternativa kalcitu, ale to na principu nic nemění

Vliv struktury na vlastnosti

Příklad 4 (na vyšší než atomární úrovni): **CaCO₃** (kalcit)

- **vápenec** (limestone) = malá zrníčka kalcitu s mnoha póry
⇒ měkčí, méně vhodný jako stavební materiál

Proto tam může
vyrýt svůj podpis
každý traper



Přehled krystalových struktur

7 krystalových soustav
(kvalitativně odlišných tvarů
primitivní buňky krystalu)

1-4 typy každé buňky
(simple a base / body / face /
centered)



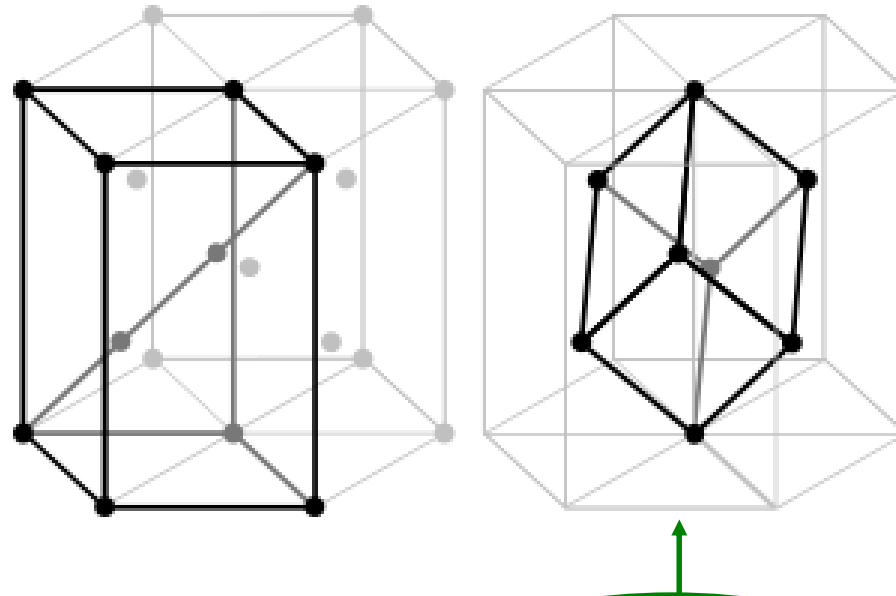
14 krystalových mřížek

Přehled krystalových struktur

Crystal family	Crystal system (krystalová soustava)	Lattice system (krystalová mřížka)	Bravais lattice (celkem 14)
cubic	cubic	cubic	3 (simple, body / face centered)
tetragonal	tetragonal	tetragonal	2 (simple, body centered)
orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	4 (simple, base / body / face centered)
monoclinic	monoclinic (jednoklonná)	monoclinic	2 (simple, base centered)
triclinic	triclinic (trojklonná)	triclinic	1
hexagonal	trigonal (klencová) <i>trojčetná osa rotace</i>	rhombohedral <i>jde reprezentovat i rhombohedronem</i> ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$)	1
	hexagonal <i>šestičetná osa rotace</i>	hexagonal <i>jde reprezentovat jen hexagonem</i>	1

Přehled krystalových struktur

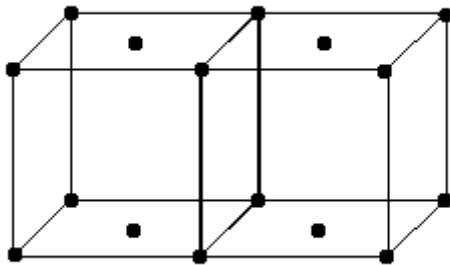
rhombohedral × trigonal × hexagonal



hexagonal	trigonal (klencová) <i>trojčetná osa rotace</i> materiál který je trigonal ale ne rhombohedral: např. α -quartz	rhombohedral <i>jde reprezentovat i rhombohedronem</i> ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$)	1
	hexagonal <i>šestičetná osa rotace</i>	hexagonal <i>jde reprezentovat jen hexagonem</i>	1

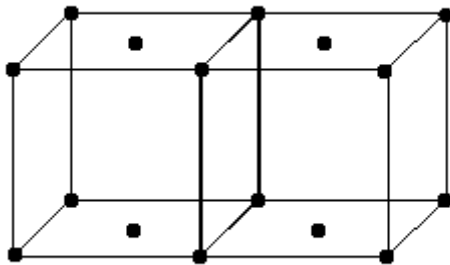
Přehled krystalových struktur

Fakt je Bravaisových mřížek jen uvedených 14?
Proč nemůže být třeba base centered cubic/tetragonal?

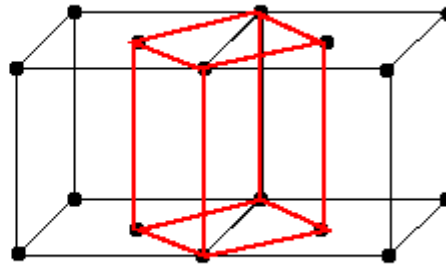
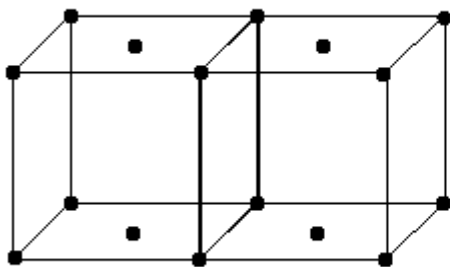


Přehled krystalových struktur

Fakt je Bravaisových mřížek jen uvedených 14?
Proč nemůže být třeba base centered cubic/tetragonal?



Protože otočením o 45° vznikne simple tetragonal



Bravais nebyl žádný blbec

Přehled krystalových struktur

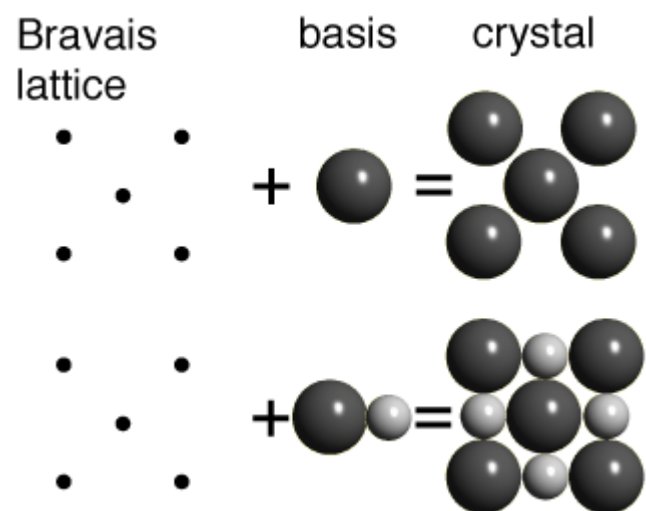
Proč je krystalových struktur více než uvedených 14
Bravaisových mřížek?

Přehled krystalových struktur

Proč je krystalových struktur více než uvedených 14 Bravaisových mřížek?

Protože Bravaisova mřížka udává jen periodicitu. S touto periodicitou se v prostoru může replikovat libovolně velká (tj. nejen jednoatomová) báze.

Krystalová struktura = mřížka + báze



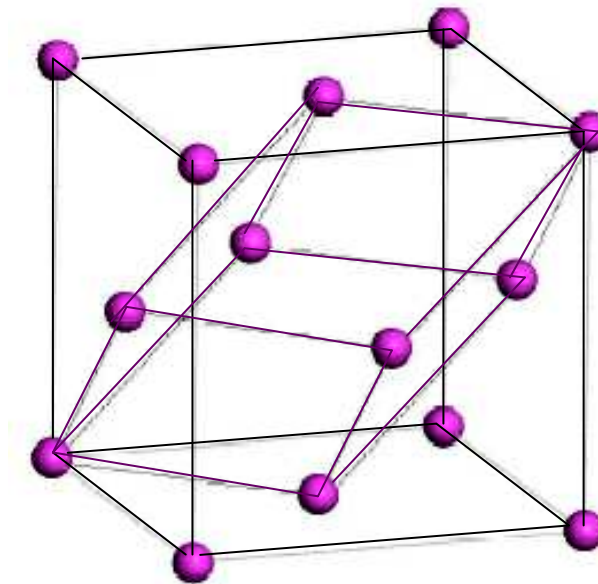
Atomy v krystalu a body krystalové mříže jsou dvě zcela oddělené entity (můžeme zvolit že jeden z atomů báze se bude překrývat s bodem mříže, ale to je jen konvence)

Primitive x conventional unit cell

Primitive unit cell je nejmenší možná (jeden lattice point).
Někdy to zároveň vede na maximální symetrii
(např. u prosté kubické), ale ne vždy.

Conventional unit cell je maximálně symetrická
(\Rightarrow snáze představitelná), za cenu většího objemu
(více lattice points; \Rightarrow např. zpomalení výpočtů)

Příklad:
fcc krychli lze reprezentovat
také rhombohedronem
čtvrtinového objemu
(obrázek zde),
obdobně pro
některé hexagony
(obrázek výše)



Přehled krystalových struktur

Kolikrát víc je kvalitativně odlišných (tj. různě symetrických) krystalových struktur než Bravaisových mřížek?

Bravais lattice	Crystal structure
7 (viz crystal systems)	32 bodových grup
14 (viz Bravais lattices)	230 prostorových grup

Bodové grupy

první možné značení: Schoenflies

nejprve ty nejvíce kvalitativně odlišné (11 grup lišících se rotačními osami)

C_n : pouze jedna rotační osa n -tého řádu (C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6)

D_n : rotační osa n -tého řádu + n k ní kolmých os 2. řádu (D_2 , D_3 , D_4 , D_6)

O : grupa oktaedru nebo krychle (3 osy 4. řádu, 4 osy 3. řádu a 6 os 2. řádu)

T : grupa tetraedru (4 osy 3. řádu a 3 osy 2. řádu)

nyní k nim přidáme střed a roviny symetrie (dalších 21 grup)

C_{ni} : C_n + inverze ($C_{1i} = C_i$, C_{3i} , $C_{4i} = S_4$, [$C_{6i} = C_{3h}$ je jinde])

C_{nh} : C_n + rovina symetrie kolmá na rotační osu ($C_{1h} = C_s$, C_{2h} , C_{3h} , C_{4h} , C_{6h})

C_{nv} : C_n + n rovin symetrie procházejících rotační osou (C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} , C_{6v})

D_{nh} : D_n + rovina symetrie kolmá na rotační osu n -tého řádu (D_{2h} , D_{3h} , D_{4h} , D_{6h})

D_{nd} : D_n + n rovin symetrie procházejících rotační osou n -tého řádu (D_{2d} , D_{3d})

O_h : grupa oktaedru + inverze

T_h : grupa tetraedru + inverze

T_d : grupa tetraedru + diagonální roviny symetrie

někdy se z dvojice ekvivalentních grup preferuje jiná, např.,

S_6 (rotace o 60° povinně doprovázená zrcadlením v kolmé rovině symetrie) místo

C_{3i} (rotace o 120° a/nebo inverze - na rozdíl od S_6 lze jen jedno z toho)

Bodové grupy

druhé možné značení: Hermann-Mauguin

nejprve ty nejvíce kvalitativně odlišné (11 grup lišících se rotačními osami)

C_1, C_2, C_3, C_4, C_6	→	1, 2, 3, 4, 6
D_2, D_3, D_4, D_6	→	222, 32, 422, 622
O	→	432
T	→	23

nyní k nim přidáme střed a roviny symetrie (dalších 21 grup)

$C_i, C_{3i}, C_{4i}, [C_{6i}]$	→	$\bar{1}, \bar{3}, \bar{4}, [\bar{6}]$ je jinde]
$C_{1h} = C_s, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$	→	m, 2/m, 3/m = $\bar{6}$, 4/m, 6/m
$C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$	→	mm2, 3m, 4mm, 6mm
$D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$	→	mmm, $\bar{6}m2$, 4/mmm, 6/mmm
D_{2d}, D_{3d}	→	$\bar{4}2m, \bar{3}m$
O_h	→	$m\bar{3}m$
T_h	→	$m\bar{3}$
T_d	→	$\bar{4}3m$

m = mirror = rovina symetrie, m za lomítkem = rovina symetrie kolmá na osu před lomítkem, pruh nad číslem = rovina symetrie procházející osou

Bodové grupy

souvislost s krystalovými systémy

	Schoenflies	Hermann - Mauguin
triclinic	C_1, C_i	$1, \bar{1}$
monoclinic	C_2, C_s, C_{2h}	$2, m, 2/m$
orthorhombic	D_2, C_{2v}, D_{2h}	$222, mm2, mmm$
tetragonal	$C_4, S_4, C_{4h}, D_4,$ C_{4v}, D_{2d}, D_{4h}	$4, \bar{4}, 4/m, 422,$ $4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$
cubic	T, T_d, T_h, O, O_h	$23, \bar{4}3m, m\bar{3}, 432, m\bar{3}m$
trigonal	$C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}$	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$
hexagonal	$C_6, C_{3h}, C_{6h}, D_6,$ C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}	$6, \bar{6}, 6/m, 622,$ $6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$

U Hermann-Mauguina záleží na pořadí symbolů; symetrie (rotační osa) nejvyššího řádu je na prvním místě - viz např. 432 u kubického systému. V té souvislosti existuje konvence, že u všech grup kubického systému bude ta trojka na druhém místě. To zároveň umožňuje odlišit

- $m\bar{3}$ (cubic): rotační osy 3. řádu jsou čtyři, nemluvě o dalších
- $\bar{3}m$ (trigonal): rotační osa 3. řádu je jediná

Laueho třídy

Crystal family	Crystal system (celkem 7)	Laue class (celkem 11)
cubic	cubic	$m\bar{3}$, $m\bar{3}m$
tetragonal	tetragonal	$4/m$, $4/mmm$
orthorhombic	orthorhombic	mmm
monoclinic	monoclinic (jednoklonná)	$2/m$
triclinic	triclinic (trojklonná)	$\bar{1}$
hexagonal	trigonal (klencová)	$\bar{3}$, $\bar{3}m$
	hexagonal	$6/m$, $6/mmm$

Pokud ke každé z grup přidáme střed symetrie, zbyde jich z 32 jen 11 (v.t. 11 "nejvíce kvalitativně odlišných" grup výše) ... a na symetrii XRD difrakčního obrazce nemá střed symetrie vliv



symetrii difrakčního obrazce (Laueho tříd) je jen 11 (1 centrosymetrická grupa jejíž prostřednictvím se Laueho třída značí + 1-3 necentrosymetrické)

Bodové grupy

souvislost s vlastnostmi krystalů

Symetrie (kterou lze vyjádřit např. uvedením příslušné grupy) určuje některé vlastnosti krystalů a molekul

Příklad 1: grupa nemá střed ani roviny symetrie, jen osy rotace (je enantiomorfní) \Rightarrow **nutná podmínka pro stáčení roviny polarizovaného světla** (u jiných molekul jen pokud jsou všechny stejně orientované, ne však v kapalném stavu)

Příklad 2: grupa nemá střed symetrie \Rightarrow **nutná podmínka pro piezoelektricitu**

Příklad 3: grupa má (unikátní) polární osu (jediná osa rotace, žádný střed symetrie, žádné roviny symetrie ve kterých osa neleží) \Rightarrow **nutná (i postačující) podmínka pro pyroelektricitu**

Příklad 4: závislost dvojlomu na krystalové soustavě (viz níže)

Bodové grupy

souvislost s vlastnostmi krystalů

Symetrie (kterou lze vyjádřit např. uvedením příslušné grupy) určuje některé vlastnosti krystalů a molekul

32 bodových grup				
nemají střed symetrie (21 grup)				mají střed symetrie (11 grup), proto ne-piezoelektrické
piezoelektrické (20 grup)			grupa 432 není piezoelektrická (přestože nemá střed symetrie) ani polární	
polární, pyroelektrické (10 grup)		piezoelektrické ale nepolární, proto ne-pyroelektrické (10 grup)		
feroelektrické materiály	ne-feroelektrické materiály			

Bodové grupy

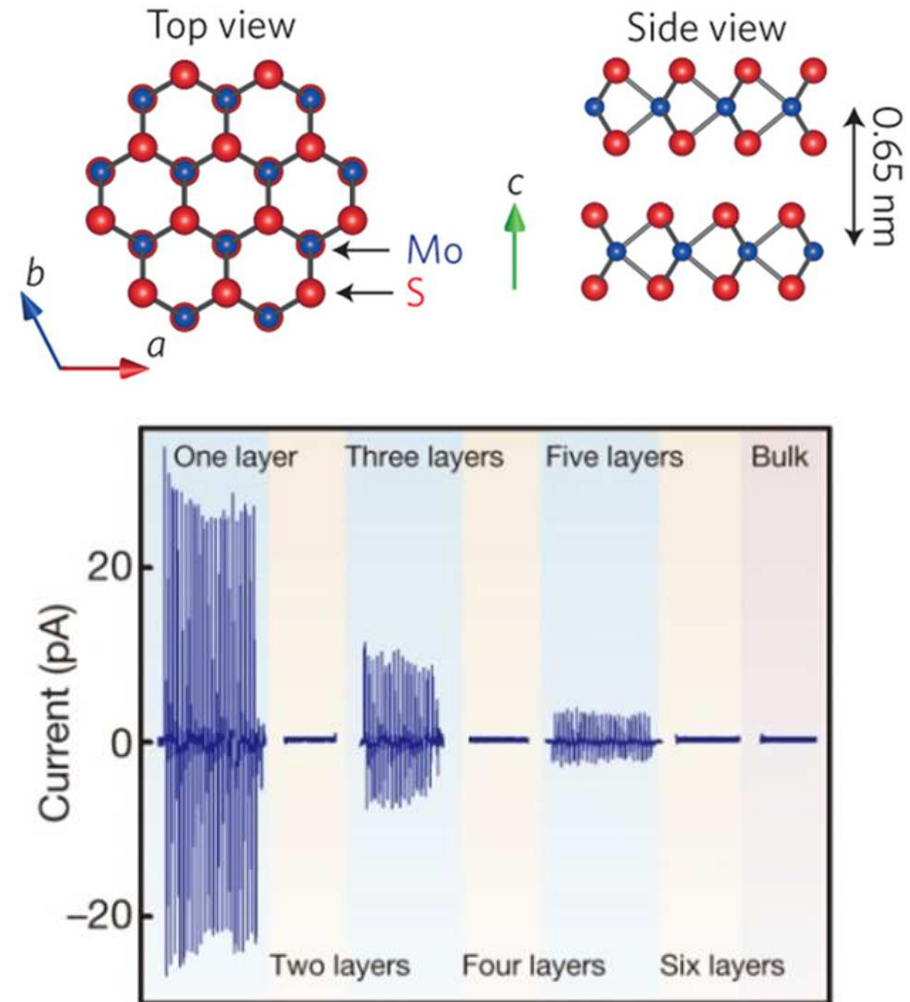
příklad k poznatkům na předchozím slidu

Hexagonální MoS_2 :

1 monovrstva primitivních buněk (3 monovrstvy atomů) nemá střed symetrie \Rightarrow je (smí být) piezoelektrická

2 monovrstvy primitivních buněk mají střed symetrie \Rightarrow piezoelektricitá mizí

Totéž se opakuje (se slábnoucí intenzitou) pro jakékoliv liché a sudé počty monovrstev



[W. Wu et al., Nature 514, 470 (2014)]

Prostorové grupy

první možné značení: Schoenflies

označení prostorové grupy

=

označení bodové grupy (od níž je ta prostorová odvozena)

+

pořadové číslo v horním indexu

Např. O_h^9 = devátá grupa krystalografického oddělení O_h

Velká závislost na znalosti konvence (po přechodu od bodových grup k prostorovým se Schoenflies stává méně názorným než Hermann-Mauguin)

Prostorové grupy

druhé možné značení: Hermann-Mauguin

označení prostorové grupy

=

označení bodové grupy (od níž je ta prostorová odvozena)

+

úvodní písmeno označující typ mřížky

P	primitive
I	body centered (Innenzentriert)
F	face centered (Flächenzentriert)
A/B/C	centered on A/B/C faces only
R	rhombohedral

Prostorové grupy

druhé možné značení: Hermann-Mauguin

označení prostorové grupy

=

označení bodové grupy (od níž je ta prostorová odvozena)

+

úvodní písmeno označující typ mřížky

Pokud je přítomna rovina kluzu (místo obyčejné roviny symetrie), označuje písmeno 'a/b/c/d/e/n' (místo 'm') velikost a směr posuvu doprovázejícího reflexi

Pokud je přítomna šroubová osa (místo obyčejné rotační osy), označuje číslo v dolním indexu velikost posuvu (podél rotační osy) doprovázejícího rotaci

Např. od bodové grupy $mm2$ jsou odvozeny $Pmm2$, $Pma2$, $Cmm2$, $Cmc2_1$, ...

Polohy atomů odpovídající 230 prostorovým grupám

viz např. <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list>

Table of Space Group Symbols

No space group has been selected by now.

Click over the group name to see the group Wyckoff positions

1	P1	2	P-1	3	P2:unique axis b P2:unique axis c
4	P2₁:unique axis b P2₁:unique axis c	5	C2:unique axis b C2:unique axis c	6	Pm:unique axis b Pm:unique axis c
7	Pc:unique axis b Pc:unique axis c	8	Cm:unique axis b Cm:unique axis c	9	Cc:unique axis b Cc:unique axis c
10	P2/m:unique axis b P2/m:unique axis c	11	P2₁/m:unique axis b P2₁/m:unique axis c	12	C2/m:unique axis b C2/m:unique axis c
13	P2/c:unique axis b P2/c:unique axis c	14	P2₁/c:unique axis b P2₁/c:unique axis c	15	C2/c:unique axis b C2/c:unique axis c
16	P222	17	P222₁	18	P2₁2₁2
19	P2₁2₁2₁	20	C222₁	21	C222
22	F222	23	I222	24	I2₁2₁2₁
25	Pmm2	26	Pmc2₁	27	Pcc2
28	Pma2	29	Pca2₁	30	Pnc2
31	Pmn2₁	32	Pba2	33	Pna2₁
34	Pnn2	35	Cmm2	36	Cmc2₁
37	Ccc2	38	Amm2	39	Aem2
40	Ama2	41	Aea2	42	Fmm2
43	Fdd2	44	Imm2	45	Iba2
46	Ima2	47	Pmmm	48	Pnnn:origin choice 1 Pnnn:origin choice 2
49	Pccm	50	Pban:origin choice 1 Pban:origin choice 2	51	Pmma
52	Pnna	53	Pmna	54	Pcca
55	Pbam	56	Pccn	57	Pbcm
58	Pnnm	59	Pmmn:origin choice 1 Pmmn:origin choice 2	60	Pbcn
61	Pbca	62	Pnma	63	Cmcm
64	Cmce	65	Cmmm	66	Cccm
67	Cmme	68	Ccce:origin choice 1 Ccce:origin choice 2	69	Fmmm
70	Fddd:origin choice 1 Fddd:origin choice 2	71	Immm	72	Ibam
73	Ibca	74	Imma	75	P4
76	P4₁	77	P4₂	78	P4₃
79	I4	80	I4₁	81	P-4
82	I-4	83	P4/m	84	P4₂/m
85	P4/n:origin choice 1 P4/n:origin choice 2	86	P4₂/n:origin choice 1 P4₂/n:origin choice 2	87	I4/m
88	I4₁/a:origin choice 1 I4₁/a:origin choice 2	89	P422	90	P42₁2
91	P4₃22	92	P4₃22	93	P4₃22

Wyckoff Positions of Group 35 (Cmm2)

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates
			(0,0,0) + (1/2,1/2,0) +
8	f	1	(x,y,z) (-x,-y,z) (x,-y,z) (-x,y,z)
4	e	m..	(0,y,z) (0,-y,z)
4	d	.m.	(x,0,z) (-x,0,z)
4	c	..2	(1/4,1/4,z) (1/4,3/4,z)
2	b	mm2	(0,1/2,z)
2	a	mm2	(0,0,z)

Wyckoff position and site symmetry group of a specific point

Specify the point by its relative coordinates (in fractions or decimals)
Variable parameters (x,y,z) are also accepted

x = y = z =

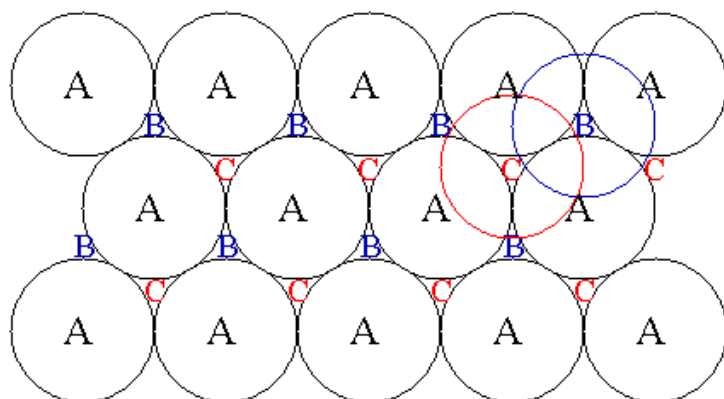
Show

If you want to see the Wyckoff position in other setting, click here

Těsně uspořádané struktury

(cannonball problem)

Klíčové pro **jednoprvkové kovy**
(u kovalentně vázaných materiálů,
kde hrají větší roli úhly mezi
vazbami apod., je to složitější)

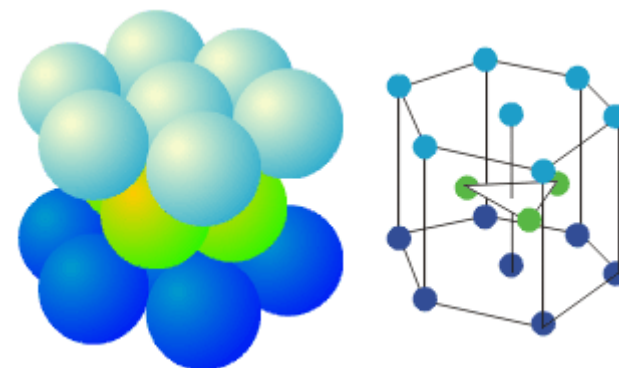


Po umístění vrstev 'A' a 'B'
můžeme třetí vrstvu umístit
dvěma rovnocennými způsoby:
'A' nebo 'C'

Těsně uspořádané struktury

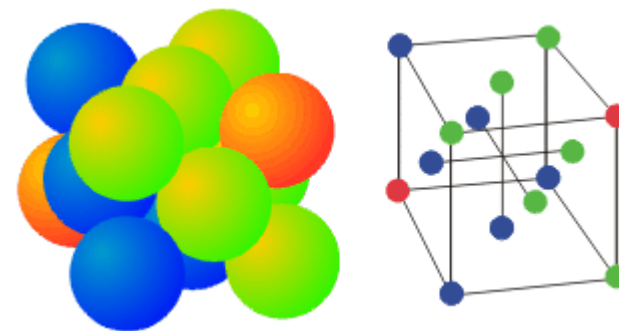
(cannonball problem)

Sekvence ABABAB (Ti, Zr, Hf, ...) :
hexagonal close packed lattice, hcp
(= dvě prosté hexagonální Bravaisovy
mřížky v sobě
= hexagonální Bravaisova mřížka
s dvouatomovou bází)



Sekvence ABCABC (Al, Cu, Ni, ...) :
cubic face centered lattice, fcc

Proč se na ni nedíváme jako na
hexagonální Bravaisovu mřížku
s tříatomovou bází? Možné, ale
nadbytečné - jde o fcc krychli
postavenou na špičku



Reálně to tak jednoduché není

ABABAB (Ti, Zr, Hf, ...) : hexagonal close packed lattice, hcp

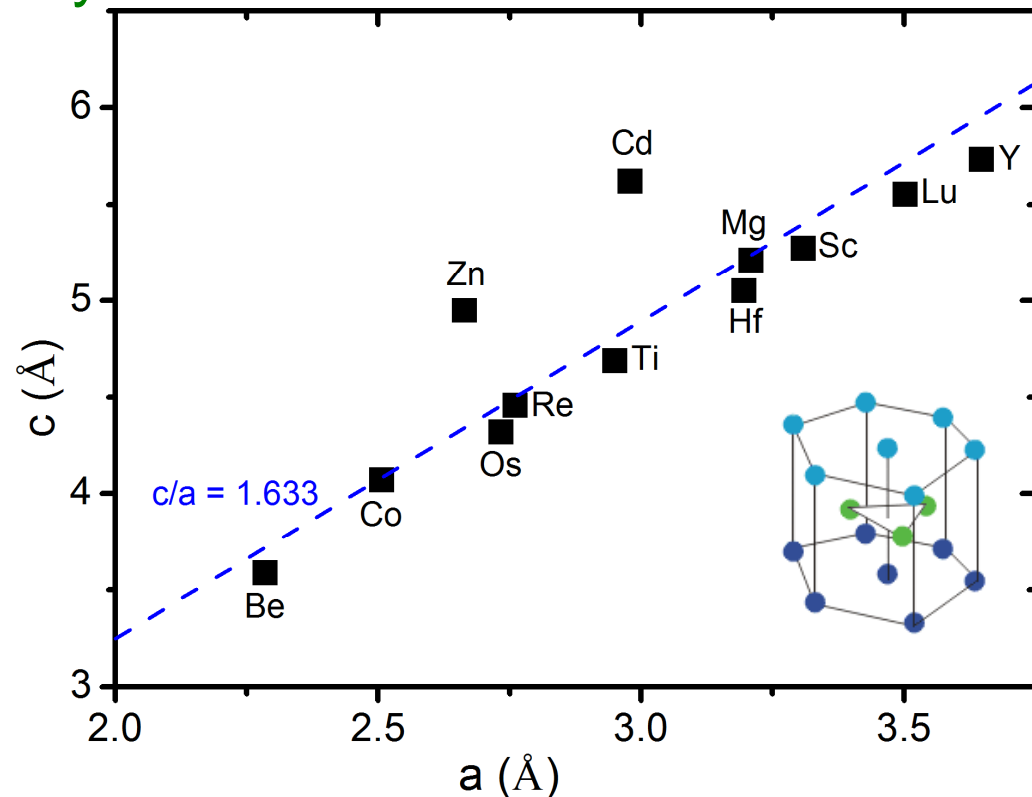
V ideálním případě $c/a = 2\sqrt{2/3} = 1.633$

Skutečná hodnota je zpravidla odlišná,
např. pro dva extrémní případy

$$(c/a)_{\text{Zn}} = 1.856$$

$$(c/a)_{\text{Cd}} = 1.886$$

Zaplněné orbitaly
($nd^{10}.[n+1]s^2$) Zn a Cd
(a kapalně Hg) \Rightarrow slabší
vazby mezi atomy, nižší
motivace pro close packing



Proč jsou alkalické kovy bcc

(tj. nikoliv těsně uspořádané, fcc nebo hcp)

Valenční elektrony jsou jen 's' (kulové orbitály), tj. směrovost (závislost na úhlech mezi vazbami apod.) vzdalující materiál od těsného uspořádání bychom tím spíše nečekali

Proč jsou alkalické kovy bcc

(tj. nikoliv těsně uspořádané, fcc nebo hcp)

Valenční elektrony jsou jen 's' (kulové orbitaly), tj. směrovost (závislost na úhlech mezi vazbami apod.) vzdalující materiál od těsného uspořádání bychom tím spíše nečekali

Mřížka bcc má sice o trochu vyšší energii, ale i (právě díky netěsnému uspořádání) vyšší entropii. Proto se do ní kovy často transformují za zvýšené teploty, v rámci úsilí o minimalizaci Gibbsovy energie $G = H - TS$.

Pokožová teplota je pro alkalické kovy vysokou teplotou (viz nízké teploty tavení - draslík 63°C, sodík 97°C, ...), proto jsou při ní již transformovány do bcc (zatímco za nulové teploty je např. sodík hcp)

Možné sekvence vrstev A,B,C

Hcp a fcc (viz též výše) jsou nejpřirozenější a nejznámější, ale nikoliv jediné:

Sekvence ABABAB (Ti, Zr, Hf, ...) :
hexagonal close packed lattice, hcp

Sekvence ABCABC (Al, Cu, Ni, ...) :
cubic face centered lattice, fcc

Sekvence AABBAABB :
wurtzite (viz níže)

Sekvence ABACABAC :
NiAs (také viz níže)

Sekvence ABCACBAC aj. :
MAX fáze (také viz níže)

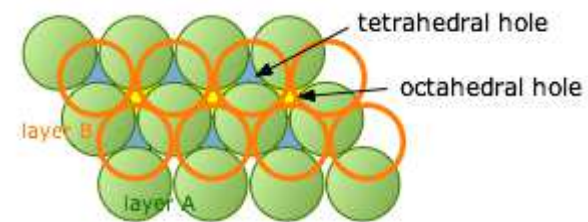
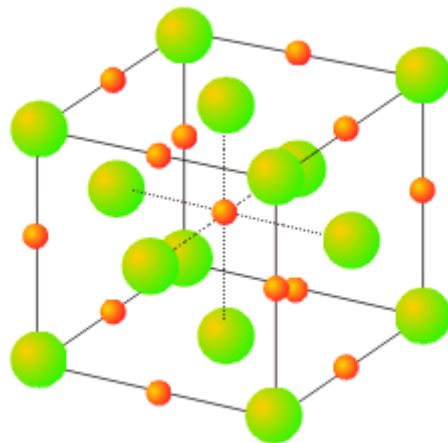
Mřížky mající v pozadí fcc a hcp

Atomy prvního prvku jsou často těsně uspořádány

- u jednoprvkového kovu jsou "díry" mezi nimi nevyužité
- binární materiál "mající v pozadí fcc/hcp" vznikne, když do "děr" fcc/hcp mřížky umístíme (menší) atomy druhého prvku

První možnost: **octahedral holes**

- středy osmistěnnů tvořených atomy prvního prvku
- v případě fcc: střed a středy hran krychle
- koordinační číslo 6
- na jeden atom prvního prvku jedna oktahedrální díra



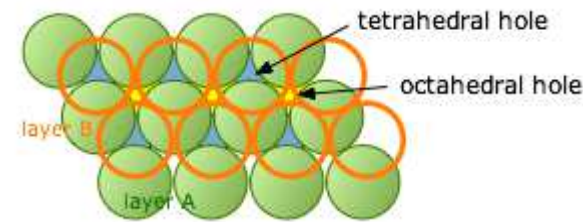
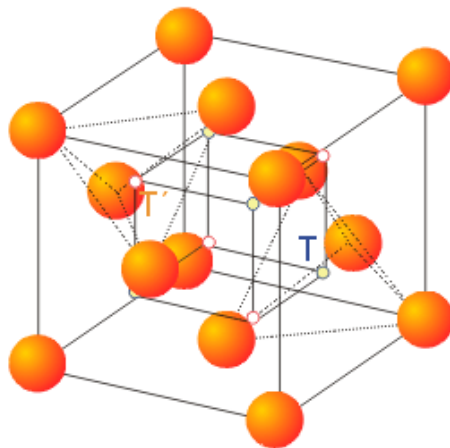
Mřížky mající v pozadí fcc a hcp

Atomy prvního prvku jsou často těsně uspořádány

- u jednoprvkového kovu jsou "díry" mezi nimi nevyužité
- binární materiál "mající v pozadí fcc/hcp" vznikne, když do "děr" fcc/hcp mřížky umístíme (menší) atomy druhého prvku

Druhá možnost: **tetrahedral holes**

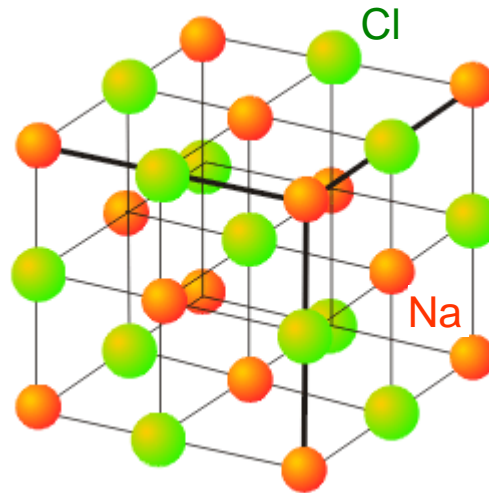
- středy čtyřstěnů tvořených atomy prvního prvku
- v případě fcc: středy 8 krychliček, na které krychli rozdělíme
- koordinační číslo 4
- na jeden atom prvního prvku dvě tetrahedrální díry (T, T')



Významné binární struktury

Rocksalt structure (prototyp NaCl)

- **fcc** mřížka aniontů (Cl)
- všechny oktaedrální díry zaplněné kationty (Na)
(= dvě fcc mřížky posunuté o $a/2$ = fcc s dvouatomovou bází)

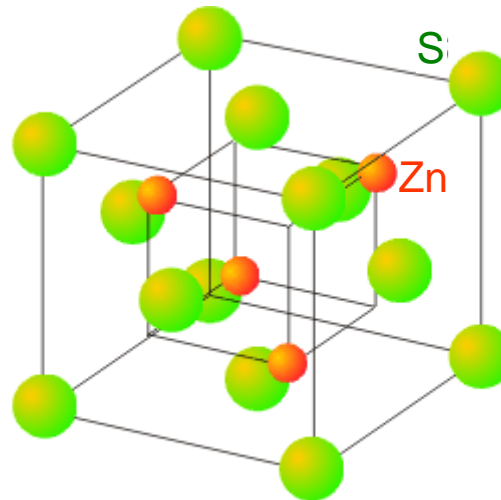


Další materiály: MgO, TiN, ZrN, HfN, TiC, ZrC, HfC, ...

Významné binární struktury

Zincblende structure (prototyp ZnS)

- **fcc** mřížka aniontů (S)
- 1/2 tetrahedrálních děr zaplněna kationty (Zn)
(= dvě fcc mřížky posunuté o $a/4, a/4, a/4$ = fcc s dvouat. bází)
- při obsazení obou podmřížek stejným prvkem vznikne struktura diamantu

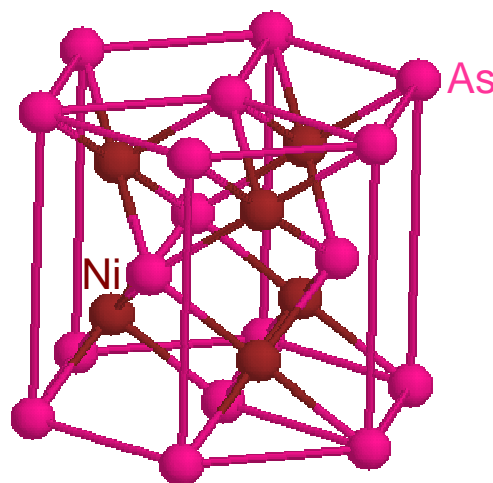


Další materiály: c-BN, BP, Si, C (diamant), ...

Významné binární struktury

NiAs (nickeline, niccolite) structure

- **hcp** mřížka aniontů (As)
- všechny oktahedrální díry zaplněny kationty (Ni)
- tj. sekvence ABACABAC kde v rovinách A je Ni (fcc-like environment), v rovinách B a C je As (hcp-like environment)

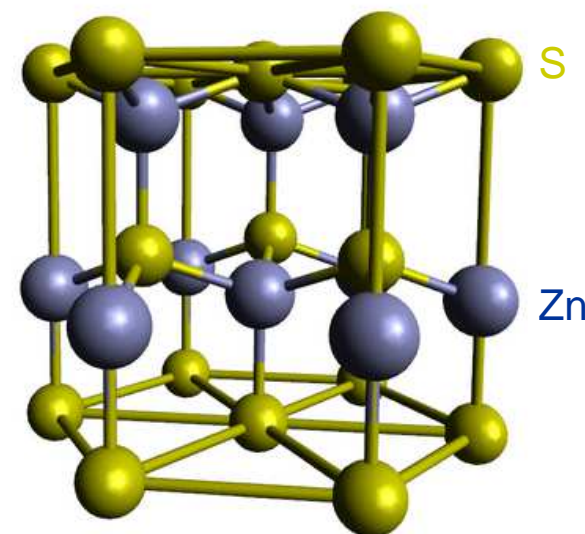


Další materiály: MoN, WN (u obou stabilní fáze, ale jsou i další, zejména NaCl-type a WC-type), ...

Významné binární struktury

Wurtzite structure (prototyp ZnS, nezaměňovat s zincblende)

- **hcp** mřížka aniontů (S)
- 1/2 tetrahedrálních děr zaplněna kationty (Zn)
(= dvě svisle posunuté hcp mřížky = hcp s dvouat. bází)
- při obsazení obou podmřížek stejným prvkem vznikne struktura "hexagonálního diamantu"

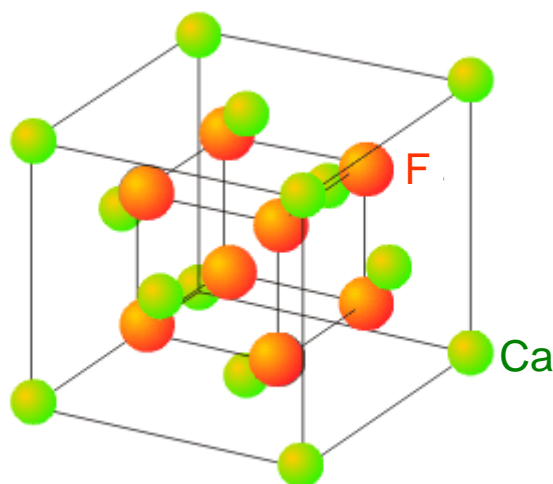


Další materiály: ZnO, AlN, 2H-SiC, w-Si, w-C, ...

Významné binární struktury

Fluorite structure (prototyp CaF_2)

- **fcc** mřížka velkých kationtů (Ca) ... výjimečně nikoliv aniontů
- všechny tetrahedrální díry zaplněny anionty (F)
- Antifluorite: kationty a anionty naopak (tj. těsně uspořádaná mřížka aniontů jako u jiných probíraných struktur)



Další materiály: c- ZrO_2 , c- HfO_2 , CeO_2 , ...

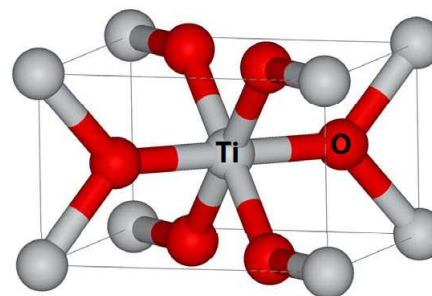
Významné binární struktury

Menší velikost kovových atomů vede na jejich obklopení menším počtem atomů O (nižší preferované koordinační číslo)

- velký Zr: koordinace 8 (c-ZrO₂, t-ZrO₂) nebo 7 (m-ZrO₂)
- menší Ti: koordinace 6 (rutile TiO₂ i anatase TiO₂)

Rutile structure (prototyp TiO₂)

- body-centered tetragonal mřížka kationtů (Ti)
- O atomy ve středech trojúhelníků tvořených atomy Ti



Další materiály:

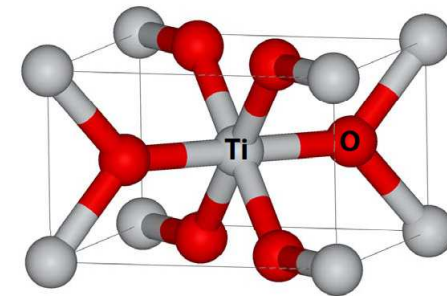
CrO₂, MnO₂, RuO₂, ... (stabilní)

NbO₂, TaO₂, VO₂, ... (za zvýšené teploty)

Významné binární struktury

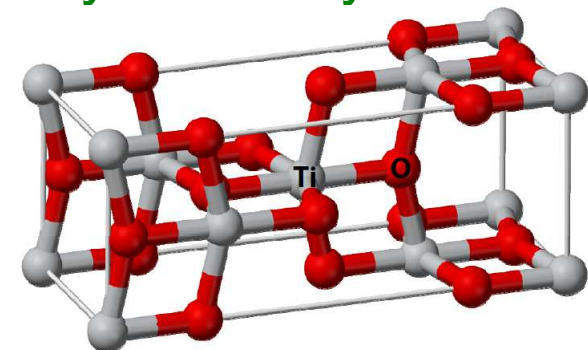
Rutile structure (prototyp TiO_2)

- body-centered tetragonal mřížka kationtů (Ti)
- O atomy ve středeč trojúhelníků tvořených atomy Ti
- jiný pohled:
distorted **hcp** mřížka aniontů (O)
polovina oktahedrálních děr zaplněna Ti



Anatase structure (prototyp TiO_2)

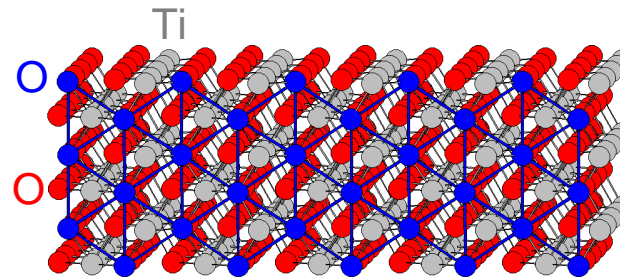
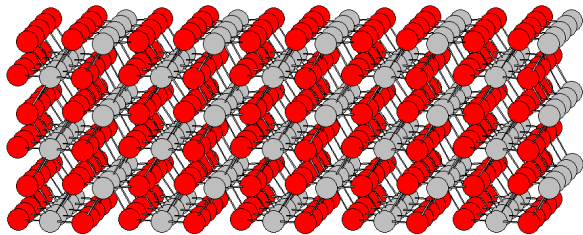
- body-centered tetragonal mřížka kationtů (Ti) s **2-at. bází** (alternativně triklinická buňka polovičního objemu)
- O atomy opět ve středeč trojúhelníků tvořených atomy Ti
- jiný pohled:
distorted **fcc** mřížka aniontů (O)
polovina oktahedrálních děr zaplněna Ti



Významné binární struktury

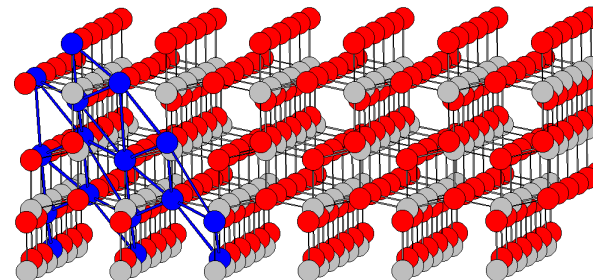
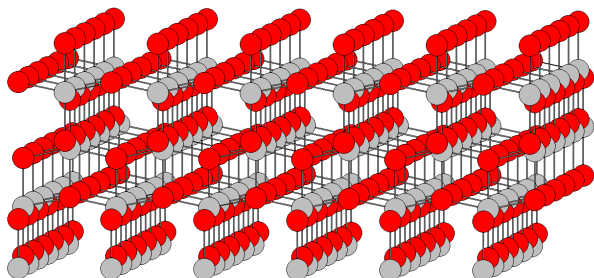
Rutile structure (prototyp TiO_2)

- distorted hcp mřížka O + polovina oktahedr. děr zaplněna Ti
- close-packed roviny O jsou (100) (a ekvivalentní (010))



Anatase structure (prototyp TiO_2)

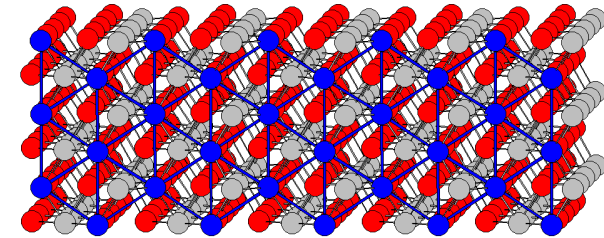
- distorted fcc mřížka O + polovina oktahedr. děr zaplněna Ti
- close-packed roviny O jsou (112) (a ekvivalentní)



Významné binární struktury

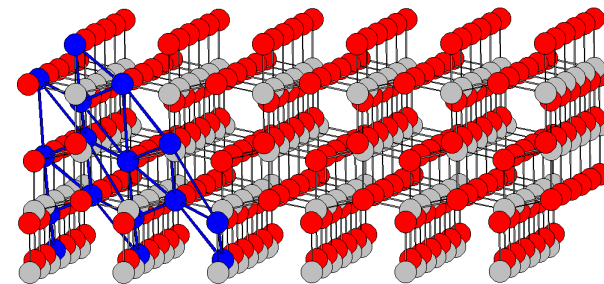
Rutile structure (prototyp TiO_2)

- close-packed roviny O jsou (100)



Anatase structure (prototyp TiO_2)

- close-packed roviny O jsou (112)
(stěna trigonální primitive unit cell)



Z toho plyne (přibližný) poměr mřížkových konstant tetragonálních conventional unit cells obou fází, např. pro a :

$$a_{\text{rutile}} = a_{\text{O-O}} \sqrt{3}$$

$$a_{\text{anatase}} = a_{\text{O-O}} \sqrt{2}$$

$$\Rightarrow a_{\text{rutile}} / a_{\text{anatase}} = \sqrt{(3/2)} = \mathbf{1.22}$$

Experiment pro TiO_2 :

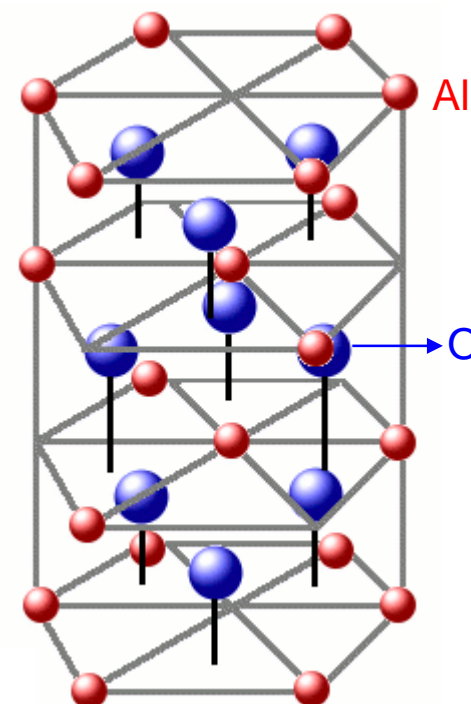
$$a_{\text{rutile}} / a_{\text{anatase}} = 4.594 / 3.785 = \mathbf{1.21}$$

Významné binární struktury

Corundum structure (prototyp $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

- **hcp** mřížka aniontů (O)
- 2/3 oktahedrálních děr zaplněny kationty (Al)
(alternativně lze buňku převést na rhomboherickou)
- všechny atomy Al mají koordinační číslo 6 ($\times \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ níže)

(sousední atomy Al jsou navzájem mírně posunuté ve svislém směru)



Další materiály:

Cr_2O_3 , Fe_2O_3 (hematite), FeTiO_3 , ...

Významné binární struktury

Shrnutí 8 výše uvedených struktur

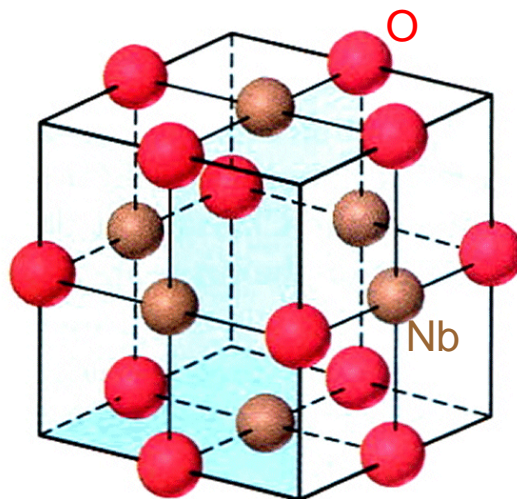
stechiometrie	obsazenost O/T děr prvkem B	prvek A: fcc	prvek A: hcp
AB	100% O	Rocksalt (NaCl, TiN)	Nickeline (NiAs, MoN)
A₃B₂	66% O	<i>nic</i>	Corundum (Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃)
A₂B	50% O	Anatase (TiO ₂)	Rutile (TiO ₂ , VO ₂)
AB₂	100% T	Fluorite (CaF ₂ , ZrO ₂)	<i>nic (dvojice T děr příliš blízko)</i>
AB	50% T	Zincblende (ZnS, diamant)	Wurtzite (ZnS, w-C)

tabulka by mohla pokračovat (zaplnění poloviny O děr po vrstvičkách místo rovnoměrně, třetiny O děr, O a T děr zároveň), ale příslušné materiály jsou pro nás méně důležité

Významné binární struktury

NbO structure

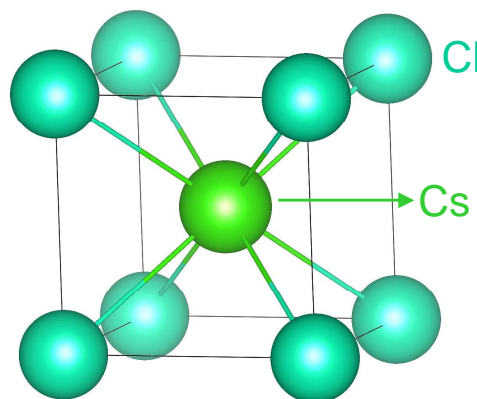
- rocksalt structure kde 1/4 atomů chybí (na obrázku chybí O uprostřed a Nb v rozích)
- koordinací číslo obou prvků proto klesne ze 6 na 4 (se všemi 4 sousedy v jediné rovině)



Významné binární struktury

CsCl structure

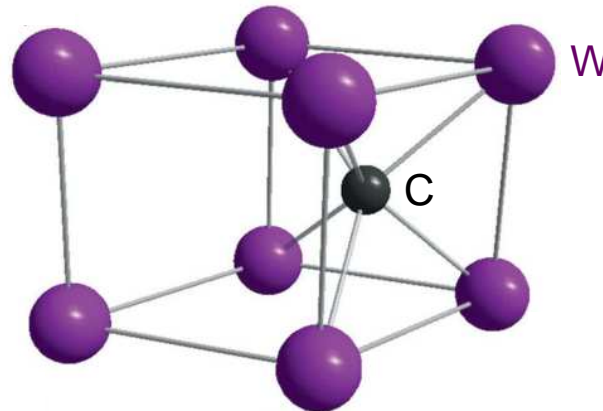
- jednoduchá kubická (nikoliv fcc) mřížka aniontů (Cl)
- uprostřed krychle kationty (Cs)
- alternativa k rocksalt structure (např. NaCl), výhodnější pokud je poměr velikostí iontů blízký jedné (0.93 u CsCl, 0.52 u NaCl)
- z jiného hlediska: bcc kde v každé podmřížce je jiný prvek



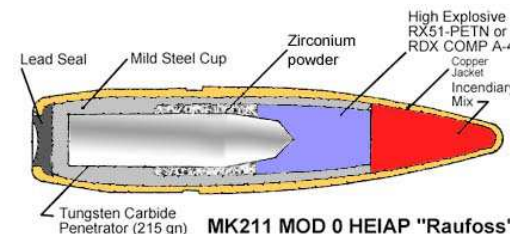
Významné binární struktury

WC structure

- hexagonální mřížka atomů W (atomy nad sebou, tj. nikoliv hcp)
- uprostřed každého druhého trojbokého hranolu atomy C
- z jiného hlediska: hcp kde v každé rovině je jiný prvek



Mimořádně tvrdý materiál \Rightarrow
aplikace od protipancéřových střel
po nepoškrabatelné prstýnky



Významné binární struktury

MB₂ structure (prototyp AlB₂)

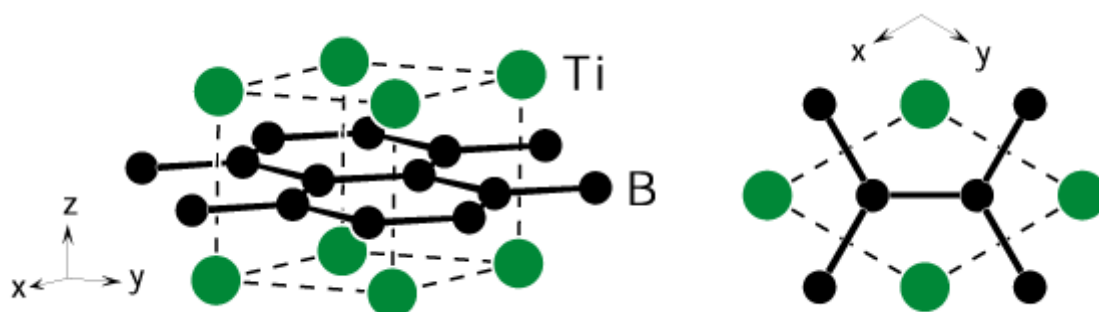
Střídání dvou hexagonálních vrstev

- obyčejné hexagonální ("grafitické") vrstvy B
- těsně uspořádané hexagonální vrstvy kovu,
(atomy kovu jsou nad středy šestiúhelníků tvořených atomy B)

bor: 2 atomy na šestiúhelník o hraně a

kov: 3 atomy (jeden ve středu) na šestiúhelník o hraně $a\sqrt{3}$

⇒ proto stechiometrie AlB₂



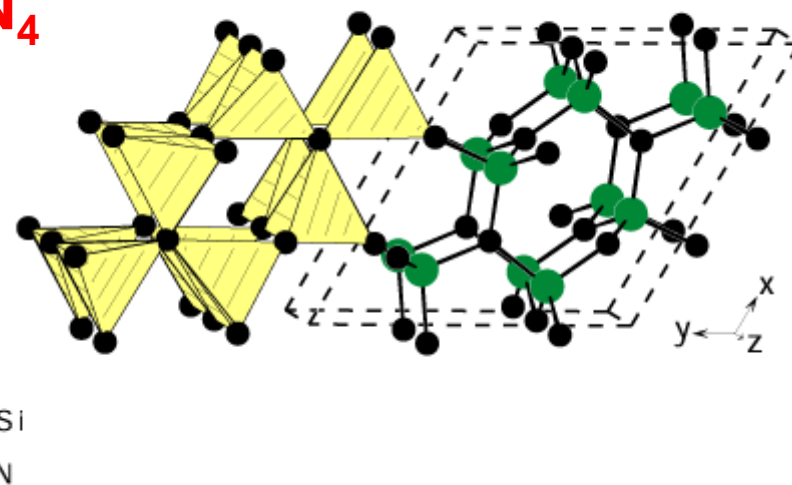
Další materiály: TiB₂, ZrB₂, HfB₂, CrB₂, ...

Významné binární struktury

Pokud chybí šablona v podobě těsného uspořádání atomů, jednoprvkových vrstviček, apod., stávají se struktury i jednoduchých materiálů méně intuitivními (obtížnějšími pokud jde o napsání souřadnic atomů)

Příklad: struktura $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ a $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$

- 14 atomů ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$: 28)
v hexagonální buňce
- krystal je kovalentní
 \Rightarrow "šablonou" jsou zde preferovaná koordinační čísla a úhly mezi vazbami
 \Rightarrow čtyřstěny s N v rozích a Si uprostřed



Významné ternární struktury

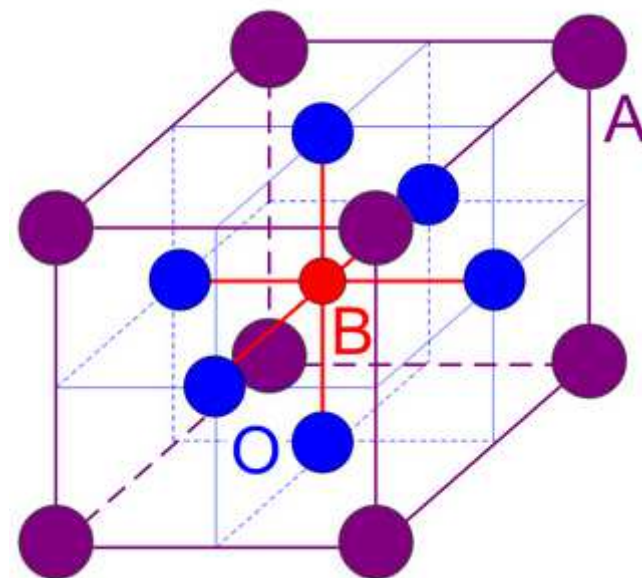
Perovskite structure (prototyp CaTiO_3 , obecně ABO_3)

- atomy A (větší kationt) v rozích krychle (coord. 12)
- atomy B (menší kationt) ve středu krychle (coord. 6)
- atomy O ve středech stěn krychle

někdy uváděno po posunutí o vektor $(a/2, a/2, a/2)$

- atomy B v rozích krychle
- atomy A ve středu krychle
- atomy O ve středech hran krychle

Další materiály: SrTiO_3 , PbTiO_3 ,
 CaSiO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, ...

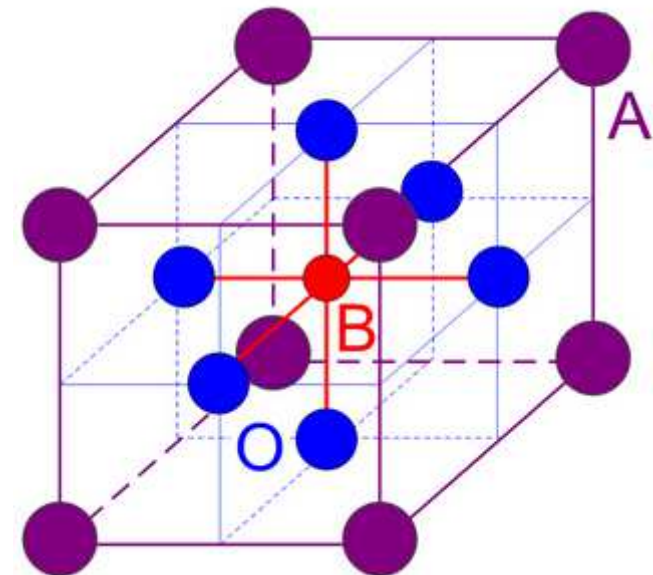
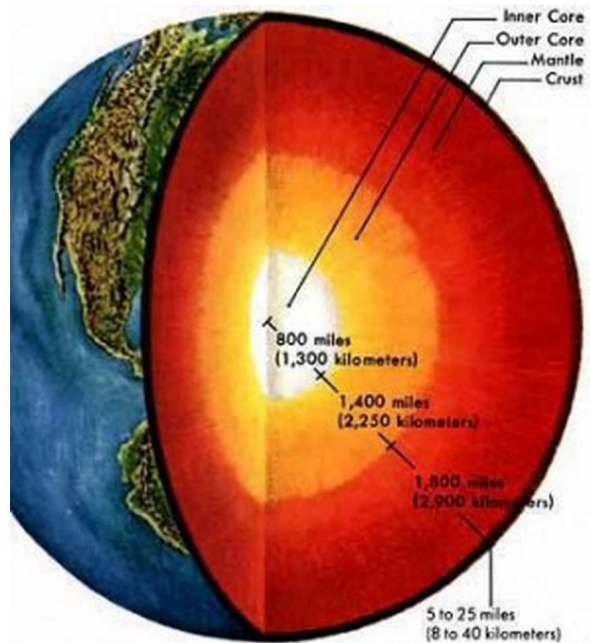


Významné ternární struktury

Co tvoří většinu zemského pláště? Co svými vlastnostmi kontroluje pohyb kontinentů, zemětřesení a sopky?

Perovskit MgSiO_3

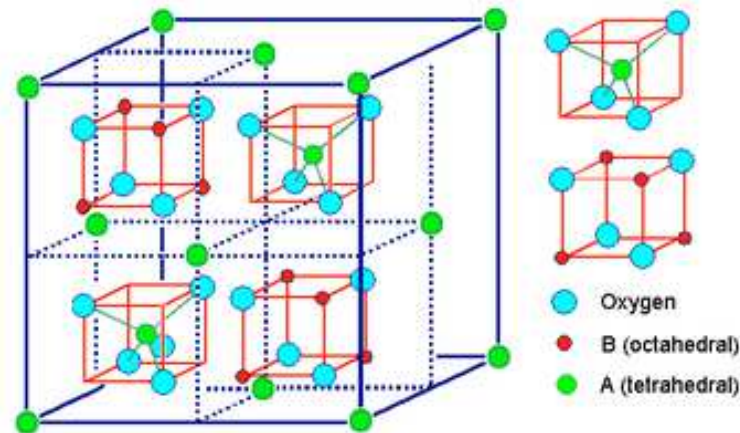
(někdy nepřesně uváděno $\text{MgO} + \text{SiO}_2$)



Významné ternární struktury

Spinel structure (prototyp MgAl_2O_4 , obecně AB_2O_4)

- fcc mřížka aniontů (O), krychle je oproti případům výše v každém směru zdvojnásobena \Rightarrow 32 O atomů místo 4
- 1/8 tetrahedrálních děr zaplněna atomy A (menší kationt)
- 1/2 oktahedrálních děr zaplněna atomy B

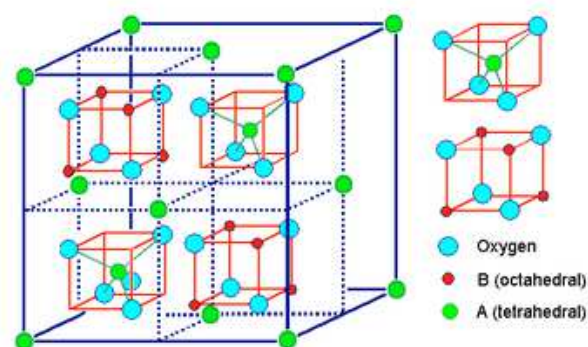


Další materiály: CuAl_2O_4 , CuFe_2O_4 , ...

Významné ternární struktury

Spinel structure (prototyp MgAl_2O_4 , obecně AB_2O_4)

- ukázaná kubická buňka (conventional unit cell): 56 atomů
- rhombohedrická buňka (primitive unit cell): 14 atomů
- stejný prvek v podmřížkách 'A' a 'B': **Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , ...**



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- 3 rhombohedrické buňky spinelu \Rightarrow fiktivní $\text{Al}_{18}\text{O}_{24}$
(6×tetrahedral Al, 12×octahedral Al, 24×O)
- místo dvou oktahedrálních Al vakance $\Rightarrow \gamma\text{-Al}_{16}\text{O}_{24}$
(6×tetrahedral Al, 10×octahedral Al, 24×O)

Významné ternární struktury

MAX fáze (M_2AX , M_3AX_2 , M_4AX_3)

$M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Cr, ...}$

$A = \text{Al, Si, P, Ga, Ge, ...}$

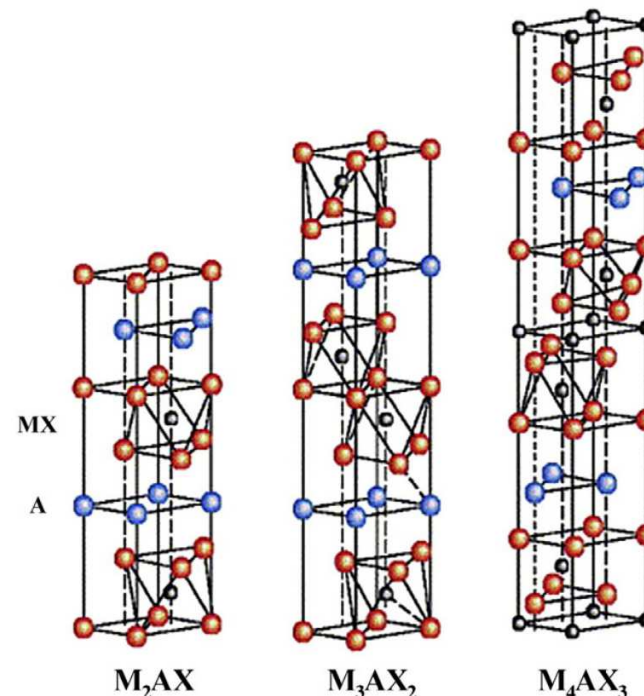
$X = \text{C nebo N}$

- těsné uspořádání (vrstvy A,B,C)

M_2AX : MXMA

M_3AX_2 : MXMXMA

M_4AX_3 : MXMXMXMA



- na rozdíl od fcc se vrstvy A,B,C nestřídají pravidelně, ale po rovinách obsazených prvkem 'A' (níže podtržené a tučně; nezaměnit s rovinami A) přijde jiná než která je na řadě

M_2AX : ABC**A**CBA**C**ABC**A**C...

M_3AX_2 : ABCAB**C**BACBA**C**A...

M_4AX_3 : ABCABCA**B**ACBACBA**C**A...

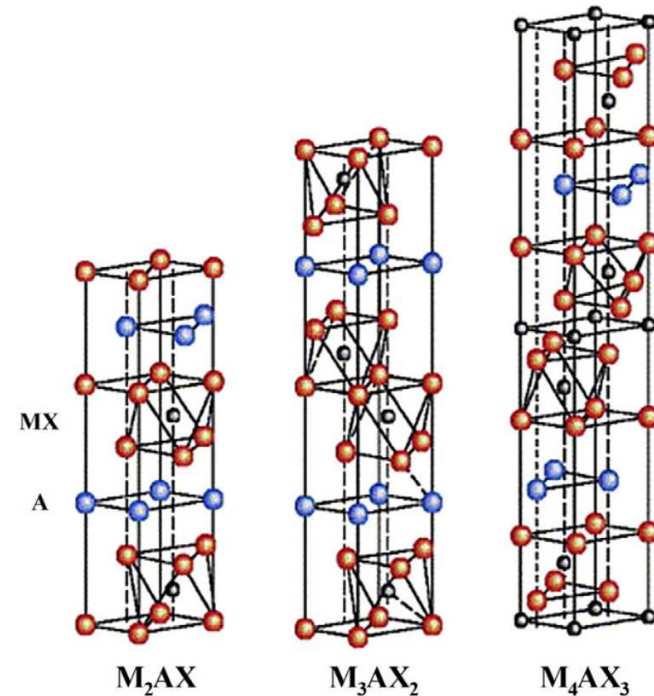
Významné ternární struktury

MAX fáze (M_2AX , M_3AX_2 , M_4AX_3)

M_2AX : ABCACBACBACAC...

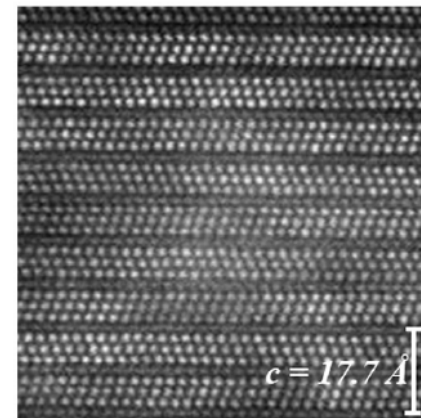
M_3AX_2 : ABCABCBACBACA...

M_4AX_3 : ABCABCABACBACBACA...



TEM fotografie Ti_3SiC_2 -
experimentální pozorování
změn řazení vrstev atomů
po každé vrstvě atomů 'A'

[P. Eklund et al., *Thin Solid Films* 518, 1851 (2010)]



Fyzika pevných látek 2

přednáška č. 2

- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách**
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfni materiály

Mechanismy vazeb

Z "ultra-teoretického" hlediska je mechanismus / společný původ vazebných sil jen jeden (elektrostatické síly mezi jádry a elektrony respektujícími Schrodingerovu rovnici)

V praxi však má smysl rozlišovat vazby

- iontové
- kovalentní
- kovové
- van der Waalsovy
- vodíkové (ty se "našich" materiálů tolik netýkají)

Výše uvedený společný původ všech vazebných sil se často projevuje smíšeným charakterem vazeb (např. zčásti kovový a zčásti kovalentní), v.t. níže

Iontové vazby

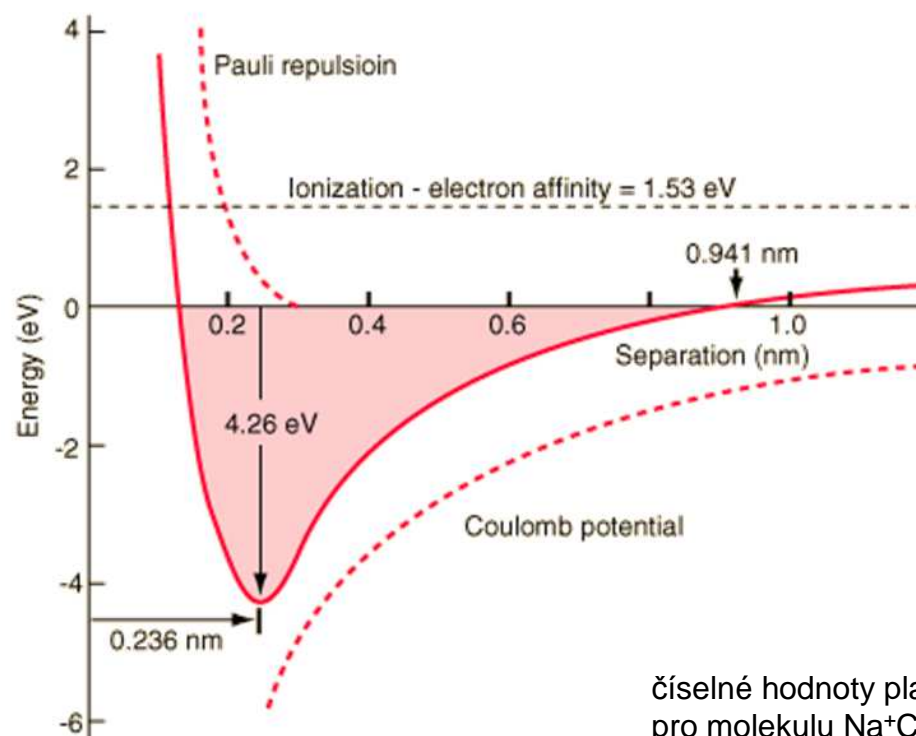
Prvky s vysokým rozdílem elektronegativit, např. NaCl (Na^+Cl^-)

Valenční elektron kationtu je zcela předán aniontu

⇒ přitažlivá složka interakce

Pauliho princip bránící překrytí orbitalů při přiblížení atomů

⇒ odpudivá složka interakce



číselné hodnoty platí
pro molekulu Na^+Cl^-

Iontové vazby

Prvky s vysokým rozdílem elektronegativit, např. NaCl (Na^+Cl^-)

Valenční elektron kationtu je zcela předán aniontu

⇒ přitažlivá složka interakce

Pauliho princip bránící překrytí orbitalů při přiblížení atomů

⇒ odpudivá složka interakce

Vlastnosti:

- vysoká vazebná energie

⇒ stabilita (vysoká teplota tavení)

- silná závislost energie na výchylkách atomů z ideálních poloh

⇒ tvrdost, křehkost, malá tepelná roztažnost

- elektrony uvězněné u svého aniontu, tj. nikoliv delokalizované

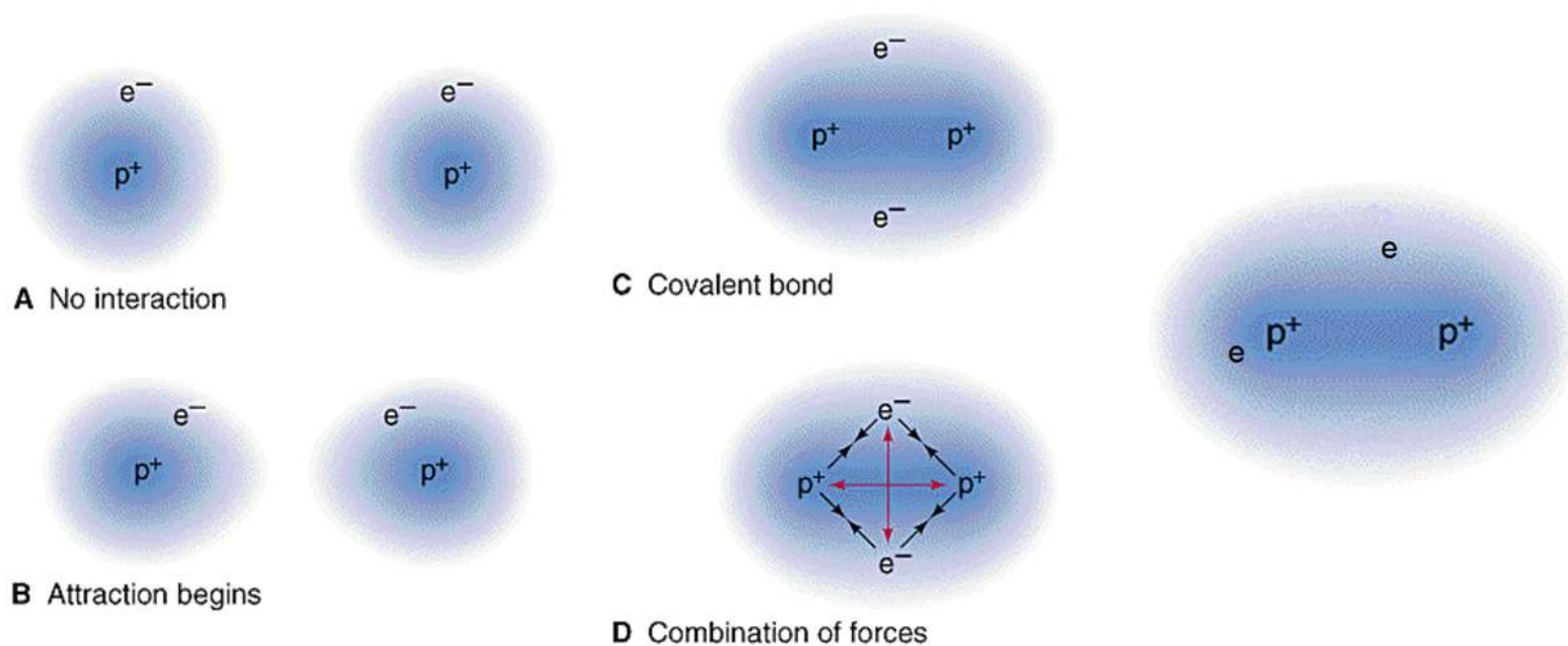
⇒ nízká elektrická vodivost

Nenasycené - počet sousedů není omezen počtem valenčních elektronů (je určen počtem a velikostmi aniontů a kationtů)

Kovalentní vazby

Jediný prvek, nebo prvky s podobnou elektronegativitou

Elektrony jsou sdíleny vázanými atomy (nejvyšší pravděpodobnost výskytu na jejich spojnici), pojem molecular orbital (platný nejen pro molekuly, ale i pevné látky)

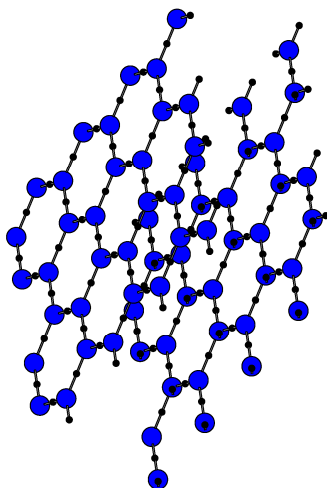


Kovalentní vazby

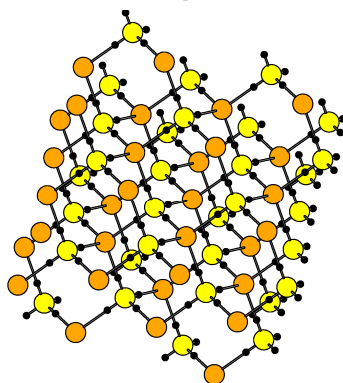
Jediný prvek, nebo prvky s podobnou elektronegativitou

Elektrony jsou sdíleny vázanými atomy (nejvyšší pravděpodobnost výskytu na jejich spojnici), pojem molecular orbital (platný nejen pro molekuly, ale i pevné látky)

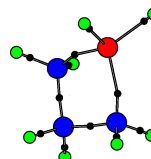
graphite



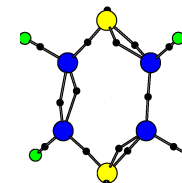
c-BN



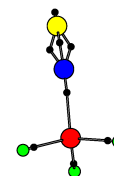
SiC_3H_8



$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4$



NCSiH_3



černé tečky:
nejpravděpodobnější pozice
dvojic valenčních elektronů

Kovalentní vazby

Jediný prvek, nebo prvky s podobnou elektronegativitou

Elektrony jsou sdíleny vázanými atomy (nejvyšší pravděpodobnost výskytu na jejich spojnici), pojem molecular orbital (platný nejen pro molekuly, ale i pevné látky)

Vlastnosti kvalitativně podobné jako u iontových vazeb:

- vysoká vazebná energie (i když ne tolik jako u iontových)
⇒ stabilita (vysoká teplota tavení)
- silná závislost energie na úhlech mezi vazbami, apod.
⇒ tvrdost, křehkost
- elektrony uvězněné blízko středu vazby kterou reprezentují, tj. nikoliv delokalizované
⇒ nízká elektrická vodivost

Nasycené - počet sousedů atomu je omezen počtem jeho valenčních elektronů (a násobností vazeb)

Kovalentní vazby

Jediný prvek, nebo prvky s podobnou elektronegativitou

Elektrony jsou sdíleny vázanými atomy (nejvyšší pravděpodobnost výskytu na jejich spojnici), pojem molecular orbital (platný nejen pro molekuly, ale i pevné látky)

Nasycené - počet sousedů atomu je omezen počtem jeho valenčních elektronů (a násobností vazeb)

Zvláštní případ: **koordinálně kovalentní vazba** (nazývaná také stručněji koordinální vazba): kovalentní vazba se všemi obvyklými vlastnostmi, ale **oba elektrony poskytne jeden atom**

Příklady: molekula H_3O^+ ve vodě, adsorpce H_2O na povrchu pevných látek (viz hydrofobicita & hydrofilicita v přednášce č. 9)

Kovalentní vazby

Gilbert Lewis, objevitel (mimo jiné) kovalentní vazby:
rekordních 41 nominací na Nobelovu cenu
(do dne kdy - pravděpodobně - spáchal sebevraždu)

Nobelprize.org
The Official Web Site of the Nobel Prize

Home | Nobel Prizes and Laureates | Nomination | Ceremonies | Alfred Nobel

Lists of Nobel Prizes and Laureates

Choose a list

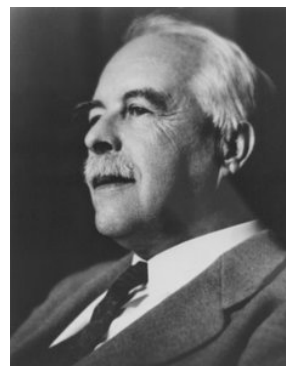
Nomination Database

Gilbert N Lewis

Lastname/org:	Lewis
Firstname:	Gilbert
Initial:	N
Gender:	M
Year, Birth:	1875
Year, Death:	1946

Nominee in 41 nominations:

- Chemistry 1922 by Frederick Donnan
- Chemistry 1924 by James Clark
- Chemistry 1924 by Theodore Richards
- Chemistry 1924 by Charles Walcott
- Chemistry 1925 by Victor Lenher
- Chemistry 1926 by William Campbell
- Chemistry 1929 by James Clark
- Chemistry 1929 by Arthur Allmand



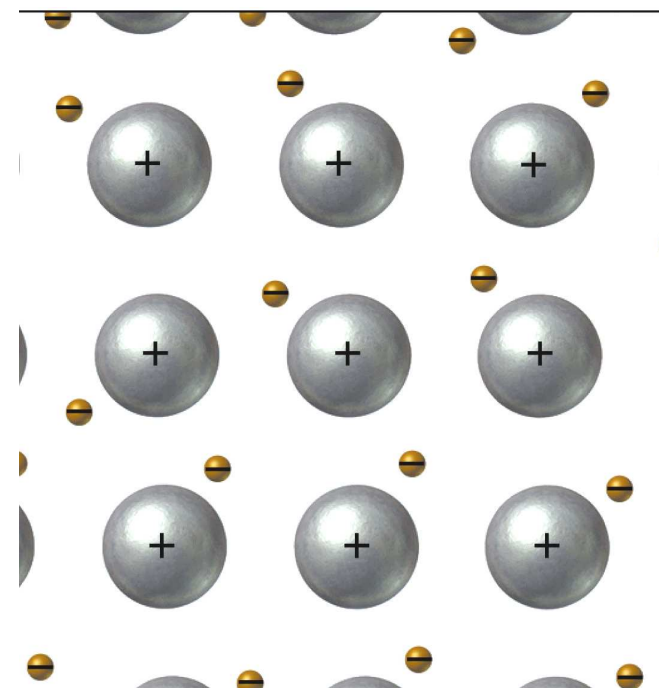
Kovové vazby

Přechodové kovy s 'd' valenčními elektrony (\Rightarrow valenční konfigurace 's'+ 'd' místo 's'+ 'p') plus některé další (např. Al)

Moře delokalizovaných elektronů, ve kterém sedí kladné ionty = jádra atomů + vnitřní elektronové slupky (molecular orbitals jako u kovalentních vazeb, ale extrémně delokalizované)

V rámci konfigurace 's'+ 'd' jsou ovšem

- delokalizované hlavně 's' elektrony (\Rightarrow zajišťují kovový charakter vazby),
- zatímco 'd' el. jsou lokalizovanější (\Rightarrow pokud jsou 'd' orbitály částečně zaplněné tak se také účastní vazeb, ovšem kovalentnějšího charakteru)



Kovové vazby

Přechodové kovy s 'd' valenčními elektrony (\Rightarrow valenční konfigurace 's'+ 'd' místo 's'+ 'p') plus některé další (např. Al)

Moře delokalizovaných elektronů, ve kterém sedí kladné ionty = jádra atomů + vnitřní elektronové slupky (molecular orbitals jako u kovalentních vazeb, ale extrémně delokalizované)

Vlastnosti:

- elektrická vodivost (a elektronová složka tepelné vodivosti)
- slabá závislost energie na deformaci (úhlu mezi vazbami apod.) \Rightarrow houževnatost, nižší tvrdost

Nenasycené - počet sousedů není omezen počtem valenčních elektronů (jako u iontových krystalů) ani poměrem počtu a velikostí aniontů a kationtů (na rozdíl od iontových krystalů) \Rightarrow těsná uspořádání, vysoká koordinační čísla \Rightarrow větší vzdálenosti mezi atomy \Rightarrow nižší vazebné energie na 1 vazbu

Van der Waalsovy vazby

Elektrostatická síla mezi dipóly (popř. dočasnými dipóly - elektrony obíhají, elektronová hustota fluktuuje) tvořenými neutrálními atomy/molekulami

Slabé (energie v jednotkách procent energie kovalentní vazby), ale důležité tam kde jde o interakci jedinou

Příklad 1: síly mezi rovinami grafitu

Příklad 2: síly mezi molekulami tvořícími pevnou látku (molecular solid) - guma, vosk, ... (v.t. níže)

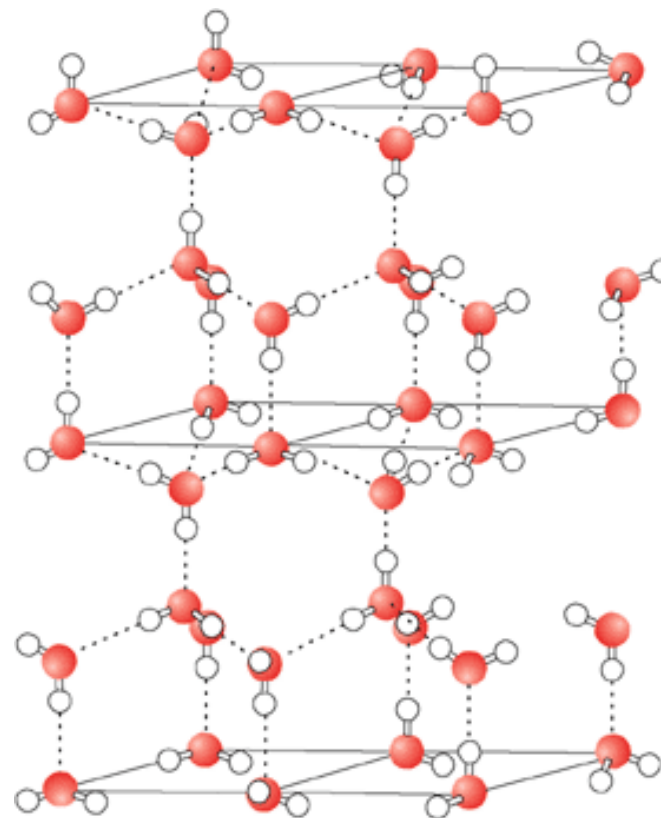
Vodíkové vazby (můstky)

Elektrostatická síla mezi kationtem H a aniontem jiné molekuly

Většinou slabé (jsou výjimky)

Příklad 1: síly mezi molekulami H_2O v ledu - viz obrázek

Příklad 2: organická chemie



Vodíkové vazby (můstky)

anomálie vody

O má vysokou elektronegativitu, mezi molekulami H_2O proto působí silné H vazby



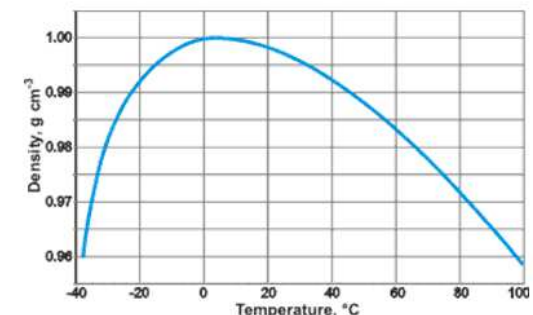
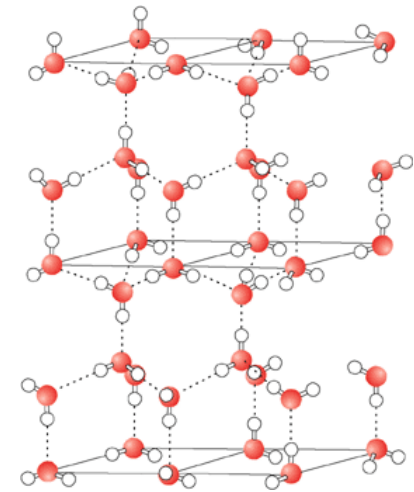
molekuly ledu vyžadují tetrahedrální koordinaci (jedna vazba od každého H, dvě od O): méně těsné uspořádání než v kapalně vodě



po roztátí se ustaví optimálnější koord. číslo 3.4 (dokonce nižší než 4.0 - nejde o kuličky) a stoupne hustota (podobně jako u materiálů tetrahedrálně koordinovaných kvůli kovalentním vazbám, např. Si), pak se projeví T roztažnost



teplotní závislost hustoty má maximum (4°C - teplota u dna pod ledem)

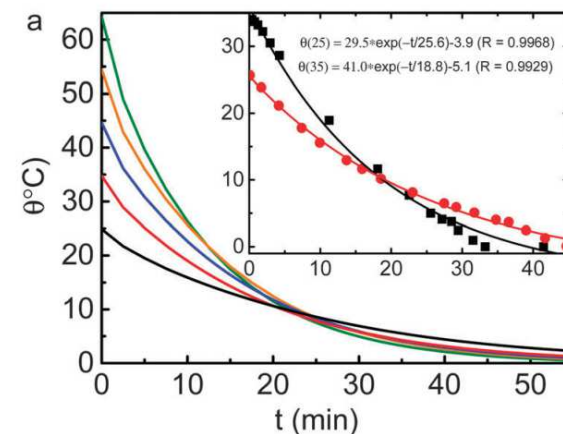


Vodíkové vazby (můstky)

Mpembův jev

Horká voda zmrzne za stejných podmínek **dříve** než studená voda (již Aristoteles)

Součást vysvětlení v citovaném článku: horká voda neuloží energii do prodloužení všech vazeb (jako jiné materiály), ale do prodloužení vodíkových vazeb mezi molekulami a zkrácení kovalentních vazeb v molekulách. Modelování současného uvolnění takovýchto "pružin" ukazuje paměťový efekt - rychlejší uvolňování energie (na dané teplotě) pro vyšší počáteční teplotu ("defromovanější pružiny").



PCCP

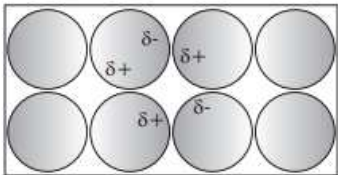

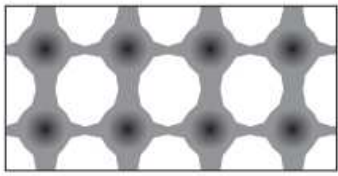
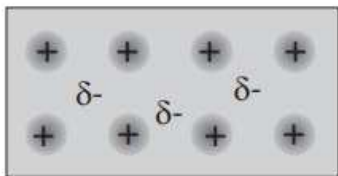
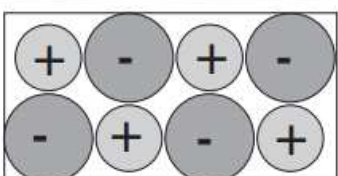
PAPER

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2014, 16, 22995

**Hydrogen-bond memory and water-skin
supersolidity resolving the Mpemba paradox**

Xi Zhang,^{a,b} Yongli Huang,^{a,c} Zengsheng Ma,^c Yichun Zhou,^c Ji Zhou,^d
Weitao Zheng,^e Qing Jiang^a and Chang Q. Sun^{†a*}

Mechanismy vazeb - grafické shrnutí

Type	Schematic	Cohesive Energy	Examples
Van der Waals		Very weak: 1-10 meV	Noble Gases (Ar, Ne, etc), Liquid O ₂
H bonding		Weak: 0.1-0.5 eV	Water, Ice, Proteins
Covalent		Strong: ≤11 eV (molecules) ≤8 eV (solids)	C (graphite, diamond), Si
Metallic		Strong: ≤9 eV	Na, Al, Transition Metals
Ionic		Strong: ≤8 eV	NaCl; NaBr, KI

K vlivu druhu vazby na teplotu tavení

V prvním přiblížení: teplota tavení roste s vazebnou energií (na jeden atom, nikoliv na jednu vazbu $\Rightarrow \times$ koord. číslo).

- ionic: velmi vysoká vazebná energie
- covalent: vysoká vazebná energie
- metallic: nízká energie na 1 vazbu, ale vysoké koord. číslo
- van der Waals: velmi nízká energie

V druhém přiblížení: jde o rozdíl energií v pevném a v kapalném stavu. V kapalině není dodržena směrovost vazeb \Rightarrow kovalentní materiály (které směrovost vyžadují) se mohou tavit při vyšší teplotě než naznačuje vazebná energie. Grafit se netaví vůbec a raději vydrží v pevném stavu až do sublimace ($>3500\text{ }^{\circ}\text{C}$).

K vlivu druhu vazby na teplotu tavení

U kovů jde o počet elektronů držících atomy pohromadě

- poslední 2 sloupce přechodových kovů se zcela zaplněným 'd' orbitalem (**Au, Ag, Hg, ...**) nebo kovy zcela bez valenčních 'd' elektronů (**In, Sn, Li, Na, ...**) mají proto nízkou teplotu tavení (v.t. nízká reaktivita - a proto oblíbenost - zlata a stříbra)
- kovy kde se elektrony z částečně zaplněného 'd' orbitalu na reaktivitě ochotně podílejí (**Cr, Mo, W, ...** ; včetně částečně kovalentního charakteru vazeb) mají vysokou teplotu tavení

Některé prvky (fosfor, síra) máme zafixované jako kovalentní, ale teploty tavení mají nízké (44, resp. 115 °C) - proč?

K vlivu druhu vazby na teplotu tavení

U kovů jde o počet elektronů držících atomy pohromadě

- poslední 2 sloupce přechodových kovů se zcela zaplněným 'd' orbitalem (**Au, Ag, Hg, ...**) nebo kovy zcela bez valenčních 'd' elektronů (**In, Sn, Li, Na, ...**) mají proto nízkou teplotu tavení (v.t. nízká reaktivita - a proto oblíbenost - zlata a stříbra)
- kovy kde se elektrony z částečně zaplněného 'd' orbitalu na reaktivitě ochotně podílejí (**Cr, Mo, W, ...** ; včetně částečně kovalentního charakteru vazeb) mají vysokou teplotu tavení

Některé prvky (fosfor, síra) máme zafixované jako kovalentní, ale teploty tavení mají nízké (44, resp. 115 °C) - proč?

Nejde o nekonečnou síť kovalentních vazeb (jako u Si nebo C), ale o další příklady molecular solids. Molekuly P_4 , resp. S_8 jsou navzájem drženy jen van der Waalsovými vazbami.

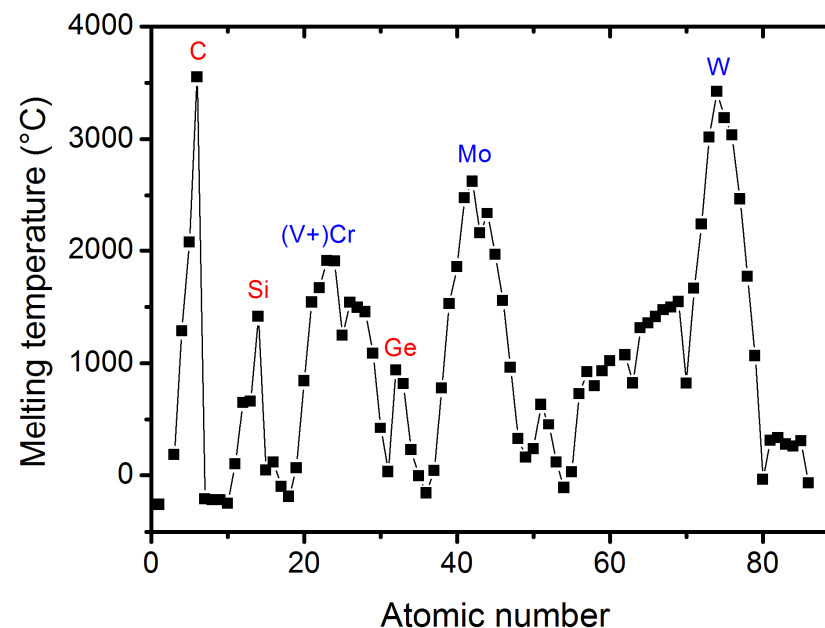
K vlivu druhu vazby na teplotu tavení

Totéž v grafické podobě

Lokální maxima pro C, Si, Ge
⇔ silné kovalentní vazby

Lokální maxima pro Cr, Mo, W
(val. konfigurace $nd^5.[n+1]s^1$)
⇔ d-pás je zaplněn právě z poloviny (5 z 10)

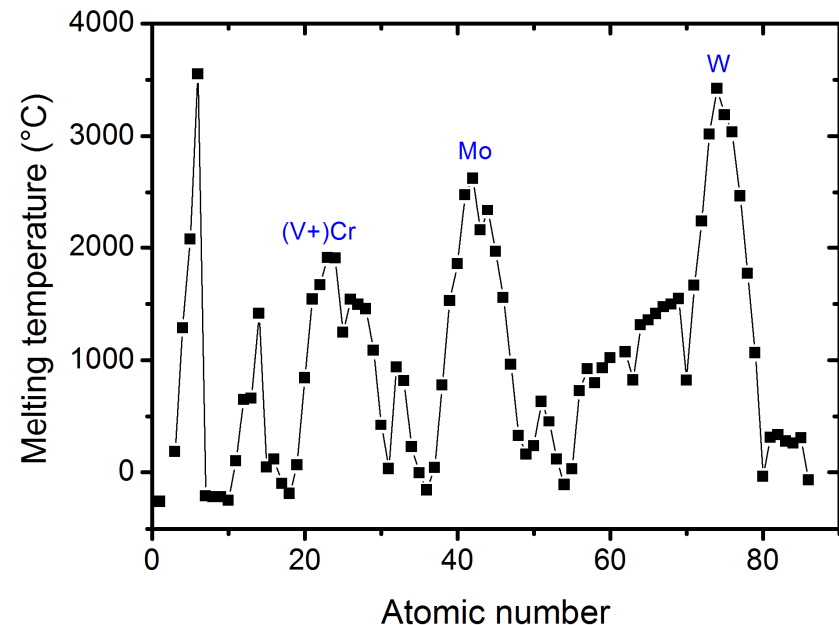
⇔ maximální příspěvek d-elektronů k (relativně kovalentním) vazbám



1 1A H Hydrogen 1.008																	2 18 VIIIA He Helium 4.003																		
3 Li Lithium 6.941	4 2A Be Beryllium 9.012																	5 13 IIIA B Boron 10.811	6 14 IVA C Carbon 12.011	7 15 VA N Nitrogen 14.007	8 16 VIA O Oxygen 15.999	9 17 VIIA F Fluorine 18.998	10 18 VIIIA Ne Neon 20.180												
11 Na Sodium 22.990	12 2A Mg Magnesium 24.305	3 3B Al Aluminum 26.982	4 4B Si Silicon 28.086	5 5B P Phosphorus 30.974	6 6B S Sulfur 32.06	7 7B Cl Chlorine 35.453	8 8B Ar Argon 39.948	9 9B K Potassium 39.098	10 10B Ca Calcium 40.078	11 11B Sc Scandium 44.956	12 12B Ti Titanium 47.887	13 13B V Vanadium 50.942	14 14B Cr Chromium 51.996	15 15B Mn Manganese 54.938	16 16B Fe Iron 55.845	17 17B Co Cobalt 58.933	18 18B Ni Nickel 58.693	19 19B Cu Copper 63.546	20 20B Zn Zinc 65.38	21 21B Ga Gallium 69.723	22 22B Ge Germanium 72.63	23 23B As Arsenic 74.922	24 24B Se Selenium 78.971	25 25B Br Bromine 79.904	26 26B Kr Krypton 84.798										
37 Rb Rubidium 84.468	38 2A Sr Strontium 87.62	39 3B Y Yttrium 88.906	40 4B Zr Zirconium 91.224	41 5B Nb Niobium 92.906	42 6B Mo Molybdenum 95.95	43 7B Tc Technetium 98.906	44 8B Ru Ruthenium 101.07	45 9B Rh Rhodium 102.906	46 10B Pd Palladium 106.42	47 11B Ag Silver 107.868	48 12B Cd Cadmium 112.414	49 13B In Indium 114.818	50 14B Sn Tin 118.710	51 15B Sb Antimony 121.760	52 16B Te Tellurium 127.6	53 17B I Iodine 126.905	54 18B Xe Xenon 131.29	55 19B Cs Cesium 132.905	56 20B Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanides	72 12B Hf Hafnium 178.49	73 13B Ta Tantalum 180.948	74 14B W Tungsten 183.84	75 15B Re Rhenium 186.207	76 16B Os Osmium 190.23	77 17B Ir Iridium 192.225	78 18B Pt Platinum 195.084	79 19B Au Gold 196.967	80 20B Hg Mercury 200.592	81 21B Tl Thallium 204.384	82 22B Pb Lead 207.2	83 23B Bi Bismuth 208.980	84 24B Po Polonium [209]	85 25B At Astatine [210]	86 26B Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88-103 Actinides	104 12B Rf Rutherfordium [261]	105 13B Db Dubnium [262]	106 14B Sg Seaborgium [266]	107 15B Bh Bohrium [264]	108 16B Hs Hassium [265]	109 17B Mt Meitnerium [268]	110 18B Ds Darmstadtium [271]	111 19B Rg Roentgenium [272]	112 20B Cn Copernicium [285]	113 21B Nh Nihonium [284]	114 22B Fl Flerovium [289]	115 23B Uu Ununpentium [288]	116 24B Lv Livermorium [293]	117 25B Uus Ununseptium [294]	118 26B Uuo Ununoctium [294]																			

K vlivu druhu vazby na teplotu tavení

Se silnými vazbami související aplikace: přidávání Mo nebo W do dělových hlavních (dostřel), pancířů, střel, apod.
⇒ strategická surovina



Hora Bartlett v Coloradu, USA: své době hlavní světový zdroj molybdenu. Během WW1 těžba v prozatím-neutrálních USA německou firmou American Metal (pobočka Metallgesellschaft AG ;-)) a pašování do Německa

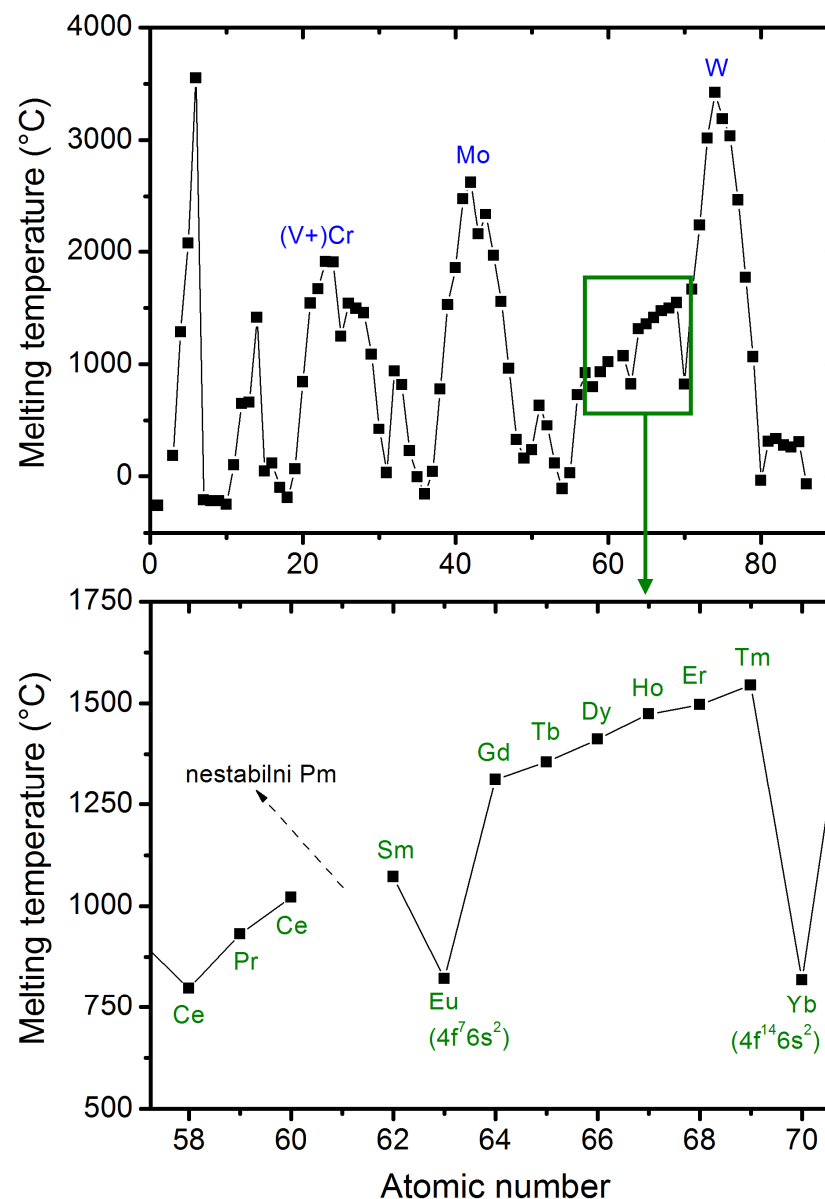


Pravidlo však nejde extrapolovat

f-elektrony jsou blízko jader atomů \Rightarrow ke kovalentním vazbám nepřispívají bez ohledu na svůj počet

Z poloviny (7/14) plný f-pás je navíc energeticky výhodný, atom si proto tyto elektrony hlídá a neumožní jim přispět ani ke kovovým vazbám

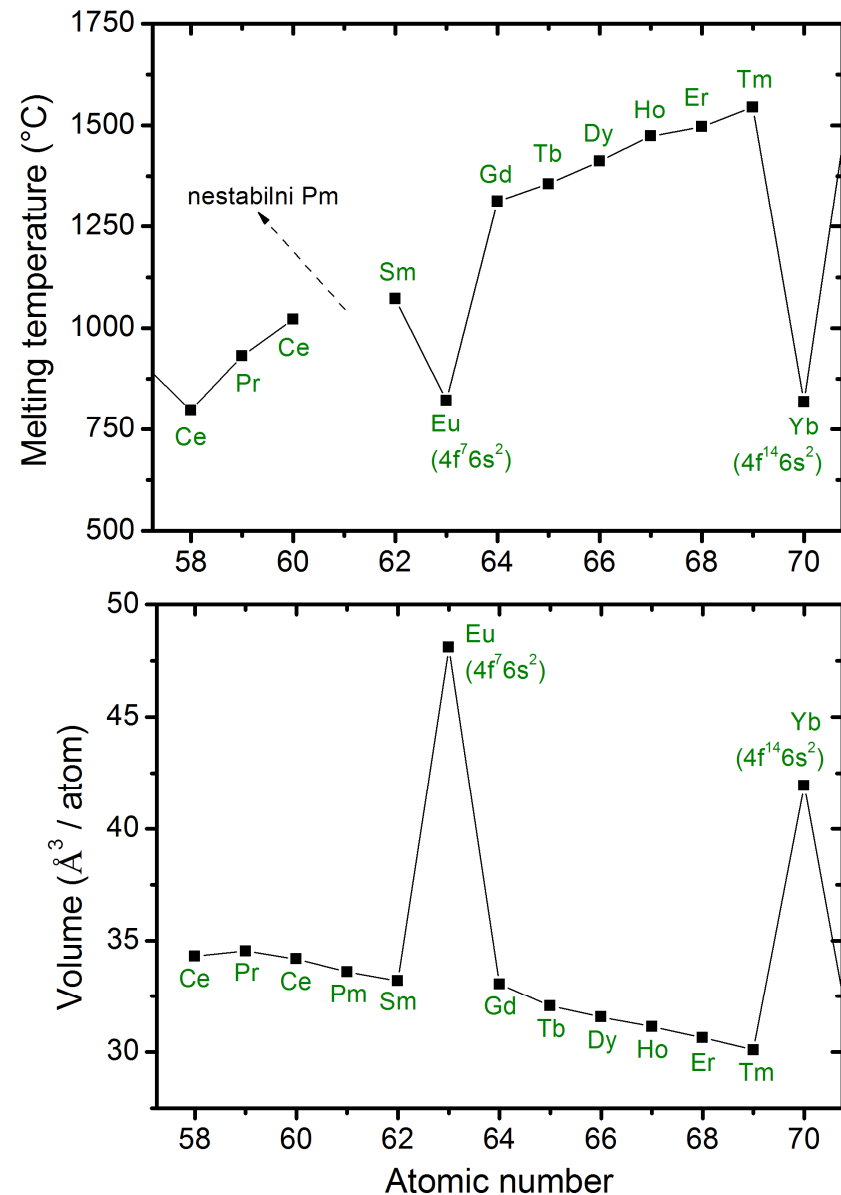
\Rightarrow minimum nejen pro 14 f-elektronů (Yb; obdoba d-prvků jako je Hg), ale i pro 7 f-elektronů (Eu; **naopak než u d-prvků jako je W**)



Pravidlo však nejde extrapolovat

Slabší kovové vazby mezi kationty Eu a Yb (a větší objem těchto kationtů, protože u sebe mají více elektronů)

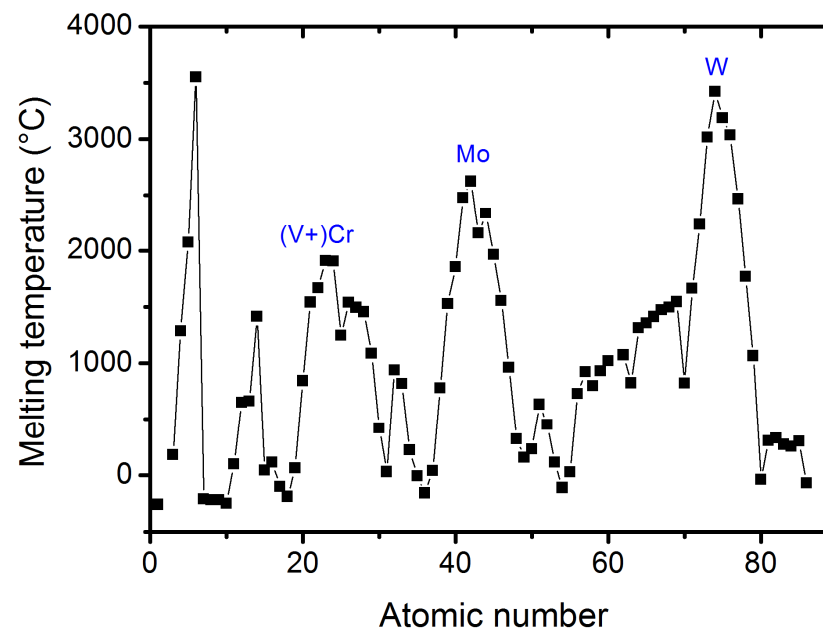
⇒ nejen lokální minimum teploty tavení, ale také lokální minimum atomární hustoty (lokální maximum objemu na jeden atom)



Role čísla řádky (velikosti atomů)

Minulé slidy: lokální maxima pro Cr, Mo, W
 \Leftrightarrow maximální příspěvek d-elektronů k (relativně kovalentním) vazbám

Tolik pokud jde o rozdíly mezi sloupci periodické tabulky. Zároveň je vidět, že teplota tavení (\Leftrightarrow síla kovalentních vazeb) roste s číslem řádky (prvky kolem Cr \rightarrow kolem Mo \rightarrow kolem W). Čím to?



Role čísla řádky (velikosti atomů)

Síla kovalentních vazeb roste s číslem řádky



Záleží také na velikosti atomů.

Pro vyšší číslo řádky se valenční d-orbitaly přechodových kovů více překrývají a do větší míry vytvoří kovalentní vazbu (\Rightarrow spárované spiny \Rightarrow nemagnetické materiály).

Pro nižší číslo řádky se orbitaly tolik nepřekrývají \Rightarrow interagují jen slabě \Rightarrow elektrony nemusí skončit ve stejném kovalentním bonding orbitalu (\Rightarrow mohou si vybrat spin \Rightarrow magnetismus).

(Podrobnosti k magnetismu viz FPL1)

Role čísla řádky (velikosti atomů)

Obr. k minulému slidu: prostor pro magnetismus je proto v prvním řádku d-prvků + v prvním / jediném řádku f-prvků

Antiferromagnetic: Cr, Mn (pod RT), Ce-Tm kromě Gd a nestabilního Pm (pod RT)

Ferromagnetic: Fe, Co, Ni, Gd (na hranici RT), Tb-Tm (pod RT)

1 IA H Hydrogen 1.008																	18 VIIA He Helium 4.003																																																	
3 Li Lithium 6.941	4 IIA Be Beryllium 9.012																	19 IIIA B Boron 10.811	20 IVA C Carbon 12.011	21 VA N Nitrogen 14.007	22 VIA O Oxygen 15.999	23 VIIA F Fluorine 18.998	24 VIIIA Ne Neon 20.180																																											
11 Na Sodium 22.990	12 IIA Mg Magnesium 24.305	13 IIIB Al Aluminum 26.982	14 IVB Si Silicon 28.086	15 VB P Phosphorus 30.974	16 VIB S Sulfur 32.065	17 VIIB Cl Chlorine 35.453	18 VIIIB Ar Argon 39.948																	29 IIIB K Potassium 39.098	30 IVB Ca Calcium 40.078	31 VB Sc Scandium 44.956	32 VIB Ti Titanium 47.88	33 VIIB V Vanadium 50.942	34 VIII Cr Chromium 51.996	35 VIII Mn Manganese 54.938	36 VIII Fe Iron 55.845	37 VIII Co Cobalt 58.933	38 VIII Ni Nickel 58.693	39 VIII Cu Copper 63.546	40 VIII Zn Zinc 65.39	41 IB Ga Gallium 69.723	42 IIB Ge Germanium 72.61	43 IIB As Arsenic 74.922	44 IIB Se Selenium 78.96	45 IIB Br Bromine 79.904	46 IIB Kr Krypton 83.80																									
39 Rb Rubidium 85.468	40 IIA Sr Strontium 87.62	41 IIIB Y Yttrium 88.906	42 IVB Zr Zirconium 91.224	43 VB Nb Niobium 92.906	44 VIB Mo Molybdenum 95.94	45 VIIB Tc Technetium 98.907	46 VIII Ru Ruthenium 101.07	47 VIII Rh Rhodium 102.905	48 VIII Pd Palladium 106.42	49 VIII Ag Silver 107.868	50 VIII Cd Cadmium 112.411	51 IB In Indium 114.818	52 IIB Sn Tin 118.71	53 IIB Sb Antimony 121.760	54 IIB Te Tellurium 127.6	55 IIB I Iodine 126.904	56 IIB Xe Xenon 131.29																	57 IIIB Cs Cesium 132.905	58 IVB Ba Barium 137.327	59-71 Lanthanide Series																72 IIIB Hf Hafnium 178.49	73 IVB Ta Tantalum 180.948	74 VB W Tungsten 183.85	75 VIB Re Rhenium 186.207	76 VIIB Os Osmium 190.23	77 VIII Ir Iridium 192.22	78 VIII Pt Platinum 195.08	79 VIII Au Gold 196.967	80 VIII Hg Mercury 200.59	81 IB Tl Thallium 204.383	82 IIB Pb Lead 207.2	83 IIB Bi Bismuth 208.980	84 IIB Po Polonium (209)	85 IIB At Astatine (209)	86 IIB Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88 IIA Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series																104 IIIB Rf Rutherfordium (261)	105 IVB Db Dubnium (262)	106 VB Sg Seaborgium (266)	107 VIB Bh Bohrium (264)	108 VIIB Hs Hassium (265)	109 VIII Mt Meitnerium (268)	110 VIII Ds Darmstadtium (269)	111 VIII Rg Roentgenium (272)	112 IIB Cn Copernicium (285)	113 IIB Nh Nihonium (284)	114 IIB Fl Flerovium (289)	115 IIB Uup Ununpentium (288)	116 IIB Lv Livermorium (293)	117 IIB Uus Ununseptium (294)	118 IIB Uuo Ununoctium (294)																																		
																		57 La Lanthanum 138.905	58 IIA Ce Cerium 140.115	59 IIA Pr Praseodymium 140.908	60 IIA Nd Neodymium 144.242	61 IIA Pm Promethium 144.913	62 IIA Sm Samarium 150.36	63 IIA Eu Europium 151.965	64 IIA Gd Gadolinium 157.25	65 IIA Tb Terbium 158.925	66 IIA Dy Dysprosium 162.50	67 IIA Ho Holmium 164.930	68 IIA Er Erbium 167.259	69 IIA Yb Ytterbium 173.04	70 IIA Lu Lutetium 174.967																																			
																		89 Ac Actinium 227.028	90 IIA Th Thorium 232.038	91 IIA Pa Protactinium 231.036	92 IIA U Uranium 238.029	93 IIA Np Neptunium 237.048	94 IIA Pu Plutonium 244.064	95 IIA Am Americium 243.061	96 IIA Cm Curium 247.070	97 IIA Bk Berkelium 247.070	98 IIA Cf Californium 251.080	99 IIA Es Einsteinium (254)	100 IIA Fm Fermium 257.095	101 IIA Md Mendelevium 258.1	102 IIA No Nobelium 259.101	103 IIA Lr Lawrencium (262)																																		

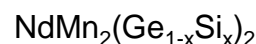
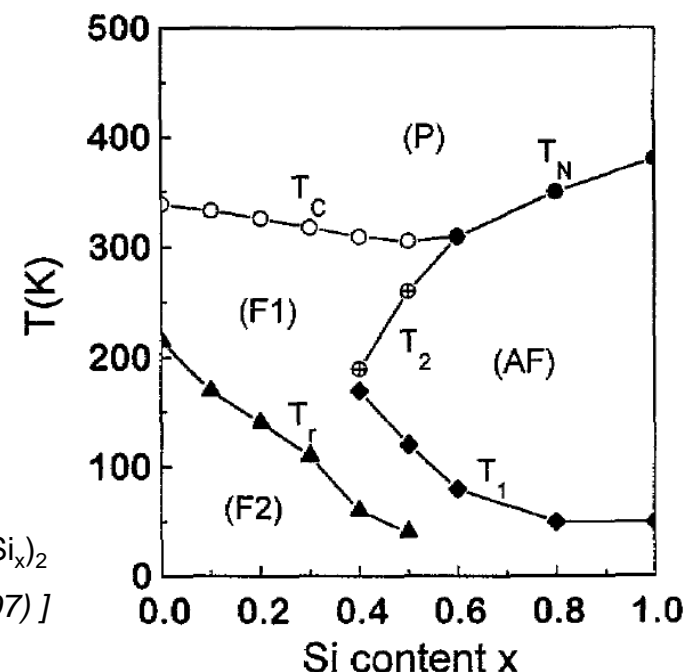
Role čísla řádky (velikosti atomů)

Obr. k minulému slidu: prostor pro magnetismus je proto v prvním řádku d-prvků + v prvním / jediném řádku f-prvků

Antiferromagnetic: Cr, Mn (pod RT), Ce-Tm kromě Gd a nestabilního Pm (pod RT)

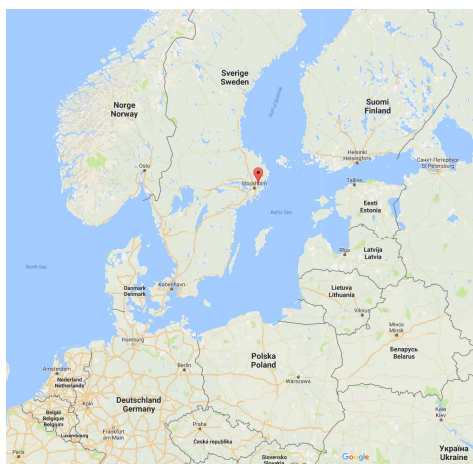
Ferromagnetic: Fe, Co, Ni, Gd (na hranici RT), Tb-Tm (pod RT)

U víceprvkových materiálů je situace složitější: magnetické momenty (nespárované spiny) jsou i tam asociovány s výše uvedenými prvky, ale jejich velikost závisí na celkovém složení & struktuře



[Y. Wang et al, J. Alloy. Compd. 257, 19 (1997)]

Kde si mnoho uvedených prvků připomenout: mapa vesnice Ytterby

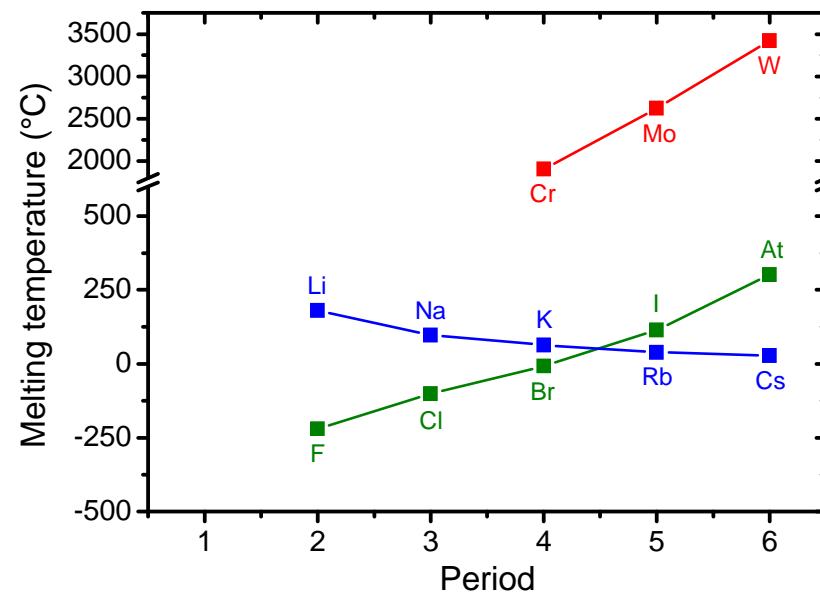


Role čísla řádky (velikosti atomů)

VIB (Cr, Mo, W): směrem dolů **roste** teplota tavení (viz výše: větší atomy \Leftrightarrow vazby jsou méně kovové a více **kovalentní**)

IA (Li, Na, K, ...): směrem dolů **klesá** teplota tavení (větší atomy \Leftrightarrow **kovové** vazby realizované stejným počtem s-el. jsou slabší)

VIIA (F, Cl, Br, ...): směrem dolů **roste** teplota tavení (větší atomy \Leftrightarrow **van der Waals.** vazby mezi polarizovatelnějšími molekulami F_2 , Cl_2 , atd., jsou silnější)



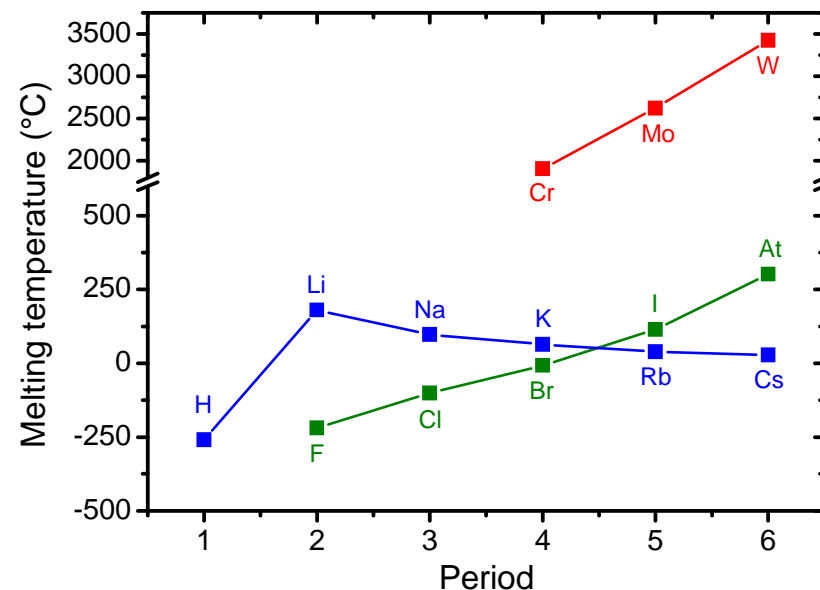
1 1A H 1.008																	18 VIII Ar 39.948																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
2 2A He 4.003																	18 VIII Ar 39.948																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
3 3A Li 6.941	4 4A Be 9.012											13 3A Al 26.982	14 4A C 12.011	15 5A N 14.007	16 6A O 15.999	17 7A F 18.998	18 VIII Ar 39.948																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
5 5A Na 22.990	6 6A Mg 24.305	7 7A Al 26.982	8 8A Si 28.086	9 9A P 30.974	10 10A S 32.06	11 11A Cl 35.453	12 12A Ar 39.948	13 3A K 39.098	14 4A Ca 40.078	15 5A Sc 44.956	16 6A Ti 47.88	17 7A V 50.942	18 8A Cr 51.996	19 9A Mn 54.938	20 10A Fe 55.845	21 11A Co 58.933	22 12A Ni 58.693	23 13A Cu 63.546	24 14A Zn 65.38	25 15A Ga 69.723	26 16A Ge 72.631	27 17A As 74.922	28 18A Se 78.971	29 19A Br 79.904	30 20A Kr 83.798																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
31 3A Rb 85.468	32 4A Sr 87.62	33 5A Y 88.906	34 6A Zr 91.224	35 7A Nb 92.906	36 8A Mo 95.95	37 9A Tc 98.906	38 10A Ru 101.07	39 11A Rh 102.906	40 12A Pd 106.42	41 13A Ag 107.868	42 14A Cd 112.414	43 15A In 114.818	44 16A Sn 118.710	45 17A Sb 121.76	46 18A Te 127.6	47 19A I 126.905	48 20A Xe 131.29	49 3A Cs 132.905	50 4A Ba 137.327	51 5A La 138.905	52 6A Ce 140.12	53 7A Pr 140.908	54 8A Nd 144.24	55 9A Pm 144.913	56 10A Sm 150.36	57 11A Eu 151.964	58 12A Gd 157.25	59 13A Tb 158.925	60 14A Dy 162.50	61 15A Ho 164.930	62 16A Er 167.259	63 17A Tm 168.933	64 18A Yb 173.054	65 19A Lu 174.967	66 20A Hf 178.49	67 21A Ta 180.948	68 22A W 183.84	69 23A Re 186.207	70 24A Os 190.23	71 25A Ir 192.225	72 26A Pt 195.084	73 27A Au 196.967	74 28A Hg 200.59	75 29A Tl 204.384	76 30A Pb 207.2	77 31A Bi 208.980	78 32A Po [209]	79 33A At [210]	80 34A Rn 222.018																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
81 3A Fr [223]	82 4A Ra 226.025	83 5A Ac [227]	84 6A Th 232.038	85 7A Pa 231.036	86 8A U 238.029	87 9A Np 237.048	88 10A Pu 244.064	89 11A Am 243.061	90 12A Cm 247.070	91 13A Bk 247.070	92 14A Cf 251.08	93 15A Es 252.083	94 16A Fm 257.10	95 17A Md 258.10	96 18A No 259.10	97 19A Lr 260.10	98 20A 101 [261]	99 21A 102 [262]	100 22A 103 [263]	101 23A 104 [264]	102 24A 105 [265]	103 25A 106 [266]	104 26A 107 [267]	105 27A 108 [268]	106 28A 109 [269]	107 29A 110 [270]	108 30A 111 [271]	109 31A 112 [272]	110 32A 113 [273]	111 33A 114 [274]	112 34A 115 [275]	113 35A 116 [276]	114 36A 117 [277]	115 37A 118 [278]	116 38A 119 [279]	117 39A 120 [280]	118 40A 121 [281]	119 41A 122 [282]	120 42A 123 [283]	121 43A 124 [284]	122 44A 125 [285]	123 45A 126 [286]	124 46A 127 [287]	125 47A 128 [288]	126 48A 129 [289]	127 49A 130 [290]	128 50A 131 [291]	129 51A 132 [292]	130 52A 133 [293]	131 53A 134 [294]	132 54A 135 [295]	133 55A 136 [296]	134 56A 137 [297]	135 57A 138 [298]	136 58A 139 [299]	137 59A 140 [300]	138 60A 141 [301]	139 61A 142 [302]	140 62A 143 [303]	141 63A 144 [304]	142 64A 145 [305]	143 65A 146 [306]	144 66A 147 [307]	145 67A 148 [308]	146 68A 149 [309]	147 69A 150 [310]	148 70A 151 [311]	149 71A 152 [312]	150 72A 153 [313]	151 73A 154 [314]	152 74A 155 [315]	153 75A 156 [316]	154 76A 157 [317]	155 77A 158 [318]	156 78A 159 [319]	157 79A 160 [320]	158 80A 161 [321]	159 81A 162 [322]	160 82A 163 [323]	161 83A 164 [324]	162 84A 165 [325]	163 85A 166 [326]	164 86A 167 [327]	165 87A 168 [328]	166 88A 169 [329]	167 89A 170 [330]	168 90A 171 [331]	169 91A 172 [332]	170 92A 173 [333]	171 93A 174 [334]	172 94A 175 [335]	173 95A 176 [336]	174 96A 177 [337]	175 97A 178 [338]	176 98A 179 [339]	177 99A 180 [340]	178 100A 181 [341]	179 101A 182 [342]	180 102A 183 [343]	181 103A 184 [344]	182 104A 185 [345]	183 105A 186 [346]	184 106A 187 [347]	185 107A 188 [348]	186 108A 189 [349]	187 109A 190 [350]	188 110A 191 [351]	189 111A 192 [352]	190 112A 193 [353]	191 113A 194 [354]	192 114A 195 [355]	193 115A 196 [356]	194 116A 197 [357]	195 117A 198 [358]	196 118A 199 [359]	197 119A 200 [360]	198 120A 201 [361]	199 121A 202 [362]	200 122A 203 [363]	201 123A 204 [364]	202 124A 205 [365]	203 125A 206 [366]	204 126A 207 [367]	205 127A 208 [368]	206 128A 209 [369]	207 129A 210 [370]	208 130A 211 [371]	209 131A 212 [372]	210 132A 213 [373]	211 133A 214 [374]	212 134A 215 [375]	213 135A 216 [376]	214 136A 217 [377]	215 137A 218 [378]	216 138A 219 [379]	217 139A 220 [380]	218 140A 221 [381]	219 141A 222 [382]	220 142A 223 [383]	221 143A 224 [384]	222 144A 225 [385]	223 145A 226 [386]	224 146A 227 [387]	225 147A 228 [388]	226 148A 229 [389]	227 149A 230 [390]	228 150A 231 [391]	229 151A 232 [392]	230 152A 233 [393]	231 153A 234 [394]	232 154A 235 [395]	233 155A 236 [396]	234 156A 237 [397]	235 157A 238 [398]	236 158A 239 [399]	237 159A 240 [400]	238 160A 241 [401]	239 161A 242 [402]	240 162A 243 [403]	241 163A 244 [404]	242 164A 245 [405]	243 165A 246 [406]	244 166A 247 [407]	245 167A 248 [408]	246 168A 249 [409]	247 169A 250 [410]	248 170A 251 [411]	249 171A 252 [412]	250 172A 253 [413]	251 173A 254 [414]	252 174A 255 [415]	253 175A 256 [416]	254 176A 257 [417]	255 177A 258 [418]	256 178A 259 [419]	257 179A 260 [420]	258 180A 261 [421]	259 181A 262 [422]	260 182A 263 [423]	261 183A 264 [424]	262 184A 265 [425]	263 185A 266 [426]	264 186A 267 [427]	265 187A 268 [428]	266 188A 269 [429]	267 189A 270 [430]	268 190A 271 [431]	269 191A 272 [432]	270 192A 273 [433]	271 193A 274 [434]	272 194A 275 [435]	273 195A 276 [436]	274 196A 277 [437]	275 197A 278 [438]	276 198A 279 [439]	277 199A 280 [440]	278 200A 281 [441]	279 201A 282 [442]	280 202A 283 [443]	281 203A 284 [444]	282 204A 285 [445]	283 205A 286 [446]	284 206A 287 [447]	285 207A 288 [448]	286 208A 289 [449]	287 209A 290 [450]	288 210A 291 [451]	289 211A 292 [452]	290 212A 293 [453]	291 213A 294 [454]	292 214A 295 [455]	293 215A 296 [456]	294 216A 297 [457]	295 217A 298 [458]	296 218A 299 [459]	297 219A 300 [460]	298 220A 301 [461]	299 221A 302 [462]	300 222A 303 [463]	301 223A 304 [464]	302 224A 305 [465]	303 225A 306 [466]	304 226A 307 [467]	305 227A 308 [468]	306 228A 309 [469]	307 229A 310 [470]	308 230A 311 [471]	309 231A 312 [472]	310 232A 313 [473]	311 233A 314 [474]	312 234A 315 [475]	313 235A 316 [476]	314 236A 317 [477]	315 237A 318 [478]	316 238A 319 [479]	317 239A 320 [480]	318 240A 321 [481]	319 241A 322 [482]	320 242A 323 [483]	321 243A 324 [484]	322 244A 325 [485]	323 245A 326 [486]	324 246A 327 [487]	325 247A 328 [488]	326 248A 329 [489]	327 249A 330 [490]	328 250A 331 [491]	329 251A 332 [492]	330 252A 333 [493]	331 253A 334 [494]	332 254A 335 [495]	333 255A 336 [496]	334 256A 337 [497]	335 257A 338 [498]	336 258A 339 [499]	337 259A 340 [500]	338 260A 341 [501]	339 261A 342 [502]	340 262A 343 [503]	341 263A 344 [504]	342 264A 345 [505]	343 265A 346 [506]	344 266A 347 [507]	345 267A 348 [508]	346 268A 349 [509]	347 269A 350 [510]	348 270A 351 [511]	349 271A 352 [512]	350 272A 353 [513]	351 273A 354 [514]	352 274A 355 [515]	353 275A 356 [516]	354 276A 357 [517]	355 277A 358 [518]	356 278A 359 [519]	357 279A 360 [520]	358 280A 361 [521]	359 281A 362 [522]	360 282A 363 [523]	361 283A 364 [524]	362 284A 365 [525]	363 285A 366 [526]	364 286A 367 [527]	365 287A 368 [528]	366 288A 369 [529]	367 289A 370 [530]	368 290A 371 [531]	369 291A 372 [532]	370 292A 373 [533]	371 293A 374 [534]	372 294A 375 [535]	373 295A 376 [536]	374 296A 377 [537]	375 297A 378 [538]	376 298A 379 [539]	377 299A 380 [540]	378 300A 381 [541]	379 301A 382 [542]	380 302A 383 [543]	381 303A 384 [544]	382 304A 385 [545]	383 305A 386 [546]	384 306A 387 [547]	385 307A 388 [548]	386 308A 389 [549]	387 309A 390 [550]	388 310A 391 [551]	389 311A 392 [552]	390 312A 393 [553]	391 313A 394 [554]	392 314A 395 [555]	393 315A 396 [556]	394 316A 397 [557]	395 317A 398 [558]	396 318A 399 [559]	397 319A 400 [560]	398 320A 401 [561]	399 321A 402 [562]	400 322A 403 [563]	401 323A 404 [564]	402 324A 405 [565]	403 325A 406 [566]	404 326A 407 [567]	405 327A 408 [568]	406 328A 409 [569]	407 329A 410 [570]	408 330A 411 [571]	409 331A 412 [572]	410 332A 413 [573]	411 333A 414 [574]	412 334A 415 [575]	413 335A 416 [576]	414 336A 417 [577]	415 337A 418 [578]	416 338A 419 [579]	417 339A 420 [580]	418 340A 421 [581]	419 341A 422 [582]	420 342A 423 [583]	421 343A 424 [584]	422 344A 425 [585]	423 345A 426 [586]	424 346A 427 [587]	425 347A 428 [588]	426 348A 429 [589]	427 349A 430 [590]	428 350A 431 [591]	429 351A 432 [592]	430 352A 433 [593]	431 353A 434 [594]	432 354A 435 [595]	433 355A 436 [596]	434 356A 437 [597]	435 357A 438 [598]	436 358A 439 [599]	437 359A 440 [600]	438 360A 441 [601]	439 361A 442 [602]	440 362A 443 [603]	441 363A 444 [604]	442 364A 445 [605]	443 365A 446 [606]	444 366A 447 [607]	445 367A 448 [608]	446 368A 449 [609]	447 369A 450 [610]	448 370A 451 [611]	449 371A 452 [612]	450 372A 453 [613]	451 373A 454 [614]	452 374A 455 [615]	453 375A 456 [616]	454 376A 457 [617]	455 377A 458 [618]	456 378A 459 [619]	457 379A 460 [620]	458 380A 461 [621]	459 381A 462 [622]	460 382A 463 [623]	461 383A 464 [624]	462 384A 465 [625]	463 385A 466 [626]	464 386A 467 [627]	465 387A 468 [628]	466 388A 469 [629]	467 389A 470 [630]	468 390A 471 [631]	469 391A 472 [632]	470 392A 473 [633]	471 393A 474 [634]	472 394A 475 [635]	473 395A 476 [636]	474 396A 477 [637]	475 397A 478 [638]	476 398A 479 [639]	477 399A 480 [640]	478 400A 481 [641]	479 401A 482 [642]	480 402A 483 [643]	481 403A 484 [644]	482 404A 485 [645]	483 405A 486 [646]	484 406A 487 [647]	485 407A 488 [648]	486 408A 489 [649]	487 409A 490 [650]	488 410A 491 [651]	489 411A 492 [652]	490 412A 493 [653]	491 413A 494 [654]	492 414A 495 [655]	493 415A 496 [656]	494 416A 497 [657]	495 417A 498 [658]	496 418A 499 [659]	497 419A 500 [660]	498 420A 501 [6

Vodík

IA (Li, Na, K, ...): směrem dolů klesá teplota tavení (větší atomy \Leftrightarrow kovové vazby realizované stejným počtem s-el. jsou slabší)

VIIA (F, Cl, Br, ...): směrem dolů roste teplota tavení (větší atomy \Leftrightarrow vdW vazby mezi polarizovatelnějšími atomy jsou silnější)

Proč je tedy H výjimkou?

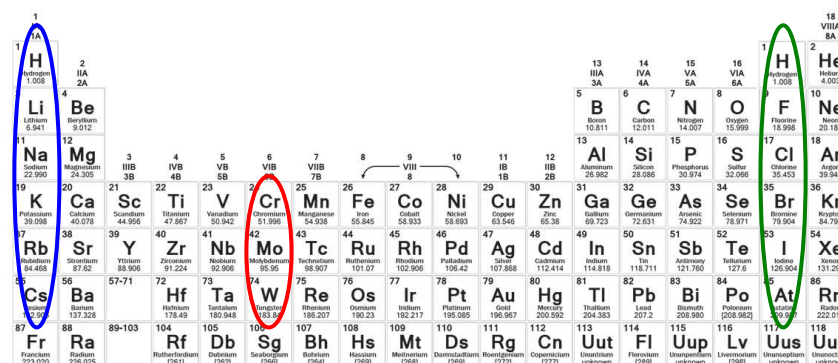
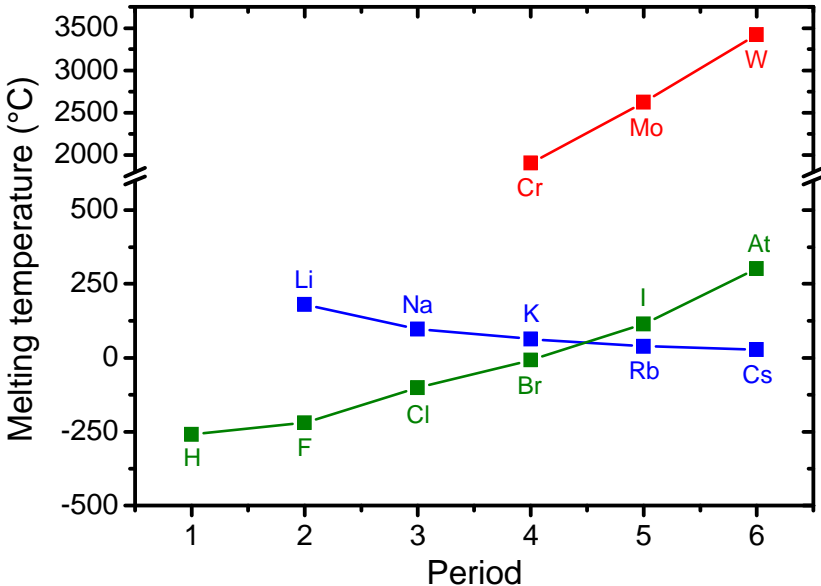


1 IA H Hydrogen 1.008																	2 IIA He Helium 4.003																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948											19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.198																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29	55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.225	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon 222.018																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
87 Fr Francium [223]	88-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Uu Ununpentium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]	119 Uut Ununtrium [288]	120 Uub Ununbium [289]	121 Uuq Ununquadium [290]	122 Uub Ununhexium [291]	123 Uut Ununseptium [292]	124 Uuq Ununquadium [293]	125 Uub Ununhexium [294]	126 Uut Ununseptium [295]	127 Uuq Ununquadium [296]	128 Uub Ununhexium [297]	129 Uut Ununseptium [298]	130 Uuq Ununquadium [299]	131 Uub Ununhexium [300]	132 Uut Ununseptium [301]	133 Uuq Ununquadium [302]	134 Uub Ununhexium [303]	135 Uut Ununseptium [304]	136 Uuq Ununquadium [305]	137 Uub Ununhexium [306]	138 Uut Ununseptium [307]	139 Uuq Ununquadium [308]	140 Uub Ununhexium [309]	141 Uut Ununseptium [310]	142 Uuq Ununquadium [311]	143 Uub Ununhexium [312]	144 Uut Ununseptium [313]	145 Uuq Ununquadium [314]	146 Uub Ununhexium [315]	147 Uut Ununseptium [316]	148 Uuq Ununquadium [317]	149 Uub Ununhexium [318]	150 Uut Ununseptium [319]	151 Uuq Ununquadium [320]	152 Uub Ununhexium [321]	153 Uut Ununseptium [322]	154 Uuq Ununquadium [323]	155 Uub Ununhexium [324]	156 Uut Ununseptium [325]	157 Uuq Ununquadium [326]	158 Uub Ununhexium [327]	159 Uut Ununseptium [328]	160 Uuq Ununquadium [329]	161 Uub Ununhexium [330]	162 Uut Ununseptium [331]	163 Uuq Ununquadium [332]	164 Uub Ununhexium [333]	165 Uut Ununseptium [334]	166 Uuq Ununquadium [335]	167 Uub Ununhexium [336]	168 Uut Ununseptium [337]	169 Uuq Ununquadium [338]	170 Uub Ununhexium [339]	171 Uut Ununseptium [340]	172 Uuq Ununquadium [341]	173 Uub Ununhexium [342]	174 Uut Ununseptium [343]	175 Uuq Ununquadium [344]	176 Uub Ununhexium [345]	177 Uut Ununseptium [346]	178 Uuq Ununquadium [347]	179 Uub Ununhexium [348]	180 Uut Ununseptium [349]	181 Uuq Ununquadium [350]	182 Uub Ununhexium [351]	183 Uut Ununseptium [352]	184 Uuq Ununquadium [353]	185 Uub Ununhexium [354]	186 Uut Ununseptium [355]	187 Uuq Ununquadium [356]	188 Uub Ununhexium [357]	189 Uut Ununseptium [358]	190 Uuq Ununquadium [359]	191 Uub Ununhexium [360]	192 Uut Ununseptium [361]	193 Uuq Ununquadium [362]	194 Uub Ununhexium [363]	195 Uut Ununseptium [364]	196 Uuq Ununquadium [365]	197 Uub Ununhexium [366]	198 Uut Ununseptium [367]	199 Uuq Ununquadium [368]	200 Uub Ununhexium [369]	201 Uut Ununseptium [370]	202 Uuq Ununquadium [371]	203 Uub Ununhexium [372]	204 Uut Ununseptium [373]	205 Uuq Ununquadium [374]	206 Uub Ununhexium [375]	207 Uut Ununseptium [376]	208 Uuq Ununquadium [377]	209 Uub Ununhexium [378]	210 Uut Ununseptium [379]	211 Uuq Ununquadium [380]	212 Uub Ununhexium [381]	213 Uut Ununseptium [382]	214 Uuq Ununquadium [383]	215 Uub Ununhexium [384]	216 Uut Ununseptium [385]	217 Uuq Ununquadium [386]	218 Uub Ununhexium [387]	219 Uut Ununseptium [388]	220 Uuq Ununquadium [389]	221 Uub Ununhexium [390]	222 Uut Ununseptium [391]	223 Uuq Ununquadium [392]	224 Uub Ununhexium [393]	225 Uut Ununseptium [394]	226 Uuq Ununquadium [395]	227 Uub Ununhexium [396]	228 Uut Ununseptium [397]	229 Uuq Ununquadium [398]	230 Uub Ununhexium [399]	231 Uut Ununseptium [400]	232 Uuq Ununquadium [401]	233 Uub Ununhexium [402]	234 Uut Ununseptium [403]	235 Uuq Ununquadium [404]	236 Uub Ununhexium [405]	237 Uut Ununseptium [406]	238 Uuq Ununquadium [407]	239 Uub Ununhexium [408]	240 Uut Ununseptium [409]	241 Uuq Ununquadium [410]	242 Uub Ununhexium [411]	243 Uut Ununseptium [412]	244 Uuq Ununquadium [413]	245 Uub Ununhexium [414]	246 Uut Ununseptium [415]	247 Uuq Ununquadium [416]	248 Uub Ununhexium [417]	249 Uut Ununseptium [418]	250 Uuq Ununquadium [419]	251 Uub Ununhexium [420]	252 Uut Ununseptium [421]	253 Uuq Ununquadium [422]	254 Uub Ununhexium [423]	255 Uut Ununseptium [424]	256 Uuq Ununquadium [425]	257 Uub Ununhexium [426]	258 Uut Ununseptium [427]	259 Uuq Ununquadium [428]	260 Uub Ununhexium [429]	261 Uut Ununseptium [430]	262 Uuq Ununquadium [431]	263 Uub Ununhexium [432]	264 Uut Ununseptium [433]	265 Uuq Ununquadium [434]	266 Uub Ununhexium [435]	267 Uut Ununseptium [436]	268 Uuq Ununquadium [437]	269 Uub Ununhexium [438]	270 Uut Ununseptium [439]	271 Uuq Ununquadium [440]	272 Uub Ununhexium [441]	273 Uut Ununseptium [442]	274 Uuq Ununquadium [443]	275 Uub Ununhexium [444]	276 Uut Ununseptium [445]	277 Uuq Ununquadium [446]	278 Uub Ununhexium [447]	279 Uut Ununseptium [448]	280 Uuq Ununquadium [449]	281 Uub Ununhexium [450]	282 Uut Ununseptium [451]	283 Uuq Ununquadium [452]	284 Uub Ununhexium [453]	285 Uut Ununseptium [454]	286 Uuq Ununquadium [455]	287 Uub Ununhexium [456]	288 Uut Ununseptium [457]	289 Uuq Ununquadium [458]	290 Uub Ununhexium [459]	291 Uut Ununseptium [460]	292 Uuq Ununquadium [461]	293 Uub Ununhexium [462]	294 Uut Ununseptium [463]	295 Uuq Ununquadium [464]	296 Uub Ununhexium [465]	297 Uut Ununseptium [466]	298 Uuq Ununquadium [467]	299 Uub Ununhexium [468]	300 Uut Ununseptium [469]	301 Uuq Ununquadium [470]	302 Uub Ununhexium [471]	303 Uut Ununseptium [472]	304 Uuq Ununquadium [473]	305 Uub Ununhexium [474]	306 Uut Ununseptium [475]	307 Uuq Ununquadium [476]	308 Uub Ununhexium [477]	309 Uut Ununseptium [478]	310 Uuq Ununquadium [479]	311 Uub Ununhexium [480]	312 Uut Ununseptium [481]	313 Uuq Ununquadium [482]	314 Uub Ununhexium [483]	315 Uut Ununseptium [484]	316 Uuq Ununquadium [485]	317 Uub Ununhexium [486]	318 Uut Ununseptium [487]	319 Uuq Ununquadium [488]	320 Uub Ununhexium [489]	321 Uut Ununseptium [490]	322 Uuq Ununquadium [491]	323 Uub Ununhexium [492]	324 Uut Ununseptium [493]	325 Uuq Ununquadium [494]	326 Uub Ununhexium [495]	327 Uut Ununseptium [496]	328 Uuq Ununquadium [497]	329 Uub Ununhexium [498]	330 Uut Ununseptium [499]	331 Uuq Ununquadium [500]	332 Uub Ununhexium [501]	333 Uut Ununseptium [502]	334 Uuq Ununquadium [503]	335 Uub Ununhexium [504]	336 Uut Ununseptium [505]	337 Uuq Ununquadium [506]	338 Uub Ununhexium [507]	339 Uut Ununseptium [508]	340 Uuq Ununquadium [509]	341 Uub Ununhexium [510]	342 Uut Ununseptium [511]	343 Uuq Ununquadium [512]	344 Uub Ununhexium [513]	345 Uut Ununseptium [514]	346 Uuq Ununquadium [515]	347 Uub Ununhexium [516]	348 Uut Ununseptium [517]	349 Uuq Ununquadium [518]	350 Uub Ununhexium [519]	351 Uut Ununseptium [520]	352 Uuq Ununquadium [521]	353 Uub Ununhexium [522]	354 Uut Ununseptium [523]	355 Uuq Ununquadium [524]	356 Uub Ununhexium [525]	357 Uut Ununseptium [526]	358 Uuq Ununquadium [527]	359 Uub Ununhexium [528]	360 Uut Ununseptium [529]	361 Uuq Ununquadium [530]	362 Uub Ununhexium [531]	363 Uut Ununseptium [532]	364 Uuq Ununquadium [533]	365 Uub Ununhexium [534]	366 Uut Ununseptium [535]	367 Uuq Ununquadium [536]	368 Uub Ununhexium [537]	369 Uut Ununseptium [538]	370 Uuq Ununquadium [539]	371 Uub Ununhexium [540]	372 Uut Ununseptium [541]	373 Uuq Ununquadium [542]	374 Uub Ununhexium [543]	375 Uut Ununseptium [544]	376 Uuq Ununquadium [545]	377 Uub Ununhexium [546]	378 Uut Ununseptium [547]	379 Uuq Ununquadium [548]	380 Uub Ununhexium [549]	381 Uut Ununseptium [550]	382 Uuq Ununquadium [551]	383 Uub Ununhexium [552]	384 Uut Ununseptium [553]	385 Uuq Ununquadium [554]	386 Uub Ununhexium [555]	387 Uut Ununseptium [556]	388 Uuq Ununquadium [557]	389 Uub Ununhexium [558]	390 Uut Ununseptium [559]	391 Uuq Ununquadium [560]	392 Uub Ununhexium [561]	393 Uut Ununseptium [562]	394 Uuq Ununquadium [563]	395 Uub Ununhexium [564]	396 Uut Ununseptium [565]	397 Uuq Ununquadium [566]	398 Uub Ununhexium [567]	399 Uut Ununseptium [568]	400 Uuq Ununquadium [569]	401 Uub Ununhexium [570]	402 Uut Ununseptium [571]	403 Uuq Ununquadium [572]	404 Uub Ununhexium [573]	405 Uut Ununseptium [574]	406 Uuq Ununquadium [575]	407 Uub Ununhexium [576]	408 Uut Ununseptium [577]	409 Uuq Ununquadium [578]	410 Uub Ununhexium [579]	411 Uut Ununseptium [580]	412 Uuq Ununquadium [581]	413 Uub Ununhexium [582]	414 Uut Ununseptium [583]	415 Uuq Ununquadium [584]	416 Uub Ununhexium [585]	417 Uut Ununseptium [586]	418 Uuq Ununquadium [587]	419 Uub Ununhexium [588]	420 Uut Ununseptium [589]	421 Uuq Ununquadium [590]	422 Uub Ununhexium [591]	423 Uut Ununseptium [592]	424 Uuq Ununquadium [593]	425 Uub Ununhexium [594]	426 Uut Ununseptium [595]	427 Uuq Ununquadium [596]	428 Uub Ununhexium [597]	429 Uut Ununseptium [598]	430 Uuq Ununquadium [599]	431 Uub Ununhexium [600]	432 Uut Ununseptium [601]	433 Uuq Ununquadium [602]	434 Uub Ununhexium [603]	435 Uut Ununseptium [604]	436 Uuq Ununquadium [605]	437 Uub Ununhexium [606]	438 Uut Ununseptium [607]	439 Uuq Ununquadium [608]	440 Uub Ununhexium [609]	441 Uut Ununseptium [610]	442 Uuq Ununquadium [611]	443 Uub Ununhexium [612]	444 Uut Ununseptium [613]	445 Uuq Ununquadium [614]	446 Uub Ununhexium [615]	447 Uut Ununseptium [616]	448 Uuq Ununquadium [617]	449 Uub Ununhexium [618]	450 Uut Ununseptium [619]	451 Uuq Ununquadium [620]	452 Uub Ununhexium [621]	453 Uut Ununseptium [622]	454 Uuq Ununquadium [623]	455 Uub Ununhexium [624]	456 Uut Ununseptium [625]	457 Uuq Ununquadium [626]	458 Uub Ununhexium [627]	459 Uut Ununseptium [628]	460 Uuq Ununquadium [629]	461 Uub Ununhexium [630]	462 Uut Ununseptium [631]	463 Uuq Ununquadium [632]	464 Uub Ununhexium [633]	465 Uut Ununseptium [634]	466 Uuq Ununquadium [635]	467 Uub Ununhexium [636]	468 Uut Ununseptium [637]	469 Uuq Ununquadium [638]	470 Uub Ununhexium [639]	471 Uut Ununseptium [640]	472 Uuq Ununquadium [641]	473 Uub Ununhexium [642]	474 Uut Ununseptium [643]	475 Uuq Ununquadium [644]	476 Uub Ununhexium [645]	477 Uut Ununseptium [646]	478 Uuq Ununquadium [647]	479 Uub Ununhexium [648]	480 Uut Ununseptium [649]	481 Uuq Ununquadium [650]	482 Uub Ununhexium [651]	483 Uut Ununseptium [652]	484 Uuq Ununquadium [653]	485 Uub Ununhexium [654]	486 Uut Ununseptium [655]	487 Uuq Ununquadium [656]	488 Uub Ununhexium [657]	489 Uut Ununseptium [658]	490 Uuq Ununquadium [659]	491 Uub Ununhexium [660]	492 Uut Ununseptium [661]	493 Uuq Ununquadium [662]	494 Uub Ununhexium [663]	495 Uut Ununseptium [664]	496 Uuq Ununquadium [665]	497 Uub Ununhexium [666]	498 Uut Ununseptium [667]	499 Uuq Ununquadium [668]	500 Uub Ununhexium [669]	501 Uut Ununseptium [670]	502 Uuq Ununquadium [671]	503 Uub Ununhexium [672]	504 Uut Ununseptium [673]	505 Uuq Ununquadium [674]	506 Uub Ununhexium [675]	507 Uut Ununseptium [676]	508 Uuq Ununquadium [677]	509 Uub Ununhexium [678]	510 Uut Ununseptium [679]	511 Uuq Ununquadium [680]	512 Uub Ununhexium [681]	513 Uut Ununseptium [682]	514 Uuq Ununquadium [683]	515 Uub Ununhexium [684]	516 Uut Ununseptium [685]	517 Uuq Ununquadium [686]	518 Uub Ununhexium [687]	519 Uut Ununseptium [688]	520 Uuq Ununquadium [689]	521 Uub Ununhexium [690]	522 Uut Ununseptium [691]	523 Uuq Ununquadium [692]	524 Uub Ununhexium [693]	525 Uut Ununseptium [694]	526 Uuq Ununquadium [695]	527 Uub Ununhexium [696]	528 Uut Ununseptium [697]	529 Uuq Ununquadium [698]	530 Uub Ununhexium [699]	531 Uut Ununseptium [700]	532 Uuq Ununquadium [701]	533 Uub Ununhexium [702]	534 Uut Ununseptium [703]	535 Uuq Ununquadium [704]	536 Uub Ununhexium [705]	537 Uut Ununseptium [706]	538 Uuq Ununquadium [707]	539 Uub Ununhexium [708]	540 Uut Ununseptium [709]	541 Uuq Ununquadium [710]	542 Uub Ununhexium [711]	543 Uut Ununseptium [712]	544 Uuq Ununquadium [713]	545 Uub Ununhexium [714]	546 Uut Ununseptium [715]	547 Uuq Ununquadium [716]	548 Uub Ununhexium [717]	

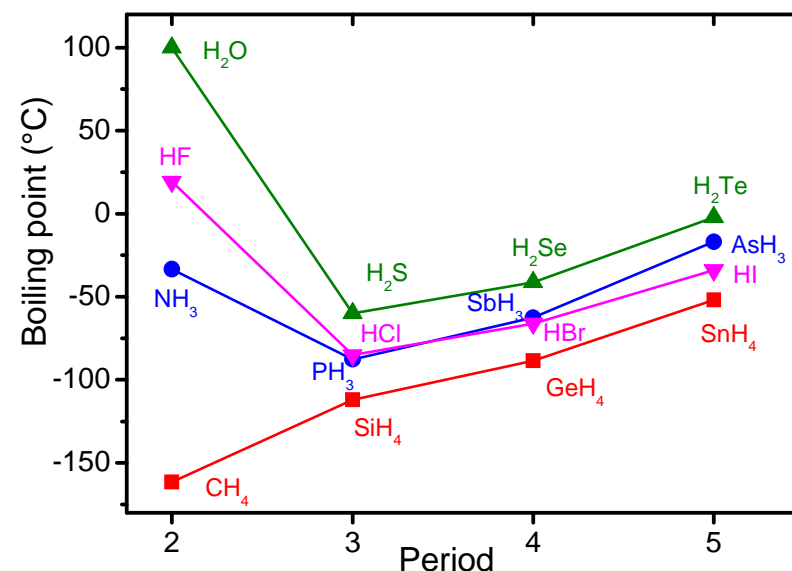
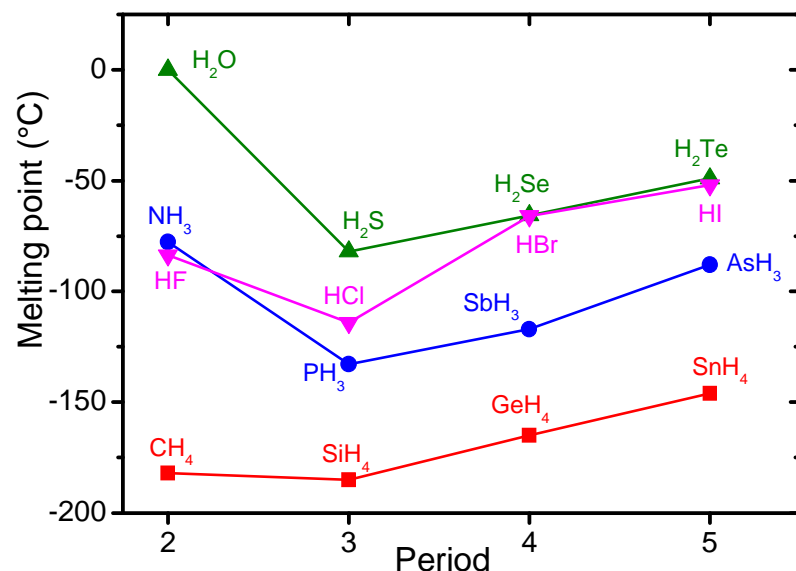
Vodík

Proč je tedy H výjimkou?

Protože má obsazeno 1 ze 2 míst v dané slupce, tj. vodíku jeden elektron zároveň chybí i přebývá a H patří zároveň do sloupce IA i VIIA ... z tohoto hlediska spíše VIIA



Role čísla řádky - molecular solids



Centrální atom v ekvivalentních molekulách je z nižšího řádku tabulky
 \Rightarrow roste teplota tavení & varu - proč?

NH_3 , H_2O , HF jsou výjimkou - proč?

CH_4 je výjimkou méně (t. tavení) nebo vůbec (t. varu) - proč?

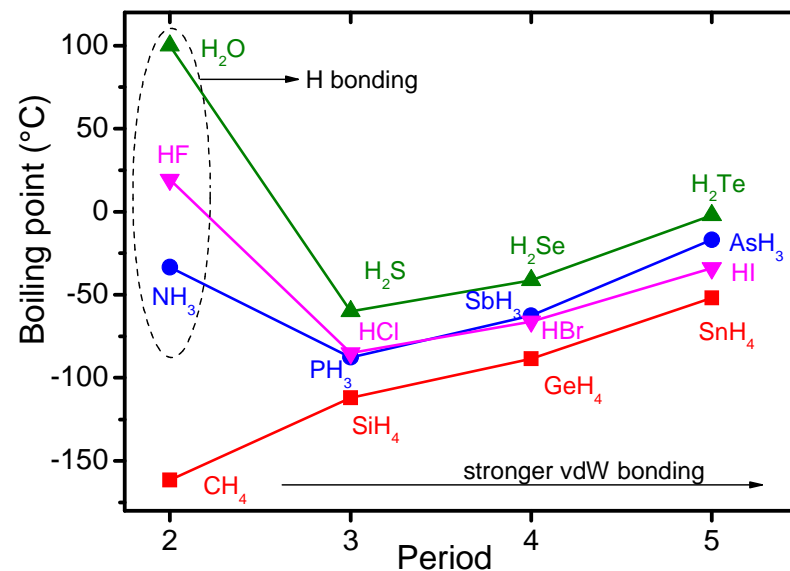
Periodic table showing the trend of boiling points across periods 2 to 5. The elements are color-coded to match the graphs: Carbon (red), Nitrogen (blue), Oxygen (green), Fluorine (magenta), Neon (grey), Sodium (light blue), Magnesium (light green), Aluminum (light yellow), Silicon (yellow), Phosphorus (orange), Sulfur (light orange), Chlorine (pink), Argon (grey), Potassium (light blue), Calcium (light green), Scandium (light yellow), Titanium (yellow), Vanadium (orange), Chromium (light orange), Manganese (pink), Iron (grey), Cobalt (light blue), Nickel (light green), Copper (light yellow), Zinc (yellow), Gallium (orange), Germanium (light orange), Arsenic (pink), Selenium (light pink), Bromine (grey), Krypton (grey), Rubidium (light blue), Strontium (light green), Yttrium (light yellow), Zirconium (yellow), Niobium (orange), Molybdenum (light orange), Technetium (pink), Ruthenium (light pink), Rhodium (light grey), Palladium (light blue), Silver (light green), Cadmium (light yellow), Indium (yellow), Tin (orange), Antimony (light orange), Tellurium (pink), Iodine (light pink), Xenon (grey), Barium (light blue), Lanthanum (light green), Cerium (light yellow), Praseodymium (yellow), Neodymium (orange), Promethium (light orange), Samarium (pink), Europium (light pink), Gadolinium (light grey), Terbium (light blue), Dysprosium (light green), Holmium (light yellow), Erbium (yellow), Thulium (orange), Ytterbium (light orange), Lutetium (pink), Hafnium (light pink), Tantalum (light grey), Tungsten (light blue), Rhenium (light green), Osmium (light yellow), Iridium (yellow), Platinum (orange), Gold (light orange), Mercury (pink), Thallium (light pink), Lead (light grey), Bismuth (light blue), Polonium (light green), Astatine (light yellow), Radon (grey), Francium (light blue), Radium (light green), Actinium (light yellow), Thorium (yellow), Protactinium (orange), Uranium (light orange), Neptunium (pink), Plutonium (light pink), Americium (light grey), Curium (light blue), Berkelium (light green), Californium (light yellow), Einsteinium (yellow), Fermium (orange), Mendelevium (light orange), Nobelium (pink), Lawrencium (light pink), Rutherfordium (light grey), Dubnium (light blue), Seaborgium (light green), Bohrium (light yellow), Hassium (yellow), Meitnerium (orange), Darmstadtium (light orange), Roentgenium (pink), Copernicium (light pink), Nihonium (light grey), Tennessine (light blue), Oganesson (light green).

Role čísla řádky - molecular solids

Růst velikosti centrálního atomu v jinak ekvivalentních molekulách (rostoucí číslo řádku tabulky) \Rightarrow rostou van der Waalsovy síly (větší dipól má větší dipólový moment) \Rightarrow roste t. tavení & varu

Molekuly z 2. řádku periodické tabulky (NH_3 , H_2O , HF) jsou výjimkou: stabilita je zvýšena kvůli silným vodíkovým vazbám

Molekula CH_4 výjimkou není: C nemá (na rozdíl od N, O, F) lonepairs, náboj aniontu je tedy méně lokalizovaný a H vazby slabší



Grafit

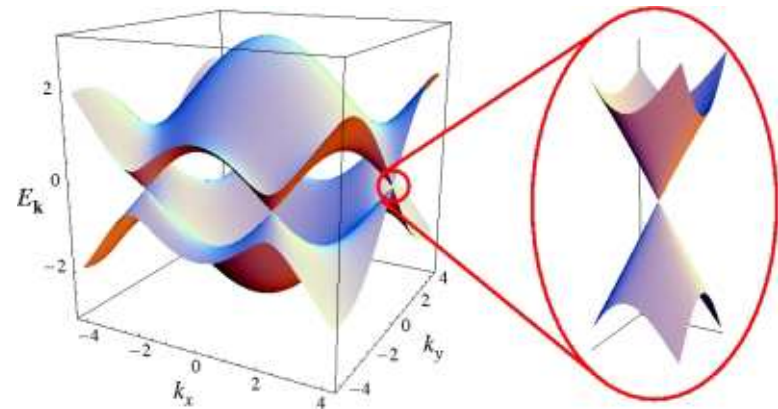
(a grafen a odvozené materiály - jde o rovinu šestiúhelníků, nikoliv o van der Waalsovy vazby kolmo na ně)

Máme jej zafixováme jako kovalentní materiál, ovšem každý čtvrtý valenční elektron je delokalizovaný

Ke 3 kovalentním vazbám se tedy přidává 4. kovová (která k celkové síle vazeb příliš nepřispívá, proto se zjednodušeně mluví o tom že šestiúhelníky jsou vázány kovalentně)

Stačí to však ke splnění jedné charakteristiky kovové vazby (delokalizace) \Rightarrow rovnoběžně s šestiúhelníky el. vodivost

Hraniční případ i z hlediska elektronové struktury: valenční a vodivostní pás se nepřekrývají, ale v jednom bodě dotýkají.



Smíšený charakter vazeb

(shrnutí vybraných příkladů - mnoho je již uvedeno výše)

Grafit: 3 z 4 elektronů tvoří kovalentní kostru, čtvrtý delokalizovaný elektron zajišťuje kovový charakter

Kovy: d-elektrony (pokud jsou přítomny) tvoří relativně kovalentní kostru, s- (po hybridizaci sp-) elektrony jsou delokalizované a zajišťují / zesilují kovový charakter. Obdobný smíšený charakter i pro **vodivé materiály** jako je TiN.

SiO₂: převážně kovalentní (koordinační čísla odpovídají počtu dvojic dostupných valenčních elektronů), kvůli vysoké elektronegativitě O nezanedbatelně iontový (včetně iontových vazeb mezi rovinami ve slídě nebo vlákny v azbestu)

Oxidy kovů (TiO₂, ZrO₂, ...): převážně iontový charakter (vyšší koordinační čísla než je počet dvojic valenčních elektronů)

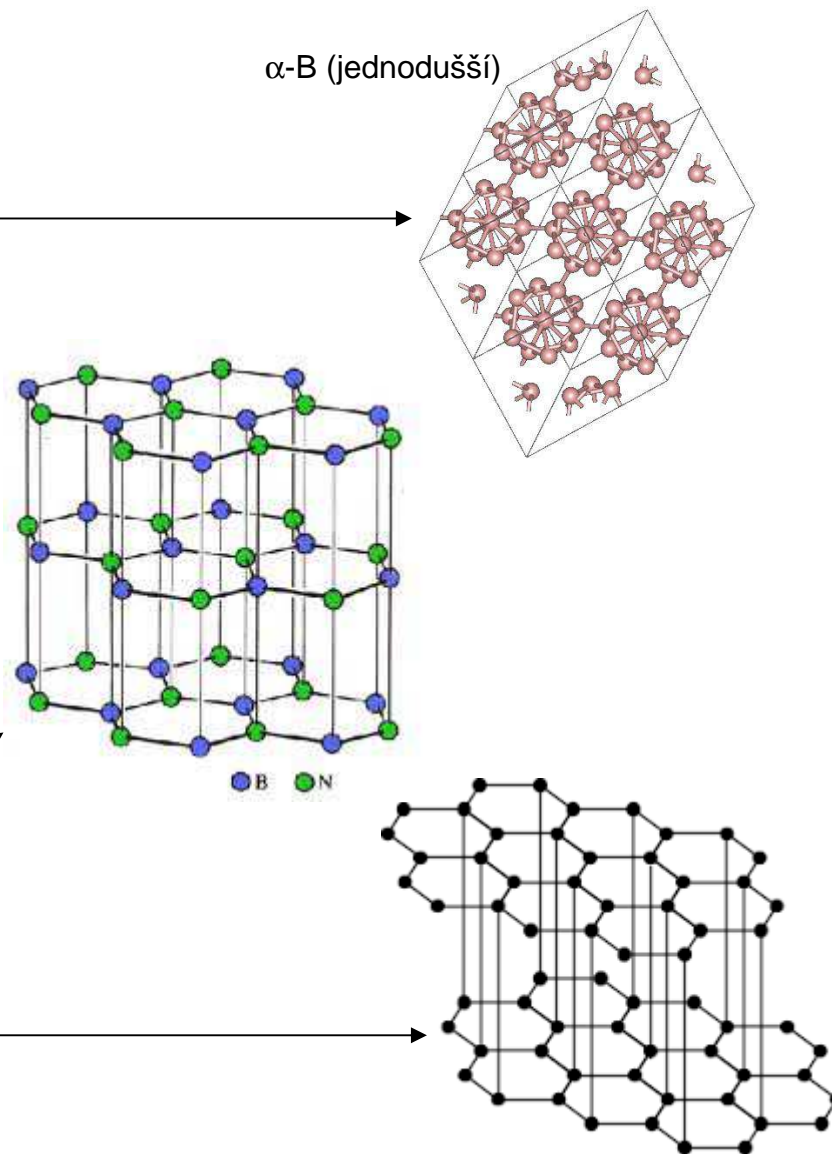
Smíšený charakter vazeb

(shrnutí vybraných příkladů - mnoho je již uvedeno výše)

Bor (α a β): dvacetistěny B_{12}
v nichž má B koordinační číslo 5
(ale jen 3 valenční elektrony)
- charakter vazeb má nejbližže
velmi slabým kovalentním; mezi
 B_{12} obvyčejné kovalentní vazby

h-BN: zde nejsou vazby mezi
rovinami šestiúhelníků jen van
der Waalsovy, ale i iontové.
Roviny BN se proto nastaví tak,
aby byly B^+ a N^- nad sebou
(u grafitu jsou roviny C o
mřížkovou konstantu posunuté)

α -B (jednodušší)



Lonepairs

Ne všechny valenční elektrony se ochotně účastní vazeb.
U zaplněných slupek nebo orbitalů (noble gases, noble metals zmíněné výše) je to jasné. Týká se to ale i dalších.

Kyslík (H_2O , $\text{O}=\text{O}$, SiO_2 , ...):

- 6 valenčních elektronů celkem
 - 4 elektrony vytvoří 2 lonepairs
 - 2 vazebné elektrony
- včetně 2 elektronů dodaných vázanými atomy jich s kyslíkem interaguje ideálních 8 (zaplněná slupka)

Dusík (NH_3 , $\text{N}\equiv\text{N}$, Si_3N_4 , ...):

- 5 valenčních elektronů celkem
 - 2 elektrony vytvoří 1 lonepair
 - 3 vazebné elektrony
- včetně 3 elektronů dodaných vázanými atomy je jich opět 8

Vibrace mřížky

nejprve připomenutí co to je reciproký prostor

V reálném prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ (\mathbf{a}_{1-3} nemusí definovat "skutečnou" primitivní buňku krystalu, ale i např. její celočíselný násobek - o to teď nejde)

Zdefinujme obecný mřížový vektor $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$
kde n_{1-3} jsou celá čísla

V reciprokém prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3$ ($\mathbf{A}_1 = 2\pi \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, atd.)

Zdefinujme obecný vektor reciproké mříže

$\mathbf{G} = m_1\mathbf{A}_1 + m_2\mathbf{A}_2 + m_3\mathbf{A}_3$ (mimochoodem $e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1$)

Primitivní buňka reciproké mříže (= Wigner-Seitzova buňka v reciprokém prostoru) se nazývá první Brillouinova zóna

Vibrace mřížky

(zejména souvislost s Ramanem a FTIR)

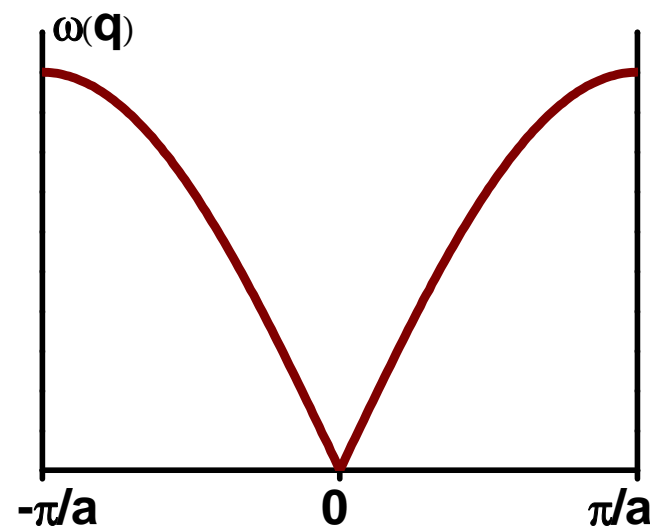
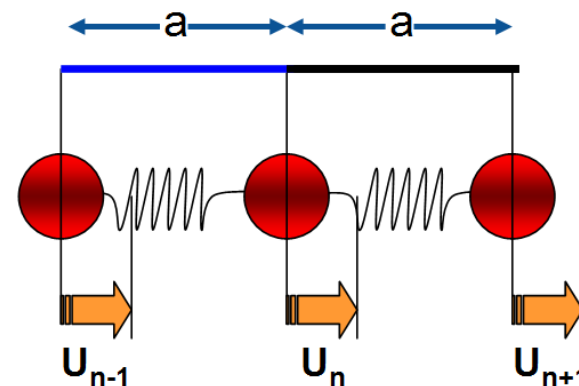
Nejprve připomenutí z FPL1

pro 1D řetěz atomů - kuličky o hmotnosti m spojené pružinkami o tuhosti k - lze odvodit disperzní vztah $\omega(q)$ (vlnočet výjimečně značím q , protože k je tuhost)

$$\omega = 2\sqrt{(k/m)} \cdot |\sin(qa/2)|$$

(periodický s periododou $2\pi/a$
- velikost Brillouinovy zóny)

- $\omega_{\max} = 2\sqrt{(k/m)}$
- fázová rychlost $v_f = \omega(q)/q$
- grupová rychlost $v_g = d\omega(q)/dq$
- pro dlouhé vlny (zvuk) $qa \ll 1$
 $\Rightarrow v_g = v_f = a\sqrt{(k/m)}$



Vibrace mřížky

(zejména souvislost s Ramanem a FTIR)

pro 1D řetěz dvou různých prvků
(m, M) má disperzní vztah 2 větve

- akustickou: atomy kmitají ve fázi
- optickou: vedlejší atomy v protifázi

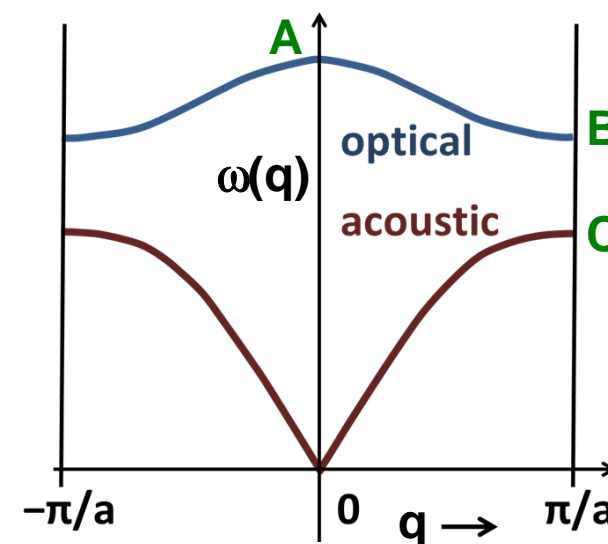
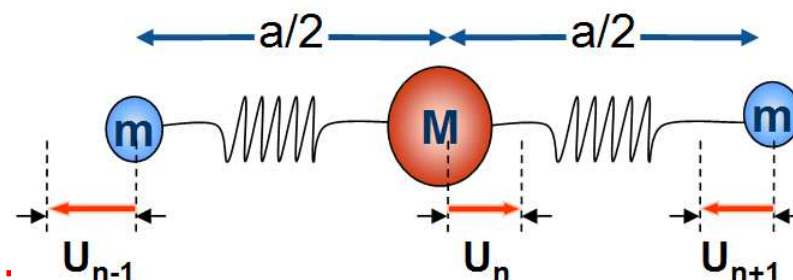
(mechanické buzení nezávisí na náboji /
druhu atomu, buzení EM polem ano)

- $\omega_{\max} = \sqrt{2k[1/m+1/M]}$
- zakázané frekvence mezi
 $\sqrt{2k/M}$ a $\sqrt{2k/m}$

bod A: nehybné těžiště

bod B: kmitají jen lehčí atomy

bod C: kmitají jen těžší atomy



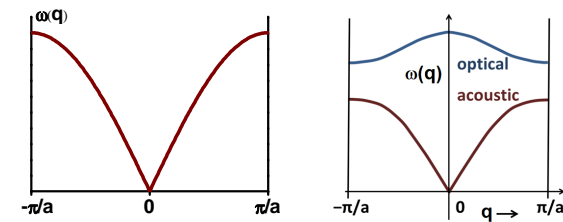
Vibrace mřížky

(zejména souvislost s Ramanem a FTIR)

Proč jsou obrázky kvalitativně odlišné?
Neměly by pro $m=M$ splynout?

Proč je maximální frekvence

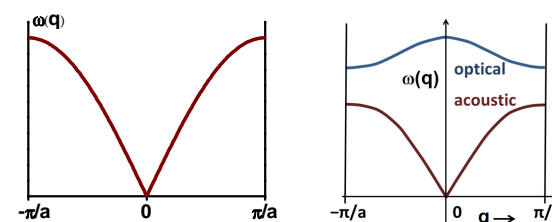
$2\sqrt{k/m} = \sqrt{2k[1/m+1/M]}$ sice po dosazení $m=M$ stejná,
ale dosažena jednou na okraji a jednou uprostřed Brill. zóny?



Vibrace mřížky

(zejména souvislost s Ramanem a FTIR)

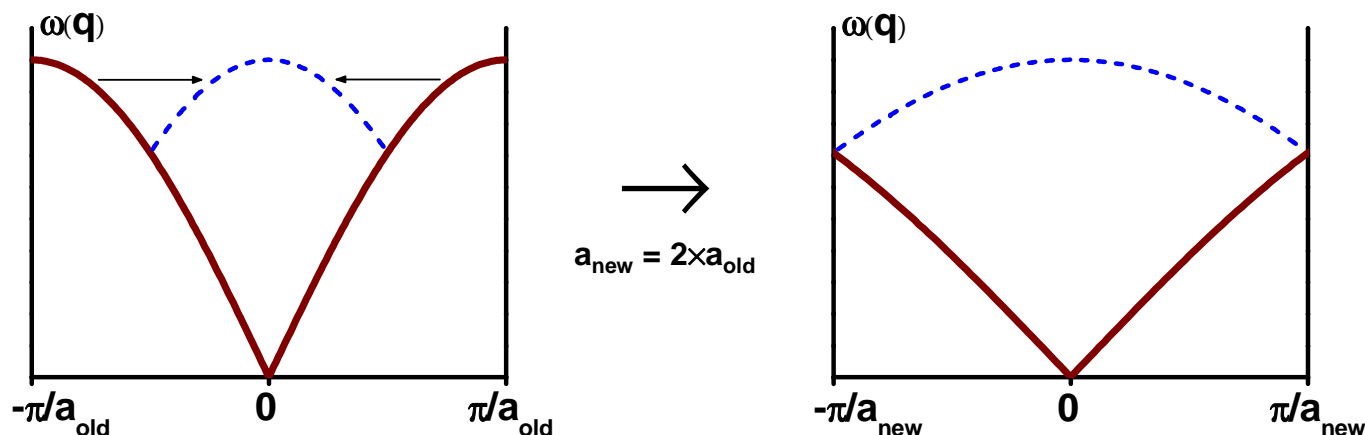
Proč jsou obrázky kvalitativně odlišné?
Neměly by pro $m=M$ splynout?



Proč je maximální frekvence

$2\sqrt{k/m} = \sqrt{2k[1/m+1/M]}$ sice po dosazení $m=M$ stejná,
ale dosažena jednou na okraji a jednou uprostřed Brill. zóny?

Protože pro dvouatomový řetězec je perioda (a) dvojnásobná
 \Rightarrow Brillouinova zóna je poloviční \Rightarrow křivka se překlopí dovnitř



Vibrace mřížky

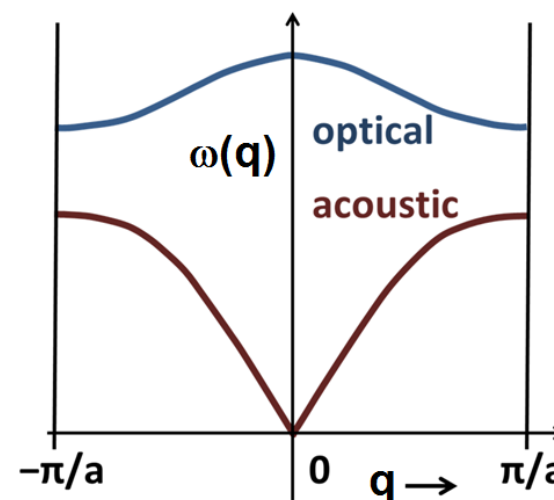
(zejména souvislost s Ramanem a FTIR)

Pro 3D materiál máme 3 akustické větve (1 podélnou, 2 příčné) a zejména *mnoho* optických (podle složitosti primitivní buňky)

Vibrační frekvence jsou pro daný materiál (vibrační módy dané vazby) charakteristické

Měření:

- **FTIR** = Fourier transform **infrared spectroscopy**
(Fourierova transformace "jen" urychluje měření díky možnosti měřit všechny vlnové délky najednou; o to teď nejde)
- **Raman spectroscopy**



FTIR

Energie fotonu "letícího kolem vazby" se do vibrací této vazby investovat může, ale nemusí. Elektromagnetické pole reaguje s dipóly \Rightarrow nutná je změna dipólového momentu.

FTIR

- zdrojem je infračervený foton, který se pohltí celý
- dipólový moment indukován změnami souřadnic atomů
- nelze proto analyzovat
 - vibrační módy kde je dipólový moment nulový
 - jednoprvkové materiály (\Rightarrow atomy mají nulový náboj)
kde je dipólový moment nulový vždy (proto jsou různé fáze C, C:H, Si, apod. nejdůležitějšími aplikacemi Ramana)
- z vibračních frekvencí, pokud odlišíme podélné a příčné, lze spočítat statickou dielektrickou konstantu (Lyddane-Sachs-Teller relationship; podrobněji v přednášce č. 8)

Ramanova spektroskopie

Energie fotonu "letícího kolem vazby" se do vibrací této vazby investovat může, ale nemusí. Elektromagnetické pole reaguje s dipóly \Rightarrow nutná je změna dipólového momentu.

Ramanova spektroskopie

- zdrojem je energetický (viditelný, UV, ...) foton, odrazí se
 - s původní frekvencí (Raleigh: většina fotonů; odfiltrujeme)
 - s frekvencí sníženou o IR frekvenci vazby (Stokes)
 - s frekvencí zvýšenou o IR frekvenci vazby (anti-Stokes)
- dipólový moment indukován deformací elektronového oblaku
- nelze proto analyzovat
 - vibrační módy které nemění polarizovatelnost
 - materiály kde nemění polarizovatelnost žádné vibrace (všechny atomy jsou ve středu symetrie) - NaCl, MgO, apod.
 - kovy, kde je polarizovatelnost nekonečná

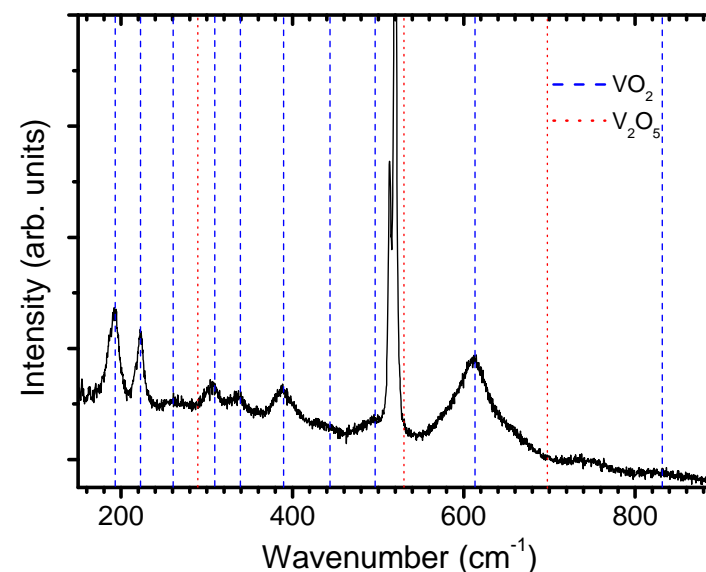
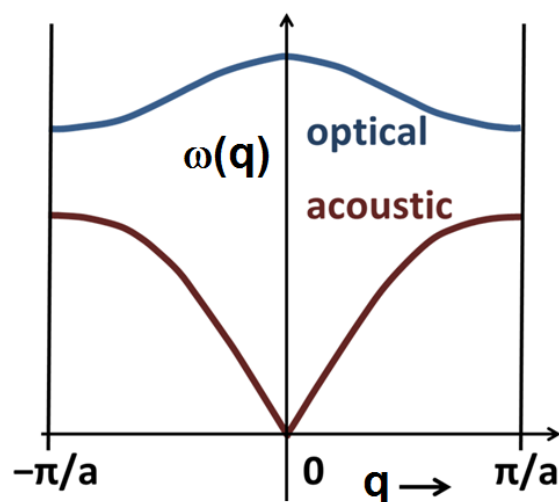
Vibrace mřížky

(zejména souvislost s Ramanem a FTIR)

Pro 3D materiál máme 3 akustické větve (1 podélnou, 2 příčné) a zejména *mnoho* optických (podle složitosti primitivní buňky)

Vibrační frekvence (měření: Raman, FTIR) jsou pro daný materiál (vibrační módy dané vazby) charakteristické

Čím to že naměříme diskrétní frekvence, nikoliv celé balíky povolených frekvencí (úseky osy y)?



Vibrace mřížky

(zejména souvislost s Ramanem a FTIR)

Pro 3D materiál máme 3 akustické větve (1 podélnou, 2 příčné) a zejména *mnoho* optických (podle složitosti primitivní buňky)

Vibrační frekvence (měření: Raman, FTIR) jsou pro daný materiál (vibrační módy dané vazby) charakteristické

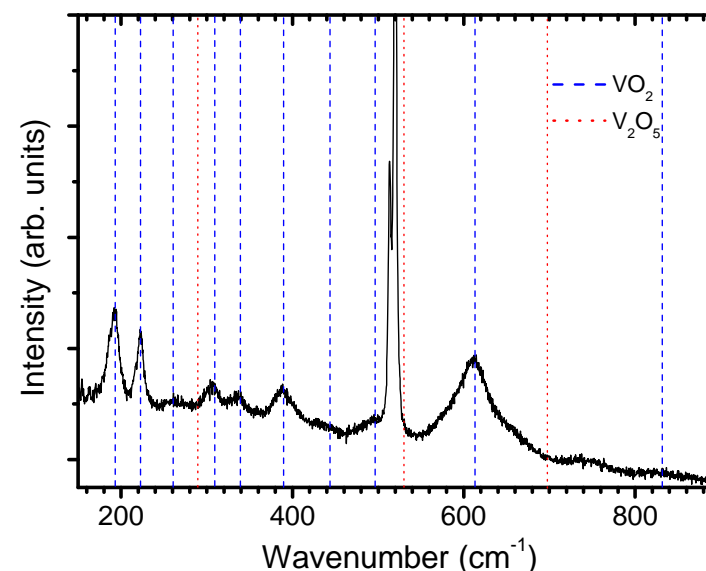
Čím to že naměříme diskrétní frekvence, nikoliv celé balíky povolených frekvencí (úseky osy ω)?

Protože kvůli zachování hybnosti se uplatní jen (optické) vibrace blízko středu Brillouinovy zóny

- Raman: $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{odlétající_foton}} - \mathbf{k}_{\text{přilétající_foton}}$

$$\Rightarrow |\mathbf{q}| \leq 2|\mathbf{k}| = 4\pi/\lambda \approx 10^{-3} 4\pi/a$$

- FTIR: rovnou $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{foton}}$



Fyzika pevných látek 2

přednáška č. 3

- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty**
(stručná verze; podrobněji v předmětu KFY/MPPL)
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfni materiály

Modelování pevných látek

"Experiment" provedený (rychle, levně) v počítači - chybějící článek mezi čistou (analytickou) teorií a reálným experimentem

V porovnání s analytickou teorií i experimentem stále krátká historie (několik desítek let)

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 31, NUMBER 2

AUGUST, 1959

Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*

B. J. ALDER AND T. E. WAINWRIGHT

Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California

(Received February 19, 1959)

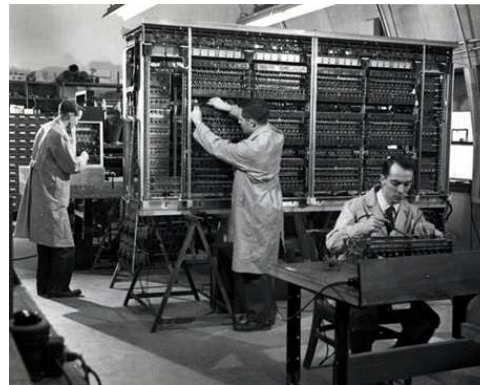
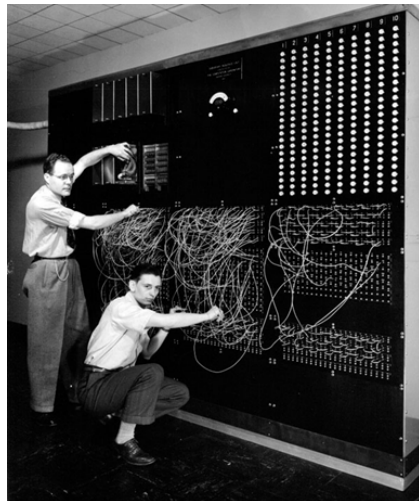
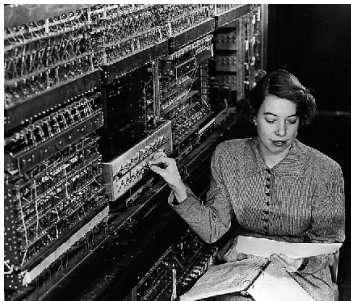
A method is outlined by which it is possible to calculate exactly the behavior of several hundred interacting classical particles. The study of this many-body problem is carried out by an electronic computer which solves numerically the simultaneous equations of motion. The limitations of this numerical scheme are enumerated and the important steps in making the program efficient on the computers are indicated. The applicability of this method to the solution of many problems in both equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics is discussed.

Modelování pevných látek

"Experiment" provedený (rychle, levně) v počítači - chybějící článek mezi čistou (analytickou) teorií a reálným experimentem

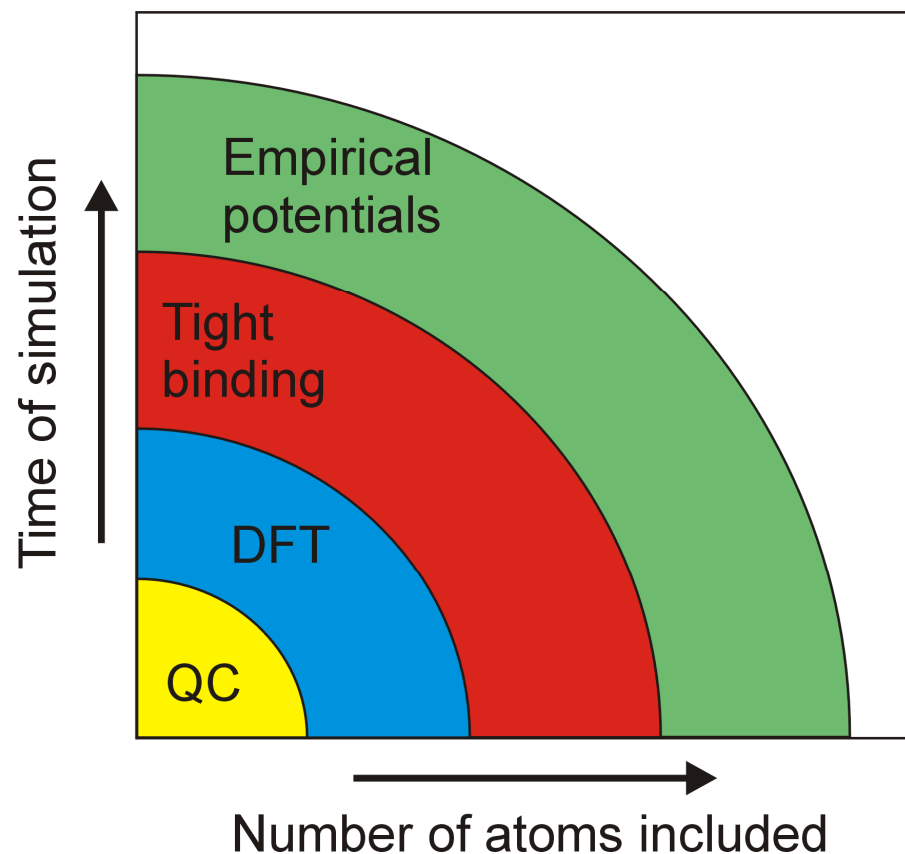
V porovnání s analytickou teorií i experimentem stále krátká historie (několik desítek let)

Po zpřístupnění dostatečně rychlých počítačů



nastal o to prudší rozvoj

Metody popisu interakcí mezi atomy



Od nejrychlejších =
nejméně přesných

- **Empirické potenciály**
(3. přednáška)
- **Tight binding**
(zástupce metod které jsou od
rozšíření DFT na ústupu)
- **Density Functional Theory**
(5. přednáška)
- **Quantum Chemistry**
(Hartree-Fock, post Hartree Fock aj.;
ještě přesnější a pomalejší než DFT)

Empirický potenciál

Základní zjednodušující předpoklad: atomy jsou (elasticky se srážející) kuličky. Někdy neutrální, někdy nabitě.

Empirický potenciál (force field) obsahuje

(1) Coulombický člen (*long range part*):

- přítomen pouze pokud uvažujeme že jsou atomy nabitě

(2) Členy působící na krátkou vzdálenost (*short range part*):

- přítomny vždy

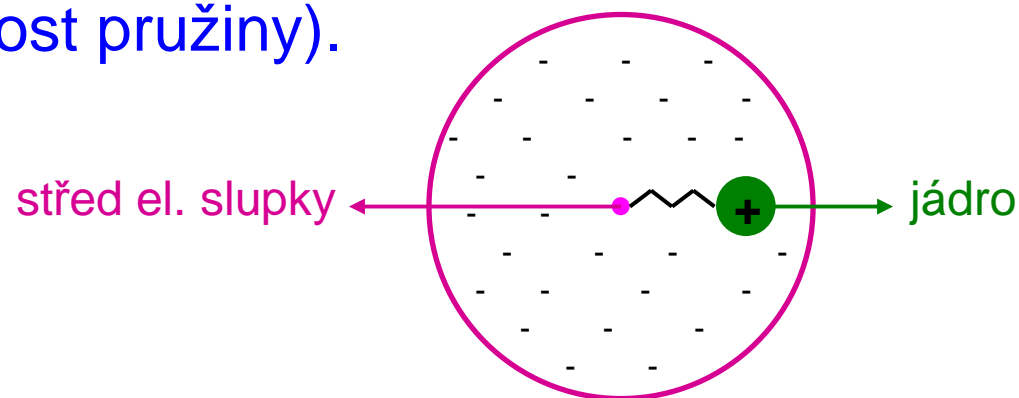
- někdy pojem "empirický potenciál" označuje pouze tyto *short range* členy

Long range (Coulombic) part

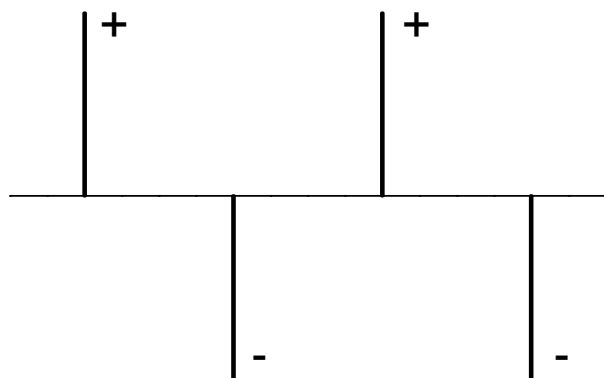
- (1) Ve studovaném systému je jediný prvek
⇒ náboje atomů jsou nulové
⇒ Coulombický člen smysl nemá
- (2) Ve studovaném systému je více prvků, ale s podobnými elektronegativitami (kovalentní vazby)
⇒ náboje atomů jsou skoro nulové
⇒ Coulombický člen není nutný
- (3) Ve studovaném systému je více prvků s odlišnými elektronegativitami (iontové vazby)
⇒ náboje atomů, mezi 0 a počtem valenčních elektronů (např. u Al_2O_3 O^{-x} a $\text{Al}^{+1.5x}$, 'x' mezi 0 a 2)
- (4) Ve studovaném systému je více prvků s velmi odlišnými elektronegativitami ("velmi iontové" vazby)
⇒ náboje atomů odpovídající počtu valenčních elektronů (např. u CaO O^{-2} a Ca^{+2})

Long range (Coulombic) part

- (5) V případě snahy o velkou sofistikovanost (za cenu velkého prodloužení doby výpočtu), např. u takzvaných *reactive bond order potentials* (podrobnosti později) mohou být **náboje proměnné** (každý atom má jiný, aktualizace po každé změně souřadnic).
- (6) Možnost započítat polarizovatelnost atomů (paralelně ke všem předchozím bodům): atom nemusí být jedna kulička, ale dvě kuličky (**jádro + střed elektronové slupky**) spojené pružinou. Celkový náboj viz výše, ale pro každý prvek máme dva další parametry (náboj elektronové slupky a tuhost pružiny).



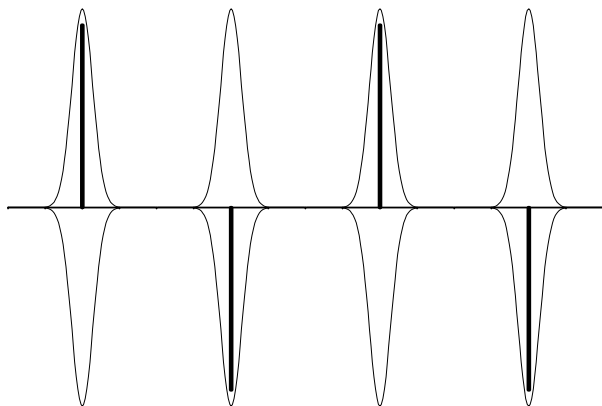
Ewaldova suma



Výpočet elektrostatické interakce **bodových nábojů** v krystalu
(lze adaptovat pro jakýkoliv systém s periodickými okrajovými podmínkami),

$$\frac{1}{2} \sum_n \sum_i \sum_j q_i q_j / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|$$
 (\mathbf{n} je mřížkový vektor, $i \neq j$ pro $\mathbf{n} = \mathbf{0}$),
konverguje velmi špatně

Ewaldova suma

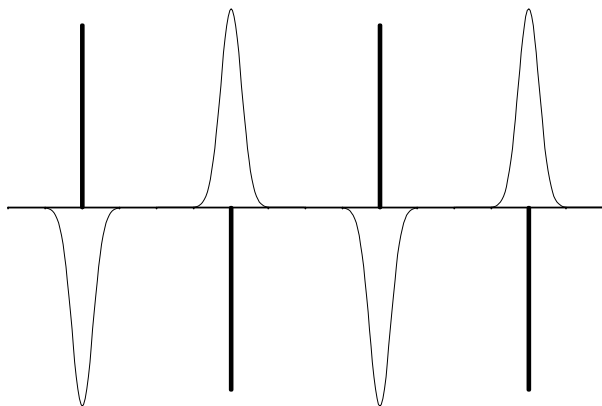


Výpočet elektrostatické interakce **bodových nábojů** v krystalu (lze adaptovat pro jakýkoliv systém s periodickými okrajovými podmínkami),

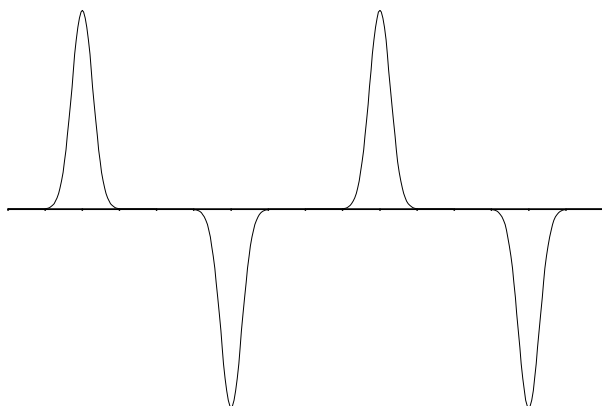
$1/2 \sum_n \sum_i \sum_j q_i q_j / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|$ (\mathbf{n} je mřížkový vektor, $i \neq j$ pro $\mathbf{n} = \mathbf{0}$),
konverguje velmi špatně

Nejčastější řešení (Ewald): ke každému **bodovému** náboji přičteme a odečteme obláček stejného (v absolutní hodnotě) náboje (např. gaussovský průběh - viz obrázek)

Ewaldova suma



Tuto část spočítáme v **reálném prostoru**: stejně velké náboje opačného znaménka se stíní ($\Rightarrow U \sim 1/r^2$ místo $1/r$), takže konvergence je tentokrát rychlá



Tuto část spočítáme v **reciprokém prostoru**: hladký periodický průběh tam přejde na rychle konvergující Fourierovu řadu

Short range part

(1) **Two-body potentials** (Lennard-Jones, Buckingham, ...):

- energie závisí jen na délce vazby
- typicky pro iontové krystaly

(2) **Multibody potentials** (Stillinger-Weber, Brenner, ...):

- energie závisí i na širším okolí, konkrétně koordinačních číslech atomů, úhlech mezi vazbami (*3-body pot.*), úhlech mezi vazbou a nějakou rovinou (*4-body pot.*)
- typicky pro kovalentně vázané materiály

(2a) **Reactive potentials** (REBO, REAXFF):

- extrémně sofistikovaná verze výše uvedeného

(3) **Embedded atom method** (EAM, MEAM):

- energie závisí i na širším okolí, konkrétně na příspěvku každého atomu k elektronovému oblaku a energii plynoucí z toho že atom v tomto oblaku sám sedí
- typicky pro kovy

Short range part

(1) **Two-body potentials** (Lennard-Jones, Buckingham, ...):

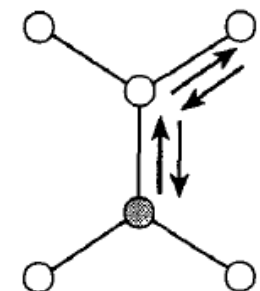
- energie závisí jen na délce vazby
- typicky pro iontové krystaly

(2) **Multibody potentials** (Stillinger-Weber, Brenner, ...):

- energie závisí i na širším okolí, konkrétně koordinačních číslech atomů, úhlech mezi vazbami (*3-body pot.*), úhlech mezi vazbou a nějakou rovinou (*4-body pot.*)

Pro ilustraci že nejde popsat cokoliv jakkoliv:
pro některé dvojice možných struktur (např. fcc \times bcc) jde ukázat že příslušný rozdíl energií je "fourth moment effect" (závisí na čtvrtém momentu hustoty elektronových stavů)

- \Rightarrow z kvantového hlediska započítání přeskoků elektronu po dráze délky 4
- \Rightarrow z hlediska empirických potenciálů započítání sousedů studované vazby (multibody potential)



Two-body potentials

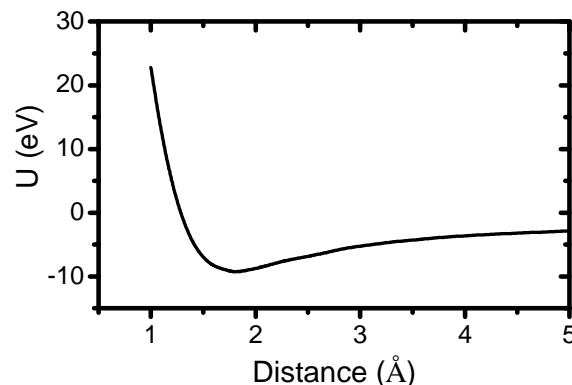
Nejjednodušší a nejintuitivnější (často však nepostačující)
možnost: energie závisí pouze na délce vazby (vzdálenosti
mezi atomy)

$U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, stručněji $U(r)$, pro jednu vazbu

$1/2 \sum_{i,j \neq i} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ pro celý systém

Bez ohledu na konkrétní vzorec (ty jsou níže) platí že síla
($-dU(r)/dr$) by měla být

- přitažlivá pro dlouhé vzdálenosti
- odpuzivá pro krátké vzdálenosti



Příklad: Ti-N interakce (součet
short-range a coulombické)
v nc-TiSiN

[J. Houska et al, Surf. Coat. Technol. 203, 3348 (2009)]

Lennard-Jones (2-body)

Nejčastěji (i když hlavně ze setrvačnosti) citovaný pair potential z předpočítačových dob

$$U = Ar^{-12} - Br^{-6} = \varepsilon[(r_m/r)^{12} - 2(r_m/r)^6]$$

kde r_m je poloha minima a ε energie v tom minimu

Br^{-6} : přitažlivý člen reprezentující van der Waalsovu sílu mezi dipóly

Ar^{-12} : odpudivý člen, zvolený tak aby se v dobách pomalých nebo žádných počítačů dobře počítal ($[r^{-6}]^2 = r^{-12}$)

Pro demonstraci omezené užitečnosti: všechny jednoprvkové materiály popsané LJ potenciálem se chovají kvalitativně stejně (např. chtějí krystalizovat ve stejné soustavě), jen mají jinou mřížkovou konstantu a kohezní energii.

Jinými slovy: existuje jediný LJ materiál, A a B jen udávají v jakých jednotkách měříme délku a energii.

Buckingham (2-body)

Pro popis pevných látek je Buckinghamův potenciál dnes (právem) častěji používaný než např. Lennard-Jonesův

$$U = Ae^{-r/\rho} - Cr^{-6} \text{ nebo } Ae^{-Br} - Cr^{-6}$$

Obvykle včetně Coulombického členu (ten u LJ není zvykem)

$$U = Ae^{-r/\rho} - Cr^{-6} + q_1q_2/4\pi\epsilon_0r$$

výhody oproti LJ:

- fyzikálnější ($e^{-r/\rho}$ lze zdůvodnit, r^{-12} nikoliv)
- vyšší flexibilita díky jednomu parametru navíc (včetně Coulombického členu dvěma parametry navíc)

nevýhoda oproti LJ:

- nefyzikální průběh pro $r \rightarrow 0$: $e^{-r/\rho}$ na rozdíl od r^{-12} pro $r \rightarrow 0$ nediverguje, proto $U(0) = -\infty$, nikoliv ∞ jako u LJ (v praxi nevadí - atomy se tak blízko neocitnou)

Buckingham (2-body)

Lze nalézt mnoho různých nabití téhož potenciálu pro tentýž materiál ... viz např. uvedené příklady pro TiO_2 (některé uvažují i polarizovatelnost - poslední 4 sloupce; některé předpokládají že interakce Ti-Ti je čistě Coulombická)

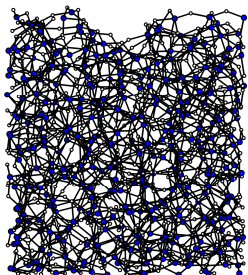
author	note	interaction	q1 (e)	q2 (e)	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)	K1 (eV Å ⁻²)	shell charge1 (e)	K2 (eV Å ⁻²)	shell charge2 (e)
Collins 96	rigid O	O-O	-2	-2	95253.3	0.16117	0				
		Ti-O	4	-2	186862	0.227815	0				
le Roux 97	polarized O	O-O	-2	-2	95253.3	0.16117	0	53963.1	-2.71547	53963.1	-2.71547
		Ti-O	4	-2	186862	0.227815	0			53963.1	-2.71547
Grimes 94	full charge	O-O	-2	-2	9547.96	0.21916	32	54.8	-2.8	54.8	-2.8
		Ti-O	4	-2	2549.4	0.2989	0	181.2	-0.1	54.8	-2.8
	partial charge	O-O	-1.75	-1.75	2230386.3	0.1429	321	32.2	-2.23	32.2	-2.23
		Ti-O	3.5	-1.75	1889.4	0.2989	0	121.2	-0.1	32.2	-2.23
Postl 86	rutile	O-O	-2	-2	180079	0.3086	0				
	anatase	O-O	-2	-2	205058	0.3029	0				
	brookite 1	O-O	-2	-2	193175	0.3055	0				
	brookite 2	O-O	-2	-2	186146	0.3072	0				
	rutile	Ti-O	4	-2	416350	0.2639	0				
	anatase	Ti-O	4	-2	440826	0.2607	0				
	brookite	Ti-O	4	-2	430199	0.262	0				
Bush 94		O-O	-2	-2	25.41	0.6937	32.32	20.53	-2.513	20.53	-2.513
		Ti-O	4	-2	2088.107	0.2888	0	253.6	1.678	20.53	-2.513
Catlow 77		O-O	-2	-2	22764.3	0.149	112.2	86.4	-2.53	86.4	-2.53
& Lewis 85		Ti-O	4	-2	754.2	0.3879	0	37.3	2.89	86.4	-2.53
Matsui 91		Ti-Ti	2.196	2.196	31124.0	0.154	5.2476				
		O-O	-1.098	-1.098	11784.0	0.234	30.2262				
		Ti-O	2.196	-1.098	16960.0	0.194	12.5943				

Buckingham (2-body)

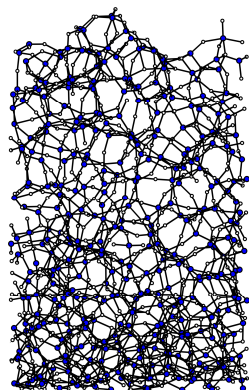
Pro všechny výše uvedené potenciály platí, že reálně existující krystalické fáze představují (lokální) energetická minima

Při modelování růstu materiálů však všechny výše uvedené potenciály na správný výsledek nevedou \Rightarrow před ostrým použitím testovat !

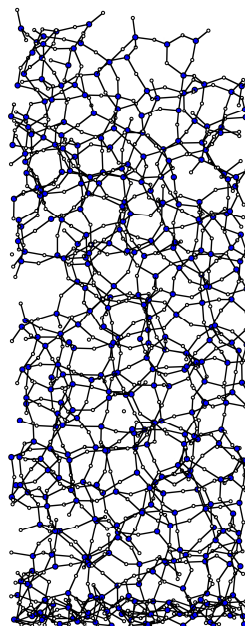
Matsui 91



Postl 86



Collins 96



Příklad: růst amorfního TiO_2
(250 Ti + 500 O, vždy 1 eV)

Tersoff (3-body)

$$U_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) - \gamma_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (i,j,k \text{ značí atom; } I,J,K \text{ značí prvek})$$

$$\text{kde } f_R(r_{ij}) = A_{IJ} \exp(-a_{IJ} r_{ij})$$

$$f_A(r_{ij}) = B_{IJ} \exp(-b_{IJ} r_{ij})$$

$$f_C(r_{ij}) = 1$$

$$0.5 + 0.5 \cos[\pi(r_{ij} - R_{IJ}) / (S_{IJ} - R_{IJ})]$$

$$0$$

$$\text{pro } r_{ij} \leq R_{IJ}$$

$$\text{pro } R_{IJ} < r_{ij} \leq S_{IJ}$$

$$\text{pro } r_{ij} > S_{IJ}$$

(jen zajišťuje hladký pokles k nule)

$$\text{a především } \gamma_{ij} = \chi_{IJ} (1 + \beta_I^{\eta_I} [\sum f_C(r_{ik}) \omega_{IK} g(\theta_{ijk})]^{\eta_I})^{-1/2\eta_I}$$

$$\text{kde } g(\theta_{ijk}) = 1 + c_I^2/d_I^2 - c_I^2/[d_I^2 + (h_I - \cos\theta_{ijk})^2]$$

v klíčové funkci

$$\gamma = f(\chi_{IJ}, \beta_I, \beta_J, \eta_I, \eta_J, c_I, c_J, d_I, d_J, h_I, h_J, r_{ik}, r_{jk}, \theta_{jik} \text{ přes všechna } k)$$

je ukryta slíbená závislost vazebné energie na okolí vazby

Tersoff (3-body)

$$U_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) - \gamma_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (i,j,k \text{ značí atom; } I,J,K \text{ značí prvek})$$

kde $f_R(r_{ij}) = A_{IJ} \exp(-a_{IJ} r_{ij})$

$$f_A(r_{ij}) = B_{IJ} \exp(-b_{IJ} r_{ij})$$

$$f_C(r_{ij}) = 1$$

$$0.5 + 0.5 \cos[\pi(r_{ij} - R_{IJ}) / (S_{IJ} - R_{IJ})]$$

$$0$$

$$\text{pro } r_{ij} \leq R_{IJ}$$

$$\text{pro } R_{IJ} < r_{ij} \leq S_{IJ}$$

$$\text{pro } r_{ij} > S_{IJ}$$

(jen zajišťuje hladký pokles k nule)

a především $\gamma_{ij} = \chi_{IJ} (1 + \beta_I \eta_i [\sum f_C(r_{ik}) \omega_{IK} g(\theta_{ijk})] \eta_i)^{-1/2\eta_i}$



zobecněné - neceločíselné - koordinační
číslo (studovanou vazbu nepočítaje)

Tersoff (3-body)

Počet fitovaných parametrů se stává velmi vysokým, např. 45 pro tříprvkový systém (jako je SiNH - viz tabulka)

±

Atom	A eV	a Å ⁻¹	B eV	b Å ⁻¹	R Å	S Å	β -	η -	c -	d -	h -
N	6368.14	5.43673	511.76	2.7	1.8	2.1	5.2938e-3	1.33041	20312	25.5103	-0.56239
Si	1830.8	2.4799	471.18	1.7322	2.7	3.0	1.1e-6	0.78734	100390.0	16.217	-0.59825
H	86.712	3.7879	43.5310	1.98	0.8	1.0	4.0	1.0	0.0	1.0	1.0

(a) □

Atom pair		χ -	ω -
N	N	0.0	1.0
N	Si	0.65	1.0
N	H	0.76	1.0
Si	Si	1.0	1.0
Si	H	0.78	1.0
H	H	1.0	1.0

(b)

Různé značení stejných veličin v různých zdrojích, např.

- $a_{IJ} = (a_i + a_j)/2$ (ekvivalent pro b_{IJ})
- $A_{IJ} = (A_i A_j)^{0.5}$ (ekvivalenty pro B_{IJ} , R_{IJ} , S_{IJ})
- $a = \lambda = \lambda_1$, $b = \mu = \lambda_2$, $\eta = n$, $h = \cos\theta_0$
- $(S-R)/2 = D$, $(S+R)/2 = R'$

Reactive force field (ilustrativně)

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + \\ E_{\text{conj}} + E_{\text{H}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coul}}$$

jen jako příklad (více verzí; více konvencí jak členy značit)

E_{b} = bond energy

E_{lp} = lone-pair energy

E_{over} = overcoordination energy

E_{under} = undercoordination energy

E_{val} = valence angle energy

E_{pen} = double-bond valence angle penalty

E_{coa} = valence angle conjugation energy

E_{tors} = torsion energy

E_{conj} = conjugation energy

E_{H} = hydrogen bond energy

E_{vdW} = van der Waals energy

E_{Coul} = Coulomb energy (náboje jsou průběžně updatované)

Fitovaných parametrů už nejsou desítky ale stovky

Embedded atom method

- Jak uvedeno výše: energie závisí (kromě 2-body interakce) i
- na příspěvku každého atomu k elektronovému oblaku a
 - na energii plynoucí z toho že atom v tomto oblaku sám sedí

Embedded atom method (EAM)

- pro každou dvojici prvků 1 řada dat: 2-body interakce
- pro každý prvek dvě další řady dat: electron cloud contributing function a embedding function
- celkem tedy $N(N+1)/2 + 2N$ řad

Modified EAM (MEAM)

- electron cloud contributing function závisí i na úhlu (obláček náboje kolem jádra atomu není izotropní, ale respektuje symetrii krystalu)

EAM - příklady přesnosti

Thermal expansion coefficient (10^{-6} K^{-1})

Element	EAM	Experiment
Cu	16.4	16.7
Ag	21.1	19.2
Au	12.9	14.1
Ni	14.1	12.7
Pd	10.9	11.5
Pt	7.8	8.95

Melting temperature (K)

Element	EAM	Experiment
Cu	1340	1358
Ag	1170	1234
Au	1090	1338
Ni	1740	1726
Pd	1390	1825
Pt	1480	2045

Activation energy for self-diffusion (eV)

Element	EAM	Experiment
Cu	2.02	2.07
Ag	1.74	1.78
Au	1.69	1.74
Ni	2.81	2.88
Pd	2.41	< 2.76
Pt	2.63	2.66

Software - klasické výpočty

Hlavním problémem není napsat program integrující pohybové rovnice, ale získat vhodný empirický potenciál (viz výše)



Existuje mnoho programů, obvykle zdarma

U "exotičtějších" empirických potenciálů je třeba vybrat program kde je daný EP implementován (pro některé EP přímo existuje jednoúčelový specializovaný software)

Příklad 1: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS), www.lammps.org
- asi nejdůležitější

Příklad 2: DL-POLY, www.ccp5.ac.uk/software
- ze specialit které v LAMMPS (zatím) chybí je implementována např. polarizovatelnost atomů

Hlavní simulační algoritmy

(pro danou množinu atomů a simulační buňku)

Většina níže uvedeného platí bez ohledu na metodu popisu interakcí (tj. nejen pro empirické potenciály)

- 1) Automatická optimalizace geometrie, tj. hledání struktury s nejnižší energií (nikoliv globálního minima, ale lokálního minima v jehož blízkosti je výchozí geometrie)
- 2) Výpočet energie pro několik geometrií (několik lokálních minim) - zajímají nás rozdíly energií
- 3) Sledování časového vývoje systému, tzv. molekulární dynamika (název se používá i pro pevné látky)
- 4) Kombinace výše uvedeného (optimalizace geometrie následovaná MD, proměná množina atomů při modelování růstu vrstev, atd.)

Využití MD pro simulace růstu vrstev

Nadprůměrně oceňovaná aplikace výpočtů - nejen kvůli objektivní užitečnosti, ale také díky intuitivnosti / snadné srozumitelnosti i pro teoreticky neškolené experimentalisty

Prerekvizity na straně teorie

- interakční potenciál (force field) zahrnující všechny přítomné prvky (pokud chceme modelovat i nukleaci tak včetně substrátu)
- program kde je použití tohoto potenciálu implementováno

Prerekvizity na straně experimentu

- vědět z jakých atomů nebo radikálů vrstva roste (u CVD to není samozřejmost), pokud to není testovaným parametrem
- vědět na čem roste, pokud chceme modelovat i nukleaci (souřadnice atomů, ne jen označení typu 'vlákna bavlny')

Využití MD pro simulace růstu vrstev

(simulační algoritmus)

Velmi intuitivní - co nejděrněji reprodukuje experiment

- 1) **Substrát** nebo již existující část rostoucího krystalu
(volíme horizontální velikost, složení, strukturu, teplotu T)
- 2) **Nové atomy** / molekuly nad povrchem
(volíme složení toku částic a jejich energie E)
- 3) **Fixed-energy (NVE) run** (kontrolujeme jen T substrátu)
(srážky atomů, zánik a vznik vazeb, předání energie do objemu vrstvy)
- 4) **Fixed-temperature (NVT) run**
(odstranění přebytečné energie, obnovení depoziční teploty)
- 5) **Odstranění** odprášených / desorbovaných částic a návrat do bodu 2 (typicky tisíce cyklů)

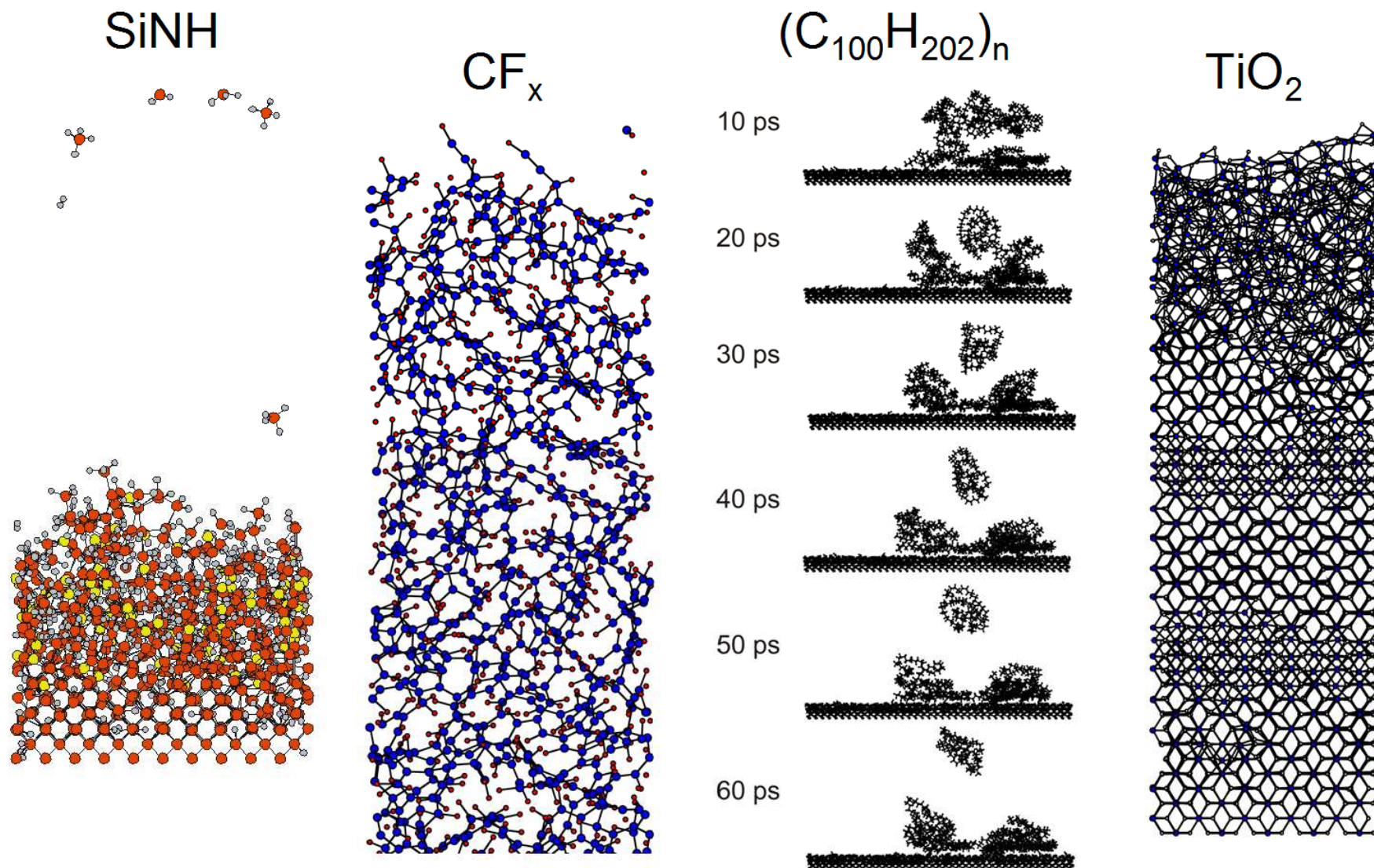
Využití MD pro simulace růstu vrstev

(shrnutí výhod)

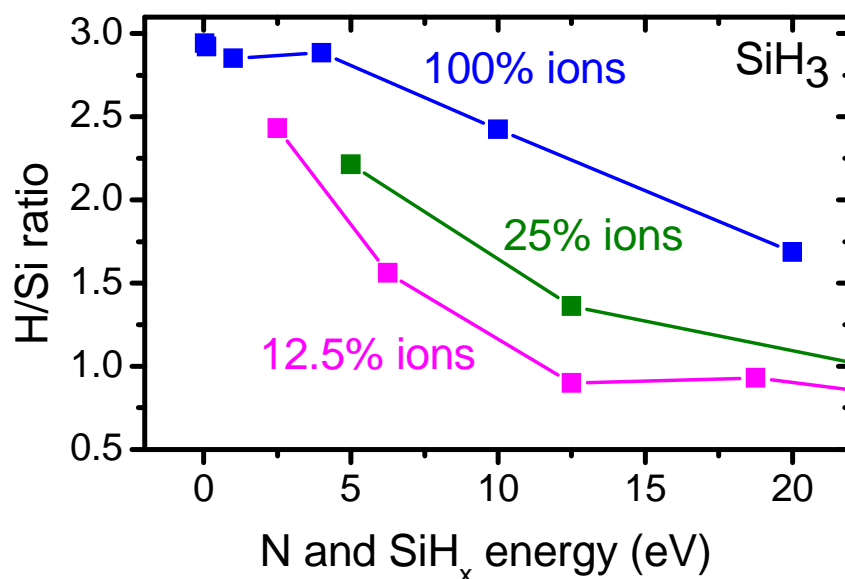
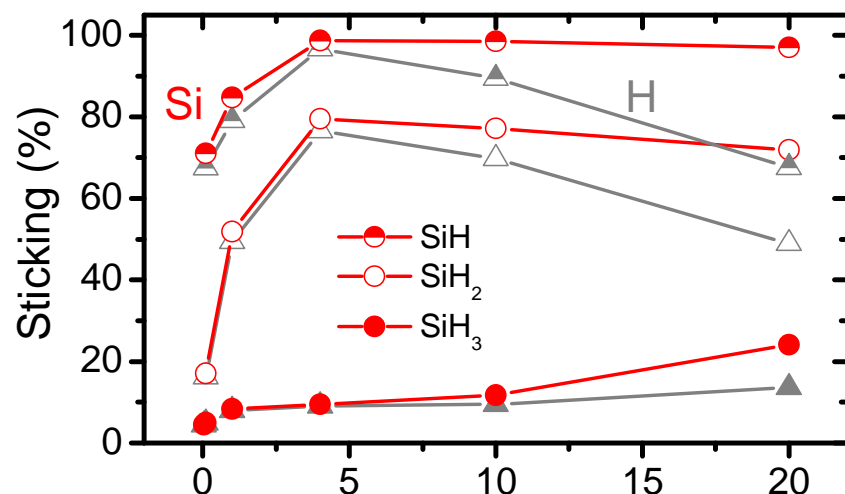
- 1) Je možné studovat zvlášť (podmínky nutné pro) nukleaci krystalů a zvlášť (podmínky nutné pro) růst krystalů (pokud obejdeme nukleaci použitím krystalického "substrátu"). Při experimentu typicky dochází k obojímu současně.
- 2) Je možné oddělit vliv jednotlivých částí celkového toku částic (kov \times kyslík, pomalé \times rychlé, atd.) pomocí modelování individuálních dopadů). Při experimentu je rostoucí vrstva bombardována vším současně.
- 3) Je možné snadno oddělit vliv jednotlivých procesních parametrů (například teploty a energie dopadajících částic).

Využití MD pro simulace růstu vrstev

(ilustrace použitelnosti pro široké spektrum materiálů)



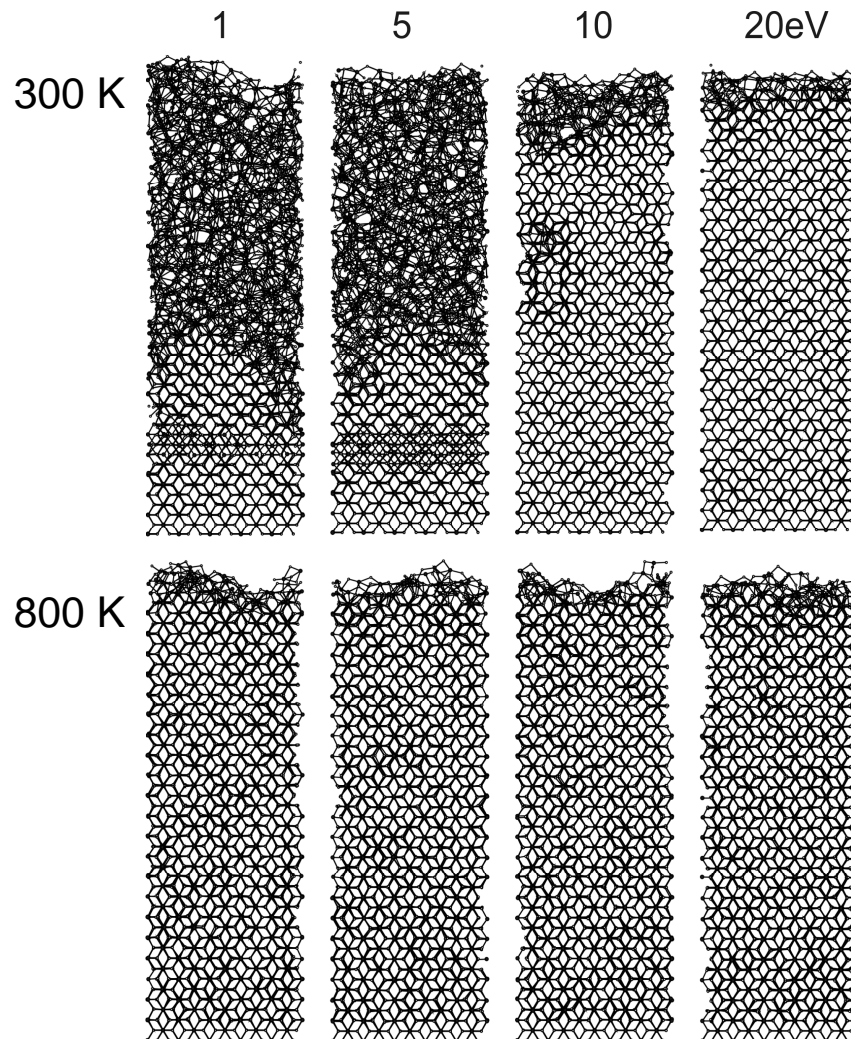
Příklad 1 - růst SiNH z $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$



- Radikálů SiH_3 je v plazmatu nejvíc, ale mají mnohem nižší koeficient ulpění než SiH_2 (a SiH) \Rightarrow jednotlivé radikály mají jiné relativní důležitosti než co naznačují pouhé analýzy složení plazmatu
- Při růstu z SiH_3 je poměr H/Si nižší (resputtering H silnější)
 - pro vyšší energii na částici
 - pokud je stejná celková energie rozdělena mezi méně částic

Příklad 2 - růst TiO_2

rutil (zde) \times anatas (příští slide)



■ Experiment:

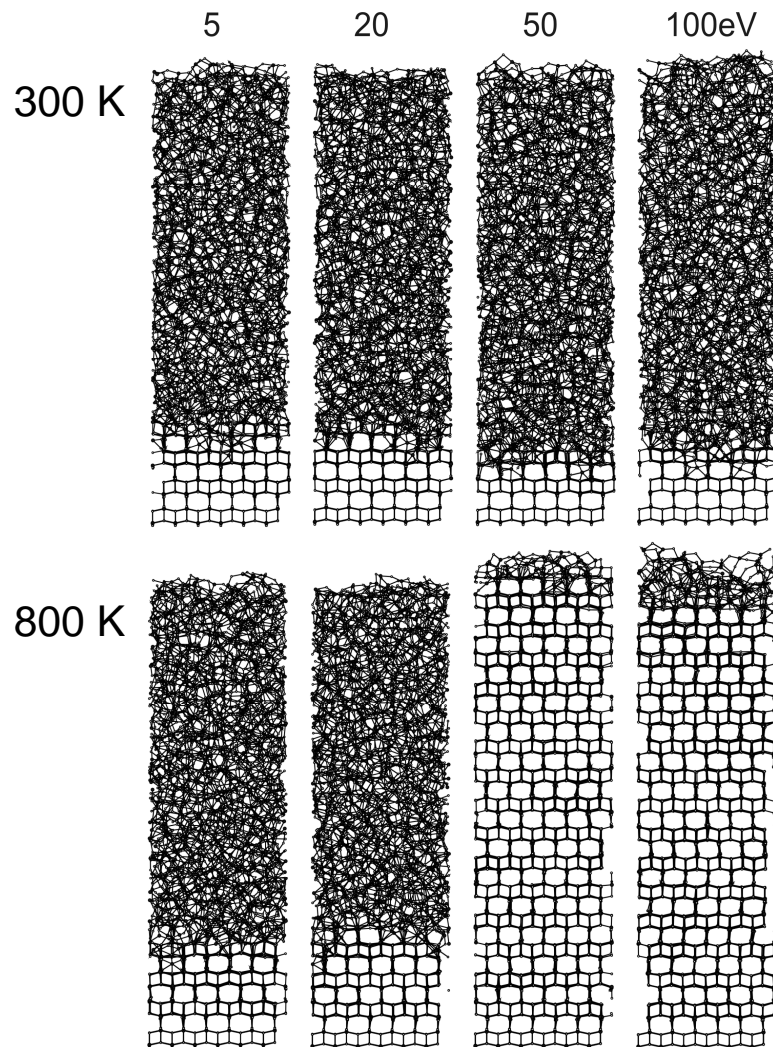
- depozice rutilu vyžaduje vyšší E a/nebo T

■ Simulace:

- vyšší E a/nebo T je třeba jen pro nukleaci
- když už jednou nukleuje tak rutil naopak roste v širším rozsahu podmínek než anatas

Příklad 2 - růst TiO_2

rutil (minulý slide) × anatas (zde)



■ Simulace:

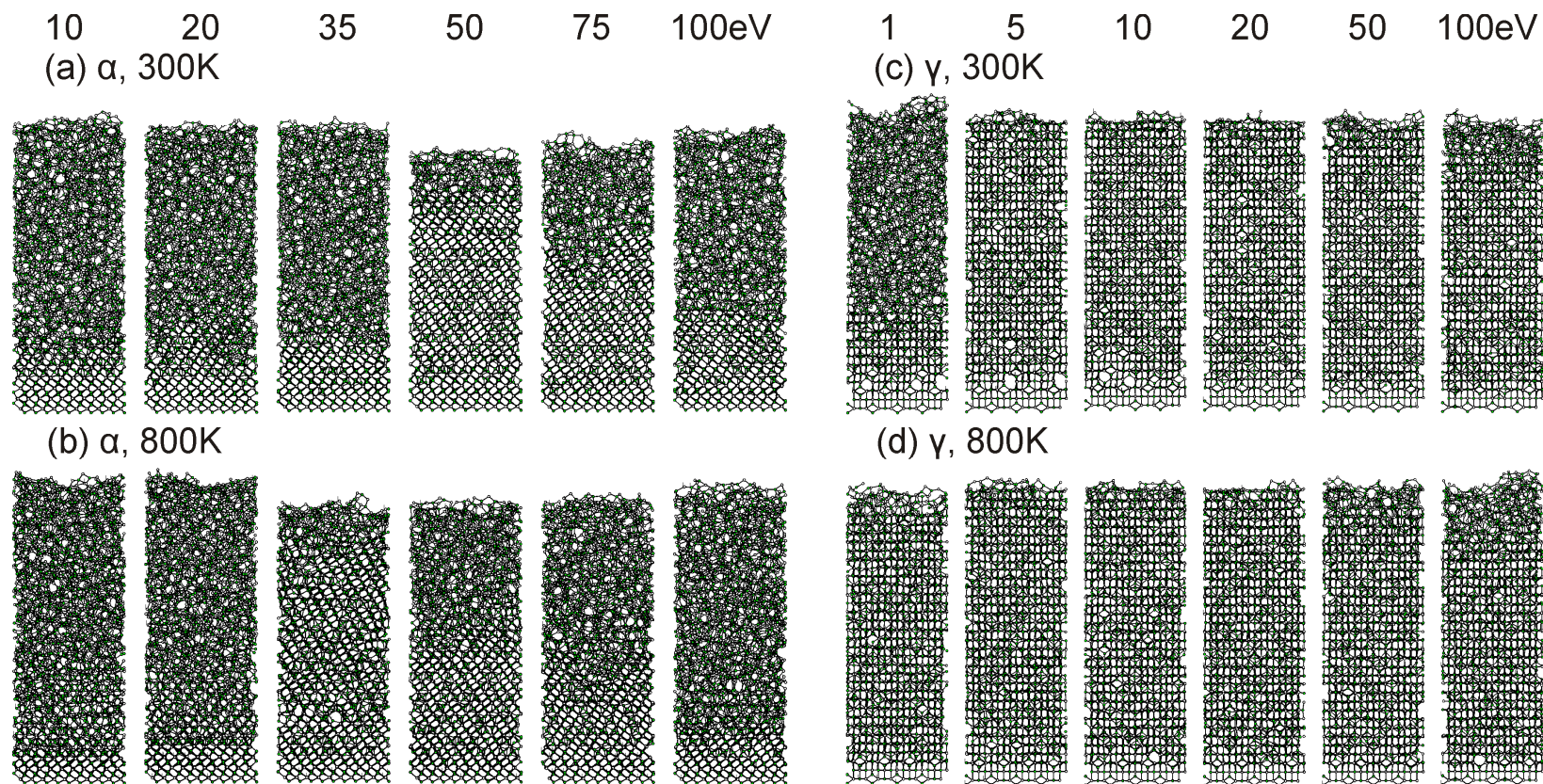
- amorfizace pro příliš nízkou E , příliš nízkou T
- amorfizace dokonce i pro příliš vysokou E (zde neukázáno)



■ Kvalitativní rozdíl

- přítomnost anatasu je kontrolována jeho růstem
- přítomnost rutilu je kontrolována jeho nukleací

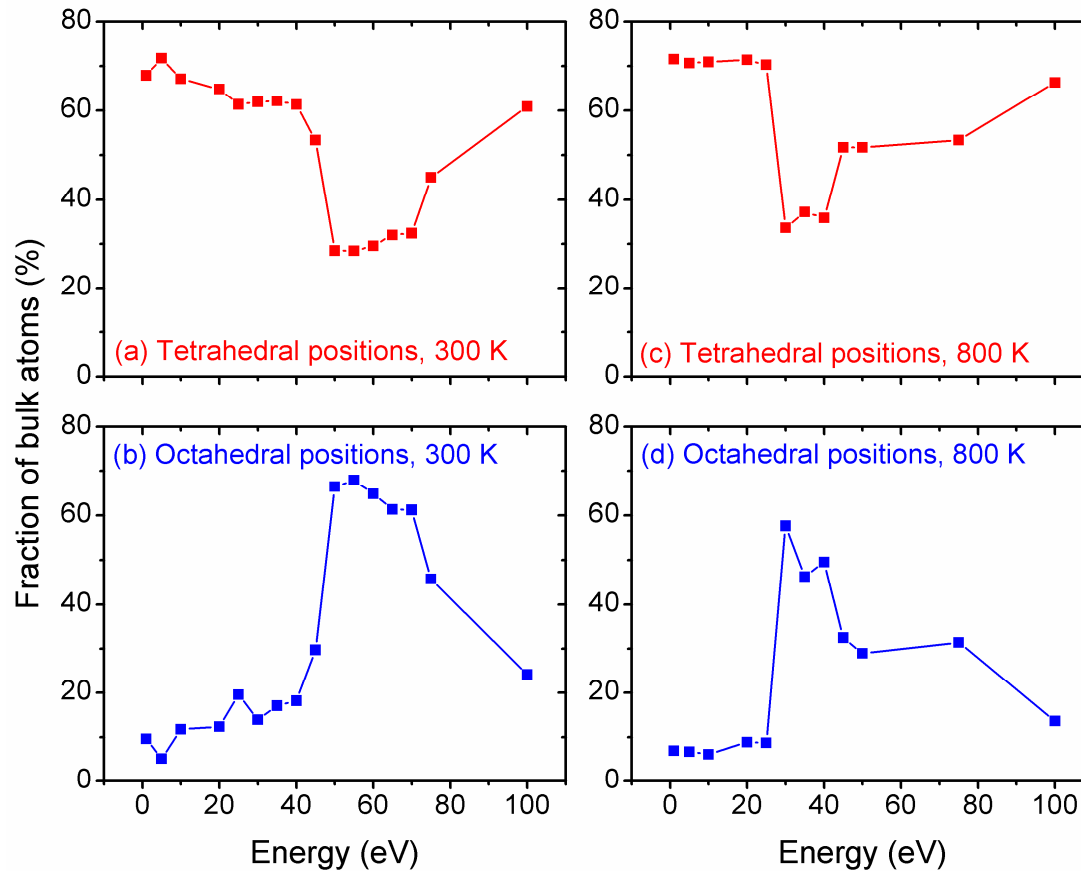
Příklad 3 - růst Al_2O_3



- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: energiové okno
 - 50 eV pro 300 K
 - 35 eV pro 800 K

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: růst pro téměř jakoukoliv energii

Příklad 3 - růst $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



- **příliš nízká E :**
nedostatečná pro
zaražení Al do
oktahedrálních pozic
- **příliš vysoká E :**
hromadění ionty
indukovaných defektů,
vedoucí nakonec k amorfizaci

Software - vizualizace

Příklad jednoduchého programu: **XBS** (Balls + Sticks)

1) Soubor se souřadnicemi atomů (GEOMETRY.xyz)
převédeme do formátu kterému xbs rozumí (wann.bs)

2) Na konec souboru wann.bs přidáme informace o průměru
a barvě kuliček, průměru a barvě vazeb, maximální délce
vazeb (2.3 Å pro Ti-O), měřítku (*scale*), kroku při rotaci (*inc*)

```
# usage:
# awk -f awk.wann GEOMETRY.xyz

BEGIN { system("/bin/rm -f wann.bs") }

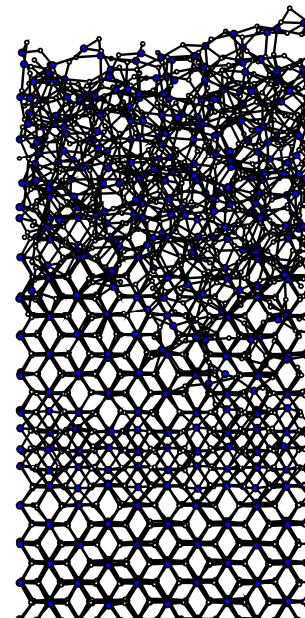
    { print "atom ",$1,$2,$3,$4 >> "wann.bs" }

END { print "spec Ti 0.25 grey "      >> "wann.bs"
      print "spec O 0.15 black"      >> "wann.bs"

      print "bonds O Ti 0",2.3,"0.02 grey" >> "wann.bs"

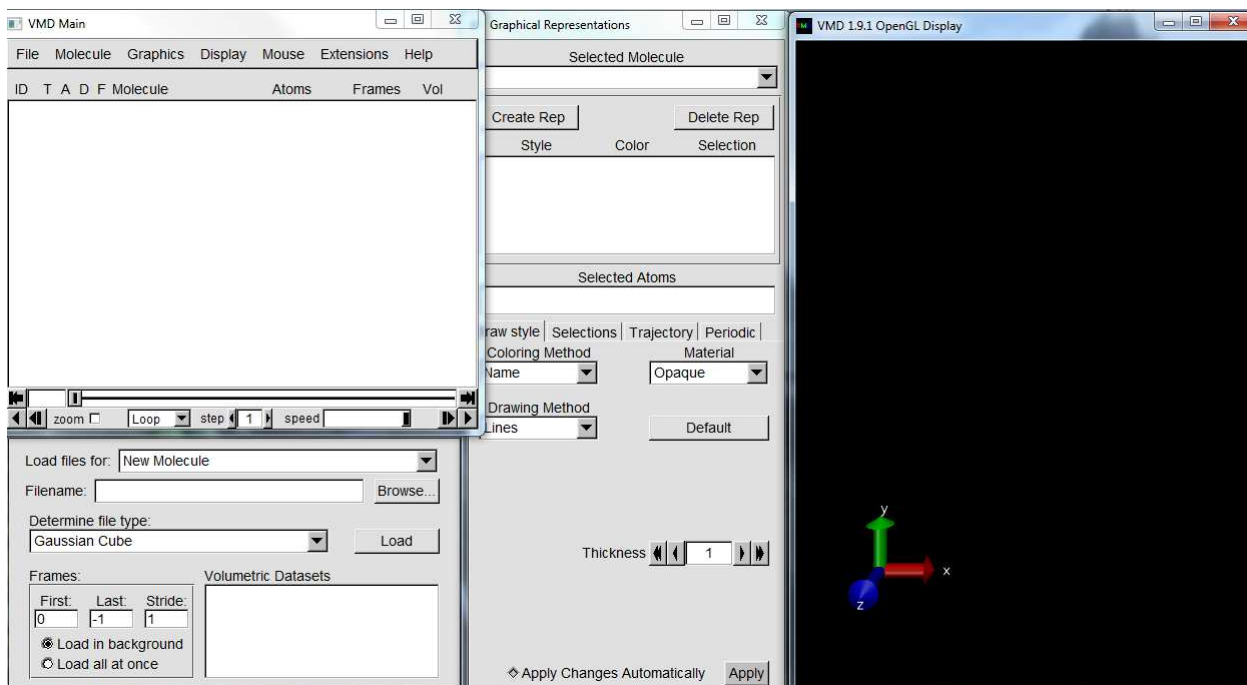
      print "inc 3"                    >> "wann.bs"
      print "scale 50"                  >> "wann.bs"
      system("xbsa wann")
    }
```

TiO₂



Software - vizualizace

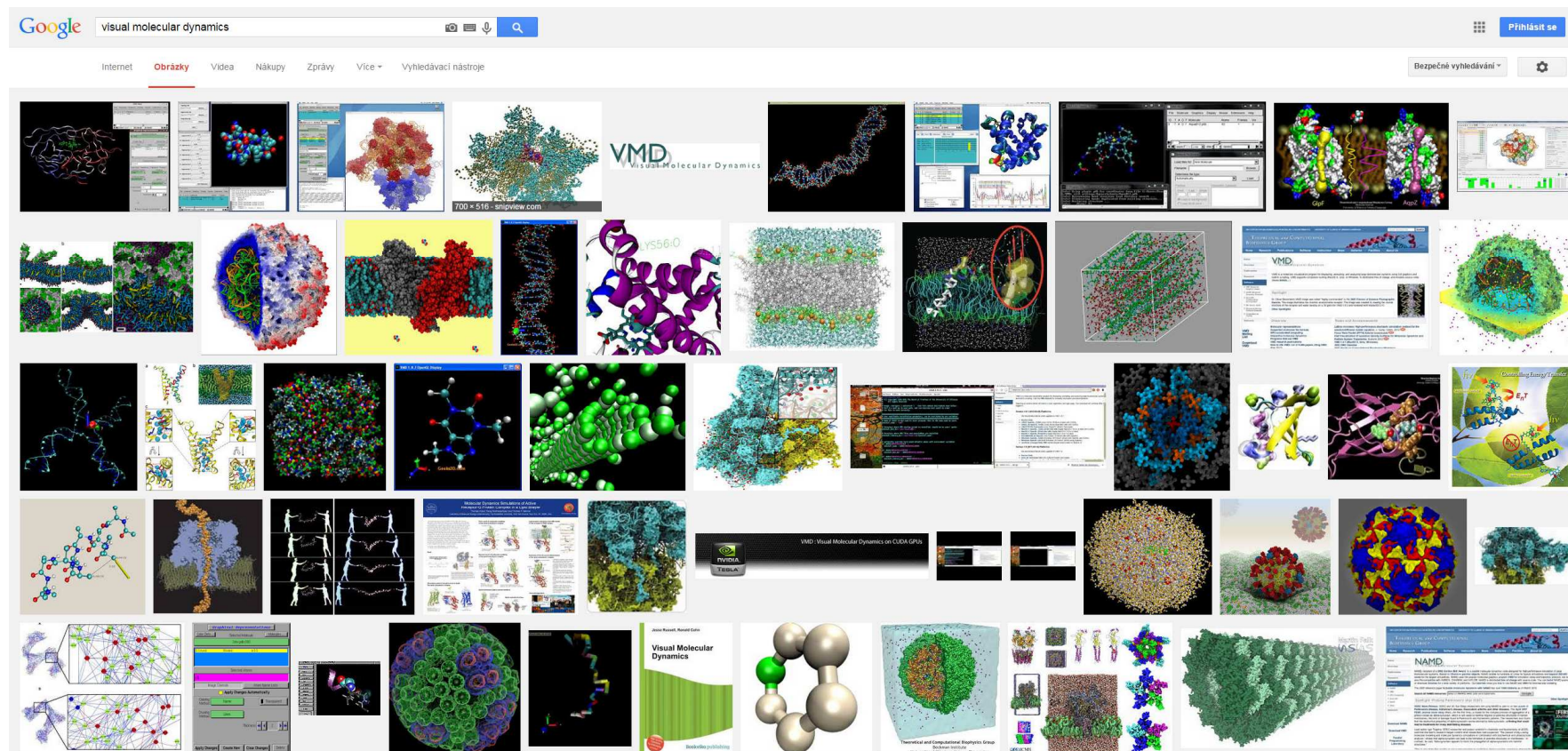
Příklad mocnějšího programu: **VMD** (Visual Molecular Dyn.)



- Rozumí výstupním souborům mnoha programů
- Balls and Sticks umí také (ale méně user friendly než XBS)
- Umí mnoho dalšího, včetně vizualizace spojitých veličin (jako je elektronová hustota, v.t. přednáška č. 5)

Software - vizualizace

Příklad mocnějšího programu: **VMD** (Visual Molecular Dyn.)

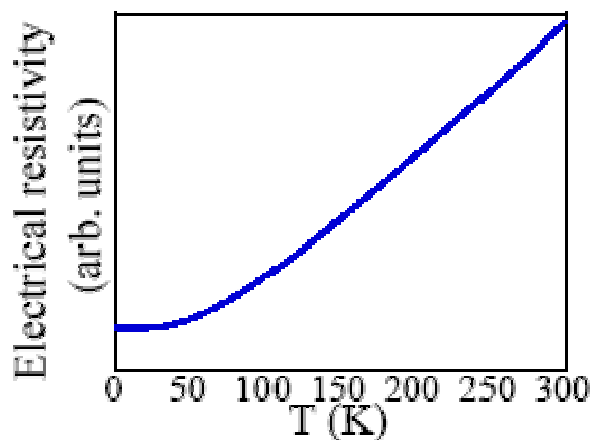


Fyzika pevných látek 2

přednáška č. 4

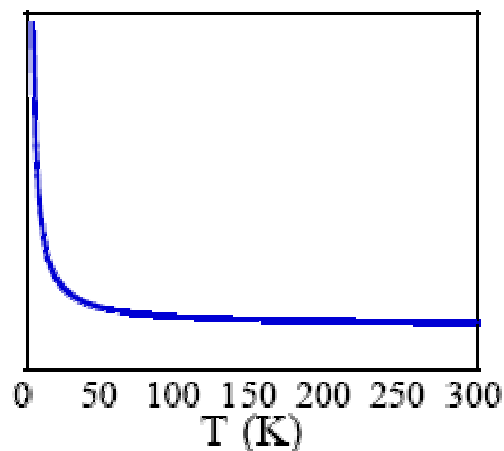
- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek**
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfni materiály

Pro zvýšení motivace



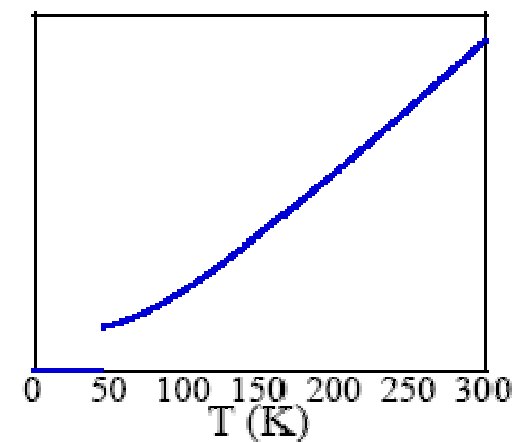
Kov

např. C (grafit)



Izolant

C (diamant)



Supravodič

C (dopovaný C_{60})

Kvalitativně různá kolektivní chování (různé elektronové struktury), a to i když jde o tentýž prvek. Totéž pro jiné vlastnosti, např. tepelnou vodivost.

Je žádoucí porozumět fyzice v pozadí.

Pro zvýšení motivace

Vodivostní pás

Zakázaný pás

Valenční pás

Obrázek známý (nejen) ze středoškolských učebnic. Co je na vodorovné ose jsem se však na střední škole nedozvěděl.

Východiska

Rigorózním východiskem je jedna Schrodingerova rovnice popisující současně všechny přítomná jádra atomů a elektrony: řešitelné pro atom H, pro 10^{23} částic v pevné látce nikoliv.

Popis jader zvlášť (těžká, fixní poloha, často v pravidelné mřížce) a každého elektronu zvlášť (pohyb ve středním poli vytvořeném ostatními elektrony) \Rightarrow místo jedné mnohočásticové Schr. rovnice máme soustavu jednočásticových Schr. rovnic

$$[-\hbar^2/2m \nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi_{n,k}(\mathbf{r}) + \text{mean field term} = E\psi_{n,k}(\mathbf{r})$$

I tyto rovnice je jednodušší napsat než vyřešit (podrobněji později v příští přednášce, ještě podrobněji KFY/MPPL), ale v principu to lze.

Východiska

Máme soustavu jednočásticových Schr. rovnic

$$[-\hbar^2/2m \nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi_{n,k}(\mathbf{r}) + \text{mean field term} = E\psi_{n,k}(\mathbf{r})$$

Značení $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ obsahuje

- číslo (2-elektronového: magnetizaci zatím pomineme) stavu n
- vlnový vektor \mathbf{k} , resp. vlnočet k : $k = 2\pi/\lambda = p/\hbar$

Viz též de Broglieho vlnová délka $\lambda = h/p = 2\pi\hbar/p$

- pro volný elektron je intuitivnější že jde o částici
 \Rightarrow zavedeme de Broglieho λ ($\Leftrightarrow k$) na základě p ,
- pro elektron v krystalu je intuitivnější že jde o vlnu (viz ψ)
 \Rightarrow zavedeme "krystalovou hybnost" p na základě λ ($\Leftrightarrow k$),
podstatné je že vztah mezi k a p je stejný.

Reciproký prostor

(připomenutí ... týká se minulé i této přednášky)

V reálném prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ (\mathbf{a}_{1-3} nemusí definovat "skutečnou" primitivní buňku krystalu, ale i např. její celočíselný násobek - o to teď nejde)

Zdefinujeme obecný mřížový vektor $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$
kde n_{1-3} jsou celá čísla

V reciprokém prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3$ ($\mathbf{A}_1 = 2\pi \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, atd.)

Zdefinujme obecný vektor reciproké mříže

$\mathbf{G} = m_1\mathbf{A}_1 + m_2\mathbf{A}_2 + m_3\mathbf{A}_3$ (mimoходом $e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1$)

Primitivní buňka reciproké mříže (= Wigner-Seitzova buňka v reciprokém prostoru) se nazývá první Brillouinova zóna

Blochova věta

Blochova věta říká, že vlnová funkce $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ v periodickém potenciálu je periodická jako tento potenciál. Při změně souřadnic o mřížový vektor se může lišit maximálně o fázi. $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ která toto splňuje se také nazývá Blochova vlna

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r})$$

rovinná vlna $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ \times periodická (s periodou potenciálu) funkce $u_k(\mathbf{r})$

$u_k(\mathbf{r})$ má periodicitu mříže, lze je proto vyjádřit pomocí

vektorů reciproké mříže \mathbf{G} : $u_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$

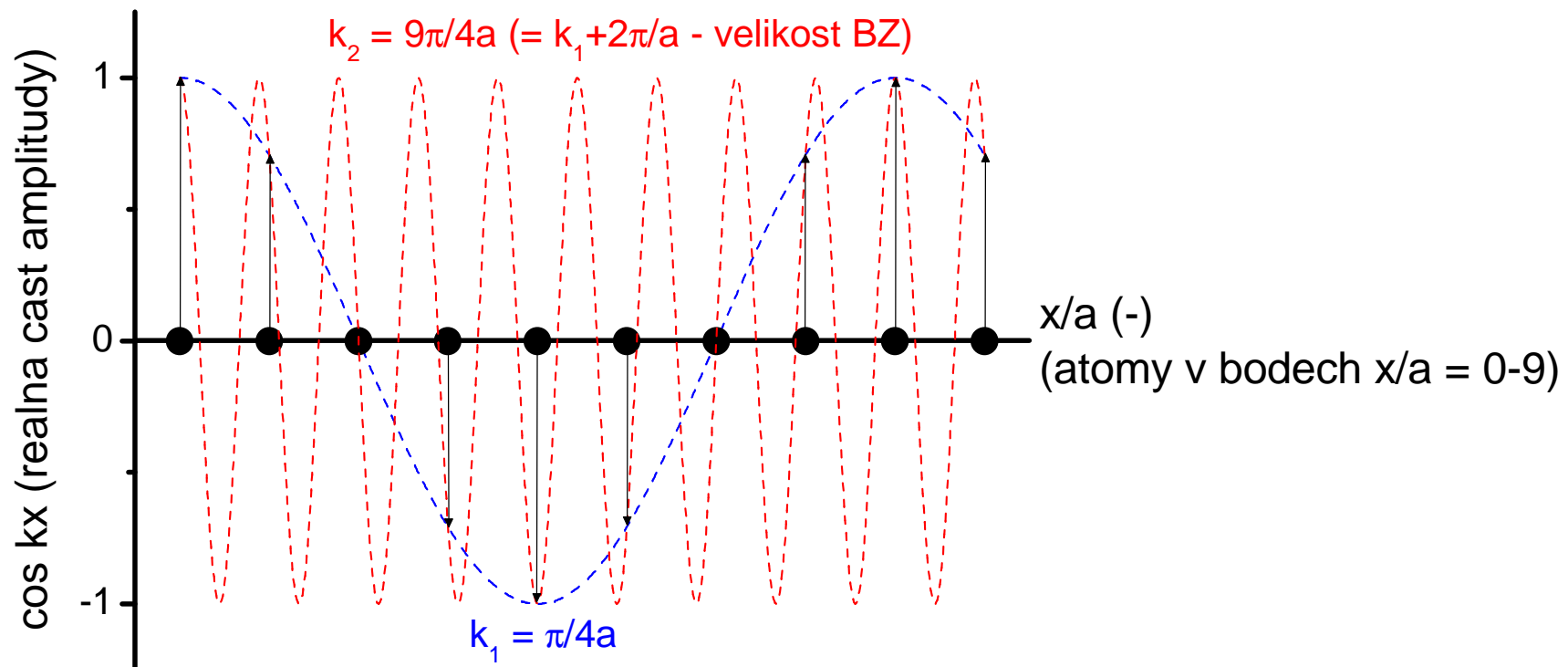
(připomínám $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$, proto skutečně platí $u_{n,k}(\mathbf{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r}+\mathbf{R})$)

$$\Rightarrow \psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

\mathbf{k} , tj. vlnový vektor, stačí volit uvnitř 1. Brillouinovy zóny -
stejně k němu vektory periodické mříže přičítáme
(i tak má ovšem \mathbf{k} nekonečně mnoho možných hodnot)

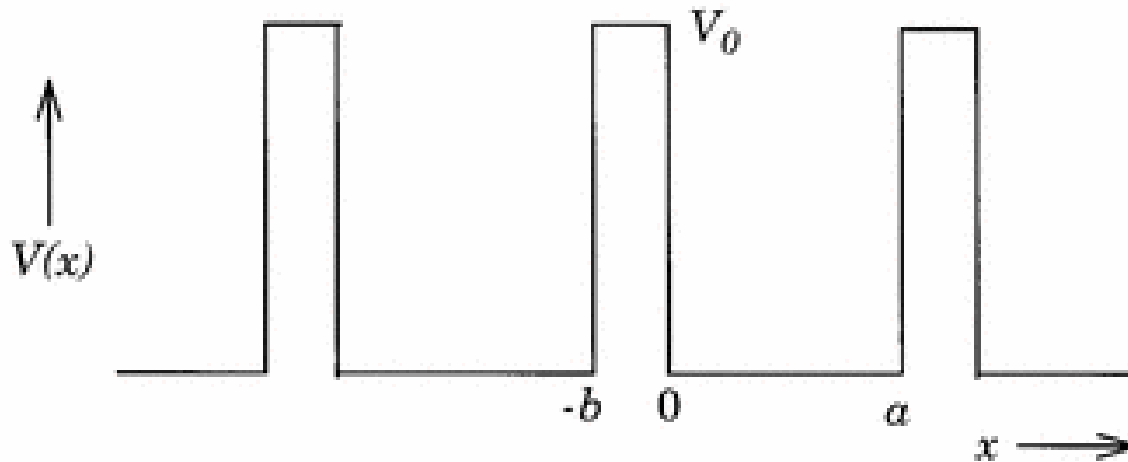
Blochova věta

"Částicové" zdůvodnění volby k uvnitř 1. BZ: uvažujeme že elektron přeskakuje od atomu k atomu, z vlnové funkce nás proto zajímají jen amplitudy v místech kde je nějaký atom (obrázek: \Leftrightarrow celočíselná hodnota x/a) ... a ty se přičtením $2\pi/a$ k vlnovému vektoru k nezmění (sinusoidy se tam protínají)



Kroenig-Penney model

1. přístup: pásová struktura vyjde z numerického řešení soustavy rovnic o 4 slidy výše
2. přístup: paralelně k tomu existuje analytické řešení pro "téměř volný elektron" v obdélníkovém potenciálu



(v rámci výpočtů naznačených níže se navíc jako další zjednodušení provádí přechod k delta funkcím: $b \rightarrow 0$ a $V_0 \rightarrow \infty$ při zachování součinu $V_0 b$)

Kroenig-Penney model

Schrodingerovu rovnici převedeme z obecného tvaru

$[-\hbar^2/2m \nabla^2 + U(\mathbf{r})]\psi_{n,k}(\mathbf{r}) + \text{mean field term} = E\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ na tvar

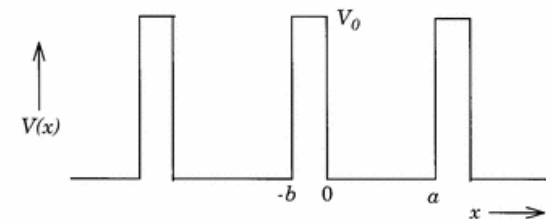
$$\begin{aligned} d^2\psi/dx^2 + 2mE/\hbar^2 \psi &= d^2\psi/dx^2 + \alpha^2 \psi = 0 && \text{od 0 do } a \\ d^2\psi/dx^2 + 2m(E-V_0)/\hbar^2 \psi &= d^2\psi/dx^2 + \beta^2 \psi = 0 && \text{od } a \text{ do } a+b \end{aligned}$$

Blochova věta říká $\psi(\mathbf{r}) = e^{ikr}u(\mathbf{r})$, po dosazení do modrých rov.

$$\begin{aligned} d^2u/dx^2 + 2ikdu/dx + (\alpha^2 - k^2) u &= 0 && \text{od 0 do } a \\ d^2u/dx^2 + 2ikdu/dx + (\beta^2 - k^2) u &= 0 && \text{od } a \text{ do } a+b \end{aligned}$$

⇓

$$\begin{aligned} u_1 &= Ae^{i(\alpha-k)x} + A'e^{-i(\alpha+k)x} && \text{od 0 do } a \\ u_2 &= Be^{i(\beta-k)x} + B'e^{-i(\beta+k)x} && \text{od } a \text{ do } a+b \end{aligned}$$



Kroenig-Penney model

$$u_1 = Ae^{i(\alpha-k)x} + A'e^{-i(\alpha+k)x}$$

od 0 do a

$$u_2 = Be^{i(\beta-k)x} + B'e^{-i(\beta+k)x}$$

od a do $a+b$

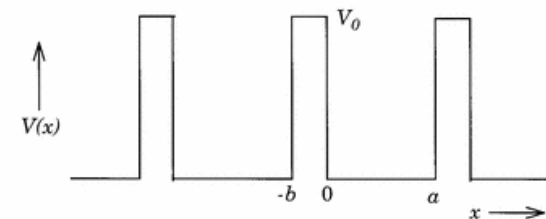
požadavek spojitosti a periodicity (se stejnou periodou $a+b$ jakou má potenciál - viz Blochova věta) vede na soustavu čtyř rovnic bez pravé strany pro A, A', B, B' (nudnou matematiku vynecháme) mající nenulové řešení (\Leftrightarrow nulový determinant) pokud

$$P \sin(\alpha a) / \alpha a + \cos(\alpha a) = \cos(ka) \text{ kde konstanta } P = mV_0ba/\hbar^2$$

pravá strana je mezi -1 a 1, což levá strana splní jen pro některé hodnoty α , tj. jen pro některé hodnoty E (viz $2mE/\hbar^2 = \alpha^2$)



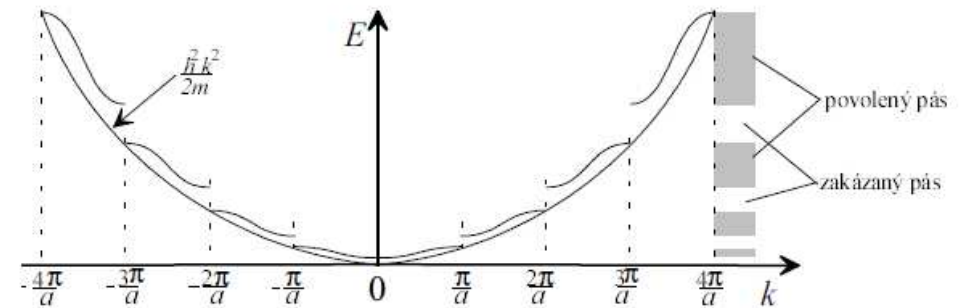
některé hodnoty E jsou zakázané



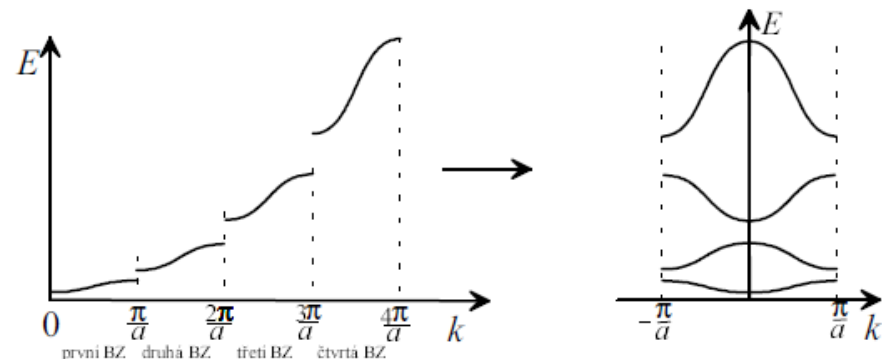
Kroenig-Penney model

pravá strana $P \sin(\alpha a) / \alpha a + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$ je mezi -1 a 1, což levá strana splní jen pro některé hodnoty E (viz $2mE/\hbar^2 = \alpha^2$)

k nespojitosti funkce $E(k)$
nedochází pro jakékoliv k , ale
pro $k = n\pi/a \Leftrightarrow \cos(ka) = \pm 1$
(s ohledem na zdroj
nespojivosti $[\cos(ka)]$ by byl
mimo interval od -1 do 1]
to není překvapivé)



všechny stavy lze popsat
vlnovým vektorem \mathbf{k} uvnitř
1. Brillouinovy zóny (viz výše),
tj. všechny úseky funkce
 $E(\mathbf{k})$ do ní lze překlopit



Příklad reálné pásové struktury, přímý × nepřímý zakázaný pás

Někdy je max. valenčního a min. vodivostního pásu na stejném \mathbf{k} , někdy (jako zde u Si) nikoliv

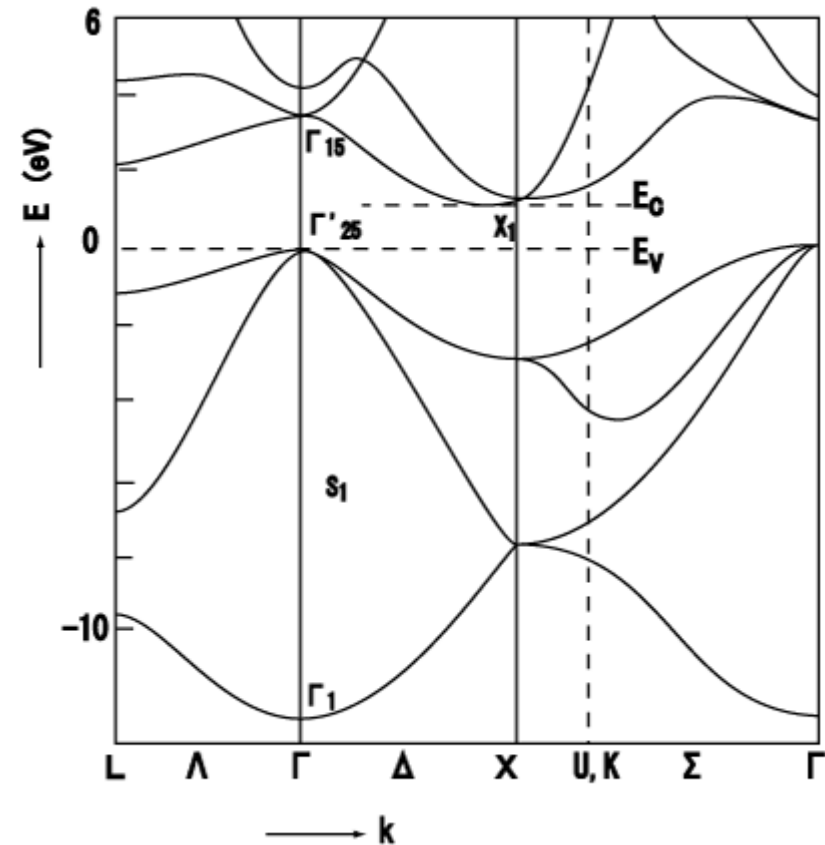


$E_C - E_V$ je nepřímý zakázaný pás křemíku, známých 1.1 eV:
přeskok za současné změny \mathbf{k}

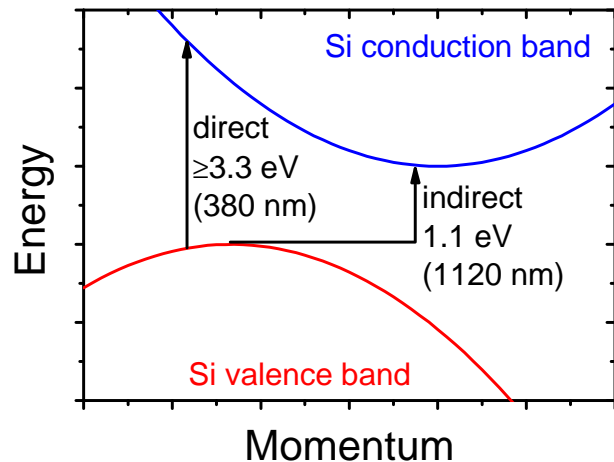
Přímý zakázaný pás křemíku
3.3 eV: přeskok "kolmo nahoru /
kolmo dolů" při fixním \mathbf{k}

Elektricky změříme jen nepřímý,
zakázaný pás; opticky oba dva

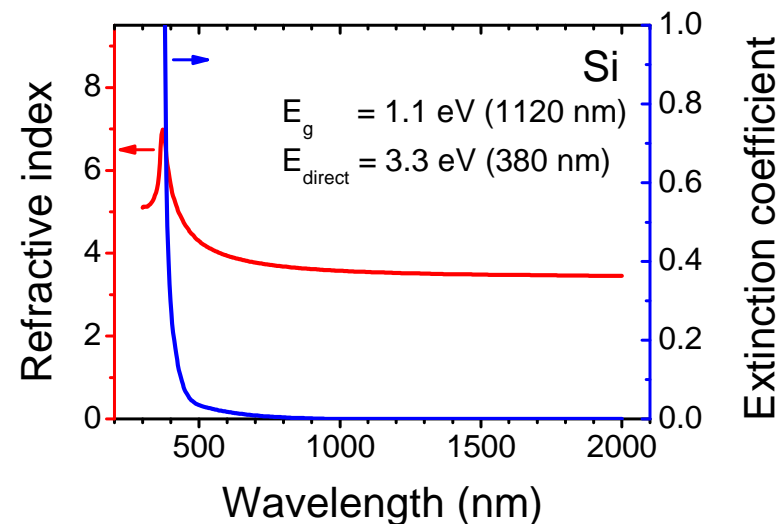
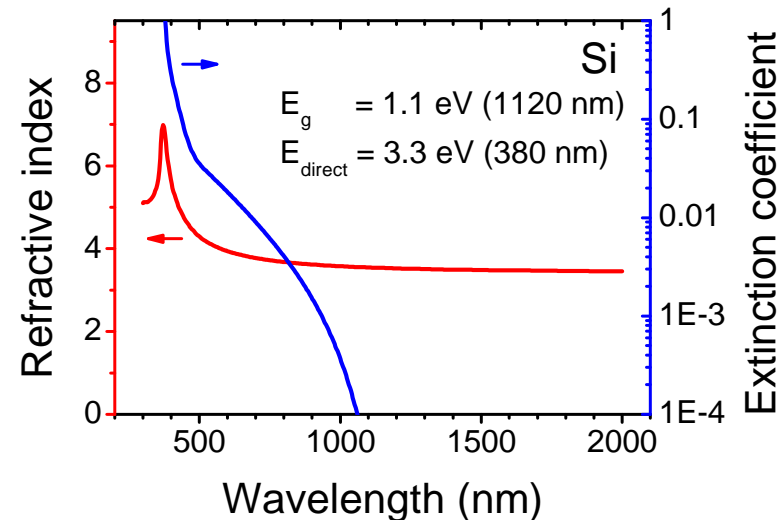
elektronová struktura Si



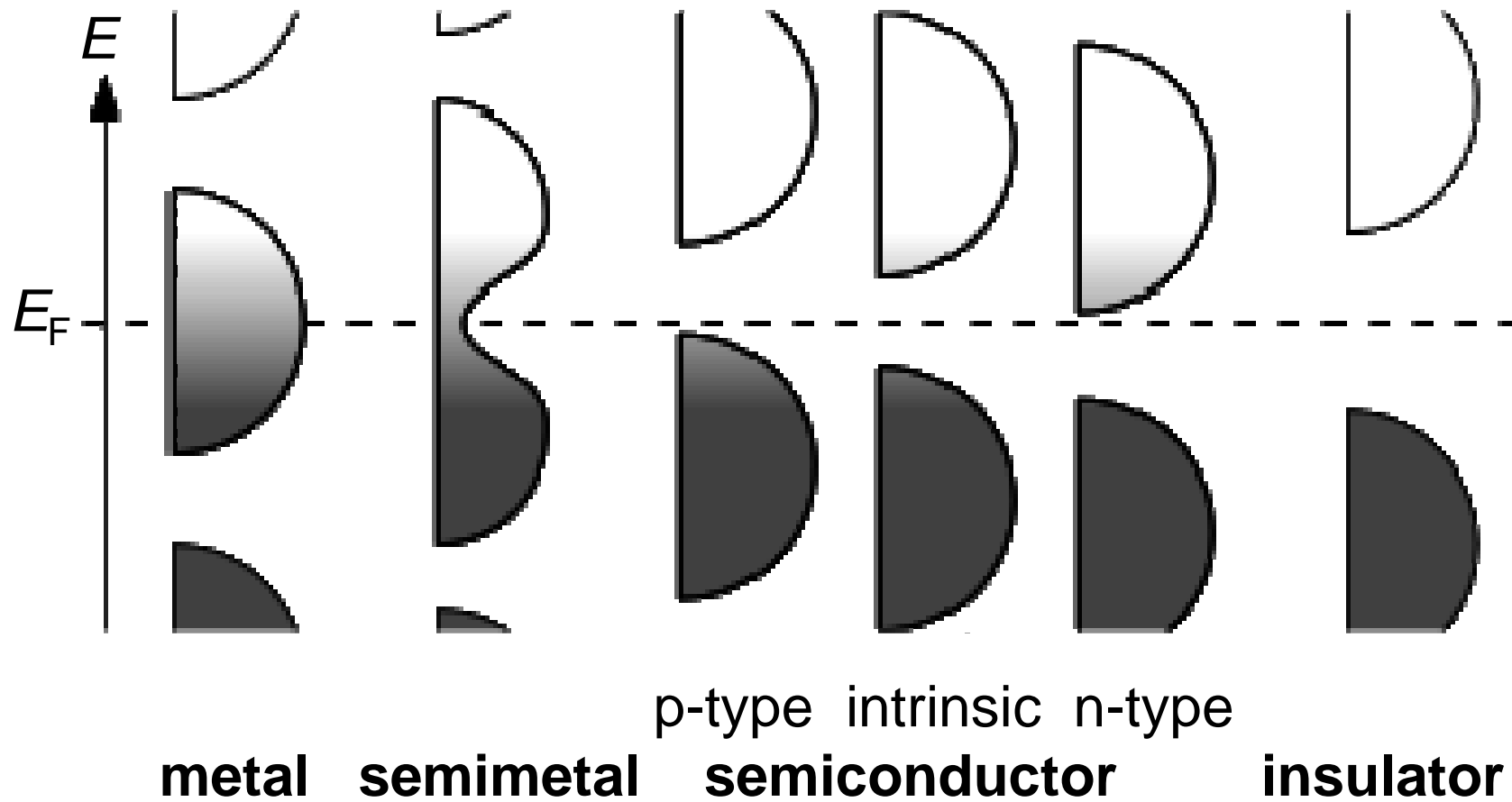
Příklad reálné pásové struktury, přímý × nepřímý zakázaný pás



Extinkční koeficient je >0 od **1100 nm**, ale prudce roste až od **400 nm** kdy prudce stoupne pravděpodobnost přechodů - není potřeba změna hybnosti (fonon)



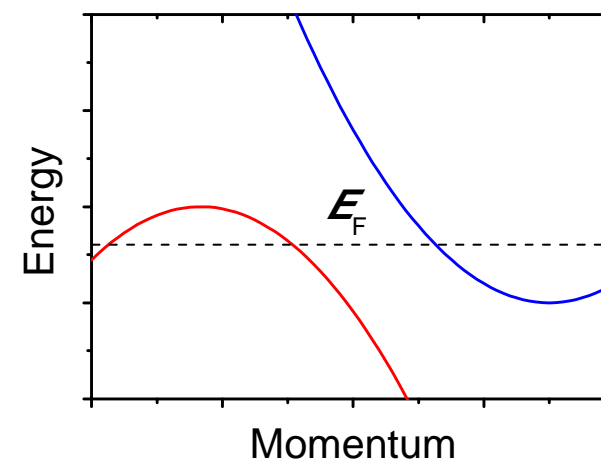
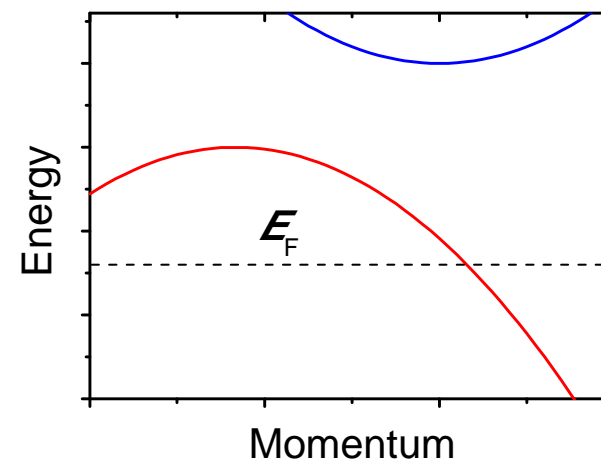
Možné pásové struktury



Možné pásové struktury

Metal: vysoká hustota stavů na E_F

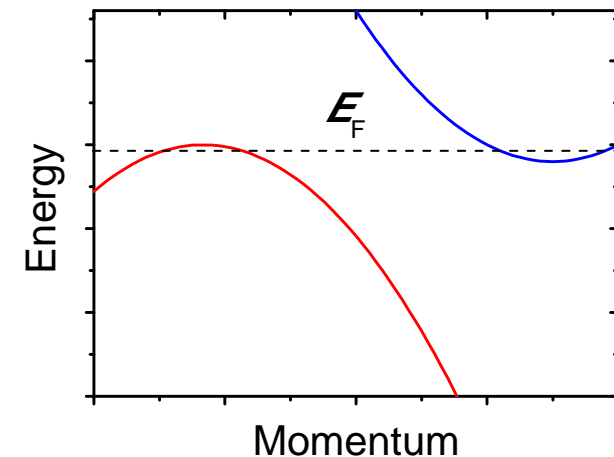
- buď zcela zaplněný nejvyšší neprázdný pás (v každém stavu je místo na 2 elektrony s opačnými spiny) - důsledek lichého počtu elektronů v primitivní buňce
- nebo sice sudý počet elektronů v primitivní buňce, ale Fermiho mez protíná více překrývajících se (\Rightarrow částečně zaplněných) pásů



Možné pásové struktury

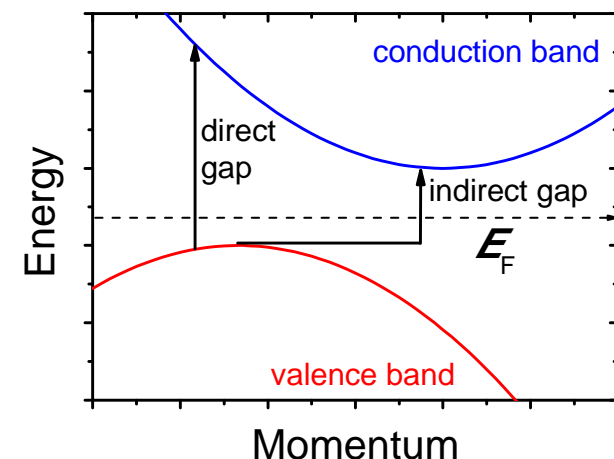
Semimetal: nízká - ale nenulová - hustota stavů na E_F

- sudý počet elektronů v primitivní buňce, Fermiho mez protíná více pásů které se sice překrývají, ale jen velmi těsně (v případě grafitu se dotýkají v jediném bodě)



Semiconductor, insulator: žádné delokalizované stavy na E_F

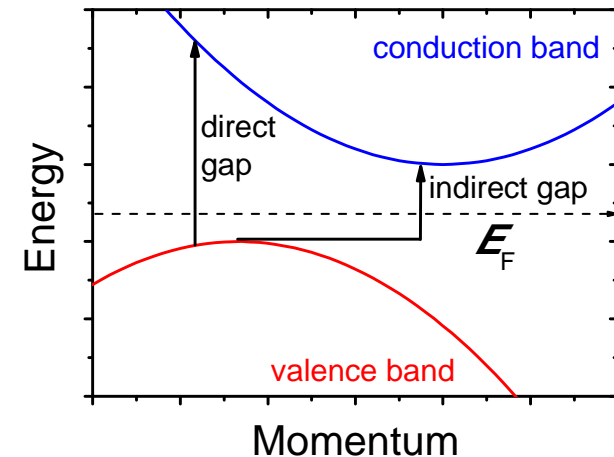
- Fermiho mez neprotíná žádný pás (lokalizované stavy sedící na dopantech v [slabě] dopovaných polovodičích se neberou jako součást valenčního / vodivostního pásu - sedí v zakázaném)



Možné pásové struktury

Semiconductor, insulator: žádné delokalizované stavy na E_F

- Fermiho mez neprotíná žádný pás (lokalizované stavy sedící na dopantech v [slabě] dopovaných polovodičích se neberou jako součást valenčního / vodivostního pásu - sedí v zakázaném)



Je zde Fermiho mez vůbec jednoznačně definovaná?

Ano: ze statistického hlediska má význam chemického potenciálu (derivace volné entalpie G podle počtu částic, tj. elektronů), a ten pro intrinsický (nedopovaný) polovodič leží uprostřed zakázaného pásu.

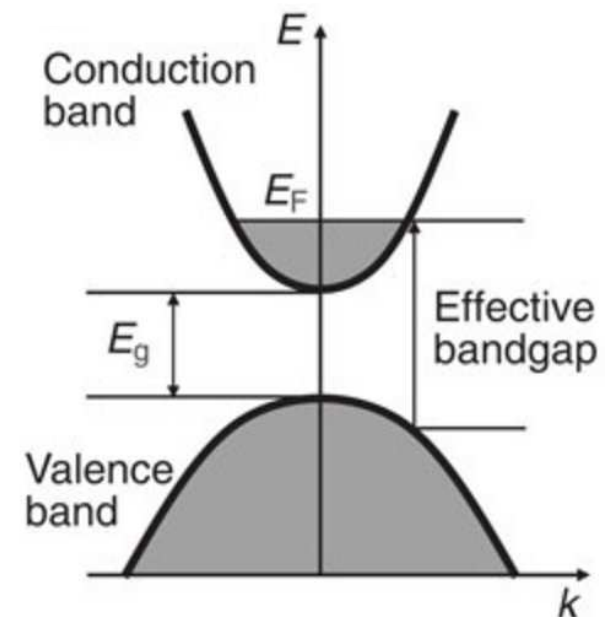
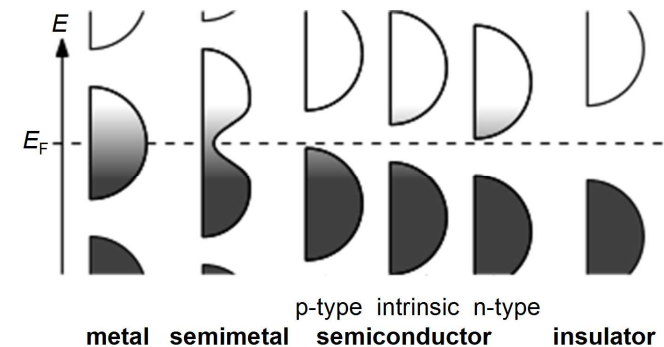
(Není to pravda úplně přesně - upřesnění v přednášce č. 9)

Jiný zakázaný pás než očekávaný: Burstein-Moss effect

V (slabě) dopovaném polovodiči se E_F posouvá od středu zakázaného pásu **k okraji** (připomenutí obrázku výše)

V silně dopovaném ("degenerovaném") polovodiči se může E_F posunout až **za okraj** zakázaného pásu, např. dovnitř vodivostního - volné nosiče náboje zaplní všechny stavy u jeho dna (ale stále jich není tolik aby šlo o kov)

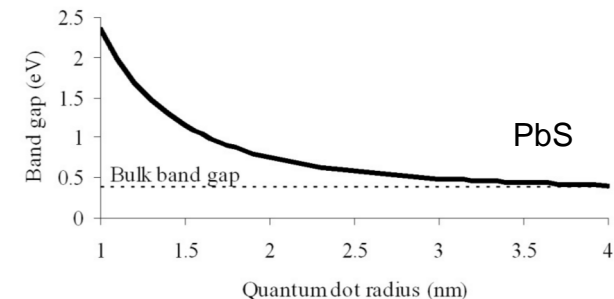
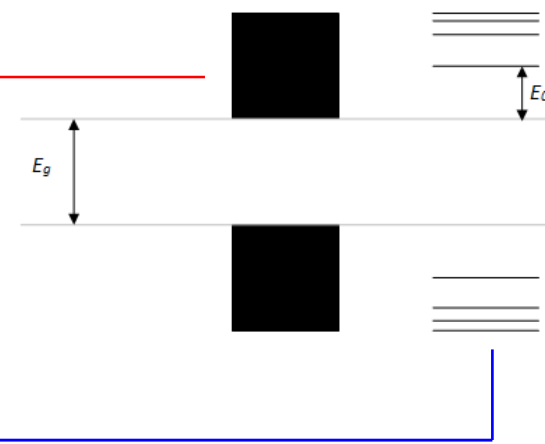
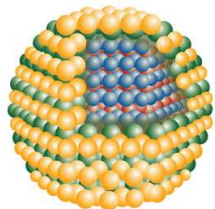
Elektron přeskakující z val. do vod'. pásu proto registruje **vyšší zakázaný pás** (vyšší vzdálenost k nejnižšímu neobsazenému stavu ve vod'. pásu)



Jiný zakázaný pás než očekávaný: quantum confinement

Vše výše uvedené platí pro objemový materiál: nosiče náboje (elektron v kovu, exciton = elektron+díra v polovodiči) mají pro svůj pohyb řádově více prostoru než je jejich vlnová délka

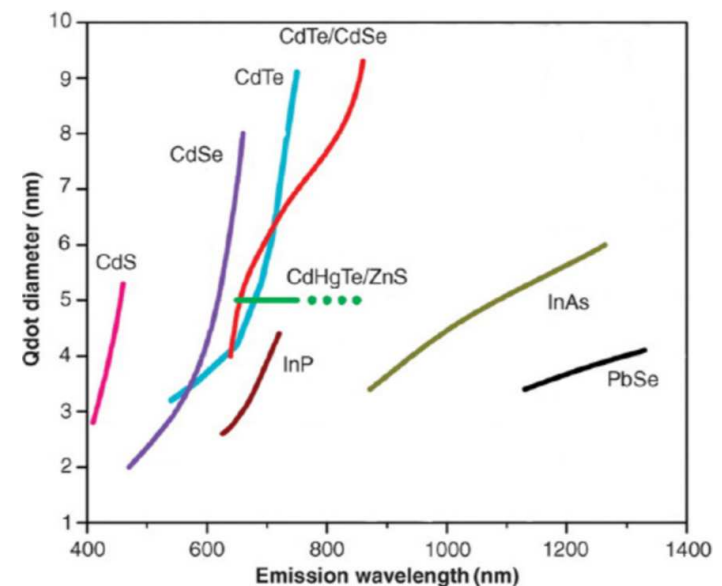
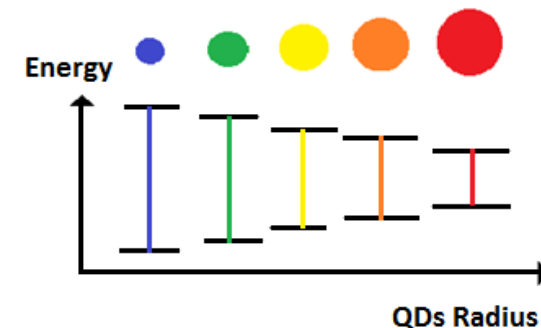
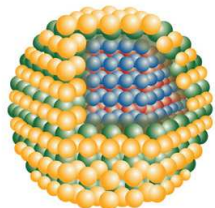
Pokud je rozměr materiálu s uvedenou vlnovou délkou srovnatelný (**quantum dots**), stanou se hladiny energií diskretními a **zakázaný pás stoupne** (přibližně kvadratická funkce rozměru)



Jiný zakázaný pás než očekávaný: quantum confinement

Pokud je rozměr materiálu s uvedenou vlnovou délkou srovnatelný (**quantum dots**), stanou se hladiny energií diskrétními a **zakázaný pás stoupne** (přibližně kvadratická funkce rozměru)

Elektronová struktura má ostré hrany a je (v závislosti na rozměru) plynule laditelná. Využití v nanotechnologiích, např. pro nastavení požadované barvy (\Rightarrow quantum dot displays)



Semimetal × half-metal × metalloid

Jak se tyto pojmy liší?

Který z nich se do češtiny překládá slovem polokov?

Semimetal × half-metal × metalloid

Semimetals (Sn, Sb, As, grafit v rovině šestiúhelníků, ...):

materiály s velmi malým překryvem valenčního a vodivostního pásu \Rightarrow s nízkou, ale nenulovou, hustotou stavů na $E_F \Rightarrow$ vodivé, ale s nižší hustotou volných nosičů náboje než metals

Metalloids (B, Si, Ge, opět Sb, opět As, ...) = polokovy:

materiály kombinující vlastnosti kovů (např. "kovový" vzhled: zakázaný pás, pokud existuje, je užší než energie viditelných fotonů) a nekovů (např. křehkost: vazby mezi atomy nejsou dominantně kovové nebo nižší-než-kovová vodivost)

Half-metals (CrO_2 , Fe_3O_4 , ...):

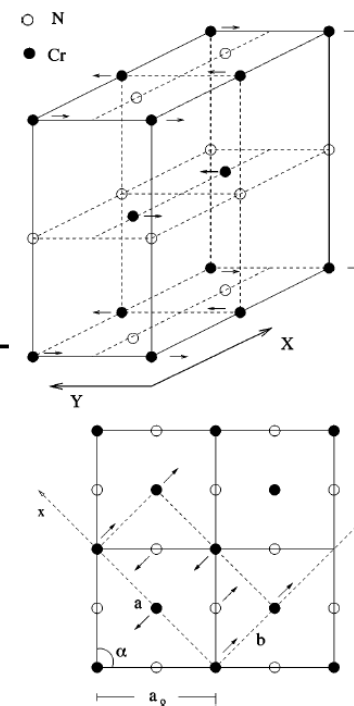
materiály mající zcela zaplněný valenční pás pro spiny jedné orientace, a částečně zaplněný pro spiny druhé orientace \Rightarrow vodivost závisí na spinu (nutnou podmínkou jsou různé počty el. se spinem \uparrow a $\downarrow \Rightarrow$ všechny half-metals jsou magnetické)

Jiná vodivost než očekávaná: Mott insulators

Materiály kde rutinně spočítaná elektronová struktura neobsahuje zakázaný pás (tj. měly by vodit), ale nevodí. Důvodem je odpuzování elektronů (\Leftrightarrow jejich pohyb v protoru je korelovaný), které se tím navzájem nutí zůstat na místě.

Nutná (nikoliv postačující) podmínka:
Mottovy izolátory jsou antiferomagnetické

Příklad: CrN (za nízké T jsou stejné spiny v rovinách 110: vždy dvě se spiny nahoru, dvě se spiny dolů). Odpuzování elektronů se stejnými spiny v sousedních rovinách 110 vede zároveň k deformaci mřížky: kubická se změní na orthorhombickou



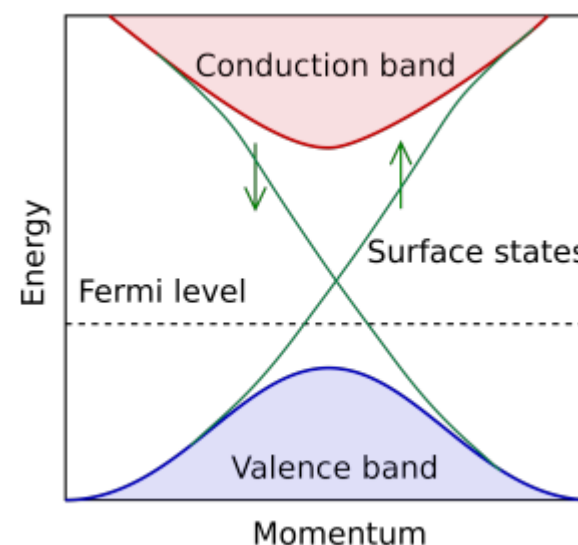
[A. Filipetti et al., Phys. Rev. B 59, 7043 (1999)]

Jiná vodivost než očekávaná: topological insulators

Materiály kde rutinně spočítaná elektronová struktura objemového materiálu obsahuje zakázaný pás (tj. neměly by vodit, a ve svém objemu skutečně nevodí), ale na povrchu obsahují další elektronové stavy uvnitř zakázaného pásu
⇒ po povrchu vodí.

Nejde o dvouelektronové stavy:
jeden pás (\Leftrightarrow vodivý kanál) pro spiny nahoru, jeden pro spiny dolů.

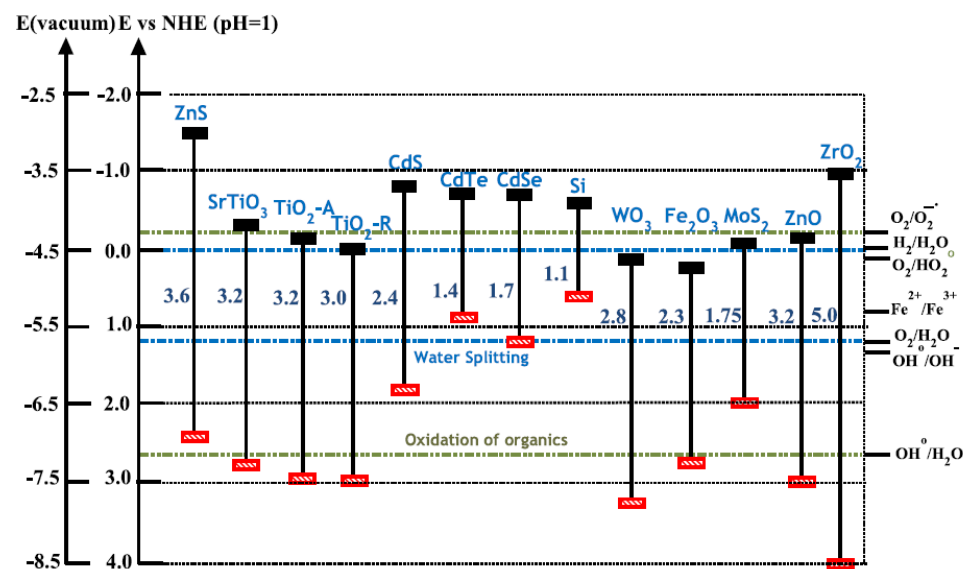
Příklad: Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Sb_2



Role vzdálenosti E_F od vakua

Šířka zakázaného pásu udává excitační energii, ne však ionizační energii (výstupní práci) - to je samostatná veličina

Proč je vzdálenost zakázaného pásu od vakua (v praxi od vodíkové elektrody, NHE) důležitá? Při katalýze procesu (water splitting, oxidation of organics) využívajícího fotony chceme nejen užší zakázaný pás než je energie fotonů, ale i to aby hladiny na kterých proces probíhá byly uvnitř pásu)



Neprůhledné izolanty

Materiál (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ...) je naprostý elektrický izolant

⇔ má široký zakázaný pás (vysokou excitační energii) který elektrony nikdy nepřeskočí (běžné kritérium >3 eV)

⇔ energii fotonů viditelného světla (1.5-3 eV) nejde investovat do přeskokování zakázaného pásu

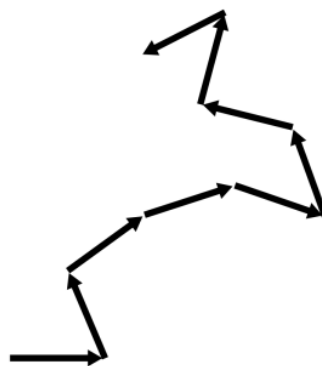
⇔ materiál je pro viditelné světlo zcela průhledný

Proč tedy existují materiály (guma, dřevo, sníh, ...) které jsou izolanty a přitom neprůhledné?

Neprůhledné izolanty

Proč tedy existují materiály (guma, dřevo, sníh, ...) které jsou izolanty a přitom neprůhledné?

Protože jde o výše zmíněné molecular solids - nepředstavují síť atomů, ale neuspořádanou změť molekul. Molekuly mají sice vysokou excitační energii (ekvivalent zakázaného pásu), ale foton se od molekul odráží a mění směr dokud (ve většině případů) nevyletí zpět stejným povrchem na který dopadl.



Výše uvedené platí pro všechny vlnové délky zhruba stejně, proto mají sníh, surová guma, ... bílou barvu.

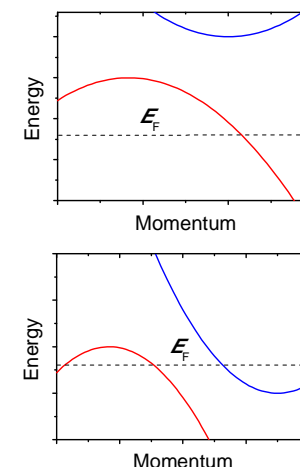
Co ovlivňuje hustotu nosičů náboje

Potřebujeme delokalizované el. z částečně zaplněných pásů

Lichý počet el. na primitivní buňku, např. alkalické kovy **Li, Na, K, ...** \Rightarrow splněno automaticky

Sudý počet el. na buňku, ale pásy se překrývají, např. **Be, Mg, Ca, ...** kde z s-orbitalů a p-orbitalů (p- jsou v izol. atomu prázdné) vzejde jediný velký částečně zaplněný sp-pás \Rightarrow **splněno** "nouzovým způsobem", ale **pro dvojnásobek el. než pro alkalické kovy**

V přechodových kovech jsou (přednáška č. 2) delokalizovány hlavně s-elektrony, jejich izol. atomy (v kondenzované fázi se opět poněkud uplatní i hybridizace s p-orbitaly) mají vždy 1 nebo 2. Rozdíl je ovšem v míře rizika přeskočení do relativně lokalizovaných d-orbitalů \Rightarrow nejjistější je když je d-orbital zcela zaplněn jako u **Cu, Au, Ag, ...** (nejvodivější prvky vůbec)

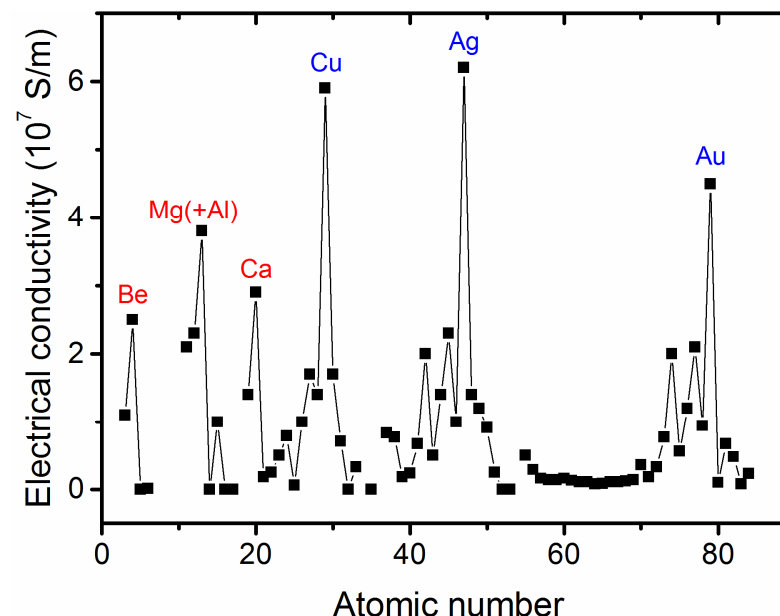


Co ovlivňuje hustotu nosičů náboje

Totéž v grafické podobě

Lokální maxima pro Be, Mg, Ca
 \Leftrightarrow val. konfigurace $ns^2.np^0$, ale pásy vzešlé z s- a p- orbitalů mají blízké energie a el. mezi nimi snadno přeskakují (sp pás zaplněn z 2/8)

Lokální maxima pro Cu, Ag, Au
(val. konfigurace $nd^{10}.[n+1]s^1$)
 \Leftrightarrow d-pás je zcela zaplněn
 \Leftrightarrow delokalizované s-elektrony mohou vést proud bez rizika že místo toho uvíznou v lokalizovaném d-orbitalu



The periodic table shows the following elements highlighted:

- Be (Beryllium) - circled in red
- Mg (Magnesium) - circled in red
- Ca (Calcium) - circled in red
- Cu (Copper) - circled in blue
- Ag (Silver) - circled in blue
- Au (Gold) - circled in blue

Jedy

U periodické tabulky by bylo možné se ještě zdržet
- například otázkou které prvky jsou nejtoxickéjší a proč -
ale to už není tématem pro fyziku pevných látek

1 IA 1																	18 VIIIA 8A						
1 H Hydrogen 1.008	2 IIA 2A																	2 He Helium 4.003					
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012																	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948											19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078				
37 Rb Rubidium 84.46	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.905	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29						
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328																	87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226				
		89-103	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 266	107 Bh Bohrium 264	108 Hs Hassium 277	109 Mt Meitnerium 268	110 Ds Darmstadtium 271	111 Rg Roentgenium 272	112 Cn Copernicium 285	113 Nh Nihonium 286	114 Fl Flerovium 289	115 Uu Ununpentium 288	116 Lv Livermorium 293	117 Ts Tennessine 294	118 Og Oganesson 294						

klasicky toxické

radioaktivní (plus následující řádka)

neškodný Bi

Role hustoty nosičů náboje

(dc elektrická vodivost)

V 1D elektrickém poli

$$m^* dv/dt = qE - m^* v/\tau$$

kde m^* je efektivní hmotnost, τ je efektivní srážková doba
(definice τ : pravděpodobnost srážky za čas dt je dt/τ ,
jednoduchou integrací: τ je průměrná doba mezi srážkami)

Stacionární (z hlediska jedné částice průměrná) rychlost

$$v = q\tau/m^* \cdot E = \pm \mu \cdot E$$

kde μ je pohyblivost (definovaná jako kladná - proto \pm)

Role hustoty nosičů náboje

(dc elektrická vodivost ... odbočka kvůli faktoru 1/2)

V 1D elektrickém poli $m^* dv/dt = qE - m^* v/\tau$

Průměrná rychlost $v = q\tau/m^* \cdot E = \pm\mu \cdot E$

V mnoha zdrojích (včetně Drudeho článku) přežívá vzorec $v = q\tau/2m^* \cdot E$. Vzorec je založen na chybné interpretaci skutečnosti, že rychlost v období mezi srážkami lineárně roste od 0 do v_{\max} , a průměr během tohoto období je tedy $v_{\max}/2$.

Vyvrácení 1: srážky se týkají zcela náhodné podmnožiny elektronů, ty tedy mají stejnou průměrnou rychlost jako je průměrná rychlost všech elektronů (nikoliv její dvojnásobek)

Role hustoty nosičů náboje

(dc elektrická vodivost ... odbočka kvůli faktoru 1/2)

V 1D elektrickém poli $m^* dv/dt = qE - m^* v/\tau$

Průměrná rychlost $v = q\tau/m^* \cdot E = \pm \mu \cdot E$

V mnoha zdrojích (včetně Drudeho článku) přežívá vzorec $v = q\tau/2m^* \cdot E$. Vzorec je založen na chybné interpretaci skutečnosti, že rychlost v období mezi srážkami lineárně roste od 0 do v_{\max} , a průměr během tohoto období je tedy $v_{\max}/2$.

Vyvrácení 2: pro náhodný elektron je τ průměrná doba do příští srážky, ale i od minulé srážky \Rightarrow délka období mezi srážkami **ve kterém se elektron právě nachází** je 2τ (na konci tedy ztratí rychlost $q2\tau/m^* \cdot E$, a průměr vyjde $q\tau/m^* \cdot E$)

Výše uvedená průměrná délka období mezi srážkami je jen τ ... není to v rozporu?

Role hustoty nosičů náboje

(dc elektrická vodivost ... odbočka kvůli faktoru 1/2)

Vyvrácení 2: pro náhodný elektron je τ průměrná doba do příští srážky, ale i od minulé srážky \Rightarrow délka období mezi srážkami **ve kterém se elektron právě nachází je 2τ** (na konci tedy ztratí rychlost $q2\tau/m^*.E$, a průměr vyjde $q\tau/m^*.E$)

Průměrné období mezi srážkami je jen τ , ale delší období mají vyšší statistikou váhu, el. se v nich nachází pravděpodobněji

Pravděpodobnost že el. vydrží bez srážky po dobu t : $e^{-t/\tau}$

Pravděpodobnost že se pak během doby dt strazí: dt/τ

Statistická váha (normovaná na 1) období délky t : t/τ

Průměrná délka období mezi srážkami: $\int t \cdot e^{-t/\tau} \cdot dt/\tau = \tau$

Průměrná délka období mezi srážkami ve kterém se elektron právě nachází: $\int t/\tau \cdot t \cdot e^{-t/\tau} \cdot dt/\tau = 2\tau$

Role hustoty nosičů náboje

(dc elektrická vodivost - návrat k tématu po odbočce)

V 1D elektrickém poli

$$m^* dv/dt = qE - m^* v/\tau$$

kde m^* je efektivní hmotnost, τ je efektivní srážková doba

Stacionární (z hlediska jedné částice průměrná) rychlost

$$v = q\tau/m^* \cdot E = \pm \mu \cdot E$$

kde μ je pohyblivost (definovaná jako kladná - proto \pm)

Z hustoty volných nosičů náboje n vzejde elektrický proud

$$j = nqv = nq^2\tau/m^* \cdot E = \sigma \cdot E = 1/\rho \cdot E$$

Vybrané efektivní hmotnosti
(v poměru k hmotnosti elektronu):
viz tabulka z wikipedie

Group	Material	Electron	Hole
IV	Si (4K)	1.06	0.59
	Si (300K)	1.09	1.15
	Ge	0.55	0.37
III-V	GaAs	0.067	0.45
	InSb	0.013	0.6
II-VI	ZnO	0.29	1.21
	ZnSe	0.17	1.44

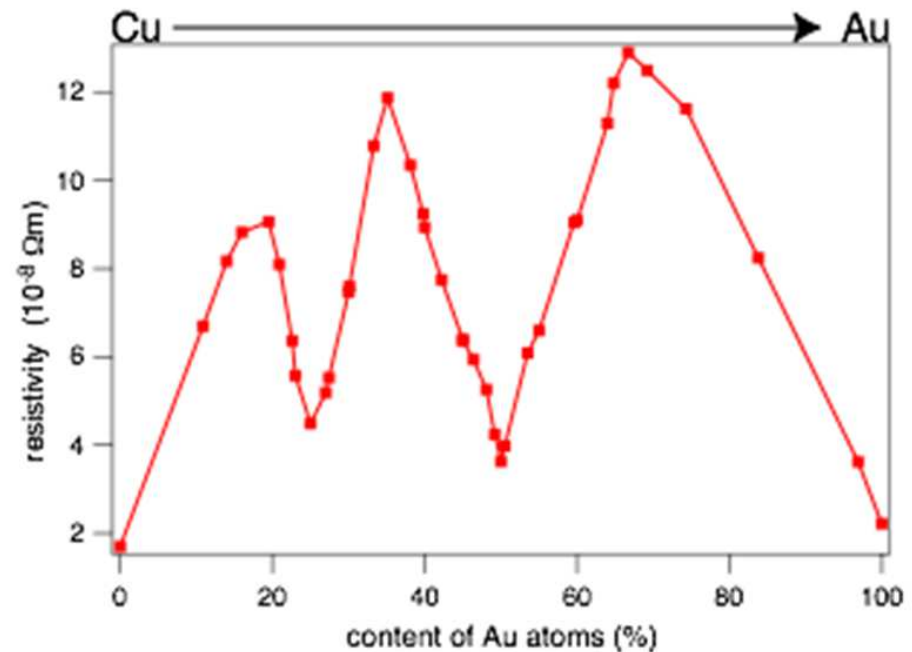
Role hustoty nosičů náboje

(dc elektrická vodivost)

$$\mathbf{v} = q\tau/m^* \cdot \mathbf{E} = \pm\mu \cdot \mathbf{E}$$

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v} = nq^2\tau/m^* \cdot \mathbf{E} = \sigma \cdot \mathbf{E} = 1/\rho \cdot \mathbf{E}$$

Příklad ukazující důležitost μ , resp. τ : rezistivita slitiny $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ je vyšší než jejích složek, a má lokální minima pro uspořádané krystalické fáze (\Rightarrow vysoká pohyblivost) Cu_3Au a CuAu



[C.H. Johansson and J.O. Linde, *Ann. Phys.* 25, 1 (1936)]

Role hustoty nosičů náboje

(dc elektrická vodivost: Ioffe-Regel limit)

Může být rezistivita kovu (např. díky mnoha defektům) libovolně vysoká?

Nikoliv: v nejhorším případě (elektron se srazí při každé příležitosti - "bad metals") odpovídá střední volná dráha vzdálenosti mezi atomy.

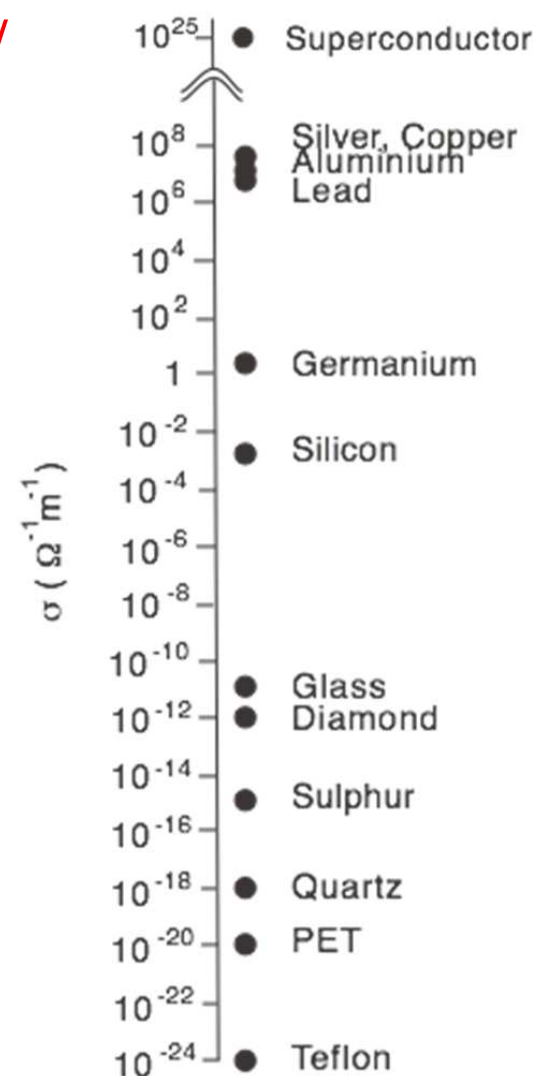
Po dosazení běžných hodnot vyjde **Ioffe-Regel limit v řádu stovek $\mu\Omega\text{cm}$ ($10^{-6} \Omega\text{m}$)**

Z jiného hlediska: $10^{-6} \Omega\text{m}$ je proto řád oddělující kovy a polovodiče (rezistivity rostoucí s teplotou a klesající s teplotou)

Role hustoty nosičů náboje

(dc elektrická vodivost)

Mimoходом: právě elektrická vodivost / odpor je veličinou měnící se pro dostupné materiály přes nejvíce řádů
(I řádová hodnota je proto často dostatečně zajímavou informací)



Role hustoty nosičů náboje

(elektronová složka tepelné vodivosti)

Známe tedy elektrickou vodivost

$$\sigma = nq^2\tau/m^* = ne^2\tau/m^*$$

Za elektronovou složku tepelné vodivosti (k_{el} nebo λ_{el}) jsou zodpovědné stejné nosiče, ta je tedy také úměrná n a τ

Při změnách teploty T se mění obsazenost stavů hlavně v okolí $\pm k_B T$ kolem Fermiho meze, elektronová složka tepelné kapacity je tedy úměrná T , a proto i na ní závisející λ_{el} je úměrná T :

$$\lambda_{el} \sim n\tau T \text{ (free electron model z FPL1: } \lambda_{el} = \pi^2 n k_B^2 \tau / 3 m^* \cdot T)$$

Poměr σ a λ_{el} proto závisí jen na T (n , τ a m^* se zkrátí):

$$\text{Wiedemann-Franz law } \lambda_{el} = \text{konst.} \cdot T \cdot \sigma$$

(free electron model: konst = Lorentz number = $\pi^2/3 \cdot (k_B/e)^2$)

Role hustoty nosičů náboje

(elektronová složka tepelné vodivosti)

Známe tedy elektrickou vodivost

$$\sigma = nq^2\tau/m^* = ne^2\tau/m^*$$

Za elektronovou složku tepelné vodivosti (k_{el} nebo λ_{el}) jsou zodpovědné stejné nosiče, ta je tedy také úměrná n a τ

Poměr σ a λ_{el} proto závisí jen na T (n , τ a m^* se zkrátí):

$$\text{Wiedemann-Franz law } \lambda_{el} = \text{konst.} \cdot T \cdot \sigma$$

Materiály s vyšší elektrickou vodivostí [kovy] proto rychleji odvedou z přiložených předmětů teplo ...
proto neolizujte zábradlí



screenshot z filmu *Obecná škola*

Role hustoty nosičů náboje

(ac elektrická vodivost)

Známe tedy DC elektrickou vodivost

$$\sigma = nq^2\tau/m^* = ne^2\tau/m^*$$

Přechod od **DC** (pole $E = E_0$) k **AC** (pole $E = E_0 e^{i\omega t}$)

↓ (po novém dosazení za E do $m^* dv/dt = qE - m^* v/\tau$)

přechod od $v_{dc} = q\tau/m^* \cdot E_0$ k $v_{ac} = q\tau/m^* (1 - i\omega\tau) \cdot E_0$

↓

přechod od $\sigma_{dc} = ne^2\tau/m^*$ k $\sigma_{ac} = ne^2\tau/m^* (1 - i\omega\tau)$

- o **AC elektrický** proud zde tolik nejde
(typické hodnoty τ jednotky - stovky fs, tj. $\omega\tau \ll 1$)
- přechod k AC vzorci je však významný pro interakci s EM polem **optických** frekvencí - viz níže

Role hustoty nosičů náboje

(permitivita, extinkční koeficient)

$$\sigma_{dc} = ne^2\tau/m^*, \quad \sigma_{ac} = ne^2\tau/m^*(1-i\omega\tau)$$

Po dosazení $J = \sigma_{ac}E$ do Maxwellových rovnic lze odvodit příspěvek volných nosičů náboje k celkové permitivitě:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{Drude}} &= -\sigma_{dc} / [\epsilon_0(\tau\omega^2 + i\omega)] \\ &= -\hbar^2\sigma_{dc} / [\epsilon_0(\tau E^2 + i\hbar E)] & (E = \hbar\omega) \\ &= -\hbar^2 / [\rho_{dc}\epsilon_0(\tau E^2 + i\hbar E)] & (\rho_{dc} = m^*/Ne^2\tau) \\ &= -\tau\omega_p^2 / [\epsilon_0(\tau\omega^2 + i\omega)] & (\omega_p^2 = ne^2/m^*\epsilon_0) \\ &= -\hbar^2\sigma_{dc}/\epsilon_0 \cdot [(\tau E^2 - i\hbar E)/(\tau^2 E^4 + \hbar^2 E^2)] & ('i' \text{ v čitateli}) \end{aligned}$$

Role hustoty nosičů náboje

(permitivita, extinkční koeficient)

$$\varepsilon_{\text{Drude}} = -\tau\omega_p^2/(\tau\omega^2+i\omega) = -\tau^2\omega_p^2\omega^2/(\tau^2\omega^4+\omega^2) + i\tau\omega_p^2\omega/(\tau^2\omega^4+\omega^2)$$

Pojem plazmová frekvence ($\omega_p^2 = ne^2/m^*\varepsilon_0$, viz FYPL) se používá ve fyzice plazmatu i ve fyzice pevných látek - mechanismus absorpce fotonů (zejména těch s $\omega < \omega_p$) volnými nosiči náboje je v obou případech stejný

Pro elektronový plyn (pokud jím kov aproximujeme) je reálná část permitivity $\varepsilon_1 = 1 - \tau^2\omega_p^2\omega^2/(\tau^2\omega^4 + \omega^2) \cong 1 - \omega_p^2/\omega^2$ na plazmové frekvenci rovna nule: jeden způsobů jak kvantifikovat koncentraci volných nosičů náboje

Role hustoty nosičů náboje

(permitivita, extinkční koeficient)

$$\varepsilon_{\text{Drude}} = -\hbar^2 \sigma_{\text{dc}} / \varepsilon_0 \cdot [(\tau E^2 - i\hbar E) / (\tau^2 E^4 + \hbar^2 E^2)]$$

Klíčový člen pro E menší než zakázaný pás, kde $\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{\text{Drude}} = (n + ik)^2$. Zanedbatelný příspěvek k n , ale zdroj nenulového k .

$\hbar = 0.658 \text{ eV}\cdot\text{fs}$, τ jsou nejméně jednotky fs \Rightarrow v NIR (a výše) ve jmenovateli dominuje člen $\tau^2 E^4$ a pro imaginární část ε platí

$$\varepsilon_2 = 2nk \cong \hbar^3 \sigma_{\text{dc}} / \varepsilon_0 \tau^2 E^3$$

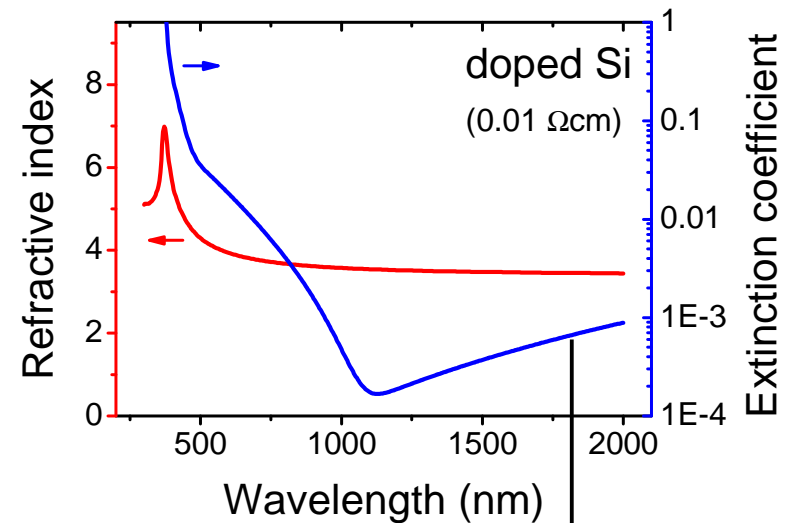
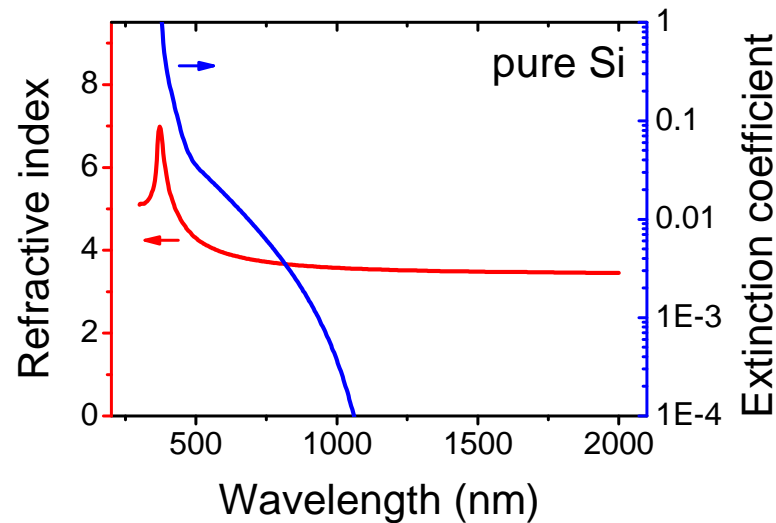
jinými slovy: při fixní elektrické vodivosti (fixním součinu $n\tau$) je materiál tím průhlednější (má menší k), čím vyšší je τ (závislost je v prvním přiblížení dokonce kvadratická)

ještě jinými slovy: v transparentních vodivých materiálech je lépe mít menší počet pohyblivějších nosičů náboje: z hlediska vodivosti je to jedno, z hlediska průhlednosti je to lepší

Role hustoty nosičů náboje

(permitivita, extinkční koeficient)

$$\varepsilon_2 = 2nk \cong \hbar^3 \sigma_{dc} / \varepsilon_0 \tau^2 E^3$$



Volné nosiče náboje v dopovaném Si (\Rightarrow větší σ_{dc} ; navíc tam bývá i menší τ) pohlcují světlo tím více čím má větší vlnovou délku (menší energii: viz $\varepsilon_2 \sim 1/E^3$)

Role toho jak jsou stavy lokalizované (inverse participation ratio)

Východiska:

- pro každý atom a elektronový stav lze (po integraci přes 1. BZ = sumě přes všechny vektory \mathbf{k}) uvést váhu stavu na atomu (součet vah přes všechny atomy je roven 1)
- v reálném materiálu (nikoliv nekonečném krystalu) je každý elektronový stav lokalizován v konečné oblasti prostoru (na konečné množině atomů) ... jde o to jak velké

Součet kvadrátů vah elektronových stavů přes všechny atomy (teor. přes ∞ atomů, v praxi přes N atomů):

- min. $1/N$, pokud je váha na každém atomu stejná ($N \times [1/N]^2$)
- max. 1, pokud stav sedí na jediném atomu (ostatní váhy 0)

Veličina se nazývá **Inverse Participation Ratio (IPR)**

Role toho jak jsou stavy lokalizované (inverse participation ratio)

Vyšší inverse participation ratio



stav je lokalizován na méně atomech



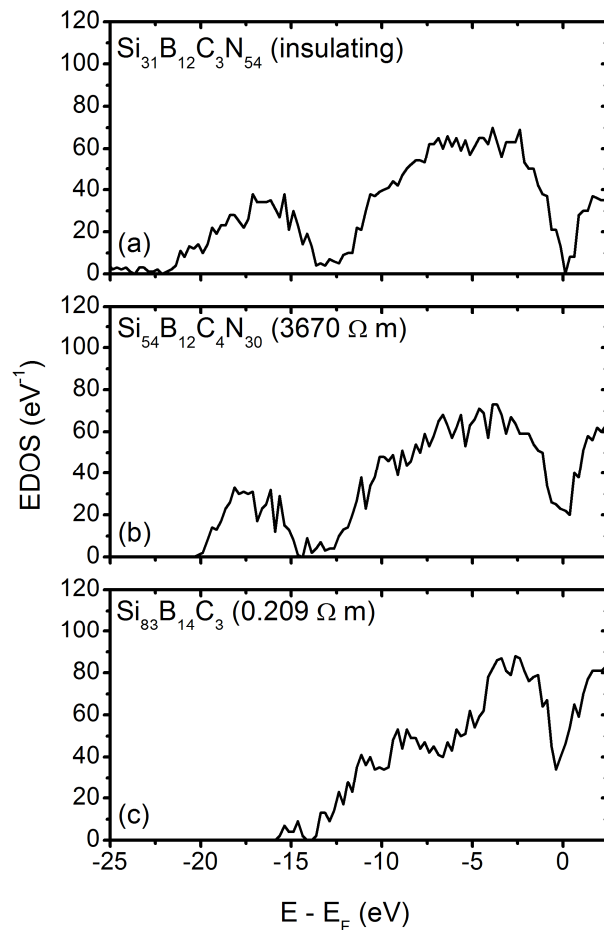
elektron, který se v něm nachází, je méně pohyblivý



materiál má menší elektrickou vodivost (pro danou koncentraci volných nosičů náboje)

Věc je o to důležitější, že IPR je často zvýšený právě u hran zakázaného pásu (tj. pro stavy které především zajišťují el. vodivost, resp. zajišťovaly by kdyby byly delokalizované)

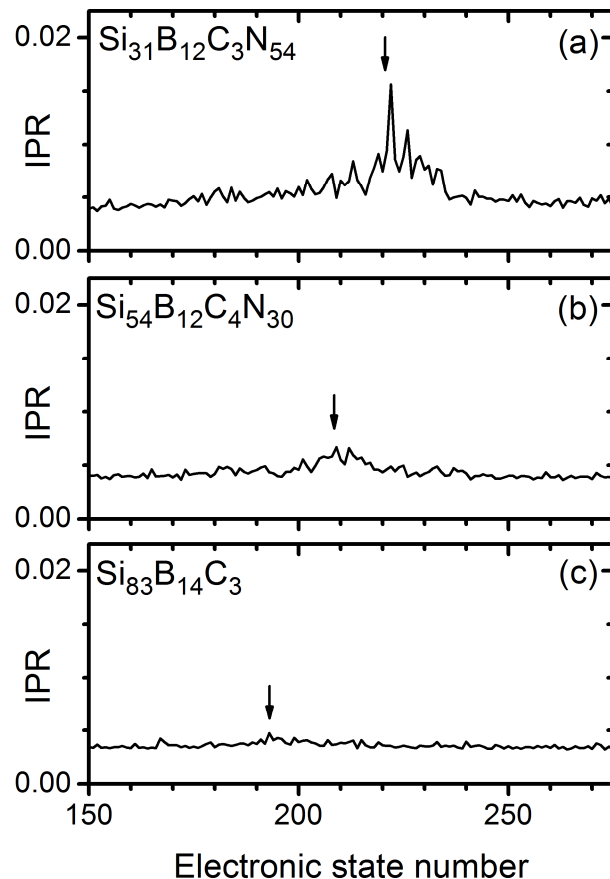
Role toho jak jsou stavy lokalizované (inverse participation ratio)



Výpočty vlivu obsahu N v SiBCN

S klesajícím obsahem N se uzavírá zakázaný pás (kolem $E = E_F$), a paralelně k tomu klesá naměřená elektrická rezistivita

Role toho jak jsou stavy lokalizované (inverse participation ratio)



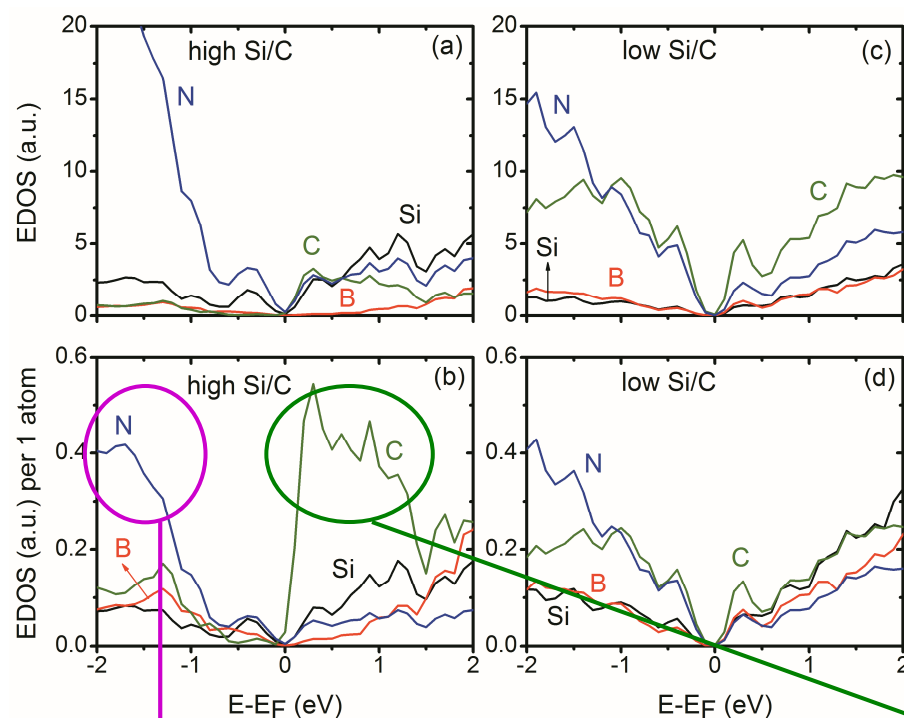
Výpočty vlivu obsahu N v SiBCN

S klesajícím obsahem N se uzavírá zakázaný pás (šipka: Fermiho mez), a paralelně k tomu klesá naměřená elektrická rezistivita

V souladu s tím klesá i Inverse Participation Ratio (IPR) kolem Fermiho meze - stavy jsou delokalizovanější, tj. elektrony pohyblivější

Role toho kde jsou stavy lokalizované

příklad pro amorfní $\text{Si}_{32}\text{B}_8\text{C}_6\text{N}_{54}$ a $\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{C}_{39}\text{N}_{36}$



Obsazené stavy jsou typicky více lokalizovány na prvku s vysokou elektronegativitou (zde N), a naopak

Klíčová je zejména lokalizace stavů kolem Fermiho meze

Někdy je to jasné (např. dopanty v polovodičích)

Někdy to jasné není (amorfní materiály). Obrázek ukazuje že stavy kolem (nad) E_F jsou na C lokalizovány mnohem více než odpovídá jeho obsahu \Rightarrow zejména při nízkém obsahu C ($\text{Si}_{32}\text{B}_8\text{C}_6\text{N}_{54}$) má C roli dopantu

[J. Houska and S. Kos, J. Appl. Phys. 108, 083711 (2010)]

Role toho kde jsou stavy lokalizované hidden structure

Phys. Status Solidi A, 1–6 (2010) / DOI 10.1002/pssa.200982877



Hidden structure in amorphous solids

F. Inam¹, James P. Lewis², and D. A. Drabold^{1,3}

¹Department of Physics and Astronomy, Ohio University, Athens, Ohio 45701, USA

²Department of Physics, West Virginia University, Morgantown, West Virginia 26506, USA

³Trinity College, Cambridge CB2 1TQ, UK

Received 6 August 2009, revised 6 November 2009, accepted 8 November 2009

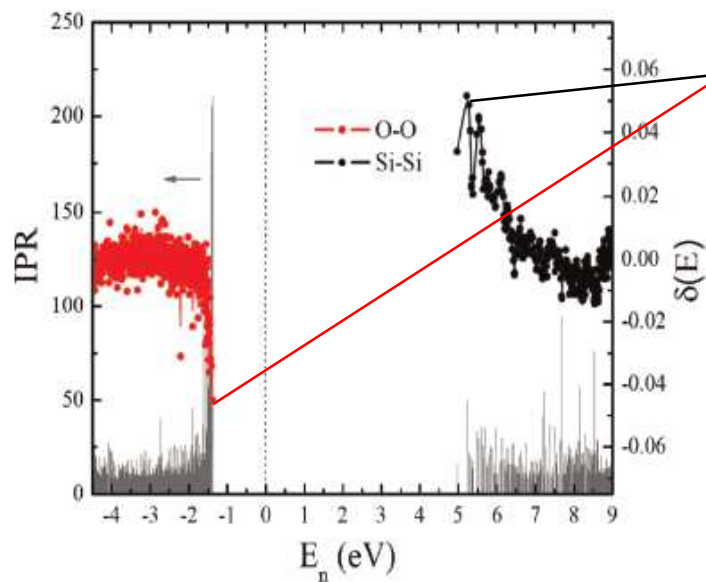
Published online 5 February 2010

PACS 31.15.ae, 61.43.Bn, 61.43.Dg, 71.23.Cq

*Corresponding author: e-mail drabold@ohio.edu, Phone: (+1) 740 593 1715, Fax: (+1) 740 593 0433

Recent theoretical studies of amorphous silicon (a-Si) [Pan et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 206403 (2008)] have revealed subtle but significant structural correlations in network topology; the tendency for short (long) bonds to be spatially correlated with other short (long) bonds). These structures were linked to the

electronic band tails in the optical gap. In this paper, we further examine these issues for a-Si, and demonstrate that analogous correlations exist in amorphous SiO₂, and in the organic molecule, β -carotene. We conclude with a discussion of the origin of the effects and its possible generality.



Klíčová je zejména lokalizace stavů kolem Fermiho meze

V této souvislosti lze zkoumat ještě skrytější fenomény, třeba lokalizaci

- pod E_F na krátkých vazbách a
- nad E_F na dlouhých vazbách

Různý charakter jednotlivých orbitalů

- Příkladem budiž kubický (rocksalt) TiC a jeho stříhový modul
- čtvrtý orbital je relativně směrový (kovalentní) \Rightarrow zvyšuje C_{44}
 - pátý orbital je relativně nesměrový (kovový) \Rightarrow snižuje C_{44}

K úplnému obsazení čtvrtého orbitalu (orb. ve čtvrtém pásu) dojde pro 8.4 valenčního elektronu na primitivní buňku. TiC jich má 8, TiN jich má 9. Maximální stříhový modul (\Rightarrow maximální tvrdost) má tudíž tuhý roztok $\text{TiC}_{0.6}\text{N}_{0.4}$.

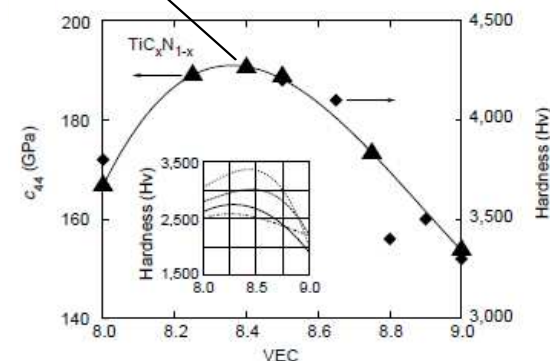
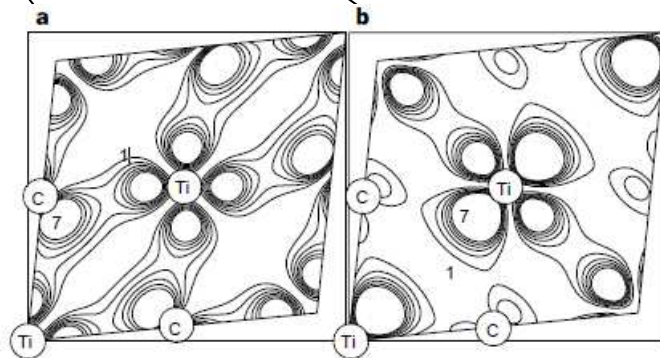
Naopak Cr má o dva valenční el. víc než Ti \Rightarrow zmíněný čtvrtý orbital je zaplněn pro CrN i CrC \Rightarrow max. pro $\text{CrC}_x\text{N}_{1-x}$ nenastává.

Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides

Seung-Hoon Jhi*, Jisoon Ihm†, Steven G. Louie† & Marvin L. Cohen†

* Department of Physics and Center for Theoretical Physics, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

† Department of Physics, University of California at Berkeley, Berkeley, California 94720-7300, USA
and Materials Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA



Fyzika pevných látek 2

přednáška č. 5

- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v mat. výzkumu - kvantové výpočty**
(stručná verze; podrobněji v předmětu KFY/MPPL)
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfni materiály

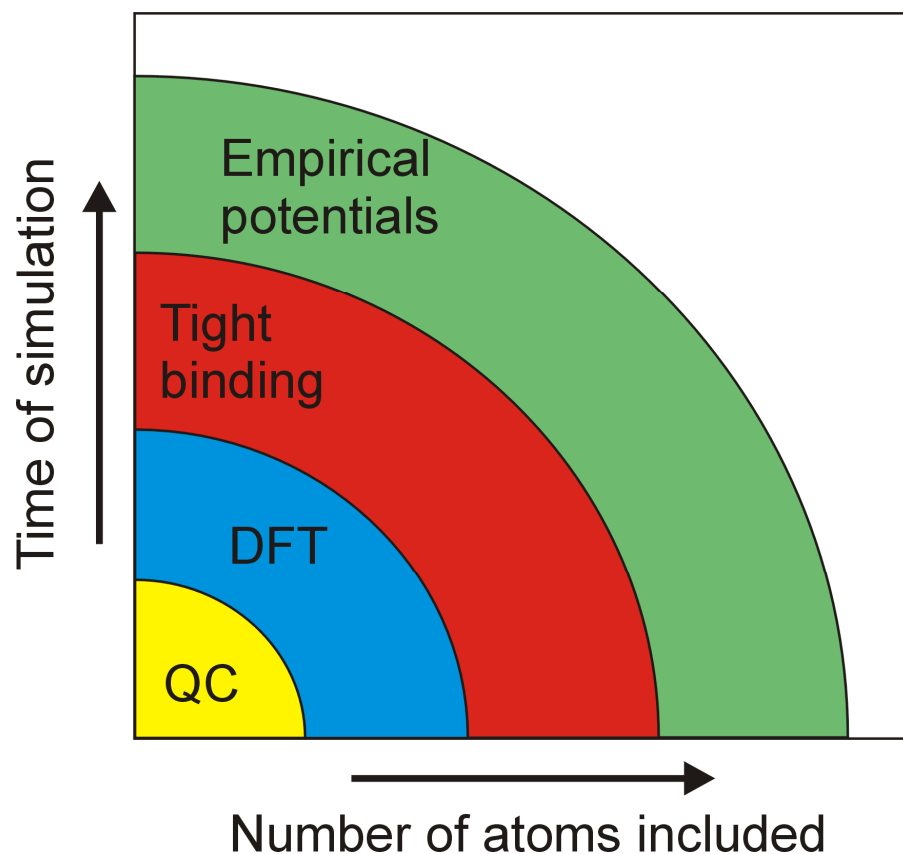
Motivace

a porovnání klasickými výpočty (empirickými potenciály)

- (1) Výpočet veličin diskutovaných v minulé přednášce č. 4 (přímý a nepřímý zakázaný pás, hustota a pohyblivost nosičů náboje, lokalizace stavů, role jednotlivých prvků, ...) pomocí EP z definice nemožné (tam jsou atomy kuličky)
- (2) Výpočet rozdílů energií pro různé struktury (např. stabilita tuhých roztoků v přednášce č. 10) a různé deformace (např. výpočet mechanických vlastností v přednášce č. 6) pomocí EP v principu možné, ale nepříjemně nepřesné
- (3) Z energie plyne znalost gradientu energie neboli síly, tedy schopnost sledovat časový vývoj - molekulární dynamika (např. předpověď amorfních struktur v přednášce č. 11) pomocí EP možné (příklady na konci přednášky č. 3), méně přesné ale rychlejší - volba podle druhu výpočtu

Metody popisu interakcí mezi atomy

(připomenutí z přednášky č. 3)



Od nejrychlejších =
nejméně přesných

- **Empirické potenciály**
(3. přednáška)
- **Tight binding**
(zástupce metod které jsou od
rozšíření DFT na ústupu)
- **Density Functional Theory**
(5. přednáška)
- **Quantum Chemistry**
(Hartree-Fock, post Hartree Fock aj.;
ještě přesnější a pomalejší než DFT)

relevantní zejména pro třetí ze tří bodů na minulém slidu

Co všechno potřebujeme

(= co všechno je níže uvedeno
= co všechno musí být implementováno v softwaru)

- (1) Metodu umožňující výpočet vlnové funkce
(rovnice kde je vlnová funkce elektronů $\psi(\mathbf{r})$
a potenciál jader atomů $V(\mathbf{r})$ "jen jako písmenko")
- (2) Matematické vyjádření $\psi(\mathbf{r})$ (vzorec obsahující "nějaké"
koeficienty: hledání $\psi(\mathbf{r})$ pak znamená hledání jejich hodnot)
- (3) Matematické vyjádření $V(\mathbf{r})$ (vzorec obsahující "nějaké"
koeficienty: určení $V(\mathbf{r})$ pak znamená určení jejich hodnot)
- (4) Praktický způsob vizualizace získané vlnové funkce $\psi(\mathbf{r})$

Jak tedy zjistit mnohoelektronovou vlnovou funkci / el. strukturu

Existuje více metod jak najít základní stav (stav s minimální energií). Zde si ukážeme jednu z nich (tu v praxi nejčastější), další metody viz KFY/MPPL. Východiska:

- Půjde o elektrony (tj. **fermiony**)
- Půjde o **nerelativistickou bezčasovou** Schrödingerovu rovnici
- Lehké elektrony obíhají kolem nehybných těžkých jader (tj. jádra atomů jsou ve výpočtu přítomna jako zdroj Coulombické síly, ale jejich vlnovou funkcí se zabývat nemusíme): **Born-Oppenheimerova aproximace**
- Tak jako máme u atomu atomární orbitaly, zde budeme mít **molekulární orbitaly** (pojem se používá u molekul i u pevných látek) - stavy elektronů sdílených více atomy

Jak tedy zjistit mnohoelektronovou vlnovou funkci / el. strukturu

Při hledání základního stavu mohou rovnice obsahovat (a u vybrané metody skutečně obsahují):

- 1) **Kinetickou energii** elektronů
- 2) **Coulombickou energii** interakce elektronů a jader
- 3) **Coulombickou energii** interakce elektronů navzájem:
neuvažujeme interakci mezi elektrony majícími konkrétní souřadnice ("kuličkami"), ale mezi obláčky el. náboje (hustota obláčků odpovídá pravděpodobnosti výskytu elektronů): mean field approximation
- 4) **Exchange and correlation energy**: zajišťují započítání spinu, a skutečnosti že elektron neinteraguje sám se sebou (podrobnější definice až v KFY/MPPL)

Jak tedy zjistit mnohoelektronovou vlnovou funkci / el. strukturu

Získ N-elektronové vlnové funkce z N jednoelektronových funkcí pomocí (antisymetrického!) **Slaterova determinantu**

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

První ověření: přehození \mathbf{x}_i a $\mathbf{x}_j \Rightarrow$ změna znaménka

např. pro 2×2: změna z $\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) - \psi_1(\mathbf{x}_2)\psi_2(\mathbf{x}_1)]$
na $\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{x}_2)\psi_2(\mathbf{x}_1) - \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2)]$

Druhé ověření: $\psi_i = \psi_j \Rightarrow$ dva sloupce determinantu stejné $\Rightarrow 0$

Density functional theory

Jiné (intuitivnější, ale pomalejší) metody **jsou wafefunction-based**: minimalizujeme energii, která je funkcí vlnové funkce Ψ_e

$$E^{opt} = \min_{\Psi} E[\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)]$$

3N-rozměrná úloha

Density functional theory (DFT) je density-based:

minimalizujeme energii, která je funkcí elektronové hustoty ρ_e (značí se též n_e), nebo hustot ρ_e^{\uparrow} a ρ_e^{\downarrow} u nespárovaných spinů

$$E^{opt} = \min_{\rho_e} E[\rho_e(\mathbf{r})] \text{ nebo } E[\rho_e^{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_e^{\downarrow}(\mathbf{r})]$$

3-rozměrná úloha

Density functional theory

Důvod proč vůbec smíme přejít od wavefunction-based k density-based metodě: **dva Hohenberg-Kohnovy teorémy**

- 1) elektronová hustota jednoznačně určuje všechny ostatní charakteristiky systému (včetně energie)
- 2) platí variační princip, tj. elektronová hustota vedoucí na nejnižší energii (\Leftrightarrow na nulovou derivaci energie) je elektronová hustota základního stavu

Nobelova cena (Walter Kohn) 1998

Pozitivem je kratší doba výpočtu (a její pomalejší růst s rostoucím počtem elektronů \Rightarrow popis větších systémů)

Negativem je že neznáme přesný tvar funkcionálu $E[\rho]$ (uvedený teorém říká že funkcionál existuje, ale ne jak vypadá)

Než přejdeme k rovnicím: atomic units

(též a.u. ... nezaměňovat s arbitrary units)

Motivace: přehlednější rovnice, přehlednější i/o programů

- klidová hmotnost elektronu $m_0 = 1$
- redukovaná Planckova konstanta $\hbar = 1$
- elementární náboj $e = 1$
- Coulombova konstanta $1/4\pi\epsilon_0 = 1$

Z toho plynoucí odvozené jednotky

- délka: Bohr, Bohrov poloměr 0.529177 \AA
- čas: 0.02419 fs
- energie: Hartree, Ha 27.211 eV
v praxi je častý také Rydberg, Ry $13.606 \text{ eV} = \text{Ha}/2$

DFT - Kohn-Shamovy rovnice

Soustava N rovnic, propojených pomocí hustoty jediného el. oblaku $\rho_e(\mathbf{r})$: **Kohn-Sham equations** ("Schrödinger-like")

$$\hat{H}^{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

Po rozepsání Hamiltoniánu

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

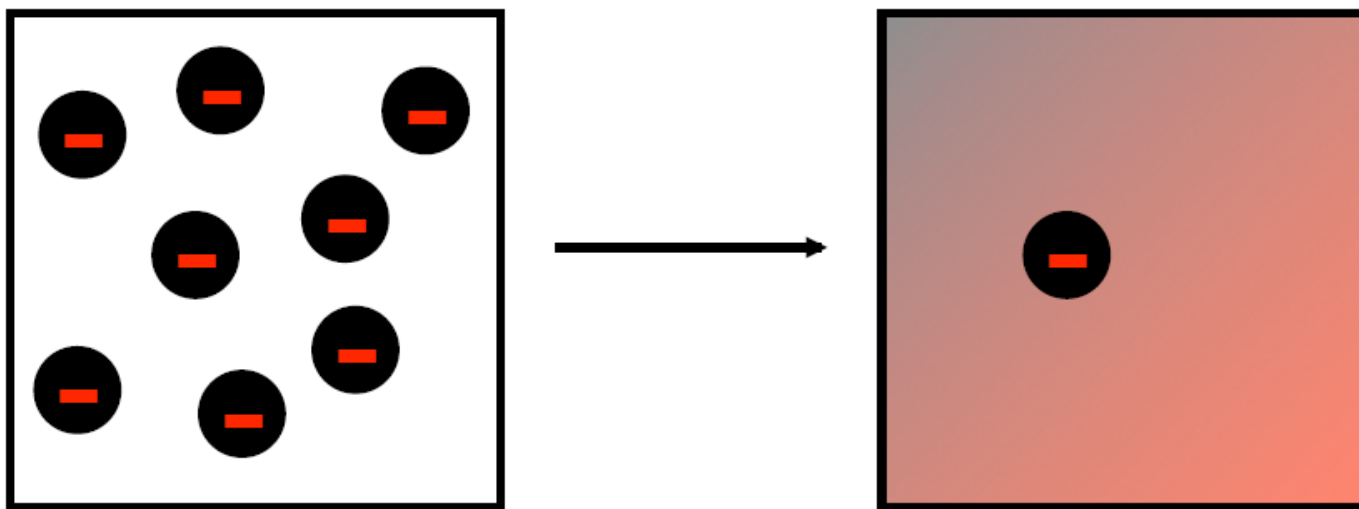
$-\frac{1}{2}\nabla^2$	Kinetická energie (v SI $-\hbar^2/2m_0\nabla^2$)
$V(\mathbf{r})$	Coulombická energie (interakce s jádry atomů)
$\int \rho_e(\mathbf{r}')/ \mathbf{r}-\mathbf{r}' d\mathbf{r}'$	Coulomická energie (interakce s jinými elektrony)
$\mu_{\text{xc}}[\rho_e(\mathbf{r})]$	Exchange and correlation (xc) functional (též xc potential: derivace xc energie podle ρ_e)

DFT - Kohn-Shamovy rovnice

$$\hat{H}^{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

- Striktně vzato jde o rovnice popisující fiktivní systém neinteragujících elektronů (interagují s oblakem náboje který z nich všech vzešel, ale nikoliv explicitně jeden s druhým)



DFT - Kohn-Shamovy rovnice

$$\hat{H}^{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

- Striktně vzato jde o rovnice popisující fiktivní systém neinteragujících elektronů (interagují s oblakem náboje který z nich všech vzešel, ale nikoliv explicitně jeden s druhým), mající stejnou elektronovou hustotu $\rho_e(\mathbf{r})$ jako reálný systém
- Hohenberg-Kohn teorémy nám povolují věřit celkové energii systému, zatímco jednoelektronové vlnové funkce ψ_i (**Kohn-Sham orbitals**) ani energie jednotlivých orbitalů ε_i "oficiálně" nemají fyzikální význam (resp. neexistuje rigorózní matematický důkaz že mají)
- V praxi však orbitaly ψ_i i trendy plynoucí z energií ε_i "**vycházejí rozumě**"

DFT - Exchange-correlation functional

V KS Hamiltoniánu $-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho_e(\mathbf{r}))$ známe první 3 členy přesně, μ_{xc} vyžaduje aproximaci. Stručně zde, podrobněji viz KFY/MPPL.

- 1) μ_{xc} závisí pouze na elektronové hustotě v daném bodě: local density approximation, **LDA**
- 2) μ_{xc} závisí na elektronové hustotě v daném bodě a na její derivaci (gradientu): generalized gradient approx., **GGA**
- 3) μ_{xc} závisí na elektronové hustotě v daném bodě, na její první derivaci a druhé derivaci: **meta-GGA**
- 4) Paralelně k bodům 1-3: v případě nespárovaných spinů je nutno uvažovat zvlášť závislost na hustotě elektronů se spinem nahoru a se spinem dolů: místo local density approximation, LDA, máme local spin density, **LSD**

Reprezentace vlnové funkce

(motivace)

Máme tedy soustavu jednoelektronových KS rovnic

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Rovnice napsat je mnohem jednodušší než rovnice vyřešit

Vlnové funkce ψ dosud vystupovaly v rovnicích bez bližší specifikace. Pro účely řešení uvedené soustavy rovnic je nutné dát ψ nějaký analytický tvar, rozvinout je v nějaké bázi funkcí f_j :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j c_j f_j(\mathbf{r})$$

Hledání ψ pak znamená hledání hodnot koeficientů c_j

Možností jaké funkce f_j (jaký basis set) zvolit je mnoho, v periodickém systému (simulační buňka s periodickými okrajovými podmínkami) jde často o rovinné vlny - viz níže.

Reprezentace vlnové funkce

(konkrétně v případě periodického systému)

Z **Blochovy věty** (viz minulá přednáška) plyne možnost (nikoliv povinnost! - jde to i jinak) reprezentace ve formě lineární kombinace rovinných vln ("rozklad na sinusoidy")

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$

Výpočet vlnové funkce = výpočet hodnot $c_{n,k}$

Rovinných vln připadajících v úvahu je nekonečně mnoho.

Musíme z nich vybrat konečnou množinu, tj. zvolit

- (1) jak hustě budou body definované vektory \mathbf{k} (k-points) rozesety v 1. Brillouinově zóně
(udává "horní hranici vlnových délek sinusoid")
- (2) jaká bude nejdelší přípustná délka vektoru \mathbf{G}
(udává "dolní hranici vlnových délek sinusoid")

Podrobnosti výběru té konečné množiny níže

k points - jaké vybrat

Vybrané k-points se udávají v jednotkách $2\pi/a_{1-3}$, od $-1/2$ od $1/2$

1. možnost: manuální výběr významných k-points

- nejdůležitější je Γ -point 0,0,0
- další mohou záviset na krystalové soustavě apod.

2. možnost (v praxi častější): Monkhorst-Pack grid (mesh)

- např. grid "2 2 2" (8×)
- např. grid "3 3 3" (14×)

0	0	0
1/2	0	0
0	1/2	0
0	0	1/2
1/2	1/2	0
1/2	0	1/2
0	1/2	1/2
1/2	1/2	1/2

0	0	0	1/3	-1/3	0
1/3	0	0	1/3	0	-1/3
0	1/3	0	0	1/3	-1/3
0	0	1/3	1/3	1/3	-1/3
1/3	1/3	0	1/3	-1/3	1/3
1/3	0	1/3	-1/3	1/3	1/3
0	1/3	1/3			
1/3	1/3	1/3			

k a **-k** jsou vždy ekvivalentní (výše je proto vždy jen jeden)

další podmnožiny k-points mohou být ekvivalentní kvůli symetrii konkrétních krystalových soustav

Jednotlivým k-points můžeme přiřadit různou váhu

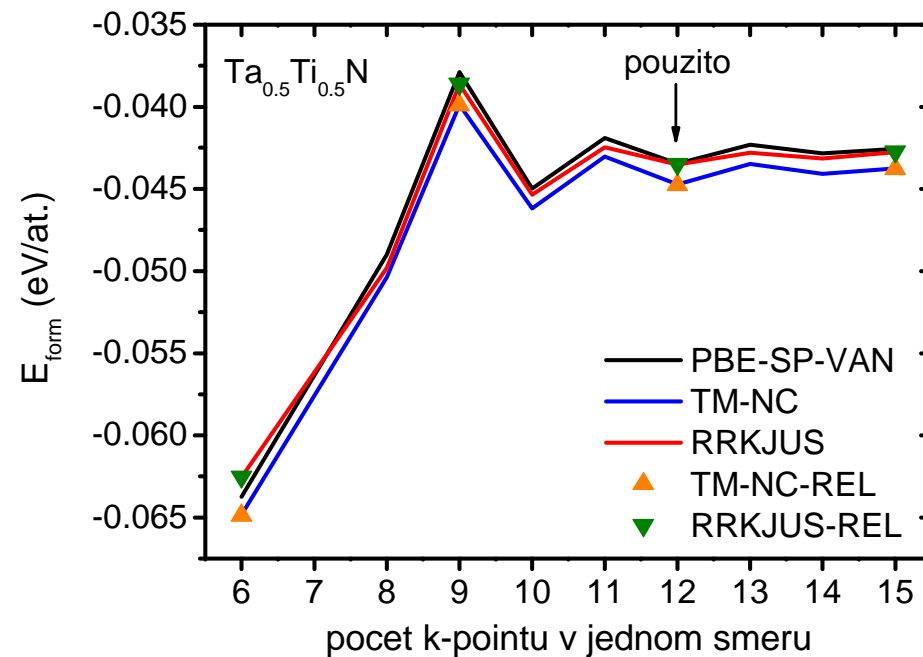
k-points - příklad konvergence

Formovací energie tuhého roztoku $\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}$
($E_{\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}} - 0.5 \times E_{\text{TiN}} - 0.5 \times E_{\text{TaN}}$)

Směrem doprava roste

- přesnost

- ale i doba výpočtu



[z diplomové práce V. Petrmana]

Vektory \mathbf{G} (energy cutoff)

Opačná situace než u vektorů \mathbf{k} : zde známe minimální délku vektorů \mathbf{G} (danou primitivními vektory reciproké mříže) a určujeme jakou jejich maximální délku použijeme.

Opět **kompromis mezi přesností a rychlostí** (u k-pointů je významný pro krystalické materiály, tento je významný vždy).

V Hamiltoniánu jsme měli člen odpovídající kinetické energii:

$$-\hbar^2/2m_0 \nabla^2 \text{ v SI units (} -\frac{1}{2}\nabla^2 \text{ v atomic units)}$$

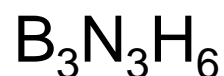
Zavádíme proto kinetickou energii rovinné vlny $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$:

$$\hbar^2/2m_0 (\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 \text{ v SI units (} \frac{1}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 \text{ v atomic units)}$$

V praxi se neudává maximální délka vektorů \mathbf{G} , ale rovnou maximální hodnota této energie: **energy cutoff**
(typicky stovky eV, resp. desítky Ha nebo Ry)

Energy cutoff - příklad konvergence

Jednoduchá molekula

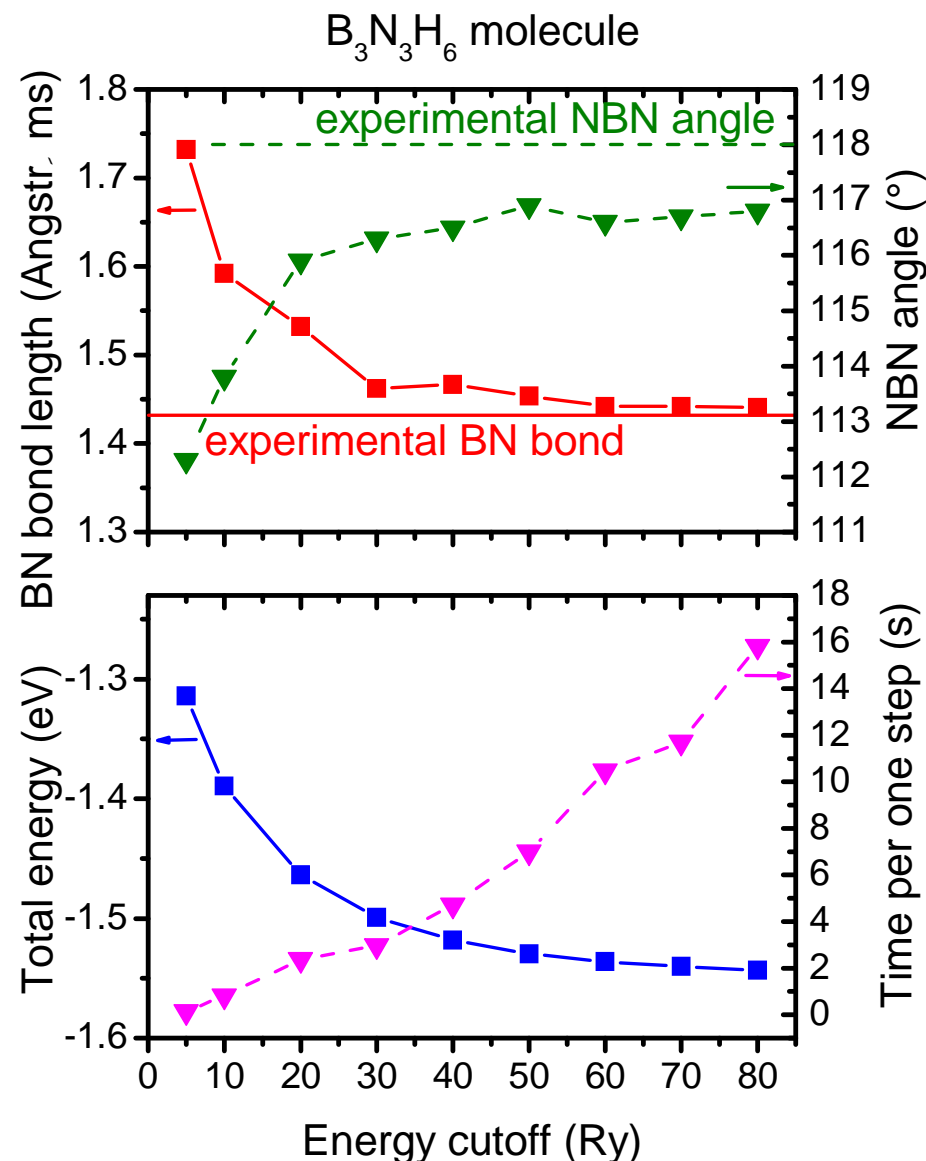


"kde víme jak to má vyjít"

Směrem doprava
rostoucí přesnost

- délek vazeb
- úhlů mezi vazbami
- celkové energie

Rostoucí doba výpočtu



Příklad nutné přesnosti energií

Výpočet

Spočítaná energie α -Al ₂ O ₃	1133.3904 eV/at.
Spočítaná energie γ -Al ₂ O ₃	1133.3466 eV/at.
Rozdíl až v šesté platné číslici	0.044 eV/at.

Experiment

$$21.7 \text{ kJ/mol} = \mathbf{0.045 \text{ eV/at.}}$$

[S. Zuzjakova et al., Ceram. Int. 41, 6020 (2015)]

⇒ "funguje to", ale potřebujeme výsledky na 7-8 platných číslic (rozdíl energií naštěstí konverguje lépe než samotné energie - dost chyb se vyruší)

Co vlastně reprezentuje $V(r)$

Připomeňme $\hat{H}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \rho_e(r')/|r-r'|dr' + \mu_{xc}(\rho_e(r))$

Pokud popíšeme kvantově (Kohn-Sham equations) všechny elektrony, reprezentuje $V(r)$ **vliv jader**.

Doba výpočtu však roste s počtem kvantově popsáných elektronů (téměř $t \sim N^3$). Praktičtější je proto

- předpokládat že vnitřní (nevalenční) elektrony jsou zamrznuté ve stejných stavech jako v izolovaném atomu
- popsat kvantově (Kohn-Sham eq.) jen valenční elektrony

$V(r)$ pak reprezentuje **vliv "iontů"** (jader + nevalenčních el.)

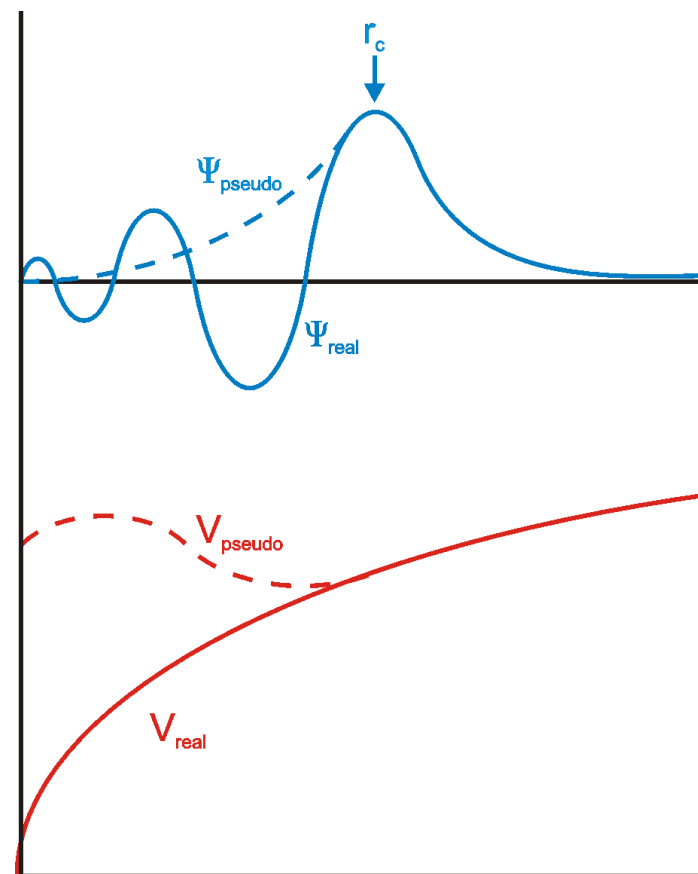
Přechodové kovy: pro dostatečnou přesnost je nutné popsat kvantově i jednu slupku pod valenčními elektrony (semicore electrons, např. u Ti nejen $3d^2.4s^2$, ale i $3s^2.3p^6$).

Náhrada $V(r)$ pseudopotenciály

Jak uvedeno výše: pokud v zájmu rychlosti výpočtu popíšeme kvantově (viz Kohn-Sham eq.) jen valenční elektrony, reprezentuje $V(r)$ interakci s jádrem + vnitřními (nevalenčními) elektrony. **Má o to složitější průběh.**

Pro zjednodušení a zrychlení se používají **pseudopotenciály**.
Oproti skutečným potenciálům se ignorují vysokofrekvenční změny $\psi(r)$ blízko jádra atomu (blíže než r_c - viz obrázek)

Opět: více podrobností
viz KFY/MPPL



Software - ab-initio výpočty

Komerční

- **VASP** (www.vasp.at)
- Gaussian (www.gaussian.com)
- GAMESS (www.cfs.dl.ac.uk)
- Crystal (www.chimifm.unito.it/teorica/crystal)

Zdarma

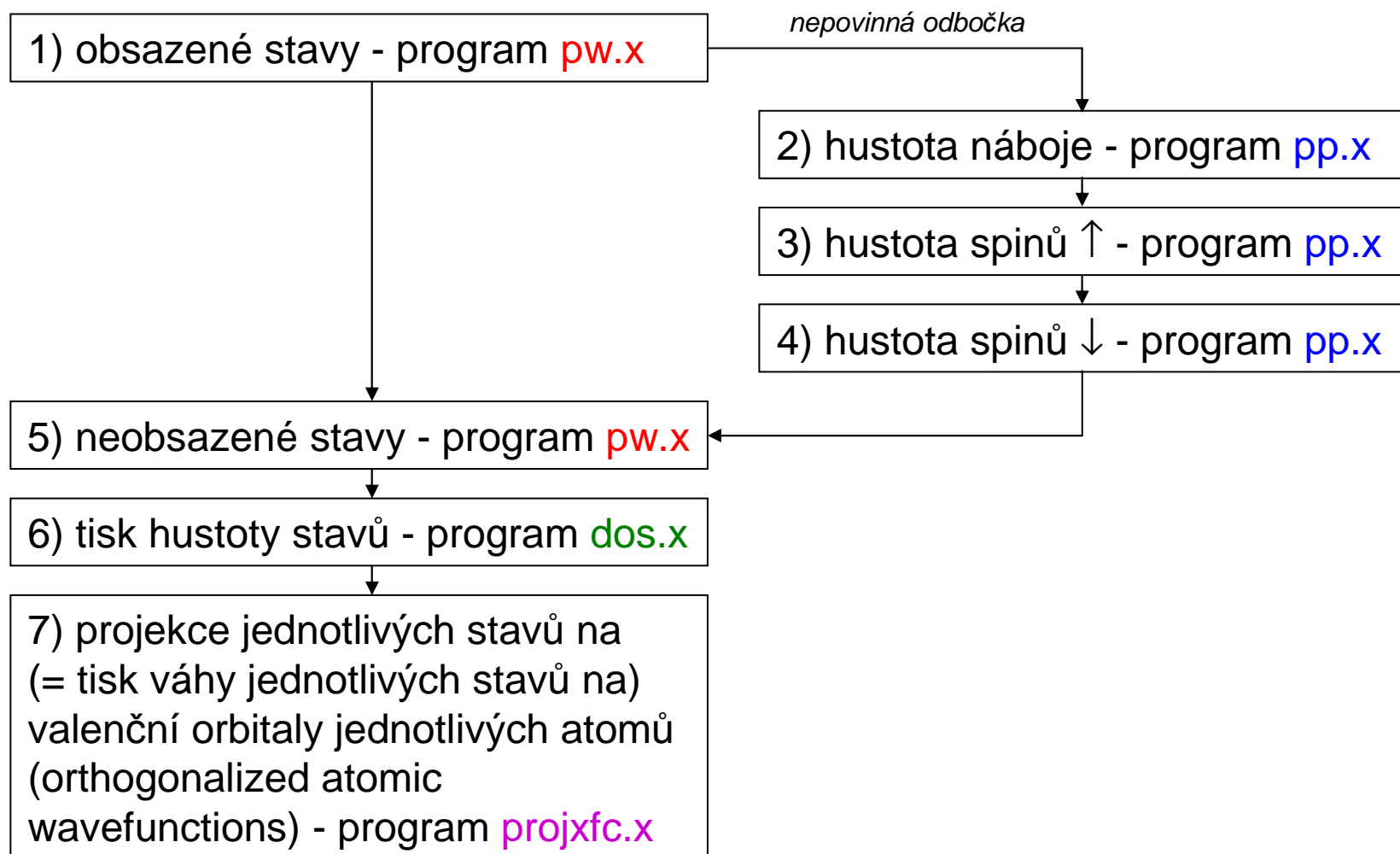
- **ESPRESSO** (www.quantum-espresso.org / www.pwscf.org)
- CPMD (www.cpmd.org)
- ABINIT (www.abinit.org)

Něco je implementováno prakticky všude
(DFT, výpočet základního stavu)

Něco je implementováno jen někde
(Hartree-Fock a další metody, popis ψ pomocí rovinných vln a k-points, molekulární dynamika, vizualizace ψ)

Výpočet elektronové struktury

vstupní soubory balíku Quantum Espresso



Fyzika pevných látek 2

přednáška č. 6

- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti**
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfni materiály

Elastic tensor, strain tensor

Hookův zákon

- skalární (středoškolský) tvar
- tenzorový (realistický) tvar
popř. pro jednotlivé složky

$$F = k \cdot x, \text{ apod.}$$

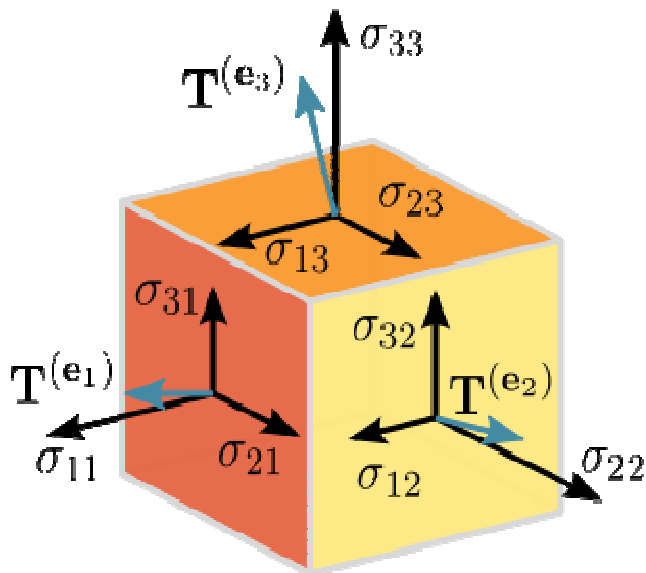
$$[\sigma] = [C] \cdot [\varepsilon]$$

$$\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1-3)$$

Stress tensor

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

popř. $\sigma_{11} = \sigma_{xx}$, atd.
 $\sigma_{12} = \tau_{xy}$, atd.



Elastic tensor, strain tensor

Hookův zákon

- skalární (středoškolský) tvar

$$F = k \cdot x, \text{ apod.}$$

- tenzorový (realistický) tvar

$$[\sigma] = [C] \cdot [\varepsilon]$$

popř. pro jednotlivé složky

$$\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1-3)$$

Stress tensor

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

popř. $\sigma_{11} = \sigma_{xx}$, atd.

$\sigma_{12} = \tau_{xy}$, atd.

Stiffness tensor

$$C_{ijkl} = \partial^2(E/V_0)/\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl} \quad \text{popř. } S_{ijkl} = C_{ijkl}^{-1}$$

Strain tensor

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (du_i/dx_j + du_j/dx_i)$
kde u je vektor posunutí

Elastic tensor, strain tensor

Stiffness tensor $C_{ijkl} = \partial^2(E/V_0)/\partial\epsilon_{ij}\partial\epsilon_{kl}$

Pokud jde o rozdíl mezi (n-rozměrnou) maticí a tenzorem: není to totéž. Tenzor je objekt který má (kterému pravidla pro jeho transformaci mezi souřadnými soustavami dávají) geometrický význam (viz 1D vektor). Pro fixní souřadnou soustavu však můžeme tenzor zapsat pomocí matice celkem bezpečně.

Mimochodem: že je řeč o tenzorech není divu - právě pro účely této oblasti (lat. *tensio* = napětí) byl tenzorový počet původně zaveden (Voigt, 1898)



Elastic tensor, strain tensor

Díky symetriím ($ij = ji$, $kl = lk$, $ijkl = klij$) lze zápis zjednodušit
Voigtovou notací $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23 \rightarrow 4$, $13 \rightarrow 5$, $12 \rightarrow 6$

\Rightarrow Hookův zákon $\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}$

přejde na $\sigma_i = C_{ij} \cdot \epsilon_j$ (ϵ_j se také značí e_j)

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad [\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

$$[C] = \begin{bmatrix} c_{1111} & c_{1122} & c_{1133} & c_{1123} & c_{1131} & c_{1112} \\ c_{2211} & c_{2222} & c_{2233} & c_{2223} & c_{2231} & c_{2212} \\ c_{3311} & c_{3322} & c_{3333} & c_{3323} & c_{3331} & c_{3312} \\ c_{2311} & c_{2322} & c_{2333} & c_{2323} & c_{2331} & c_{2312} \\ c_{3111} & c_{3122} & c_{3133} & c_{3123} & c_{3131} & c_{3112} \\ c_{1211} & c_{1222} & c_{1233} & c_{1223} & c_{1231} & c_{1212} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$$

Elastic tensor, strain tensor

Díky symetriím ($ij = ji$, $kl = lk$, $ijkl = klij$) lze zápis zjednodušit
Voigtovou notací $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23 \rightarrow 4$, $13 \rightarrow 5$, $12 \rightarrow 6$

\Rightarrow Hookův zákon $\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$

přejde na $\sigma_i = C_{ij} \cdot \varepsilon_j$ (ε_j se také značí e_j)

definice $C_{ijkl} = \partial^2(E/V_0)/\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}$

přejde na $C_{ij} = \partial^2(E/V_0)/\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j$

\Rightarrow deformační energie $\Delta E/V_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j$
(využito níže)

Elastic tensor, strain tensor

Pozor na fyzikální význam, zejména faktor '2' u ε_{23} , ε_{13} a ε_{12}

Z matematického hlediska:

v sumách $\sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$ vystupoval zvlášť ε_{kl} a zvlášť ε_{lk} , nyní musí totéž zajistit 1 člen

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

Z fyzikálního hlediska:

- $du_1/dx_2 + du_2/dx_1$ reprezentuje změnu úhlu mezi původně kolmými vektory (smykový úhel)

$$\gamma_{12} = \arctg (du_1/dx_2) + \arctg (du_2/dx_1) ,$$

- pro malé úhly ($\tg \alpha = \alpha$ [rad.]) platí

$$\gamma_{12} = du_1/dx_2 + du_2/dx_1 ,$$

ε_{12} definovaný jako $= \frac{1}{2}(du_1/dx_2 + du_2/dx_1)$ proto odpovídá polovině smykového úhlu $\gamma_{12} = \varepsilon_6$

Elastic tensor, strain tensor

Pozor na fyzikální význam, zejména faktor '2' u ϵ_{23} , ϵ_{13} a ϵ_{12}

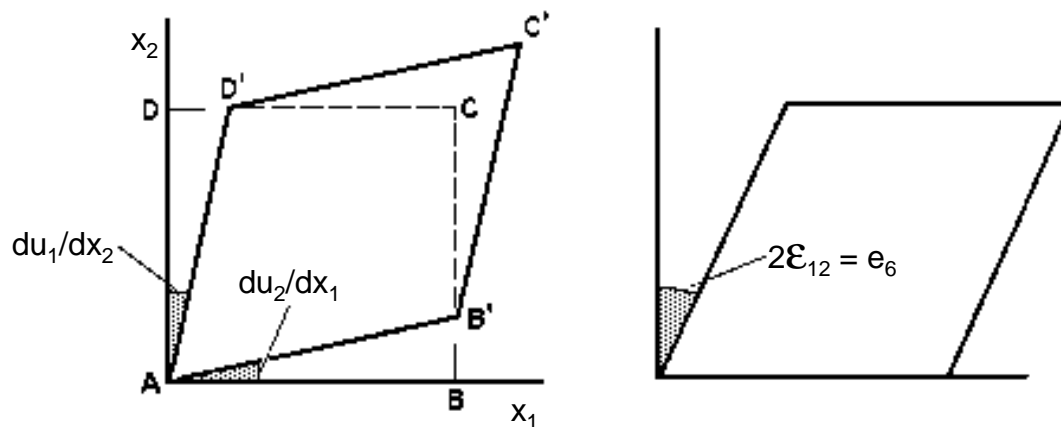
Z matematického hlediska:

v sumách $\sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}$ vystupoval zvlášť ϵ_{kl} a zvlášť ϵ_{lk} , nyní musí totéž zajistit 1 člen

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

Z fyzikálního hlediska:

- $du_1/dx_2 + du_2/dx_1$ reprezentuje změnu úhlu mezi původně kolmými vektory (smykový úhel)



Počet nezávislých složek C_{ij}

Obecně **21**

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$$

Orthotropic system max. **9**

(3 kolmé roviny symetrie: cubic,
hexagonal, orthorhombic, část tetragonal)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

Různé krystalové mřížky **3-21** (viz příští slide)

Izotropní systém **2**

(amorfní na atomární škále;
polykrystalický na makroškále)

$$\frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (1-2\nu)/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (1-2\nu)/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (1-2\nu)/2 \end{bmatrix}$$

$$= \frac{1}{E} \begin{bmatrix} 1 & -\nu & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & 1 & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & -\nu & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) \end{bmatrix}^{-1}$$

Počet nezávislých složek C_{ij}

Podle symetrie krystalu (crystal system)

Triclinic		21	
Monoclinic		13	
Orthorhombic		9	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66})$
Tetragonal 4/m	$(hkl \neq khl)$	7	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{16}, C_{33}, C_{44}, C_{66})$
Tetragonal 4/mmm	$(hkl = khl)$	6	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66})$
Trigonal $\bar{3}$	$(hkl \neq khl)$	7	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{33}, C_{44})$
Trigonal $\bar{3}m$	$(hkl = khl)$	6	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44})$
Hexagonal		5	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44})$
Cubic		3	(C_{11}, C_{12}, C_{44})

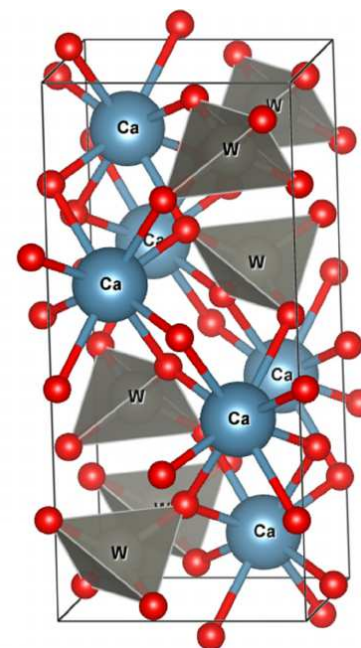
Tetragonal, trigonal: závislost na Laue class (hexagonal a cubic system se také dělí na dvě, ale tam to podobu C_{ij} neovlivňuje)

Počet nezávislých složek C_{ij}

Tetragonal 4/m (hkl \neq khl) 7 (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{16} , C_{33} , C_{44} , C_{66})

Tetragonal 4/mmm (hkl = khl) 6 (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66})

Příklad relativně nesymetrické struktury která je sice tetragonální, ale nemá tři kolmé roviny symetrie \Leftrightarrow má 7, nikoliv 6, nezávislých složek C_{ij} : **Scheelite** CaWO_4 (point group 4/m, space group $I4_1/a$ \Rightarrow jen jedna rovina kluzu)



Počet nezávislých složek C_{ij}

Cubic

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ \cdot & C_{11} & C_{12} & & & \\ \cdot & \cdot & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix}$$

Trigonal 6

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ \cdot & \cdot & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & C_{14} \\ & & & & \cdot & C_{66} \end{pmatrix}$$

Hexagonal,
Tetragonal 6

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix}$$

Trigonal 7

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & -C_{15} & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ \cdot & \cdot & & C_{44} & & -C_{15} \\ \cdot & \cdot & & & C_{44} & C_{14} \\ \cdot & \cdot & & & \cdot & C_{66} \end{pmatrix}$$

Tetragonal 7

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & C_{16} & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & & -C_{16} & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ \cdot & \cdot & & & & C_{66} \end{pmatrix}$$

Orthorhombic

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ \cdot & C_{22} & C_{23} & & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{55} & \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix}$$

Hexagonal a Trigonal: $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$

Elastické moduly

Izotropní materiál: 4 nejpodstatnější moduly

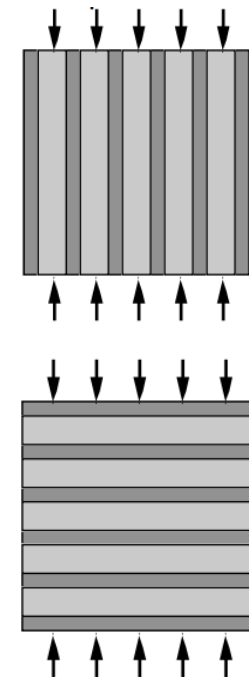
- | | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| 1) Modul tuhosti (bulk modulus) | B |
| 2) Střihový modul (shear modulus) | G |
| 3) Youngův modul | $E = 9BG/(3B+G)$ |
| 4) Poissonovo číslo | $\nu = (3B-2G)/(6B+2G)$ |

Jen dva moduly jsou nezávislé, ostatní lze dopočítat:

$$E = 9BG/(3B+G) = 2G(1+\nu) = 3B(1-2\nu)$$

Neizotropní materiál, všude stejný strain: **Voigt**
(průměrujeme C_{ij} přes všechny orientace),
pro polykryst. mat. je B_{Voigt} i G_{Voigt} horní mez B a G

Neizotropní materiál, všude stejný stress: **Reuss**
(průměrujeme $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$ přes všechny orientace),
pro polykryst. mat. je B_{Reuss} i G_{Reuss} dolní mez B a G



Vztah mezi [C] a elastickými moduly

výchozí formát

Voigt (průměrujeme C_{ij}):

$$A = (C_{11} + C_{22} + C_{33})/3, \quad B = (C_{23} + C_{13} + C_{12})/3, \quad C = (C_{44} + C_{55} + C_{66})/3$$



$$B_{\text{Voigt}} = (A + 2B)/3$$

např. pro cubic $(C_{11} + 2C_{12})/3$

$$G_{\text{Voigt}} = (A - B + 3C)/5$$

např. pro cubic $(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$

Reuss (průměrujeme $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$):

$$A' = (S_{11} + S_{22} + S_{33})/3, \quad B' = (S_{23} + S_{13} + S_{12})/3, \quad C' = (S_{44} + S_{55} + S_{66})/3$$



$$B_{\text{Reuss}} = 1/(3[A' + 2B'])$$

např. pro cubic $(C_{11} + 2C_{12})/3$

$$G_{\text{Reuss}} = 5/(4[A' - B'] + 3C')$$

např. pro cubic $5/(4/[C_{11} - C_{12}] + 3/C_{44})$

Vztah mezi [C] a elastickými moduly

zjednodušení díky symetriím některých crystal systems

$$A = (C_{11} + C_{22} + C_{33})/3, B = (C_{23} + C_{13} + C_{12})/3, C = (C_{44} + C_{55} + C_{66})/3$$

$$A' = (S_{11} + S_{22} + S_{33})/3, B' = (S_{23} + S_{13} + S_{12})/3, C' = (S_{44} + S_{55} + S_{66})/3$$

Vzorce využívají 9 (ne všech 21) komp. C_{ij} a S_{ij} . Nezávislých je někdy ještě méně (cubic 3, trigonal a hexagonal 5, tetragonal 6)

Tetragonal se 6×7 komponentami C_{ij} : rozdíl v komponentě C_{16} která na minulém slidu explicitně nevystupuje

⇒ totožné vzorce pro Voigtovy limity v závislosti na C_{ij}

⇒ totožné vzorce pro Reusovy limity v závislosti na S_{ij}

Trigonal se 6×7 komponentami C_{ij} (a hexagonal): rozdíl v C_{15} (a C_{14}) která na minulém slidu nevystupuje ⇒ totožné vzorce

Orthorhombic, monoclinic a triclinic: všech 9 komponent C_{ij} z minulého slidu mají nezávislé ⇒ totožné vzorce

Vztah mezi $[C]$ a elastickými moduly

zjednodušení díky symetriím některých crystal systems

Tetragonal se 6×7 komponentami C_{ij}

Trigonal se 6×7 komponentami C_{ij} (a hexagonal)

Orthorhombic, monoclinic a triclinic

⇒ totožné vzorce pro Voigtovy limity v závislosti na C_{ij}

⇒ **totožné vzorce pro Reusovy limity v závislosti na S_{ij}**

Některé komponenty C_{ij} , např. C_{14} pro trigonal, sice nevystupují ve Voigtových vzorcích, ale jsou skryty ve výpočtu $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$

⇒ **odlišné vzorce pro Reusovy limity v závislosti na C_{ij}** ,
tam se rozdíl mezi uvedenými krystaly projeví
(některé z nich viz následující dva slidy)

Vztah mezi [C] a elastickými moduly

uživatelský formát (pro vybrané crystal systems)

$B_{\text{Voigt}} =$

$$(C_{11} + 2C_{12})/3$$

[cubic]

$$(2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13})/9$$

[hexagonal, trigonal, tetragonal]

$B_{\text{Reuss}} =$

$$(C_{11} + 2C_{12})/3$$

[cubic]

$$c^2/M$$

[hexagonal, trigonal, tetragonal]

kde

$$c^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \text{ a } M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

(v některých zdrojích c místo c^2)

Vztah mezi [C] a elastickými moduly

uživatelský formát (pro vybrané crystal systems)

$G_{\text{Voigt}} =$

$$(C_{11}-C_{12}+3C_{44})/5$$

[cubic]

$$(M+12C_{44}+12C_{66})/30$$

[hexagonal, trigonal] kde $C_{66} = (C_{11}-C_{12})/2$

$$(7C_{11}-5C_{12}-4C_{13}+2C_{33}+12C_{44})/30$$

[hexagonal, trigonal] po dosazení za M a C_{66}

$$(M+3C_{11}-3C_{12}+12C_{44}+6C_{66})/30$$

[tetragonal]

$G_{\text{Reuss}} =$

$$5/(4/[C_{11}-C_{12}]+3/C_{44})$$

[cubic]

$$5c^2C_{44}C_{66}/(6B_{\text{Voigt}}C_{44}C_{66}+2c^2[C_{44}+C_{66}])$$

[hexagonal]

$$5c^2(C_{44}C_{66}-C_{14}^2)/(6B_{\text{Voigt}}[C_{44}C_{66}-C_{14}^2]+2c^2[C_{44}+C_{66}])$$

[trigonal 6]

$$5c^2(C_{44}C_{66}-C_{14}^2-C_{15}^2)/(6B_{\text{Voigt}}[C_{44}C_{66}-C_{14}^2-C_{15}^2]+2c^2[C_{44}+C_{66}])$$

[trigonal 7]

$$5/(6B_{\text{Voigt}}/c^2+2/[C_{11}-C_{12}]+2/C_{44}+1/C_{66})$$

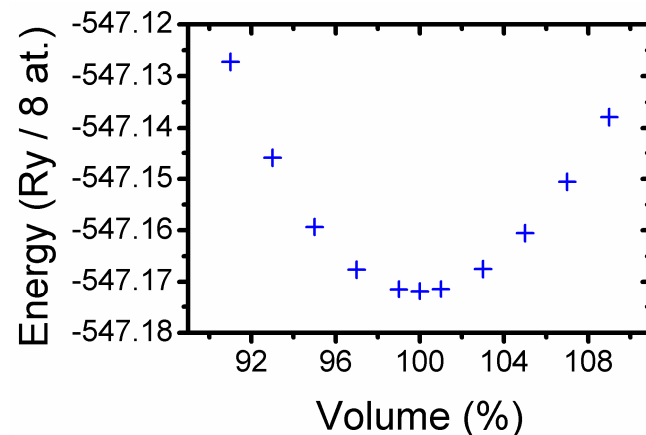
[tetragonal 6]

$$5/(6B_{\text{Voigt}}/c^2+2/[C_{11}-C_{12}]+2/C_{44}+[\{C_{11}-C_{12}\}^2+4C_{16}^2]/[\{C_{11}-C_{12}\}^2C_{66}-2\{C_{11}-C_{12}\}C_{16}^2]) \text{ [tet. 7]}$$

Souvislost B a deformace materiálu

Předpokládejme změnu objemu materiálu (stlačování) při fixním poměru délek mřížkových vektorů a úhlů mezi nimi

Spočítáme energii základního stavu (tj. optimalizujeme vlnovou funkci) pro několik objemů V (příklad pro TiN) ...

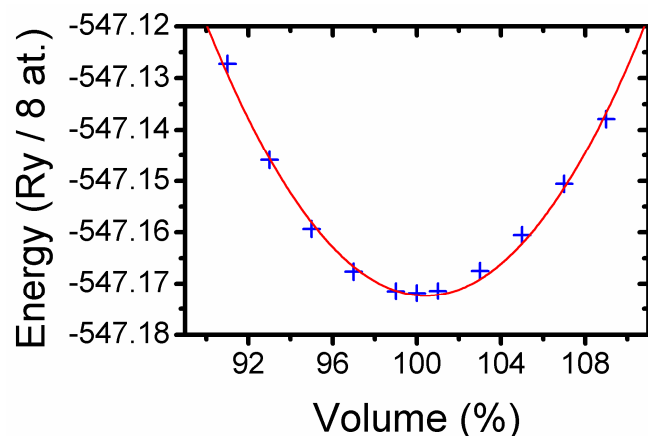


... a nafitujeme vhodnou křivku $E(V)$

Souvislost B a deformace materiálu

Definice $B = [d^2(E/V_0)/d(V/V_0)^2]_{V_0} = V_0[d^2E/dV^2]_{V_0}$

⇒ Nabízí se nafitování paraboly $E = E_0 + \frac{1}{2} B (V-V_0)^2/V_0$



$B = 277 \text{ GPa}$

$V_0 = 100.42 \%$ úvodního odhadu

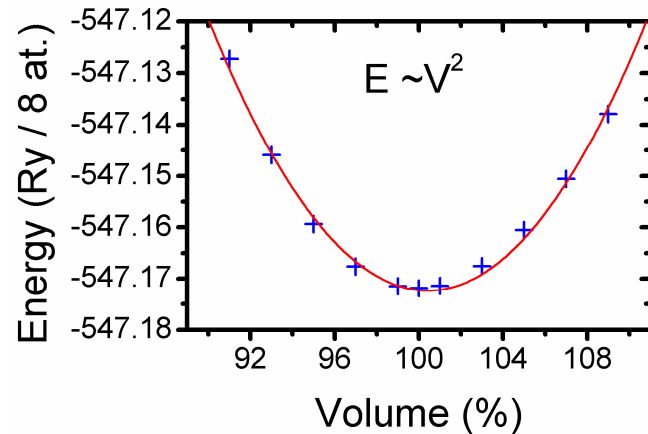
$a_0 = 4.255 \text{ Å}$

Parabola neseď přesně, mj. proto že B závisí na tlaku:

$B = B_0 + B'P$, kde

- B_0 je hodnota B pro preferovaný objem V_0 (tj. nulový tlak)
- B' je derivace B podle tlaku P (typicky kolem 4 [-])

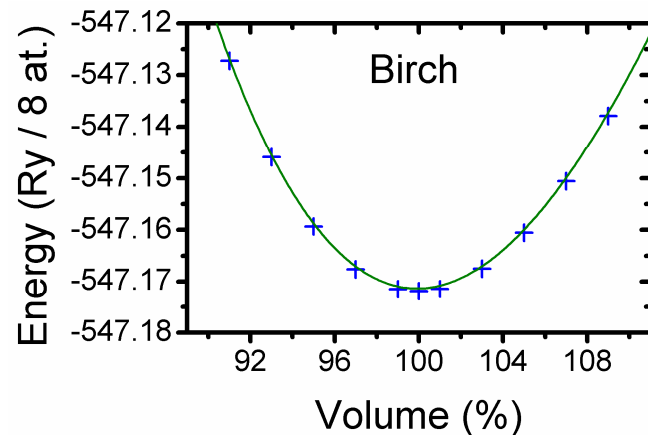
Souvislost B a deformace materiálu



$B = 277 \text{ GPa}$
 $V_0 = 100.42 \%$ úvodního odhadu
 $a_0 = 4.255 \text{ Å}$
 $B' = 0$ (předpoklad)

Na přesnější fit vede např. **Birch equation of state**

$$E = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 ([V_0/V]^{2/3} - 1)^2 + \frac{9}{16} B_0 (B' - 4) V_0 ([V_0/V]^{2/3} - 1)^3$$



$B_0 = 272 \text{ GPa}$
 $V_0 = 99.92 \%$ úvodního odhadu
 $a_0 = 4.248 \text{ Å}$
 $B' = 4.2$

I přes "podobné" křivky je rozdíl v B_0 i a_0 významný (měřitelný)

Souvislost B a deformace materiálu

Stavových rovnic ovšem existuje více

a) the traditional Murnaghan's equation of state

$$E_{\text{Murn}}(V) = -E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

b) the Birch's equation

$$E_{\text{Birch}}(V) = -E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 + \frac{9}{16} B_0 V_0 (B'_0 - 4) [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3$$

c) and the Vinet's equation

$$E_{\text{Vinet}}(V) = -E_0 + \frac{-4B_0 V_0}{(B'_0 - 1)^2} \left[1 - \frac{3}{2}(B'_0 - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right] \exp \left[\frac{3}{2}(B'_0 - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right]$$



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Thin Solid Films 516 (2008) 2264–2275



Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites and of Ti_{1-x}Si_xN_y solid solutions studied by *ab initio* calculation and thermodynamic modeling

R.F. Zhang, S. Veprek *

Department of Chemistry, Technical University of Munich, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Munich, Germany

Received 15 February 2007; received in revised form 17 June 2007; accepted 6 July 2007

Available online 14 July 2007

	Present calculation			
	Directly	Murnaghan	Birch–Murnaghan	Vinet
fcc-TiN				
V_0 (Å ³)	77.1456	76.940	77.068	77.1619
E_0 (eV)	-78.0994	-78.0688	-78.0949	-78.1052
B_0 (GPa)		275.7852	291.4567	297.6469
B'_0		4.734	4.543	4.433
β-Si ₃ N ₄				
V_0 (Å ³)	148.786	148.799	148.745	148.72709
E_0 (eV)	-115.1575	-115.1543	-115.1564	-
B_0 (GPa)		237.207	240.1785	241.471
B'_0		3.902	3.992	4.02129

Souvislost C_{ij} a deformace materiálu

Opět vyjádříme energii v závislosti na deformaci (obecněji než při výpočtu B, kdy šlo o izotropní deformaci $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$)

$$\Delta E/V_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (\text{viz výše}),$$

a aplikujeme tolik různých deformačních tenzorů, kolik nezávislých složek C_{ij} hledáme

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

Diagonální členy (C_{11} , C_{22} , atd.) lze spočítat jednou deformací.
Nediagonální členy (C_{12} , C_{13} , atd.) vyjdou ze soustavy rovnic.

Je vítané když deformace $[\epsilon]$ zachovává

- konstantní objem
- symetrii krystalu

Jak vypočítat [C] - kubický systém

3 nezávislé složky C_{11} , C_{12} , $C_{44} \Rightarrow$ 3 deformační tenzory
(jeden z nich může být ten "tak jako tak" použitý při
- obvykle předcházejícím - výpočtu B a a_0)

$$\Delta E/V_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j =$$

$$\frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + C_{12} (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_2 \varepsilon_3 + \varepsilon_3 \varepsilon_1) + \frac{1}{2} C_{44} (\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2 + \varepsilon_6^2)$$

	[ε]	$\Delta E/V_0$	poznámka
1	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$	$\frac{3}{2}(C_{11}+2C_{12})\delta^2$ pro kontrolu zároveň z definice B: $\frac{1}{2}(\Delta V/V_0)^2 B = \frac{1}{2}(3\delta)^2 B = \frac{9}{2}\delta^2 B$	viz výpočet B: pro kubickou soustavu $B = (C_{11}+2C_{12})/3$
2	$\varepsilon_1 = \delta, \varepsilon_2 = -\delta,$ $\varepsilon_3 = \delta^2/(1-\delta^2)$	$(C_{11}-C_{12})\delta^2 + O[\delta^3]$	volume conserving
3	$\varepsilon_3 = \delta^2/(4-\delta^2)$ $\varepsilon_6 (2\varepsilon_{12}) = \delta$	$\frac{1}{2}C_{44}\delta^2 + O[\delta^3]$	volume conserving

Důležitá možnost snížit chybu na $O[\delta^4]$ průměrováním energií vypočítaných pro δ a $-\delta$

Jak vypočítat [C] - tetragonální systém

6 nezávislých složek $C_{11}=C_{22}$, C_{12} , $C_{13}=C_{23}$, C_{33} , $C_{44}=C_{55}$, C_{66}
 \Rightarrow 6 deformačních tenzorů (opět: nebo 5 + 1 použitý pro B_0 , a_0)

	[ϵ]	$\Delta E/V_0$	poznámka
1	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \delta$	$(C_{11}+C_{12})\delta^2 + O[\delta^3]$	
2	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \delta,$ $\epsilon_3 = -\delta(2+\delta)/(1+\delta)^2$	$(C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13})\delta^2 + O[\delta^3]$	
3	$\epsilon_3 = \delta$	$\frac{1}{2}C_{33}\delta^2 + O[\delta^3]$	
4	$\epsilon_1 = [(1+\delta)/(1-\delta)]^{0.5} - 1,$ $\epsilon_2 = [(1-\delta)/(1+\delta)]^{0.5} - 1$	$(C_{11}-C_{12})\delta^2 + O[\delta^4]$	
5	$\epsilon_3 = \delta^2/4$ $\epsilon_4 (2\epsilon_{23}) = \epsilon_5 (2\epsilon_{13}) = \delta$	$C_{44}\delta^2 + O[\delta^4]$	příklad zmíněné snahy zachovat symetrii (nenulové ϵ_4 i ϵ_5 , i když z matematického hlediska by stačilo jen ϵ_4 nebo jen ϵ_5)
6	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = (1+\delta^2/4)^{0.5} - 1,$ $\epsilon_6 (2\epsilon_{12}) = \delta$	$\frac{1}{2}C_{66}\delta^2 + O[\delta^4]$	

Důležitá možnost snížit chybu na $O[\delta^4]$ průměrováním energií vypočítaných pro δ a $-\delta$

Jak vypočítat [C] - hexagonální systém

5 nezávislých složek $C_{11}=C_{22}$, C_{12} , $C_{13}=C_{23}$, C_{33} , $C_{44}=C_{55}$

⇒ 5 deformačních tenzorů (opět: nebo 4 + 1 použitý pro B_0 , a_0)

Deformace mohou být obdobné jako u tetragonálního systému (tj. další tabulku proto pomineme); deformací stačí 5 neboť zde

$$C_{66} = \frac{1}{2}[C_{11}-C_{12}]$$

Jak vypočítat [C] - hexagonální systém

Důležitá "zvláštnost": uvažujme deformační tenzor $\varepsilon_4 = \delta$

- pro kolmé vektory je δ přímo změna úhlu mezi nimi (v rad.)

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \delta/2 \\ 0 & \delta/2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & b\delta/2 \\ 0 & c\delta/2 & c \end{vmatrix}$$

tj. $\cos \alpha = \delta$ (skalární součin 2. a 3. vektoru) $\Rightarrow \alpha = 90^\circ - \delta$

- v případě hexagonální soustavy vyjde

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ -a/2 & \sqrt{3}a/2 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \delta/2 \\ 0 & \delta/2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ -a/2 & \sqrt{3}a/2 & \sqrt{3}a\delta/4 \\ 0 & c\delta/2 & c \end{vmatrix}$$

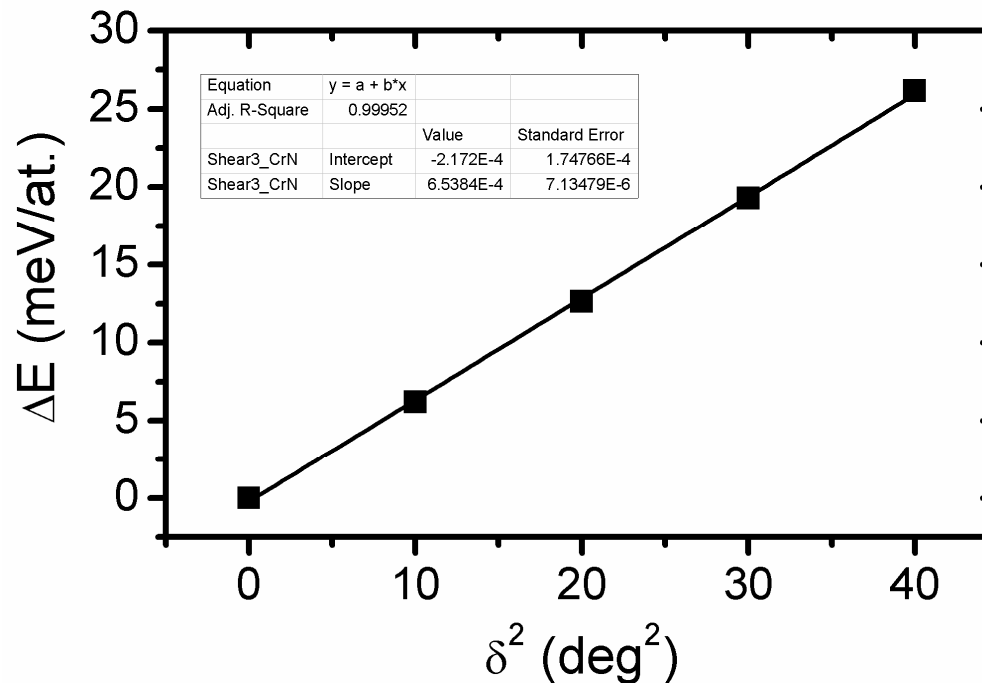
tj. $\cos \alpha = \sqrt{3}\delta/2 \Rightarrow \alpha = 90^\circ - \sqrt{3}\delta/2$

Pokud bychom při konstrukci deformované hexagonální buňky chybně změnili úhel mezi vektory o δ místo o $\sqrt{3}\delta/2$, vyjde

$$\Delta E/V = \frac{1}{2} C_{44_{\text{right}}} (2\delta/\sqrt{3})^2 = \frac{1}{2} C_{44_{\text{wrong}}} \delta^2 \text{ neboli } C_{44_{\text{right}}} = \frac{3}{4} C_{44_{\text{wrong}}}$$

Jak vypočítat [C] - příklad

Kubický CrN, výše zmíněná deformace $\varepsilon_3 = \delta^2/(4-\delta^2)$, $\varepsilon_6 (2\varepsilon_{12}) = \delta$
s cílem zjistit C_{44} ($= C_{55} = C_{66}$): $\Delta E/V_0 = \frac{1}{2}C_{44}\delta^2$



Obdobně jako u B a a_0 : pro přesné C_{ij} musí být fit VELMI dobrý
(pro zde použitý rozsah a počet bodů korelace ≥ 0.9995 ;
např. 0.99 je katastrofálně málo)

Born stability criteria

Vztahy které musí platit, aby studovaný materiál mohl vůbec v principu existovat (byť třeba jako metastabilní). Obecně

$$\sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j > 0 \text{ pro jakoukoliv deformaci } [\varepsilon]$$

Kubická soustava:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

Hexagonální a tetragonální soustava

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{66} > 0 \text{ (u hexagonální zaručeno vztahem } C_{66} = \frac{1}{2}[C_{11} - C_{12}])$$

Jednoznačnost spočítaných výsledků (na rozdíl od "různě dobře" provedených experimentů)

Available online at www.sciencedirect.com



Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) Vol. 22 No. 2 pp146-152 Apr. 2009

ACTA
METALLURGICA SINICA
(ENGLISH LETTERS)
www.amse.org.cn

Theoretical study of the elastic properties of titanium nitride

Dong CHEN ^{1)*}, Jingdong CHEN ¹⁾, Yinglu ZHAO ²⁾, Benhai YU ¹⁾,
Chunlei WANG ¹⁾ and Deheng SHI ¹⁾

¹⁾ College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China

²⁾ College of Physics and Electronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China

Manuscript received 13 October 2008; in revised form 6 November 2008

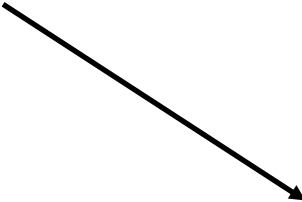
The equilibrium lattice parameter, relative volume V/V_0 , elastic constants C_{ij} , and bulk modulus of titanium nitride are successfully obtained using the *ab initio* plane-wave pseudopotential (PW-PP) method within the framework of density functional theory. The quasi-harmonic Debye model, using a set of total energy vs molar volume obtained with the PW-PP method, is applied to the study of the elastic properties and vibrational effects. We analyze the relationship between the bulk modulus and temperature up to 2000 K and obtain the relationship between bulk modulus B and pressure at different temperatures. It is found that the bulk modulus B increases monotonously with increasing pressure and decreases with increasing temperature. Moreover, the Debye temperature is determined from the non-equilibrium Gibbs functions.

KEY WORDS Elastic constants; Debye temperature; *Ab initio* calculations; Titanium nitride

1 Introduction

Like most refractory transition metal nitrides, TiN has a NaCl-type structure (space group FM-3M). The Ti atom occupies the $1a$ (0, 0, 0) site, and the N atom occupies the $1b$ (0, 0.5, 0) site. It has been widely used as coating owing to its special properties such as high melting point, high hardness, high corrosion resistance, high specific strength and metallic conductivity^[1-3]. However, TiN coatings are usually subject to high internal stresses between the coating and the substrate. High internal stress will reduce bonding strength between the substrate and the coating layer. Only when the elastic constants are known, the internal stress can be determined by X-ray diffraction. Sometimes, the same residual stress in the literature may associate with quite different strains. For example, for the well-known thin film TiN, its Young's modulus is widely accepted as 640 GPa^[4] in Europe, however, in Japan, the value is 250 GPa^[5,6].

The single-crystal elastic constants of solids are essential for the interpreting seismic wave velocities and their lateral variations. A study of the elastic properties for materials



For example,
for the well-known thin film TiN, its Young's modulus is widely accepted as 640 GPa^[4] in Europe, however, in Japan, the value is 250 GPa^[5,6].

Shoda teorie a experimentu

- Výpočet pro TiN

*[z elastického tenzoru -
J. Houska et al., J. Phys.: Condens.
Matter 21, 285302 (2009)]*

$B = 274 \text{ GPa}$ (modul tuhosti)

$G = 191 \text{ GPa}$ (střihový modul)

$E = 464 \text{ GPa}$ (Youngův modul)

- Experiment pro TiN

*[surf. Brillouin scattering, vibrating
reed - S. Veprek et al., J. Phys.
Chem. Solids 71, 1175 (2010)]*

$B = 295 \pm 25 \text{ GPa}$

$G = 190 \pm 15 \text{ GPa}$

$E = 445 \pm 15 \text{ GPa}$

- Nutnost měřit "správně" (např. náročnějšími - ale spolehlivějšími - metodami než indentací)
- Nutnost měřit "správný materiál" (bez nečistot, poruch, podílu amorfní fáze, apod.)

Tvrdost

jeden z mála vykřičníků v prezentaci

Na rozdíl od elastických modulů nejde o fyzikální veličinu !
Do fyziky pevných látek to proto úplně nepatří (do přednášky o mechanických vlastnostech ovšem ano) ... proto jen stručně



Závislost na způsobu zpracování zatěžovacích křivek.
Bouřlivé debaty.



Tvrdost

jeden z mála vykičníků v prezentaci

Na rozdíl od elastických modulů nejde o fyzikální veličinu !
Do fyziky pevných látek to proto úplně nepatří (do přednášky o mechanických vlastnostech ovšem ano) ... proto jen stručně



Závislost na způsobu zpracování zatěžovacích křivek.
Bouřlivé debaty, jen pro ilustraci:

dr. Fischer-Cripps: *"naším novým způsobem zpracování Vepřekových zatěžovacích křivek vyjde tvrdost Vepřekova nc-TiN/Si₃N₄ 55 GPa, nikoliv udávaných 100 GPa"*

prof. Vepřek: *"už před lety jsem vás upozorňoval, že i tvrdost diamantu vyjde tímto způsobem 55 GPa, takže materiály tvrdé jako diamant jsme připravili stejně ... a navíc ten váš způsob vede u supertvrdých materiálů na méně správnou hodnotu Youngova modulu"*

Critical review of claims for ultra-hardness in nanocomposite coatings

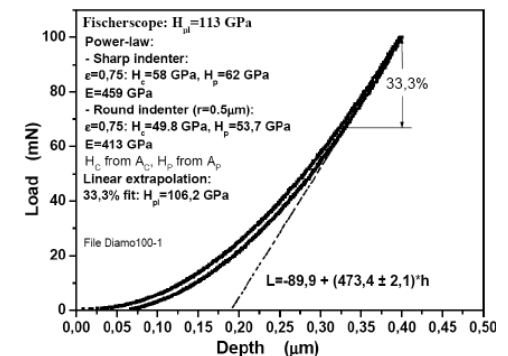
A.C. Fischer-Cripps^a, S.J. Bull^b & N. Schwarzer^c

^a Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd, PO Box 9, Forestville, NSW 2087, Australia

^b Newcastle University, School of Chemical Engineering and Advanced Materials, Merz Court, Newcastle upon Tyne, NE1 7RU, UK

^c Saxonian Institute of Surface Mechanics SIO, 18569 Ummannz/Rügen, Germany

Available online: 07 Feb 2012



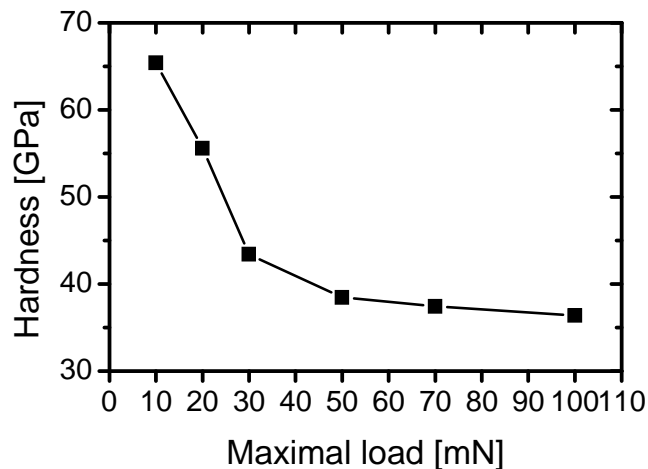
Tvrdost

jeden z mála vykřičníků v prezentaci

Na rozdíl od elastických modulů nejde o fyzikální veličinu !
Do fyziky pevných látek to proto úplně nepatří (do přednášky o mechanických vlastnostech ovšem ano) ... proto jen stručně



Závislost na maximální zátěži při měření zatěžovacích křivek.



Příklad pro SiBCN (tloušťka 7.2 μm)
[obr. z disertace J.H.]

Ze zatěžovacích křivek naštěstí vyjde i Youngův modul, který je na rozdíl od tvrdosti fyzikální veličinou a jehož správnost lze proto nezávisle ověřit jinými exp. metodami i výpočtem.

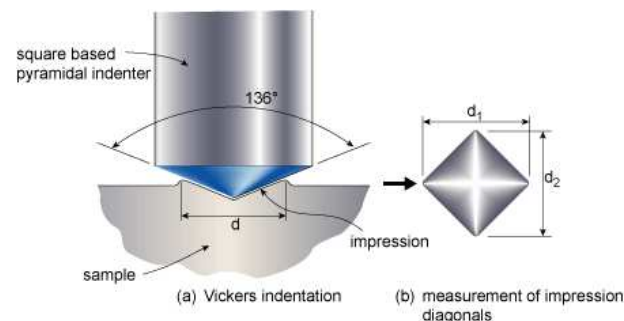
Tvrdost

Který z elastických modulů nejlépe koreluje s tvrdostí?

Dlouho byl kandidátem objemový modul tuhosti **B**
(\Rightarrow a kandidátem na materiál tvrdý jako diamant [$B = 443$ GPa]
byl/je $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ [předpovězený - Liu a Cohen - $B = 427$ GPa])

Protipříklad: kovy s vysokou hustotou valenčních elektronů
(pravá část tabulky) mají vysoký B (hustý elektronový oblak je těžké stlačit), ale nízkou tvrdost (viz výše). Např. Os má $B = 395\text{--}462$ GPa (jako diamant), $H = 4$ GPa (diamant 100 GPa).

Lépe s tvrdostí koreluje střižový modul **G** . Není divu - při vtlačování hrotu do materiálu neprovádíme jeho izotropní stlačování, ale právě střih.



Tvrdost

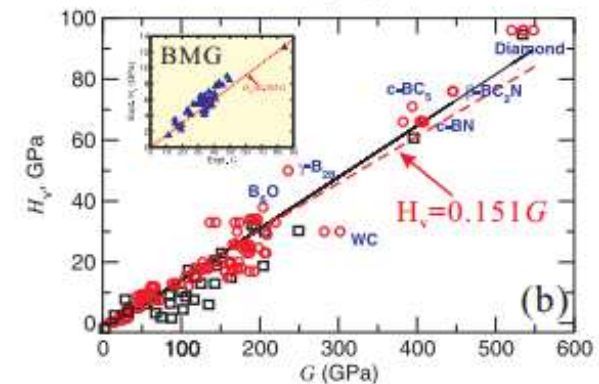
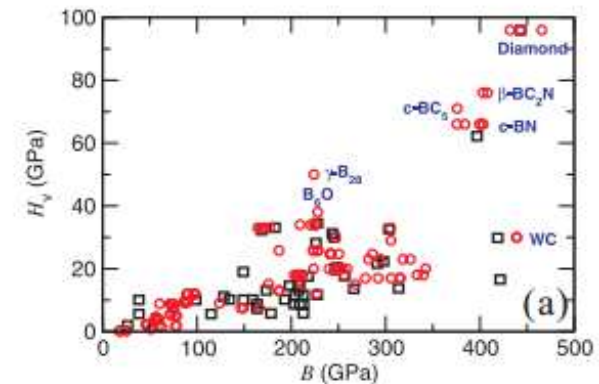
Který z elastických modulů nejlépe koreluje s tvrdostí?

Dlouho byl kandidátem objemový
modul tuhosti **B** ←

Lépe s tvrdostí koreluje stříhový
modul **G** ←

Existují i ambicióznější empirické
vzorce, např. v citované práci

$$H = 2(G^3/B^2)^{0.585} - 3$$



Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses

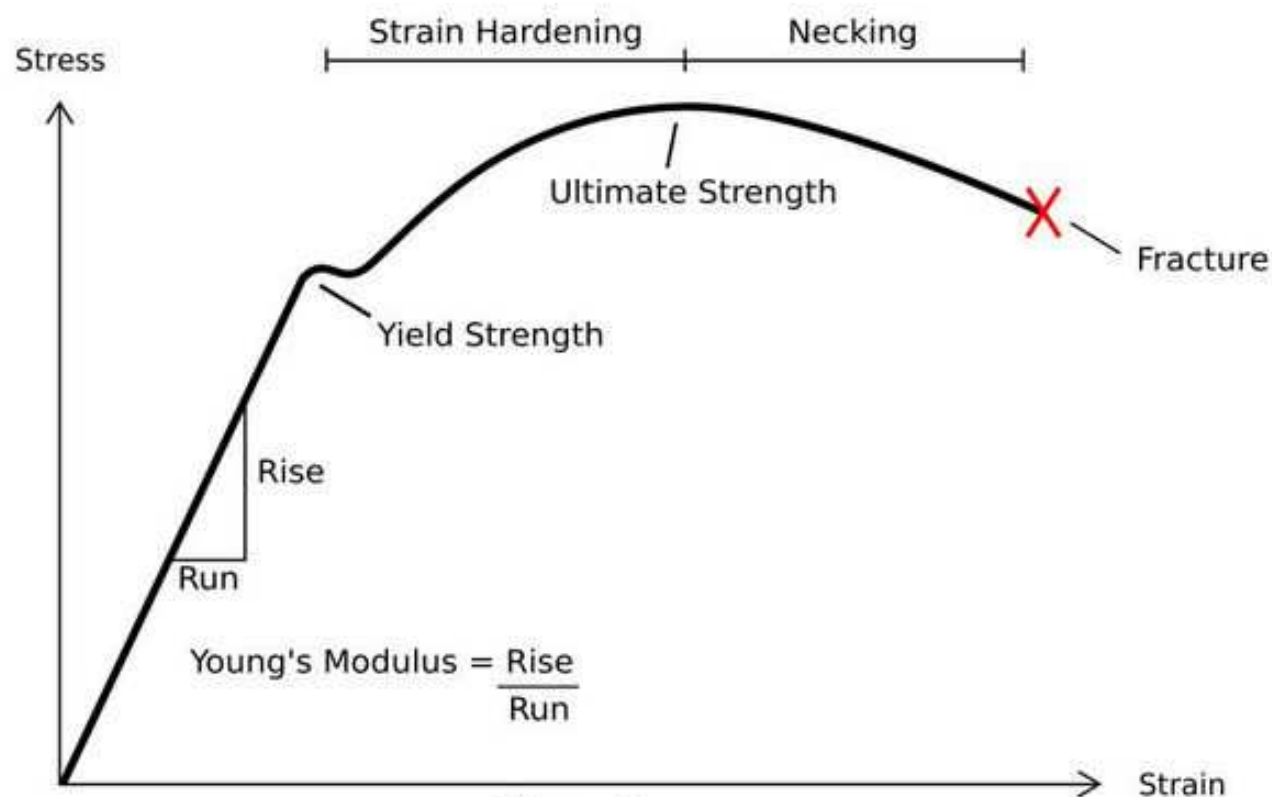
Xing-Qiu Chen*, Haiyang Niu, Dianzhong Li*, Yiyi Li

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Wenhua Road No. 72, Shenyang 110016, Liaoning, PR China

Další mechanické vlastnosti

Jak se liší pojmy **ductility** a **toughness**?

Který z nich se do češtiny překládá slovem **houževnatost**?



Další mechanické vlastnosti

Jak se liší pojmy **ductility** a **toughness**?

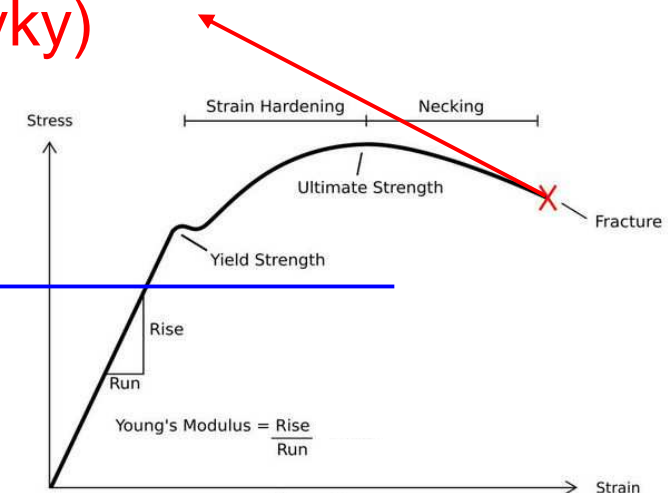
Který z nich se do češtiny překládá slovem **houževnatost**?

Ductility udává, jakou deformaci (geometricky - bez ohledu na deformační energii) je materiál schopen absorbovat (x-ová souřadnice konce křivky)

Toughness udává, jakou deformační energii je materiál schopen absorbovat (plocha pod křivkou)

Veličiny si tedy nejsou úměrné -
pro vysokou toughness potřebujeme
nejen vysokou ductility, ale také strength

Slovem houževnatost se bohužel překládají oba odlišné pojmy - ductility i toughness (možná si to všichni jeho uživatelé uvědomují, možná ne)



Další mechanické vlastnosti

Jak dlouhé vlákno z různých materiálů (zatím v abecedním pořadí) se v gravitačním poli Země přetrhne vlastní vahou?

Materiál

Ag

Al

Au

Cu

Fe

kevlarové vlákno

nylonové vlákno

ocel

(nejsilnější nalezená)

pavoučí vlákno

(příklad)

Pb

sklo

Ti

uhlíkové vlákno

(reálně vyrobené)

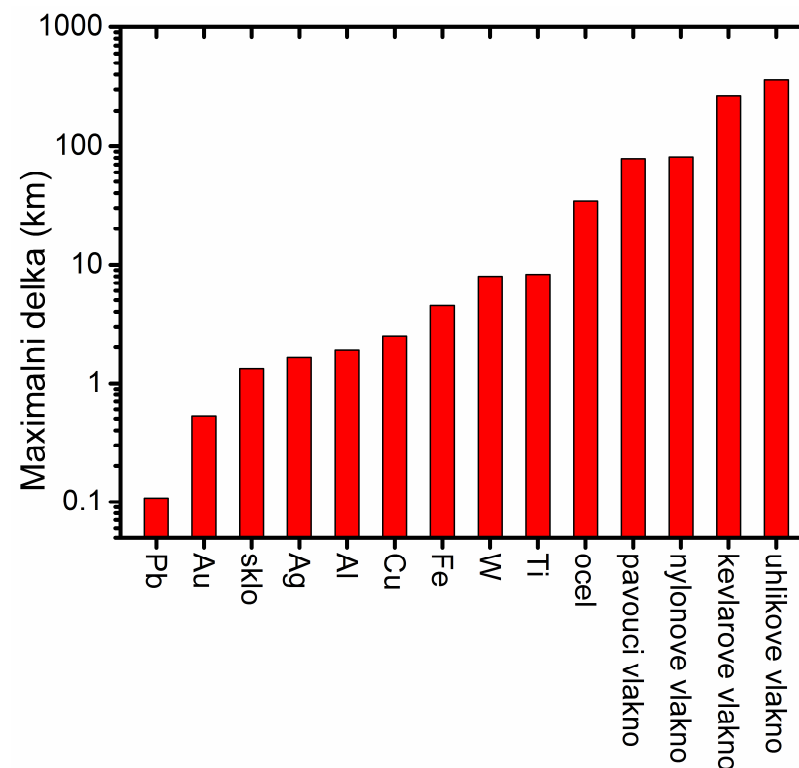
W

Další mechanické vlastnosti

Jak dlouhé vlákno z různých materiálů se v gravitačním poli Země přetrhne vlastní vahou?

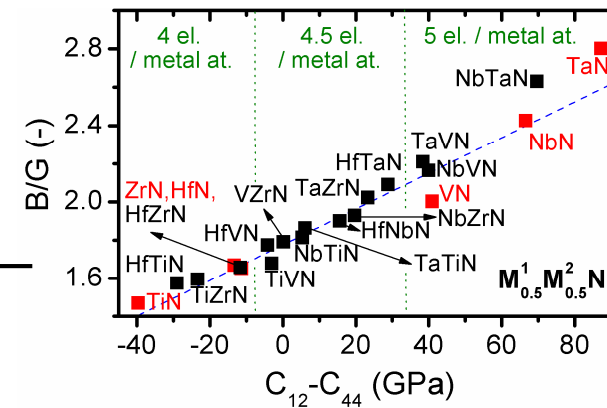
$$d_{\max} = \sigma_{\max} / (\rho \cdot g)$$

Materiál	Ultimate tensile strength (MPa)	Density (gcm ⁻³)	Maximální délka (km)
Pb	12	11.35	0.11
Au	100	19.32	0.53
sklo	33	2.53	1.3
Ag	170	10.5	1.7
Al	50	2.7	1.9
Cu	220	8.92	2.5
Fe	350	7.87	4.5
W	1510	19.25	8.0
Ti	370	4.54	8.3
ocel (nejsilnější nalezená)	2693	8	34
pavoučí vlákno (příklad)	1000	1.3	78
nylonové vlákno	900	1.13	81
kevlarové vlákno	3757	1.44	266
uhlíkové vlákno (reálně vyrobené)	6370	1.8	361



Další mechanické vlastnosti

- Poměr **B/G** : ~ductility
- **Cauchy pressure**, pro kubickou soustavu $C_{12}-C_{44}$:
také ~ductility (někdy přímo
limit $C_{12}-C_{44} > 0 \Leftrightarrow$ ductile)
 - uvedené veličiny jsou proto
úměrné i sobě navzájem
 - opět: pro podobné materiály obě
rostou s hustotou val. elektronů



[Petrman et al., J. Mater. Sci. 48, 7642 (2013)]

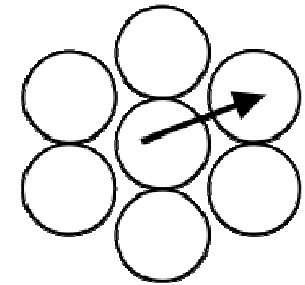
- Poměr **H/E** : oficiálně ~elastic strain to failure
(např. Leyland a Mathews 2000)
- Poměr **H³/E²** : oficiálně ~odolnost proti plastické deformaci
(např. Tsui 1995; překryv s definicí H)

Souvislost houževnatosti a struktury

Deformace (houževnatých materiálů) se nejnáze odehrává podél rovin kluzu (slip plane) - roviny s vysokou atomární hustotou, pokud možno close packed

Rovina kluzu + v rovině ležící směr kluzu
= systém kluzu (slip system)

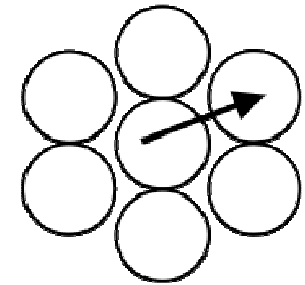
Von Mises criterion pro ductile material:
alespoň **5 různých slip systems**. Proč právě takto?



Souvislost houževnatosti a struktury

Deformace (houževnatých materiálů) se nejnáze odehrává podél rovin kluzu (slip plane) - roviny s vysokou atomární hustotou, pokud možno close packed

Rovina kluzu + v rovině ležící směr kluzu
= systém kluzu (slip system)



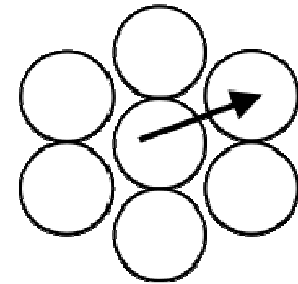
Von Mises criterion pro ductile material:
alespoň **5 různých slip systems**. Proč právě takto?

Tenzor deformace má 6 složek ε_{ij} (viz výše). Konstantní objem (zajímá nás deformace měnící jen tvar) \Rightarrow 5 nezávislých složek. 5 různých slip systems je proto podmínkou snadné realizovatelnosti jakékoliv malé deformace (každým krystalem v polykrystalickém materiálu) bez prasknutí.

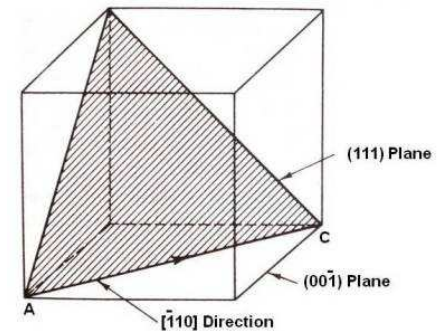
Souvislost houževnatosti a struktury

Von Mises criterion pro ductile material: 5 různých slip systems.

Struktura hcp: 1 slip plane (close packed)
× 3 slip directions = 3 slip
systems \Rightarrow brittle



Struktura fcc: 4 slip planes (close packed {111})
× 3 slip directions = 12 slip
systems \Rightarrow ductile
(např. γ -Fe, austenit)



Struktura bcc: 48 slips systems, ale (i) až moc - navzájem si
překáží a (ii) slip planes nejsou close packed
 \Rightarrow oproti fcc relativně brittle (např. α -Fe, ferit)

Souvislost houževnatosti a struktury

Výše uvedené je konzistentní např. s Poissonovým číslem ν .
V tabulce pro vybrané přechodové kovy, včetně

- čtyř s nejvyšším ν (Au, Nb, Pd, Pt)
(nejsnáze tvarovatelné)

⇔ převážně fcc

- čtyř s nejnižším ν (Zn, Os, Y, Cr)
(netvarují se, raději prasknou)

⇔ převážně hcp

symbol	ν	structure
Au	0.44	fcc
Nb	0.4	bcc
Pd	0.39	fcc
Pt	0.38	fcc
...
Ag	0.37	fcc
...
Cu	0.34	fcc
...
Fe	0.29	bcc
...
Zn	0.25	hcp
Os	0.25	hcp
Y	0.24	hcp
Cr	0.21	bcc

Souvislost houževnatosti a poezie

Au, Ag, Cu kombinují nereaktivnost (viz zaplněný d-orbital) s tvarovatelností (fcc struktura, a slabé kovalentní vazby - opět viz zaplněný d-orbital), proto vhodné pro umělce

U relativně tvrdšího železa je tomu jinak



Rudyard Kipling



Cold Iron

Gold is for the mistress, silver for the maid,
Copper for the craftsman cunning at his trade.
"Good!" said the Baron, sitting in his hall,
"But Iron, Cold Iron, is master of them all."

Stříbro je pro děvčátko, zlato je pro paní,
měď, ta je pro umělce, jenž zná se v tepání
"Dobrá," řekl si baron, v své tvrzi zakopán,
"ale železo, chladné železo, je všeho světa pán."

symbol	v	structure
Au	0.44	fcc
Nb	0.4	bcc
Pd	0.39	fcc
Pt	0.38	fcc
...
Ag	0.37	fcc
...
Cu	0.34	fcc
...
Fe	0.29	bcc
...
Zn	0.25	hcp
Os	0.25	hcp
Y	0.24	hcp
Cr	0.21	bcc

Rychlost zvuku

Nejprve odvození Newtonova vzorce (který byl původně určen pro plyn; pevné látky viz příští slide - ale princip je stejný)

Tlaková vlna prochází skrz krychli na obr. po dobu $dt = dx/v$, po tuto dobu působí na přední a zadní stěnu krychle odlišné síly.

Výslednice sil $dF = -dPdydz$,
hmotnost krychle $dm = \rho dx dy dz$

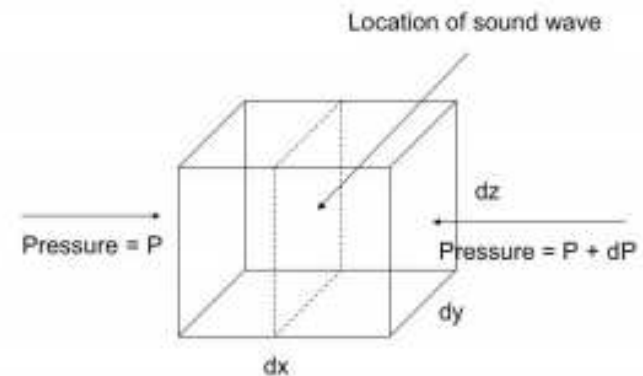


tedy urychlení je $dv = dF \cdot dt / dm = -dP / (\rho v)$

Rovnice kontinuity $\rho v = \text{konst.} \Rightarrow \rho dv = -v d\rho$



$$v^2 = dP / d\rho$$



Rychlost zvuku (konkrétněji)

V případě plynu (a kapaliny) je napětí (tlak P) izotropní. Deformace která z něj vzejde (stress-strain relationship) je tedy popsána objemovým modulem tuhosti

$$P = B = -V \cdot dP/dV = \rho \cdot dP/d\rho$$

$$\Rightarrow v^2 = dP/d\rho \text{ (viz minulý slide)} = B/\rho$$

V případě pevné látky máme místo izotropního tlaku P neizotropní napětí σ (napěťový tenzor σ), a místo modulu tuhosti B proto ve vzorci vystupuje jiný elastický modul M

Příčná vlna (shear wave): $M = G$

Podélná vlna (longitudinal wave) v 1D případě: $M = E$

Podélná vlna v 3D případě: $M = \sigma_1/\varepsilon_1$ pro $\varepsilon_{2-6} = 0$
(viz příští slide)

Důležité pro měření elastických modulů (jinak než indentací)

Rychlost zvuku (konkrétněji)

Podélná vlna v 3D případě ($\sigma_1/\varepsilon_1 = ?$ pro $\varepsilon_{2-6} = 0$)

Z Hookova zákona pro izotropní materiály (viz výše),
nebo prostě z definice E a ν

$$(\sigma_1 - \nu\sigma_2 - \nu\sigma_3)/E = \varepsilon_1$$

$$(-\nu\sigma_1 + \sigma_2 - \nu\sigma_3)/E = \varepsilon_2 = 0$$

$$(-\nu\sigma_1 - \nu\sigma_2 + \sigma_3)/E = \varepsilon_3 = 0$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{13} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \frac{1}{E} \begin{bmatrix} 1 & -\nu & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & 1 & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & -\nu & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix}$$

↓ (vyřešení soustavy urychlí zjevná symetrie $\sigma_2 = \sigma_3$)

$$\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_1 \nu / (1 - \nu)$$

↓ (po dosazení do první rovnice)

$$\sigma_1/\varepsilon_1 = E(1-\nu)/(1-\nu-2\nu^2) \text{ (popř. } E \text{ ve zmíněném 1D případě} \\ \text{- tenká tyč - kde se } \nu \text{ neuplatní)}$$

↓ (viz vztahy mezi elastickými moduly výše)

$$\sigma_1/\varepsilon_1 = \mathbf{B + 4/3 G} \text{ (obvykle uváděno v tomto tvaru;} \\ \text{tzv. } \mathbf{longitudinal modulus})$$

Rychlost zvuku (shrnutí vzorců)

Východisko $v^2 = dP/d\rho = M/\rho$

Izotermický plyn:

$$PV = \text{konst.} \Rightarrow PdV = -VdP \Rightarrow v^2 = dP/d\rho = P/\rho$$

Adiabatický plyn (Laplaceova oprava Newtona):

$$PV^\kappa = \text{konst.} \Rightarrow \kappa PdV = -VdP \Rightarrow v^2 = dP/d\rho = \kappa P/\rho$$

Pevné látky, podélná vlna v 1D tyči (tenčí než vlnová délka):

$$v^2 = E/\rho$$

Pevné látky, podélná vlna v 3D:

$$v^2 = (B + 4/3 G)/\rho$$

Pevné látky, příčná vlna

$$v^2 = G/\rho$$

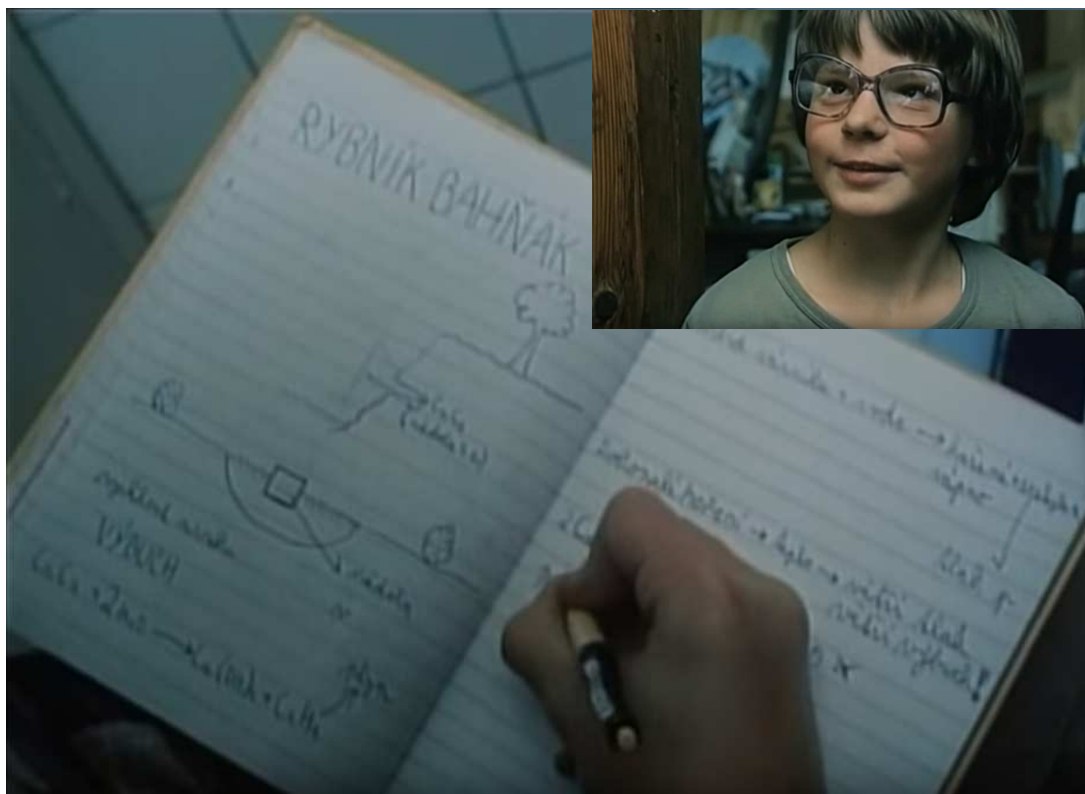
Kapalina

$$v^2 = B/\rho \quad \text{viz izoter. plyn (kde } P = B) \text{ nebo pevná látka s } G = 0$$

Rychlost zvuku (ověření)

Voda: $B = 2.2 \text{ GPa}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3 \Rightarrow v = \sqrt{B\rho} = 1500 \text{ ms}^{-1}$

Hodnota, kterou se pokoušel ověřit hlavní hrdina vhozením karbidu vápníku do vody ($\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$) ve vyvrcholení filmu o malém fyzikovi *Výbuch bude v pět*



screenshots z filmu *Výbuch bude v pět*
(podle knihy *Výbuch bude v šest ...*
aby bylo na natáčení vidět)

"S tou náloží jsme to trochu přehnali.
Ale já také nejsem chemik, já jsem fyzik."

Zemětřesení

Pevné látky, podélná vlna (p-wave)

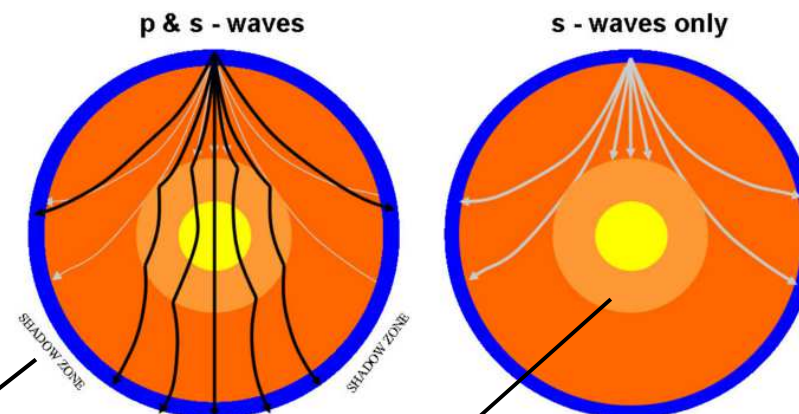
$$v^2 = (B + 4/3 G) / \rho$$

Kapalina

$$v^2 = B / \rho$$

Pevné látky, příčná vlna (s-wave)

$$v^2 = G / \rho$$



Z epicentra zemětřesení se (kromě povrchových vln, které působí většinu zkázy) šíří p- a s-vlny skrz vnitřek Země:

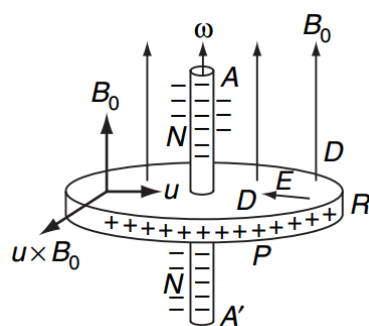
- mrtvé úhly (shadow zone) \Rightarrow **rozměry zemského jádra**
- oblast kde zaznameneáme jen podélné vlny (příčné se nemohou šířit v kapalině, kde je $G = 0$)
 \Rightarrow **vnější část jádra je kapalná**

Proč je mimochodem dobré že je vnější část jádra kapalná: Geodynamo

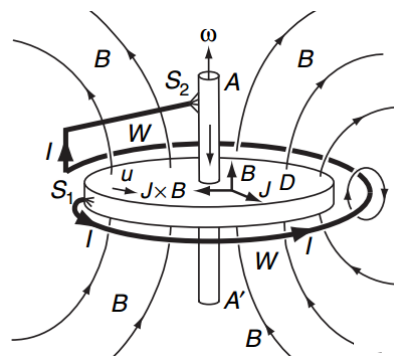
Zemské jádro je sice převážně z Fe a Ni, ale nemůže představovat permanentní magnet ($T > T_C$, Ohmic decay)

Může však představovat samobudící dynamo:

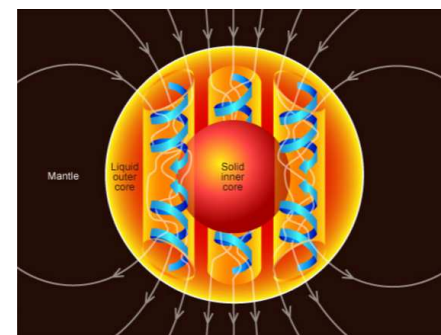
- kapalnost vnějšího jádra umožňuje toky vodivého materiálu
- vnitřní jádro je pro ně zdrojem energie (např. latentní teplo)
- díky rotaci Země jsou toky uspořádány v jednom směru



vodivý disk rotuje v mag. poli
 $B_0 \Rightarrow$ oddělení + a - náboje



oblasti + a - náboje můžeme spojit
vodičem \Rightarrow proud vytvoří mag. pole
 B nahrazující původní vnější B_0



v Zemi není pohyblivé vodivé médium
pevný kovový disk, ale elementy
roztaveného kovového vnějšího jádra

Fyzika pevných látek 2

přednáška č. 7

- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)**
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfni materiály

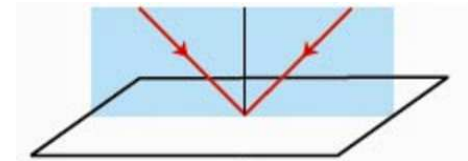
Polarizované světlo

Rovnice pro interakci světla s materiálem závisí na polarizaci.



Vše níže uvedené se proto týká úplně polarizovaného světla:
(superpozice dvou lineárně polarizovaných složek s fixním
fázovým rozdílem)

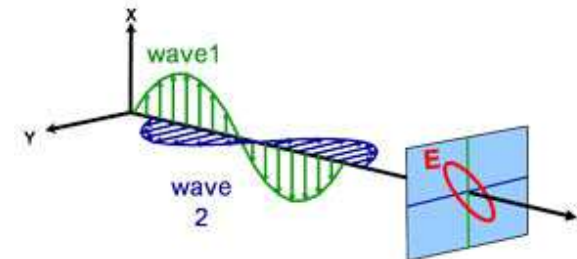
Zavedeme **rovinu dopadu**: rovina
(kolmá na povrch materiálu) ve které
leží přilétající i odražený paprsek



Jak se vyjadřuje polarizace světla?

Poměr amplitud a fázový posuv

- '**p**' složky světla (v rovině dopadu) a
- '**s**' složky světla (kolmá na rovinu dopadu)

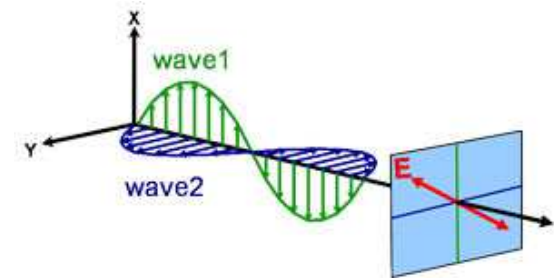


Polarizované světlo

Jaké jsou druhy polarizace?

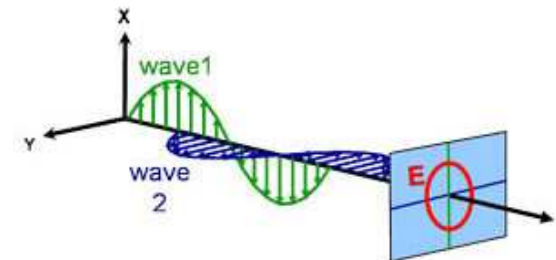
(1) **lineární**

(fázový posuv 0° bez ohledu na poměr amplitud)



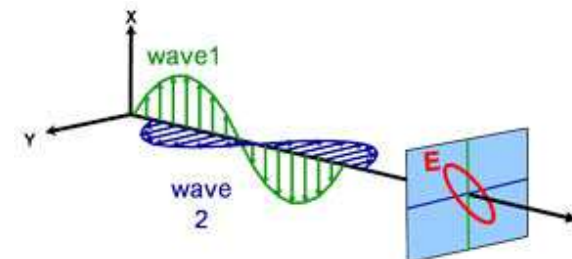
(2) **kruhová**

(fázový posuv 90° a stejné amplitudy)



(3) **eliptická**

(obecný případ; proto termín *elipsometrie*)



Optické konstanty

Relevantní veličiny pro interakci světla s rozhraním
(všechny jsou bezrozměrné) :

bud' **komplexní relativní permitivita $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$**
(slovo 'relativní' se v tomto kontextu často vynechává)

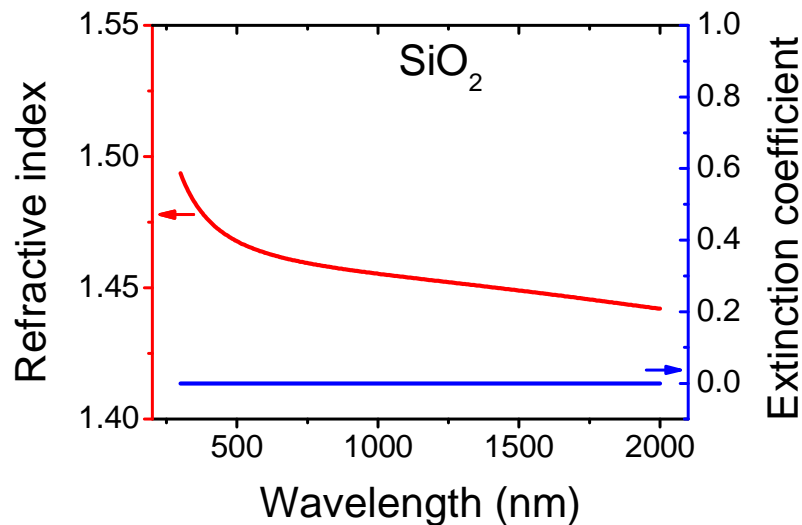
nebo **komplexní index lomu $\mathbf{n} = n + ik$**

kde **$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \mathbf{n}^2 = (n+ik)^2$**

reálný index lomu 'n' a extinkční koeficient 'k' jsou tzv.
optické konstanty (závisející na vlnové délce světla)

Optické konstanty

závislost na vlnové délce

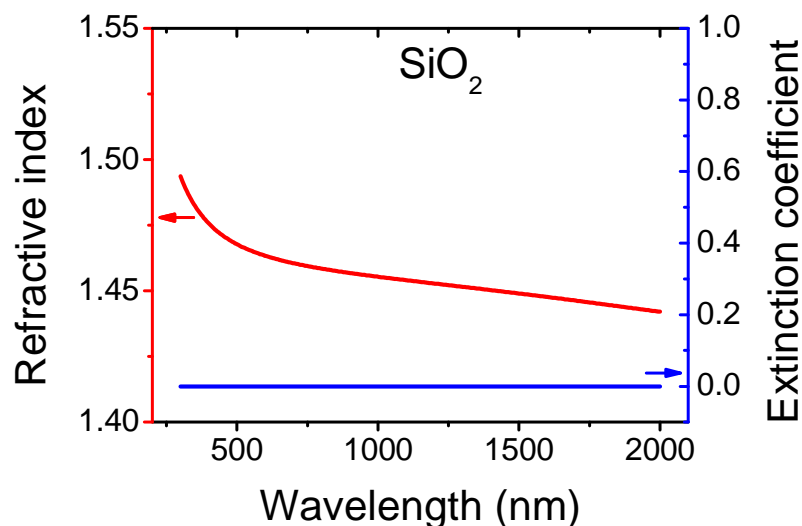


pro $E < E_g$ (zakázaný pás) je
ideálně $k=0$ a n monotónně
klesající s λ

údaj pro jedinou vlnovou délku
(často $\lambda=550$ nm) má proto
vysokou vypovídající hodnotu

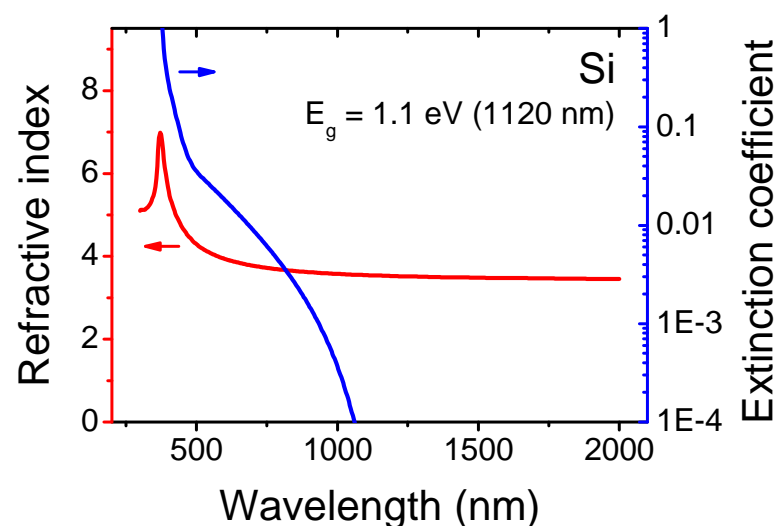
Optické konstanty

závislost na vlnové délce



pro $E < E_g$ (zakázaný pás) je ideálně $k=0$ a n monotónně klesající s λ

údaj pro jedinou vlnovou délku (často $\lambda=550$ nm) má proto vysokou vypovídající hodnotu

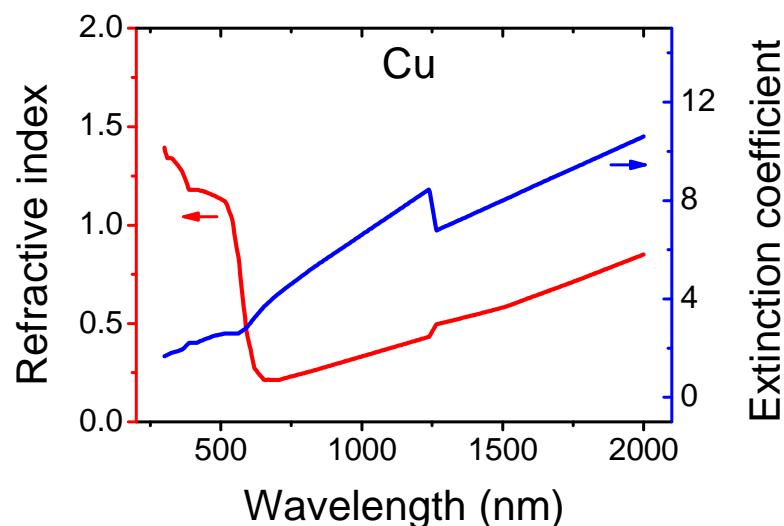
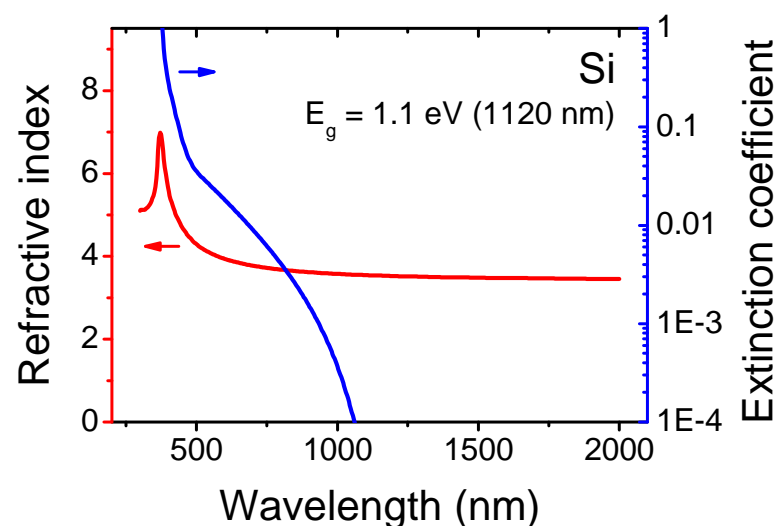
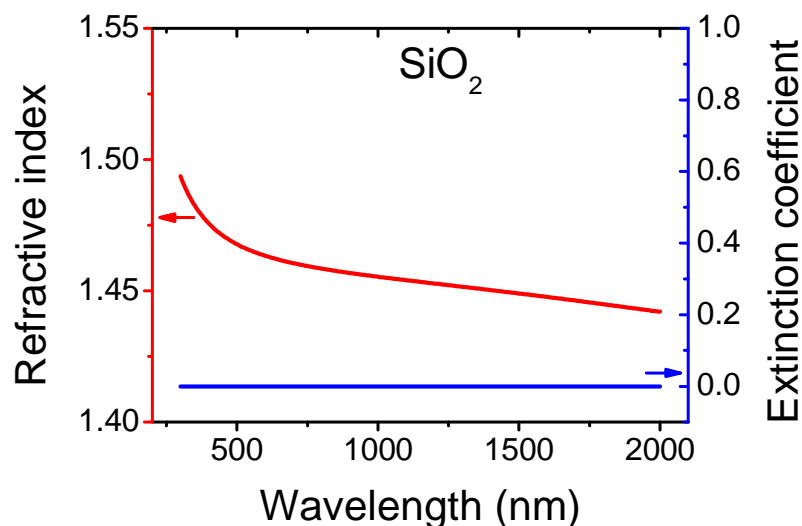


obecně nikoliv

obecně nikoliv (550 nm může např. být těsně u hrany zakázaného pásu)

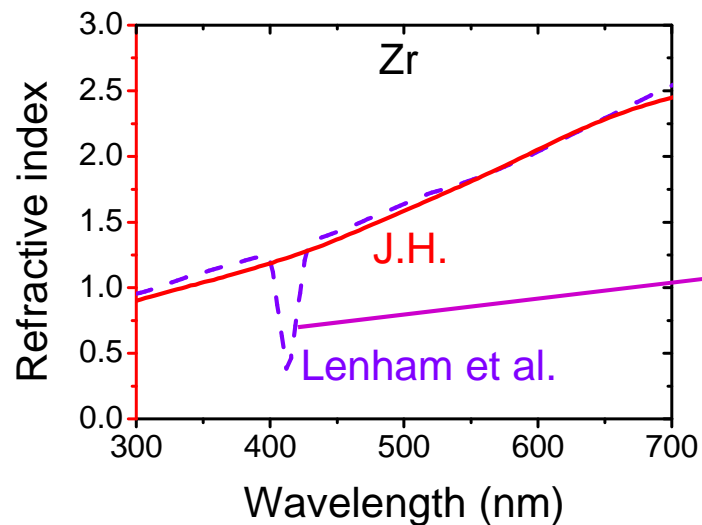
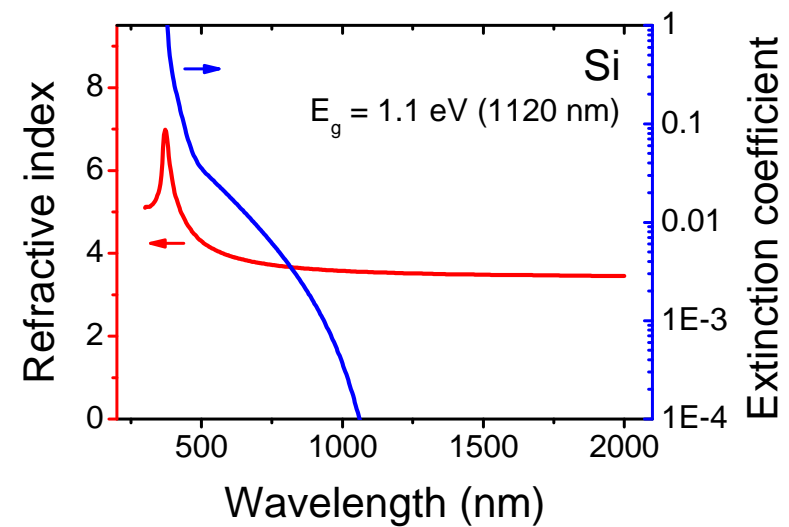
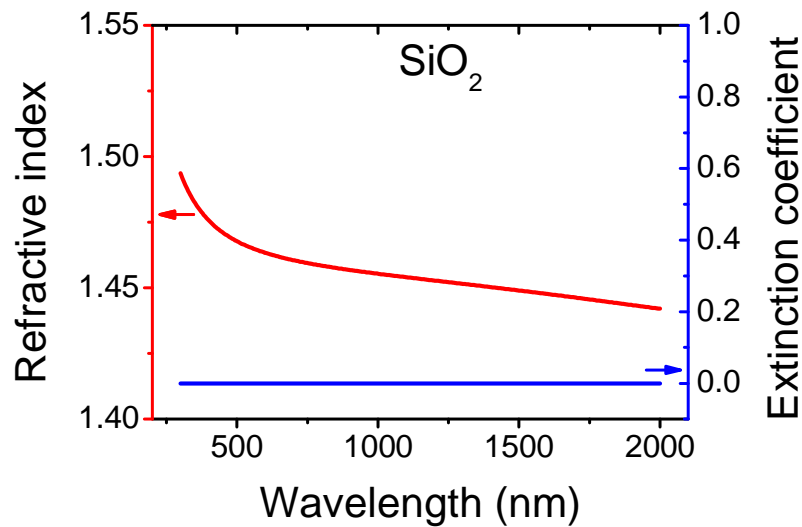
Optické konstanty

závislost na vlnové délce



u kovů všude platí $E > E_g = 0$
 \Rightarrow průběh je všude zcela
obecný (bez hlubšího
výpočtu nepředvídatelný)

Optické konstanty závislost na vlnové délce



ne všechny optické
konstanty jsou v
databázích správně ...

Optické konstanty

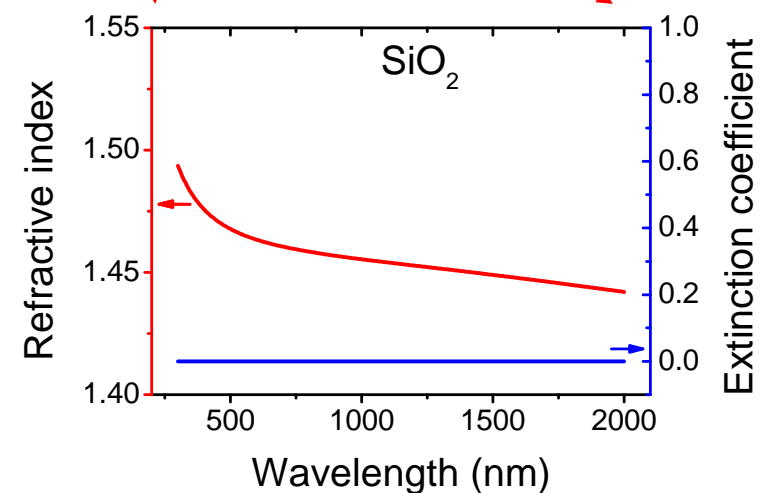
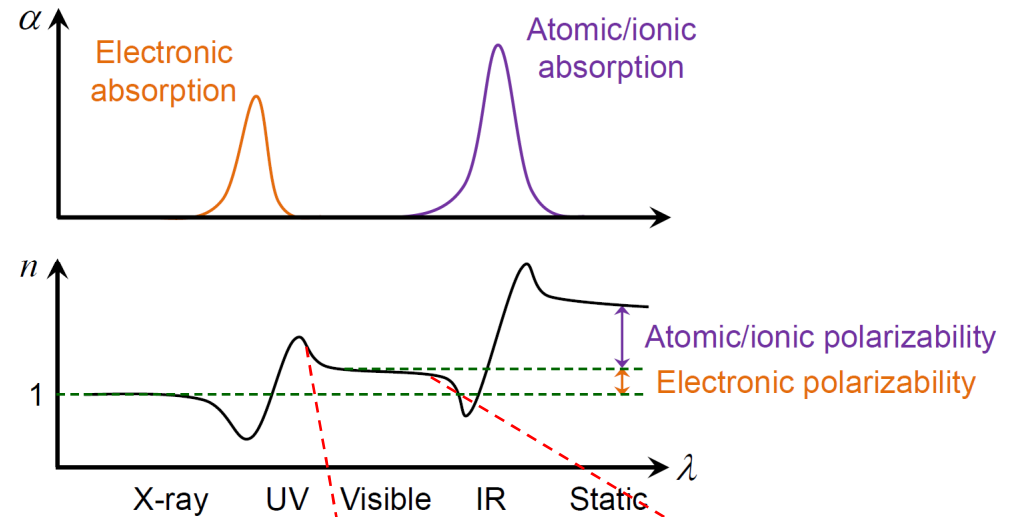
závislost na vlnové délce v širším rozsahu

Pro nízké λ ($\approx 10^{15}$ Hz; $E < E_g$) se projeví excitace elektronů (pro nás hlavní; minulé slidy)

Pro vyšší λ ($\approx 10^{12}$ Hz) se projeví vibrace vazeb (podrobněji přednáška č. 2)

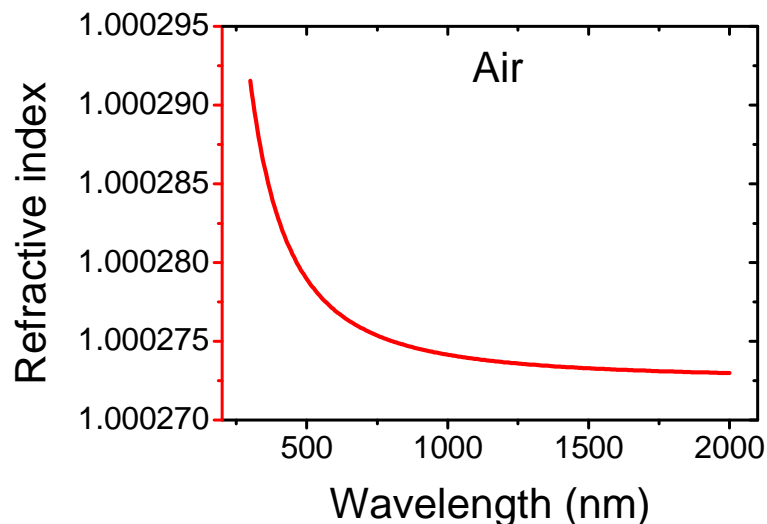
Pro velmi vysoké λ ($\approx 10^6$ Hz) se projeví polarizace celého materiálu (nikoliv pouze el. oblaku), pokud je možná: ionic and dipole relaxation

S rostoucí λ roste absorbce volnými nosiči náboje, pokud jsou přítomny (přednáška č. 4, podrobněji níže)



Optické konstanty

závislost na vlnové délce - green flash



podobná závislost jako ta
uvedená pro n materiálů se
širokým zakázaným pásem
platí i pro **n atmosféry**
(před opravami kvůli teplotě,
obsahu vodní páry, apod.)



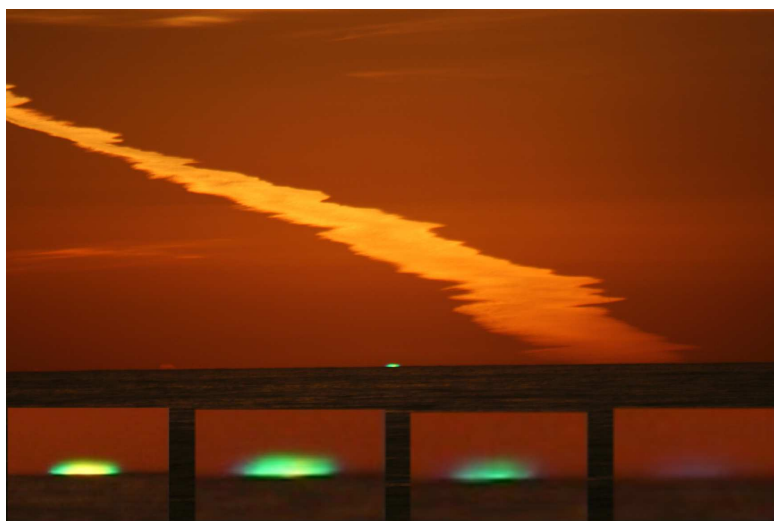
zelené světlo se láme více
než červené a žluté, a v
okamžiku západu/východu
Slunce pronikne nad obzor
jako jediné (**green flash**)

Optické konstanty

závislost na vlnové délce - green flash



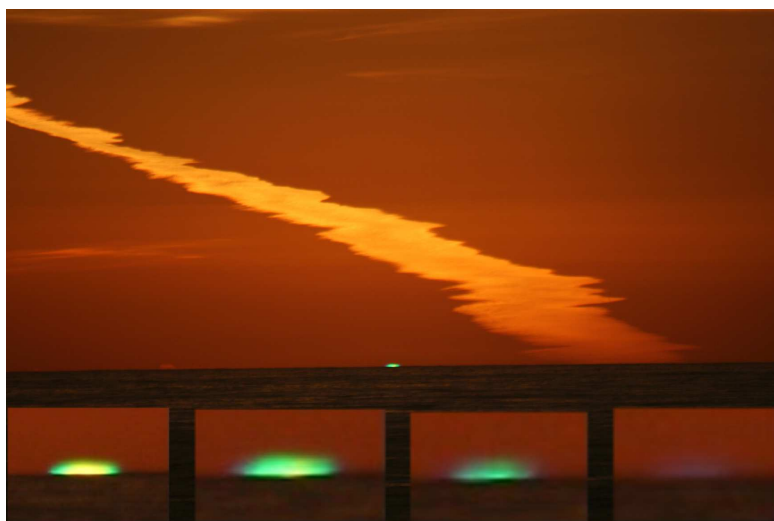
Jev dobře známý od rytin
v knihách Julese Verna
(Le rayon vert, 1882) ...



... až po fotografie z wikipedie

Optické konstanty

závislost na vlnové délce - green flash



„Je to Clorinda,“ řekl s pohnutím Olivier Sinclair, a po krátké napjaté pauze, už klidněji dodal: „a poněvadž má zaměřeno na východ Staffy k přístání, popluje uvnitř a nebude rušit naše pozorování.“

Byla to opravdu Clorinda, která obeplula ostrov Mull na jihu, aby opět zakotvila v malé zátce Clam Shell.

Všichni znovu upřeli svůj pohled na západní obzor.

Slunce klesalo už s rychlostí, která se zdála zvětšovat, čím víc se blížilo k moři. Na vodní hladině se chvěl široký stříbrný pruh vyslaný kotoučem, jehož jas hodal do očí. Z odstínu starého zlata přešel k zlatu třeshňové barvy. Před přivřenými očima se objevovaly rudé kosočtverce a žluté kruhy, které se křížily jako přehavé barvy kaleidoskopu. Lehké vlnité rýhy narysovaly ten druh ocasu vlasatice, který odraz svítla vytváří na povrchu vod. Bylo to jako chomáč stříbrných cetek, ale jeho lesk bledl čím více se blížil ke břehu.

Ani mráček, ani mlha, ani pára, třeba jen sebemenší, nebyly vidět po celém obvodu obzoru. Nic nerušilo čistotu této kruhové čáry, kterou by ani kružítko nenarysovalo jemněji na bílém papíru.

Všichni stáli bez hnutí, dojati víc, než se dalo tušit, a pohlíželi na sluneční kouli, která se šikmo pohybovala k obzoru, sestoupila ještě a pak na okamžik stanula, jako by zavěšená nad propastí.

Znetvoření, deformace kotouče způsobená lomem paprsků, stávala se víc a víc patrná. Kotouč teď připomínal svou podobou etruské vázy plných boků, jejichž dno je ponořeno do vody.

Nebylo pochyb, že přírodní úkaz se dostaví co nevidět. Nic už nemůže porušit tento krásný západ zářivého nebeského tělesa! Nic už nezastíní poslední zelený paprsek!!

Slunce brzy zmizelo na půl pod vodorovnou čárou. Zářivé paprsky, vystřelené zlatými šípky, dotýkaly se nejkrajnějších skalin ostrova Staffy.

Strmé břehy Mullu a hřeben Ban Moru v pozadí zrudly jako by zaplanuly ohněm.

Konečně zbýval už jen tenoučký úsek nejvrchnějšího oblouku nad mořskou hladinou.

„Zelený paprsek! Zelený paprsek!“ jedním hlasem zvolali bratři Melvillovi, Bessi i Partridge, jejichž oči po čtvrt vteřiny zíraly na tuto neporovnatelnou zelenou barvu.

Avšak Olivier a Helena neviděli ten vzácný výjev, který se konečně ukázal po tolika marných pozorováních...

V okamžicích, kdy slunce vrhalo svůj poslední paprsek do prostoru, se setkaly jejich pohledy a oba se zapomněli ve svém pozorování...

Helena viděla černý paprsek vycházející z očí mladého muže, Olivier modrý paprsek vycházející z očí mladé ženy!

Slunce zmizelo docela, ani Olivier, ani Helena neviděli zelený paprsek.

Optické konstanty

fyzikální význam a možné hodnoty

Reálný index lomu n

- fázová rychlost světla v materiálu $v_f = c/n$
- může být $n < 1 \Rightarrow v_f > c$ (teorie relativity tím není narušena: rychlostí přenosu informace není fázová rychlost $\omega(k)/k$, ale grupová rychlost [rychlost vlnových balíků] $d\omega(k)/dk$)
- může být $n < 0$ (některé metamateriály s periodickou strukturou [perioda kratší než vlnová délka])

Extinkční koeficient k

- absorpce vrstvou tloušťky d je dána faktorem $e^{-\alpha d}$
kde absorpční koeficient $\alpha = 4\pi k/\lambda$ (pro dané k tedy absorpce nezávisí na tloušťce, ale na poměru tloušťky a vlnové délky)

Optické konstanty

fyzikální význam a možné hodnoty

jak uvedeno výše, $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n+ik)^2$

reálná část permitivity $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ může být záporná

možným důsledkem je **surface plasmon**:

EM vlna šířící se podél rozhraní materiálů s $\varepsilon_1 < 0$ a $\varepsilon_1 > 0$ (rozhraní mezi některými kovy a dielektrikem nebo vzduchem),

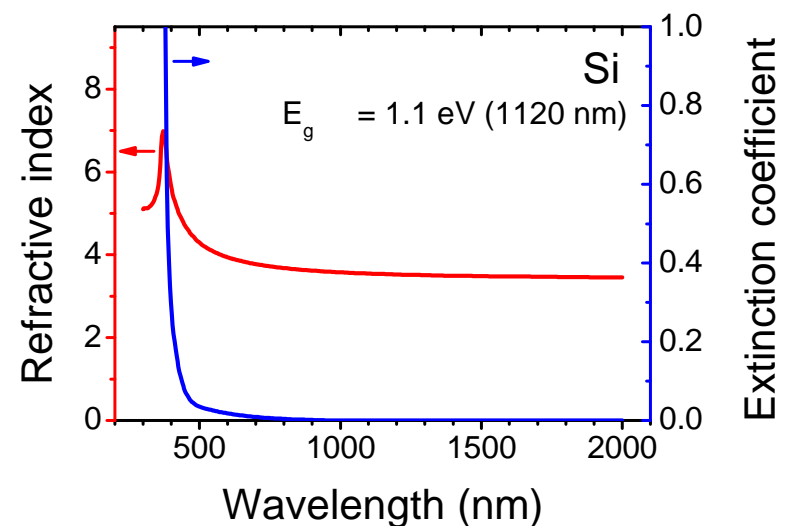
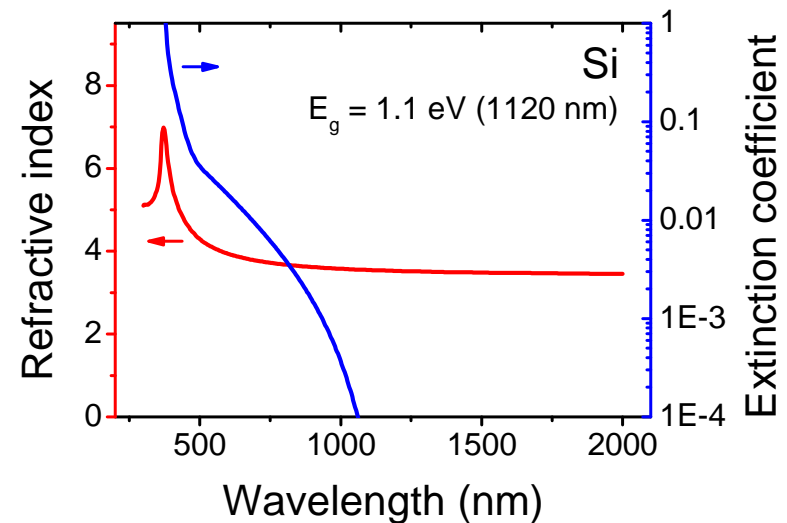
surface plasmon resonance: pohlčení p-polarizovaného záření - jeho energie přejde do této vlny (do kolektivní oscilace povrchových elektronů), rezonance pro λ splňující $\varepsilon_{1_kov}(\lambda) = -\varepsilon_{1_dielektrikum}(\lambda)$ (a závislost na úhlu dopadu)

localized surface plasmon resonance: místo kovového povrchu kovové nanočástice, rezonance pro λ splňující $\varepsilon_{1_nanočástice}(\lambda) = -2\varepsilon_{1_dielektrikum}(\lambda)$ (a nízké $\varepsilon_{2_nanočástice}$)

Optické konstanty

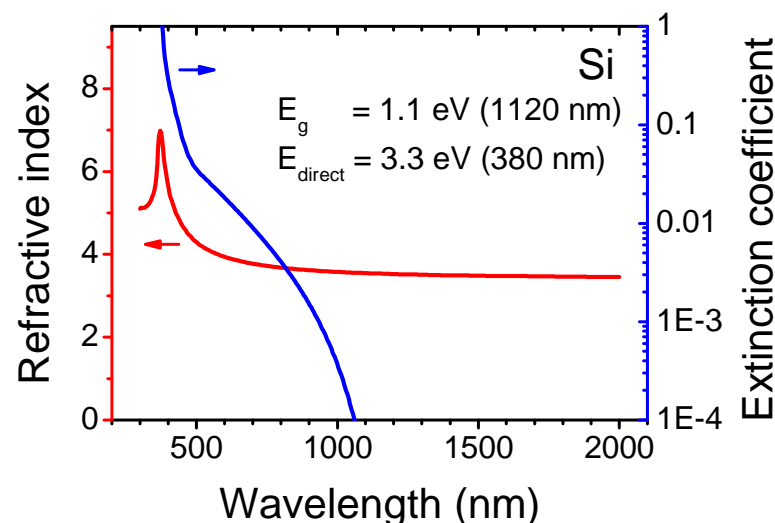
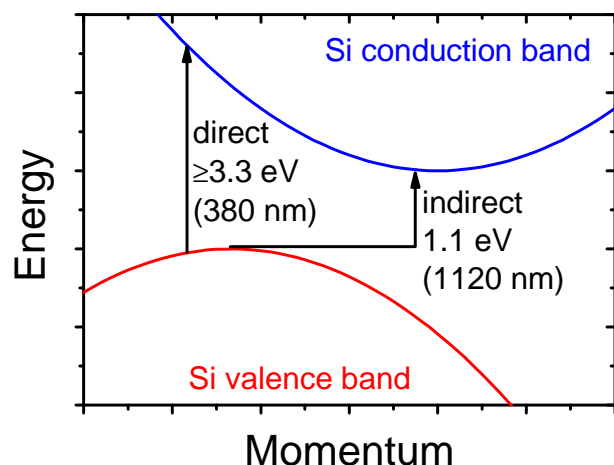
role zakázaného pásu

Extinkční koeficient je >0 od **1100 nm**, ale prudce roste až od **400 nm**



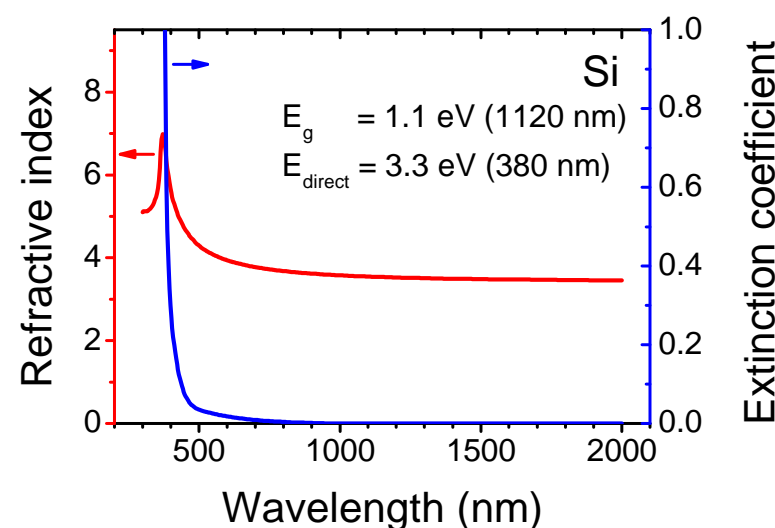
Optické konstanty

role zakázaného pásu



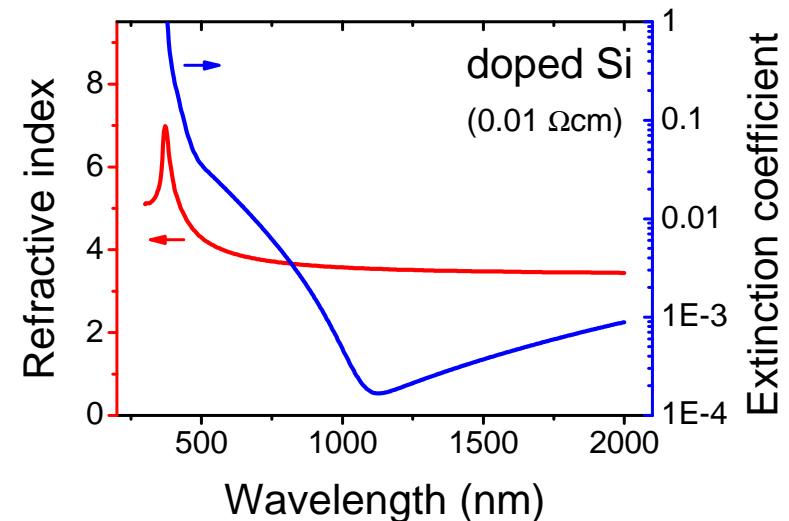
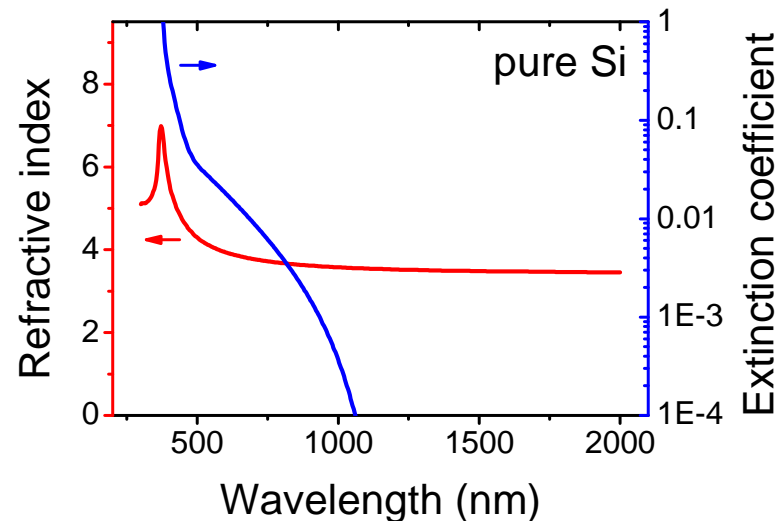
Extinkční koeficient je >0 od **1100 nm**, ale prudce roste až od **400 nm** kdy prudce stoupne pravděpodobnost přechodů - není potřeba změna hybnosti (fonon)

(podrobnosti v přednášce č. 4)



Optické konstanty

závislost na dopování



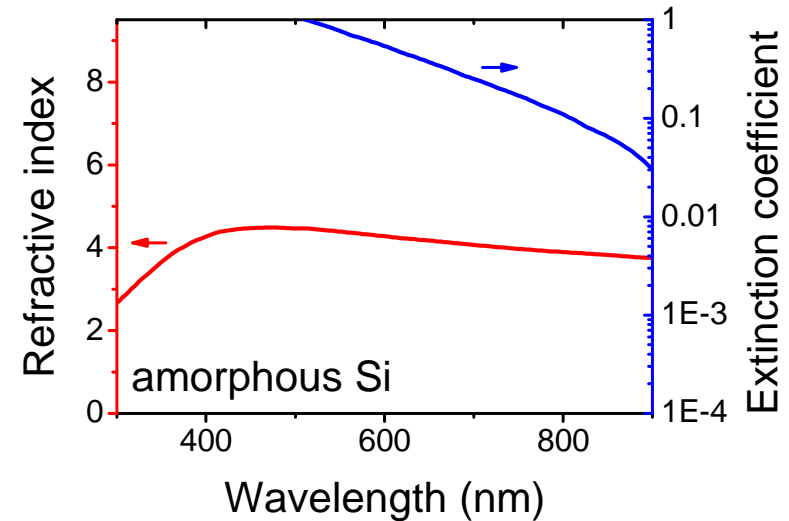
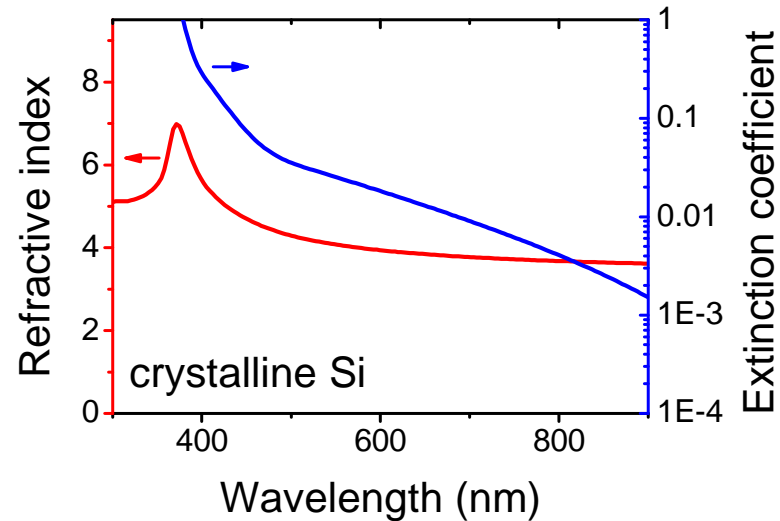
Závislost na koncentraci volných nosičů náboje:
snižují průhlednost pro dlouhé vlnové délky (nízké energie)

podrobnosti / rovnice v opět přednášce č. 4

$$(\epsilon_2 = 2nk \text{ [při skoro konstantním } n] \cong \hbar^3 \sigma_{dc} / \epsilon_0 \tau^2 E^3)$$

Optické konstanty

závislost na krystalinitě



Závislost nejen na složení a krystalové soustavě,
ale také na velikosti krystalů

Optické konstanty

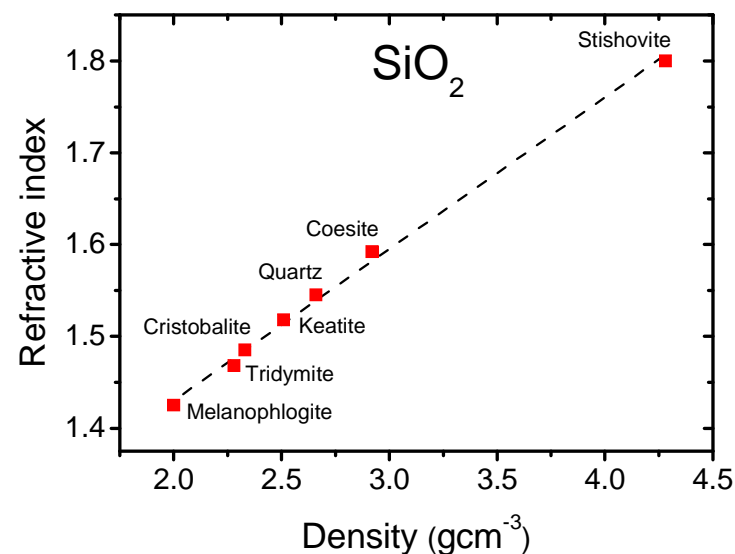
závislost na hustotě

pro materiál **daného složení**
existuje **v oblasti kde je materiál**
průhledný ($E < E_g$) téměř lineární
závislost indexu lomu na hustotě

kvantifikace: Lorentz-Lorenz
(Clausius-Mossotti) relationship

$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = 4\pi N\alpha/3$$

- N je hustota polarizovatelných částic
- α je jejich polarizovatelnost (dipólový moment $p = \alpha E$)
- α se z historických důvodů často udává v m^3 (součin $N\alpha$, polarizovatelnost na jednotku objemu, je tedy skutečně bezrozměrný), v SI je nutno pravou stranu vydělit $4\pi\epsilon_0$.



Optické konstanty

závislost na hustotě

pro materiál **daného složení**
existuje **v oblasti kde je materiál**
průhledný ($E < E_g$) téměř lineární
závislost indexu lomu na hustotě

kvantifikace: Lorentz-Lorenz
(Clausius-Mossotti) relationship

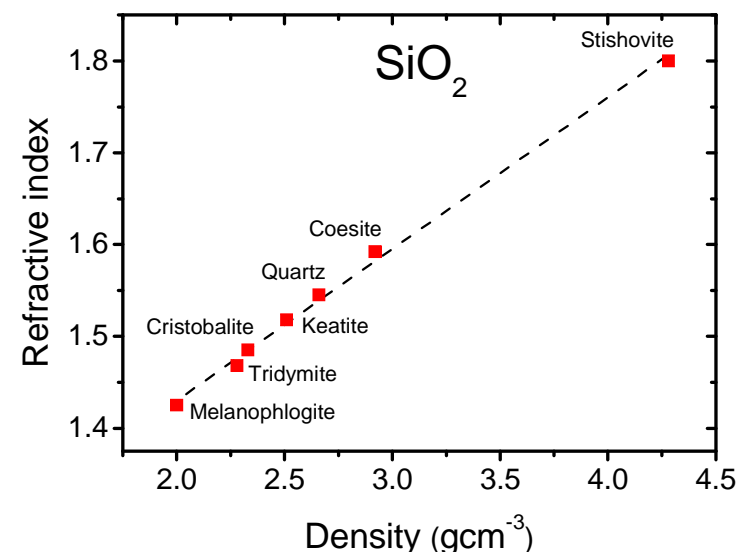
$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = 4\pi N\alpha/3$$

$\epsilon = n^2$ ($k = 0$ - viz "oblast kde je materiál průhledný") a

$n = n_0 + x$ kde $x \ll n_0 \Rightarrow$

$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \approx (n_0^2 - 1)/(n_0^2 + 2) + 6n_0x/(n_0^2 + 2)^2$$

(zmíněná & ukázaná lineární závislost)

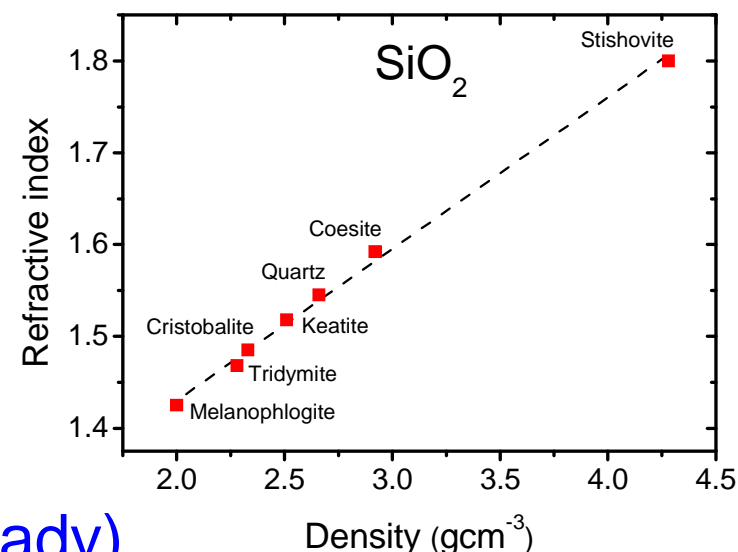


Optické konstanty

závislost na hustotě

pro materiál **daného složení**
existuje **v oblasti kde je materiál**
průhledný ($E < E_g$) téměř lineární
závislost indexu lomu na hustotě

větší hustotě a indexu lomu zároveň
odpovídá užší zakázaný pás
(zde rovnice vynecháme ... raději příklady)



Příklad 1: SiO₂ (hustota a n viz obrázek)

quartz $E_g = 10.1$ eV

stishovite $E_g = 8.9$ eV

Příklad 2: TiO₂

rutile 4.2 gcm⁻³, $n = 2.71$, $E_g = 3.0$ eV

anatase 3.9 gcm⁻³, $n = 2.52$, $E_g = 3.2$ eV

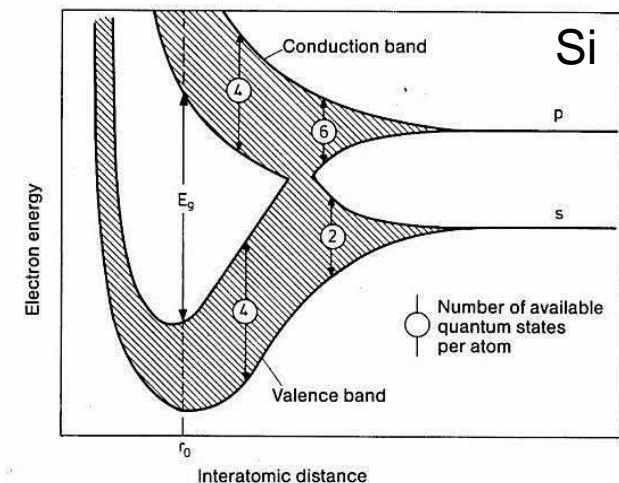
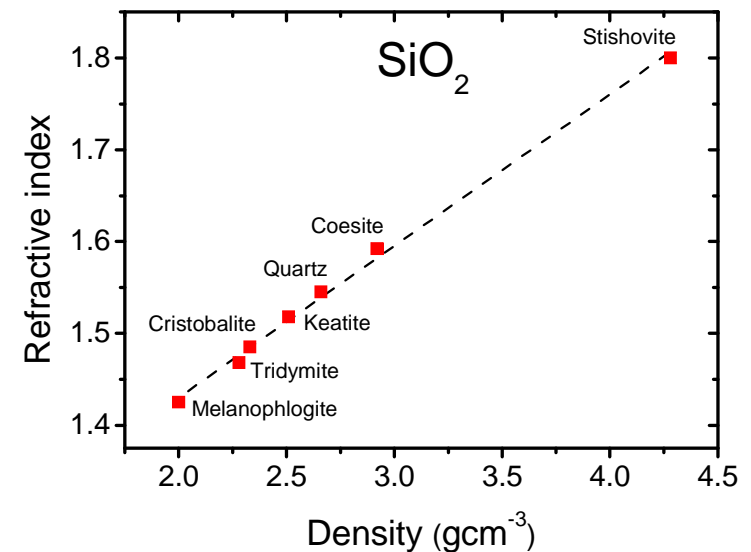
Optické konstanty

závislost na hustotě

pro materiál daného složení
existuje v oblasti kde je materiál
průhledný ($E < E_g$) téměř lineární
závislost indexu lomu na hustotě

větší hustotě a indexu lomu zároveň
odpovídá užší zakázaný pás

řeč je o různých fázích téhož materiálu
(lokální energetická minima), nikoliv o
stlačování téže fáze ... tam je závislost
 E_g (viz obrázek) a n na hustotě
nemonotónní



Polarization catastrophe

O 3-4 slidy výše byl uveden vztah $(\epsilon-1)/(\epsilon+2) = 4\pi N\alpha/3$

Pravá strana se může libovolně spojitě měnit (nejpřirozeněji: kvůli závislosti $N\alpha$ na teplotě) ... co když je rovna jedné?
To nevadí že relativní **permitivita pak vychází nekonečná?**

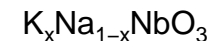
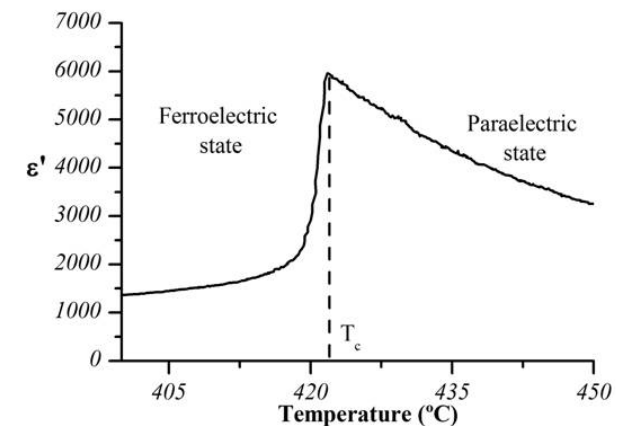
Polarization catastrophe

O 3-4 slidy výše byl uveden vztah $(\epsilon-1)/(\epsilon+2) = 4\pi N\alpha/3$

Pravá strana se může libovolně spojitě měnit (nejpřirozeněji kvůli závislosti $N\alpha$ na teplotě) ... co když je rovna jedné?

Permitivita pak skutečně vychází nekonečná. V praxi (opravy vyššího řádu, teplotní fluktuace) "jen" extrémně vysoká.

Náhodná výchylka iontů je pak zdrojem vysokých elektrostatických sil (vyšších než jsou elastické síly snažící se obnovit rovnovážnou polohu), výchylka se tedy stane permanentní (nalezení nové rovnovážné polohy) a materiál změní svůj permanentní dipólový moment (charakterizující jeho feroelektricitu) \Rightarrow **dojde k fázovému přechodu.**



Polarization catastrophe

O 3-4 slidy výše byl uveden vztah $(\epsilon-1)/(\epsilon+2) = 4\pi N\alpha/3$

Pravá strana se může libovolně spojitě měnit (nejpřirozeněji kvůli závislosti $N\alpha$ na teplotě) ... co když je rovna jedné?

Permitivita pak skutečně vychází nekonečná. V praxi (opravy vyššího řádu, teplotní fluktuace) "jen" extrémně vysoká.

Viz též paralelu mezi feroelektricitou a feromagnetismem
nekonečná rel. permitivita při feroelektrické transformaci



nekonečná susceptibilita při feromagnetické transformaci

$$\epsilon \sim 1/(T-T_C) \text{ pro } T > T_C$$



$$\chi \sim 1/(T-T_C) \text{ pro } T > T_C \text{ (Curie-Weiss law)}$$

pojem Curieova teplota, T_C , se také používá v obou případech

Interakce světla s rozhraním

Fresnelovy koeficienty pro amplitudu odraženého světla

r_p : (komplexní) Fresnelův koeficient odrazu p-složky

r_s : (komplexní) Fresnelův koeficient odrazu s-složky

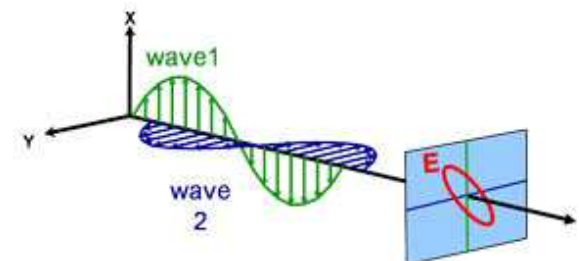
pro intenzitu (místo amplitudy): R_p , R_s

Fresnelovy rovnice

$$r_p = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1)$$

$$r_s = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2)$$

kde α_1 je úhel dopadu (od kolmice) a $n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$



Interakce světla s rozhraním

Fresnelovy koeficienty pro amplitudu odraženého světla

r_p : (komplexní) Fresnelův koeficient odrazu p-složky

r_s : (komplexní) Fresnelův koeficient odrazu s-složky

pro intenzitu (místo amplitudy): R_p , R_s

Fresnelovy rovnice

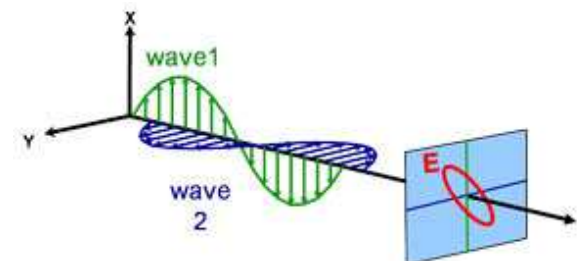
$$r_p = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1)$$

$$r_s = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2)$$

kde α_1 je úhel dopadu (od kolmice) a $n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$

Jak se vyjadřuje změna polarizace po odrazu?

pomocí veličin Ψ a Δ : $\rho = r_p / r_s = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$



Proč jsou kovy lesklé

(\Leftrightarrow proč mají vysokou odrazivost)

Bez znalosti Fresnelových rovnic:

volné nosiče náboje nepustí EM pole dovnitř materiálu
(Faradayova klec)



EM pole musí jít na povrchu k nule



přilétající a odlétající vlna se musí vyrušit



odlétající vlna musí mít stejnou amplitudu (a opačnou fázi)
jako přilétající



odrazivost $R = |r|^2$ je rovna (v praxi blízka) 1

Proč jsou kovy lesklé

(\Leftrightarrow proč mají vysokou odrazivost)

Soulad s Fresnelovými rovnicemi

$$r_p = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1)$$

$$r_s = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2)$$

Velmi nízká reálná část \mathbf{n}_2 (např. stříbro - viz obrázek) \Rightarrow
čitatel a jmenovatel zlomků se liší především znaménkem
imaginární části \Rightarrow jejich absolutní hodnoty se skoro neliší

Extrémní (\Rightarrow jednoduchý) případ

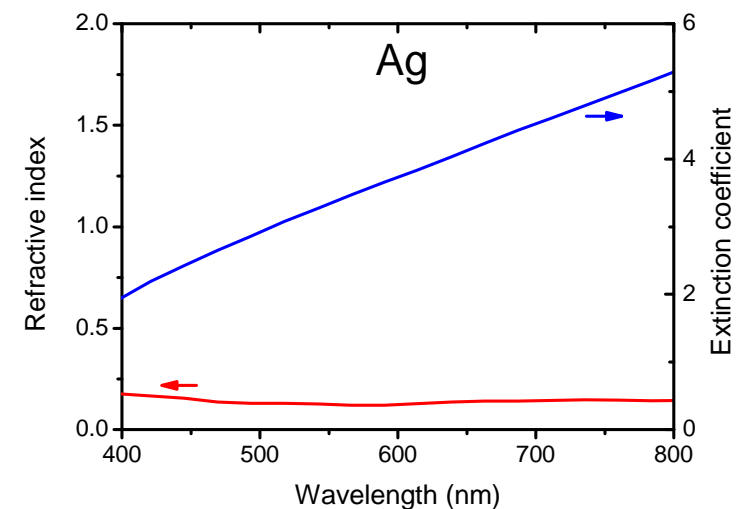
$$n_1 = 1, n_2 = 0+ik, \alpha_1 = \alpha_2 = 0$$

\Downarrow

$$r_p = r_s = (1-ik) / (1+ik)$$

\Downarrow

$$R_p = |r_p|^2 = R_s = |r_s|^2 = 1$$

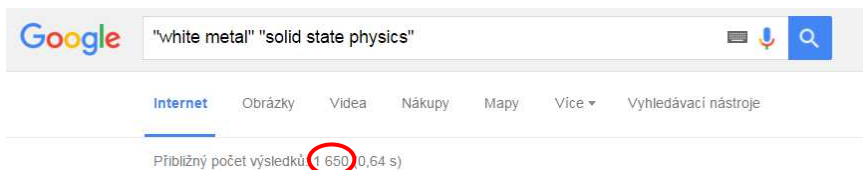
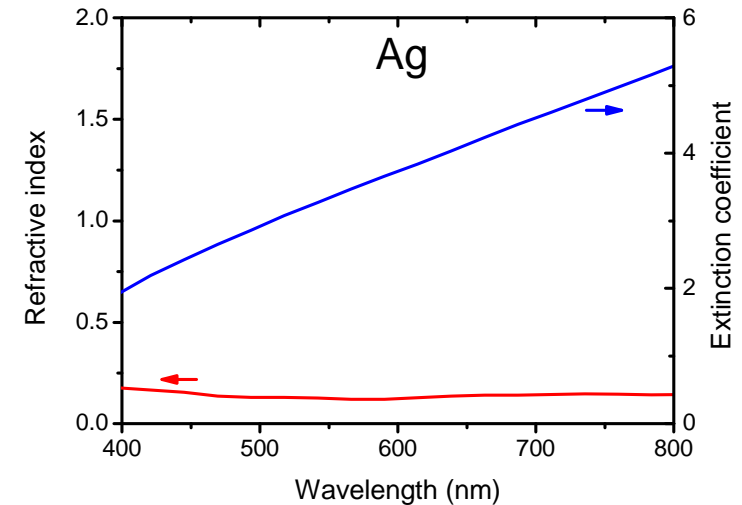


Proč jsou kovy lesklé

(\Leftrightarrow proč mají vysokou odrazivost)

U kovů jako je stříbro je odrazivost všech vlnových délek podobná (protože je všude blízká 1), kovy se proto jeví **bílé**.

Zdá se že většina lidí se o ně nezajímá kvůli fyzikální podstatě ...

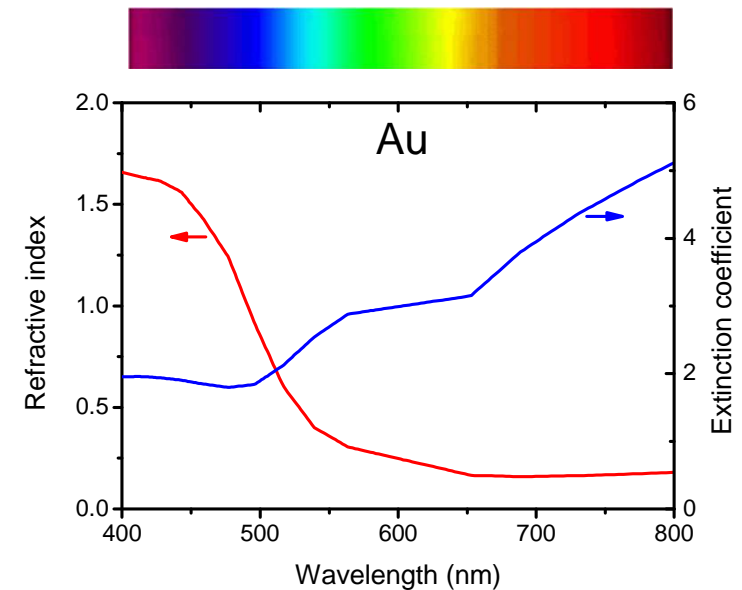


nemluvě o vyhledávání "white metal" "women"

Proč je zlato zlaté

Protože $k \gg n$ zde platí jen v části viditelného spektra (od zelené do červené, tj. kolem žluté)

Ve zbytku viditelného spektra je sice $k > n$ (plazmová frekvence je až v UV), ale jen mírně

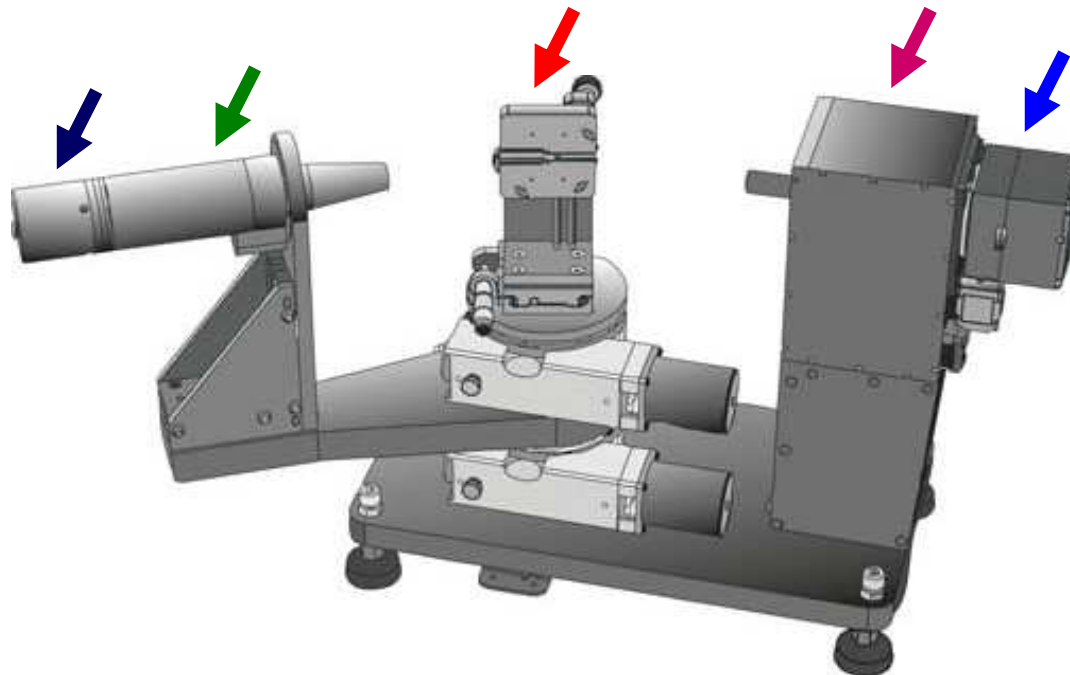


Konstrukce elipsometru

příklad pro J.A. Woollam VASE

Pro připomenutí: měří změnu polarizace vyjádřenou veličinami Ψ a Δ : $\rho = r_p / r_s = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$

Monochromator → **Polarizer** → **Autoretarder** (mění fázový rozdíl p a s složky) → **Sample** → **Analyzer** → **Detector**



Zpracování surových dat

objemový materiál

Jak se převádí $\rho = r_p / r_s$ na n a k pro objemový materiál?

v ideálním případě (nulová drsnost, žádná povrchová oxidace) to jde přímo, invertováním Fresnelových rovnic:

$$r_p (n_1=1, n_2=n, \alpha_1), r_s (n_1=1, n_2=n, \alpha_1)$$



$$\epsilon = \mathbf{n}^2 = (n+ik)^2 = \sin^2\alpha_1 [1 + \tan^2\alpha_1 (1-\rho)/(1+\rho)]$$

Zpracování surových dat

tenké vrstvy

Jak se převádí $\rho = r_p / r_s$ na n a k pro (multi)vrstvy?

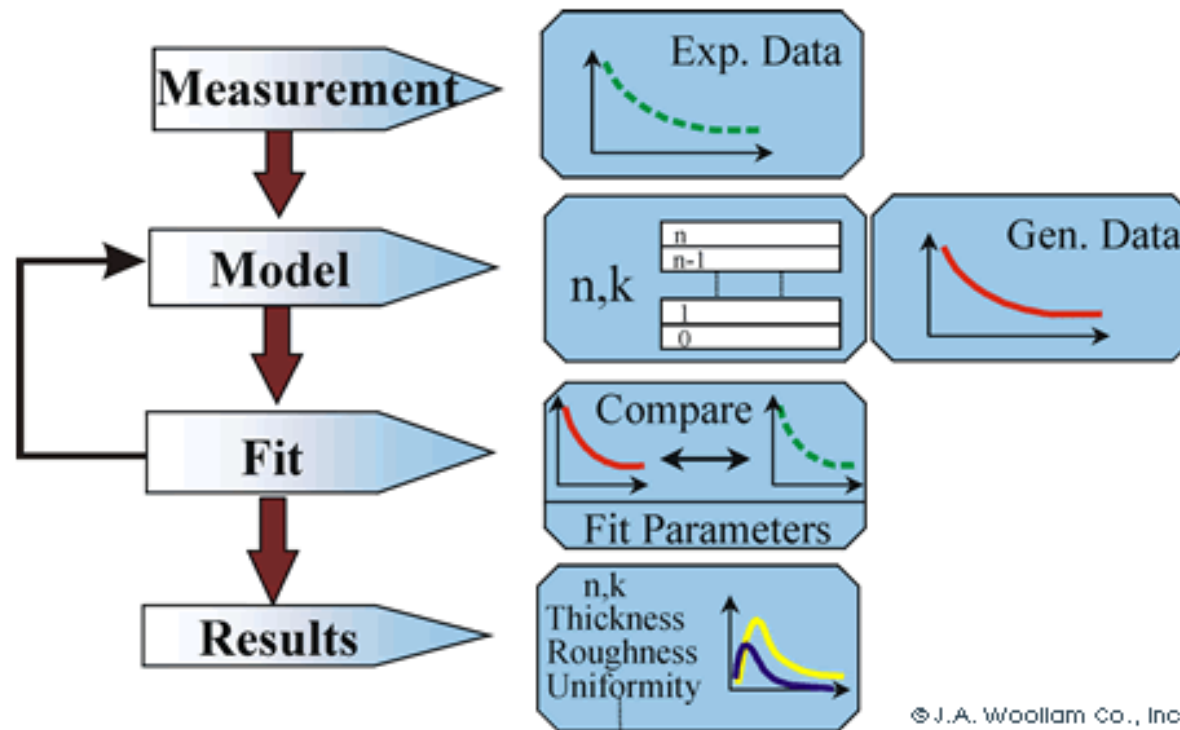
volba optického modelu (počet a charakter vrstviček) a
iterativní proces minimalizující rozdíl mezi

- (1) $\Psi(\lambda)$ a $\Delta(\lambda)$ naměřenými a
- (2) $\Psi(\lambda)$ a $\Delta(\lambda)$ vypočítanými z Fresnelových rovnic pro
parametry odhadnuté pro každou vrstvičku optického
modelu: $n(\lambda)$, $k(\lambda)$, tloušťka, atd.

Zpracování surových dat tenké vrstvy

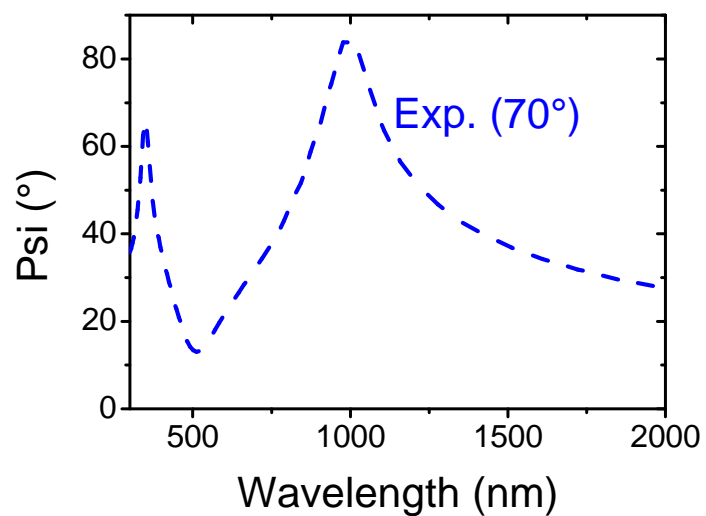
Jak se převádí $\rho = r_p / r_s$ na n a k pro (multi)vrstvy?

volba optického modelu (počet a charakter vrstviček) a
iterativní proces



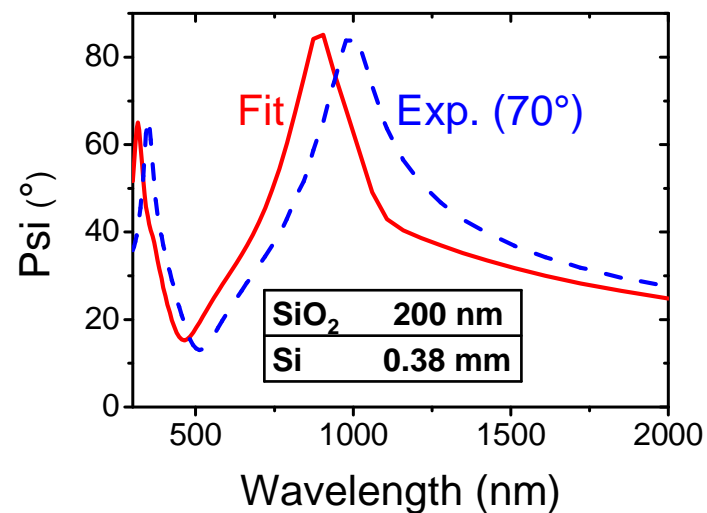
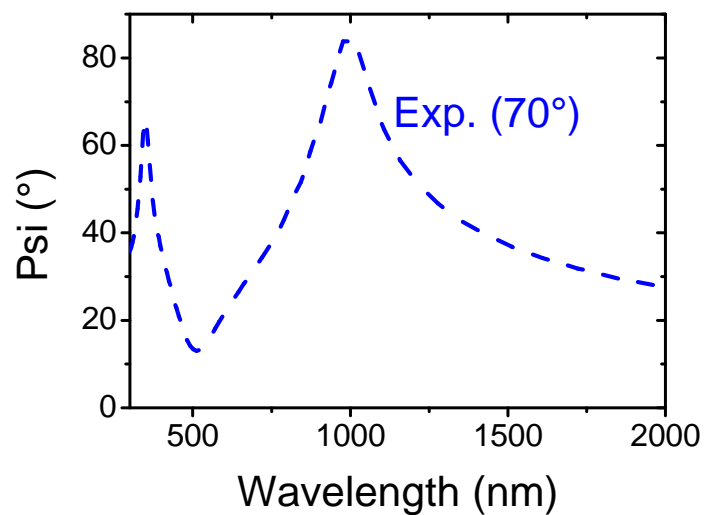
Zpracování surových dat

příklad (oxidace Si)



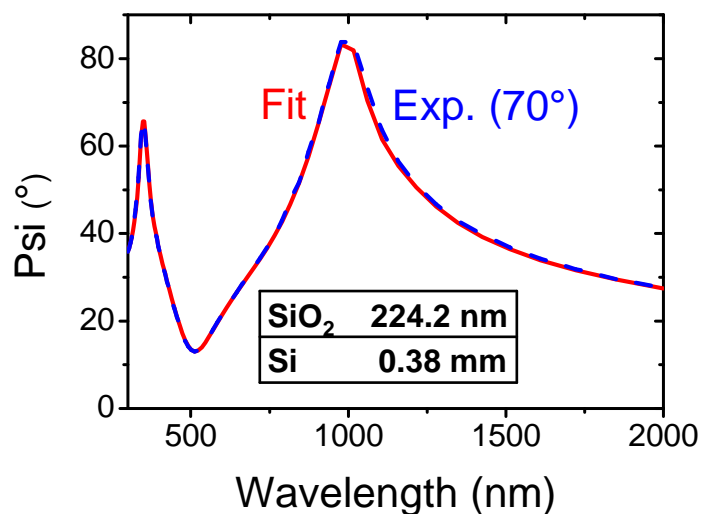
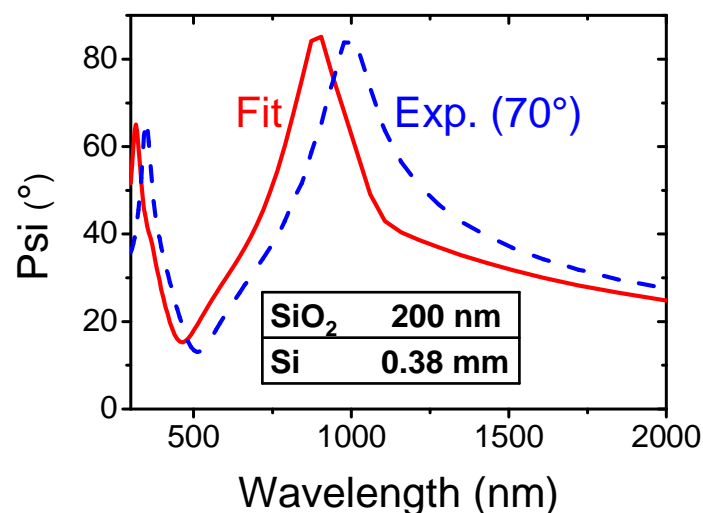
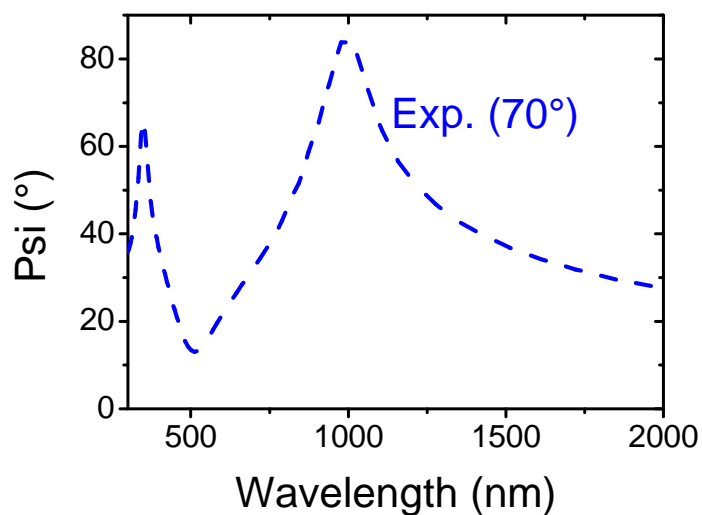
Zpracování surových dat

příklad (oxidace Si)



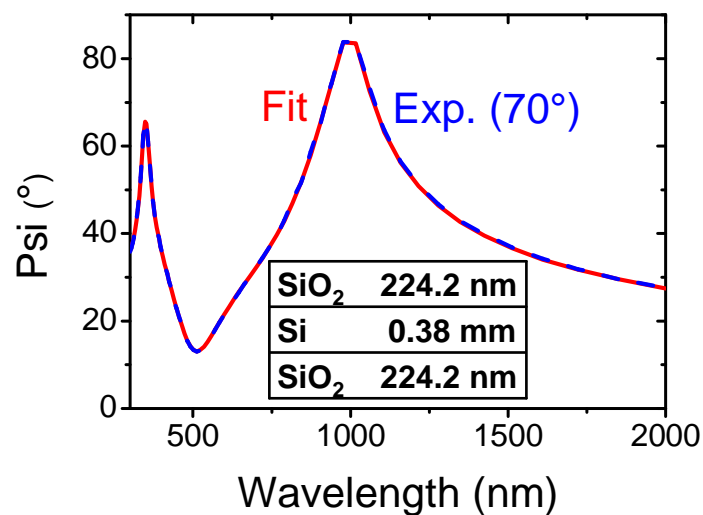
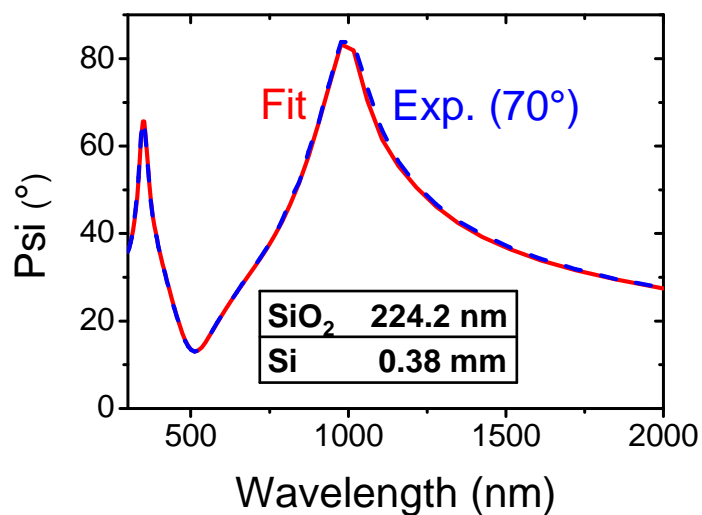
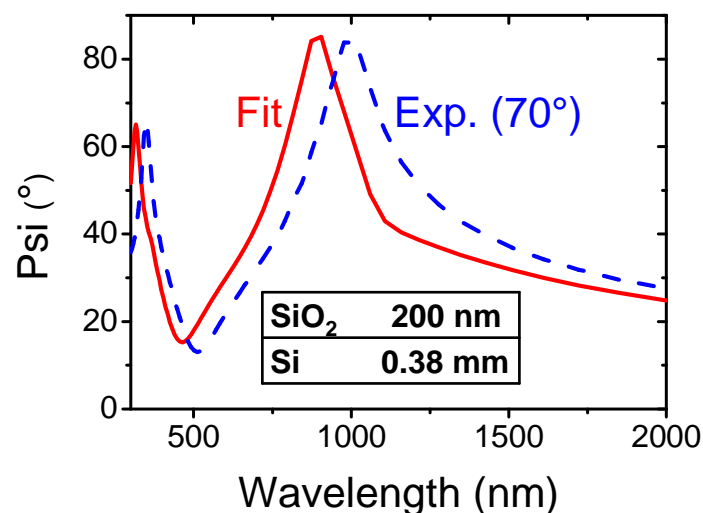
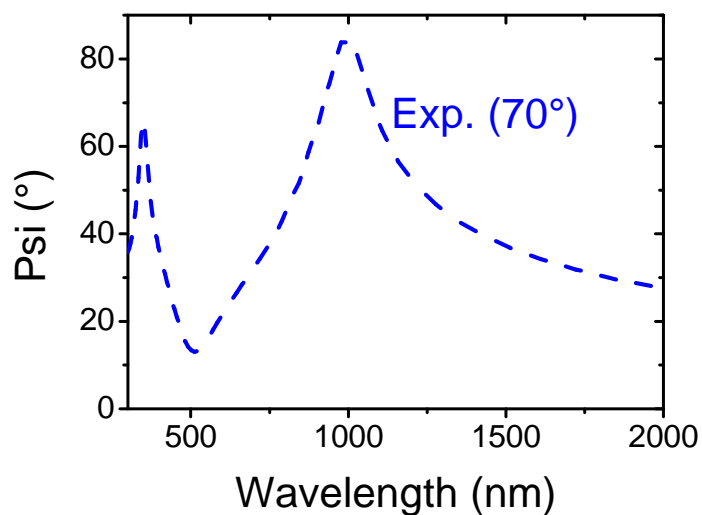
Zpracování surových dat

příklad (oxidace Si)



Zpracování surových dat

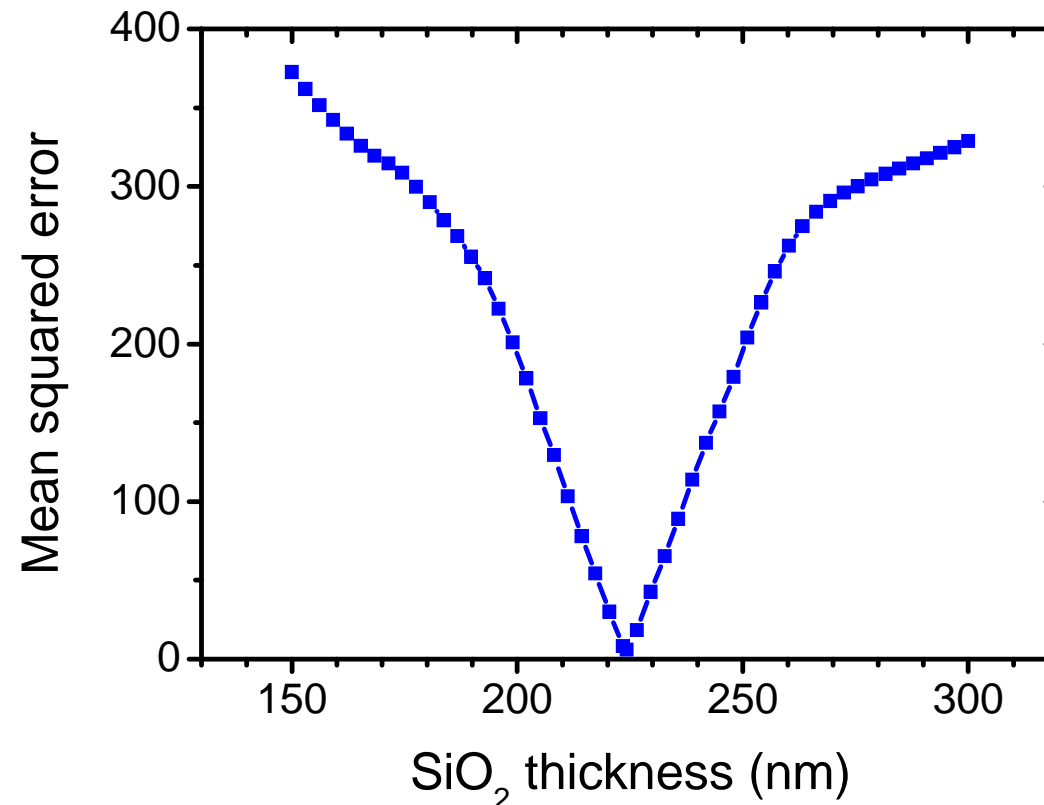
příklad (oxidace Si)



Zpracování surových dat

příklad (oxidace Si)

"uniqueness fit" : závislost rozdílu mezi naměřenými a nafitovanými daty na tloušťce SiO_2



SiO ₂	224.2 nm
Si	0.38 mm
SiO ₂	224.2 nm

Disperzní vztahy

motivace

Problém (měření při N vlnových délkách, průhledný materiál):
 $2N+1$ neznámých pro každou vrstvičku: $N \times n$, $N \times k$, tloušťka
... ale jen ...

$2N$ rovnic pro každý úhel měření: $N \times \Psi$, $N \times \Delta$

Řešení 1: měřit při více úhlech dopadu
(3 úhly \Rightarrow $6N$ rovnic, stále $2N+1$ neznámých)

Pomáhá to a dělá se to, ale jednoduché to není:

- data pro různé úhly nejsou zcela nezávislá (rovnice si jsou tak podobné, že roste role přesnosti měření / šumu)
- citlivost je vysoká hlavně kolem Brewsterova úhlu ($r_p = 0$)
- pro multivrstvy je neznámých více než $2N+1$

Disperzní vztahy

motivace

Problém (měření při N vlnových délkách, průhledný materiál):
 $2N+1$ neznámých pro každou vrstvičku: $N \times n$, $N \times k$, tloušťka
... ale jen ...

$2N$ rovnic pro každý úhel měření: $N \times \Psi$, $N \times \Delta$

Řešení 2 : disperzní vztahy $n(\lambda)$ a $k(\lambda)$
[nebo $n(E)$ a $k(E)$ nebo $\varepsilon_{1,2}(\lambda)$ nebo $\varepsilon_{1,2}(E)$]

Tohle opravdu pomáhá:

- náhrada $2N$ neznámých několika parametry těchto vztahů
- parametry mohou mít zajímavý fyzikální význam
- šum v naměřených datech se nezobrazí do nafitovaných

Disperzní vztahy

výběr

Cauchy (průhledné materiály - široký zakázaný pás)

$$n = A_n + B/\lambda^2 + C/\lambda^4$$

$$k = A_k e^{B_k(E-E_g)} \text{ (Urbach tail, fakticky se fituje jen } A_k \text{ a } B_k: E_g \text{ není nezávislé)}$$

Lorentz (kovy)

$$\varepsilon = ABE_n / (E_n^2 - E^2 - iBE)$$

Drude (volné nosiče náboje)

$$\varepsilon = AB / (-E^2 - iBE)$$

Drude (ekvivalentní tvar obsahující rezistivitu - v.t. výše)

$$\varepsilon = -\hbar^2 / [\varepsilon_0 \rho (\tau E^2 + i\hbar E)] \text{ kde } \rho = m^* / Nq^2\tau = 1/q\mu N$$

Disperzní vztahy

výběr

Tauc - Lorentz (materiály se zakázaným pásem)

$$\varepsilon_2 = ABE_n E^{-1} (E-E_g)^2 / [(E^2 - E_n^2)^2 + B^2 E^2] \quad E \geq E_g$$

$$\varepsilon_2 = 0 \text{ (není ale důvod nezahrnout Urbach tail, viz Cody-Lorentz)} \quad E < E_g$$

Cody - Lorentz (materiály se zakázaným pásem)

$$\varepsilon_2 = \underbrace{ABE_n E / [(E^2 - E_n^2)^2 + B^2 E^2]}_{\text{Lorentz term, } L(E)} \underbrace{(E-E_g)^2 / [(E-E_g)^2 + E_p^2]}_{\text{Cody term, } G(E)} \quad E \geq E_g + E_t$$

$$\varepsilon_2 = L(E_g + E_t) G(E_g + E_t) \underbrace{(E_g + E_t)/E \exp[(E-E_g-E_t)/E_u]}_{\text{(Urbach tail)}} \quad E < E_g + E_t$$

Gaussian (vibrace vazeb v IR spektru [alternativa k Lorentzovi])

$$\varepsilon_2 = A \exp[-(E/\sigma - E_n/\sigma)^2] - A \exp[-(E/\sigma + E_n/\sigma)^2]$$

proč jen ε_2 : ve všech případech ε_1 z Kramers-Kronigova vztahu (viz níže)

Disperzní vztahy

Cody-Lorentz podrobněji

Tauc - Lorentz (materiály se zakázaným pásem)

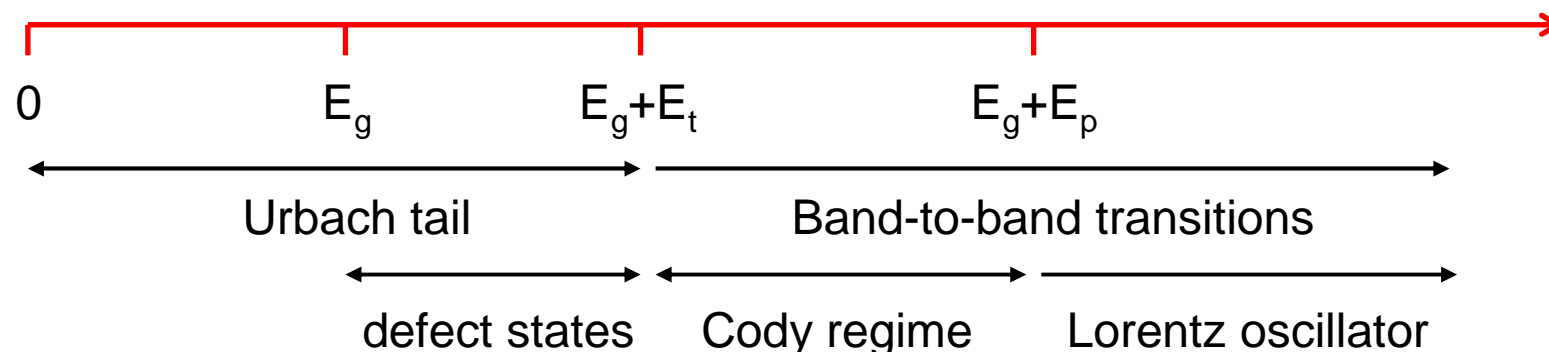
$$\varepsilon_2 = ABE_n E^{-1} (E-E_g)^2 / [(E^2 - E_n^2)^2 + B^2 E^2] \quad E \geq E_g$$

$$\varepsilon_2 = 0 \text{ (není ale důvod nezahrnout Urbach tail, viz Cody-Lorentz)} \quad E < E_g$$

Cody - Lorentz (materiály se zakázaným pásem)

$$\varepsilon_2 = \underbrace{ABE_n E / [(E^2 - E_n^2)^2 + B^2 E^2]}_{\text{Lorentz term, } L(E)} \underbrace{(E-E_g)^2 / [(E-E_g)^2 + E_p^2]}_{\text{Cody term, } G(E)} \quad E \geq E_g + E_t$$

$$\varepsilon_2 = L(E_g + E_t) G(E_g + E_t) \underbrace{(E_g + E_t)/E \exp[(E-E_g-E_t)/E_u]}_{\text{(Urbach tail)}} \quad E < E_g + E_t$$

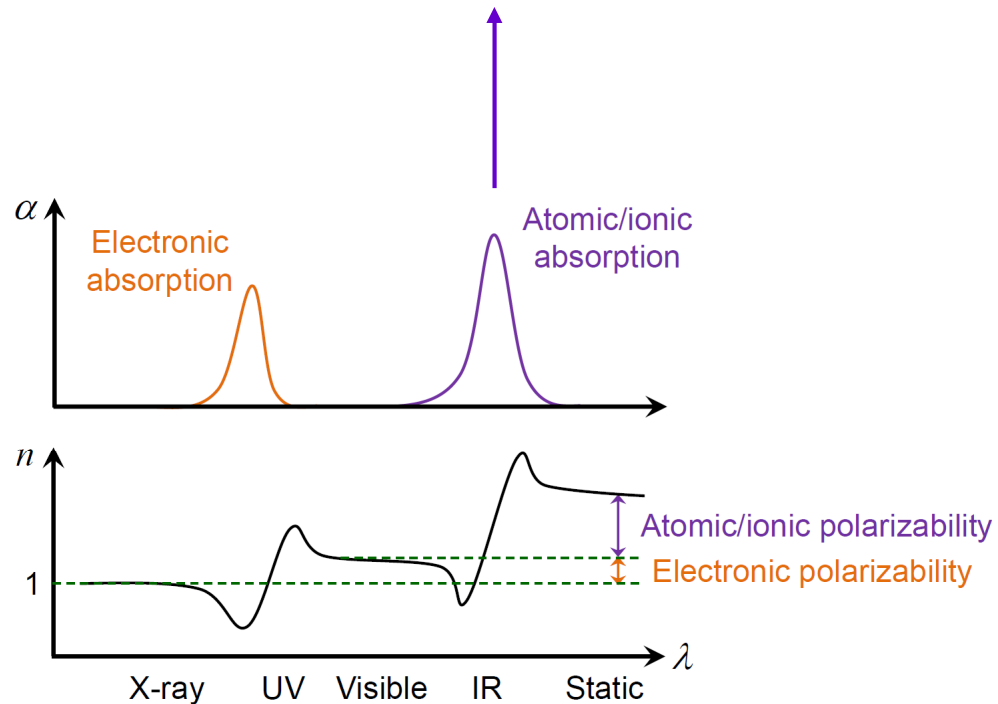


Disperzní vztahy výběr

Gaussian

(vibrace vazeb v IR spektru, tj. Atomic/ionic absorption na obrázku z úvodu přednášky [alternativa k Lorentzovi])

$$\varepsilon_2 = A \exp[-(E/\sigma - E_n/\sigma)^2] - A \exp[-(E/\sigma + E_n/\sigma)^2]$$



Disperzní vztahy

Kramers-Kronig relations pro permitivitu

Kramers-Kronigovy vztahy umožňují vypočítat (až na integrační konstantu) reálnou část funkce z její imaginární části a naopak

$$\chi_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad \chi_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

P: Cauchy principal value (limita integrálu pro meze jdoucí k ∞)

Matematik: pro platnost vztahů existují podmínky (funkce je analytická v horní nebo dolní polorovině, v $\pm\infty$ jde k nule jako $1/|\omega|$ nebo rychleji), z disperzních vztahů výše je splňují všechny kromě Cauchyho (v praxi to jeho používání nevadí)

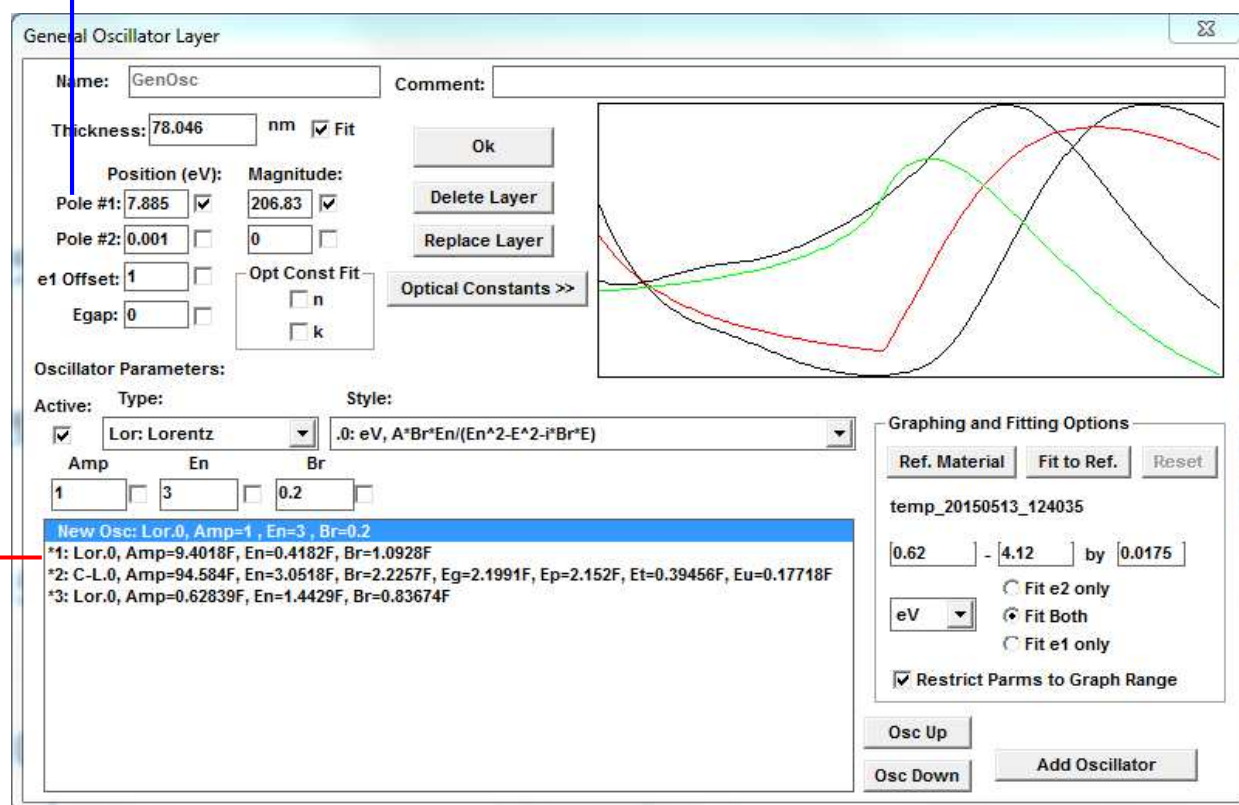
Fyzik: lze ukázat že platnost vztahů je vyžadována kauzalitou (materiál nesmí s EM polem interagovat před jeho zapnutím)

Integrační konstantou je permitivita v ∞ (daleko od frekvence na které je Lorentzův, Cody-Lorentzův, atd. oscilátor centrován)

Disperzní vztahy

v praxi se jich často kombinuje více

Příklad pro VO₂: 1 Cody-Lorentzův oscilátor + 2 Lorentzovy
e1 offset nebo "pole oscillator" jako jeho ekvivalent:
výše zmíněná integrační konstanta



Disperzní vztahy

v praxi se jich často kombinuje více

Kombinovat (v zájmu co nejhezčího fitu) nefyzikálně mnoho oscilátorů (**overfitting**) ovšem žádoucí není

Freeman Dyson: "I asked Fermi whether he was not impressed by the agreement between our calculated numbers and his measured numbers. He replied, "How many arbitrary parameters did you use for your calculations?" "Four." He said, "I remember my friend Johnny von Neumann used to say, **with four parameters I can fit an elephant**, and with five I can make him wiggle his trunk." With that, the conversation was over."

Disperzní vztahy

v praxi se jich často kombinuje více

Freeman Dyson: "... with four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk."

Skutečně to jde (pokud jsou parametry komplexní čísla)

Drawing an elephant with four complex parameters

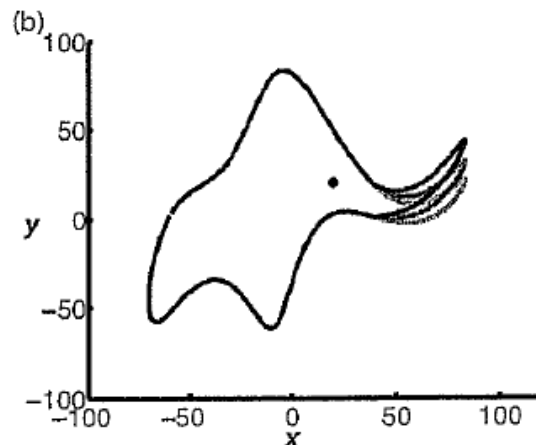
Jürgen Mayer
Max Planck Institute of Molecular Cell Biology and Genetics, Pflotenhauerstr. 108, 01307 Dresden, Germany

Khaled Khairy
European Molecular Biology Laboratory, Meyerhofstraße. 1, 69117 Heidelberg, Germany

Jonathon Howard
Max Planck Institute of Molecular Cell Biology and Genetics, Pflotenhauerstr. 108, 01307 Dresden, Germany

(Received 20 August 2008; accepted 5 October 2009)

We define four complex numbers representing the parameters needed to specify an elephantine shape. The real and imaginary parts of these complex numbers are the coefficients of a Fourier coordinate expansion, a powerful tool for reducing the data required to define shapes. © 2010 American Association of Physics Teachers.
[DOI: 10.1119/1.3254017]



Fourier series

$$x(t) = \sum_{k=0}^{\infty} (A_k^x \cos(kt) + B_k^x \sin(kt)), \quad (1)$$

$$y(t) = \sum_{k=0}^{\infty} (A_k^y \cos(kt) + B_k^y \sin(kt)), \quad (2)$$

Table I. The five complex parameters p_1, \dots, p_5 that encode the elephant including its wiggling trunk.

Parameter	Real part	Imaginary part
$p_1 = 50 - 30i$	$B_1^x = 50$	$B_1^y = -30$
$p_2 = 18 + 8i$	$B_2^x = 18$	$B_2^y = 8$
$p_3 = 12 - 10i$	$A_3^x = 12$	$B_3^y = -10$
$p_4 = -14 - 60i$	$A_4^x = -14$	$A_4^y = -60$
$p_5 = 40 + 20i$	Wiggle coeff. = 40	$x_{eye} = y_{eye} = 20$

Disperzní vztahy

v praxi se jich často kombinuje více

Freeman Dyson: "... with four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk."

no dobře, tak ještě jeden citát F. Dysona (poté co v 15 letech dostal k Vánocům Piaggiovu učebnici vyšší matematiky)

"My idea of a joyful Christmas vacation was different. I arrived at the cottage on the coast with my precious Piaggio and did not intend to be parted from him. ... I worked my way through the problems. I started at six in the morning and stopped at ten in the evening, with short breaks for meals. I averaged fourteen hours a day. **Never have I enjoyed a vacation more.**"

Nehomogenní materiály

V případě směsi několika složek s různými optickými vlastnostmi se používá tzv. **effective medium approximation**

Jedna možná implementace: **Bruggemann equation**

$$\sum f_i \cdot [\varepsilon_i - \varepsilon] / [\varepsilon + L_i \cdot (\varepsilon_i - \varepsilon)] = 0 \quad (\text{zároveň samozřejmě } \sum f_i = 1)$$

Depolarizační faktor L_i

- sloupcová struktura / protáhlé inkluze : $L = 0$; $\varepsilon = \sum f_i \cdot \varepsilon_i$
- multivrstevnatá struktura / ploché inkluze : $L = 1$; $1/\varepsilon = \sum f_i / \varepsilon_i$
- náhodně or. elipsoidy: $L_1 + L_2 + L_3 = 1$ (3 sčítance s vahou 1/3)
- izotropní materiál / kulové inkluze: $L = 1/3$; $\sum f_i \cdot [\varepsilon_i - \varepsilon] / [2\varepsilon + \varepsilon_i] = 0$
(v praxi natolik častý předpoklad, že někdy se jako Brug rovnice rovnou uvádí tento zjednodušený tvar)

Nehomogenní materiály

Alternativou je Maxwell-Garnett equation (pro krajní hodnoty $L = 0$ nebo 1 vede na stejný výsledek, obecně nikoliv)

Bruggemann equation pro $L = 1/3$

$$\sum f_i \cdot [\varepsilon_i - \varepsilon] / [2\varepsilon + \varepsilon_i] = 0$$

vhodnější v případě kdy jsou obě složky rovnocenné

Maxwell-Garnett equation pro $L = 1/3$

$$\sum f_i \cdot [\varepsilon_i - \varepsilon_m] / [2\varepsilon_m + \varepsilon_i] = [\varepsilon - \varepsilon_m] / [2\varepsilon_m + \varepsilon]$$

vhodnější v případě kdy složky nejsou rovnocenné - jedna je kontinuální maticí (ε_m), další tvoří inkluze (ε_i)

Nehomogenní materiály

Bruggemann equation

vhodnější v případě kdy jsou obě složky rovnocenné

Maxwell-Garnett equation

vhodnější v případě kdy složky nejsou rovnocenné - jedna je kontinuální matricí, další tvoří inkluze

Příklad: 50% n=1.500 + 50% n=2.000

- $L=1/3$ (izotropní) : $n = 1.744$ (Bruggemann)
 $n = 1.739$ (Maxwell-Garnett)
- $L=0$ (sloupcový) : $n = 1.768$
- $L=1$ (multivrstva) : $n = 1.697$

Nikoliv tedy "naivních" $n = 1.750$

Hardcore popis

Jones matrix, Muller matrix

Výše předpokládáme že

- (1) světlo je úplně polarizované, lze jej tedy popsat Jonesovým vektorem délky 2 (p- a s- polarizovaná složka)
- (2) p-polarizované světlo se odráží jako p-polarizované, a s-polarizované světlo se odráží jako s-polarizované

Pokud první předpoklad platí, ale druhý nikoliv: Jonesova matice 2×2 , udávající vztah mezi Jonesovým vektorem dopadajícího a odraženého světla, není diagonální (u optických prvků vytvářejících požadovanou polarizaci to ani nechceme)

$$\begin{pmatrix} E_p^{\text{refl}} \\ E_s^{\text{refl}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^{\text{inc}} \\ E_s^{\text{inc}} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{uvedený druhý předpoklad:} \\ r_{ps} = r_{sp} = 0 \end{array}$$

Hardcore popis

Jones matrix, Muller matrix

Výše předpokládáme že

- (1) světlo je úplně polarizované, lze jej tedy popsat Jonesovým vektorem délky 2 (p- a s- polarizovaná složka)
- (2) p-polarizované světlo se odráží jako p-polarizované, a s-polarizované světlo se odráží jako s-polarizované

Pokud neplatí ani první předpoklad: světlo je popisováno Stokesovým vektorem délky 4, a jeho interakce s materiálem / optickým prvkem je popsána Mullerovou maticí 4×4

(M_{11} udává poměr intenzit, nikoliv polarizaci \Rightarrow z elipsometrie se vyhodnocuje zbývajících 15 složek normovaných na $M_{11}=1$)

Elipsometrie - měřitelné vlastnosti

Parametry optického modelu

- tloušťky vrstviček
- drsnost (mikroskopická)
- neuniformita tloušťky (makroskopická)
- poměr složek tvořících heterogenní vrstvičku

Disperzní vztahy $n(\lambda)$ a $k(\lambda)$

Parametry disperzních vztahů

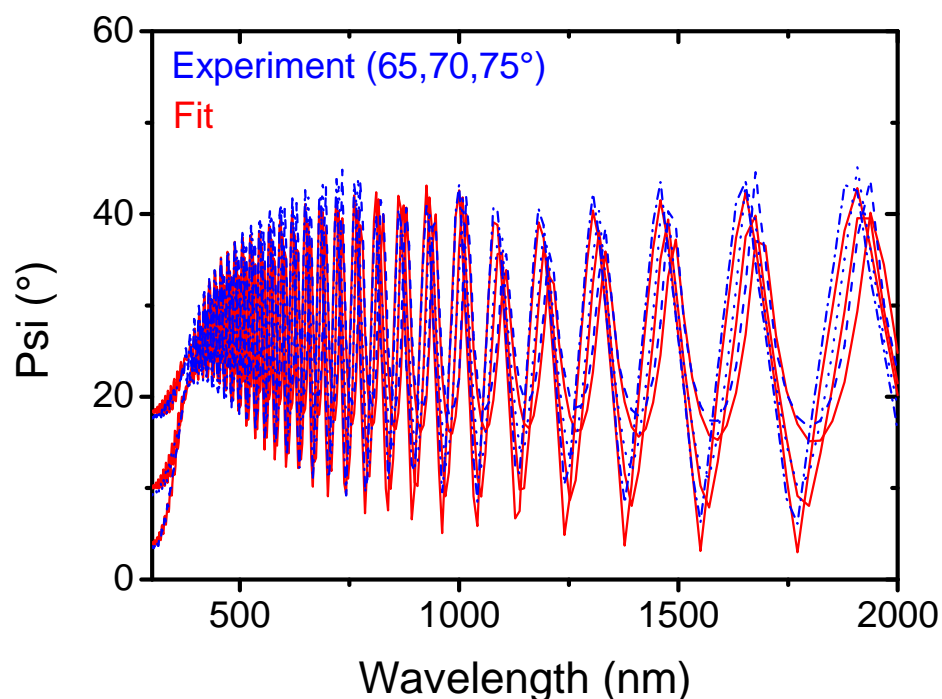
- zakázaný pás
- koncentrace / pohyblivost volných nosičů náboje

Speciální měření, např. popis neizotropních materiálů

Příklad 1 - oxidace SiBCN

Vzorek před oxidací

v průhledné oblasti se amplitudy příliš nemění
(interference na jediné vrstvě)

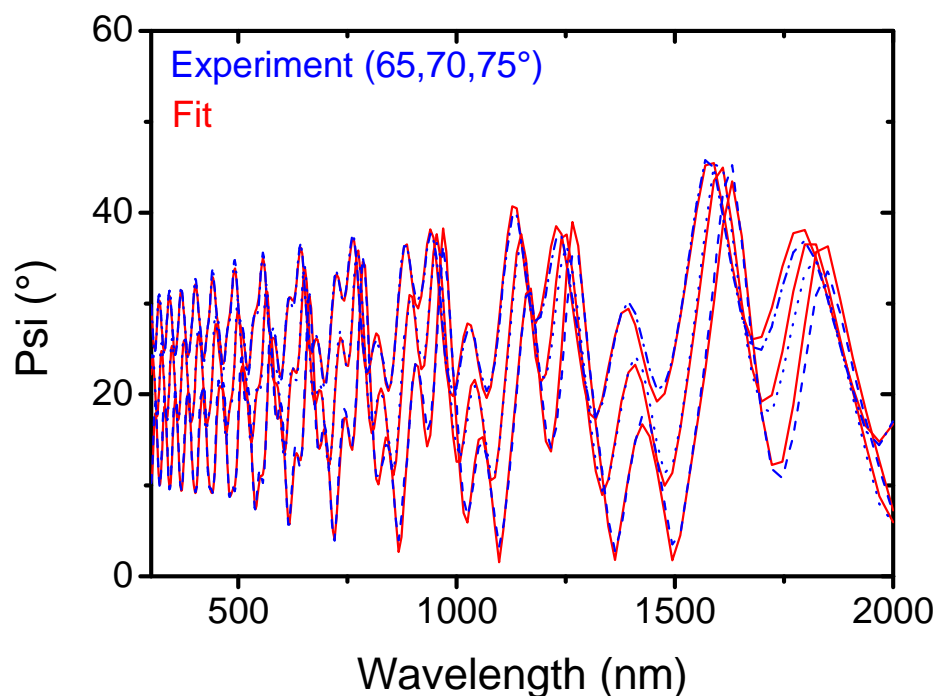


50% SiBCN + 50% void (surface roughness)	7 nm
SiBCN (Cody-Lorentz oscillator)	3775 nm
Si	0.38 mm

Příklad 1 - oxidace SiBCN

Vzorek po oxidaci (1700 °C)

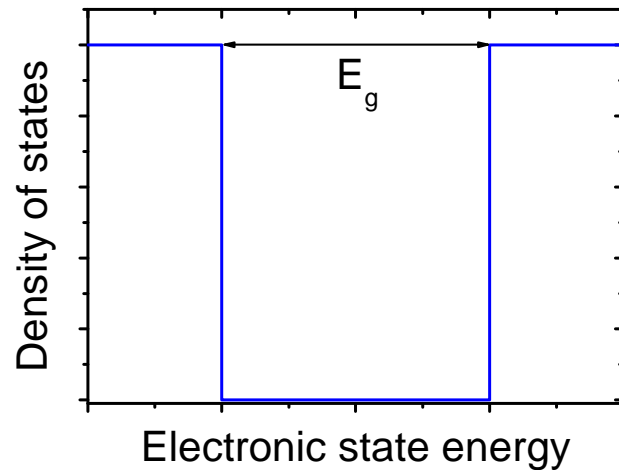
proměnné amplitudy
(interference na multivrstvě)



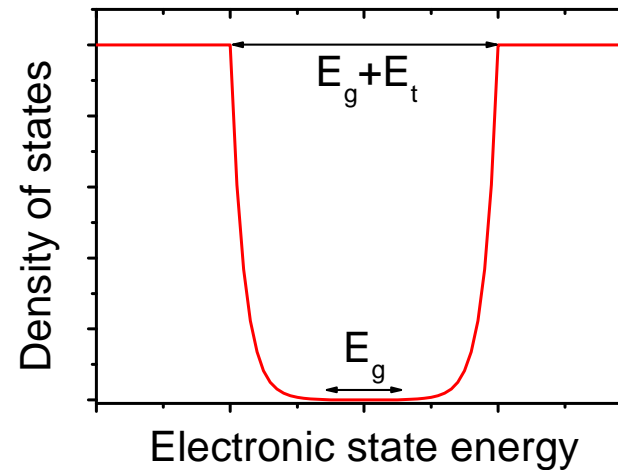
zoxidovaný SiBCN (Cody-Lorentz oscillator)	1890 nm
nezoxidovaný SiBCN (Cody-Lorentz oscillator)	2340 nm
SiC	0.25 mm

Příklad 2 - zakázaný pás Ta_2O_5

(Nearly) Ideal



Defect-rich



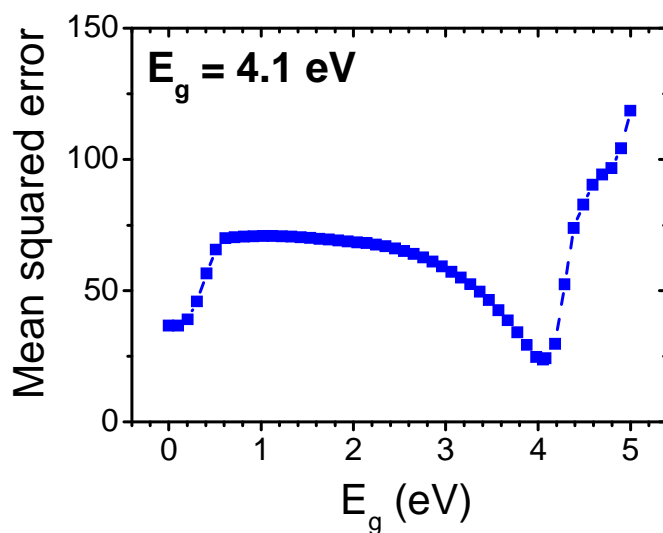
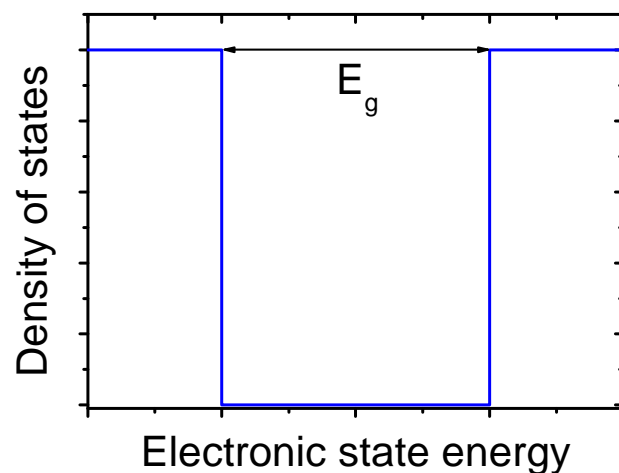
Cody - Lorentz

$$\varepsilon_2 = ABE_n E / [(E^2 - E_n^2)^2 + B^2 E^2] (E - E_g)^2 / [(E - E_g)^2 + E_p^2] \quad E \geq E_g + E_t$$

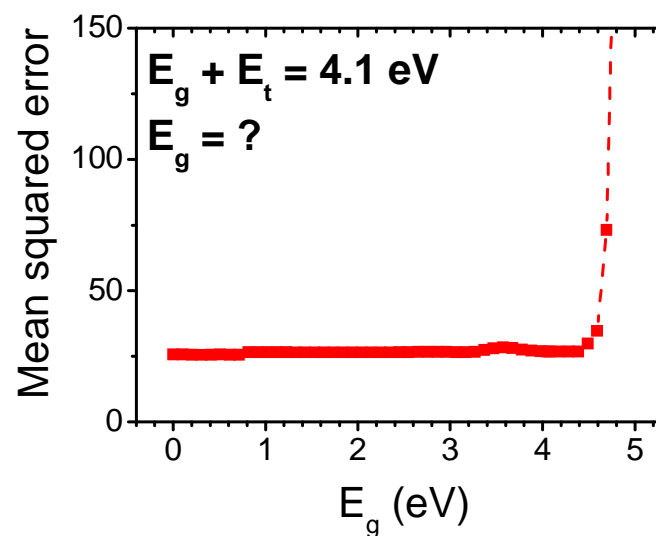
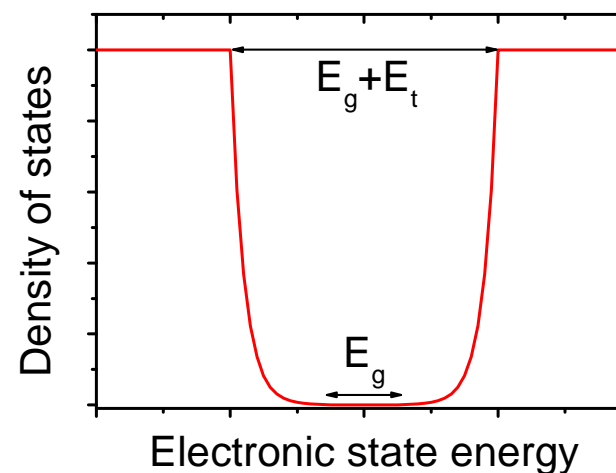
$$\varepsilon_2 = L(E_g + E_t) G(E_g + E_t) (E_g + E_t) / E \exp[(E - E_g - E_t) / E_u] \quad E < E_g + E_t$$

Příklad 2 - zakázaný pás Ta_2O_5

(Nearly) Ideal

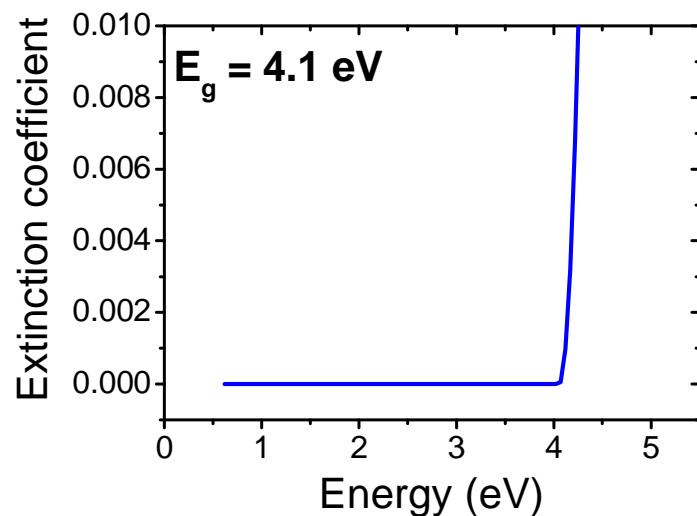
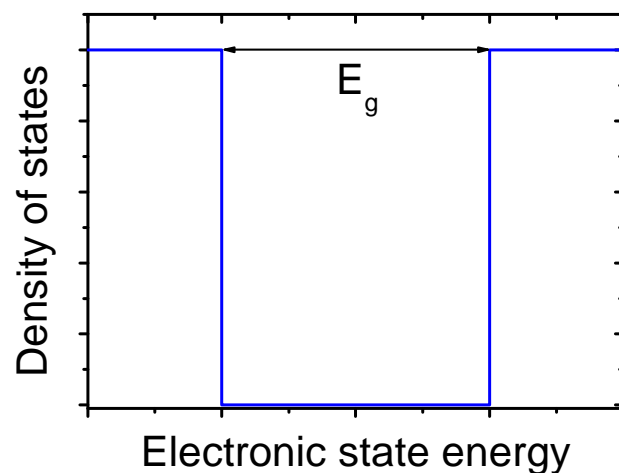


Defect-rich

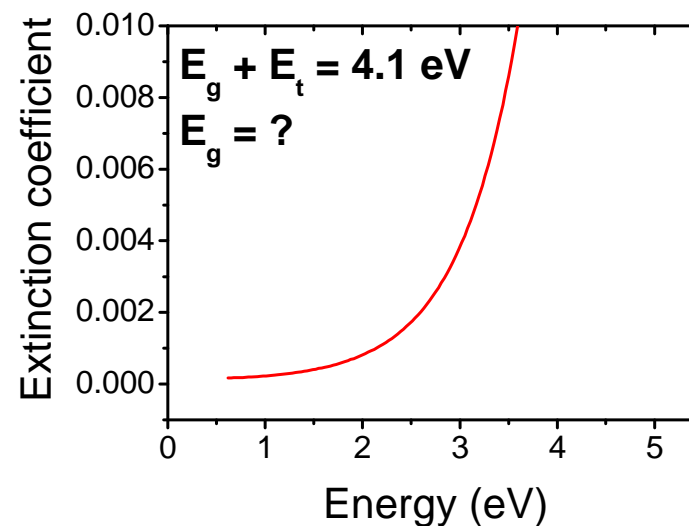
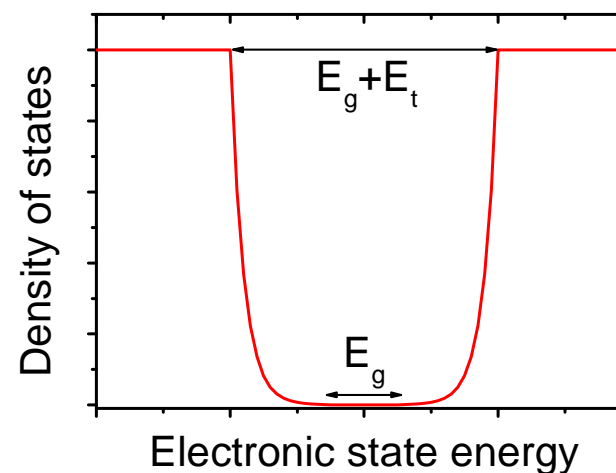


Příklad 2 - zakázaný pás Ta_2O_5

(Nearly) Ideal

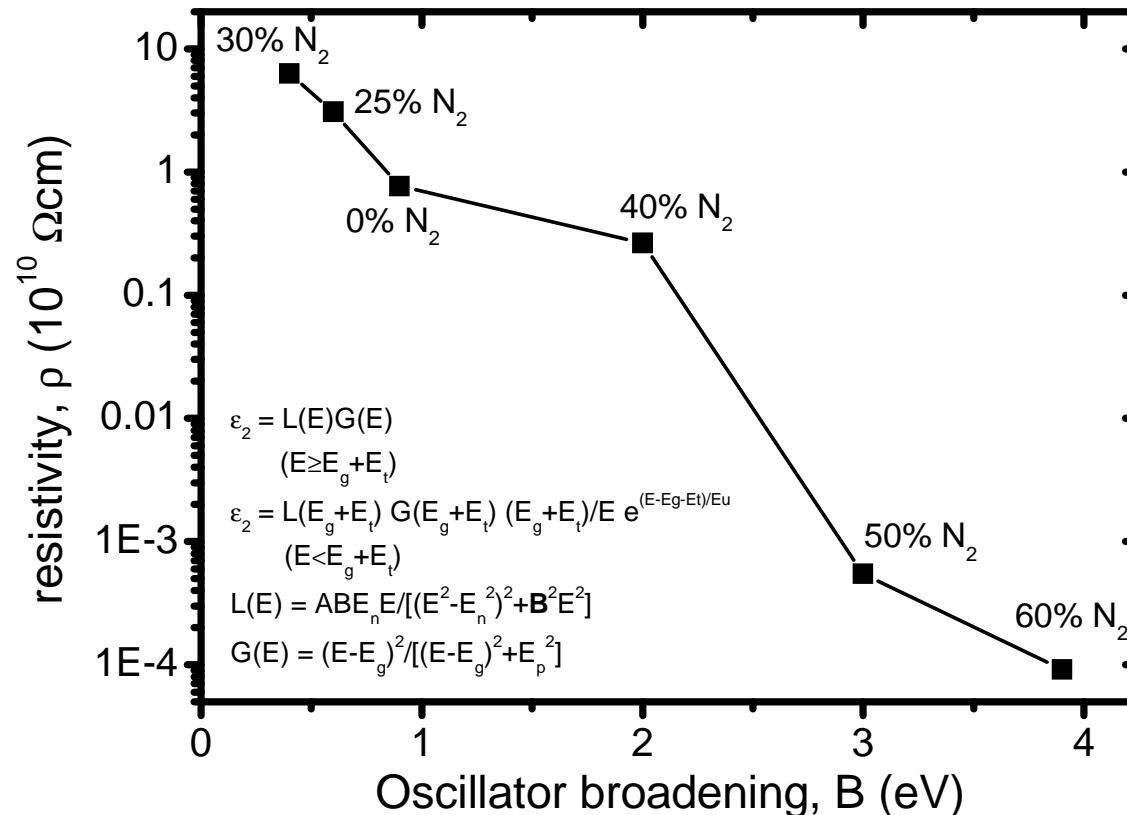


Defect-rich



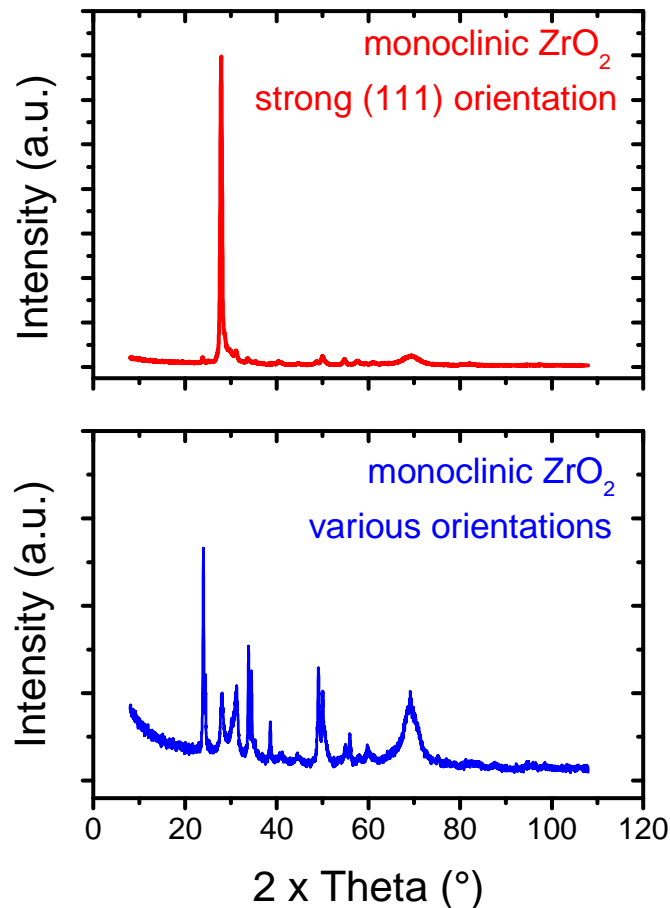
Příklad 3 - souvislost šířky oscilátoru a elektrické rezistivity TaON

Složení TaON se širokým zakázaným pásem (bohatá na O):
vysoké B \Rightarrow defekty atd. \Rightarrow více volných nosičů náboje



Příklad 4 - neizotropie ZrO_2

X-ray diffraction



Ellipsometry (550 nm)

v rovině povrchu:

$$n_x = 2.184$$

kolmo na rovinu povrchu:

$$n_z = 2.157$$

v rovině povrchu:

$$n_x = 2.077$$

kolmo na rovinu povrchu:

$$n_z = 2.072$$

Fyzika pevných látek 2

přednáška č. 8

- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)**
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfni materiály

Kolmý odraz na rozhraní

Fresnelovy rovnice (připomenutí z minulé přednášky)

$$r_p = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1)$$

$$r_s = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2)$$

kde α_1 je úhel dopadu (od kolmice) a $n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$

Pro kolmo dopadající světlo ($\alpha_1 = \alpha_2 = 0$; typický případ při měření transmitance) není rovina dopadu, a skutečně $r_p = r_s$

Kolmý odraz na rozhraní

Fresnelovy rovnice (připomenutí z minulé přednášky)

$$r_p = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1)$$

$$r_s = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2)$$

Zajímá nás amplituda (obecný případ)

$$r = (\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2) / (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)$$

Zajímá nás amplituda (průhledná prostředí $\Leftrightarrow k_{1,2} = 0$)

$$r = (n_1 - n_2) / (n_1 + n_2) \Rightarrow \text{při odrazu od opticky hustšího prostředí } (n_2 > n_1) \text{ se mění fáze o } 180^\circ$$

Zajímá nás amplituda (průhledná vrstva ve vzduchu)

$$r = (1 - n) / (1 + n)$$

Zajímá nás intenzita (průhledná vrstva ve vzduchu)

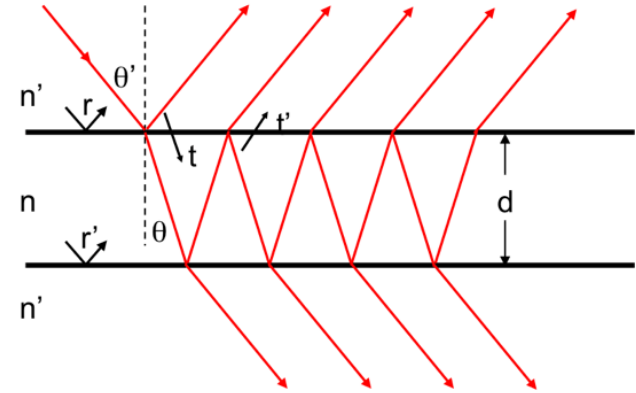
$$R = r^2 = (1 - n)^2 / (1 + n)^2$$

R a T

Je nutné sečíst paprsek odražený od přední strany vrstvy + paprsky 1×, 2×, 3×, ... odražené od zadní strany vrstvy

Níže: pro jednoduchost opět kolmý dopad na průhlednou vrstvu ve vzduchu

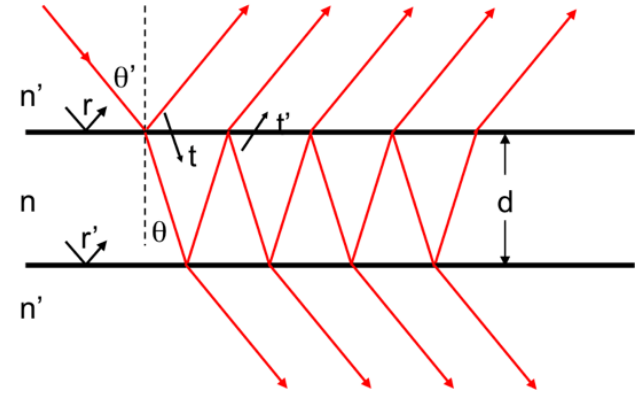
Nejprve vrstva kde nedochází k interferenci
(např. čistý substrát). Proč tam k interferenci nedojde?



R a T

Je nutné sečíst paprsek odražený od přední strany vrstvy + paprsky 1×, 2×, 3×, ... odražené od zadní strany vrstvy

Níže: pro jednoduchost opět kolmý dopad na průhlednou vrstvu ve vzduchu



Nejprve vrstva kde nedochází k interferenci (např. čistý substrát). Proč tam k interferenci nedojde?

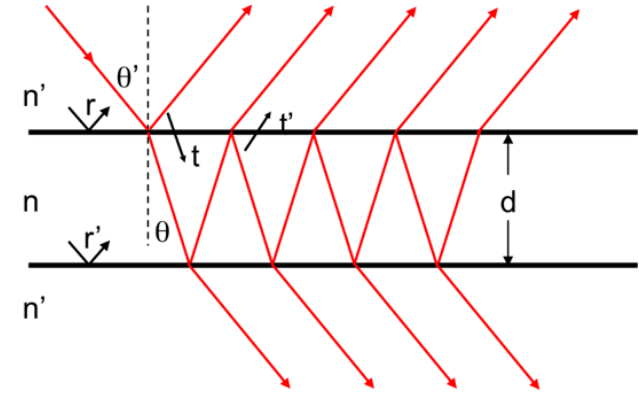
Pro přesně definované vlnové délky λ by k ní došlo. V praxi však na vrstvu dopadá svazek $\lambda \pm \Delta\lambda$. Pokud je rozdíl optických drah ($2 \times \text{tloušťka vrstvy}$) srovnatelný s koherentní délkou $L \approx \lambda^2 / \Delta\lambda$ (Gaussian spectrum: $L_G = \sqrt{2 \ln 2 / \pi n} \cdot \lambda^2 / \Delta\lambda$) tak o koherenci a následně o interferenci postupně přijdeme.

$$\lambda = 550 \text{ nm}, \Delta\lambda = 8 \text{ nm}, n = 1.5 \Rightarrow L_G = 20 \text{ }\mu\text{m}$$

R a T

Je nutné sečíst paprsek odražený od přední strany vrstvy + paprsky 1×, 2×, 3×, ... odražené od zadní strany vrstvy

Níže: pro jednoduchost opět kolmý dopad na průhlednou vrstvu ve vzduchu



Vrstva kde nedochází k interferenci

(tak tlustá že se projeví nenulový bandwidth paprsku)

⇒ sečteme intenzity

$$R_{\text{jeden_odraz}} = r^2 = (1-n)^2/(1+n)^2 \text{ (viz výše)}$$

$$\begin{aligned} R_{\text{celková}} &= r^2 + (1-r^2) r^2 (1-r^2) + (1-r^2) r^2 r^2 r^2 (1-r^2) + \dots \\ &= 2 r^2/(1+r^2) = (n-1)^2/(n^2+1) = 8\% \text{ pro okenní sklo} \\ &\quad (n_{550} = 1.52) \end{aligned}$$

$$T_{\text{celková}} = 1 - R_{\text{celková}} = 2n/(n^2+1)$$

R a T

Tenká vrstva kde dochází k interferenci

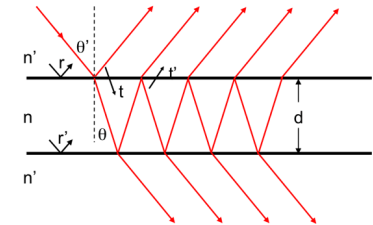
⇒ sečteme amplitudy

$$|r_{\text{jeden_odraz}}| = |(1-n)/(1+n)| \text{ (viz výše)}$$

- první odraz (přílet ze vzduchu) je od opticky hustšího prostředí (⇒ změna fáze o 180°)
- další odrazy (snaha vyletět z vrstvy do vzduchu) jsou od opticky řidšího prostředí (⇒ fáze se nemění)



pokud všechny paprsky kromě prvního (odraženého od přední strany vrstvy) interferují vzájemně konstruktivně, tak mají opačnou fázi než ten první (s ním interferují destruktivně)



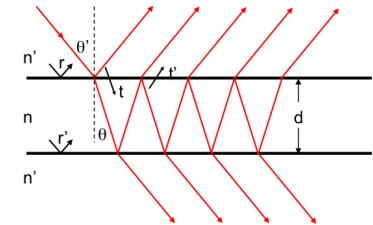
R a T

Tenká vrstva kde dochází k interferenci

⇒ sečteme amplitudy

$$|r_{\text{jeden_odraz}}| = |(1-n)/(1+n)| \text{ (viz výše)}$$

pokud všechny paprsky kromě prvního (odraženého od přední strany vrstvy) interferují vzájemně konstruktivně, tak mají opačnou fázi než ten první (s ním interferují destruktivně)



Spočítejme horní a dolní obálku interferenční křivky

$$\begin{aligned} r_{\text{max}} &= r + \sqrt{1-r^2} r \sqrt{1-r^2} - \sqrt{1-r^2} r r r \sqrt{1-r^2} + \dots \\ &= r + r(1-r^2)/(1+r^2) = (n^2-1)/(n^2+1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_{\text{min}} &= r - \sqrt{1-r^2} r \sqrt{1-r^2} - \sqrt{1-r^2} r r r \sqrt{1-r^2} - \dots \\ &= r - r(1-r^2)/(1-r^2) = 0 \end{aligned}$$

$$R_{\text{max}} = r_{\text{max}}^2 = (n^2-1)^2/(n^2+1)^2, \quad T_{\text{min}} = 1-R_{\text{max}} = 4n^2/(n^2+1)^2$$

$$R_{\text{min}} = r_{\text{min}}^2 = 0, \quad T_{\text{max}} = 1-R_{\text{min}} = 1$$

R a T

Obečnější případ (před vrstvou n_0 , za vrstvou n_1 , index lomu vrstvy n je komplexní): viz např. vzorce v citovaném článku Manificier et al.

A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film

J C Manificier, J Gasiot and J P Fillard
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Centre d'Etudes d'Electronique des Solides, associé au
CNRS, Place Eugene Bataillon, 34060 Montpellier, France

Received 7 November 1975, in final form 10 May 1976

Abstract We propose a new calculation following traditional methods for deducing optical constants and thickness from the fringe pattern of the transmission spectrum of a thin transparent dielectric film surrounded by non-absorbing media. The particular interest of this method, apart from its easiness, is that it makes a directly programmable calculation possible; the accuracy is of the same order as for the iteration method.

1 Introduction

The measurement of the transmission T of light through a parallel-faced dielectric film in the region of transparency is sufficient to determine the real and imaginary parts of the complex refractive index $\eta = n - ik$, as well as the thickness t . Both Hall and Ferguson (1955) and Lyashenko and Miloslavskii (1964) developed a method using successive approximations and interpolations to calculate these three quantities. We propose a similar method of analysis in the same range of applicability and precision. Our method can be distinguished from that of Lyashenko and Miloslavski (1964) in two ways: firstly data handling, calculation and computation are easier, and secondly it gives an explicit expression for n , k , t . The accuracy for n and t will be emphasized.

2 Theory

Figure 1 represents a thin film with a complex refractive index $\eta = n - ik$, bounded by two transparent media with refractive

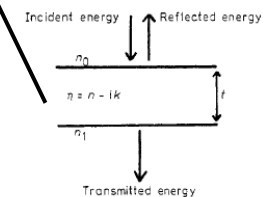


Figure 1 Reflection and transmission of light by a single film

R a T

Obečnejší případ (před vrstvou n_0 , za vrstvou n_1 , index lomu vrstvy n je komplexní): viz např. vzorce v citovaném článku Manificier et al.

Po dosazení $k = 0$ a $n_0 = n_1 = 1$ i zde $T_{\max} = 1$ a $T_{\min} = 4n^2/(n^2+1)^2$

Pro nulovou tloušťku vyjde $T = T_{\max}$ (T_{\min} nikdy nenastane)

Může vyjít $T_{\max} < T_{\min}$ (pro n mezi n_0 a $n_1 \Rightarrow$ antireflexní vrstva): transmitanci bez vrstvy nadále odpovídá T_{\max} , ale zde tvoří T_{\max} dolní obálku a T_{\min} horní obálku)

Determination of the optical constants of a thin film

indices, n_0 and n_1 . Considering a unit amplitude for the incident light, in the case of normal incidence the amplitude of the transmitted wave is given by

$$A = \frac{t_1 t_2 \exp(-2\pi i \eta t / \lambda)}{1 + r_1 r_2 \exp(-4\pi i \eta t / \lambda)} \quad (1)$$

in which t_1, t_2, r_1, r_2 are the transmission and reflection coefficients at the front and rear faces (Heavens 1965). The transmission of the layer is given by

$$T = \frac{n_1}{n_0} |A|^2. \quad (2)$$

The exact expression is given in the appendix. In the case of weak absorption (see appendix) with $k^2 \ll (n - n_0)^2$ and $k^2 \ll (n - n_1)^2$,

$$T = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{C_1^2 + C_2^2 \alpha^2 + 2C_1 C_2 \alpha \cos(4\pi n t / \lambda)} \quad (3)$$

where $C_1 = (n + n_0)(n_1 + n)$, $C_2 = (n - n_0)(n_1 - n)$ and

$$\alpha = \exp(-4\pi k t / \lambda) = \exp(-K t). \quad (4)$$

K is the absorption coefficient of the thin film.

Generally, outside the region of fundamental absorption ($h\nu > EG$; thin film gap) or of the free-carrier absorption (for higher wavelengths), the dispersion of n and k is not very large. The maxima and minima of T in equation (3) occur for

$$4\pi n t / \lambda = m\pi \quad (5)$$

where m is the order number. In the usual case ($n > n_0$, corresponding to a semiconducting film on a transparent non-absorbing substrate, $C_2 < 0$), the extreme values of the transmission are given by the formulae

$$T_{\max} = 16n_0 n_1 n^2 \alpha / (C_1 + C_2 \alpha)^2 \quad (6)$$

$$T_{\min} = 16n_0 n_1 n^2 \alpha / (C_1 - C_2 \alpha)^2. \quad (7)$$

By combining equations (6) and (7), Lyashenko and Miloslavskii (1964) developed an iterative method allowing the determination of n and α and, using (4) and (5), k and t .

We propose an important simplification of this method: we consider T_{\min} and T_{\max} as continuous functions of λ through $n(\lambda)$ and $\alpha(\lambda)$. These functions which are the envelopes of the maxima $T_{\max}(\lambda)$ and the minima $T_{\min}(\lambda)$ in the transmission spectrum are shown in figure 2. The ratio of equations (6) and (7) gives

$$\alpha = \frac{C_1 [1 - (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]}{C_2 [1 + (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]} \quad (8)$$

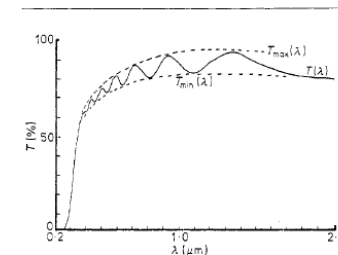


Figure 2 Typical transmission spectrum for a thin SnO_2 film of uniform thickness, $t = 0.9 \pm 0.04 \mu\text{m}$

Then, from equation (6),

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (9)$$

where

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}}.$$

Equation (9) shows that n is explicitly determined from T_{\max} , T_{\min} , n_1 and n_0 at the same wavelength.

Knowing n , we can determine α from equation (8). The thickness t of the layer can be calculated from two maxima or minima using equation (5):

$$t = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2(n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1)} \quad (10)$$

where M is the number of oscillations between the two extrema ($M = 1$ between two consecutive maxima or minima); $\lambda_1, n(\lambda_1)$ and $\lambda_2, n(\lambda_2)$ are the corresponding wavelengths and indices of refraction. Knowing t and α we are able to calculate the extinction coefficient k from equation (4). It is worthwhile noting that expressions (8), (9) and (10) can be easily calculated using a programmable pocket calculator.

3 Precision of the method and experimental precautions

The relative error was determined using equation (11) obtained by combining equations (8) and (6):

$$\frac{n^2}{C_1 C_2} = \frac{T_{\min} T_{\max}}{4n_0 n_1 (T_{\min} - T_{\max})} \quad (11)$$

giving

$$f(n, n_0, n_1) \frac{dn}{n} = \left(\frac{dT_{\min}}{T_{\min}} \right) \left(\frac{T_{\max}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) - \left(\frac{dT_{\max}}{T_{\max}} \right) \left(\frac{T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \quad (12)$$

and

$$f(n, n_0, n_1) = -\frac{2(n^2 - n_0 n_1)(n^2 + n_0 n_1)}{(n^2 - n_0^2)(n^2 - n_1^2)}.$$

We assumed: (i) that we could neglect the comparatively insignificant error in n_1 , which is usually the case for a glass substrate of known index of refraction, and (ii) that the errors for the two envelopes $T_{\max}(\lambda)$ and $T_{\min}(\lambda)$ are non-correlated. We then obtained

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta T}{T} \left(\frac{T_{\max} + T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \frac{1}{|f(n, n_0, n_1)|} \quad (13)$$

with $\Delta T/T$ being the relative precision of measurements ($\Delta T/T = \Delta T_{\min}/T_{\min} = \Delta T_{\max}/T_{\max}$).

The function $f(n, n_0, n_1)$ has been plotted on figure 3 for $n_0 = 1$ and for two particular values of n_1 , $n_1 = 1.51$ and $n_1 = 1.6$, corresponding respectively to the two extreme values for a conventional glass substrate. Equation (12) shows that due to the presence of the ratio $(T_{\max} + T_{\min})/(T_{\max} - T_{\min})$ the accuracy is strongly affected when the amplitude of oscillations is weak. A necessary condition for a good fringe pattern is that the difference between n and n_1 should be as great as possible. Similarly, from equation (10), we obtain

$$\frac{dt}{t} = d\lambda \frac{n(\lambda_1) \lambda_2^2 - n(\lambda_2) \lambda_1^2}{\lambda_1 \lambda_2 (n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1)} + dn(\lambda_2) \frac{\lambda_1}{n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1} - dn(\lambda_1) \frac{\lambda_2}{n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1}. \quad (14)$$

This can usually be simplified in the case of a weak dispersion of n ($n(\lambda_1) \approx n(\lambda_2)$, $dn(\lambda_1) \approx dn(\lambda_2)$) and leads to

$$\Delta t/t \approx \Delta \lambda (\lambda_1 + \lambda_2) / \lambda_1 \lambda_2 + \Delta n/n. \quad (15)$$

R a T - antireflexní vrstvy

Vrstva s n na substrátu s n_1 ,
dále $k=0$ a $n_0=1$ (vzduch): kdy je
vrstva maximálně antireflexní?

$$\begin{aligned} T_{\min} &= 1 \\ 16n_1n^2 &= (C_1 - C_2)^2 \\ 16n_1n^2 &= (2n^2 + 2n_1)^2 \\ 4n_1n^2 &= n^4 + 2n_1n^2 + n_1^2 \\ 0 &= n^4 - 2n_1n^2 + n_1^2 \\ 0 &= (n^2 - n_1)^2 \\ n &= \sqrt{n_1} \end{aligned}$$

Plus podmínka pro interferenci,
abychom se nalézali na horní
obálce reprezentované T_{\min}
(pro první řád $d = \lambda/4n$)

Determination of the optical constants of a thin film

indices, n_0 and n_1 . Considering a unit amplitude for the incident light, in the case of normal incidence the amplitude of the transmitted wave is given by

$$A = \frac{t_1 t_2 \exp(-2\pi i \eta t / \lambda)}{1 + r_1 r_2 \exp(-4\pi i \eta t / \lambda)} \quad (1)$$

in which t_1, t_2, r_1, r_2 are the transmission and reflection coefficients at the front and rear faces (Heavens 1965). The transmission of the layer is given by

$$T = \frac{n_1}{n_0} |A|^2. \quad (2)$$

The exact expression is given in the appendix. In the case of weak absorption (see appendix) with $k^2 \ll (n - n_0)^2$ and $k^2 \ll (n - n_1)^2$,

$$T = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{C_1^2 + C_2^2\alpha^2 + 2C_1C_2\cos(4\pi nt/\lambda)} \quad (3)$$

where $C_1 = (n + n_0)(m + n)$, $C_2 = (n - n_0)(m - n)$ and

$$\alpha = \exp(-4\pi kt/\lambda) = \exp(-Kt). \quad (4)$$

K is the absorption coefficient of the thin film.

Generally, outside the region of fundamental absorption ($h\nu > EG$; thin film gap) or of the free-carrier absorption (for higher wavelengths), the dispersion of n and k is not very large. The maxima and minima of T in equation (3) occur for

$$4\pi nt/\lambda = m\pi \quad (5)$$

where m is the order number. In the usual case ($n > n_1$, corresponding to a semiconducting film on a transparent non-absorbing substrate, $C_2 < 0$), the extreme values of the transmission are given by the formulae

$$T_{\max} = 16n_0n_1n^2\alpha/(C_1 + C_2\alpha)^2 \quad (6)$$

$$T_{\min} = 16n_0n_1n^2\alpha/(C_1 - C_2\alpha)^2. \quad (7)$$

By combining equations (6) and (7), Lyashenko and Miloslavskii (1964) developed an iterative method allowing the determination of n and α and, using (4) and (5), k and t .

We propose an important simplification of this method: we consider T_{\min} and T_{\max} as continuous functions of λ through $n(\lambda)$ and $\alpha(\lambda)$. These functions which are the envelopes of the maxima $T_{\max}(\lambda)$ and the minima $T_{\min}(\lambda)$ in the transmission spectrum are shown in figure 2. The ratio of equations (6) and (7) gives

$$\alpha = \frac{C_1[1 - (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]}{C_2[1 + (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]} \quad (8)$$

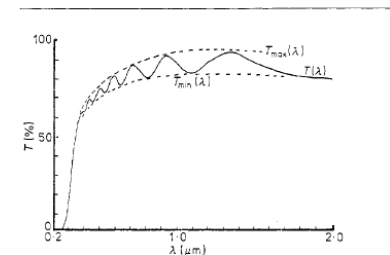


Figure 2 Typical transmission spectrum for a thin SnO_2 film of uniform thickness, $t = 0.9 \pm 0.04 \mu\text{m}$

Then, from equation (6),

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (9)$$

where

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0n_1 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} + T_{\min}}.$$

Equation (9) shows that n is explicitly determined from T_{\max} , T_{\min} , n_1 and n_0 at the same wavelength.

Knowing n , we can determine α from equation (8). The thickness t of the layer can be calculated from two maxima or minima using equation (5):

$$t = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} \quad (10)$$

where M is the number of oscillations between the two extrema ($M=1$ between two consecutive maxima or minima); $\lambda_1, n(\lambda_1)$ and $\lambda_2, n(\lambda_2)$ are the corresponding wavelengths and indices of refraction. Knowing t and α we are able to calculate the extinction coefficient k from equation (4). It is worthwhile noting that expressions (8), (9) and (10) can be easily calculated using a programmable pocket calculator.

3 Precision of the method and experimental precautions

The relative error was determined using equation (11) obtained by combining equations (8) and (6):

$$\frac{n^2}{C_1C_2} = \frac{T_{\min}T_{\max}}{4n_0n_1(T_{\min} - T_{\max})} \quad (11)$$

giving

$$f(n, n_0, n_1) \frac{dn}{n} = \left(\frac{dT_{\min}}{T_{\min}} \right) \left(\frac{T_{\max}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) - \left(\frac{dT_{\max}}{T_{\max}} \right) \left(\frac{T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \quad (12)$$

and

$$f(n, n_0, n_1) = -\frac{2(n^2 - n_0n_1)(n^2 + n_0n_1)}{(n^2 - n_0^2)(n^2 - n_1^2)}.$$

We assumed: (i) that we could neglect the comparatively insignificant error in n_1 , which is usually the case for a glass substrate of known index of refraction, and (ii) that the errors for the two envelopes $T_{\max}(\lambda)$ and $T_{\min}(\lambda)$ are non-correlated. We then obtained

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta T}{T} \left(\frac{T_{\max} + T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \left| \frac{1}{f(n, n_0, n_1)} \right| \quad (13)$$

with $\Delta T/T$ being the relative precision of measurements ($\Delta T/T = \Delta T_{\min}/T_{\min} = \Delta T_{\max}/T_{\max}$).

The function $f(n, n_0, n_1)$ has been plotted on figure 3 for $n_0=1$ and for two particular values of n_1 , $n_1=1.51$ and $n_1=1.6$, corresponding respectively to the two extreme values for a conventional glass substrate. Equation (12) shows that due to the presence of the ratio $(T_{\max} + T_{\min})/(T_{\max} - T_{\min})$ the accuracy is strongly affected when the amplitude of oscillations is weak. A necessary condition for a good fringe pattern is that the difference between n and n_1 should be as great as possible. Similarly, from equation (10), we obtain

$$\frac{dt}{t} = d\lambda \frac{n(\lambda_1)\lambda_2^2 - n(\lambda_2)\lambda_1^2}{\lambda_1\lambda_2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} + dn(\lambda_2) \frac{\lambda_1}{n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1} - dn(\lambda_1) \frac{\lambda_2}{n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1}. \quad (14)$$

This can usually be simplified in the case of a weak dispersion of n ($n(\lambda_1) \approx n(\lambda_2)$, $dn(\lambda_1) \approx dn(\lambda_2)$) and leads to

$$\Delta t/t \approx \Delta\lambda(\lambda_1 + \lambda_2)/\lambda_1\lambda_2 + \Delta n/n. \quad (15)$$

Určení zakázaného pásu z T

(resp. z absorbčního koeficientu α)

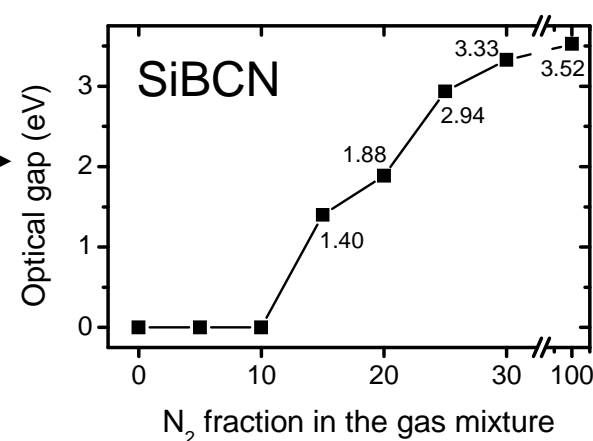
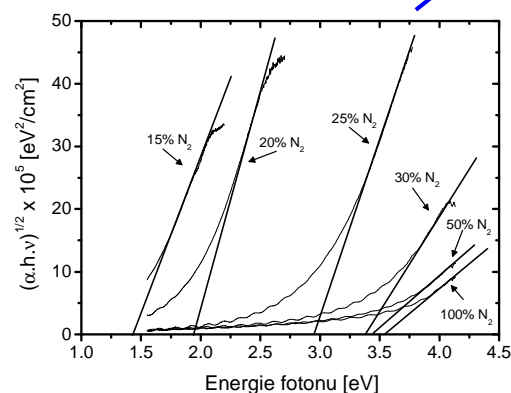
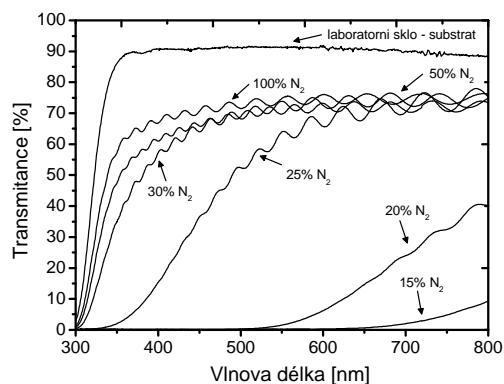
Přímý zakázaný pás (přímý \times nepřímý: viz výše)

$\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, resp. $(\alpha\hbar\omega)^2 \sim \hbar\omega - E_g$ (Tauc plot)

Nepřímý zakázaný pás a amorfní materiály

$\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_g)^2$, resp. $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} \sim \hbar\omega - E_g$ (Tauc plot)

Optický zakázaný pás (též Tauc gap) je průsečík tečny k lineární části této závislosti a osy x



(Přesněji jde o $E_g - E_p$: malá oprava kvůli fononům)

[V. Petrman et al., Acta Mater. 59, 2341 (2011)]

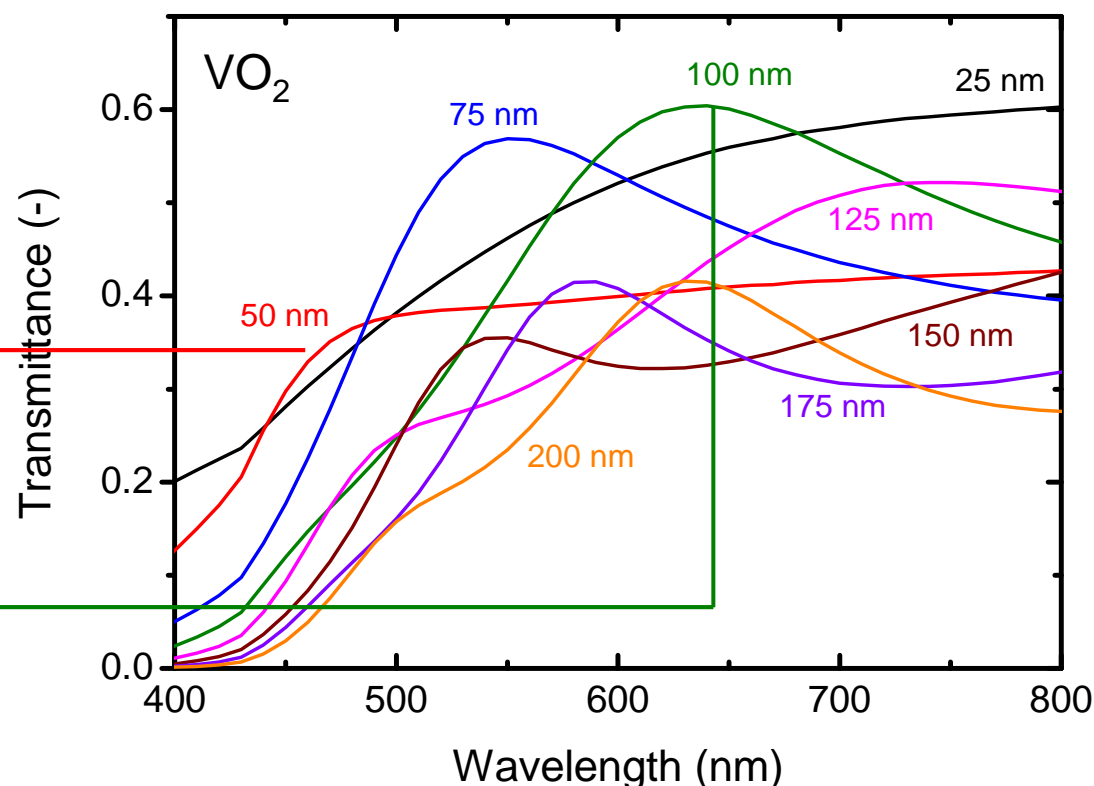
Souvislost T a objemových vlastností

Triviální - ale ne vždy respektovaný - fakt:
materiálovou vlastností (nezávisející na tom jak tlustou jeho vrstvu jsme právě nadeponovali) je extinkční nebo absorpční koeficient, nikoliv transmittance

Vzhledem k interferenci
ani neplatí, že je T
tloušťce úměrná

tloušťka VO_2 50 nm:
T ve viditelném spektru
< 40%

tloušťka VO_2 100 nm:
T ve viditelném spektru
až > 60%



Souvislost A a objemových vlastností

T a R jsou ovlivněny interferencí \Rightarrow nemonotónní závislost na tloušťce d . **Minima T odpovídají maximum R a naopak.**

Absorbce, $A = 1 - T - R$, je interferencí ovlivněna málo (pro vrstvu bez substrátu vůbec) \Rightarrow monotónní závislost na tloušťce d .

Odvození pro kolmý dopad na vrstvu ve vzduchu (jako o 6-8 slidů výše, ale nyní pro nenulové k)

$$R_{\text{jeden_odraz}} = R' = |n+ik-1|^2/|n+ik+1|^2$$

$$A_{\text{jeden_průchod}} = A' = (1 - e^{-4\pi kd/\lambda})$$

$$A = (1 - R')[A' + R'(1 - A')A' + R'^2(1 - A')^2A' + \dots]$$

$$= (1 - R')A'/(1 - R' + R'A') \quad (\text{pro malé } k \text{ se to blíží } A')$$

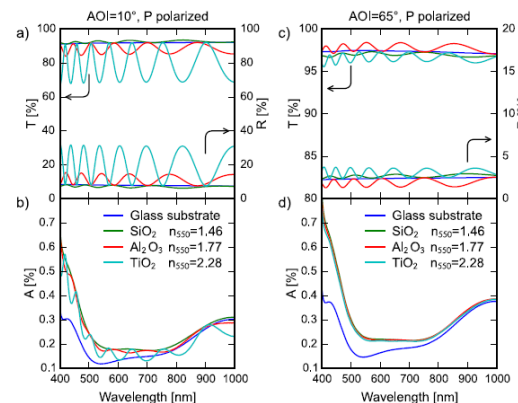
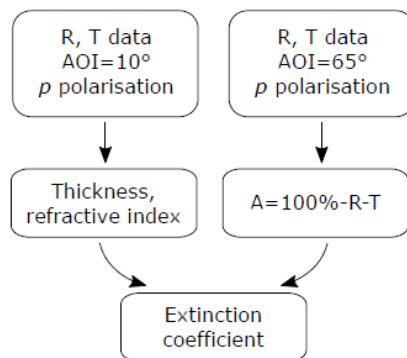
Paralelně k elipsometrii je tedy možné vyhodnotit k ze spektrofotometrie, nikoliv ovšem z T ale z $A = 1 - T - R$. T a R musí být měřeny pod stejným úhlem, ale ne nutně nulovým.

Souvislost A a objemových vlastností

T a R jsou ovlivněny interferencí \Rightarrow nemonotónní závislost na tloušťce d . **Minima T odpovídají maximum R a naopak.**

Absorbce, $A = 1 - T - R$, je interferencí ovlivněna málo (pro vrstvu bez substrátu vůbec) \Rightarrow monotónní závislost na tloušťce d .

Paralelně k elipsometrii je tedy možné vyhodnotit k ze spektrofotometrie, nikoliv ovšem z T ale z $A = 1 - T - R$. T a R musí být měřeny pod stejným úhlem, ale ne nutně nulovým.



10° \Rightarrow interference silně ovlivňuje T a $R \Rightarrow d, n$

65° blízko Brewsterova úhlu \Rightarrow interference ovlivňuje A ještě méně než jindy \Rightarrow přesné k

[R. Vernhes et al., Optics Express 23, 28501 (2015)]

Souvislost optických vlastností (v IR) a statické dielektrické konstanty ϵ_{dc}

Níže uvedené platí bez ohledu na to, zda je zdrojem surových dat IR elipsometrie nebo IR transmittance/reflektance (FTIR)

Pro získání $\epsilon(\omega) = n^2(\omega)$ stačí na surová data naitovat **součet** Gaussových nebo Lorentzových oscilátorů (přednáška č. 7)

Lze však také naitovat **součin** obsahující frekvence podélných (longitudinal) a příčných (transverse) vln ω_L, ω_T

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \prod_{j=1-N} (\omega_{Lj}^2 - \omega^2 - iB_{Lj}\omega) / (\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - iB_{Tj}\omega)$$

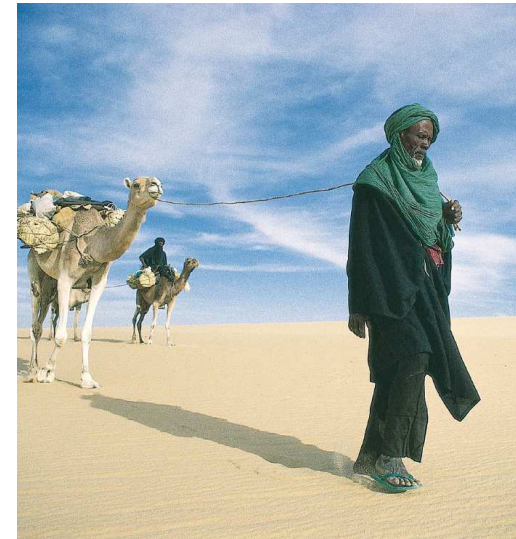
Odsud $\epsilon_{dc} = \epsilon(0) = \epsilon(\infty) \prod_{j=1-N} (\omega_{Lj}^2 / \omega_{Tj}^2)$
(Lyddane-Sachs-Teller relationship)

Souvislost odrazivosti a módy

Bílá barva = vysoká odrazivost všech vlnových délek. Podle očekávání nalezneme např. u požárních obleků (podeponovaných tenkou vrstvou Al).



Proč se tedy beduíni na horké poušti oblékají do černého? Není jim zbytečně velké horko? Mají pro to fyzikální důvod?



Souvislost odrazivosti a módy

Proč se tedy beduíni na horké poušti oblékají do černého? Není jim zbytečně velké horko? Mají pro to fyzikální důvod?

Mají. Černá látka se sice ohřeje (až o 6°C) více, toto teplo však volná róba nepředá přímo tělu, ale vrstvě vzduchu mezi róbou a tělem. Teplejší vzduch rychleji stoupá vzhůru (pro vhodný střih až komínový efekt) a **vzniklé proudění** ochlazuje povrch těla, usnadňuje pocení.

Beduíni nejsou blbci

letters

Nature 283, 373 - 375 (24 January 1980); doi:10.1038/283373a0

Why do Bedouins wear black robes in hot deserts?

AMIRAM SHKOLNIK, C. RICHARD TAYLOR¹, VIRGINIA FINCH² & ARIEH BORUT

¹Department of Zoology, Tel Aviv University, Tel Aviv, Israel
²Museum of Comparative Zoology, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138



Informaci převzal server prozeny.cz :-)

[KRÁSA A MÓDA](#)[VZTAHY](#)[ŽIVOTNÍ STYL](#)[BYDLENÍ](#)[RODINA](#)[HOROSKOPY](#)[RECEPTY](#)

Prozeny.cz > Životní styl > 7 triků, jak přežít vedro

7 triků, jak přežít vedro



LUCIE MULLEROVÁ
25. 6. 2019



V nejbližších dnech se pořádně zapotíme. Podle meteorologů nás čekají tropická vedra. V lese či ve stínu u rybníka to nemusí být nijak nepříjemné, ale jak je přežít v běžném pracovním procesu, v rozpálených ulicích a podobně? Tyhle tipy vás určitě překvapí.

4. Černé oblečení? Ano, ale...

Je všeobecně známo, že **černá barva** přitahuje světlo (sluneční záření), kdežto bílá (a obecně světlejší barvy) ho odráží. Takže v černém tričku vám bude o dost větší horko než v bílém.

Jenže proč tedy v jižních zemích a arabském světě, kde je vedro vlastně pořád, chodí lidé převážně v černém oblečení? Kromě toho, že je to věcí jejich kultury, tak za určitých podmínek v něm totiž může být příjemnější! Jde o to, že jejich oblečení je volné a z materiálů, které nepřilnou k tělu. „Černá látka se sice ohřeje až o šest stupňů více, toto teplo ale volná róba nepředá přímo tělu, ale vrstvě vzduchu mezi róbou a tělem. Teplejší vzduch ale stoupá rychleji vzhůru, pro vhodný střih je to až komínový efekt, a vzniklé proudění ochlazuje povrch těla a usnadňuje pocení,“ vysvětlil Jiří Houska z katedry fyziky Fakulty aplikovaných věd západočeské univerzity v Plzni.

S našimi střihy a materiály je tedy na černé oblečení lepší zapomenout, pokud byste ale ve skříni našli třeba nějaký arabský model, rozhodně v něm vedra přečkáte lépe.

Optika monokrystalů, dvojlom

Krystal je opticky izotropní (nemá optickou osu) \Rightarrow
charakterizován jediným indexem lomu n (viz výše)

Krystal má optickou osu \Rightarrow charakterizován dvěma indexy lomu

- n_o (**ordinary**) pro paprsek s polarizací kolmou na optickou osu
- n_e (**extraordinary**) pro paprsek s polarizací rovnoběžnou s optickou osou

Paprsek dopadající z obecného směru s obecnou polarizací:

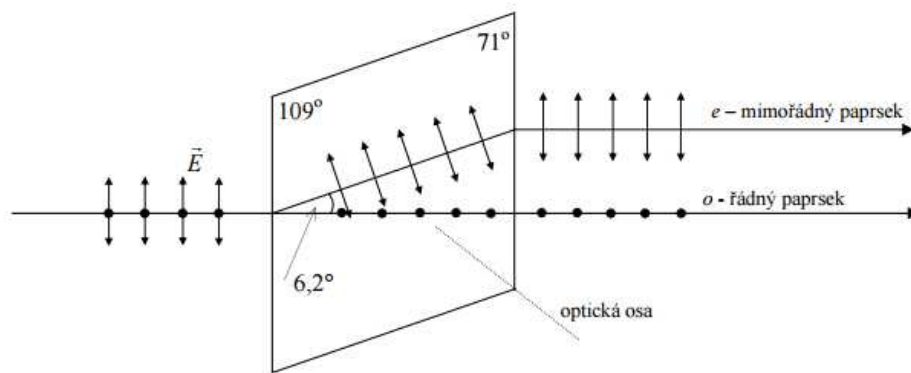
- polarizace jedné složky je kolmá na optickou osu \Rightarrow řídí se indexem n_o (**řádný paprsek**)
- polarizace druhé složky svírá s optickou osou obecný úhel \Rightarrow řídí se indexem mezi n_o a n_e (**mimořádný paprsek**)

Mimořádný paprsek je proto proti řádnému posunutý,
a to i **při kolmém dopadu**

Optika monokrystalů, dvojlom

- polarizace jedné složky je kolmá na optickou osu \Rightarrow řídí se indexem n_o (**řádný paprsek**)
- polarizace druhé složky svírá s optickou osou obecný úhel \Rightarrow řídí se indexem mezi n_o a n_e (**mimořádný paprsek**)

Mimořádný paprsek je proto proti řádnému posunutý, a to i při kolmém dopadu



kalcit

Výjimkou je světlo dopadající ve směru optické osy: to je celé polarizované kolmo na ni, tj. má jen řádný paprsek

Optika monokrystalů, dvojlom

- polarizace jedné složky je kolmá na optickou osu \Rightarrow řídí se indexem n_o (**řádný paprsek**)
- polarizace druhé složky svírá s optickou osou obecný úhel \Rightarrow řídí se indexem mezi n_o a n_e (**mimořádný paprsek**)

Kubická soustava (jediná, ale zahrnuje mnoho materiálů):
opticky izotropní

Hexagonální, tetragonální, trigonální soustava:
uniaxiální (jedna optická osa)

Orthorhombická, monoklinická, triklinická soustava:
biaxiální (dvě optické osy \Rightarrow oba paprsky mohou být mimořádné)

Optika monokrystalů, dvojlom

Příklady uniaxiálních materiálů - tabulka z wikipedie

Material	Crystal system	n_o	n_e	Δn
calcite CaCO_3	Trigonal	1.658	1.486	-0.172
barium borate BaB_2O_4	Trigonal	1.6776	1.5534	-0.1242
lithium niobate LiNbO_3	Trigonal	2.272	2.187	-0.085
beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$	Hexagonal	1.602	1.557	-0.045
tourmaline (complex silicate)	Trigonal	1.669	1.638	-0.031
ruby Al_2O_3	Trigonal	1.770	1.762	-0.008
sapphire Al_2O_3	Trigonal	1.768	1.760	-0.008
ice H_2O	Hexagonal	1.309	1.313	+0.004
magnesium fluoride MgF_2	Tetragonal	1.380	1.385	+0.006
quartz SiO_2	Trigonal	1.544	1.553	+0.009
silicon carbide SiC	Hexagonal	2.647	2.693	+0.046
zircon, low ZrSiO_4	Tetragonal	1.920	1.967	+0.047
zircon, high ZrSiO_4	Tetragonal	1.960	2.015	+0.055
rutile TiO_2	Tetragonal	2.616	2.903	+0.287

→ proto je kalcit na fotografii o 2 slidy výše

U některých je $n_o > n_e$, u některých $n_o < n_e$

Využití dvojlomu - waveplate

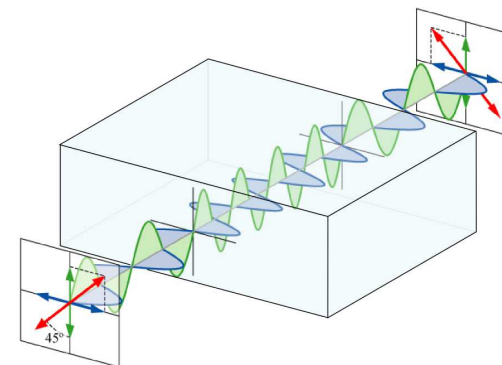
Waveplate: destička uniaxiálního materiálu, s optickou osou v rovině povrchu na který kolmo dopadá světlo

Složka světla polarizovaná podél **ordinary axis** (kolmá na optickou osu) cítí ordinary refractive index n_o

Složka světla polarizovaná podél **extraordinary axis** (rovnoběžná s optickou osou) cítí extraordinary ref. index n_e

Ta z dvojice výše uvedených os která odpovídá menšímu indexu lomu z dvojice n_o , n_e se nazývá **fast axis**

Složky světla cítící různý index lomu projdou destičkou různě rychle, jejich **fázový rozdíl se proto změní** (na obrázku o $\lambda/2$)

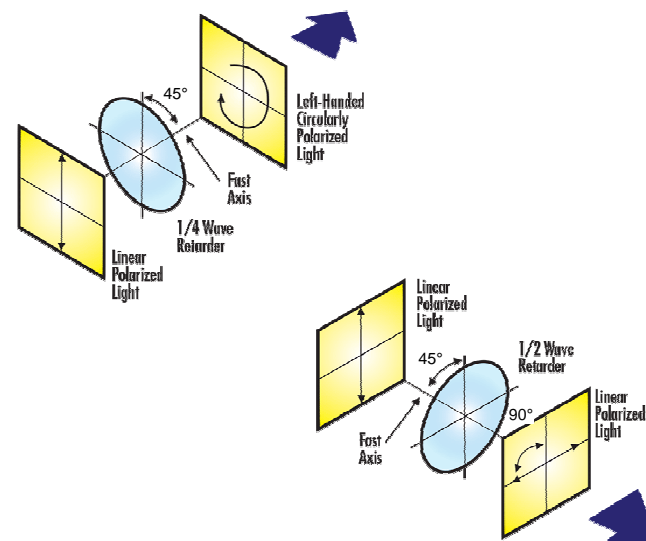


Využití dvojlomu - waveplate

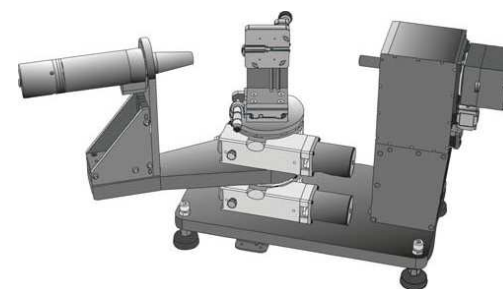
Složky světla cítící různý index lomu projdou destičkou různě rychle, jejich **fázový rozdíl se proto změní**

Dva časté případy:

- posun o $\lambda/4$ (**quarter-wave plate**):
např. lineární polarizaci v úhlu 45° od fast axis změní na kruhovou
- posun o $\lambda/2$ (**half-wave plate**):
např. lineární polarizaci v úhlu 45° od fast axis pootočí o 90°



Aplikace například při konstrukci elipsometru (popis v přednášce č. 7):
nastavení polarizace dopadajícího a měření polarizace odraženého světla



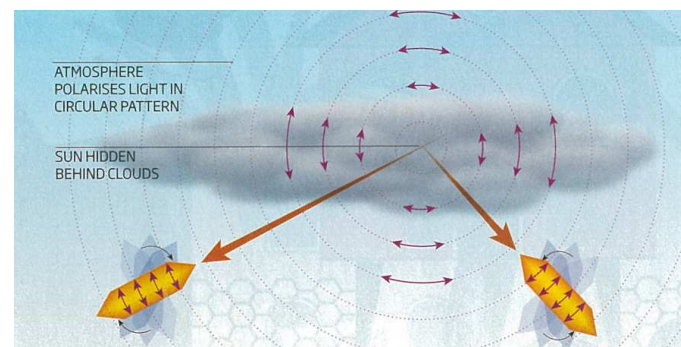
Využití dvojlomu - navigace

Denní světlo z jiných směrů než přímo ke Slunci je odražené, tj. částečně polarizované (viz odlišné Fresnelovy rovnice pro odraz p- a s-polarizovaného světla) tečně ke kružnici kolem Slunce

Pomocí dvojlomu můžeme určit směr polarizace světla z různých míst oblohy, a díky průsečíku příslušných přímek směr ke Slunci schovanému za mraky nebo pod obzorem

Již Vikingové (*Sólarsteinn* - patrně zmíněný islandský vápenec=kalcit)

"Hustě sněžilo, jak Sigurd (Sigurdor, Siegfried) předpověděl. Král povolal Raudúlfurovy syny, Sigurda a Dagura. Král je vyzval, aby se podívali ven, na celé obloze nebylo možno vidět jasné nebe. Pak se král zeptal Sigurda. Odpověděl jasně. Poté se král chopil slunečního kamene a držel ho směrem vzhůru. Viděl, kam směřoval paprsek světla z kamene, a byl to přesně tentýž směr, který určil Sigurd."



Jones matrix

Jonesova matice, definovaná v minulé přednášce, se používá i pro popis optických prvků na které paprsek dopadá kolmo: kolmý paprsek nemá rovinu dopadu, ale platí konvence horizontal = p, vertical = s

$$\begin{pmatrix} E_p^{\text{refl}} \\ E_s^{\text{refl}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^{\text{inc}} \\ E_s^{\text{inc}} \end{pmatrix}$$

Horizontal polarizer

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Vertical polarizer

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Right circular polarizer

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix}$$

Left circular polarizer

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{pmatrix}$$

Jones matrix

Jonesova matice, definovaná v minulé přednášce, se používá i pro popis optických prvků na které paprsek dopadá kolmo: kolmý paprsek nemá rovinu dopadu, ale platí konvence horizontal = p, vertical = s

$$\begin{pmatrix} E_p^{\text{refl}} \\ E_s^{\text{refl}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^{\text{inc}} \\ E_s^{\text{inc}} \end{pmatrix}$$

Quarter-wave plate (+i pro horizontal, -i pro vertical fast axis)

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$$

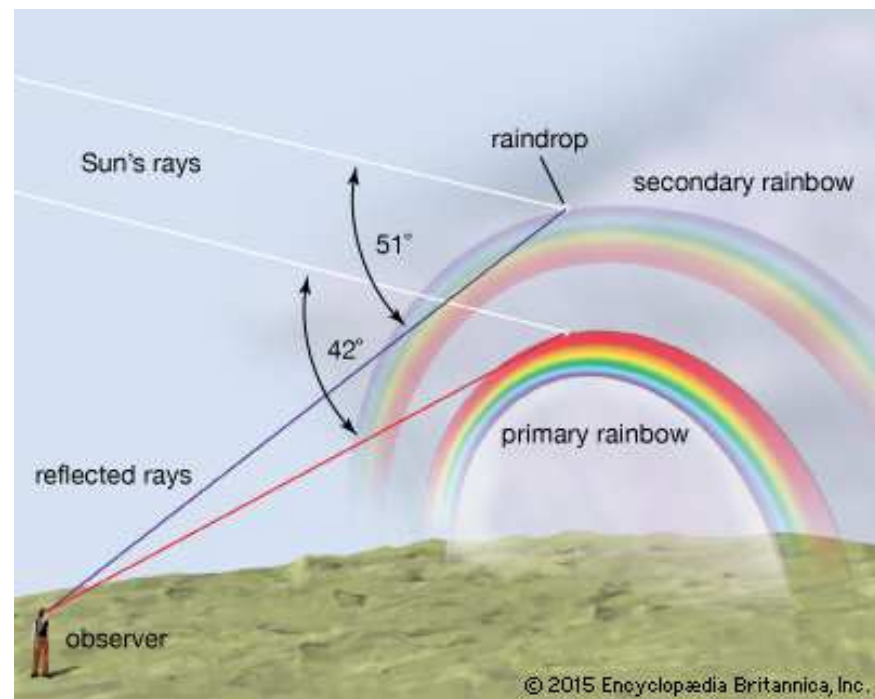
Half-wave plate (fast axis v úhlu θ od horizontal)

$$\begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix}$$

Duha

Příklad odrazu světla pro úhel dopadu (pro jednou) $\neq 90^\circ$

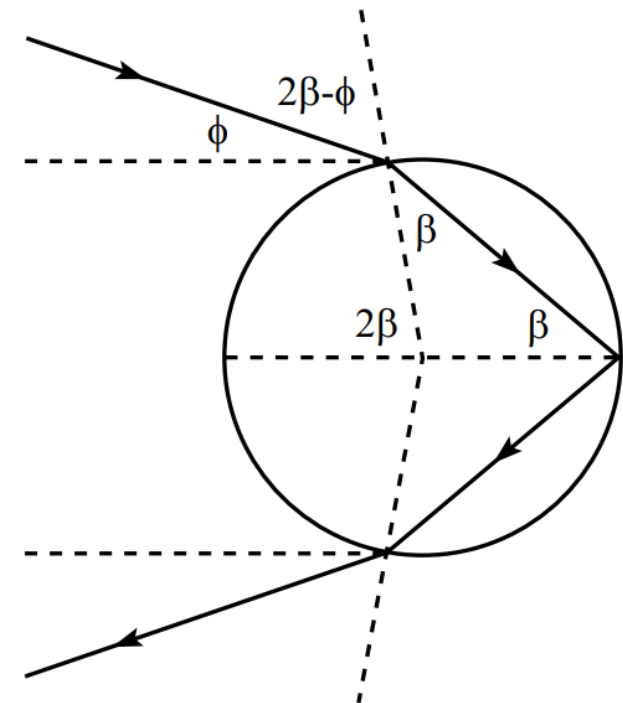
Proč vidíme (primární) duhový oblouk právě v úhlu 42° od směru slunečních paprsků?



Duha

Duha prvního řádu: při průchodu kulovou vodní kapkou s indexem lomu n změní paprsek směr o úhel $180^\circ - 2\phi$.
Duhu vidíme ve směru odkud paprsky přicházejí do oka, tj. v úhlu 2ϕ od bodu kam by paprsek dopadl kdyby nepršelo.

$$\sin(2\beta - \phi) = n \sin \beta \Rightarrow \phi = 2\beta - \arcsin(n \sin \beta)$$



Duha

$$\sin(2\beta - \phi) = n \sin \beta \Rightarrow \phi = 2\beta - \arcsin(n \sin \beta)$$

Směry výstupních paprsků sice závisí na úhlu dopadu \Leftrightarrow na vzdálenosti dráhy paprsku od středu kapky (paprsek procházející středem nezmění směr vůbec), ale nahromadí se kolem nulové derivace funkce $\phi(\beta)$ (podobné ϕ v širokém rozsahu β)

$$\phi'(\beta) = 0$$

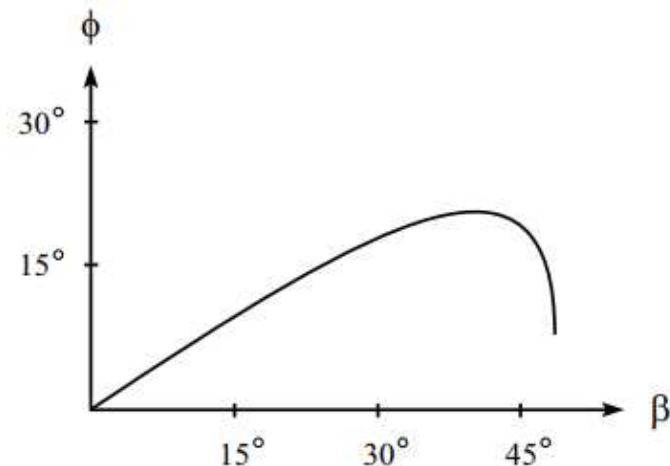


$$\sin^2(\beta_{\max}) = (4 - n^2)/3n^2$$



$$\text{(pro index lomu vody) } 2\phi_{\max} = 42^\circ$$

Uvedených 42° je tzv. "duhový úhel" (již Roger Bacon 1214-1294)



Duha

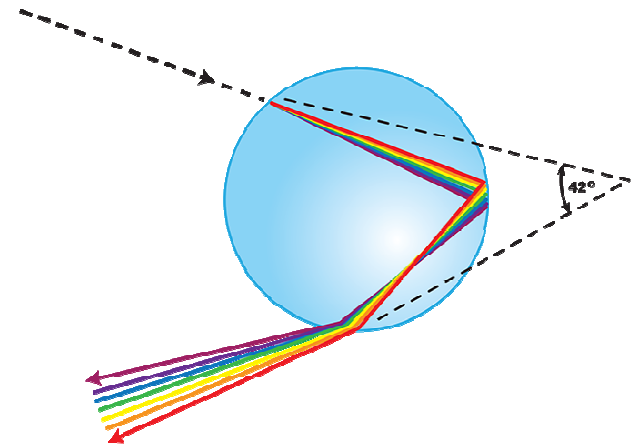
Výše uvedené by stačilo, aby pás kolem 42° byl **světlejší**.
Díky klesající závislosti $n(\lambda)$ (viz výše) je navíc **barevný**.

Červený konec spektra ($n_{\text{H}_2\text{O}}=1.332$): $2\phi_{\text{max}} = 42.2^\circ$

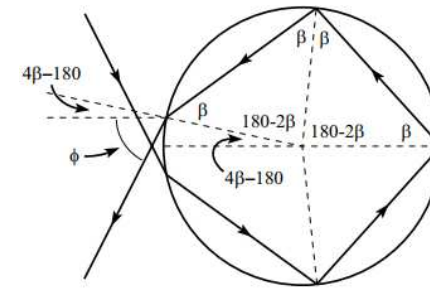
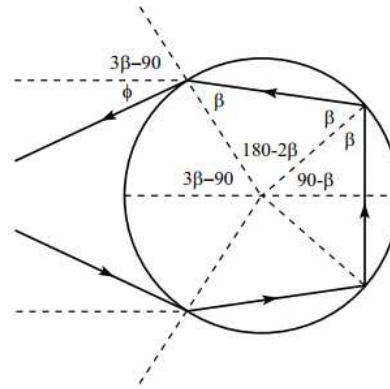
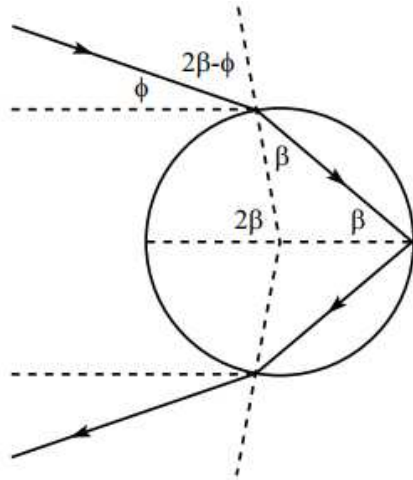
Fialový konec spektra ($n_{\text{H}_2\text{O}}=1.344$): $2\phi_{\text{max}} = 40.5^\circ$

Co plyne z úhlu 42° :

- ze země můžeme vidět oblouk duhy jen pokud je Slunce nejvýše 42° nad horizontem
- celý kruh duhy můžeme vidět z letadla majícího horizont nejméně (pro Slunce na horizontu) 42° pod sebou



Duha



Duha 1. řádu

$$n \sin \beta = \sin(2\beta - \phi)$$

$$|2\phi_{\max}| \quad 42^\circ$$

2. řádu

$$\sin(3\beta - 90^\circ + \phi)$$

$$51^\circ$$

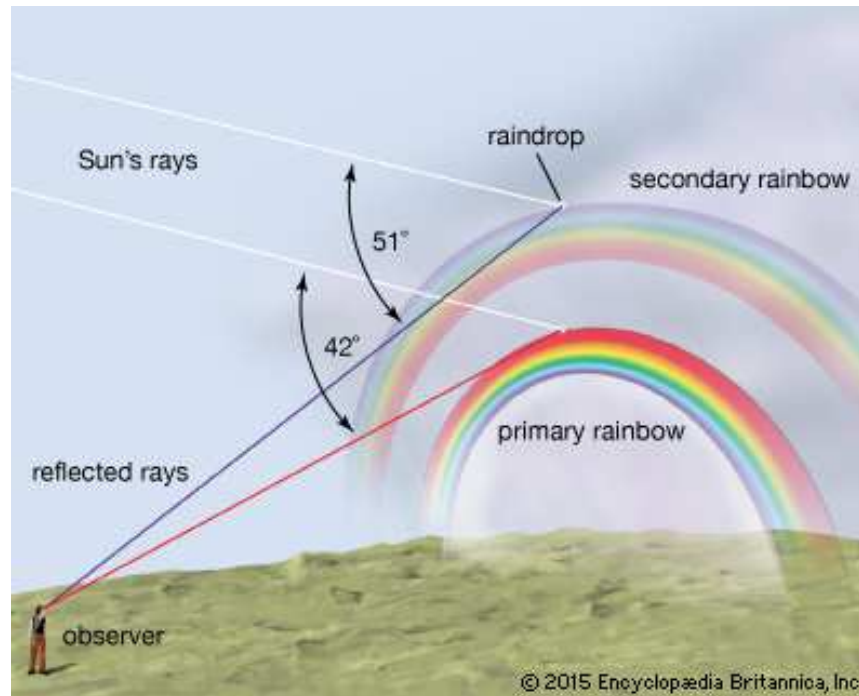
3. řádu

$$\sin(4\beta - 180^\circ + \phi) \dots$$

$$138^\circ \dots$$

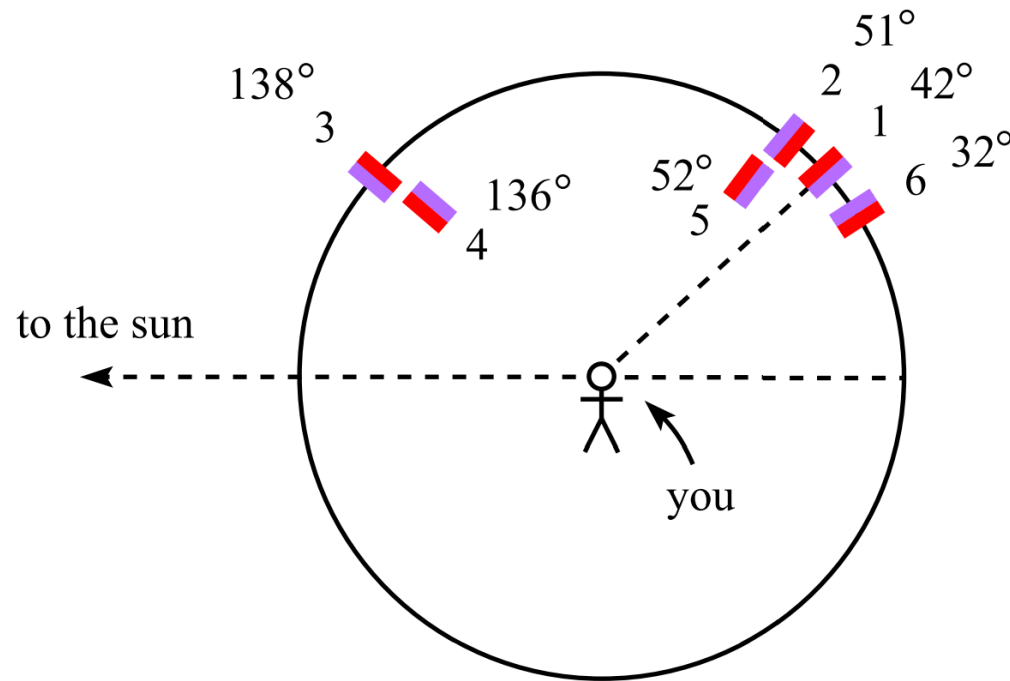
(horní a dolní polovina kapky vede na opačná znaménka ϕ)

Duha



- S růstem řádu duhy ovšem klesá intenzita, neboť
- účastní se klesající část původního paprsku
 - $n \sin \beta_{\max}$ se postupně blíží 1, tj. $2\phi_{\max}$ nastává pro téměř tečné paprsky, pro které má kapka nízký účinný průřez

Duha



- S růstem řádu duhy ovšem klesá intenzita, neboť
- účastní se klesající část původního paprsku
 - $n \sin \beta_{\max}$ se postupně blíží 1, tj. $2\phi_{\max}$ nastává pro téměř tečné paprsky, pro které má kapka nízký účinný průřez

Colorimetry

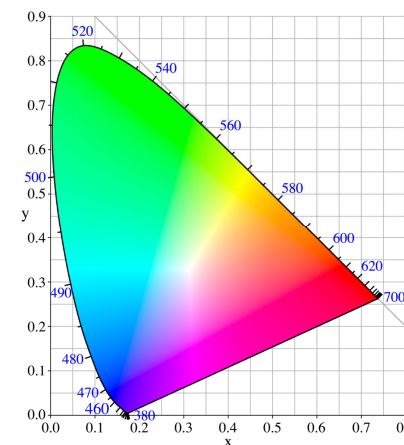
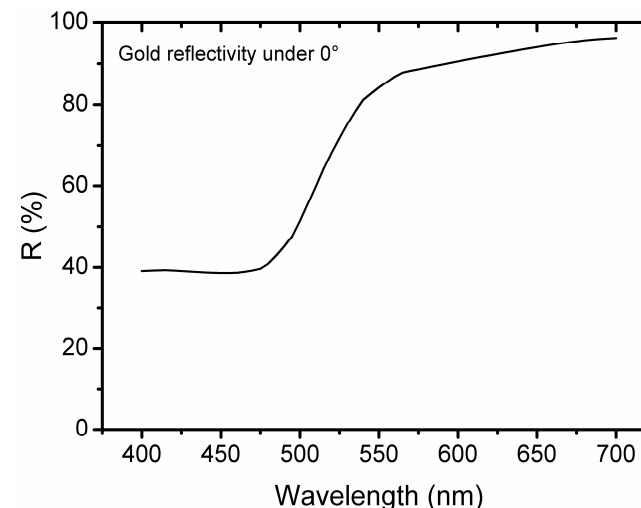
raději anglický výraz: české (a německé) slovo kolorimetrie se používá i v jiném/užším významu (měření koncentrace roztoku)

Motivace:

máme (pro daný úhel paprsku)
závislost odrazivosti (R)
nebo transmittance (T) na λ
- ať už experimentální
- nebo předpovězenou z 'n' a 'k'

Chceme tuto informaci převést na
barevný vjem (několik čísel typu
RGB, CMYK, ...)

Organizace za níže uvedenými normami:
Commission internationale de l'éclairage
(zkratka **CIE** používaná níže)



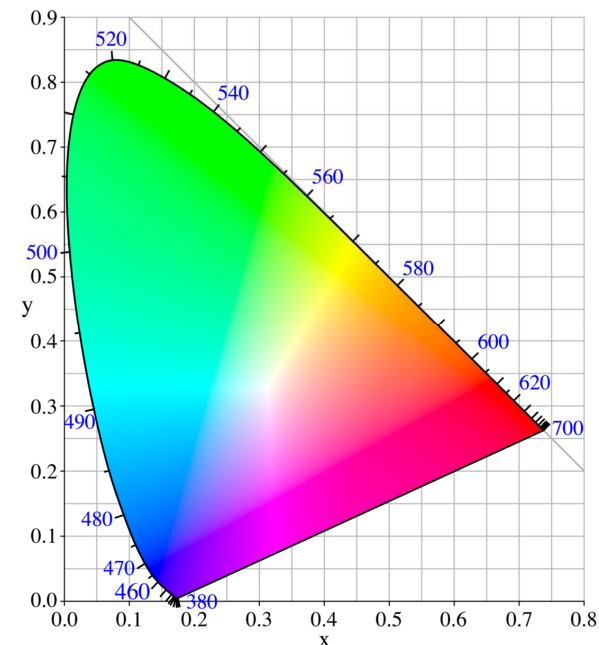
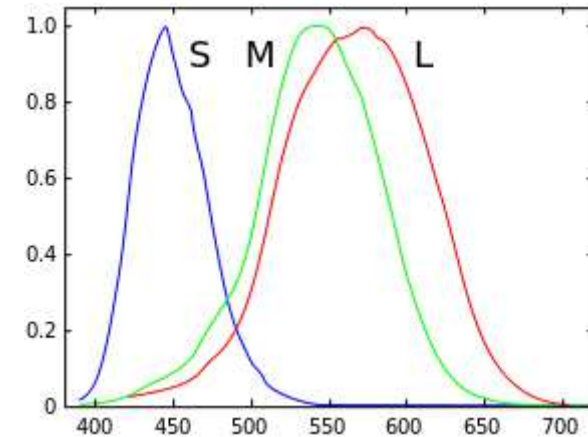
Barevný prostor (CIE 1931)

V oku jsou 3 druhy příslušných buněk/čípků/cone cells (Short, Middle, Long wavelength; spektrální citlivosti viz obrázek). Barevný prostor je proto **trojrozměrný**.

Lze oddělit

- o jakou barvu jde (**chromaticity**): dva rozměry; viz obrázek ('x' a 'y' bude definováno později)
- jaký má barva jas (**brightness**): třetí (svislý) rozměr

Např. Bílá, šedá a černá mají stejnou chromacitu, ale jiný jas



Barevný prostor (CIE 1931)

Obrázek ukazuje (pro max. jas) všechny viditelné barvy

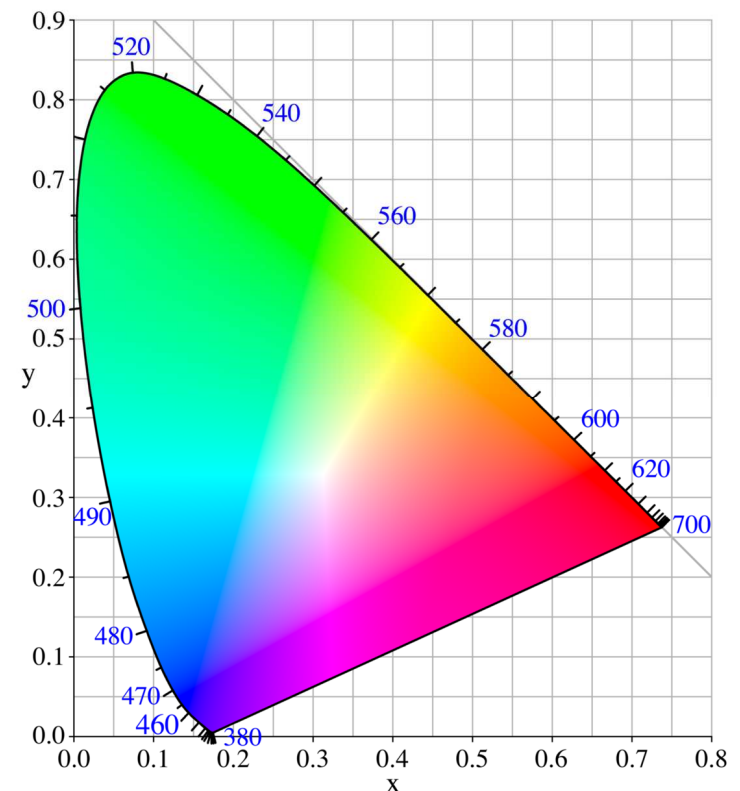
Barvy na oblouku jsou spektrální (vlnová délka 380 - 700 nm)

Barvy na základně podkovy (line of purples) jsou nespektrální

Barvy na obvodu (oblouk + základna) jsou syté (saturevané)

Směsi dvou barev jsou
podél příslušné úsečky

Doplňkové barvy jsou na opačném
konci úsečky procházející bílou



Barevný prostor (CIE 1931)

O jakou barvu jde: **chromaticity**, též **chromacity**

Jaký má barva jas:

brightness: spíše subjektivní pocit než fyzikální veličina

luminance, též **luminosity** (zde synonyma, všude nikoliv):
kvantifikace brightness, Y v normě XYZ níže

relative luminance: Y/Y_n kde Y_n je maximální jas (daného displeje, apod.), tj. od 0 do 1 (příslušný faktor lze nalézt i rovnou jako součást vzorců pro X,Y,Z)

lightness: jiný způsob jak kvantifikovat brightness, L & L^*
v normách Lab & $L^*a^*b^*$ níže, od 0 do 100

Jaký má barva odstín (jaká je její dominantní složka):

hue: jaká maximálně jasná sytá barva (tj. bod na obvodu obrázku výše - konec úsečky začínající v bílé) jí odpovídá

Barevný prostor (CIE 1931)



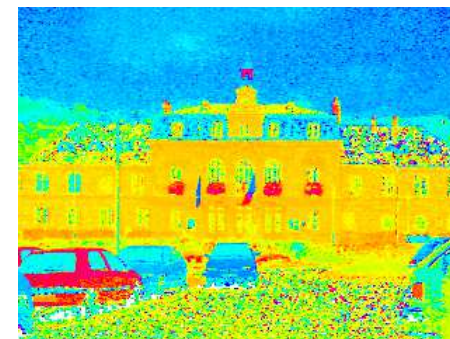
výchozí obrázek:
3D barevný prostor



chromacita pro
max. jas: **2D**



syté = saturované
barvy po odečtení
bílé/šedé: **2D**



odstín = hue,
tj. max. jas
i sytost: **1D**



jas: 1D



odezva 'S' buněk
(modré auto
je světlejší)



odezva 'M' buněk
(žlutá zeď
je světlejší)



odezva 'L' buněk
(blinkr auta vpravo
je světlejší)

Barevný prostor

(matematická vyjádření)

V oku jsou 3 druhy čípků \Rightarrow barevný prostor je trojrozměrný.

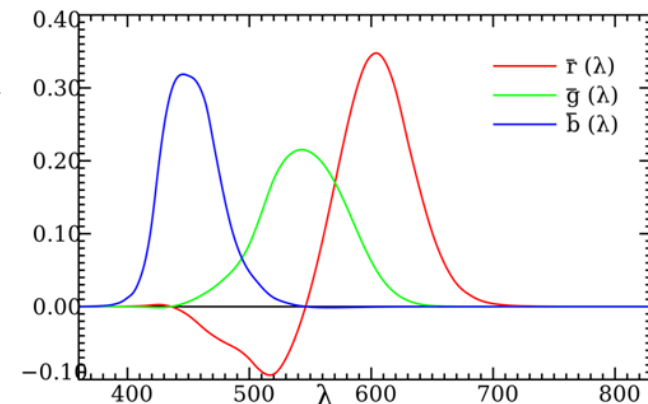
Matematik: libovolnou barvu lze tedy získat lineární kombinací tří libovolných "lineárně nezávislých" základních barev.

Pro CIE RGB jde o red 700 nm, green 546.1 nm, blue 435.8 nm

Fyzik: neexistují ale takové základní barvy, aby koeficienty v lineární kombinaci byly vždy nezáporné

Pro spektrální barvy λ se koeficienty v lineární kombinaci nazývají **color matching functions** a značí \bar{r} , \bar{g} , \bar{b} (pro CIE RGB viz obrázek).

Pro nespektrální barvy $I(\lambda)$ se koeficienty značí stejnými písmeny R, G, B jako samotné barvy. Získáme je integrací $R = \int I(\lambda) \bar{r}(\lambda) d\lambda$ (obdobně pro G a B).



Barevný prostor

(matematická vyjádření)

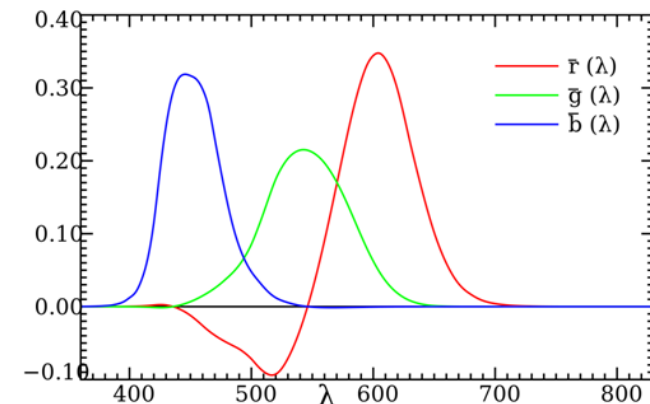
V oku jsou 3 druhy čípků \Rightarrow barevný prostor je trojrozměrný.

Matematik: libovolnou barvu lze tedy získat lineární kombinací tří libovolných "lineárně nezávislých" základních barev.

Pro CIE RGB jde o red 700 nm, green 546.1 nm, blue 435.8 nm

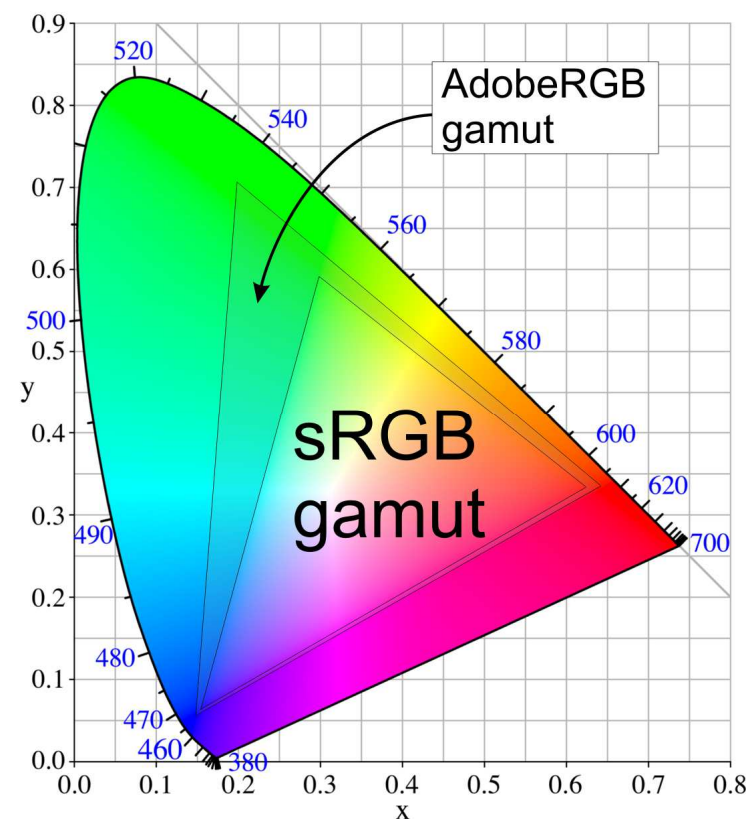
Fyzik: neexistují ale takové základní barvy, aby koeficienty v lineární kombinaci byly vždy nezáporné

Protože záporným koeficientům se při experimentálním míchání chceme/musíme vyhnout, máme fakticky k dispozici jen trojúhelník definovaný zvolenými základními barvami (**gamut**)



Barevný prostor (matematická vyjádření)

Protože záporným koeficientům se při experimentálním míchání chceme/musíme vyhnout, máme fakticky k dispozici jen trojúhelník definovaný zvolenými základními barvami (**gamut**)



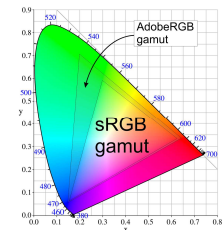
Barevný prostor

(matematická vyjádření)

Jaké barevné prostory (trojice souřadných os) tedy existují?

1) device-dependent (nejznámější, ale nevědecké) - závislost na výrobci, vyjádření jen části všech barev (omezený gamut)

- **RGB** (color model) mající mnoho verzí (color spaces): sRGB (Microsoft, HP), Adobe RGB, Apple RGB, ProPhoto RGB, atd. Používané v zařízeních pracujících s **vyzařovaným světlem** (počítačové monitory).
- **CMY** (a CMYK - z hlediska fyziky není čtvrtá barva - černá - nutná, ale v reálných zařízeních je snazší a levnější ji přidat než vyrábět mícháním C+M+Y). Používané v zařízeních pracujících s **odráženým světlem** (tiskárny) - proto doplňkové barvy.
- a další



Barevný prostor

(matematická vyjádření)

2) device-independent, vyjádření všech barev

(za tu cenu, že nejde o skládání tří reálných barev)

- **CIE 1931 XYZ** (východisko všech pozdějších):
místo reálných (dokonce monochromatických) barev
a (někdy záporných) koeficientů R, G, B
máme fiktivní "barvy" a (nezáporné) koeficienty X, Y, Z.

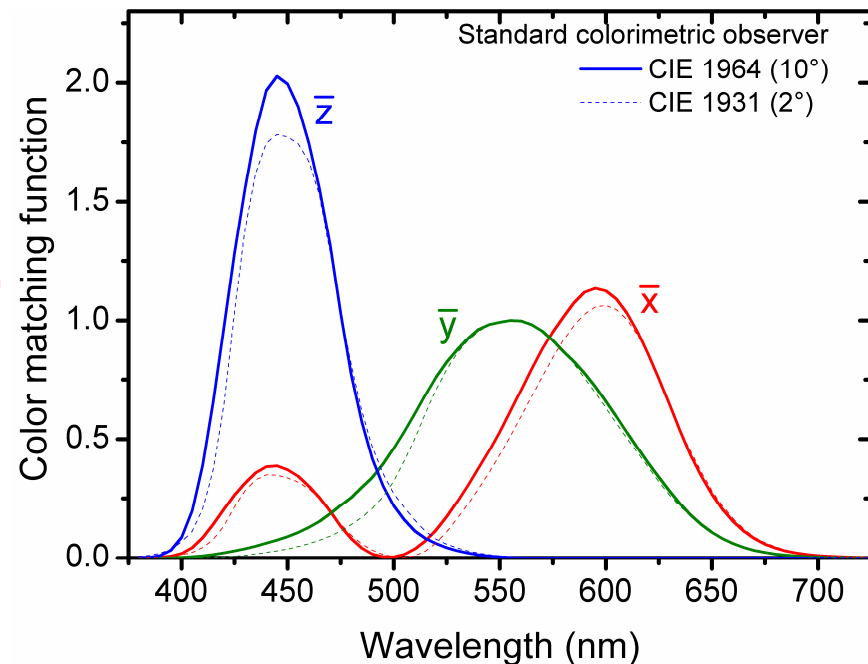
Barevný prostor

(matematická vyjádření)

2) device-independent, vyjádření všech barev
(za tu cenu, že nejde o skládání tří reálných barev)

- **CIE 1931 XYZ** (výchozí bod všech pozdějších):
pro světlo $I(\lambda)$ platí $X = \int I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$ (obdobně pro Y a Z)
kde \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} jsou pro tento
účel zavedené, na rozdíl
od \bar{r} , \bar{g} , \bar{b} **nezáporné,**
color matching functions.

Jelikož jsou stejně arbitrární,
tak byly zvoleny tak, že
Y přímo vyjadřuje jas
(\bar{y} je spektrální citlivost oka).



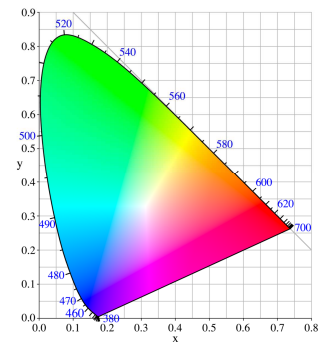
Barevný prostor

(matematická vyjádření)

2) device-independent, vyjádření všech barev
(za tu cenu, že nejde o skládání tří reálných barev)

- **CIE 1931 XYZ** (výchozí bod všech pozdějších)
pro světlo $I(\lambda)$ platí $X = \int I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$ (obdobně pro Y a Z)
- **CIE xyY**: normalizace $x = X / (X+Y+Z)$, $y = Y / (X+Y+Z)$
(to jsou ty souřadnice 'x' a 'y' z výše představeného obrázku), jas lze vyjádřit pomocí původního Y

Trojúhelník $[1,0]$, $[0,1]$ a $[0,0]$ skutečně zahrnuje všechny viditelné barvy, za tu cenu že (jak uvedeno výše) jeho rohy reálným viditelným barvám neodpovídají.



Barevný prostor

(matematická vyjádření)

2) device-independent, vyjádření všech barev

(za tu cenu, že nejde o skládání tří reálných barev)

- **CIE 1931 XYZ** (výchozí bod všech pozdějších)
pro světlo $I(\lambda)$ platí $X = \int I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$ (obdobně pro Y a Z)
- **CIE xyY**: normalizace $x = X / (X+Y+Z)$, $y = Y / (X+Y+Z)$
(to jsou ty souřadnice 'x' a 'y' z výše představeného obrázku), jas lze vyjádřit pomocí původního Y
- **Lab** (Hunter Lab) a **L*a*b*** (CIE Lab): transformace XYZ
L (0 až 100) vyjadřuje jas (\Rightarrow závisí jen na Y)
'a' a 'b' (konvence -128 až 128) vyjadřují chromacitu
výhodou oproti XYZ je **perceptuální uniformita**, tj. rozdíl $(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 =$ rozdíl vnímaný pozorovatelem
- a další

Transformace RGB → XYZ

$$\begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.418,47 & -0.158,66 & -0.082,835 \\ -0.091,169 & 0.252,43 & 0.015,708 \\ 0.000,920,90 & -0.002,549,8 & 0.178,60 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \frac{1}{0.176,97} \begin{bmatrix} 0.490,00 & 0.310,00 & 0.200,00 \\ 0.176,97 & 0.812,40 & 0.010,630 \\ 0.000,0 & 0.010,000 & 0.990,00 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix}$$

scaling factor může být různý (1, 1/255, atd.), uveden je pro R,G,B 0 až 1 a častý/starý white point $1/0.17697 = 5.6508 \text{ cd/m}^2$

příspěvek R,G,B k jasů v poměru 0.17697 : 0.81240 : 0.01063
(least square fit \bar{r} , \bar{g} , \bar{b} na spektrální citlivost \bar{y})

Transformace XYZ \rightarrow L*a*b*

$$f(X/X_n) = (X/X_n) / 3(6/29)^2 + 4/29 \quad \text{pro } X/X_n = 0 \text{ až } (6/29)^3$$
$$(X/X_n)^{1/3} \quad \text{pro } X/X_n = (6/29)^3 \text{ až } 1$$

obdobně pro $f(Y/Y_n)$, $f(Z/Z_n)$

$$L^* = 116f(Y/Y_n) - 16$$

silně nelineární: na middle grey - lightness 50 (%) - stačí
relative luminance 18.4 %

$$a^* = 500 [f(X/X_n) - f(Y/Y_n)]$$

$$b^* = 200 [f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n)]$$

faktory 500 a 200 dobře zajišťují výše uvedenou
perceptuální uniformitu

Colorimetry

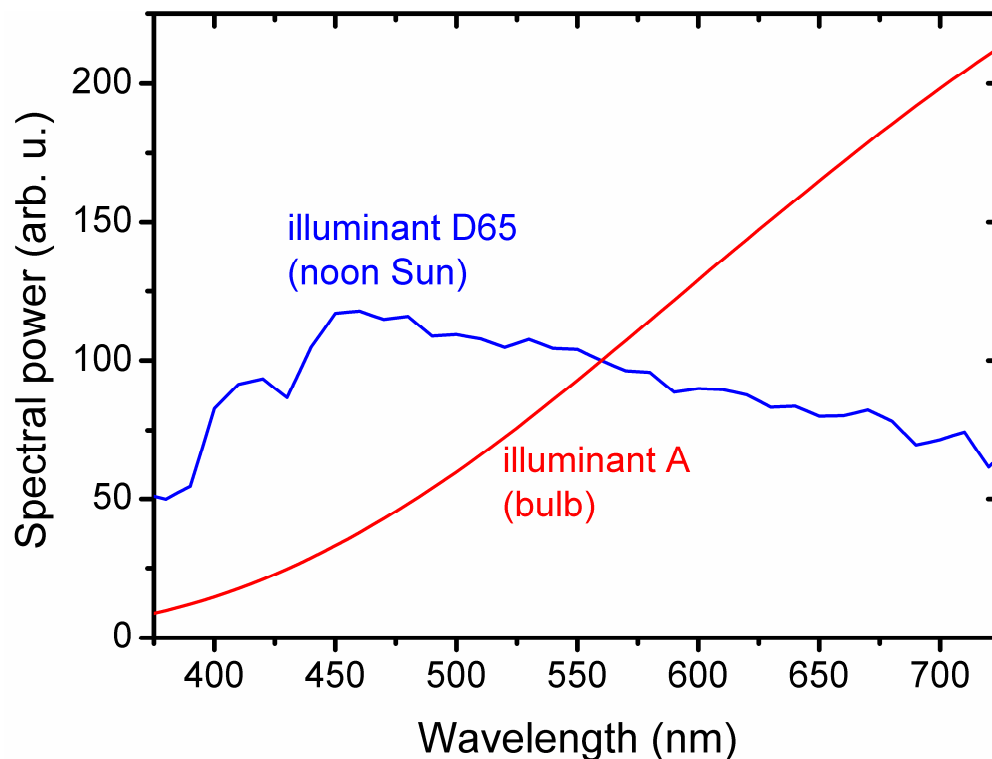
role osvětlení (CIE standard illuminants)

žárovky: illuminant A (incandescent 2856 K), B, C

Slunce: illuminant D65 (noon Sun ~6500 K)

illuminant D50 (horizon Sun ~5000 K), D55, D75

další: illuminant F1-F12 (fluorescent lamps)

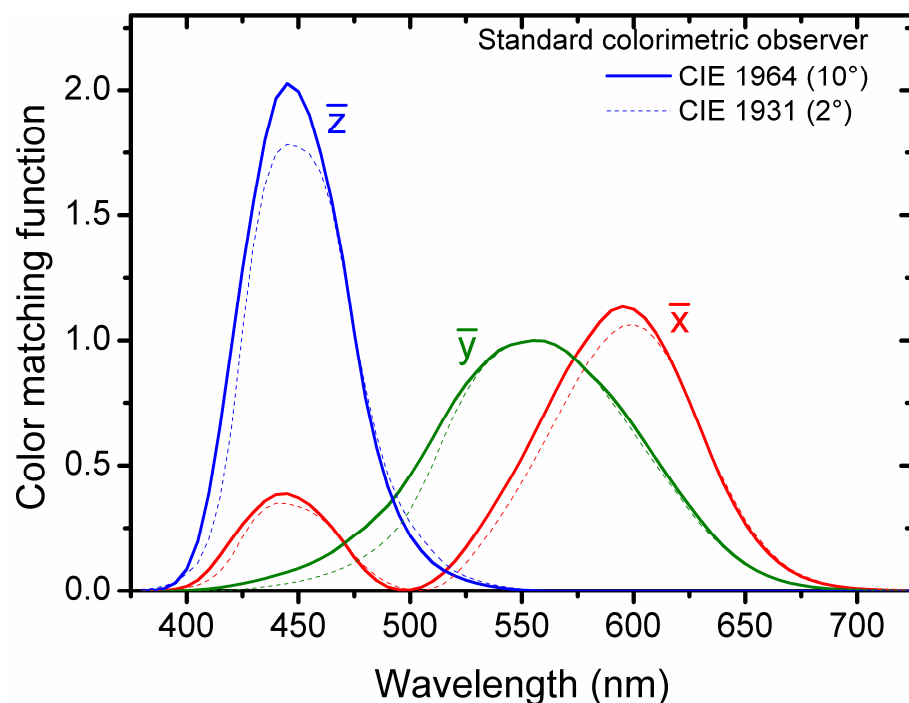


Colorimetry

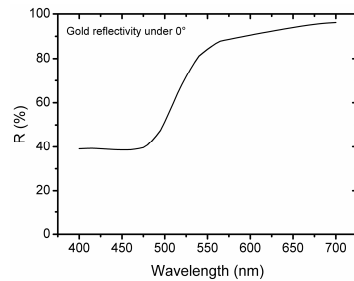
role pozorovatele (CIE standard observers)

Hustota buněk/čípků/cone cells je v různých bodech sítnice různá (nejvíce: žlutá skvrna × nejméně: slepá skvrna)

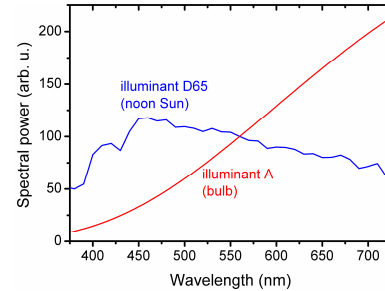
Nafitované color matching functions proto závisí na pozorovacím úhlu (na který měly testované osoby instrukci se soustředit): standardy pro 2° (starší, asi stále častější) a 10°.



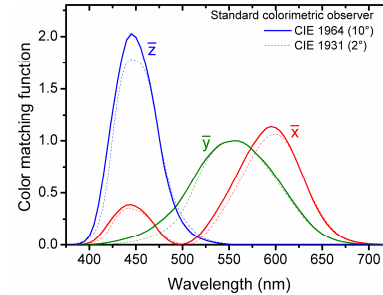
Colorimetry - shrnutí



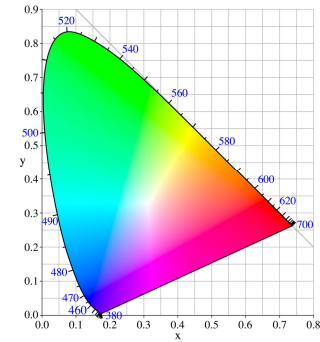
×



×

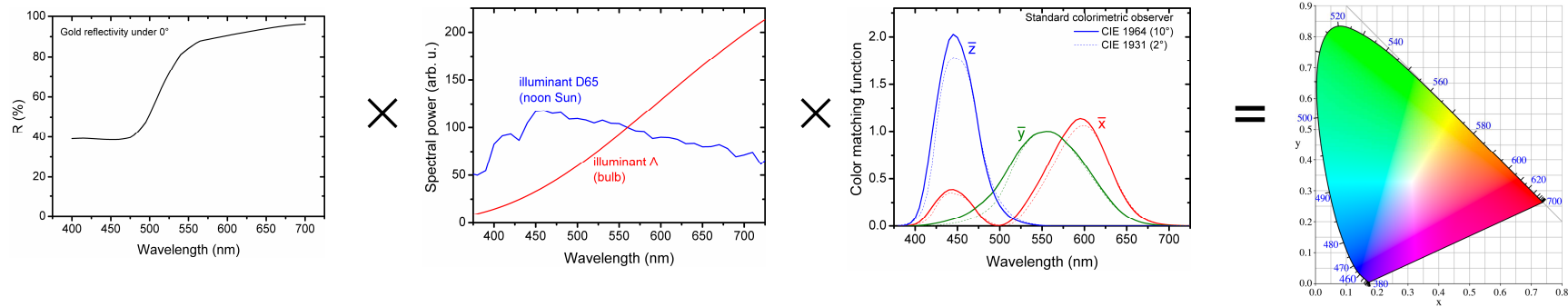


=

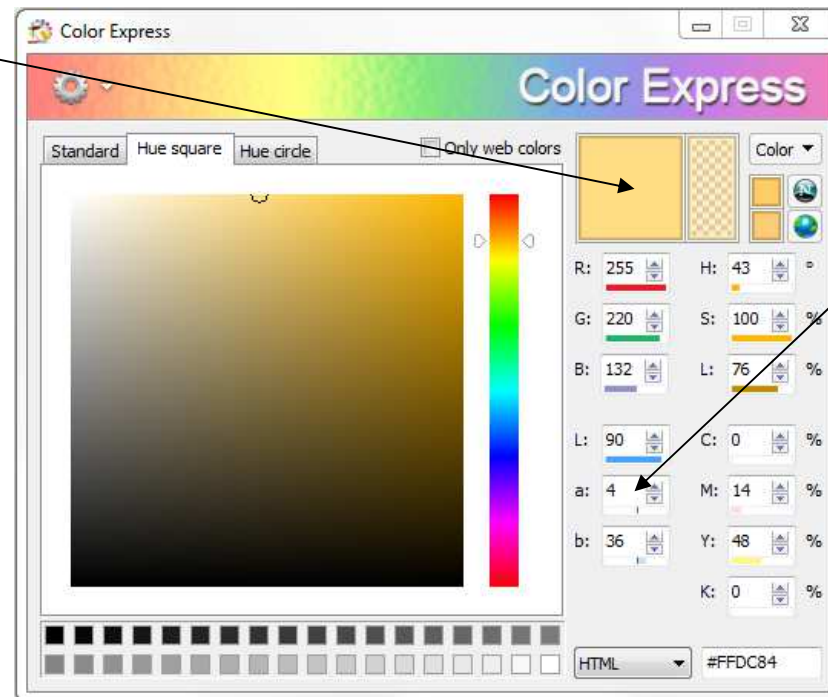


R nebo T × illuminant × observer = XYZ, Lab, ...

Colorimetry - příklad 1

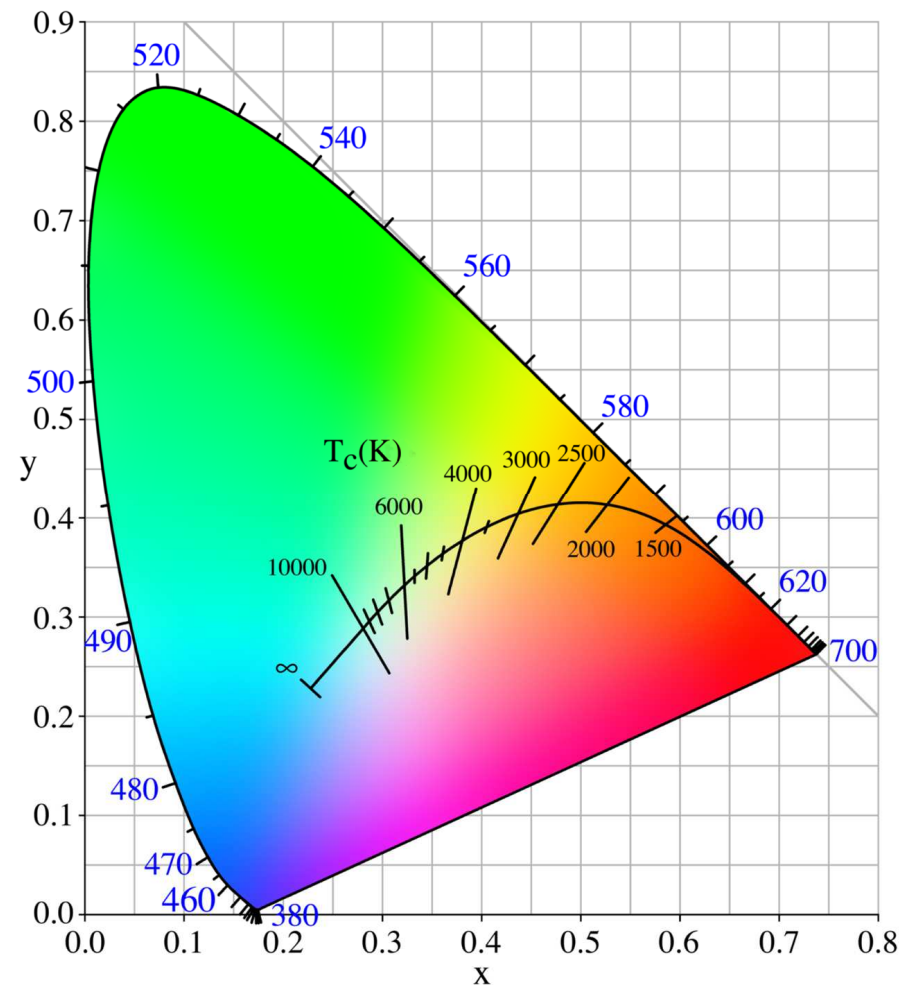
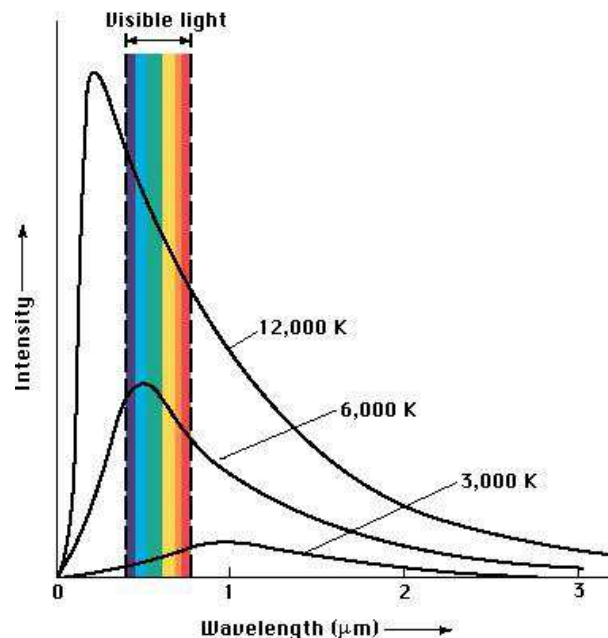


R zlata \times illuminant D65 \times 1931 CIE observer = L* a* b* 90 4 36



Colorimetry - příklad 2

Barvy které vyjdou když za $I(\lambda)$ z rovnic výše dosadíme spektrum vyzařování černého tělesa o různých teplotách (**Planckian Locus**)



Colorimetry - není jen trichromatismus

Že v lidském oku jsou tři druhy čípků (**trichromacy**) a lidský barevný prostor je trojrozměrný není samozřejmé, s trojrozměrností reálného prostoru to nemá nic společného

Monochromatic: vodní a noční savci (kteří barevné vidění nevyužijí) - velryba, delfín, mýval, některé noční opice

Dichromatic: většina savců - pes, kočka, kůň, mnoho opic Nového světa

Trichromatic: člověk (viz předchozí slidy), opice Starého světa včetně primátů, vačnatci, mnoho ryb

Tetrachromatic: mnoho ptáků a hmyzu, některé okrasné rybky, polární sob (Slunce nízko nad obzorem \Rightarrow roste přínos citlivosti i na UV světlo které se více láme)

Pentachromatic: výjimeční ptáci (holub) a hmyz (někteří motýli)

Colorimetry - není jen trichromatismus

Lidská genetická odchylka může být nejen zdrojem mono- nebo dichomatismu (\Rightarrow barvosleposti), ale i tetrachromatismu

SCIENCE

THIS WOMAN SEES 100 TIMES MORE COLORS THAN THE AVERAGE PERSON

A UNIQUE GENETIC MUTATION AND A WELL-WIRED BRAIN MEAN THAT CONCETTA ANTICO IS LIKE NO OTHER ARTIST ON EARTH.

By Alexandra Ossola October 13, 2014



To tetrachromatic artist Concetta Antico, the world is, "like a mosaic of color."

When Concetta Antico looks at a leaf, she sees much more than just green. "Around the edge, I'll see orange or red or purple in the shadow; you might see dark green but I'll see violet, turquoise, blue," she said. "It's like a mosaic of color."

Antico doesn't just perceive these colors because she's an artist who paints in the impressionist style. She's also a tetrachromat, which means that she has more receptors in her eyes to absorb color. The difference lies in Antico's cones, structures in the eyes that are calibrated to absorb particular wavelengths of light and transmit them to the brain. The average person has three cones, which enables him to see about one million colors. But Antico has four cones, so her eyes are capable of picking up dimensions and nuances of color—an estimated 100 million of them—that the average person cannot. "It's shocking to me how little color people are seeing," she said.

"You might see dark green but I'll see violet, turquoise, blue. It's like a mosaic of color."

Colorimetry - není jen trichromatismus

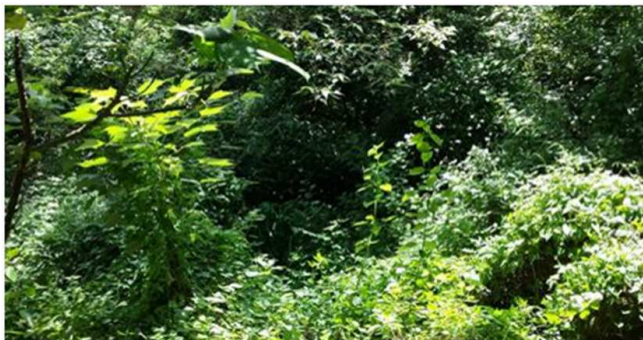
I dichromatismus může (prý) být výhodou: větší citlivost na kontrast \Rightarrow odhalení kamufláže proti trichrom. pozorovatelům

Color-Blind Observers for National Defense

June 2, 2010 Professions

Here is an interesting little story about colorblind people working for the army. This story was published in the Time magazine on the 5th of August in 1940—so quite a while ago.

One man in 20 is color-blind in greater or lesser degree and for that reason ineligible for training as an Army Air Corps pilot or observer. Last week the Air Corps's School of Flight Medicine reported an interesting incident. In a plane at Fort Sill, Okla. early this summer, an Air Corps observer was able to spot only ten of 40 camouflaged artillery fieldpieces on the ground. An observer of the Field Artillery in a plane spotted all 40 and accurately plotted their positions on his map. The explanation: the artilleryman, selected under less rigorous examination than the Air Corps man, was colorblind. Camouflage, designed to deceive the normal eye, fooled him not a whit.



Snipers are no match for the colour blind.

One of the most underrated advantages of being colour blind is the ability to much more easily spot contrasts. Popularly throughout time colour blind individuals have been trained as snipers in the...

CUTTHECOLOUR.WORDPRESS.COM



Home » March » In Combat, Stick With the Color-Blind

FROM THE MARCH 2006 ISSUE

In Combat, Stick With the Color-Blind

By Elise Kleeman | Friday, March 03, 2006

RELATED TAGS: SENSES, SEX & GENDER



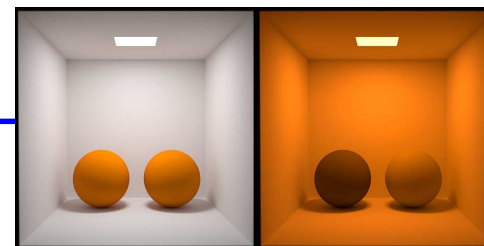
Red-green color-blind people may miss out on the subtle tones of a forest or a bouquet of roses, but they do get compensation. Biologists at Cambridge University and the University of Newcastle upon Tyne in England find that color-blind men are extraordinary connoisseurs of khaki.

Metamerismus

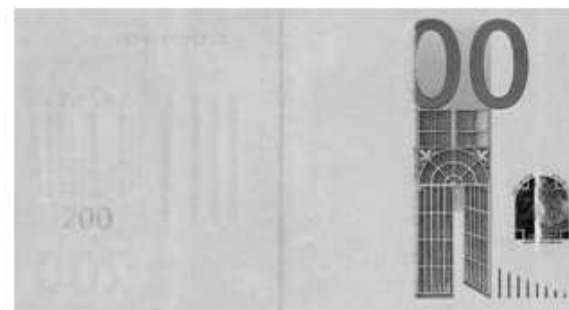
Každé barvě (číslům $L^*a^*b^*$, RGB, atd.) odpovídá nekonečně mnoho různých spekter záření

Předměty proto mohou mít (pro daný iluminant) stejnou barvu, i když jejich spectral power distributions jsou odlišné

Rozdíl se ukáže pod jiným iluminantem



Využití metamerismu (v praxi často v širším slova smyslu, včetně IR části spektra): jeden z druhů bezpečnostních prvků na bankovkách, dokladech, apod.



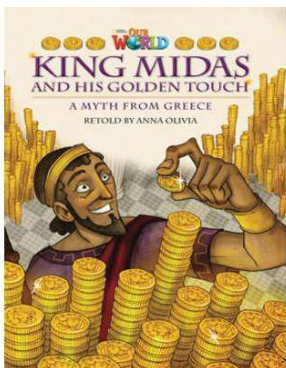
Metamerismus

Každé barvě (číslům $L^*a^*b^*$, RGB, atd.) odpovídá nekonečně mnoho různých spekter záření

Předměty proto mohou mít (pro daný iluminant) stejnou barvu, i když jejich spectral power distributions jsou odlišné

Jiný příklad: **zlato** × **mosaz** (Cu+Zn)

Viz též antické báje o králi Frýgie Midasovi ("vše čeho se dotkl se proměnilo ve zlato"): zatímco okolní státy jako Řecko těžily jen Cu a Sn \Rightarrow "oranžový" bronz, ve Frýgii se těžil i Zn \Rightarrow "žlutá" mosaz



zlato



mosaz

Fyzika pevných látek 2

přednáška č. 9

- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí**
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfní materiály

Fyzika pevných látek 2

přednáška č. 9

9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí

Fotoindukovaný samočistící efekt

Fotoindukovaný rozklad vody

Hydrofilicita a hydrofobicita, zejména fotoindukovaná

Termochromický (a elektrochromický) jev

Termoelektrické jevy (Seebeck, Peltier, Thomson)

Galvanické články

Transparentní vodivé oxidy

Polovodiče (další informace nezahrnuté do přednášky č. 4)

Sluneční články

Uhlíkové struktury, zejména nanotrubky

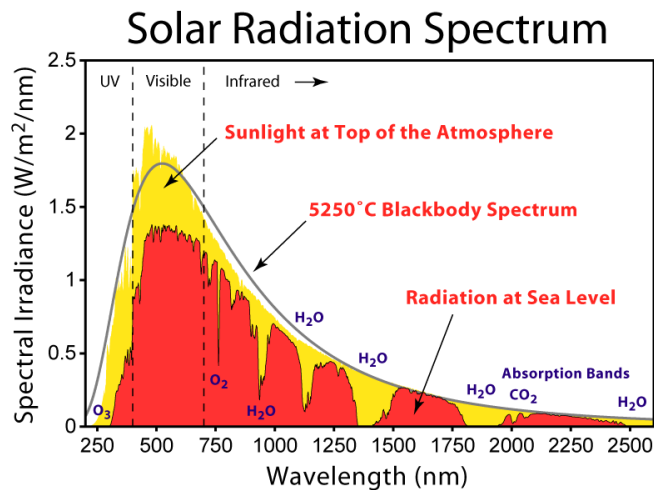
Fotokatalylické materiály

(katalyzující procesy využívající sluneční světlo)

Při absorpci fotonu materiálem se energie fotonu převede na potenciální energii (primárně na pár elektron-díra)

Podmínkou je vhodná šířka zakázaného pásu: užší než energie fotonu (jinak k excitaci nedojde - elektron se nepohltí), ale nenulová (u kovů nemají pojmy jako excitace a díra smysl)

Při fotokatalýze jde o to tuto potenciální energii užitečně využít (užitečněji než např. na zpětné vyzáření fotonu)



Oxidační a redukční reakce

(připomenutí pojmů)

Oxidační reakce (oxidace látky "o kterou jde"):
v různých kontextech různý význam

- zisk O
- ztráta H
- ztráta elektronu

Redukční reakce (redukce látky "o kterou jde"):
v různých kontextech různý význam

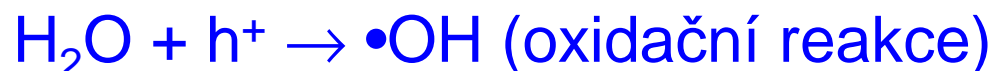
- ztráta O
- zisk H
- zisk elektronu

Samočisticí efekt (rozklad nečistot)

1) dopadající foton (s energií vyšší než zakázaný pás, E_g) vytvoří pár elektron+díra



2a) díra reaguje s vodou na vysoce reaktivní radikál OH



2b) elektron reaguje s kyslíkem na vysoce reaktivní radikál O_2^-

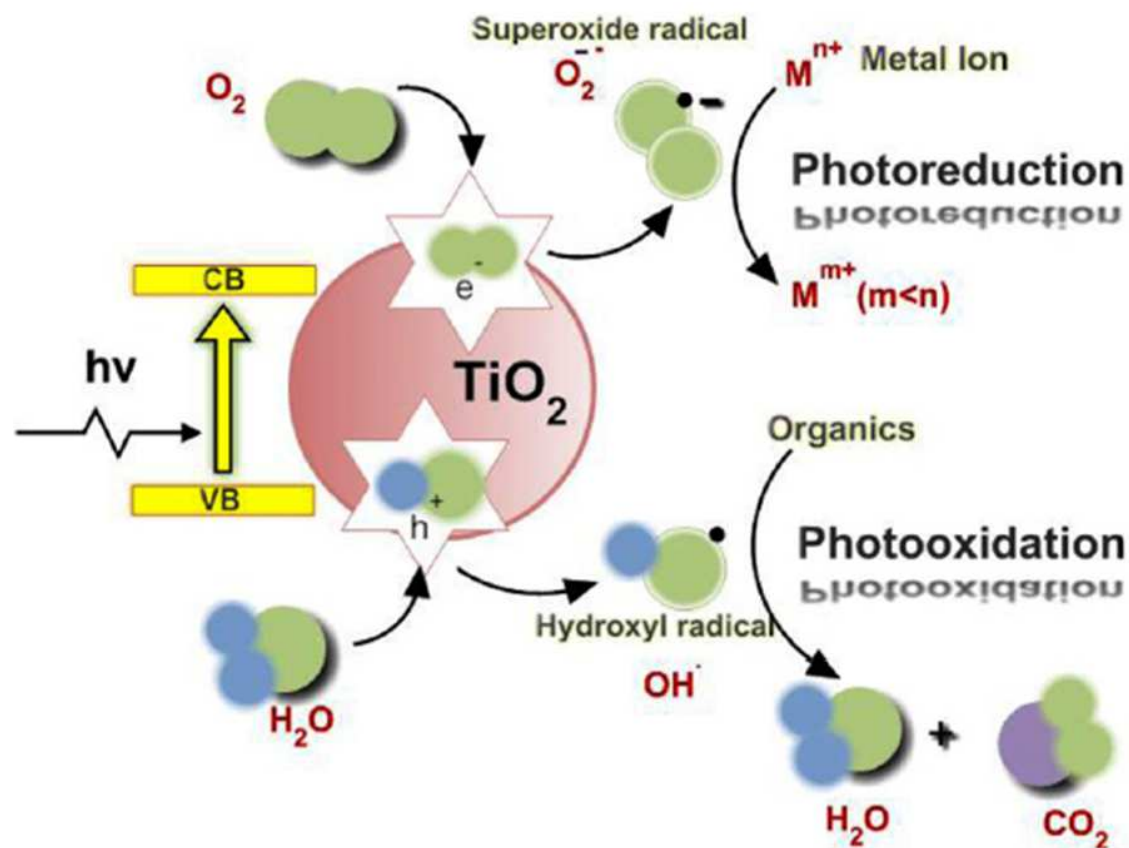


3) biolog/chemik: uvedené vysoce reaktivní radikály reagují s organickými sloučeninami (nečistotami) a rozkládají je (details už nejsou tématem pro fyziku pevných látek - nám jde o materiály garantující průběh bodů 1 a 2)

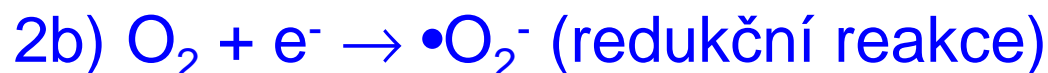
fyzik: v systému je v podobě radikálů přítomna potenciální energie, která se vždy nakonec do něčeho investuje ... zde do trhání vazeb v rozkládaných nečistotách

Samočisticí efekt (rozklad nečistot)

3) uvedené vysoce reaktivní radikály poté reagují s organickými sloučeninami (nečistotami) a rozkládají je



Samočisticí efekt (rozklad nečistot)



Energetické hladiny na kterých reakce probíhají musí být uvnitř zakázaného pásu (jinak pro reakce není energetická motivace).

ad 2a) potential level of donor (H_2O) musí být nad valenčním pásem (kde je díky bodu 1 připravená díra ochotná postoupit na vyšší hladinu)

ad 2b) potential level of acceptor (O_2) musí být pod vodivostním pásem (kde je díky bodu 1 připravený elektron ochotný spadnout na nižší hladinu)

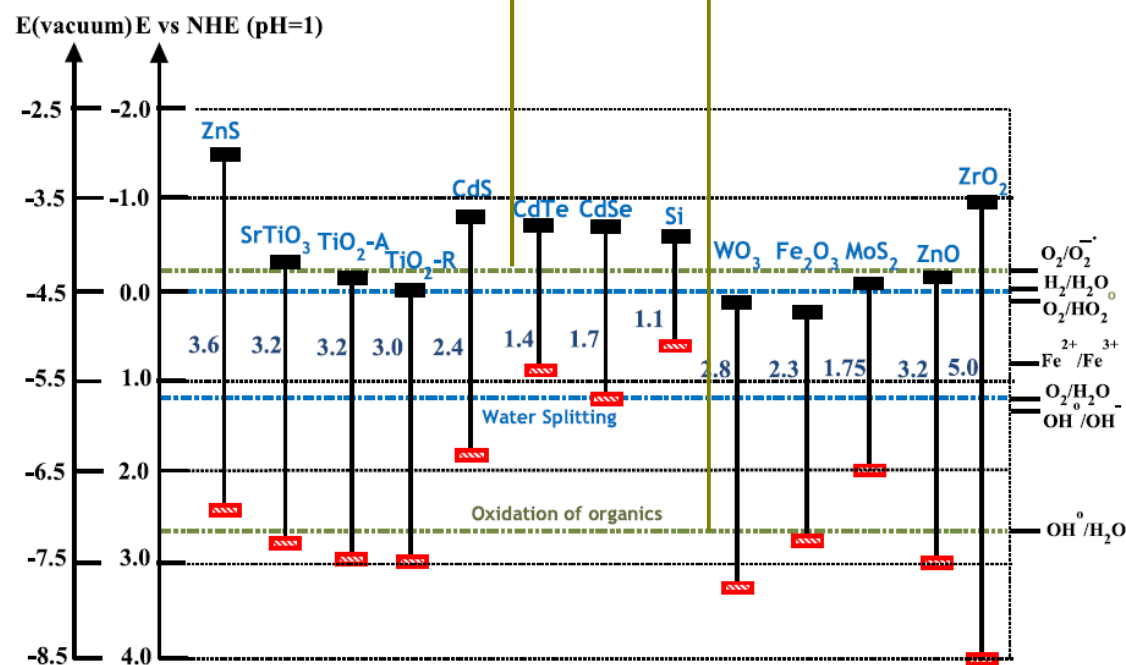
Samočisticí efekt (rozklad nečistot)

1) catalyst (např. TiO_2) + $h\nu > E_g \rightarrow h^+ + e^-$

2a) $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \bullet\text{OH}$ (oxidační reakce)

2b) $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$ (redukční reakce)

Energetické hladiny na kterých reakce probíhají musí být uvnitř zakázaného pásu (jinak pro reakce není energetická motivace).



[R. Vinu et al.,
J. Indian Inst. Sci.
90, 193 (2010)]

Rozklad vody (produkce H₂ paliva)

1) dopadající foton (s energií vyšší než zakázaný pás, E_g) vytvoří pár elektron+díra



2a) díra reaguje s vodou na kyslík a vodíkové ionty



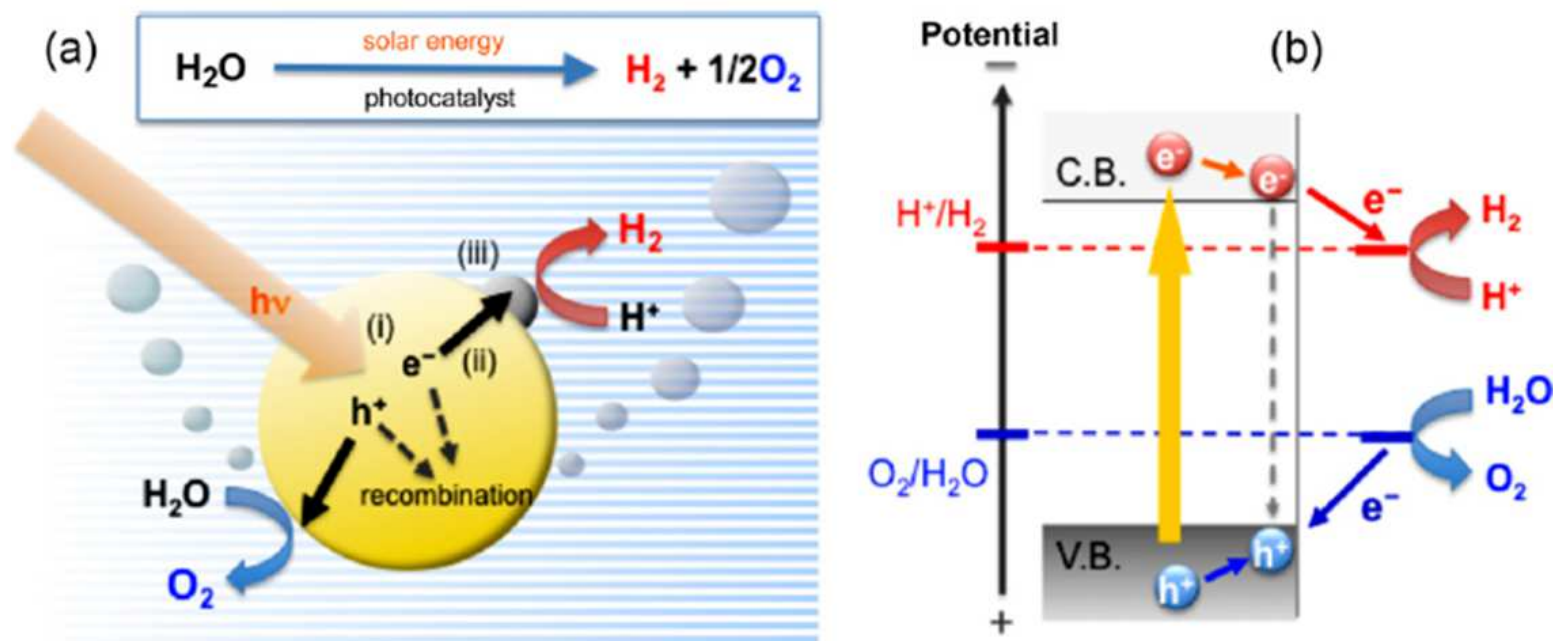
2b) elektron doplňuje vodíkové ionty na vodík



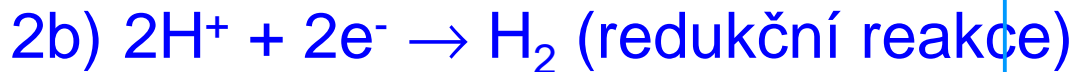
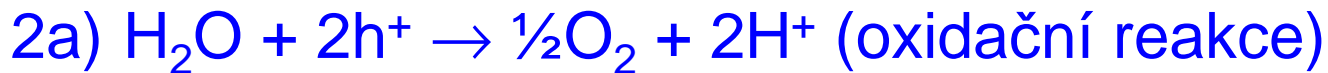
3) získáme tak zdarma (nespotřebávající se catalyst + voda + Slunce) vodíkové palivo

Rozklad vody (produkce H_2 paliva)

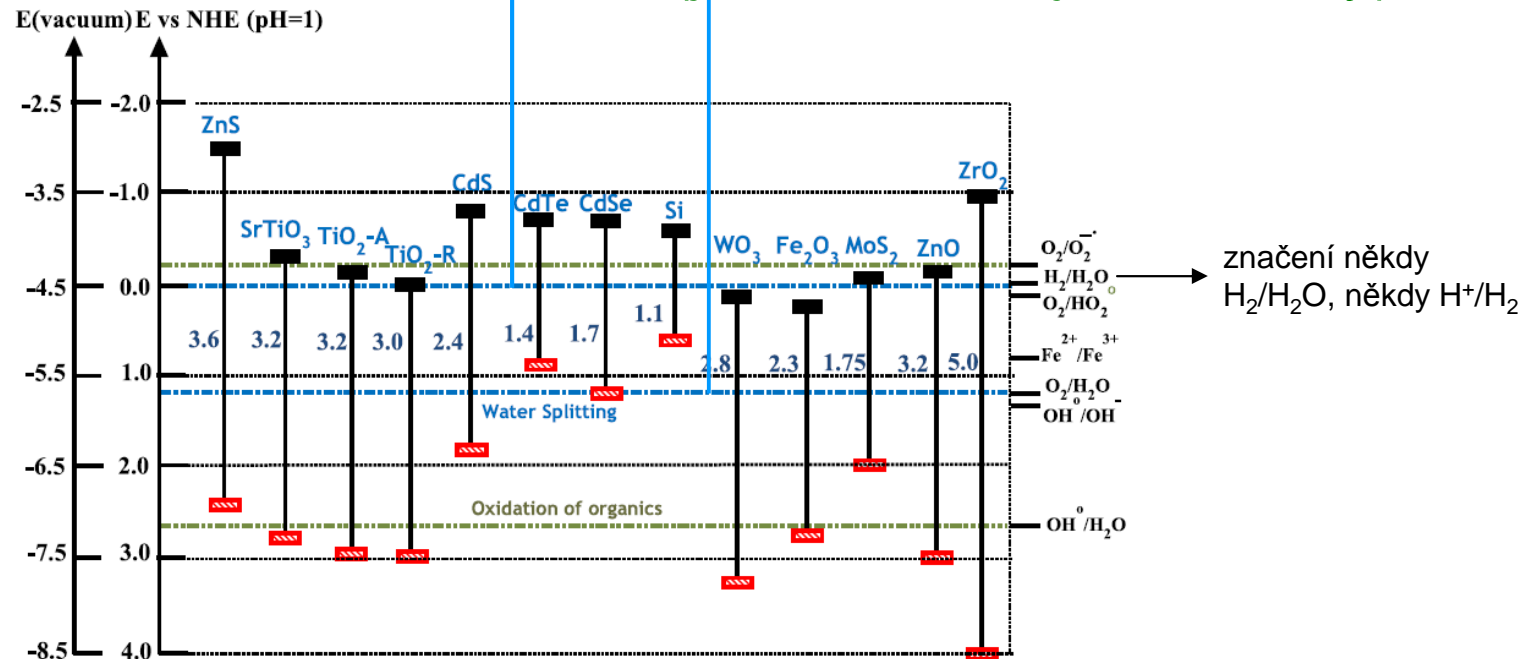
3) získáme tak zdarma (nespotřebávající se catalyst + voda + Slunce) vodíkové palivo



Rozklad vody (produkce H₂ paliva)



Energetické hladiny na kterých reakce probíhají musí být uvnitř zakázaného pásu (jinak pro reakce není energetická motivace), obdobně jako u rozkladu nečistot (jde ovšem o jiné hladiny).



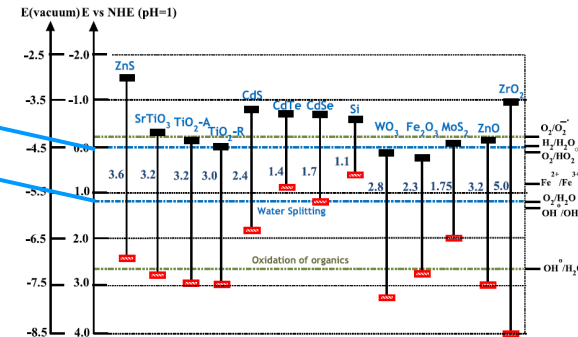
Rozklad vody (produkce H₂ paliva)

Hladiny na obrázku
jsou vzdáleny **1.23 eV**

Kontrola souladu s
energetickou bilancí:

- formovací energie H₂O z H₂ a O₂ je 2.46 eV (= 237 kJ/mol)
- té z obou výše uvedených reakcí která je endotermická ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$) se účastní 2 díry, každá tedy musí dodat $2.46 / 2 = \mathbf{1.23 \text{ eV}} \Rightarrow$ souhlasí s výše uvedeným

V praxi je třeba zakázaný pás alespoň o několik desetín eV
širší (dodatečná energie na překonávání reakčních bariér
 \Rightarrow reakce probíhají rychleji)



Rozklad vody (produkce H_2 paliva)

Kromě

1) vhodné šířky zakázaného pásu a

2) energetických hladin uvnitř pásu (viz výše)

existují i další podmínky:

3) elektron a díra nesmějí opět zrekombinovat dříve než zreagují s vodou a

4) H_2 a O_2 - vznikající vedle sebe - nesmějí opět zreagovat na vodu dříve než uniknou do atmosféry (kde vodík odchyťme).

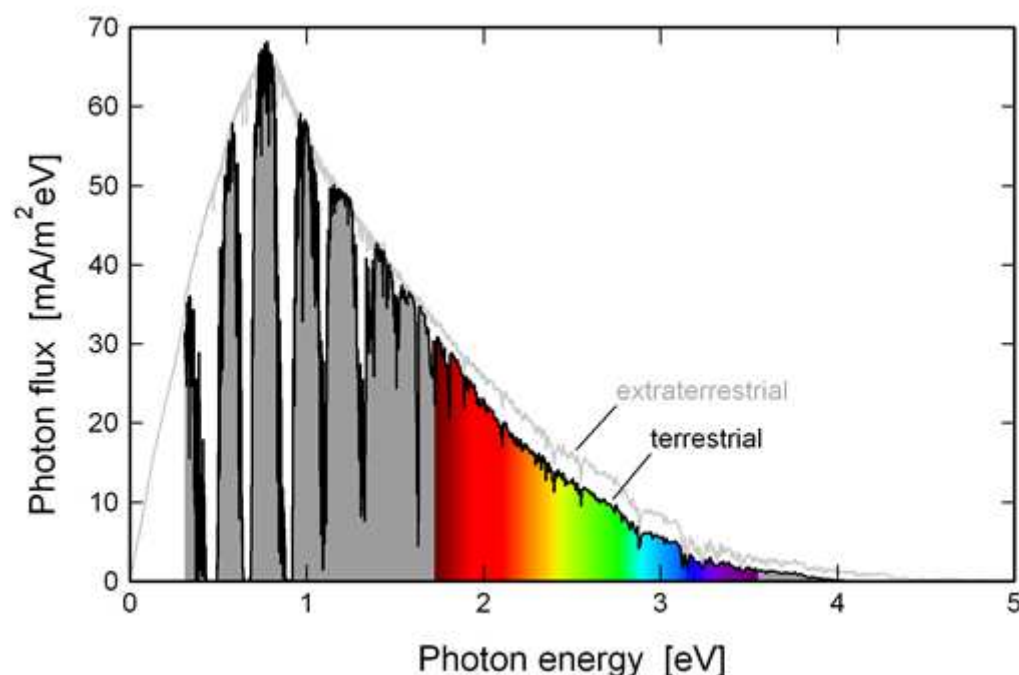
Řešení (snad alespoň částečné ...): kovové nanoklastry na povrchu polovodivého katalyzujícího materiálu. Elektrony se na ně přesunou a věnují se tam produkci H_2 , díry zůstanou na polovodiči a věnují se tam produkci O_2 .

Efektivní využití slunečního spektra

Čím širší zakázaný pás (E_g), tím je pravděpodobnější že se výše uvedené energetické hladiny trefí dovnitř pásu

Čím užší E_g , tím větší část slunečního spektra se využije (\Leftrightarrow dokáže excitovat el. z valenčního pásu do vodivostního)

Uvedené trendy jdou proti sobě - proto je téma zajímavé

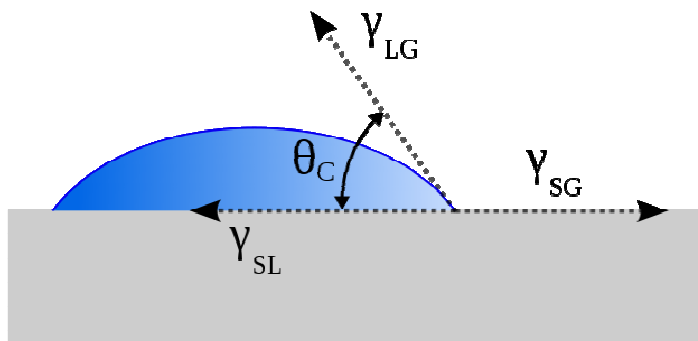


Hydrofobicita a hydrofilicita

Pro připomenutí: kontaktní úhel $\theta_C > 90^\circ \Rightarrow$ hydrophobic
 $\theta_C < 90^\circ \Rightarrow$ hydrophilic

Kontaktní úhel vodní kapky je dán poměrem

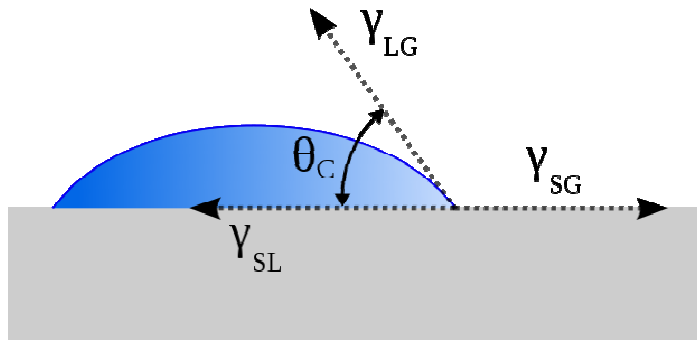
- povrchové energie materiálu (γ_{SG}),
- povrchové energie vody (γ_{LG}) a
- energie rozhraní materiál-voda (γ_{SL})



$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C$$

(Youngova rovnice)

Hydrofobicita a hydrofilicita



$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C$$

(Youngova rovnice)

Jak energie ovlivnit: například elektronegativitou přítomných prvků. Pro oxidy a nitridy kovů:

- kov má menší elektronegativitu \Rightarrow méně vytváří koordinačně kovalentní vazby k vodnímu O \Rightarrow povrch je hydrofobnější
- nitrid místo oxidu \Rightarrow na dusíku (menší elektronegativita, jen jeden lonepair) jsou elektrony méně lokalizovány \Rightarrow slabší vodíkové můstky k vodnímu H \Rightarrow povrch je hydrofobnější

Journal
of the American Ceramic Society

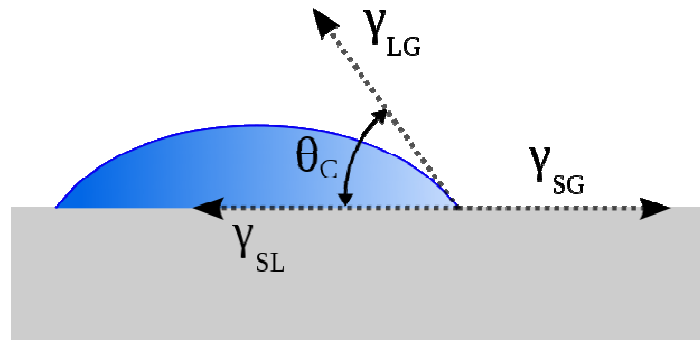


Rapid Communication

Hydrophobicity of Thin Films of Compounds of Low-Electronegativity Metals

Sergei Zenkin, Šimon Kos, Jindřich Musil

Hydrofobicita a hydrofilicita



$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C$$

(Youngova rovnice)

To vše pro ideálně rovný povrch. Drsný povrch:
zavedeme r = skutečná plocha povrchu / půdorys



Pro kontaktní úhly na rovném (θ_C) a mírně drsném (θ_C^*)
povrchu platí $\cos \theta_C^* = r \cdot \cos \theta_C$ (Wenzelova rovnice)

$r > 1 \Rightarrow$ zvyšuje $|\cos \theta_C^*| \Rightarrow$ vzdaluje θ_C od 90°

Drsnost tedy dělá - **hydrofobní povrch ještě hydrofobnější**
- **hydrofilní povrch ještě hydrofilnější**

Fotoindukovaná hydrofilicita

1) dopadající foton (opět $h\nu > E_g$) vytvoří pár elektron+díra
catalyst (např. TiO_2) + $h\nu > E_g \rightarrow h^+ + e^-$

2a) elektron redukuje Ti^{4+} na Ti^{3+}

$\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} \Rightarrow$ atomů O v jeho okolí je teď přebytek

2b) díry vytvoří z nadbytečných kyslíkových iontů volný O_2

$4h + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 \Rightarrow$ zůstanou kyslíkové vakance

3) na uvolněná místa (viz vakance) se navážou skupiny OH

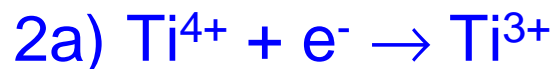


změna sítě vodíkových a koordinačně kovalentních vazeb
(nevedou od vodního O a H k povrchovému Ti a O,
ale od vodního O k povrchovému H)

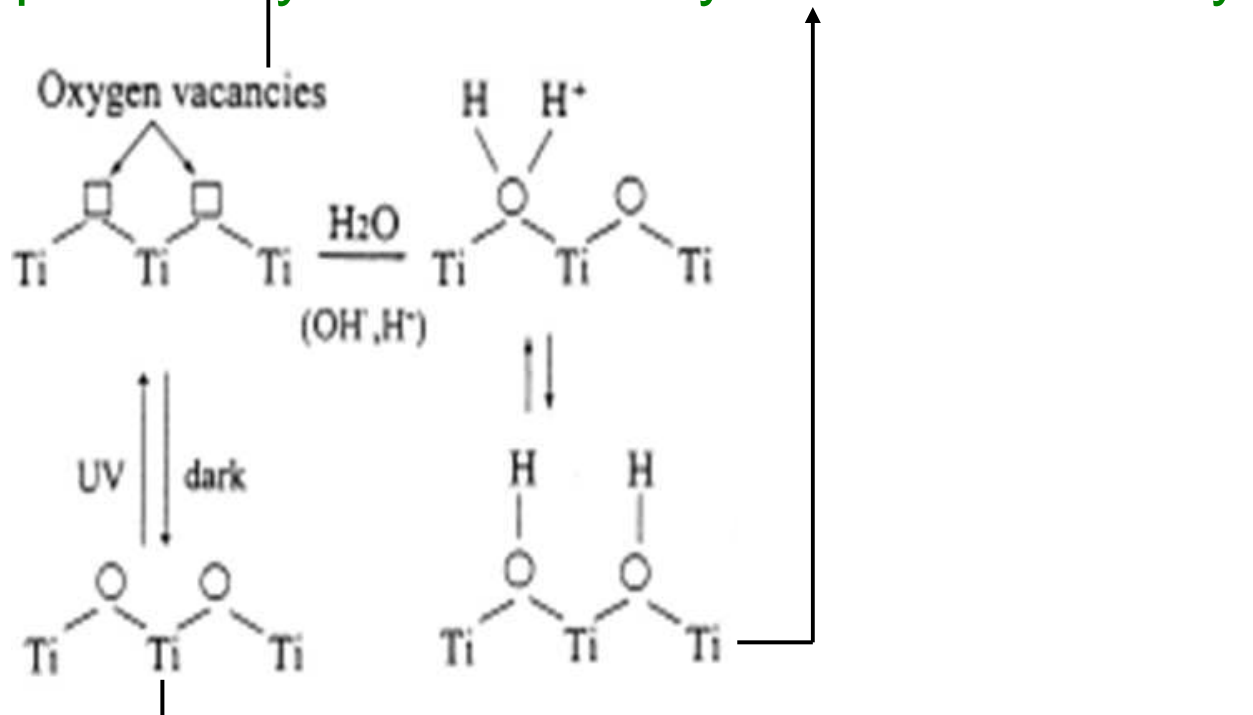


změna povrchové energie vystupující ve vzorci pro
kontaktní úhel \Rightarrow hydrofilicita místo hydrofobicity

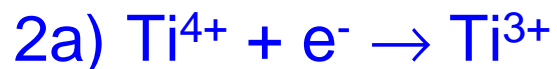
Fotoindukovaná hydrofilicita



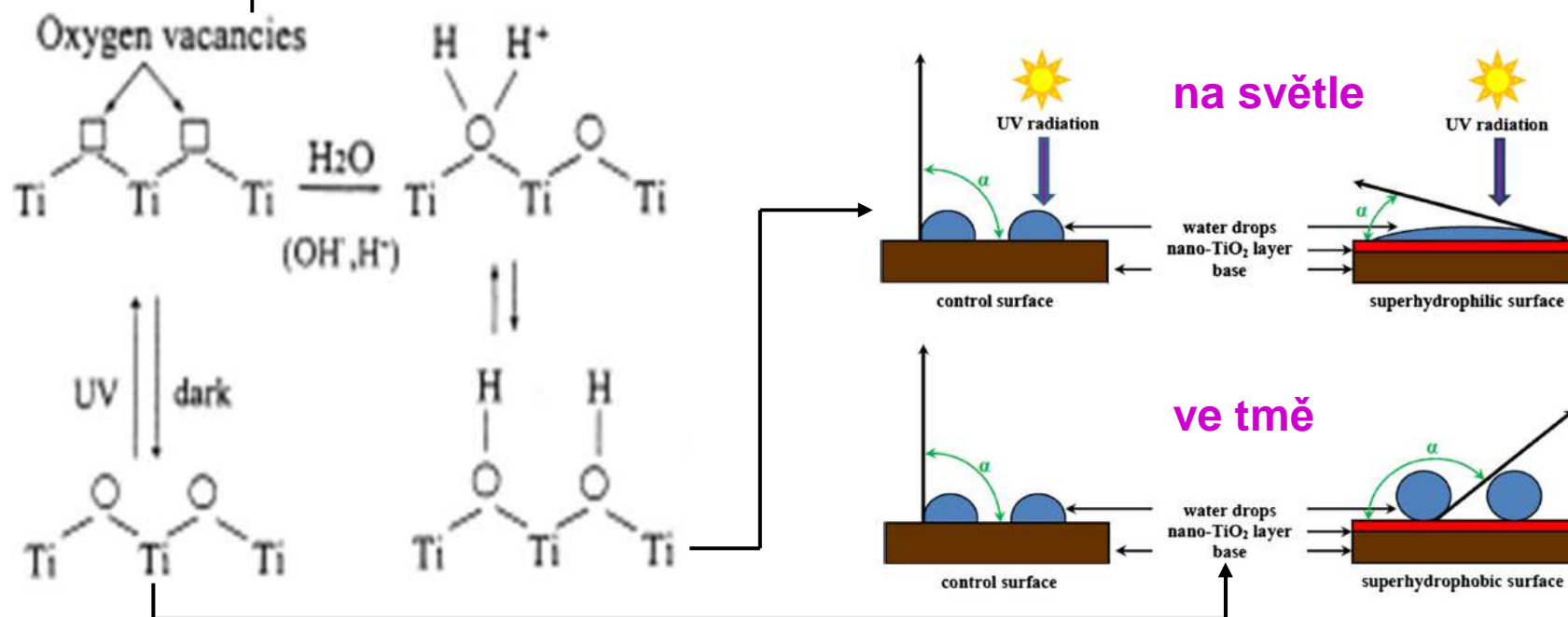
3) na uvolněná místa se navážou skupiny OH \Rightarrow změnění se sítě povrchových vazeb \Rightarrow hydrofilicita místo hydrofobicity



Fotoindukovaná hydrofilicita



3) na uvolněná místa se navážou skupiny OH \Rightarrow změni se síť povrchových vazeb \Rightarrow hydrofilicita místo hydrofobicity



[obr. z J. Bogdan et al., *Nanoscale Res. Lett.* 10, 57 (2015)]

Termochromický jev

Mnoho materiálů mění při změně teploty atomární strukturu

U některých to optické vl.
neovlivní (např. vysoké
 E_g v obou případech)

U některých to optické vl.
kvalitativně ovlivní
(jsou termochromické)

Jde buď "jen" o změnu
mezi dvěma
neprůhlednými barvami

... nebo o kvalitativní
změnu mezi průhledností
a neprůhledností

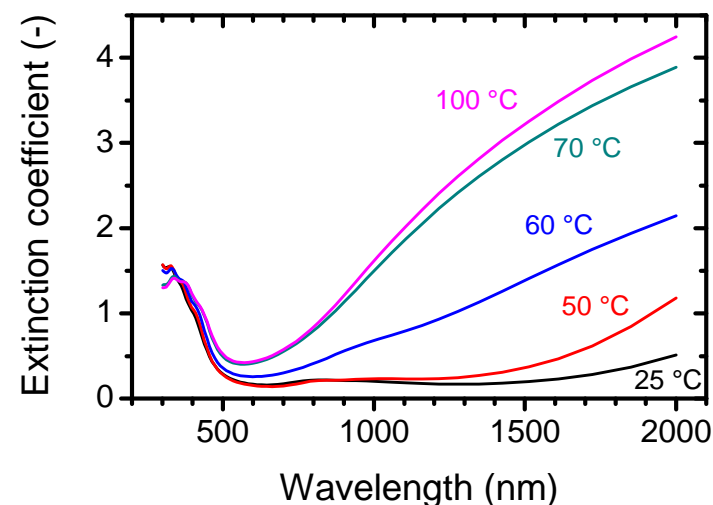
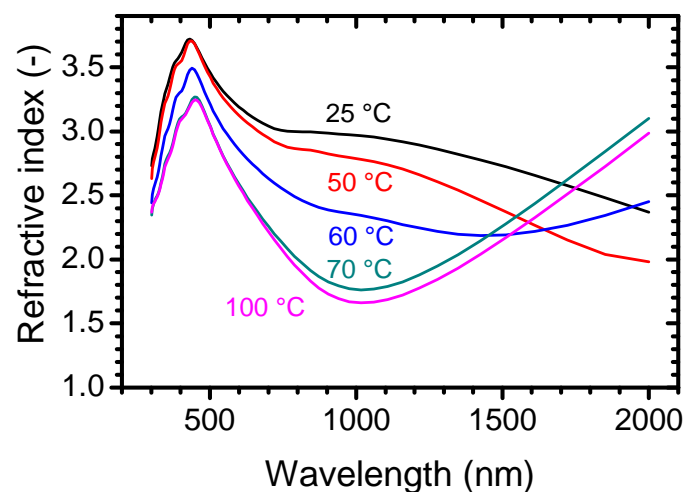
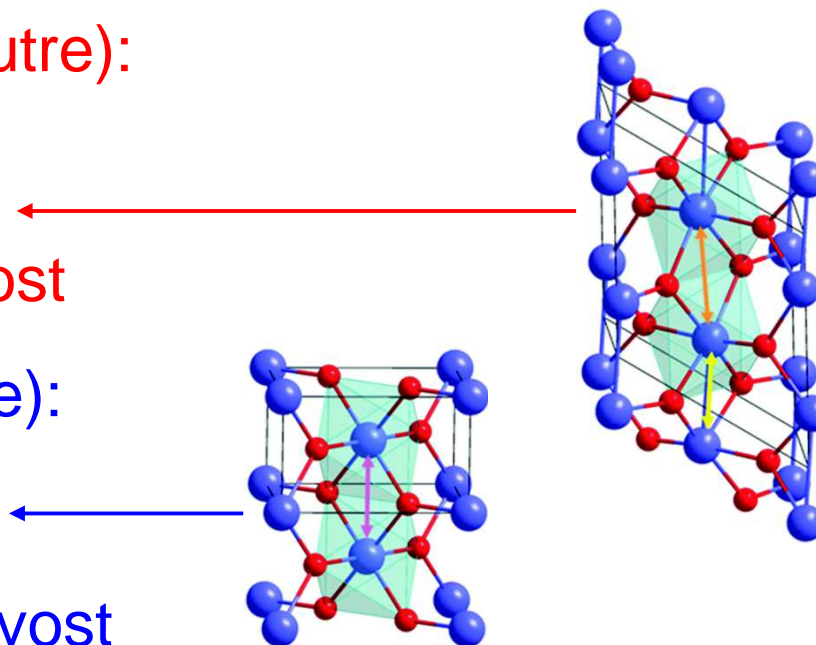
Změna může nastat na
nezajímavé teplotě

... nebo na teplotě která
dělá efekt využitelným
(např. požadovaná
teplota v místnosti)

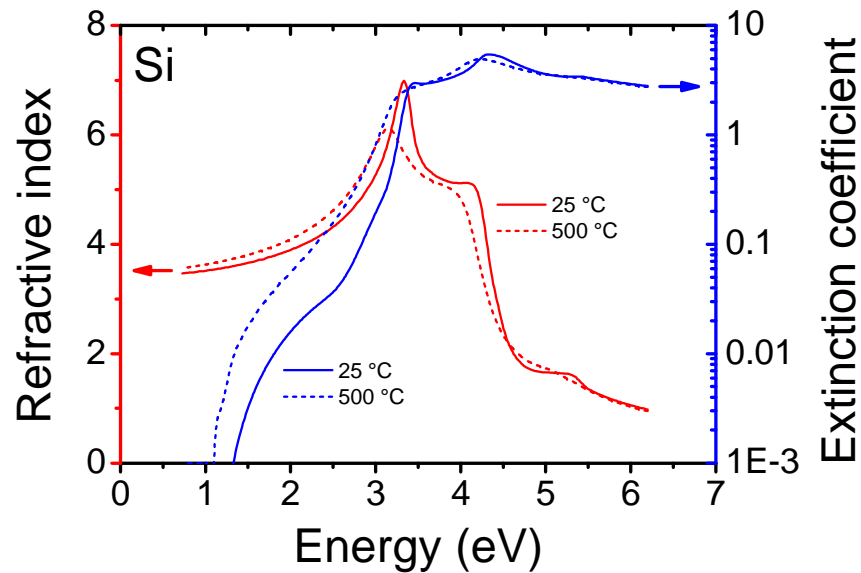
Termochromický jev - VO_2

Nízká teplota (monoclinic structre):
zakázaný pás
opticky průhledný
nízká elektrická a tepelná vodivost

Zvýšená teplota (rutile structre):
uzavření zakázaného pásu
opticky neprůhledný
vysoká elektrická a tepelná vodivost

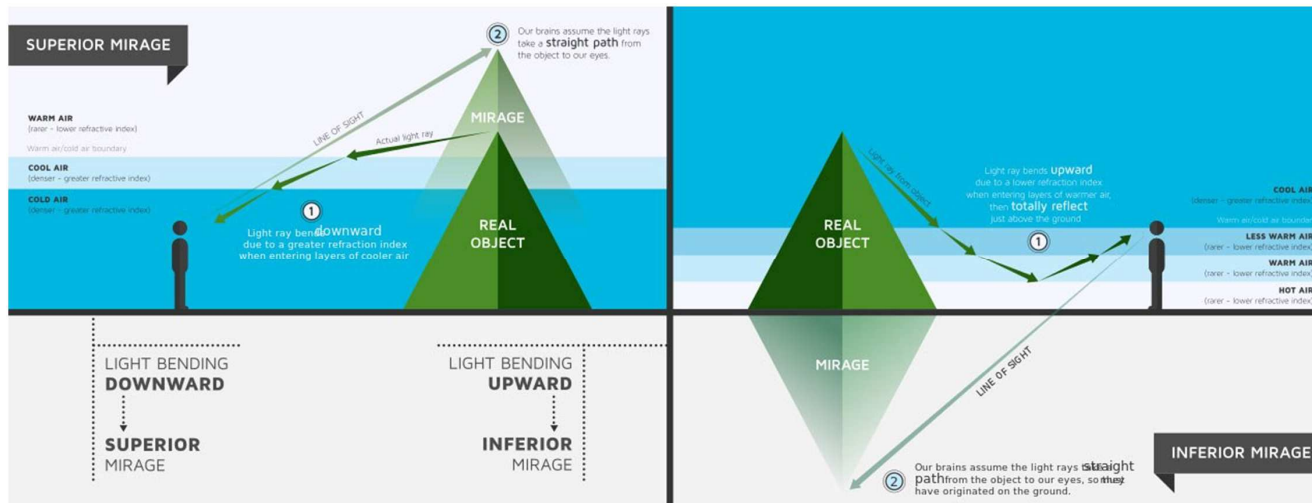


Fata morgana



Paralelně k "pravému" termochromickému jevu (změnám struktury) závisí optické vlastnosti na T kvůli změnám hustoty (i pro stejnou strukturu).

První příklad: Si



Druhý příklad:
vzduch
(teplejší je řidší,
proto nižší n)
⇒ fata morgana

Elektrochromický jev

Změna optických vlastností (\Leftrightarrow el. struktury) v důsledku

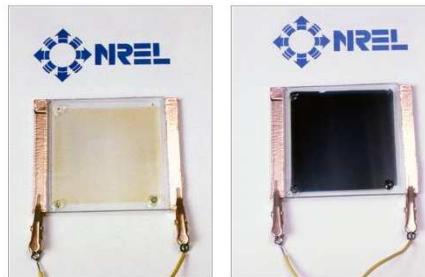
- přidání elektronu (cathodic coloration)

 - oxidy W (WO_3 ; nejpoužívanější), Mo, Ta, Nb, V, ...

- odebrání elektronu (anodic coloration)

 - oxidy Cr, Mn, Fe, Co, Ni, opět V, ...

Kvůli zachování neutrality musí být el. následován iontem (H^+ , Li^+) který do té chvíle vyčkává na protější elektrodě (již při výrobě zařízení - např. elektrochromických oken - je třeba zajistit aby byl k dispozici). **Nejde tedy jen o změnu souřadnic atomů (jako u termochromického efektu), ale o změnu množiny přítomných atomů jako takové.**



doc. Jiří Houška (KFY FAV ZČU)

Elektrochromický jev

Změna optických vlastností (\Leftrightarrow el. struktury) v důsledku

- přidání elektronu (cathodic coloration)

 - oxidy W (WO_3 ; nejpoužívanější), Mo, Ta, Nb, V, ...

- odebrání elektronu (anodic coloration)

 - oxidy Cr, Mn, Fe, Co, Ni, opět V, ...

Kvůli zachování neutrality musí být el. následován iontem (H^+ , Li^+) který do té chvíle vyčkává na protější elektrodě.

Přesných mechanismů bylo navrženo více. Co mají známé termochromické oxidy společné je koordinační číslo kovových atomů = 6 (MO_6 osmistěny jako stavební jednotky).

Funguje i u amorfních materiálů.

Na rozdíl od termochr. efektu vyžaduje externí napětí. Energii ovšem stačí dodat jednorázově, změna barvy pak trvá.

Termoelektrický jev

Seebeckův koeficient S

Různé konce materiálu jsou na různých teplotách



Difuze teplejších nosičů náboje je rychlejší, ve stacionárním stavu se proto nosiče náboje hromadí na studeném konci a vzniká elektrické napětí

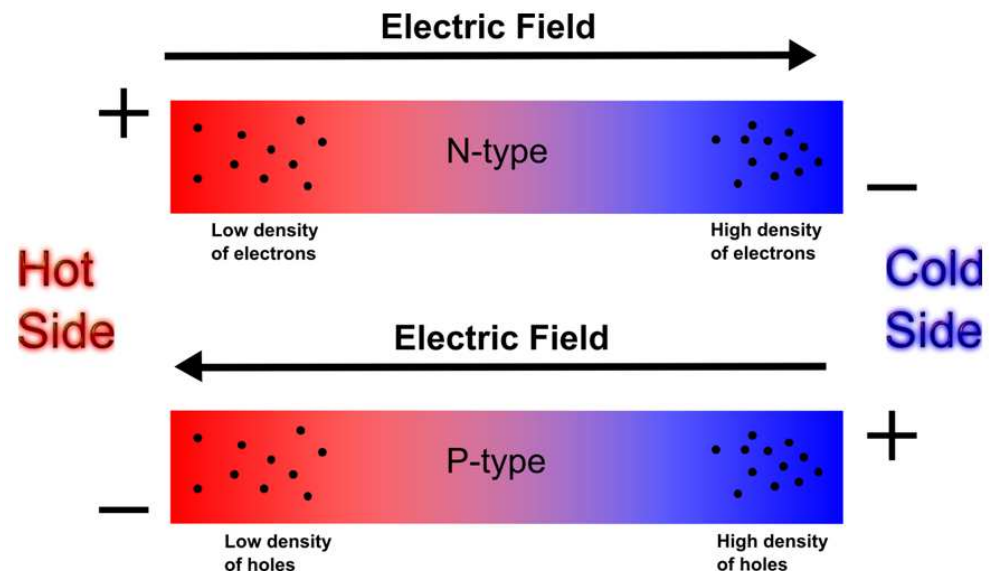
$$U = -S\Delta T$$

Nosiče náboje jsou kladné

$$\Leftrightarrow S > 0$$

Nosiče náboje jsou záporné

$$\Leftrightarrow S < 0$$



Termoelektrický jev

Seebeckův jev (praktičtější upořádání)

Nyní máme na různých teplotách opačné konce **dvou** materiálů s různými Seebeckovými koeficienty.



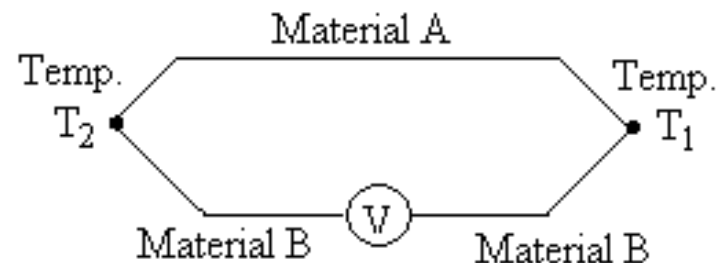
Díky tomu můžeme **kdekoliv** kde vzniklou smyčku přerušíme (nikoliv jen mezi nejteplejším a nejstudenějším místem jako na minulém slidu) odebírat elektrické napětí

$$U = \Delta S \Delta T,$$

popř.

$$U = \int \Delta S(T) dT$$

pokud S závisí na teplotě



Termoelektrický jev

Seebeckův jev (praktičtější upořádání)

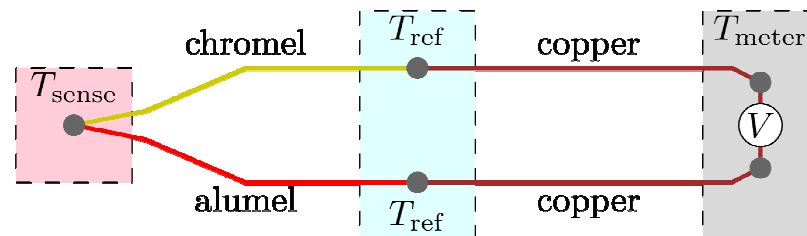
Nyní máme na různých teplotách opačné konce **dvou** materiálů s různými Seebeckovými koeficienty.



Díky tomu můžeme **kdekoliv** kde vzniklou smyčku přerušíme (nikoliv jen mezi nejteplejším a nejstudenějším místem jako na minulém slidu) odebírat elektrické napětí

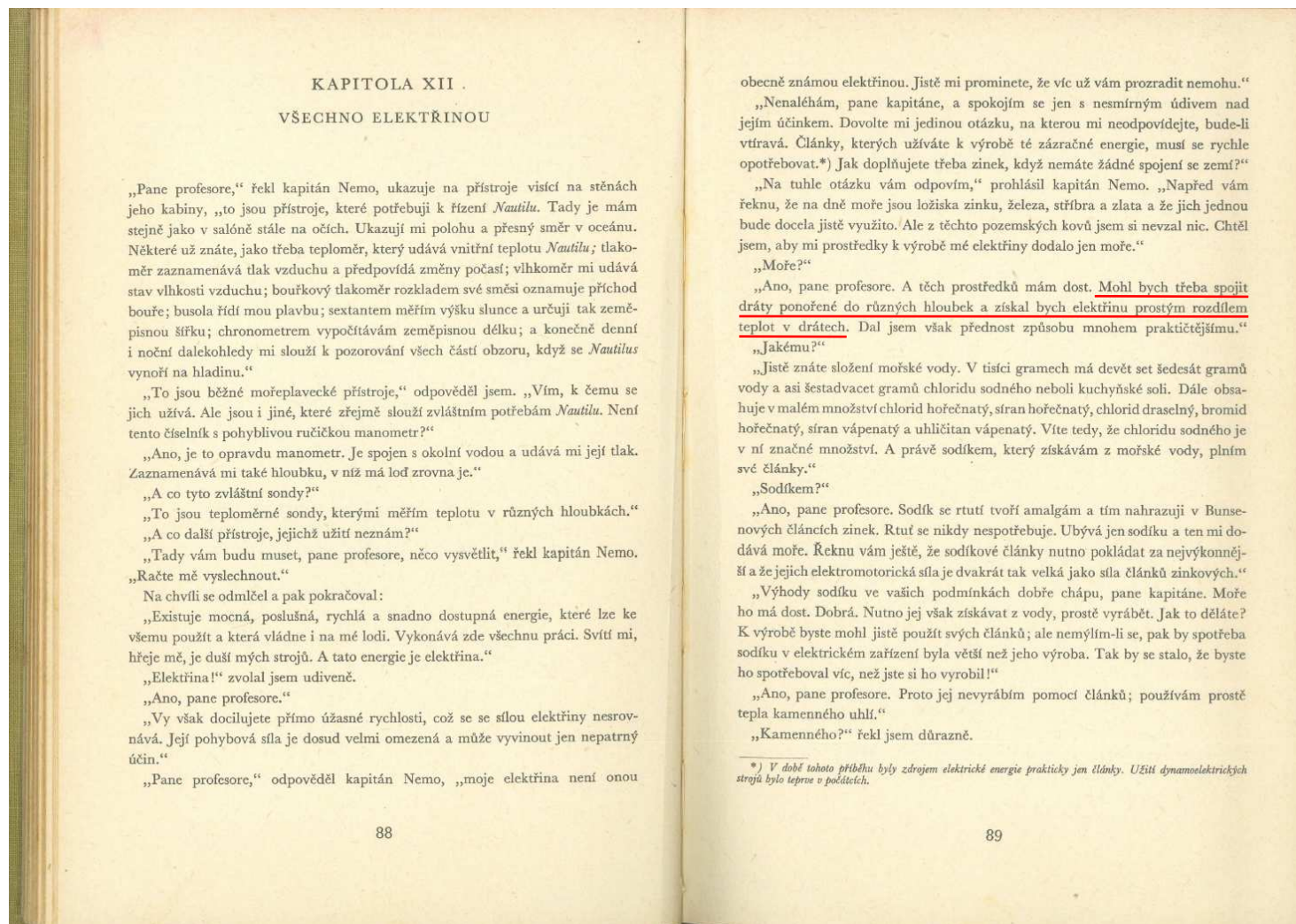
$$U = \Delta S \Delta T$$

Nejde jen o zdroj energie, ale také o možnost měřit rozdíl teplot ze kterého napětí vzešlo - viz termočláanky v jakékoliv laboratoři KFY



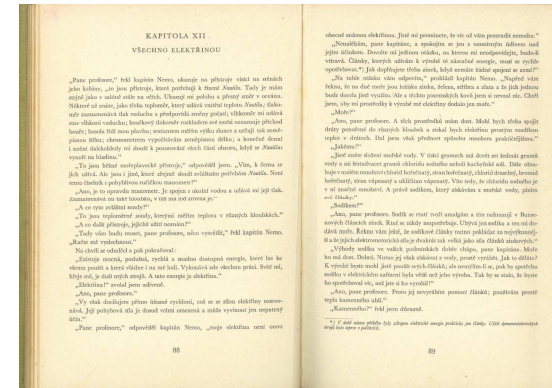
Jules Verne

Dvacet tisíc mil pod mořem



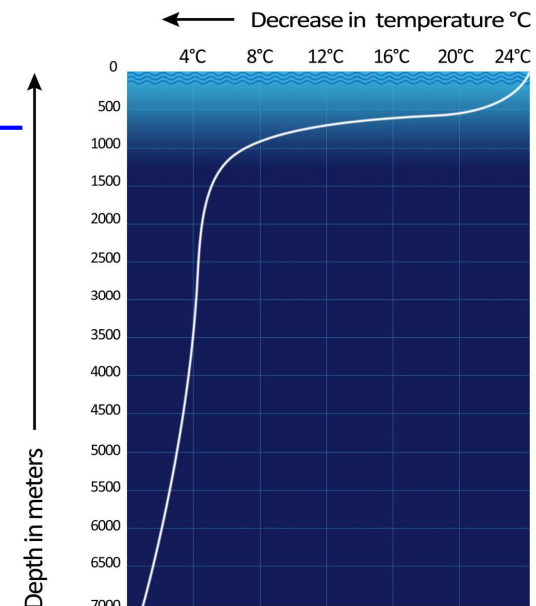
Jules Verne Dvacet tisíc mil pod mořem

Jako malý chlapec ←
jsem knize (1. vydání 1870)
nerozuměl. Nyní již vím,
že šlo o termoelektrický
jev (Seebeck, 1821).



Kvalitativně to (zejména v tropickém
moři - větší ΔT) může fungovat. ←

Podrobnější ověřování (zrychlení v dělovém náboji
při cestě na Měsíc, krasové útvary v žule [a současný výskyt tvorů všech
kontinentů, mj. od tuleňe po dikobraza] na Tajuplném ostrově, popisy výroby
a vlastností oceli a litiny v Ocelovém městě nebo před cestou na Měsíc, ...)
u Verna neradím.



Jules Verne

Dvacet tisíc mil pod mořem

Když jsme u toho: jak že to tedy kapitán Nemo získával elektřinu, když termoelektrický jev zavrhl?

„Ano, pane profesore. A těch prostředků mám dost. Mohl bych třeba spojit dráty ponořené do různých hloubek a získal bych elektřinu prostým rozdílem teplot v drátech. Dal jsem však přednost způsobu mnohem praktičtějšímu.“
„Jakému?“

...

„Ano, pane profesore. Sodík se rtutí tvoří amalgám a tím nahrazuji v Bunsenových článcích zinek. Rtuť se nikdy nespotřebuje. Ubývá jen sodíku a ten mi dodává moře. Řeknu vám ještě, že sodíkové články nutno pokládat za nejvýkonnější a že jejich elektromotorická síla je dvakrát tak velká jako síla článků zinkových.“

vida: Bunsenův článek s Na místo Zn

Galvanické články

nejprve nejjednodušší **Voltův článek** (1799, 1.1 eV)

Zn (anoda) + Cu (katoda) v H_2SO_4 (elektrolyt)

Zn snáze oxiduje ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) \Rightarrow

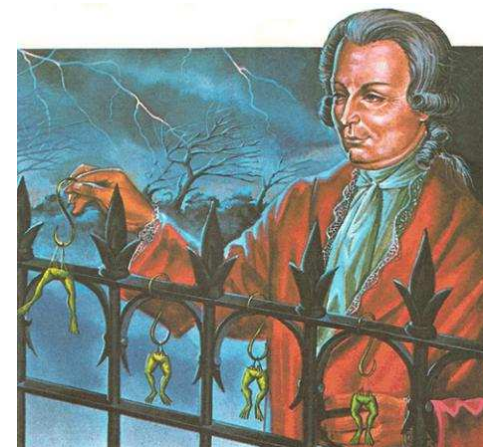
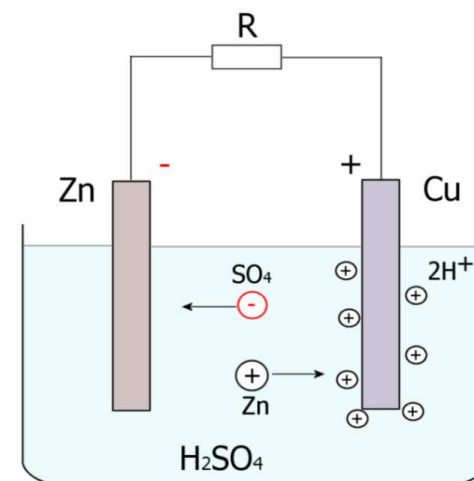
ionty Zn^{2+} se uvolňují do elektrolytu

(reakce $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$) \Rightarrow

na Zn elektrodě zůstává záporný náboj.

Cu (noble metal) se v elektrolytu rozpouští méně, na Cu elektrodě je méně záporný náboj \Rightarrow potenciálový rozdíl.

Původní verze (Galvani): mosazný háček místo Zn, železné zábradlí (v jiné verzi železný nůž) místo Cu, žabí stehýnka jako elektrolyt a voltmetr zároveň



Galvanické články

Voltův článek (1799, 1.1 eV)

Zn (anoda) + Cu (katoda) v H_2SO_4 (elektrolyt)

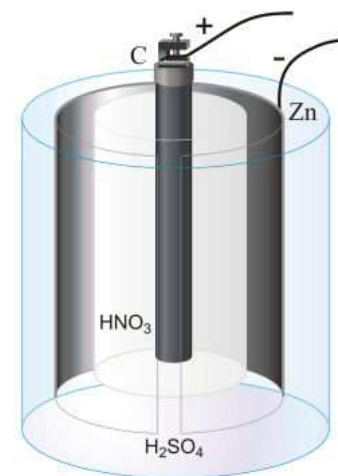


Bunsenův článek (1841, 1.9 eV)

Zn (anoda) v H_2SO_4 (elektrolyt) + C (katoda)
v HNO_3 (oxidant, nazývaný též depolarizátor),
oddělené membránou



případně H_2CrO_4 nebo $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (na ionty $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vede obojí)
místo HNO_3 : ani ne tak kvůli mírně vyššímu napětí,
ale aby při reakci nevznikaly plyny (H_2 , NO_2)



Galvanické články

Zinkouhlíkový článek (1.5 eV, suchý - elektrolyt jako pasta)

Zn (anoda) v NH_4Cl (elektrolyt) + C (katoda) v MnO_2 (oxidant)



Zinkochloridový článek (1.5 eV, "heavy duty")

Zn (anoda) v ZnCl_2 (elektrolyt) + C (katoda) v MnO_2 (oxidant)

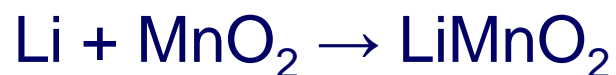


ještě sušší: H_2O je na levé straně rovnice, tj. spotřebovává se

nejčastější verze **Lithiového článku** (3.3 V)

Li (anoda) v LiClO_4 (elektrolyt) + C (katoda) v MnO_2 (oxidant)

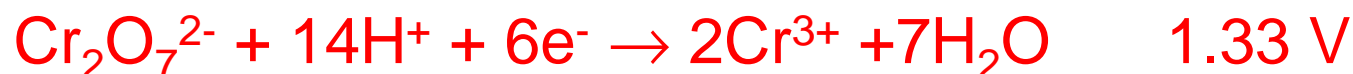
(zde se často MnO_2 nenazývá oxidant nebo depolarizer ale rovnou katoda, zatímco C/kov se nazývá current collector)



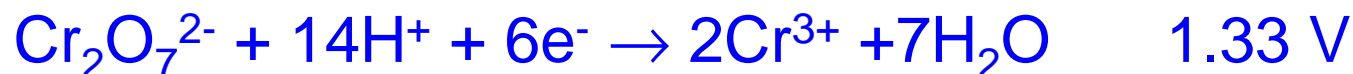
Jules Verne

Dvacet tisíc mil pod mořem

Bunsenův článek (verze s $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):



Verneův-Nemův článek:



Skutečně dvojnásobek, v tom má Verne pravdu
(ale případný pokus - ponoření sodíku do kyseliny
sírové - chci vidět jen z bezpečné vzdálenosti)

Termoelektrický jev

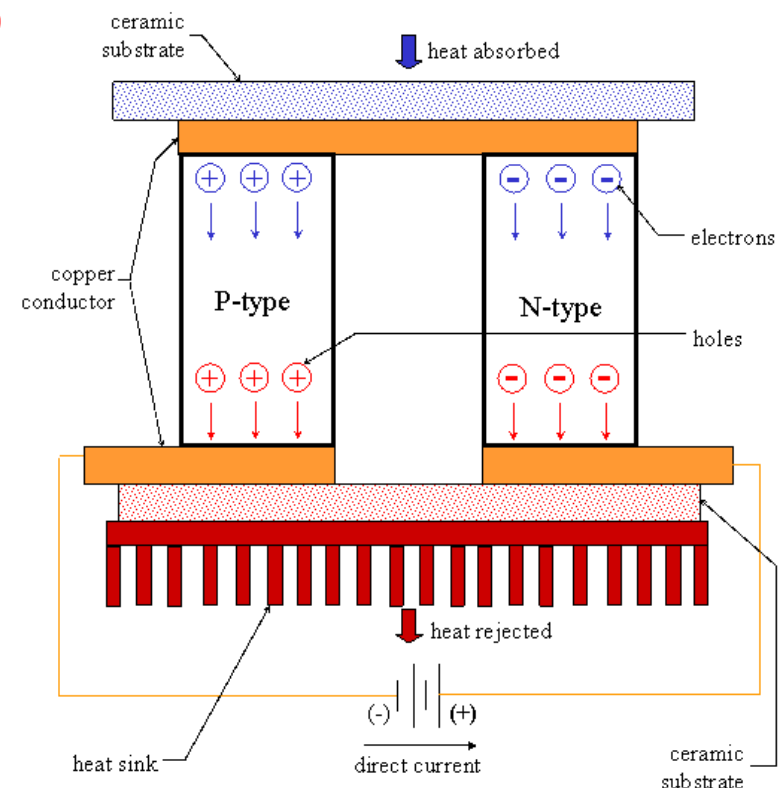
Peltierův jev

Opak Seebeckova jevu (kde je rozdíl teplot zdrojem napětí): stejný obvod jako o 3-4 slidy dříve, jen zaměníme vstupní a výstupní veličinu - **zde je napětí zdrojem rozdílu teplot**

$$dQ/dt = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I \text{ (podrobněji níže)}$$

Pro polaritu napětí na obrázku se majoritní nosiče náboje v obou materiálech pohybují směrem dolů, a odnášejí tam teplo

Užití např. při chlazení CCD čipů (mj. v detektorech Ramanova spektroskopu na KFY)



Termoelektrický jev

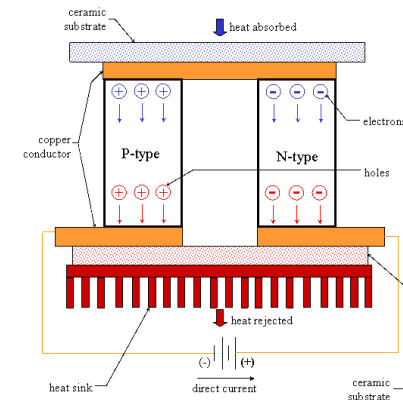
Peltierův jev z hlediska elektronové struktury

Při vstupu z kovu do 'n' polovodiče (na obr. **nahore**) musí elektrony vyskočit z Fermiho meze do vodivostního pásu nad Fermiho mez, o spotřebovanou energii **ochladí** své okolí

Při výstupu z 'n' polovodiče (na obr. **dole**) elektrony spadnou zpět na Fermiho mez, přebytečnou energii **ohřejí** své okolí

Při vstupu z kovu do 'p' polovodiče (na obr. **dole**) elektrony z Fermiho meze anihilují s dírami které jsou ve valenčním pásu pod Fermiho mezí, přebytečnou energii **ohřejí** své okolí

Při výstupu z 'p' polovodiče (na obr. **nahore**, kde vznikají díry) musí elektrony vyskočit z valenčního pásu na Fermiho mez (a nechat tam díru), o spotřebovanou energii **ochladí** své okolí



Termoelektrický jev

Thomsonův jev

Pohlcování nebo uvolňování tepla vodičem kterým prochází elektrický proud, pokud je podél vodiče teplotní gradient

Nejde o výkon $I \cdot U = I \cdot R^2$, ale o teplo "navíc" (i při $R = 0$)

Matematik: jde o "opravu 2. řádu" plynoucí z (možné) závislosti Seebeckova (\Leftrightarrow Peltierova) koeficientu na teplotě

Fyzik: jde o kontinuální verzi Peltierova jevu popsaného výše: pokud se podél vodiče mění Seebeckův (\Leftrightarrow Peltierův) koef. (protože závisí na T a podél vodiče je teplotní gradient), je každý bod "spojem dvou různých materiálů" kde podle směru I dochází k pohlcování nebo uvolňování tepla (Peltierově jevu)

$dQ/dt = K \cdot I \cdot \nabla T \cdot dx$ (podrobněji níže)

Termoelektrický jev - vzorce (zjednodušené)

Kontaktní napětí

- napětí V_C vytváří bariéru pro difuzi nosičů náboje (konc. n_A , n_B), aby jejich tok (bez vnějšího napětí) byl nulový:

$$n_A \cdot e^{-eV_C/kT} = n_B, \text{ tedy } V_C = (kT/e) \cdot \ln(n_A/n_B)$$

Peltierův jev:

- teplo uvolňující se nebo pohlcující se na rozhraní je rovné součinu proudu a urychlujícího / zpomalujícího napětí:
 $dQ/dt = V_C \cdot I$ (zákon zachování energie)
- znaménko podle konvence; lze nalézt i s mínusem (totéž platí i pro Thomsonův jev, tj. kontinuální verzi Peltierova), v každém případě se mění se změnou směru proudu
- pro zápis použitý o 3 slidy výše $dQ/dt = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I$ odsud plyne
 $\Pi = (kT/e) \cdot \ln(n)$

Termoelektrický jev - vzorce (zjednodušené)

Kontaktní napětí

$$V_C = (kT/e) \cdot \ln(n_A/n_B)$$

Peltierův jev

$$dQ/dt = \Delta\Pi \cdot I \text{ kde } \Delta\Pi = V_C$$

Seebeckův jev

- podél smyčky ze dvou materiálů naměříme rozdíl obou kontaktních napětí: $\Delta V_C = (k/e) \cdot \ln(n_A/n_B) \cdot \Delta T$
- pro zápis použitý o 13 slidů výše $U = \Delta S \Delta T$ odsud plyne $\Delta S = (k/e) \cdot \ln(n_A/n_B)$
- odsud vztah k Peltierovu koeficientu $S = \Pi/T$, $\Delta S = \Delta\Pi/T$

Termoelektrický jev - vzorce (zjednodušené)

Kontaktní napětí

$$V_C = (kT/e) \cdot \ln(n_A/n_B)$$

Peltierův jev

$$dQ/dt = \Delta\Pi \cdot I \text{ kde } \Delta\Pi = V_C$$

Seebeckův jev

$$U = \Delta S \Delta T \text{ kde } \Delta S = (k/e) \cdot \ln(n_A/n_B) = \Delta\Pi/T$$

Thomsonův jev

- kontinuální verze Peltierova jevu, kde $dQ/dt = V_C \cdot I = \Delta S \cdot T \cdot I$
- proto $dQ/dt = (dS/dx) \cdot T \cdot I \cdot dx = (dS/dT) \cdot (dT/dx) \cdot T \cdot I \cdot dx = (dS/dT) \cdot \nabla T \cdot T \cdot I \cdot dx$
- pro zápis použitý o 3 slidy výše $dQ/dt = K \cdot I \cdot \nabla T \cdot dx$ odsud plyne $K = T \cdot (dS/dT)$

Transparentní vodivé oxidy

	vodivé	nevodivé
průhledné	poslední neprobrané: TCOs	jasné (vysoký E_g)
neprůhledné	jasné (nízký / nulový E_g)	viz výše (některé molecular solids)

Transparentní vodivé oxidy

Průhlednost díky dostatečně širokému zakázanému pásu (proto oxidy). Např. ZnO má E_g kolem 3.5 eV, In_2O_3 kolem 3.7 eV \Rightarrow obsahuje viditelné spektrum 1.5-3 eV, a přitom není zbytečně široký (což by komplikovalo účinné dopování).

Elektrická vodivost díky nenulovému obsahu volných nosičů náboje, za které zodpovídá

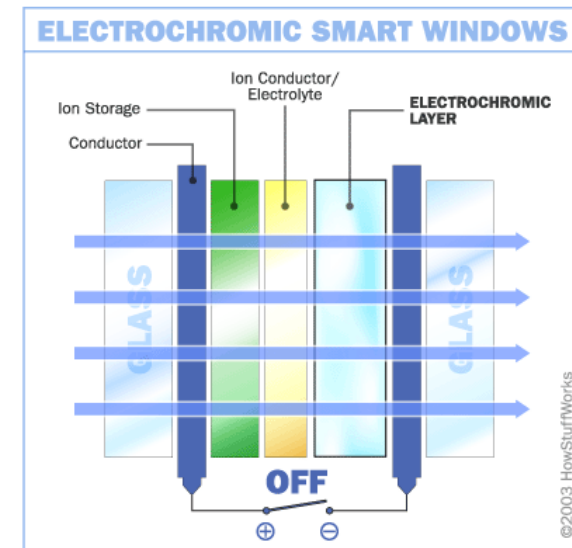
- dopování dalším prvkem (ZnO:Al , $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, atd.) - jako u Si (ale Si má úzký zakázaný pás 1.1 eV, tj. je neprůhledný)
- mírně podstechiometrické složení (někdy podpořeno obsahem vodíku) - "dopantem" jsou kyslíkové vakance (nebo intersticiální atomy kovu)

Typická rezistivita (při dostatečné průhlednosti) 10^{-3} - $10^{-4} \Omega\text{cm}$ (o 2 řády horší než vodiče jako Cu, ale pro mnoho aplikací stačí)

Transparentní vodivé oxidy

Užití (příklady)

- dotykové panely
- LEDs
- sluneční články (popsané níže) - nestačí že vyrobí energii, musíme ji také odvést pryč a sluneční článek přitom nestínit
- elektrochromická okna (popsaná výše; obrázek zde)
- atd. ... v zásadě tam kde potřebujeme průhlednou elektrodu



Transparentní vodivé oxidy

Stručné připomenutí z přednášky č. 4: volné nosiče náboje jsou zodpovědné za příspěvek k celkové permitivitě

$$\epsilon_{\text{Drude}} = -\hbar^2 \sigma_{\text{dc}} / \epsilon_0 \cdot [(\tau E^2 - i\hbar E) / (\tau^2 E^4 + \hbar^2 E^2)]$$

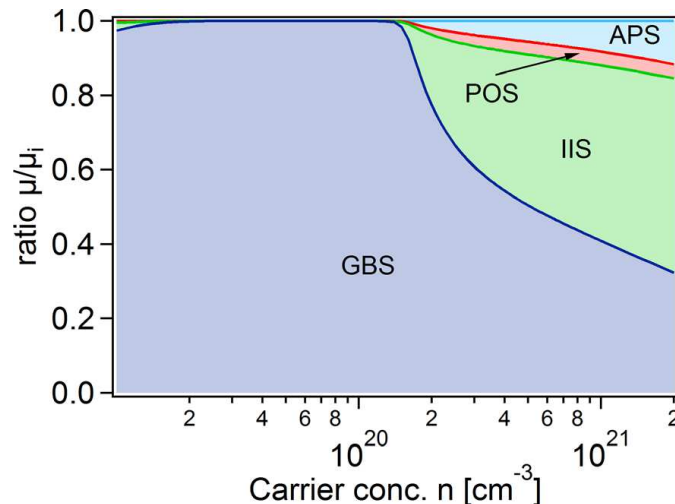
V NIR (a výše) ve jmenovateli dominuje člen $\tau^2 E^4 \Rightarrow$ při fixní elektrické vodivosti (fixním součinu $n\tau$) **je pro průhlednost lepší mít méně pohyblivějších nosičů náboje**

Pohyblivost volných nosičů náboje kazí zejména

- rozptyl na defektech, tzv. **ionized impurity scattering** (tyto defekty jsou ovšem zároveň zodpovědné za samotnou přítomnost nosičů náboje - viz poznámku o dopování výše)
- obtížný přechod přes / tunelování skrz hranice zrn (z hlediska elektronové struktury také druh defektu), tzv. **grain boundary scattering** nebo **grain barrier limited transport**

Transparentní vodivé oxidy

- rozptyl na defektech, tzv. **ionized impurity scattering** (tyto defekty jsou ovšem zároveň zodpovědné za samotnou přítomnost nosičů náboje - viz poznámku o dopování výše, proto jde o **dominantní proces při vysokém n**)
- obtížný přechod přes / tunelování skrz hranice zrn (z hlediska elektronové struktury také druh defektu), tzv. **grain boundary scattering - dominantní proces při nízkém n**



APS: acoustical mode phonon scattering

POS: optical mode phonon scattering

IIS: ionized impurity scattering

GBS: grain boundary scattering

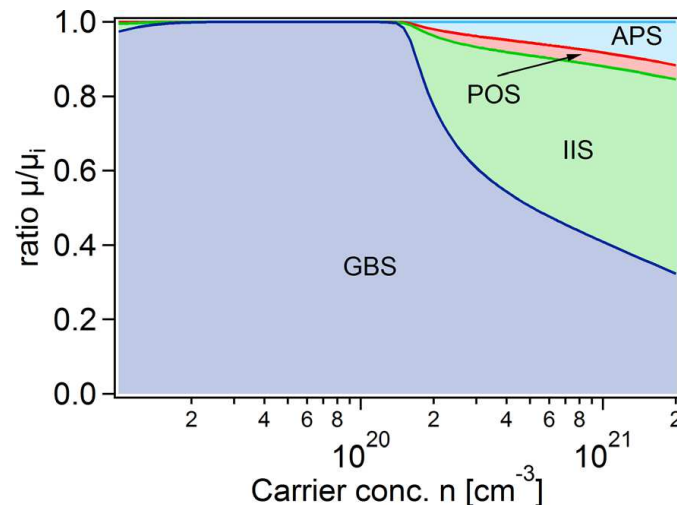
[A. Bikowski, J. Appl. Phys. 116, 143704 (2014)]

Transparentní vodivé oxidy

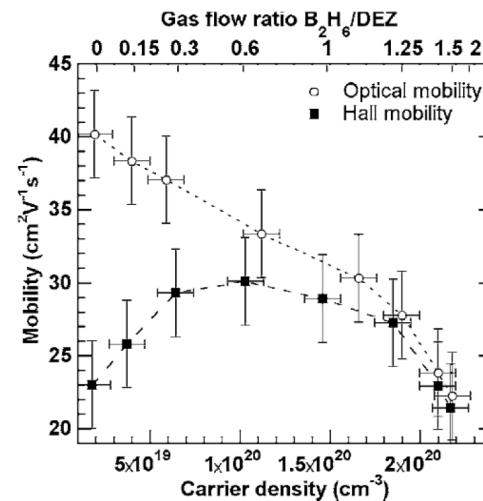
o 2 slidy výše $\epsilon_{\text{Drude}} = -\hbar^2 \sigma_{\text{dc}} / \epsilon_0 \cdot [(\tau E^2 - i\hbar E) / (\tau^2 E^4 + \hbar^2 E^2)]$

⇒ při fixní elektrické vodivosti (fixním součinu $n\tau$) je pro průhlednost lepší mít méně pohyblivějších nosičů náboje

Při pohlcování světla se GBS neprojevívá tolik jako při vedení proudu (elektrony jen oscilují uvnitř zrn, nemusí přecházet jejich hranice) ⇒ "optická" pohyblivost je vyšší než "elektrická"



[A. Bikowski, J. Appl. Phys. 116, 143704 (2014)]



[Steinhauser et al., Appl. Phys. Lett. 90, 142107 (2007)]

Fyzika pevných látek 2

přednáška č. 10

- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky**
- 11) Amorfni materiály

Polovodiče

(další praktické informace, nezahrnuté do přednášky č. 4)

Pro připomenutí $v = q\tau/m^*.E = \pm\mu.E$

(k časté chybě $q\tau/2m^*.E$ viz přednáška č. 4)

a $j = nqv = nq^2\tau/m^*.E = \sigma.E = 1/\rho.E$

Kde se vezme efektivní hmotnost

(\Leftrightarrow proč se liší od hmotnosti elektronu) ?

Proč je děrová efektivní hmotnost typicky větší než elektronová (viz tabulka) ?

Group	Material	Electron	Hole
IV	Si (4K)	1.06	0.59
	Si (300K)	1.09	1.15
	Ge	0.55	0.37
III-V	GaAs	0.067	0.45
	InSb	0.013	0.6
II-VI	ZnO	0.29	1.21
	ZnSe	0.17	1.44

Polovodiče

(další praktické informace, nezahrnuté do přednášky č. 4)

Kde se vezme efektivní hmotnost?

- 2. Newtonův zákon v makrosvětě: $a = dv/dt = F/m$
- 2. Newtonův zákon pro pohyb elektronu v krystalu (za rychlost dosadíme grupovou rychlost přílušné vlny):

$$a = dv_g/dt = d/dt [d\omega(k)/dk] = dk/dt [d^2\omega(k)/dk^2]$$

a zároveň

$$F = dp/dt = \hbar dk/dt \quad (\text{protože } p = \hbar k, \text{ v.t. 4. přednáška})$$

\Downarrow

$$a = F/\hbar \cdot [d^2\omega(k)/dk^2] = F/\hbar^2 \cdot [d^2E(k)/dk^2] \quad (\text{protože } E = \hbar\omega)$$

\Downarrow (porovnáním s $a = F/m$, a přechod do 3D)

$$1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot \partial^2 E / \partial k_i \partial k_j$$

Polovodiče

(další praktické informace, nezahrnuté do přednášky č. 4)

Kde se vezme efektivní hmotnost? (z jiného hlediska)

- volný elektron: vztah mezi E a k je přesně parabolický:

$$E = mv^2/2 = p^2/2m = \hbar^2 \cdot k^2/2m \text{ (v.t. 4. přednáška)}$$



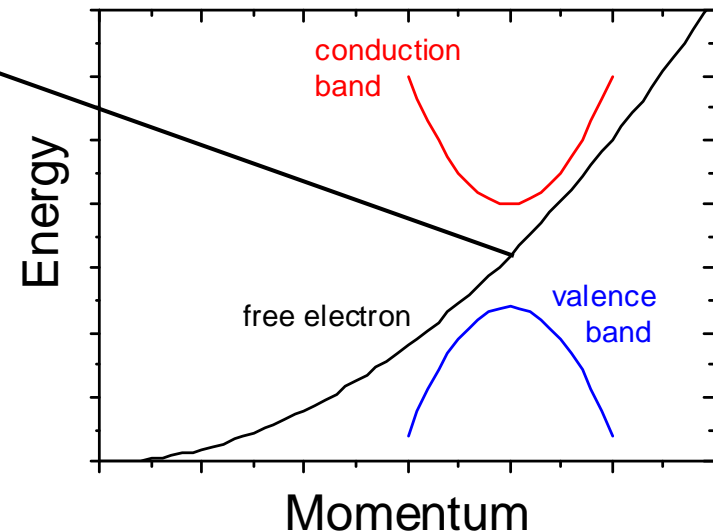
$$1/m = 1/\hbar^2 \cdot d^2 E/dk^2$$

- elektron v krystalu: dno vodivostního (díry: vrchol valenčního) pásu také aproximujeme parabolou

$$E = E_0 + \hbar^2 \cdot k^2/2m^*$$

⇓ opět

$$1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot d^2 E/dk^2 = (3D) \mathbf{1/\hbar^2 \cdot \partial^2 E/\partial k_i \partial k_j}$$



Polovodiče

(další praktické informace, nezahrnuté do přednášky č. 4)

Pro připomenutí $v = q\tau/m^*.E = \pm\mu.E$

a $j = nqv = nq^2\tau/m^*.E = \sigma.E = 1/\rho.E$

Kde se vezme efektivní hmotnost?

Proč je děrová efektivní hmotnost typicky větší než elektronová (viz tabulka) ?

Group	Material	Electron	Hole
IV	Si (4K)	1.06	0.59
	Si (300K)	1.09	1.15
	Ge	0.55	0.37
III-V	GaAs	0.067	0.45
	InSb	0.013	0.6
II-VI	ZnO	0.29	1.21
	ZnSe	0.17	1.44

- **volný elektron** : pohybový zákon (pro vedení proudu klíčový; předminulý slide) i vztah mezi energií el. stavu a hybností (o ten zde tolik nejde; minulý slide) obsahuje $1/m$

- **elektron v krystalu** : uvedené vztahy obsahují $1/\hbar^2.\partial^2E/\partial k_i\partial k_j$



efektivní hmotnost je matematická konstrukce, umožňující nám nahradit tento výraz písmenkem na které jsme zvyklí:

$$1/m^* = 1/\hbar^2.\partial^2E/\partial k_i\partial k_j$$

Polovodiče

(další praktické informace, nezahrnuté do přednášky č. 4)

Pro připomenutí $v = q\tau/m^*.E = \pm\mu.E$

a $j = nqv = nq^2\tau/m^*.E = \sigma.E = 1/\rho.E$

Kde se vezme efektivní hmotnost?

Proč je děrová efektivní hmotnost typicky větší než elektronová (viz tabulka) ?

Group	Material	Electron	Hole
IV	Si (4K)	1.06	0.59
	Si (300K)	1.09	1.15
	Ge	0.55	0.37
III-V	GaAs	0.067	0.45
	InSb	0.013	0.6
II-VI	ZnO	0.29	1.21
	ZnSe	0.17	1.44

$$1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot \partial^2 E / \partial k_i \partial k_j$$

- pro elektron v krystalu jde o to jak zakřiven je vodivostní pás
- obdobně pro díry jde o to jak zakřiven je valenční pás

Vodivostní pás je obvykle zakřivenější (zejména pro úzké zakázané pásy) \Rightarrow efektivní hmotnost elektronu je menší

Polovodiče

(další praktické informace, nezahrnuté do přednášky č. 4)

Integrací součinu

- (i) hustoty stavů ve valenčním pásu (od $-\infty$ do E_V);
viz vzorec z FPL1: $D(E) = 1/2\pi^2 \cdot (2m^*/\hbar^2)^{3/2} \cdot \sqrt{(E_V - E)}$ a
- (ii) obsazenosti stavů ($kT \ll E_g$: Boltz. rozdělení $e^{-(E - E_F)/kT}$)

Ize odhadnout hustotu děr

$$p = N_{eff}^V e^{\frac{(E_V - E_F)}{kT}} \quad \text{kde} \quad N_{eff}^V = 2 \left[\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

Obdobně integrací součinu

- (i) hustoty stavů ve vodivostním pásu (od E_C do ∞) a
- (ii) obsazenosti stavů

Ize odhadnout hustotu vodivostních elektornů

$$n = N_{eff}^C e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}} \quad \text{kde} \quad N_{eff}^C = 2 \left[\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

Polovodiče

(další praktické informace, nezahrnuté do přednášky č. 4)

$$p = N_{eff}^V e^{\frac{(E_V - E_F)}{kT}}$$

$$n = N_{eff}^C e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}}$$

$$N_{eff}^V = 2 \left[\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

$$N_{eff}^C = 2 \left[\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

Součin obou koncentrací

$$np = N_{eff}^C e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}} N_{eff}^V e^{\frac{(E_V - E_F)}{kT}} = N_{eff}^C N_{eff}^V e^{\frac{E_V - E_C}{kT}}$$

nezávisí na E_F . Dopováním (posouváním E_F)
tedy měníme n , p a $n+p$, ale nikoliv np .

Tento tzv. **mass action law** (obvykle ve tvaru $np = n_i^2$), resp.
z něj plynoucí **koncentrace minoritních nosičů náboje**, je
důležitý pro konstrukci / popis činnosti elektronických
součástek (viz např. popis fungování slunečních článků níže)

Polovodiče

(další praktické informace, nezahrnuté do přednášky č. 4)

$$p = N_{eff}^V e^{\frac{(E_V - E_F)}{kT}}$$

$$N_{eff}^V = 2 \left[\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

$$n = N_{eff}^C e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}}$$

$$N_{eff}^C = 2 \left[\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

Dále pro nedopovaný polovodič

$$n = p = 2 \left[\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}} = 2 \left[\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{\frac{(E_V - E_F)}{kT}}$$

$$\Rightarrow E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_p^*}{m_n^*} \right)$$

Upřesnění informace z přednášky č. 4 o Fermiho mezi uprostřed pásu (pro nízké teploty to ovšem skoro platí)

Polovodiče

(další praktické informace, nezahrnuté do přednášky č. 4)

Rezistivitu jde měřit pomocí čtyřbodové metody.

Jak stejný hardware využít pro zjištění typu vodivosti ($p \times n$)?

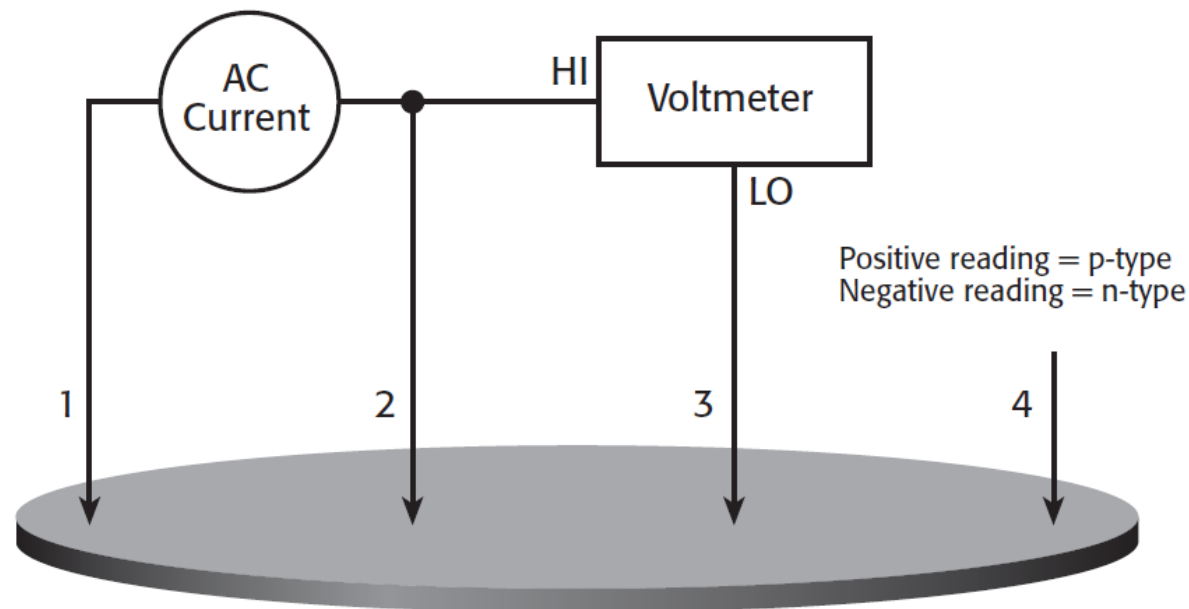
Polovodiče

(další praktické informace, nezahrnuté do přednášky č. 4)

Rezistivitu jde měřit pomocí čtyřbodové metody.

Jak stejný hardware využít pro zjištění typu vodivosti ($p \times n$)?

1. možnost (pro nízké koncentrace nosičů náboje)
využití Schottkyho přechodu mezi polovodičem a hrotem



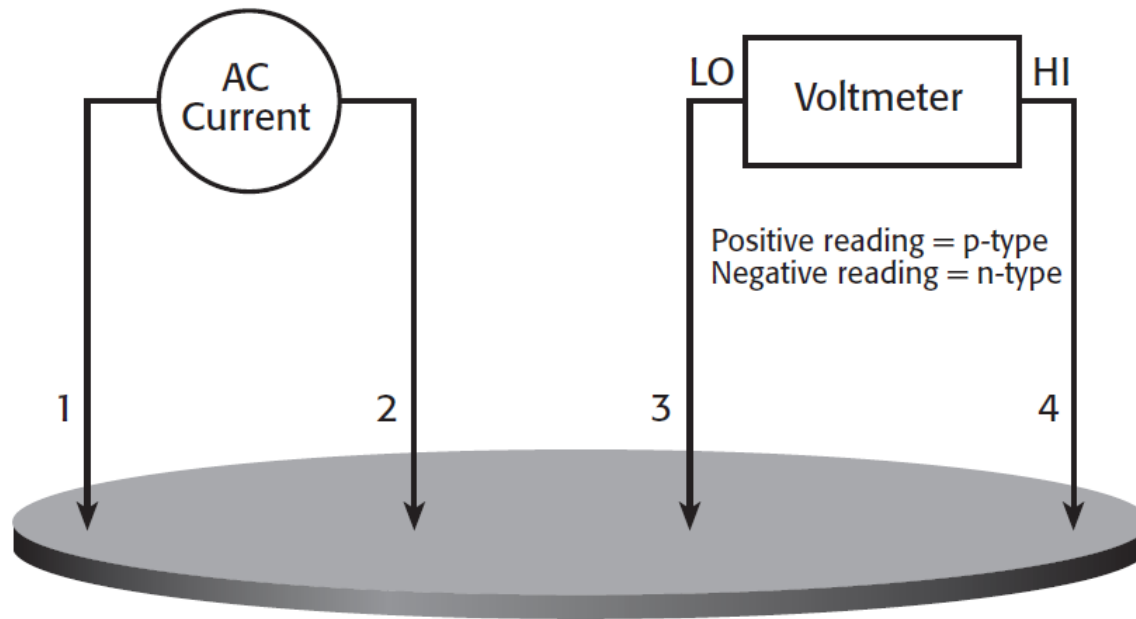
Polovodiče

(další praktické informace, nezahrnuté do přednášky č. 4)

Rezistivitu jde měřit pomocí čtyřbodové metody.

Jak stejný hardware využít pro zjištění typu vodivosti ($p \times n$)?

2. možnost (pro vysoké koncentrace nosičů náboje)
využití termoelektrického jevu



Fotovoltaický efekt (sluneční články)

Princip činnosti obecně

- 1) dopadající foton (s energií vyšší než zakázaný pás, E_g) vytvoří pár elektron+díra: $\text{Si} + h\nu > E_g \rightarrow h^+ + e^-$
- 2) elektrony a díry putují slunečním článkem (náhodná difuze), ve slunečním článku je membrána umožňující průchod elektronů jen jedním a děr jen druhým směrem



na opačných koncích slunečního článku se hromadí opačné náboje a vzniká elektrické napětí

- 3) rovnováha je obnovena spojením konců slunečního článku přes zátěž odebírající užitečný elektrický výkon, nosiče náboje se přes ni vrací na původní místo

Princip činnosti konkrétněji: "membránou" je PN přechod

Fotovoltaický efekt (sluneční články)

PN přechod (připomenutí)

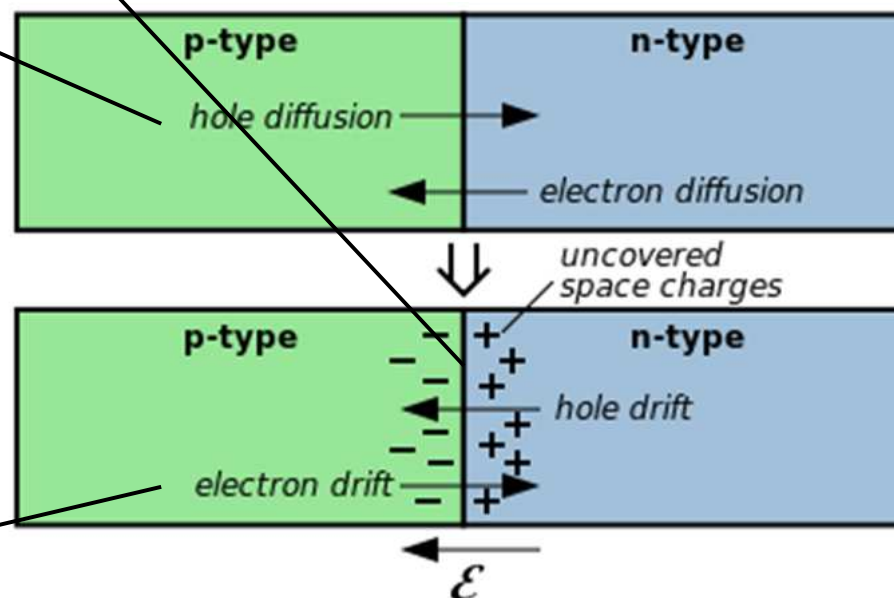
na rozhraní p- a n-dopovaného polovodiče dojde v důsledku difuze majoritních nosičů náboje k jejich rekombinaci



zůstanou tam jen nepohyblivé ionty (stejného znaménka jaké mají majoritní nosiče náboje v sousedním polovodiči)



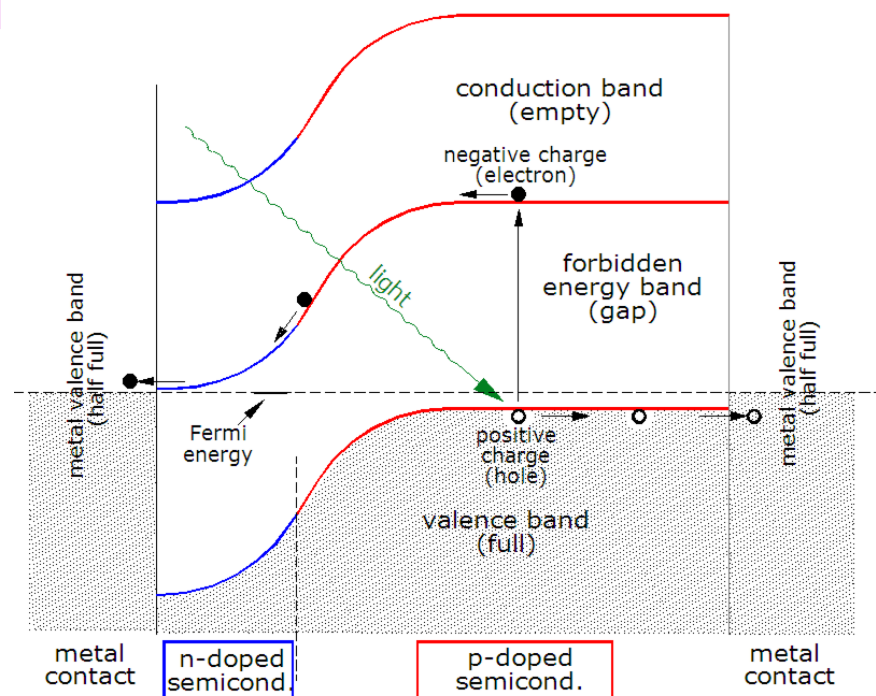
majoritní nosiče náboje ze sousedního polovodiče jsou těmito ionty odpuzovány, PN přechod je pro ně tedy neprůchodný
(pro minoritní nosiče náboje je PN přechod průchodný)



Fotovoltaický efekt (sluneční články)

Totéž v grafické podobě. Elektrony a díry musí (i) dodifundovat k oblasti zbavené volných nosičů náboje kolem PN přechodu a (ii) překonat PN přechod, což je pro minoritní nosiče náboje energeticky výhodné - zde už nejsou odkázány na difuzi

Viz též poznámku o **důležitosti minoritních nosičů náboje** o 7 slidů výše: funkčnost slunečního článku je dána jejich koncentrací (zajištěno ozářením) a difuzní délkou

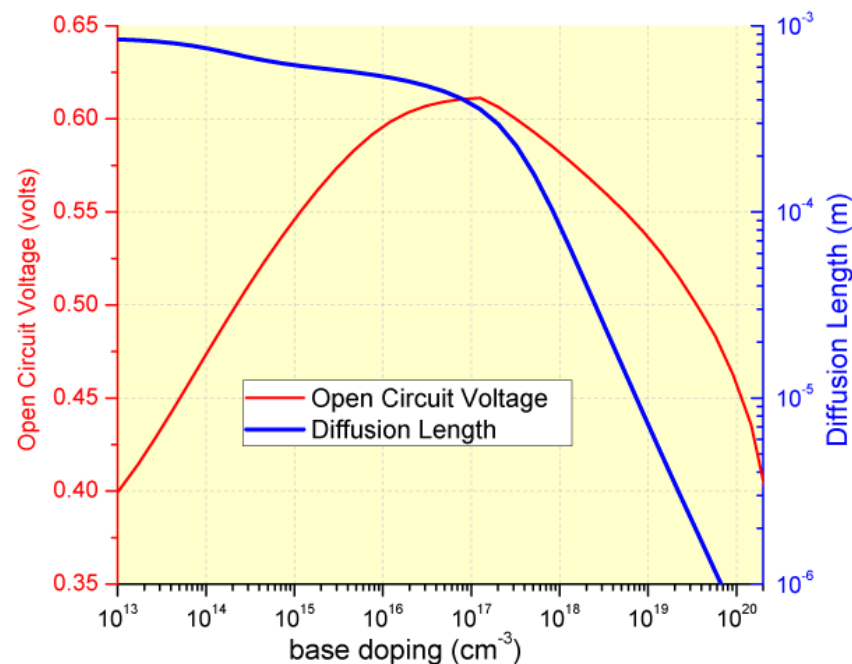


Fotovoltaický efekt (sluneční články)

Totéž v grafické podobě. Elektrony a díry musí (i) dodifundovat k oblasti zbavené volných nosičů náboje kolem PN přechodu a (ii) překonat PN přechod, což je pro minoritní nosiče náboje energeticky výhodné - zde už nejsou odkázány na difuzi

Viz též poznámku o **důležitosti minoritních nosičů náboje** o 7 slidů výše: funkčnost slunečního článku je dána jejich koncentrací (zajištěno ozářením) a difuzní délkou

Vyšší úroveň dopování sice prospívá rozdílu mezi p- a n-dopovaným Si (zdroj napětí), ale škodí difuzní délce



[obr. z www.pveducation.org]

Fotovoltaický efekt (sluneční články)

Shockley-Queisser limit

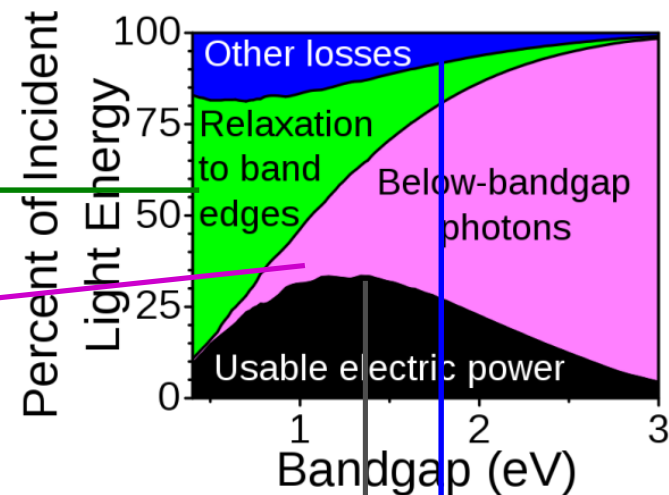
V reálném slunečním spektru ovšem nejsou jen fotony s ideální energií odpovídající šířce zakázaného pásu E_g

Některé fotony mají zbytečně vysokou energii - z té se využije jen část odpovídající E_g

Některé fotony mají energii nižší než E_g - ty se nevyužijí vůbec

Další ztráty jsou způsobeny mj. rekombinací (vznikem fotonů při rekombinaci - nevyhnutelné už proto že sluneční článek nenulové teploty musí vyzařovat)

Výsledkem je **Shockley-Queisser limit** pro účinnost článku s jedním PN přechodem: 33.7% (pro optimální $E_g = 1.34$ eV)

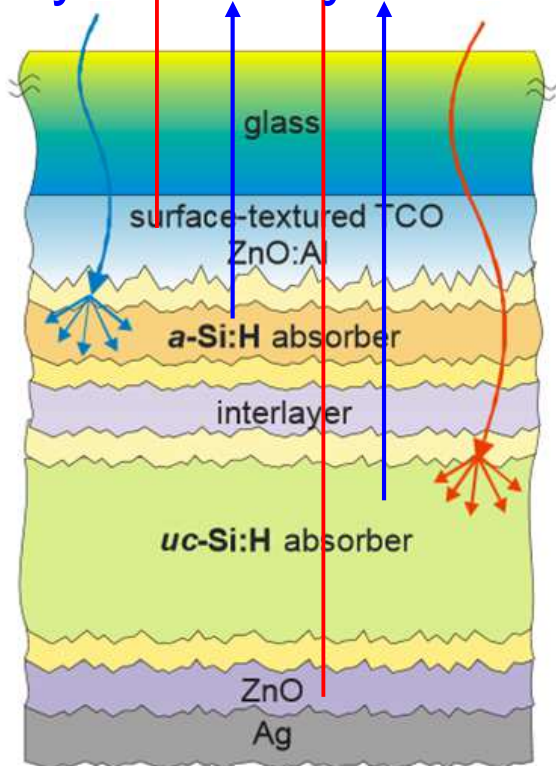


Fotovoltaický efekt (sluneční články)

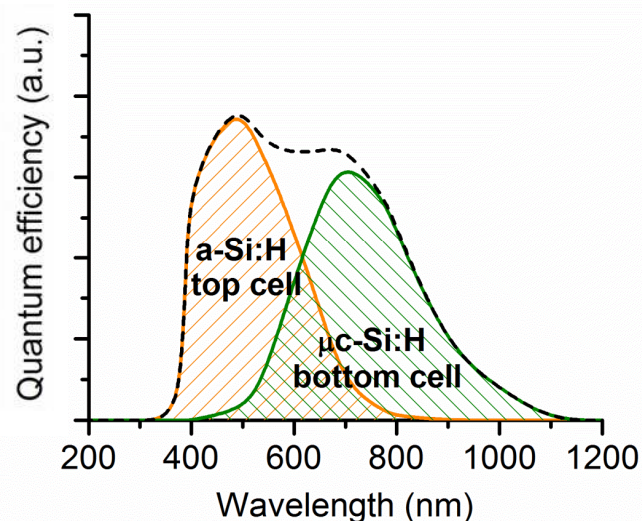
konstrukce

Transparent conductive oxides - viz výše - jako elektrody
(přinejmenším ta horní)

Zvyšování využití světla pomocí multivrstev více polovodičů

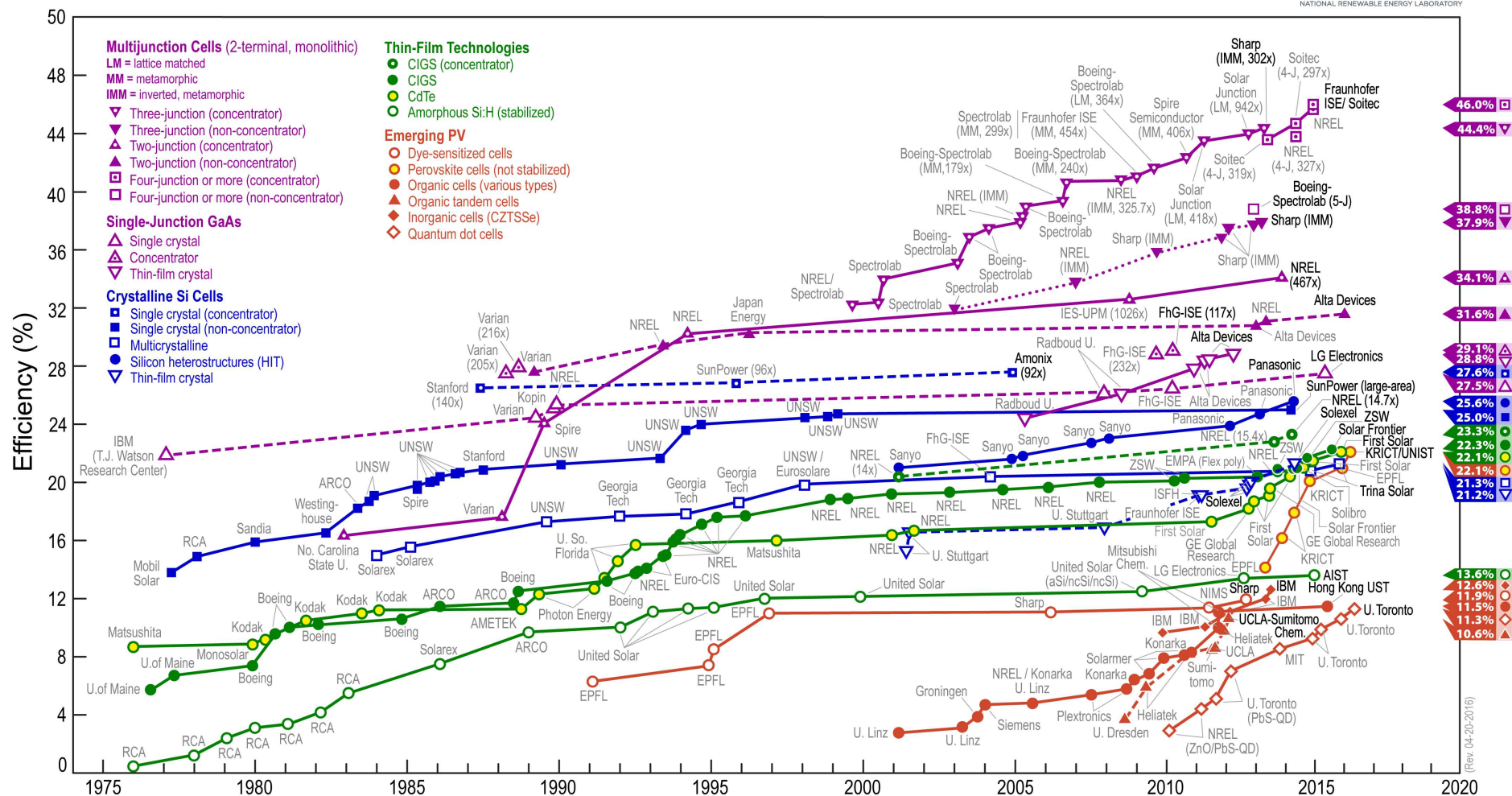


(Shockley-Queisser limit je 33.7% pro jeden PN přechod, 42% pro dva PN přechody, 49% pro tři PN přechody, ...)



Fotovoltaický efekt (sluneční články) konstrukce

Best Research-Cell Efficiencies



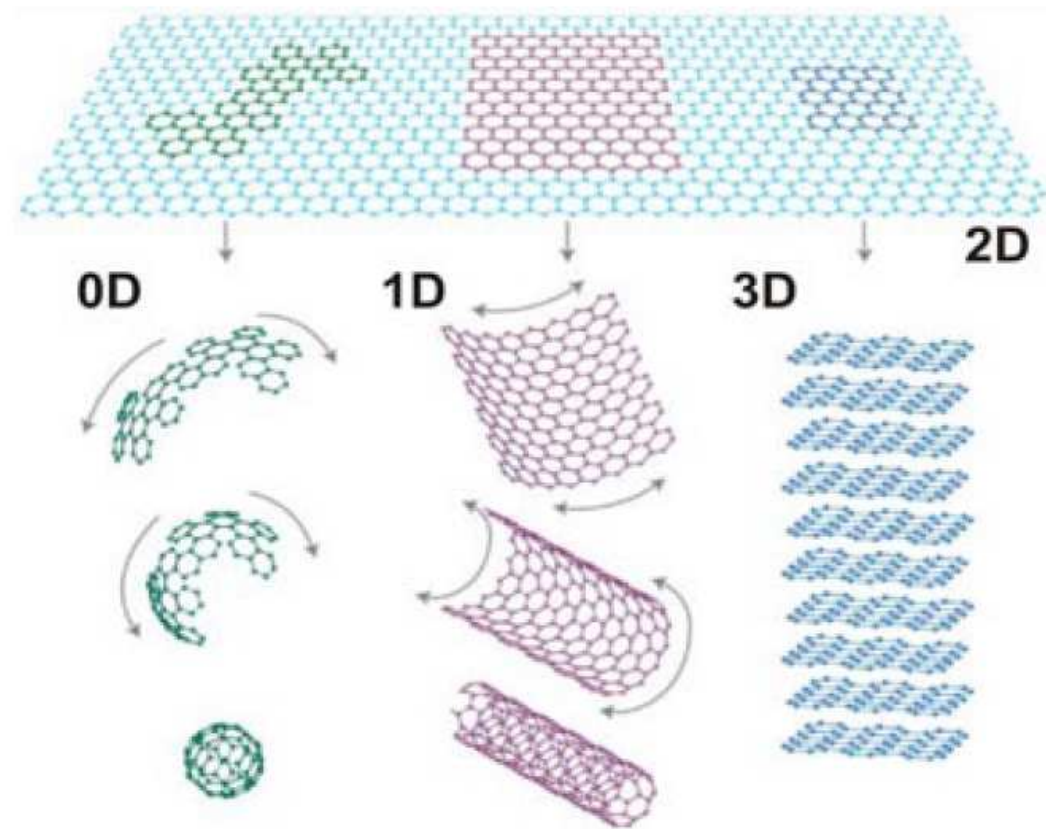
Uhlíkové (nano)struktury

3D grafit

2D grafen (z čistě geometrického hlediska - reálně nikoliv - zdroj ostatních tří; viz obrázek)

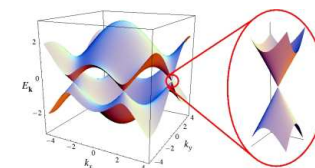
1D nanotrubky

0D fullereny



Uhlíkové (nano)struktury

3D grafit: viz přednáška č. 2. Kovové vlastnosti kvůli doteku val. a vodč. pásu v jediném bodě



2D grafen: populární, ale z hlediska FPL není zajímavější než grafit. Udávány extrémní vlastnosti

- vysoká elektrická a tepelná vodivost (mj. oproti grafitu): důvodem je čistota, nikoliv nová fyzika. (Připravit bez defektů jedinou monovrstvu je snažší, a je pro to i větší motivace - v grafitu v tužkách jsou příměsi úmyslně.)
- průhlednost: důvodem je nízká tloušťka (pohlcuje 2.3% na monovrstvu, ale ta monovrstva je jen jedna), nikoliv nová fyzika.

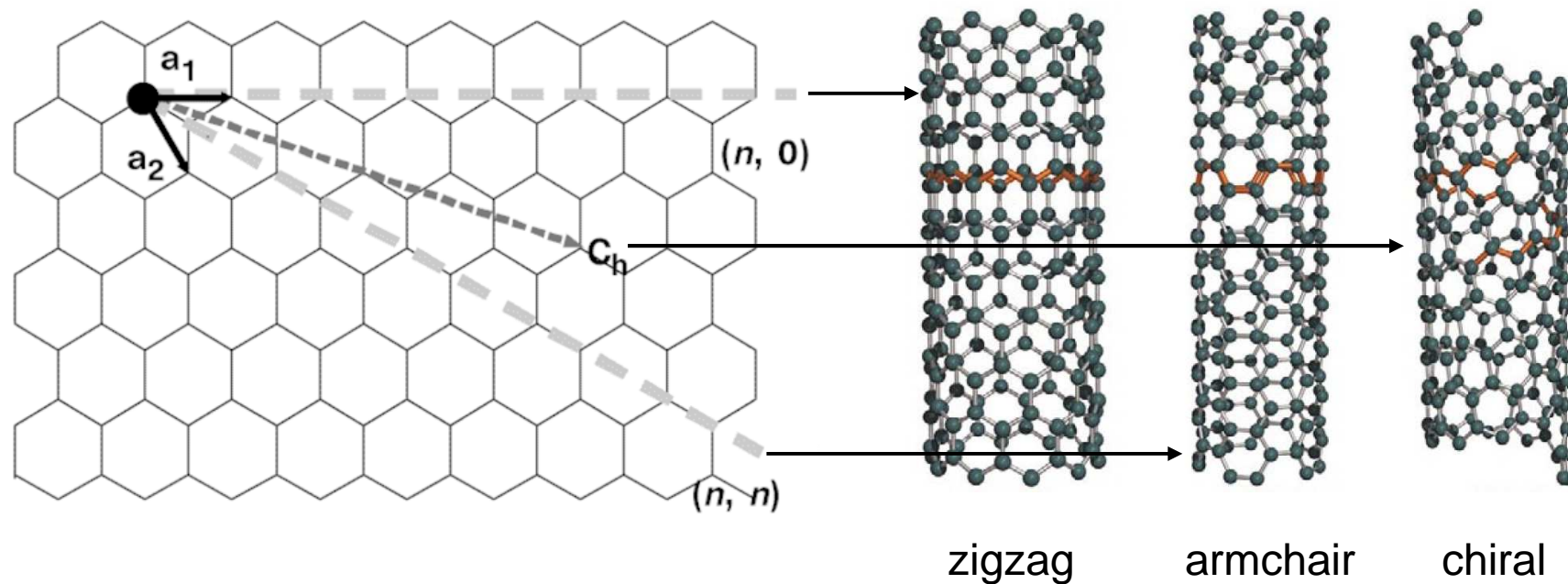
1D nanotrubky: podrobněji níže

0D fullereny: organická chemie, pokusy se supravodivostí

Uhlíkové nanotrubky

Zatímco pojmy jako grafit nebo grafen označují jediný materiál, kvalitativně odlišných nanotrubek je **nekonečně mnoho**.

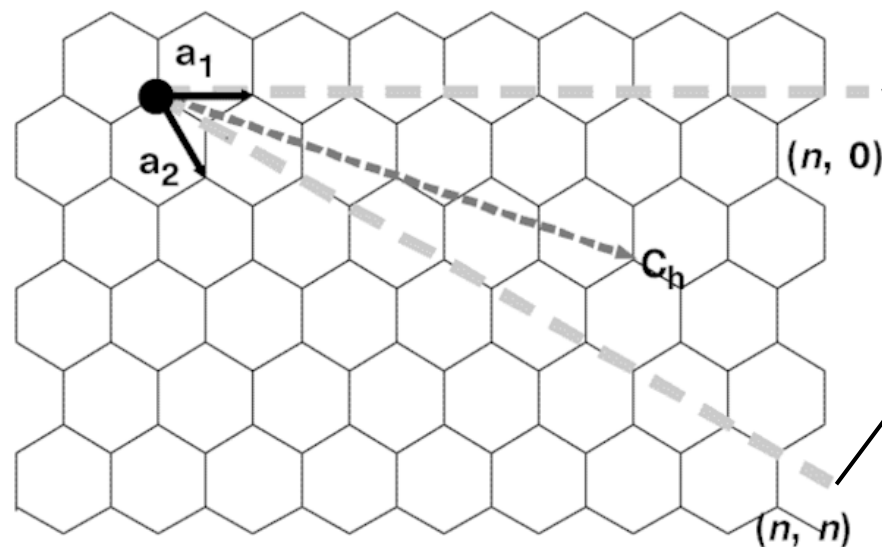
Charakterizuje je směr podél kterého grafen smotáme (a na konci kolmo řízíme), tzv. **chirální vektor** (a **chirální úhel**).



Uhlíkové nanotrubky

Zatímco pojmy jako grafit nebo grafen označují jediný materiál, kvalitativně odlišných nanotrubek je **nekonečně mnoho**.

Charakterizuje je směr podél kterého grafen smotáme (a na konci kolmo řízeme), tzv. **chirální vektor** (a **chirální úhel**).



chirální úhel

0° : zigzag; některé CC vazby podél směru nanotrubky

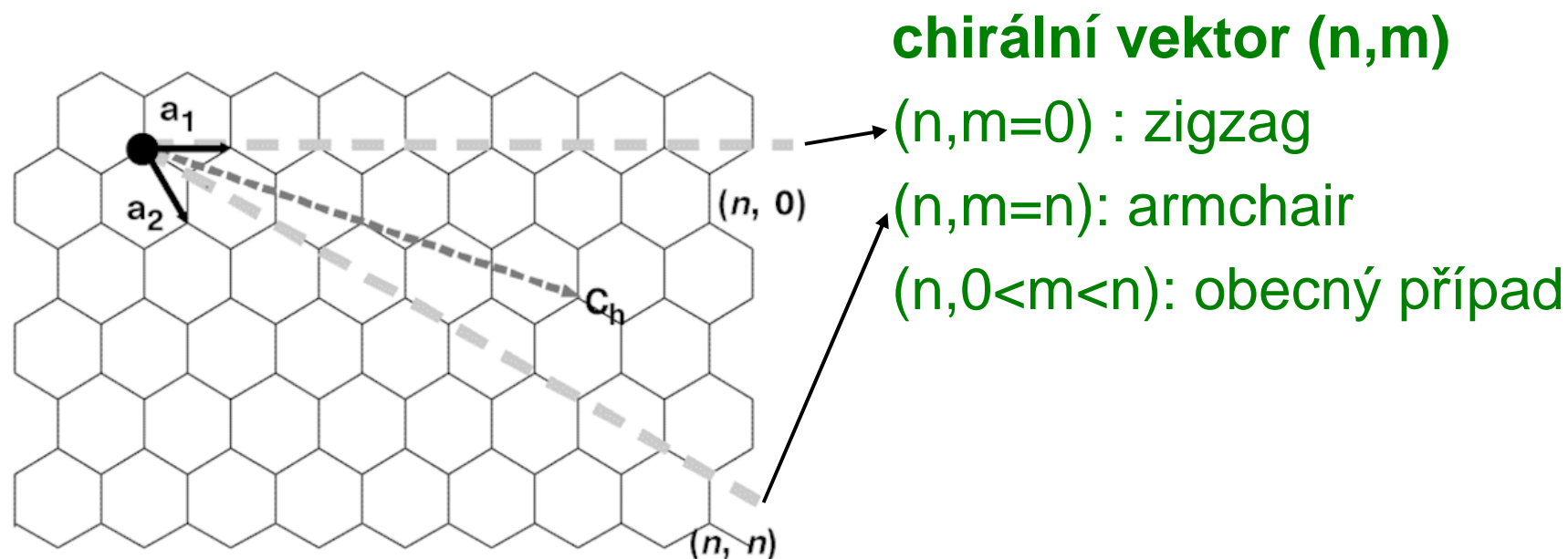
30° : armchair; některé CC vazby kolmo na směr nanotrubky (tj. podél chirálního vektoru)

mezi 0 a 30° : obecný případ

Uhlíkové nanotrubky

Zatímco pojmy jako grafit nebo grafen označují jediný materiál, kvalitativně odlišných nanotrubek je **nekonečně mnoho**.

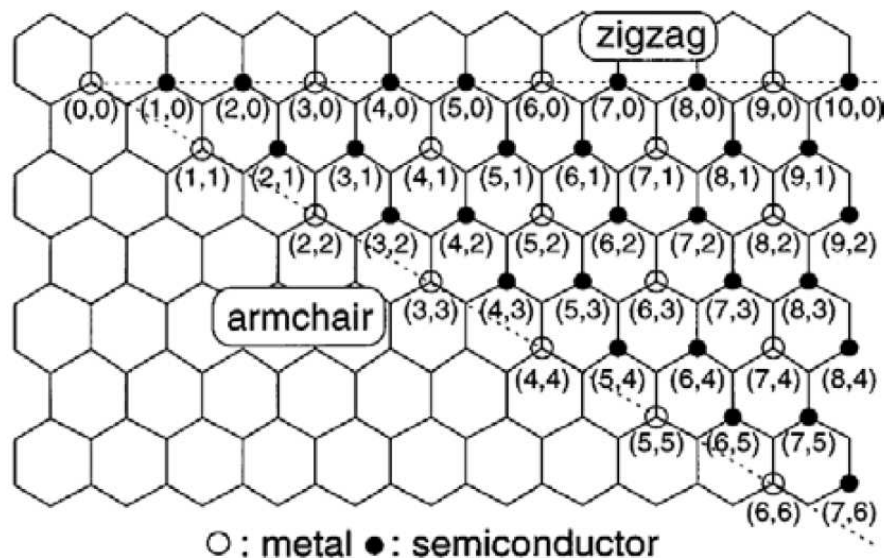
Charakterizuje je směr podél kterého grafen smotáme (a na konci kolmo řízneme), tzv. **chirální vektor** (a **chirální úhel**).



Uhlíkové nanotrubky

Připomenutí: grafit & grafen má kovové vlastnosti kvůli doteku valenčního a vodivostního pásu v jediném bodě

Není tedy překvapivé, že malou deformací elektronové struktury (smotání grafenu do nanotrubky) se může otevřít zakázaný pás, a kovový materiál se změní na polovodivý



rozhoduje chirální vektor

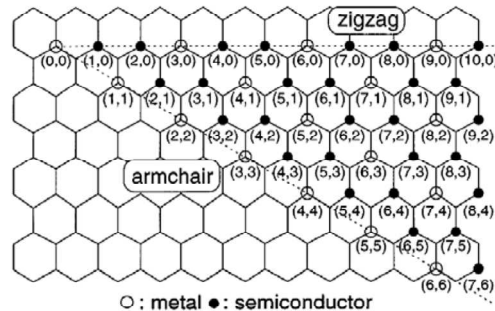
n-m dělitelné 3 (mj. všechny armchair, kde $n-m = 0$)

⇒ metal

n-m nedělitelné 3

⇒ semiconductor

Uhlíkové nanotrubky

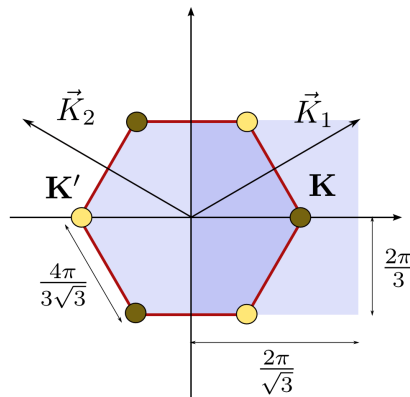


$n-m$ dělitelné 3 \Rightarrow **metal**

$n-m$ nedělitelné 3 \Rightarrow **semiconductor**

Proč právě takto?

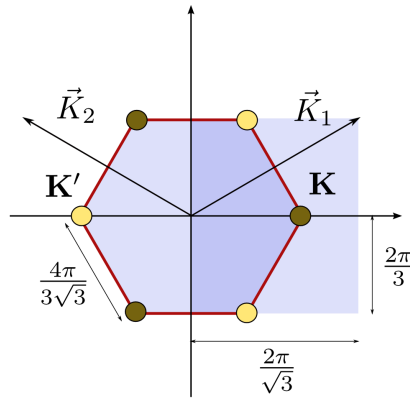
Chirální vektor $\mathbf{C} = n\mathbf{R}_1 + m\mathbf{R}_2$ přidává novou symetrii, kterou musí vlnová funkce respektovat (zatímco v grafenové rovině má možnost lišit se o fázi, tj. o faktor $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{C}}$ - viz Blochova věta). Z grafenových elektronových stavů jsou proto povoleny jen ty s vlnovým vektorem \mathbf{k} splňujícím $\mathbf{k}\cdot\mathbf{C} = 2\pi N$ (N je celé číslo)



V první Brillouinově zóně grafenu se valenční a vodivostní pás dotýkají v rozích šestiúhelníka, tj. v bodech $\pm(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2)/3$, $\pm(\mathbf{K}_1 + 2\mathbf{K}_2)/3$ a $\pm(2\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2)/3$

Uhlíkové nanotrubky

Chirální vektor $\mathbf{C} = n\mathbf{R}_1 + m\mathbf{R}_2$ přidává novou symetrii, kterou musí vlnová funkce respektovat $\Rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = 2\pi N$ (N je celé číslo)



V první Brillouinově zóně grafenu se valenční a vodivostní pás dotýkají v rozích šestiúhelníka, tj. v bodech $\pm(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2)/3$, $\pm(\mathbf{K}_1 + 2\mathbf{K}_2)/3$ a $\pm(2\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2)/3$

Po dosazení do $\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{k} \cdot (n\mathbf{R}_1 + m\mathbf{R}_2) = 2\pi N$
(a s ohledem na $\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi \delta_{ij}$):

$\mathbf{k} = \pm(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2)/3$ je povolen pro $\pm(2\pi n - 2\pi m)/3 = 2\pi N$

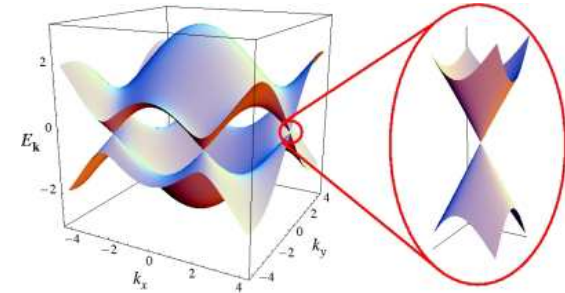
$\mathbf{k} = \pm(\mathbf{K}_1 + 2\mathbf{K}_2)/3$ je povolen pro $\pm(2\pi n + 4\pi m)/3 = 2\pi N$

$\mathbf{k} = \pm(2\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2)/3$ je povolen pro $\pm(4\pi n + 2\pi m)/3 = 2\pi N$

Ze všech rovnic plyne stejná podmínka $(n - m) = 3N$

Efektivní hmotnost v grafenové rovině

Výše je zavedeno $1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot d^2 E(k)/dk^2$
Ale co když je závislost $E(k)$ v okolí E_F
lineární? m^* pak vyjde nekonečná
(zatímco exp. hodnota je naopak skoro 0).



Zkusme m^* odvodit mírně jinak než o 19 slidů výše:

- m^* nebude mít roli m v pohybové rovnici, ale ve vztahu pro p
- pro jednoduchost předpokládejme že pásy se nedotýkají v bodě K ($k \neq 0$) ale v bodě Γ ($k=0$) (tj. transformace $k' = k-K$)

$$p = m^* v_g$$

$$p = \hbar k$$

$$v_g = d\omega(k)/dk = 1/\hbar \cdot dE(k)/dk$$

(nový předpoklad)

(i v minulém odvození)

(i v minulém odvození)

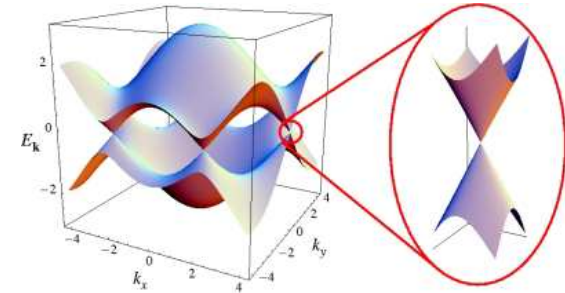
↓ (dosazením za v_g do $m^* v_g = \hbar k$)

$$1/m^* = 1/(\hbar^2 k) \cdot dE(k)/dk$$

pro volný elektron ($E = \hbar^2 \cdot k^2/2m$) i zde vyjde $m^* = m$

Efektivní hmotnost v grafenové rovině

Výše je zavedeno $1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot d^2 E(k)/dk^2$
Ale co když je závislost $E(k)$ v okolí E_F
lineární? m^* pak vyjde nekonečná
(zatímco exp. hodnota je naopak skoro 0).



Odvozen alternativní výraz $1/m^* = 1/(\hbar^2 k) \cdot dE(k)/dk$

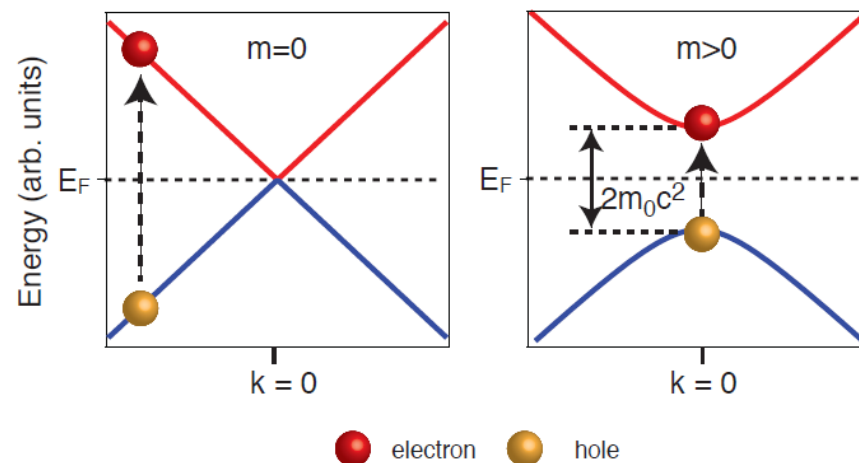
- pozitivem (soulad s exp. pro grafit / grafen) je $m^* \rightarrow 0$ pro $k \rightarrow 0$
- negativem je dělení nulou pro $k=0$

Porozumění dělení nulou, resp. nulové m^* : nehmotné částice se jak známo pohybují rychlostí světla \Rightarrow je na místě využít rovnice známé z teorie relativity. Roli "rychlosti světla" ovšem hraje skutečná rychlost pohybu "nehmotných" elektronů.

- obecně: $E^2 = (pc)^2 + (m_0 c^2)^2$
- $m_0 = 0$: $E = pc = \hbar kc = \hbar k v_g$: pozorovaná lineární závislost

Efektivní hmotnost v grafenové rovině

Porozumění dělení nulou, resp. nulové m^* :



- obecně: $E^2 = (pc)^2 + (m_0c^2)^2$
(elektron a díra jsou v této interpretaci částice a antičástice)
- $m_0 = 0$: $E = pc = \hbar kc = \hbar kv_g$: pozorovaná lineární závislost
(vzhledem k možnosti pseudorelativistického popisu se skutečně hovoří o relativistických elektronech a dírách, popř. o Dirac fermions)

Tepelná difuzivita a efuzivita

Veličiny které není třeba představovat:

- tepelná vodivost, k (nebo λ nebo κ)
- tepelná kapacita na jednotku hmotnosti, c
- tepelná kapacita na jednotku objemu, $c_v = \rho c$

Jak s nimi souvisí (a co vůbec znamenají)

- tepelná difuzivita, α
- tepelná efuzivita, e ?

Tepelná difuzivita a efuzivita

Veličiny které není třeba představovat:

- tepelná vodivost, k (nebo λ nebo κ)
- tepelná kapacita na jednotku hmotnosti, c
- tepelná kapacita na jednotku objemu, $c_v = \rho c$

Tepelná difuzivita

$$\alpha = k/\rho c = k/c_v$$

vyjadřuje rychlost vyrovnávání teplotních rozdílů v materiálu

Příklad: rychlost opětovného ztuhnutí po lokálním roztavení
(dopadem energetické částice)

Tepelná difuzivita a efuzivita

Tepelná difuzivita

$$\alpha = k/\rho c = k/c_v$$

vyjadřuje rychlost vyrovnávání teplotních rozdílů v materiálu

Příklad: rychlost opětovného ztuhnutí po lokálním roztavení (dopadem energetické částice)

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 56, NUMBER 5

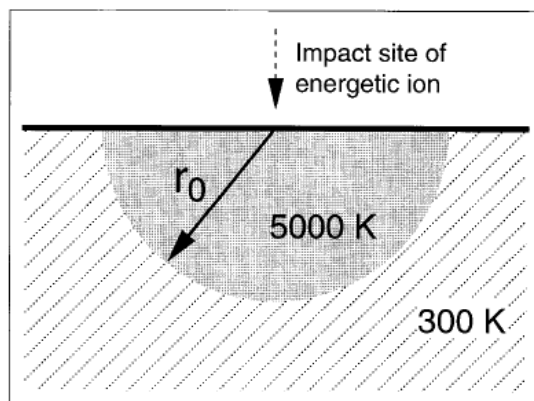
1 AUGUST 1997-1

Evidence for subpicosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon

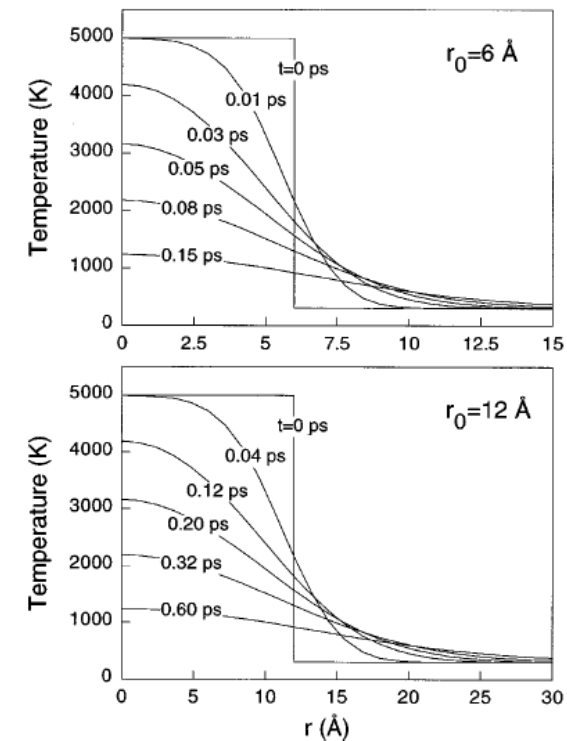
N. A. Marks

Australian Nuclear Science and Technology Organisation, PMB 1, Menai, NSW 2234, Australia

(Received 12 February 1997)



$$t_{\text{quench}} \propto \frac{c\rho}{\kappa} r_0^2.$$



Tepelná difuzivita a efuzivita

Veličiny které není třeba představovat:

- tepelná vodivost, k (nebo λ nebo κ)
- tepelná kapacita na jednotku hmotnosti, c
- tepelná kapacita na jednotku objemu, $c_V = \rho c$

Tepelná efuzivita

$$e = \sqrt{kpc} = \sqrt{kc_V}$$

vyjadřuje odolnost materiálu proti teplotním změnám

Příklad 1: teplota na rozhraní dvou materiálů je (v prvním přiblížení) dána poměrem jejich tepelných efuzivit.

Příklad 2: pokud je materiál vystaven oscilující teplotě okolí, amplituda oscilací jeho vlastní (povrchové) teploty je daná jeho tepelnou efuzivitou

Tepelná difuzivita a efuzivita

Veličiny které není třeba představovat:

- tepelná vodivost, k (nebo λ nebo κ)
- tepelná kapacita na jednotku hmotnosti, c
- tepelná kapacita na jednotku objemu, $c_v = \rho c$

Tepelná efuzivita

$$e = \sqrt{k\rho c} = \sqrt{kc_v}$$

vyjadřuje odolnost materiálu proti teplotním změnám

Tepelná difuzivita i tepelná efuzivita charakterizují **thermal inertia** (v širokém slova smyslu - označení problematiky).

Někdy se pojem **thermal inertia** (v úzkém slova smyslu - označení veličiny) používá pro tepelnou efuzivitu.

Formovací energie - výpočet

Často nechceme jen porovnávat energie homogenních fází stejného složení (tam je to jasné), ale také energii tuhého roztoku se součtem energií jednotlivých komponent

Příklady:

$$E_{\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}} = 1/2 \times E_{\text{TiN}} + 1/2 \times E_{\text{AlN}}$$

$$E_{\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}} = 1/2 \times E_{\text{TiN}} + 1/6 \times E_{\text{Si}_3\text{N}_4} + 1/12 \times E_{\text{N}_2}$$

$$E_{\text{TiB}_{0.5}\text{N}_{0.5}} = 1/2 \times E_{\text{TiN}} + 1/4 \times E_{\text{TiB}_2} + 1/4 \times E_{\text{Ti}}$$

V každém případě musí mít "konkurenční" konfigurace, jejichž energie porovnáváme, **stejné prvkové složení** (např. ve druhé rovnici bylo nutno nezapomenout na $1/12 \times E_{\text{N}_2}$)

Formovací energie - užití

Dvě jednoduchá - ale překvapivě často ignorovaná - pravidla

1) Porovnávat energie připadající na stejný počet atomů

Příklad: zajímá nás, zda v O_2 bude více oxidovat Zr nebo Ta

- porovnání E_f na jeden atom O je **OK**
- porovnání E_f na jeden mol atomů O je **OK**
- porovnání E_f na jeden mol strukturních jednotek ZrO_2 a Ta_2O_5 je nejpohodlnější (právě takto je E_f často uvedena v experimentálních databázích), ale **chybné** - poměr E_f se od výše uvedených $2.5\times$ liší

Fyzikální závěr nesmí záviset na lidské konvenci.

Zda je strukturní jednotkou ZrO_2 nebo např. Zr_2O_4 (s dvojnásobnou E_f) lidskou konvencí je.

Formovací energie - užití

Dvě jednoduchá - ale překvapivě často ignorovaná - pravidla

2) Porovnávat energie připadající na stejný počet atomů
vystupujících v obou konkurenčních reakcích

Příklad 1 : zajímá nás, zda v O_2 bude více oxidovat Zr nebo Ta (viz výše)

⇒ porovnáme E_f na jeden atom / mol O

Příklad 2 : zajímá nás, zda ve směsi O_2+N_2 bude Zr oxidovat (na ZrO_2) nebo nitridovat (na ZrN)

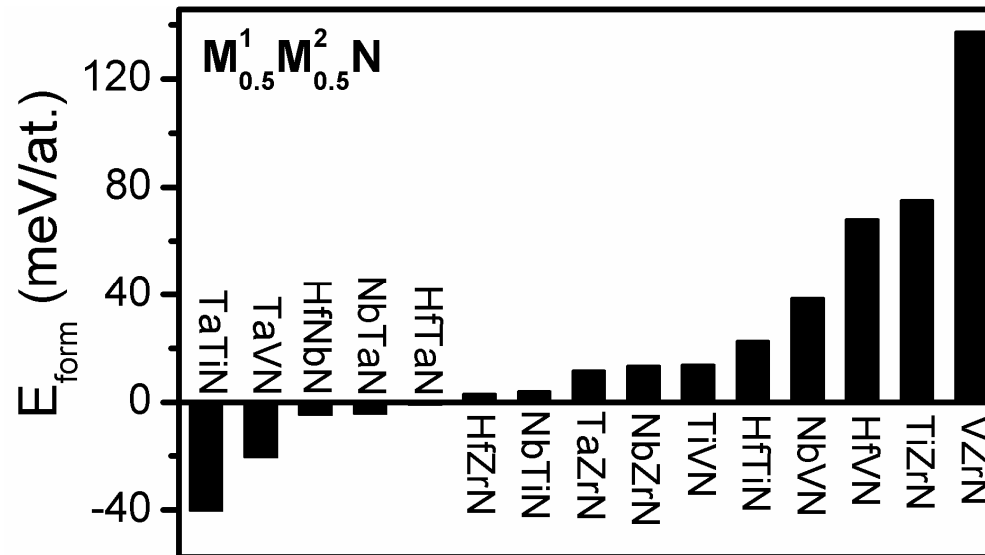
⇒ porovnáme E_f na jeden atom / mol Zr

Poměr E_f na jeden atom plynu (slepé následování
Příkladu 1) by se od správného opět lišil (tentokrát 2×).

Formovací energie - ab initio výpočet

Formovací energie lze efektivně předpovídat (metodologie naznačena v přednášce č. 5) pro široké spektrum materiálů

Příklad:



[V. Petrman a J. Houska, J. Mater. Sci. 48, 7642 (2013)]

z materiálů $M^1_{0.5}M^2_{0.5}N$ ($M^{1,2}$ z IVB-VB) je

- $\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}$ nejstabilnější
- $\text{V}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{N}$ nejméně stabilní

Příklad nutné přesnosti energií

Spočítaná energie Ti_4BCN_2 **-892.3196 eV/at.**

Spočítaná energie TiN -930.5927 eV/at.

Spočítaná energie TiC -871.8798 eV/at.

Spočítaná energie TiB_2 -586.1533 eV/at.

Spočítaná energie Ti -1587.0457 eV/at.



$2 \times \text{TiN} + \text{TiC} + 0.5 \times \text{TiB}_2 + 0.5 \times \text{Ti}$ **-892.3604 eV/at.**

Rozdíl až v **páté - šesté** **0.0408 eV/at.**
platné číslici

Tuhý roztok Ti_4BCN_2 má vyšší energii než $\text{TiN} + \text{TiC} + \text{TiB}_2 + \text{Ti}$
 \Rightarrow za nulové teploty (nenulové teploty viz níže) je metastabilní

Energie × entalpie × volná entalpie

Pro pevné látky za nízkých teplot jde téměř o synonyma:
 $\Delta E (\Delta U) \approx \Delta H \approx \Delta G$ (popř. je to často tiše předpokládáno).
Připomenutí pro případy kde je žádoucí je rozlišovat
(nezanedbatelný rozdíl mezi ΔH a $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ pro vysoké T):

Změna entalpie ΔH udává jak je reakce (rozpad tuhého roztoku, atd.) **exo / endotermická**

Změna volné entalpie (= Gibbsovy energie) ΔG udává jak je reakce **spontánní** (o to nám jde především, jinou věcí je že pro některé látky je dostupná jen experimentální hodnota ΔH)

Ab-initio výpočty často pro $T=0 \Rightarrow$ opět $\Delta H = \Delta G$

Konfigurační entropie

Pokud nás zajímá stabilita tuhého roztoku za konkrétní nenulové teploty, je žádoucí rozlišovat

- ΔH (ab-initio výsledky o 2-3 slidy výše) a
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Configurational entropy

- $\Delta S = k \ln W$ kde W je počet konfigurací (Boltz. vztah)
- $\Delta S = -k \sum p_i \ln p_i$ kde p_i jsou pravděpodobnosti konfigurací
pokud máme W stavů se shodnými pravděpodobnostmi
 $p_i = 1/W$, přejde uvedený vzorec na ten předchozí
- $\Delta S = -k \sum c_i \ln c_i$ kde c_i jsou obsahy jednotlivých složek
- $\Delta S = -R \sum c_i \ln c_i$ pokud není S na atom, ale na mol

Konfigurační entropie

Configurational entropy

- $\Delta S = k \ln W$ kde W je počet konfigurací (Boltz. vztah)



fotografie z Wiener Zentralfriedhof
(log skutečně znamená logaritmus
se základem 'e', ne 10)

Konfigurační entropie

Configurational entropy

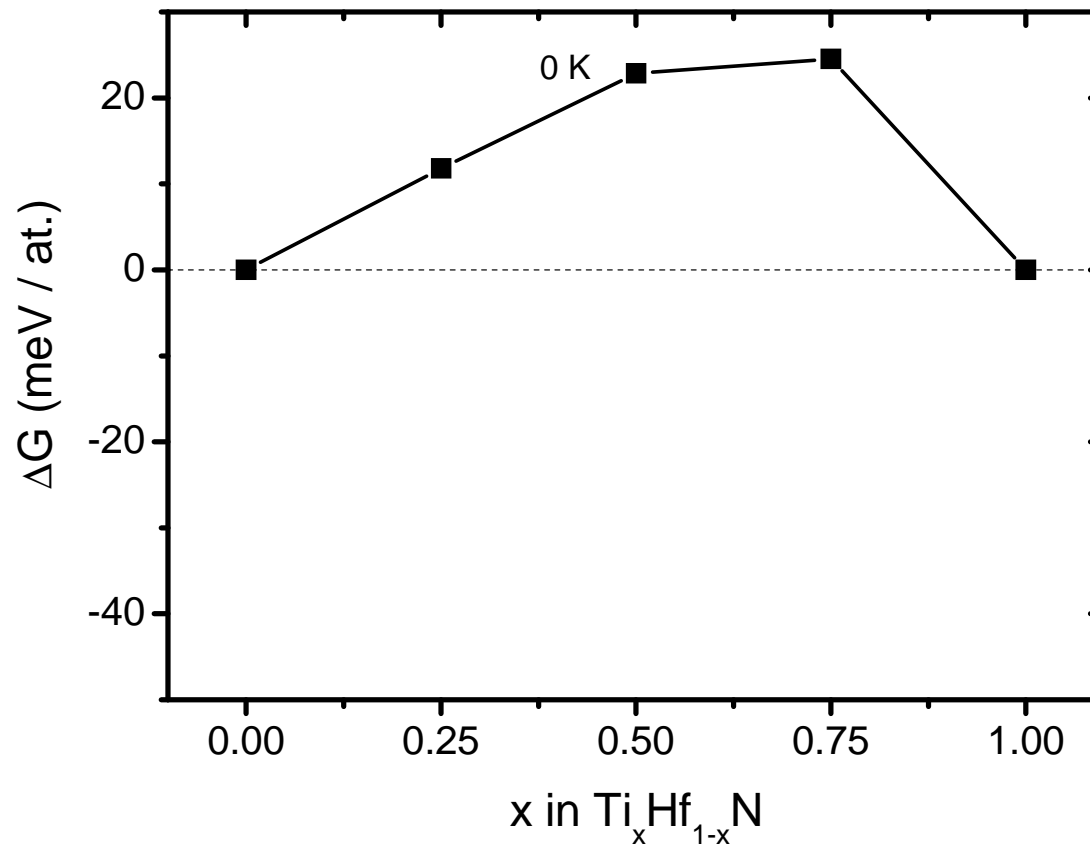
- $\Delta S = k_B \ln W$ kde W je počet konfigurací (Boltz. vztah)



aktualizace po osobní
návštěvě ve Vídni :-)

Konfigurační entropie

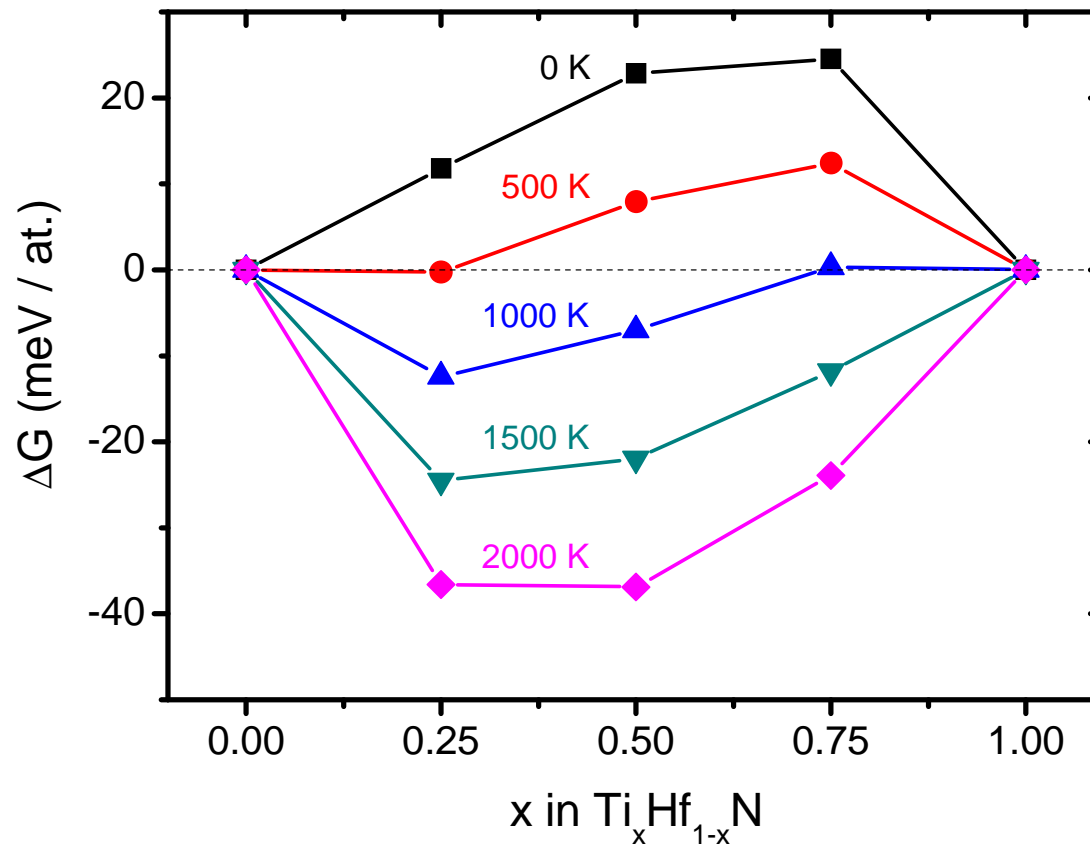
příklad pro $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$



ΔH (ab-initio výpočet platný pro $T = 0$ K)
za nízkých teplot je tedy uvedený tuhý roztok metastabilní

Konfigurační entropie

příklad pro $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$

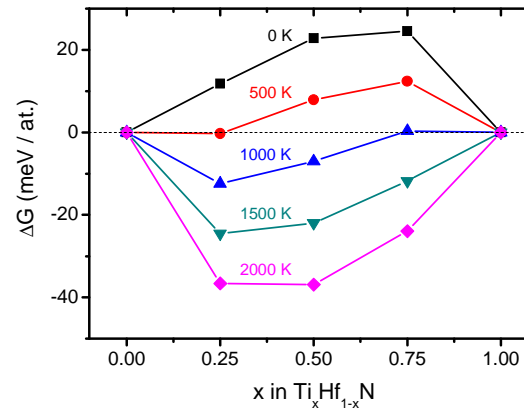


$$\Delta G = \Delta H + \frac{1}{2} kT \sum c_i \ln c_i = \Delta H + \frac{1}{2} kT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

za vysokých teplot se tedy tuhý roztok může stát stabilním

Konfigurační entropie

příklad pro $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$



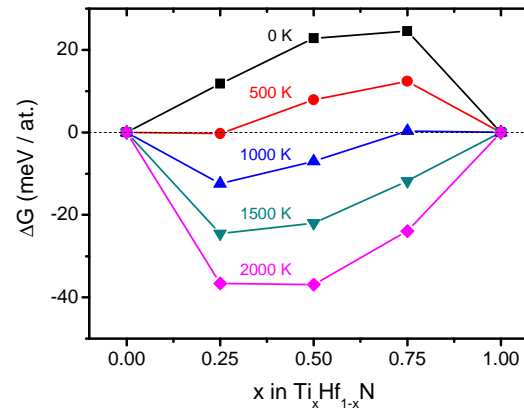
$$\Delta G = \Delta H + \frac{1}{2} k T \sum c_i \ln c_i = \Delta H + \frac{1}{2} k T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

Proč ten faktor $\frac{1}{2}$?

V původním vzorci $\Delta S = -k \sum c_i \ln c_i$ nebyl.

Konfigurační entropie

příklad pro $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$



$$\Delta G = \Delta H + \frac{1}{2} k T \sum c_i \ln c_i = \Delta H + \frac{1}{2} k T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

Proč ten faktor $\frac{1}{2}$?

Protože konfigurační entropie tuhého roztoku $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ se týká jen poloviny materiálu, konkrétně kovové podmřížky $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}$. ΔG na atom (nebo na mol) však znamená na jakýkoliv atom (nebo na mol strukturních jednotek kde jsou všechny atomy).

Binodal × spinodal decomposition

Mějme závislost $G_{\text{form}}(x)$ tuhého roztoku na jeho složení

1) G_{form} je v celém rozsahu konvexní

⇒ tuhý roztok je stabilní



2) G_{form} je v celém rozsahu konkávní

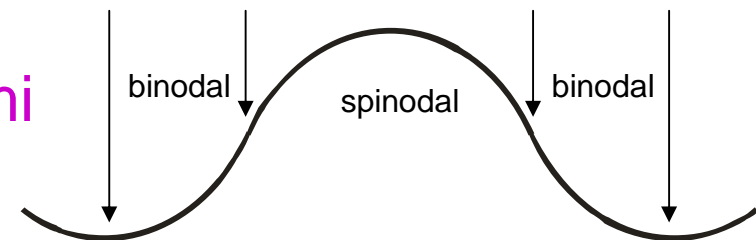
⇒ tuhý roztok je nestabilní (rychlý spinodální rozpad)



3) Složitější průběh ⇒

- v konkávní oblasti (mezi inflexními body) rychlý **spinodální rozpad**

- ve zbytku oblasti mezi lokálními minimy (přesněji: mezi body kde se oblastí kolem lokálních minim dotýká jejich společná tečna) pomalý **binodální rozpad** (precipitace)



Binodal × spinodal decomposition

zavedení parametru Ω_{AB}

Gibbsova energie pro tuhý roztok mat. A a B za nulové teploty:

$$G = (1-x_B)G_A + x_B G_B + \Omega_{AB}(1-x_B)x_B$$

Za nenulové teploty (viz konfigurační entropie výše)

$$G = (1-x_B)G_A + x_B G_B + \Omega_{AB}(1-x_B)x_B + kT[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B]$$

Co v rovnicích není pro jednoduchost zahrnuto

- možnost že míchání se účastní jen část atomů (probráno o 2 slidy výše)
- závislost G_A , G_B , Ω_{AB} na T
- energie rozhraní mezi oběma fázemi (a její závislost na T) v případě kdy nevznikne tuhý roztok

Binodal × spinodal decomposition

pro jaké složení a T nastane spinodal decomposition?

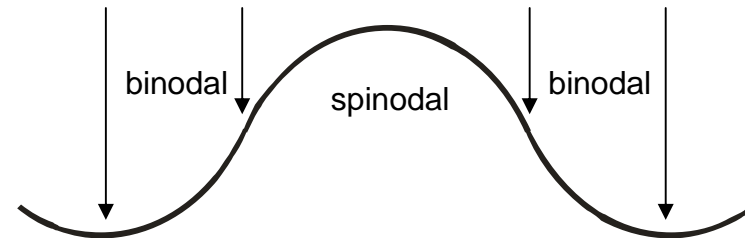
Za nenulové teploty (závislost G_A , G_B , Ω_{AB} na T zanedbáváme):

$$G = (1-x_B)G_A + x_B G_B + \Omega_{AB}(1-x_B)x_B + kT[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B]$$

Ω_{AB} je konstantní kladné:
za nulové teploty



Ω_{AB} je závislé na složení:



Kdy nastane spinodal decomposition (alespoň pro nějaké x_B)?

obecně : $\partial^2 G / \partial x_B^2 < 0 \Rightarrow T < 2\Omega_{AB}(1-x_B)x_B/k$

konstantní kladné Ω_{AB} : $\partial^2 G / \partial x_B^2 < 0 \Rightarrow T < T_C = \Omega_{AB}/2k$

Rozložení atomů v tuhém roztoku

(důležité pro jejich teoretický popis)

Možnost 1: **pravidelně** (umožňuje malou velikost simulačních buněk, tj. rychlé výpočty)

Možnost 2: náhodně (vynucuje velké simulační buňky),
v praxi vzhledem k periodickým okrajovým podmínkám
pseudonáhodně: special quasirandom structure, **SQS**

SQS vede na korelační funkce (z jiného hlediska: prvkové složení množiny nejbližších sousedů daného atomu, prvkové složení množiny druhých nejbližších sousedů, atd.)
co nejpodobnější skutečně náhodnému rozložení

SQS nevede na minimální energii, spíše na energii blízko středu intervalu možných hodnot. Vede tedy na strukturu která je nejpreferovanější kineticky, ne však termodynamicky.

Rozložení atomů v tuhém roztoku

Možnost 1: **pravidelně**

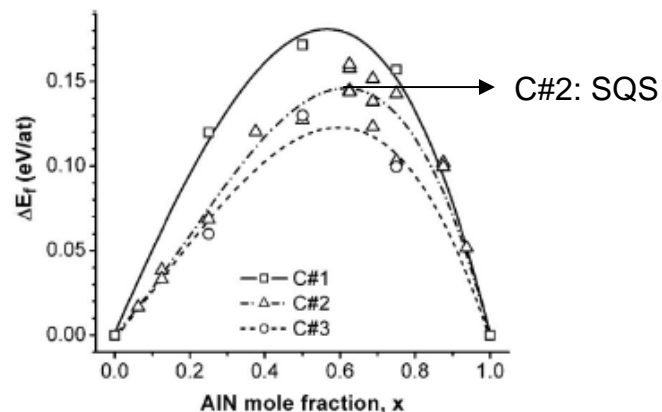
Možnost 2: **pseudonáhodně**: special quasirandom structure

SQS nevede na minimální energii, spíše na energii blízko středu intervalu možných hodnot. Vede tedy na strukturu která je nejpreferovanější kineticky, ne však termodynamicky.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 100, 094906 (2006)

Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

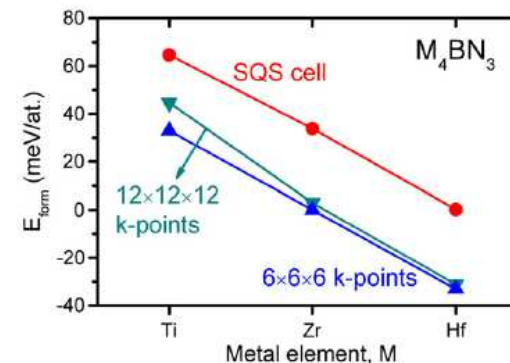
P. H. Mayrhofer,^{a)} D. Music, and J. M. Schneider
Materials Chemistry, RWTH Aachen University, D-52074 Aachen, Germany



Dependence of structure and properties of hard nanocrystalline conductive films MBCN ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) on the choice of metal element

J. Houska*, J. Kohout, P. Mares, R. Cerstvy, J. Vlcek

Department of Physics, University of West Bohemia, Univerzitní 8, 306 14 Písek, Czech Republic
NTIS—European Centre of Excellence, University of West Bohemia, Univerzitní 8, 306 14 Písek, Czech Republic



Rozložení atomů v tuhém roztoku

Možnost 1: **pravidelně**

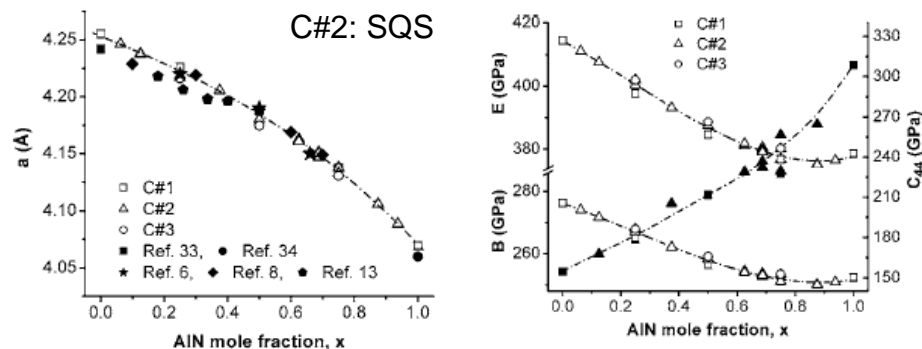
Možnost 2: **pseudonáhodně**: special quasirandom structure

Trendy energií & trendy (leckdy i kvantitativní hodnoty) mřížkových konstant a mechanických vlastností vycházejí pro pravidelné i pseudonáhodné rozložení podobně

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 100, 094906 (2006)

Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

P. H. Mayrhofer,^{a)} D. Music, and J. M. Schneider
Materials Chemistry, RWTH Aachen University, D-52074 Aachen, Germany



Thin Solid Films 586 (2015) 22–27



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

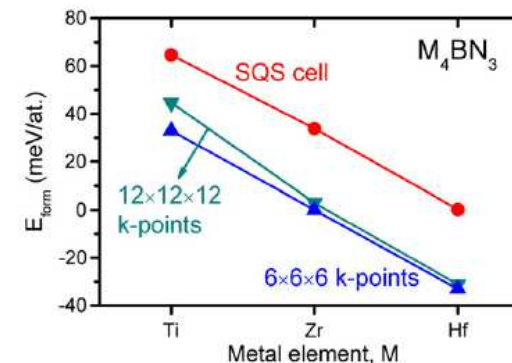
journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsf



Dependence of structure and properties of hard nanocrystalline conductive films MBNC ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) on the choice of metal element

J. Houska^{a,*}, J. Kohout, P. Mares, R. Cerstvy, J. Vlcek

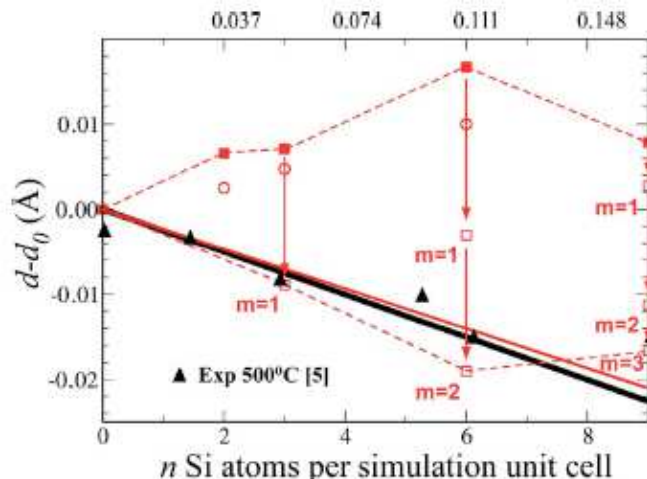
^{a)}Department of Physics, University of West Bohemia, Univerzitní 8, 306 14 Písek, Czech Republic
NTIS—European Centre of Excellence, University of West Bohemia, Univerzitní 8, 306 14 Písek, Czech Republic



Electroneutral substitution v (některých) tuhých roztocích

Electroneutral substitution (místo 1:1 substitution):
zachová se celkový náboj (dán počtem val. el. bez lonepairs)

Příklad 1: při substituci hliníku (3 el.) křemíkem (4 el.) v AlSiN
se 4 atomy Al (12 el.) nahradí 3 atomy Si (12 el.) a jednou
vakancí (obrázek: m u \square = počet vakancí)



APPLIED PHYSICS LETTERS 96, 071908 (2010)
Role of negatively charged defects in the lattice contraction of Al-Si-N

C. A. Pignedoli,¹ D. Passerone, H. J. Hug, A. Pélissier-Schecker, and J. Patscheider
Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Empa, Dübendorf,
Zürich 8600, Switzerland

(Received 14 November 2009; accepted 22 January 2010; published online 17 February 2010)

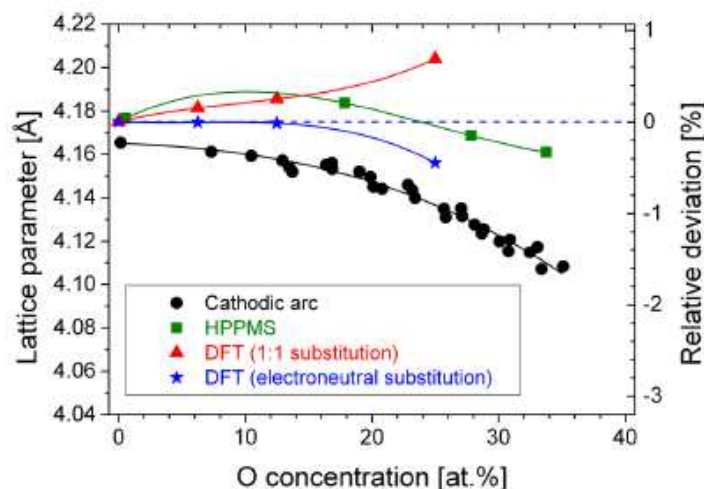
Mnohem lepší shoda s experimentem než při substituci 1:1 (■)

Electroneutral substitution

v (některých) tuhých roztocích

Electroneutral substitution (místo 1:1 substitution):
zachová se celkový náboj (dán počtem val. el. bez lonepairs)

Příklad 2: při substituci dusíku (formal charge $-3e$) kyslíkem ($-2e$) v TiAlON , VAION , apod. zajistí elektroneutralitu buď intersticiální anionty, nebo (spíše) opět kationtové vakance



JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 116, 093515 (2014)

Effect of oxygen incorporation on the structure and elasticity of Ti-Al-O-N coatings synthesized by cathodic arc and high power pulsed magnetron sputtering

M. Hans,^{1,a)} M. to Baben,¹ D. Music,¹ J. Ebenhöch,¹ D. Primetzhofer,² D. Kurapov,³ M. Arndt,⁴ H. Rudigier,⁵ and J. M. Schneider¹
¹Materials Chemistry, RWTH Aachen University, Kopernikustr. 10, D-52074 Aachen, Germany
²Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Lägerhyddsvägen 1, S-75120 Uppsala, Sweden
³Oerlikon Balzers Coating AG, Imramli 18, LI-9496 Balzers, Principality of Liechtenstein

(Received 27 June 2014; accepted 25 August 2014; published online 5 September 2014)

Mnohem lepší shoda s experimentem než při substituci 1:1

Fyzika pevných látek 2

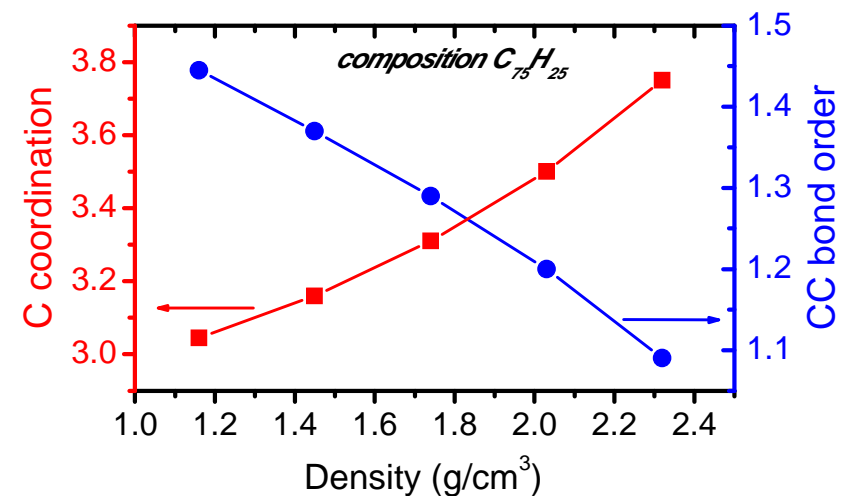
přednáška č. 11

- 1) Krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Popis vazeb v materiálovém výzkumu - klasické výpočty
- 4) Elektronová struktura pevných látek
- 5) Popis el. strukt. v materiálovém výzkumu - kvantové výpočty
- 6) Mechanické vlastnosti
- 7) Optické vlastnosti (n , k , disperzní vztahy, elipsometrie)
- 8) Optické vlastnosti (T , R , colorimetry, spektrofotometrie)
- 9) Další funkční vlastnosti a fyzikální jevy na ně vedoucí
- 10) Další funkční vlastnosti ii, termodynamika, tuhé roztoky
- 11) Amorfní materiály**

Motivace: struktura a vlastnosti nejsou (pro dané složení) určeny jen slovem amorfní

Příklad 1:

charakteristiky amorfního C:H
(koordinační číslo, poměr vazeb
C-C/C=C/C≡C, z toho plynoucí
vlastnosti, ...) mohou být pro
dané složení různé (na obrázku:
závisející na hustotě)

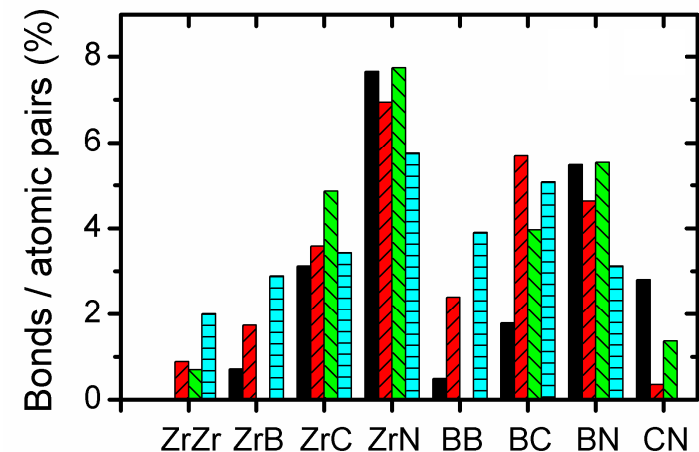


[J. Houska et al., Surf. Coat. Technol. 203, 3770 (2009)]

Motivace: struktura a vlastnosti nejsou (pro dané složení) určeny jen slovem amorfní

Příklad 2:

v multikomponentním materiálu
**poměr jednotlivých vazeb
neodpovídá náhodnému
rozložení atomů** (preference
pro sousedství různých dvojic
prvků jsou různé)



[J. Houska et al., Thin Solid Films 542, 225 (2013)]

užitečné kritérium (obrázek): poměr skutečného počtu
vazeb a počtu vytvořitelných vazeb (dvojic atomů) \Rightarrow
v ZrBCN silná preference tvořit přednostně vazby Zr-N.

Dělení amorfních materiálů

Podle vazeb

- kovalentní (např. α -SiC)
- iontové (např. α -Al₂O₃)
- kovové (např. α -ZrCu)
- kombinace u smíšeného charakteru vazeb

Až sem stejné jako u krystalických materiálů

Dělení amorfních materiálů

Podle složení

- 1) složení odpovídající stabilní (nebo alespoň nepříliš metastabilní) krystalické fázi / tuhému roztoku



krystalizace je snadná (nevyžaduje segregaci)



podmínkou vzniku (zamrznutí) amorfního materiálu je rychlé zchlazení z kapalného stavu (u objemového materiálu), nízká teplota (v případě růstu atom po atomu), atd.

Dělení amorfních materiálů

Podle složení

- 1) složení odpovídající stabilní (nebo alespoň nepříliš metastabilní) krystalické fázi / tuhému roztoku
- 2) složení které pro "alespoň nějakou" krystalizaci vyžaduje předběžnou difuzi vedoucí k segregaci



amorfní fáze má samostatný (samostatnější než v bodě 1) význam - příslušné složení existuje jako homogenní jen v amorfním stavu

Dělení amorfních materiálů

Podle složení

- 1) složení odpovídající stabilní (nebo alespoň nepříliš metastabilní) krystalické fázi / tuhému roztoku
- 2) složení které pro "alespoň nějakou" krystalizaci vyžaduje předběžnou difuzi vedoucí k segregaci

Příklad: krystalizace Si_3N_4 (\diamond) a Si (∇)
v $\text{Si}_{42}\text{B}_{11}\text{C}_2\text{N}_{45}$. Vyžaduje mnoho difuze,
proto až za velmi vysoké teploty
(v $\text{Si}_{32}\text{B}_{12}\text{C}_3\text{N}_{53}$ dokonce vůbec).

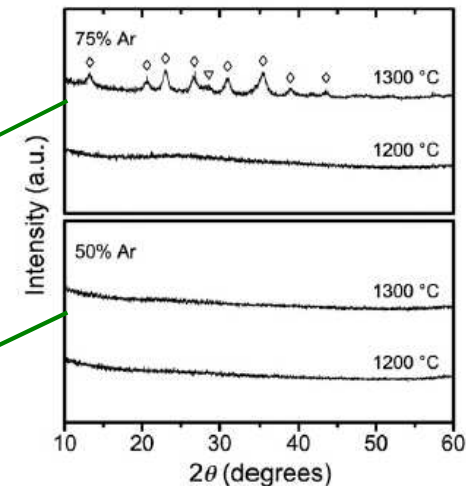


Fig. 5. X-ray diffraction patterns taken from Si-B-C-N coatings after annealing in helium to 1200 °C and 1300 °C. The coatings were prepared with 50% and 75% Ar fraction in the nitrogen-argon gas mixture. In the case of the coating prepared with the 75% Ar fraction, α -Si₃N₄ (\diamond) and Si (∇) reflections are observed.

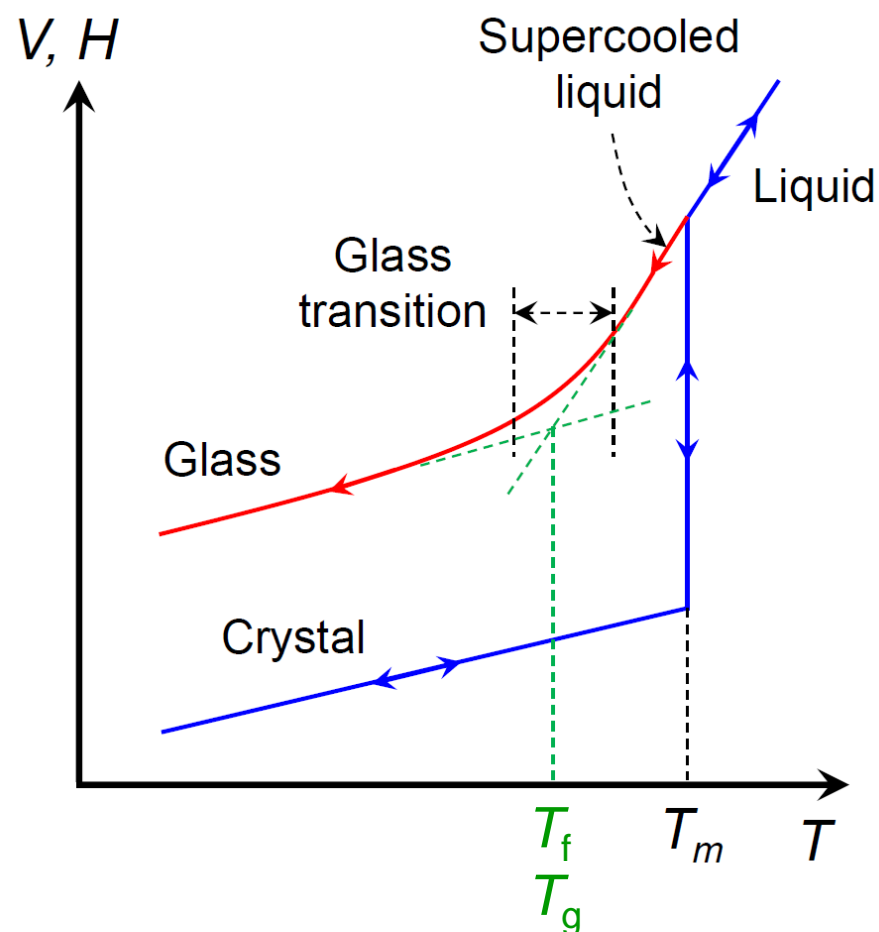
[J. Capek et al., Surf. Coat. Technol 203, 466 (2008)]

Zahřívání a chlazení, skelný přechod

Krystalický materiál vykazuje jednoznačně definovanou teplotu tavení T_m , při tavení (přechod 1. druhu; latentní teplo) se veličiny jako V a H mění skokem

Amorfní materiál vykazuje jen přibližnou / fiktivní teplotu tavení T_f , veličiny jako V a H se mění plynule

Používá se rovněž pojem teplota skelného přechodu T_g : někde splývá s T_f , někde jako odpovídající viskozitě 10^{12} Pa.s



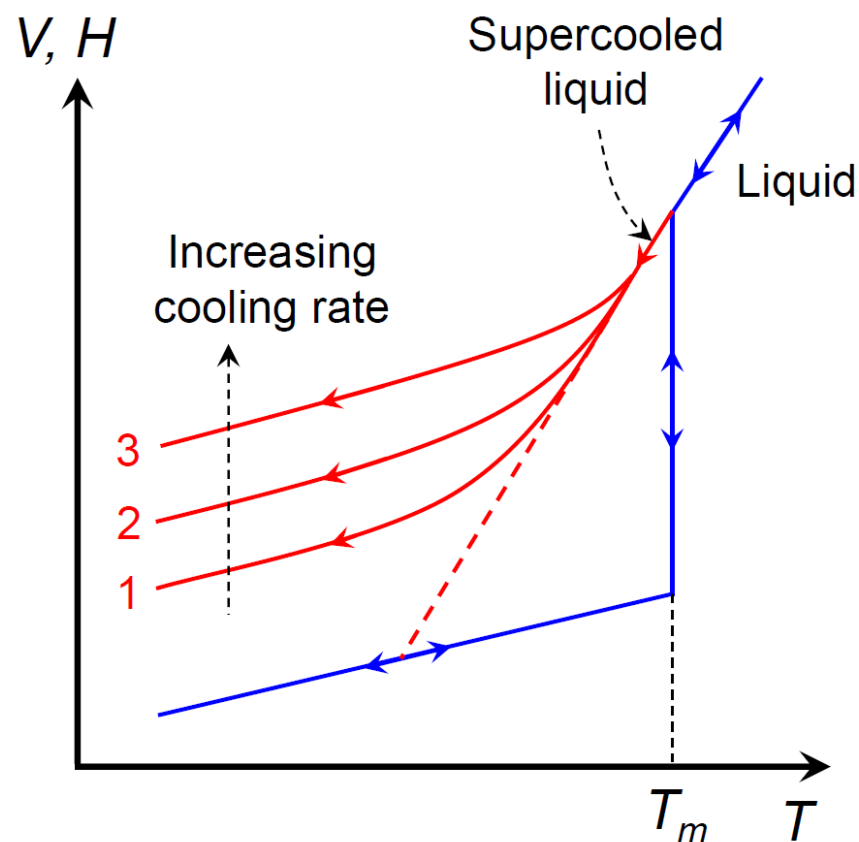
Zahřívání a chlazení, skelný přechod

Amorfní materiál vykazuje jen přibližnou / fiktivní teplotu tavení T_f , veličiny jako V a H se mění plynule

Hodnota T_f , a zejména struktura a vlastnosti výsledného materiálu, závisí na rychlosti chlazení

Pro nekonečně malou rychlost chlazení (pokud materiál i tak zůstane homogenní a amorfní) bychom dostali "ideal glass"

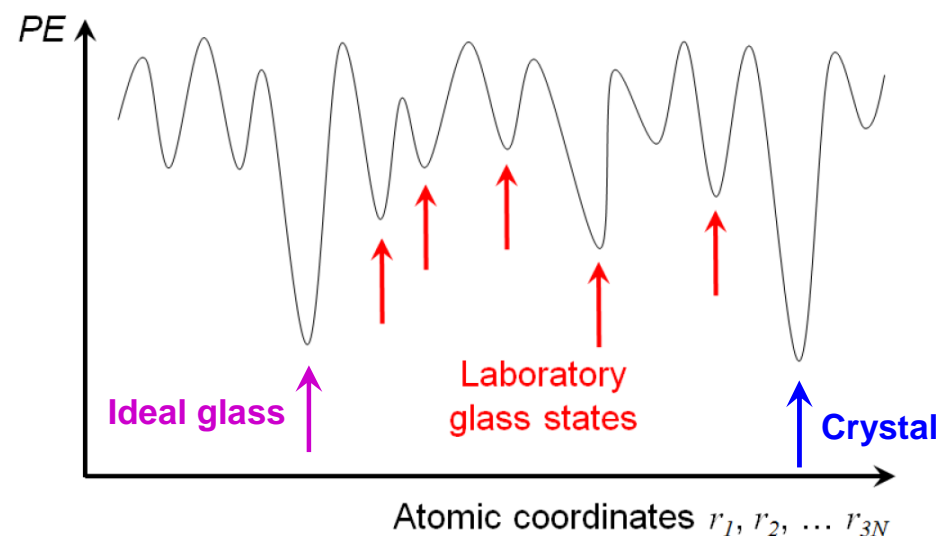
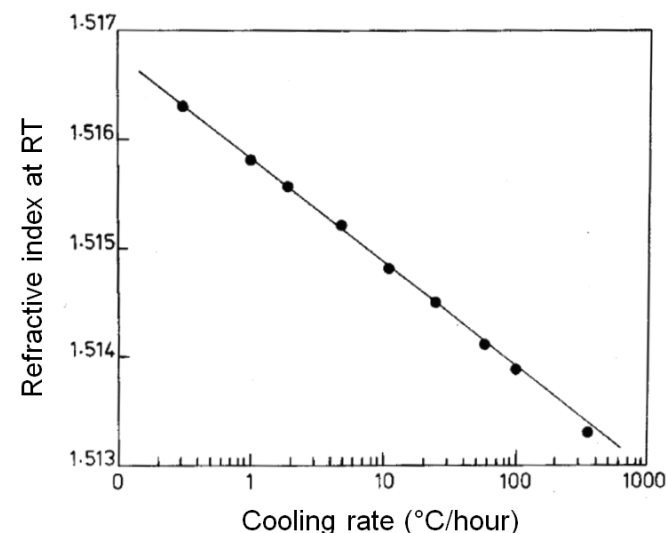
Směrnice tečny - - - - - závislosti $V(T)$ vedoucí na ideal glass: teplotní roztažnost podchlazené (supercooled) taveniny



Zahřívání a chlazení, skelný přechod

Hodnota T_f , a zejména struktura a vlastnosti výsledného materiálu, závisí na rychlosti chlazení

Pro nekonečně malou rychlost chlazení (pokud materiál i tak zůstane homogenní a amorfní) bychom dostali "ideal glass"



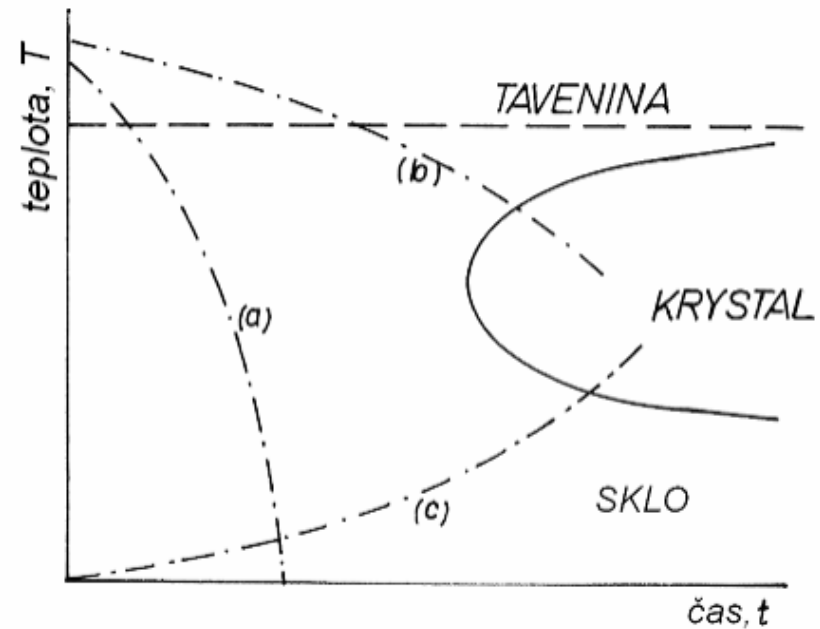
Zahřívání a chlazení, skelný přechod

zejména pro složení mající (bez segregace) i kryst. fázi

(a) vznik skla

(b) vznik krystalu
z taveniny

(c) vznik krystalu ze skla



Zahřívání a chlazení, skelný přechod

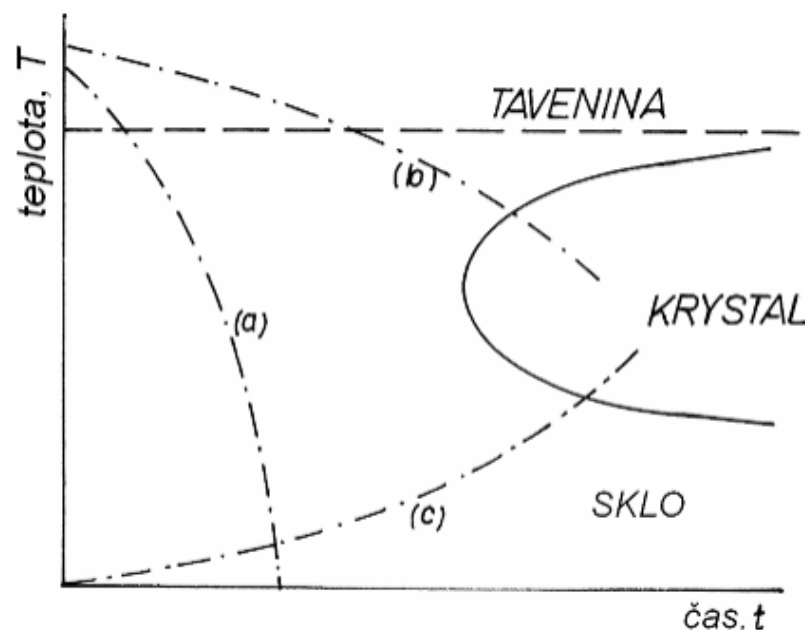
zejména pro složení mající (bez segregace) i kryst. fázi

Může se stát, že amorfní materiál má teplotu tavení (skelného přechodu) nejen nižší než je teplota tavení krystalického materiálu, ale i nižší než je teplota na které materiál při zahřívání (danou rychlostí) zkrystalizuje



Při zahřívání dojde nejprve k **dočasnému** roztavení (změknutí), pak krystalizaci, pak **definitivnímu** roztavení

Pojem sklo se v tomto kontextu vztahuje jen na ty amorfní materiály, které při zahřívání vykazují takovéto chování

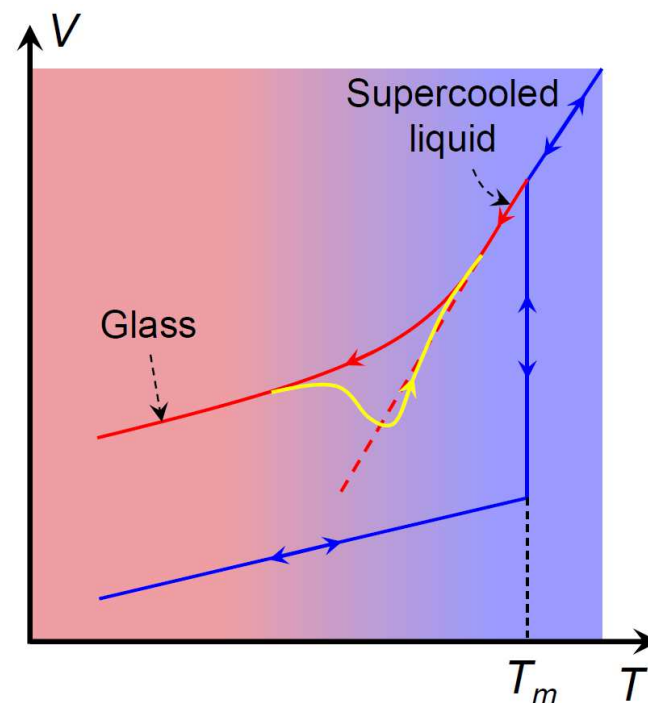


Zahřívání a chlazení, skelný přechod zejména pro složení mající (bez segregace) i kryst. fázi

Může se stát, že amorfní materiál má teplotu tavení (skelného přechodu) nejen nižší než je teplota tavení krystalického materiálu, ale i nižší než je teplota na které materiál při zahřívání (danou rychlostí) zkrystalizuje



Při zahřívání dojde nejprve k dočasnému roztavení (změknutí), pak krystalizaci (**viz minimum žluté závislosti $V(T)$**), pak definitivnímu roztavení



Žehlení

Na teplotě přechodu mezi taveninou a sklem dochází ke vzniku / zániku vazeb mezi stavebními jednotkami materiálu:

U kovů & keramik jsou jimi jednotlivé atomy - viz výše

U tkanin jsou jimi celé polymerní molekuly, po přetržení vazeb mezi nimi (jde jen o van der Waalsovy vazby \Rightarrow stačí nízká teplota) vznikne "tavenina" a molekuly lze tlakem žehličky urovnat



O-rings a kosmické lety

Obdobně i pro jiné polymerní materiály, například

- polymethylmethakrylát (plexisklo) je na pokojové teplotě pod skelným přechodem
- guma je na pokojové teplotě nad skelným přechodem ...
ale ne dostatečně nad ním, viz osud raketoplánu Challenger

"Not coincidentally, that moment also involved the most celebrated member of the Rogers Commission: the brilliant, irascible, and incurably curious Nobel Prize-winning physicist Richard Feynman. Feynman took a small rubber O-ring and pried it in the middle with a little steel clamp. He then placed the clamped O-ring in a glass of ice water. With the TV cameras running, Feynman pulled his experiment from the water with a flourish and removed the clamp. Much like our earlier wood block and rubber band test, Feynman's O-ring did not immediately snap back to its original "O" shape. **Having been chilled below its glass transition**, it needed lots more time to react. It was a smoking-gun moment, and it left many Americans with this conclusion: the Challenger crashed because its O-rings got too cold."



28.1.1986, -1°C

Složení amorfních oxidů kovů

Existují materiály jejichž (preferované) složení v krystalickém stavu je dáno malými celými čísly odpovídajícími počtu příslušných pozic v krystalové mřížce (namátkový příklad: SiC), ale v amorfním stavu může být složení jakékoliv ($a\text{-Si}_x\text{C}_y$)

Existují však i materiály jejichž preferované složení je dáno malými celými čísly i v amorfním stavu (namátkový příklad: $a\text{-Al}_2\text{O}_3$); jiné složení je bráno jako podstechiometrické a vede na kvalitativně odlišné vlastnosti. Čím to?

Složení amorfních oxidů kovů

Existují materiály jejichž (preferované) složení v amorfním stavu může být jakékoliv ($a\text{-Si}_x\text{C}_y$)

Existují však i materiály jejichž preferované složení je dáno malými celými čísly i v amorfním stavu ($a\text{-Al}_2\text{O}_3$). Čím to?

V prvním případě jde o materiály vytvářející kovalentní vazby, v případě $a\text{-Si}_x\text{C}_y$ podle potřeby libovolný počet SiSi, CC i SiC.

Složení amorfních oxidů kovů

Existují však i materiály jejichž preferované složení je dáno malými celými čísly i v amorfním stavu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Čím to?

V druhém případě jde o materiály vytvářející iontové vazby - kyslík (6 val. el.) převezme všechny el. kovu, a snaží se přitom zcela zaplnit svoji valenční slupku (8 el. včetně 2 převzatých). To vede na stechiometrie jako Al_2O_3 , $(\text{Ti/Zr/Hf})\text{O}_2$, $(\text{V/Nb/Ta})_2\text{O}_5$, ZnO (10 el. v zaplněném d-orbitálu Zn se neuplatní), atd.

V takovémto energeticky preferovaném stavu se otevře maximální dostupný zakázaný pás (z jiného hlediska: když vysoce elektronegativní kyslík už jednou sehnal potřebných 8 elektronů tak si je nechá u sebe, nepustí je zpátky do světa aby tam vedly elektrický proud nebo pohlcovaly světlo).

Vše výše uvedené platí bez ohledu na krystalinitu / amorfnost

Uspořádání amorfních struktur

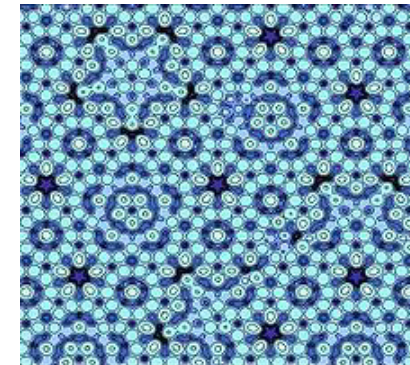
Uspořádání na dlouhou vzdálenost - translační symetrie

- jen u krystalů

Uspořádání na dlouhou vzdálenost - rotační symetrie

- u většiny krystalů

- u kvazikrystalů (které translační symetrii nemají): populární kuriozita (včetně Nobelovy ceny), i když i po desetiletích s omezeným využitím



Uspořádání na krátkou vzdálenost (preferované délky vazeb, preferovaná kordinační čísla, atd.) je v amorfních i krystalických materiálech podobné (rozdíly jsou ve stejném řádu jako mezi různými krystalickými fázemi)

Existuje něco jako **uspořádání na střední vzdálenost**?

Uspořádání na střední vzdálenost

network ring statistics

Network ring: uzavřený řetězec vazeb mezi atomy

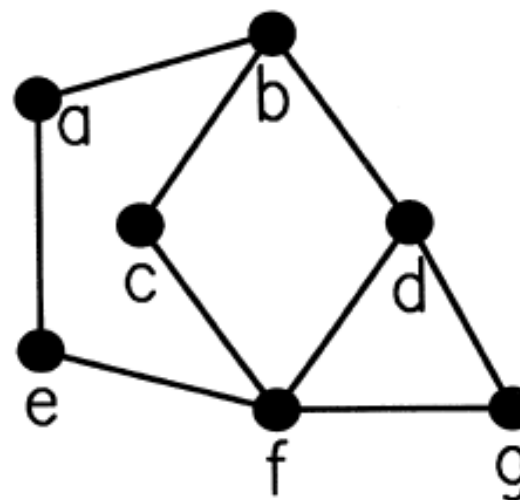
Shortest path (SP) network ring: ring přes který nevede žádná zkratka (nejkratší cesta - nebo jedna z několika stejně dlouhých nejkratších cest - mezi každými dvěma atomy je součástí ringu)

2D příklad: SP rings jsou

- abcfea
- abdfea
- bdfcb
- dgfd

SP rings nejsou

- bdgfcb (existuje zkratka mezi d-f)
- abdgfea (existuje zkratka mezi b-f i mezi d-f)



[D.S. Franzbalu, Phys. Rev. B 44, 4925, (1991)]

Uspořádání na střední vzdálenost

network ring statistics

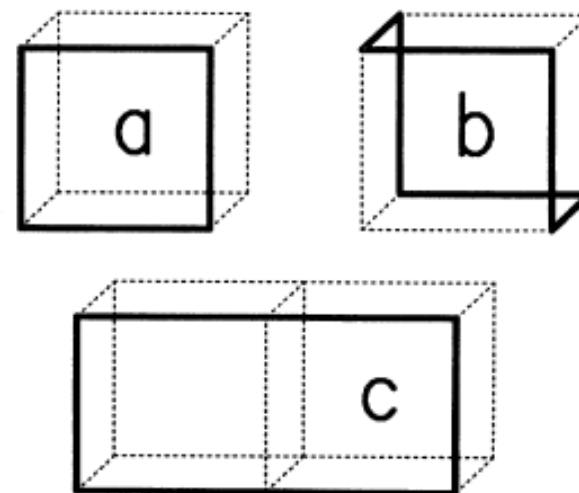
Network ring: uzavřený řetězec vazeb mezi atomy

Shortest path (SP) network ring: ring přes který nevede žádná zkratka (nejkratší cesta - nebo jedna z několika stejně dlouhých nejkratších cest - mezi každými dvěma atomy je součástí ringu)

3D příklad: v prosté kubické mřížce jsou jediné SP rings

- délky 4 na obr. (a); tři na atom a
- délky 6 na obr. (b); šest na atom.

Na obr. (c) není SP ring



[D.S. Franzbalu, Phys. Rev. B 44, 4925, (1991)]

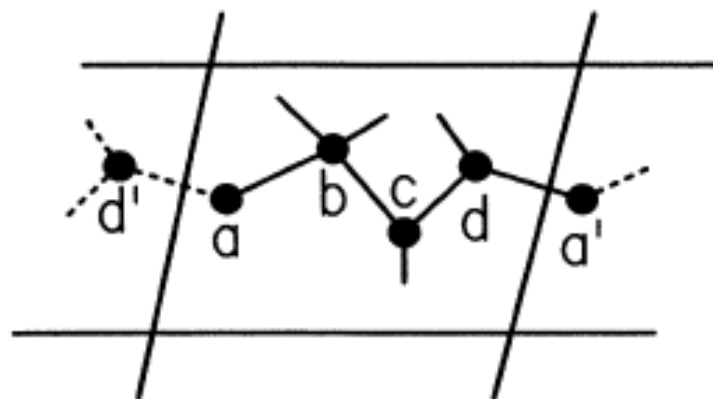
Uspořádání na střední vzdálenost

network ring statistics

Network ring: uzavřený řetězec vazeb mezi atomy

Shortest path (SP) network ring: ring přes který nevede žádná zkratka (nejkratší cesta - nebo jedna z několika stejně dlouhých nejkratších cest - mezi každými dvěma atomy je součástí ringu)

Periodická buňka (atom a se zobrazí na a'): pozor na skutečnost že $abcd a'$ ring (natož SP ring) není



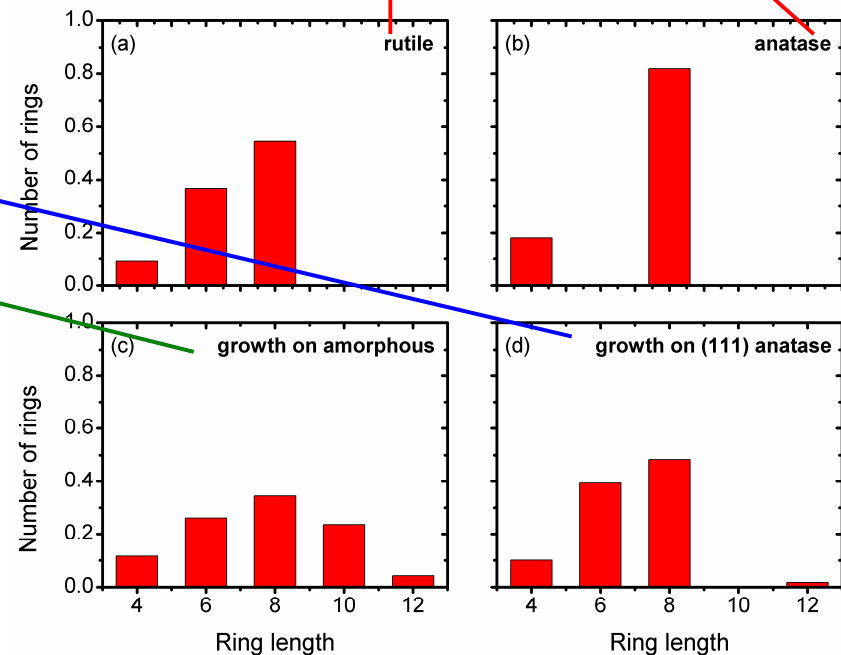
SP ring statistics - užití

Příklad 1 (růst TiO_2)

Zásadní fáze TiO_2 , rutil a anatas, mají stejná koordinační čísla, stejné délky vazeb, atd. Ring statistics však mají odlišné.

Lze tedy identifikovat zda je vzniklá struktura (amorfní, deformovaná krystalická, atd. ...) blíže rutilu nebo anatasu (v tomto případě rutilu)

Znakem amorfnější struktury jsou delší SP rings než v krystalické



[J. Houska et al., J. Appl. Phys. 112, 073527 (2012)]

SP ring statistics - užití

Příklad 2 (a-C:H)

Změna topologie v důsledku

(i) změny hustoty a (ii) přidání H

TABLE II. Ring statistics.

Simulation	3	4	5	6	7	8	9
a-C:H (2.9 g/cm ³)	0	3	17	14	15	1	1
a-C:H (2.0 g/cm ³)	0	0	3	4	6	2	1
a-C (2.9 g/cm ³)	2	6	9	14	10	11	3

[M. Bilek et al., Phys. Rev. B 62, 3071 (2000)]

Příklad 3 (a-SiBCN)

Změna topologie v důsledku
implantace Ar (vzniku pórů ve
kterých izolovaný Ar sedí)

Quantity	SiBCN	SiBCNAr
Volume per atom (Å ³)	11.0	9.0
Si content	32%	32% (36%)
Si-containing bonds	75%	73% (96%)
Fraction of all B or C containing bonds which also include Si	9%	24% (66%)
Criterion 1 for segregation	43%	52%
Criterion 2 for segregation	9%	8%
Average length—all bonds (Å)	1.70	1.72
Average length—single BN (Å)	1.51	1.55
Average length—single CN (Å)	1.41	1.46
Number of rings	9.0	18.6
Average ring size	5.8	6.0

[J. Houska et al., J. Phys.: Condens. Matter 18, 2337 (2006)]

Vybrané veličiny

mající pro amorph. mat. jiné typické hodnoty než pro kryst.

(včetně připomenutí výše uvedeného)

Elektronové stavy jsou více lokalizovány, nižší pohyblivost volných nosičů náboje (\Rightarrow elektrická vodivost, tepelná vodivost)

Rozmazanější hrany zakázaného pásu (Urbach tail)

Nemá smysl rozlišovat přímý a nepřímý zakázaný pás (z jiného hlediska: nekonečná primitivní buňka \Leftrightarrow nulová velikost 1. BZ, elektronové stavy se tedy seřadí nad sebou), Tauc gap podle vzorce pro používaného u krystalů pro nepřímý zakázaný pás

Izotropní \Leftrightarrow pouze dvě nezávislé složky elastického tenzoru ($C_{11}=C_{22}=C_{33}$, $C_{12}=C_{13}=C_{23}$, $C_{44}=C_{55}=C_{66}=[C_{11}-C_{12}]/2$)

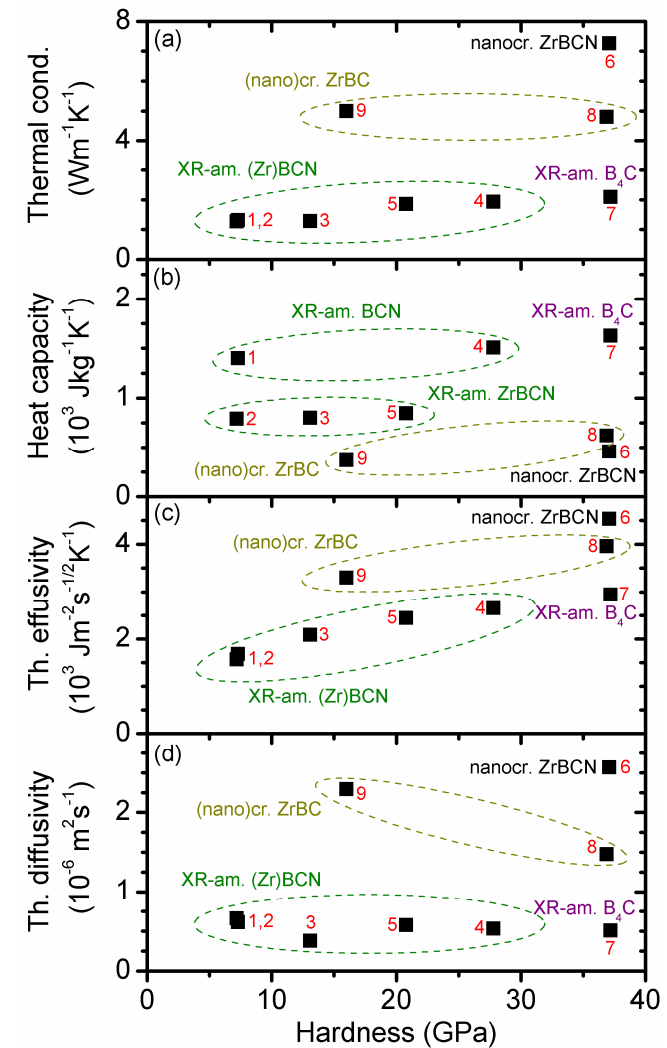
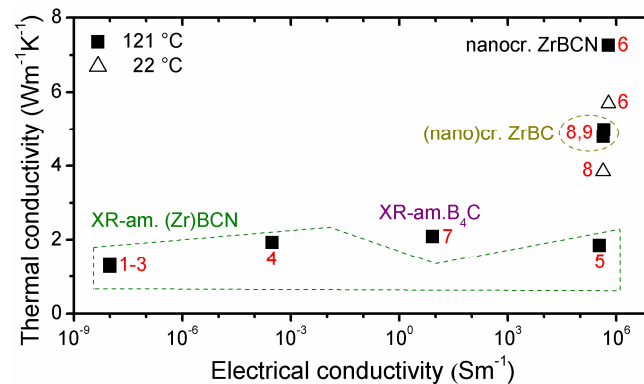
Delší network rings

Pozvolnější závislosti $\varepsilon(\lambda)$ & $n(\lambda)$, bez ostrých minim a maxim

Vybrané veličiny

mající pro amorph. mat. jiné typické hodnoty než pro kryst.

Příklad k výše uvedenému:
vyšší elektrická vodivost a tepelná vodivost (a veličiny na ní závislé - thermal diffusivity a effusivity) pro nanokrystalické (Zr)BC(N) oproti amorfnímu (Zr)BC(N)



[J. Houska et al., Ceram. Int. 42, 4361 (2016)]

Vybrané veličiny

jejichž studium je u amorph. mat. komplexnější než u kryst.

Samotná struktura (souřadnice atomů) představující "typické" lokální energetické minimum (role počítačových simulací)

Vazebné statistiky ukazující které prvky se spolu váží a které nikoliv (jak uvedeno výše: obvykle velmi odlišné od statistik, které bychom získali náhodným rozmístěním atomů v buňce)

Charakteristiky jednotlivých vazeb - délka, násobnost (jednoduché x dvojné x trojné), ionicita

Počet valenčních elektronů které se neúčastní vazeb, ale tvoří volné elektronové páry (a identifikace prvků u kterých je tvoří)

Koordinační čísla (vzhledem k nenulovým nábojům obecně neplynou jen z počtu valenčních elektronů a násobnosti vazeb)

Vybrané veličiny

jejichž studium je u amorph. mat. komplexnější než u kryst.

(pokračování)

Případná segregace (z amorfности nutně neplyne že je materiál zcela homogenní)

Tepelná stabilita, závislost výše zmíněné segregace na teplotě

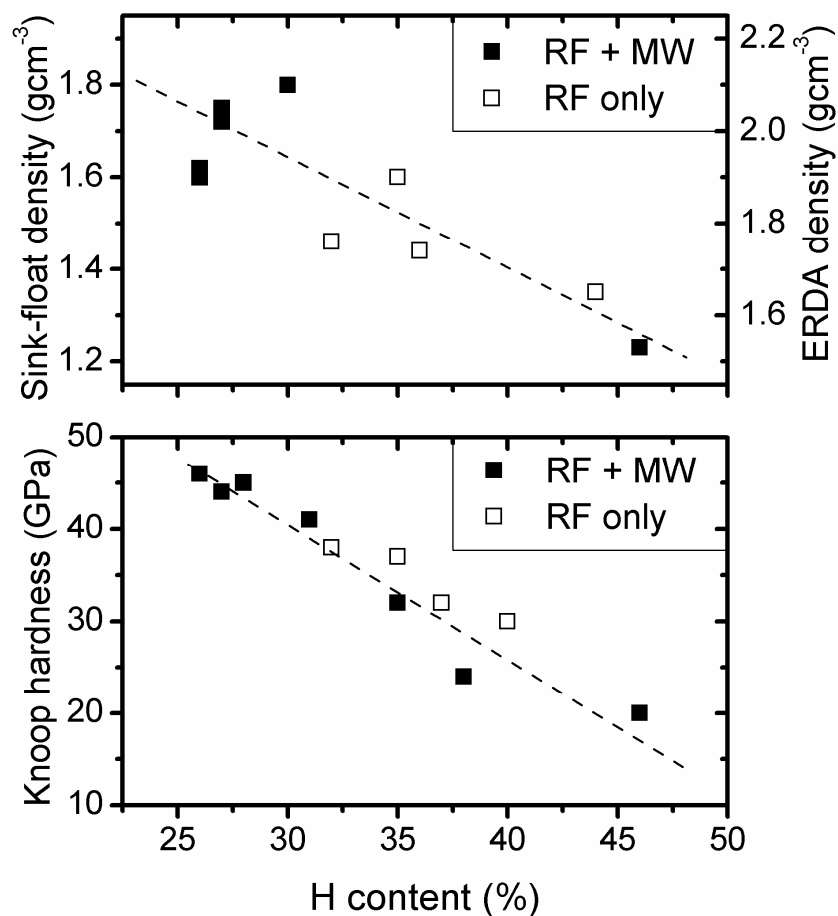
Elektronová struktura, konkrétně na jakých atomech / na atomech jakého prvku je stav lokalizován (to nás zajímá i u krystalů, ale u amorfních materiálů je to méně intuitivní)

Elektronová struktura, konkrétně jak (na kolika atomech) je stav lokalizován (v ideálním krystalu je jich nekonečně mnoho)

níže následují konkrétní příklady k atomární struktuře amorfních materiálů (příklady k jejich elektronové struktuře viz výše, zejména přednáška č. 4)

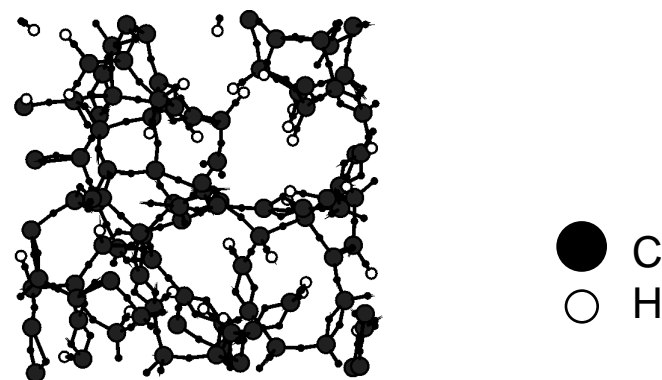
Vazebné statistiky - příklad 1 (a-C:H)

Experiment



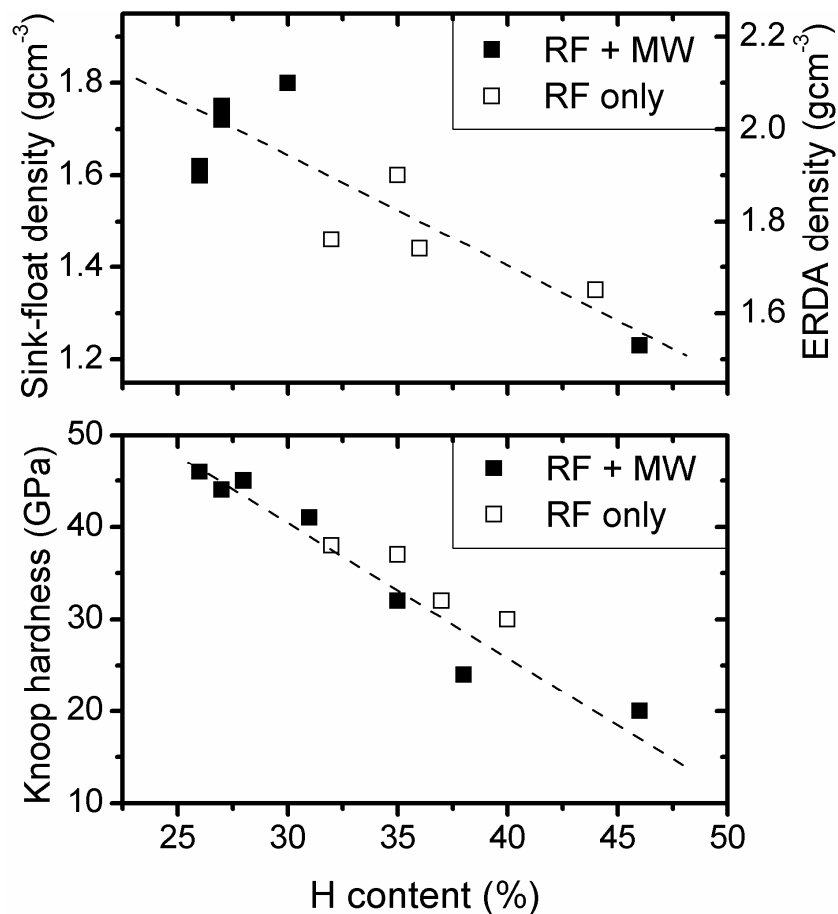
Sledované veličiny

- Koordinační čísla uhlíkových atomů
- Řád vazeb, tj. poměry C-C / C=C / C≡C

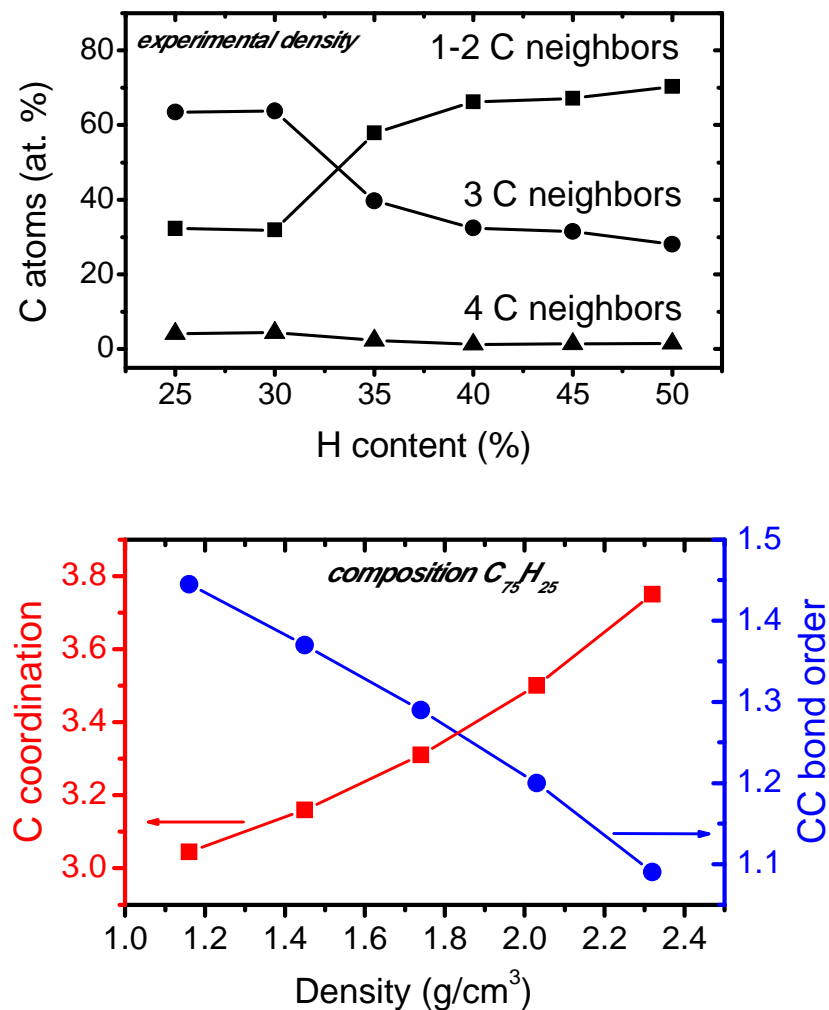


Vazebné statistiky - příklad 1 (a-C:H)

Experiment



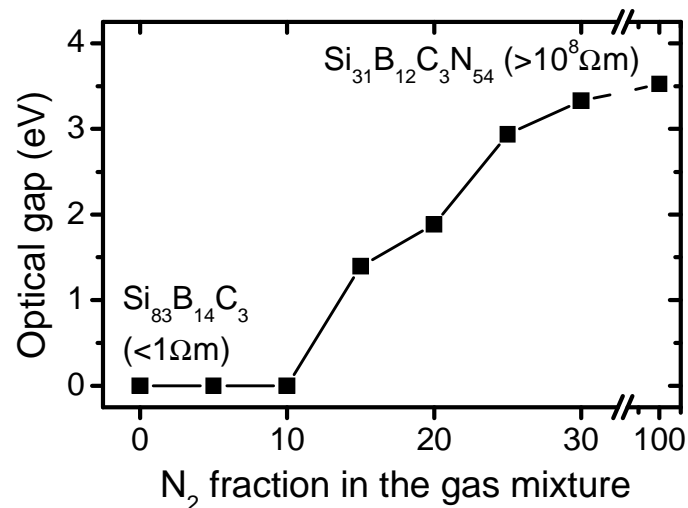
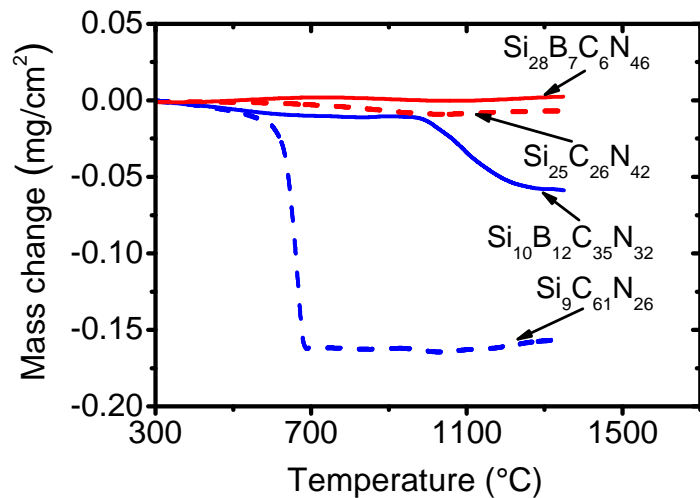
Simulace



[J. Houska et al., Surf. Coat. Technol. 203, 3770 (2009)]

Vazebné statistiky - př. 2 (SiBCN)

Experiment



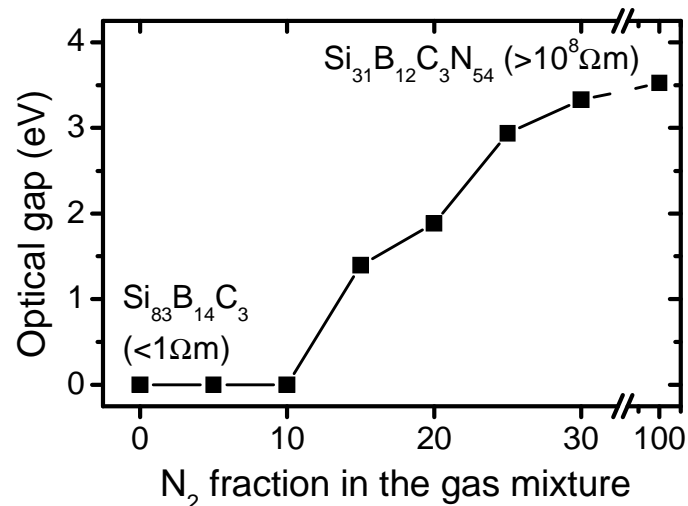
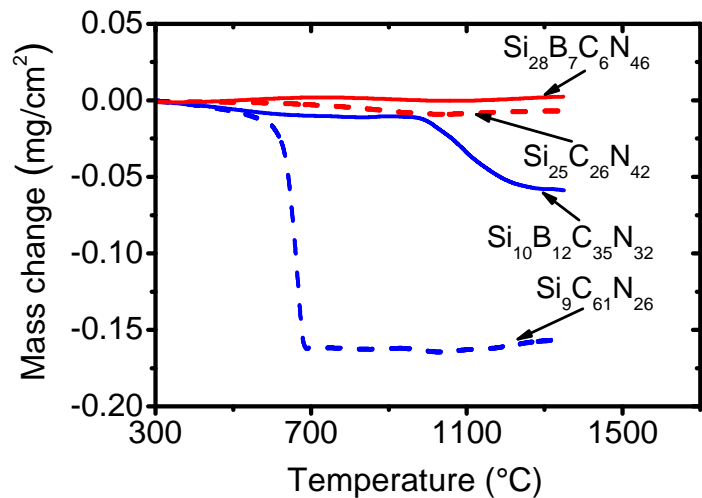
Sledované veličiny

(ty specifické pro
multiprvkové materiály)

- Vazebné preference jednotlivých prvků
- Segregace prvků nebo binárních/ternárních složek v kvaternárním materiálu

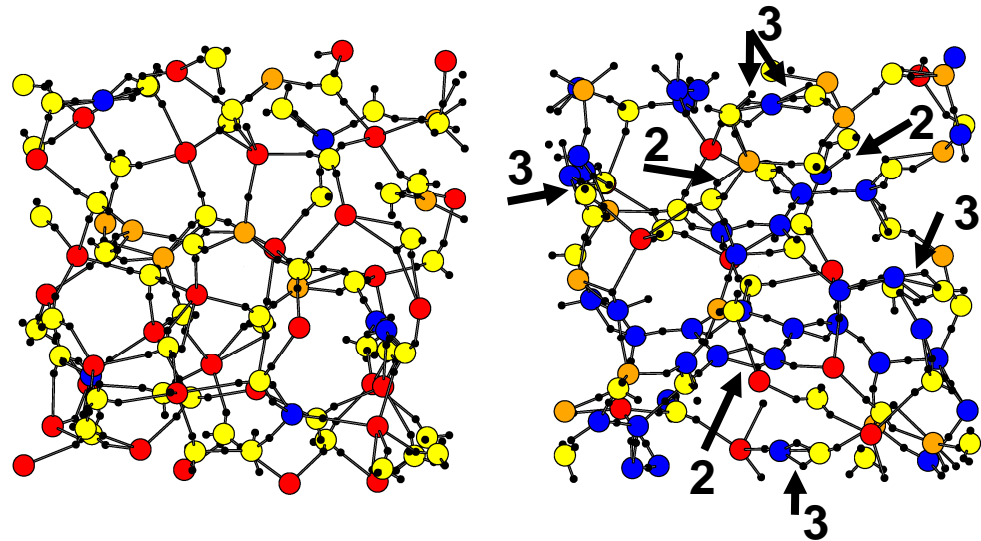
Vazebné statistiky - př. 2 (SiBCN)

Experiment



Simulace (vliv poměru Si/C)

Si: ● B: ● C: ● N: ●



Vysoký obsah Si
jednoduché vazby Si-N
⇒ vysoká koordinace

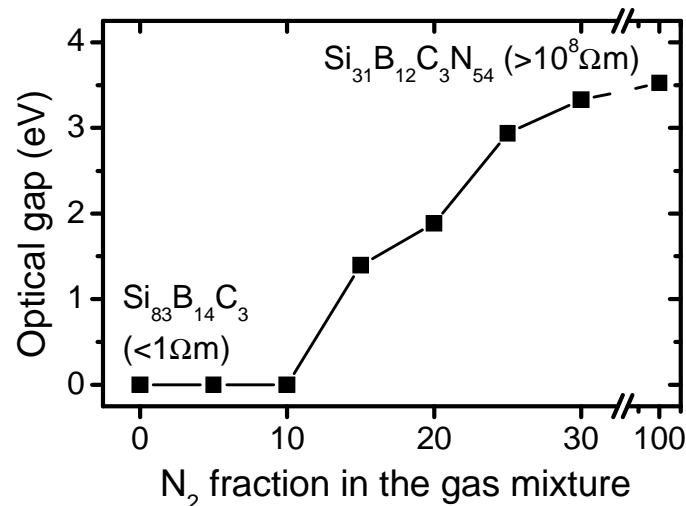
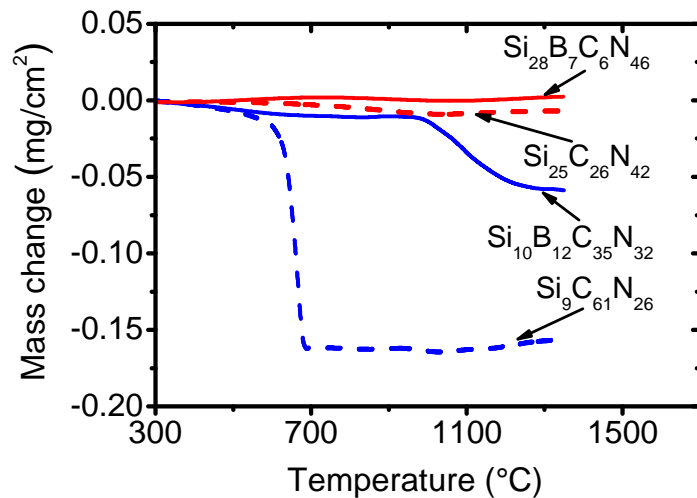
(průhlednost, tepelná
stabilita, tvrdost)

Vysoký obsah C
dvojné C=N, C=C a
B=N, a trojné C≡N
⇒ nízká koordinace
(elektrická vodivost,
nízké tření)

[J. Houska et al., J. Vac. Sci. Technol. A. 25, 1411 (2007)]

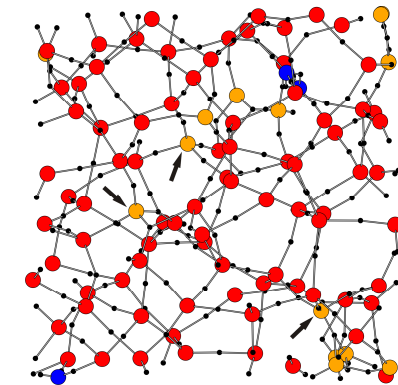
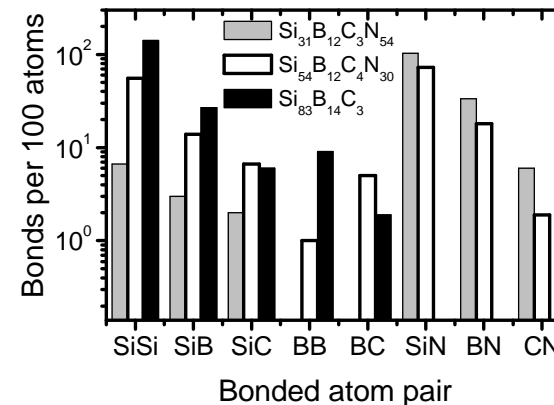
Vazebné statistiky - př. 2 (SiBCN)

Experiment



Simulace (vliv obsahu N)

Si: ● B: ● C: ● N: ●



Vysoký obsah N

- homogenní síť
- vysoká afinita B k N
- heteropolární vazby \Rightarrow široký zakázaný pás

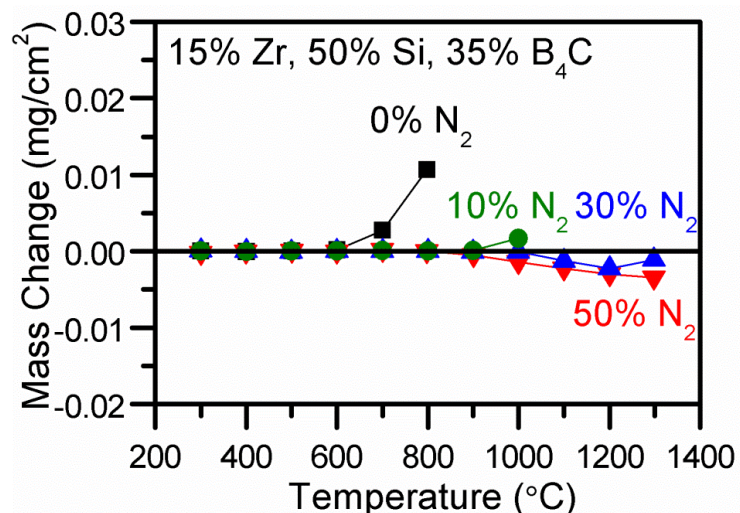
žádný N (SiBC)

- segregace zón bohatých na B (viz BB vazby!)
- koordinace 4 (ne 3) atomů B v a-Si

[V. Petrman, J. Houska et al., Acta Mater. 59, 2341 (2011)]

Vazebné statistiky - př. 3 (ZrSiBCN)

Experiment



Sledované veličiny

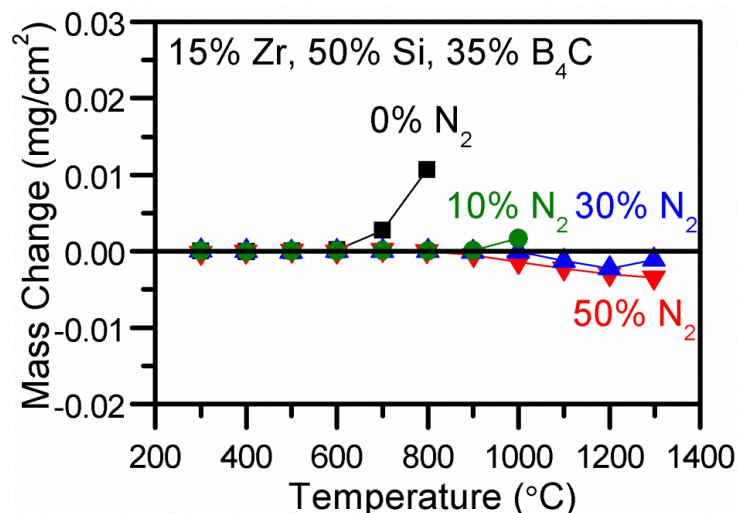
(ty specifické pro
přechodové kovy)

- Příspěvek kovových (ne kovalentních) vazeb

- Porovnání s SiBCN: vysokoteplotní stabilita převážně zachována, lepší elektrická vodivost

Vazebné statistiky - př. 3 (ZrSiBCN)

Experiment



- Porovnání s SiBCN: vysokoteplotní stabilita převážně zachována, lepší elektrická vodivost

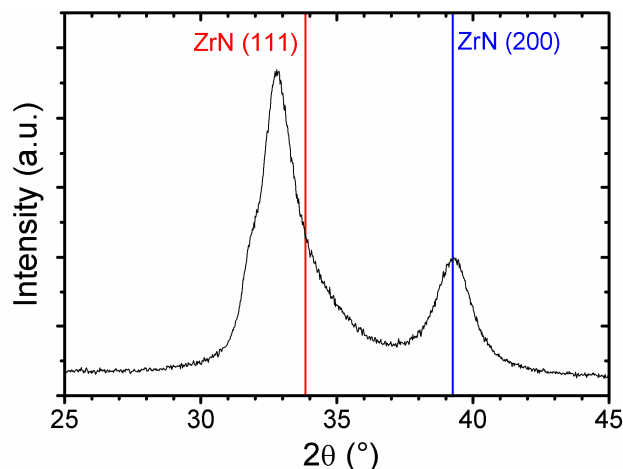
Simulace

material	metallic bonds		WFs spread (Å)	resistivity (Ωm)
	no Zr	all		
Zr ₈ B ₃₅ C ₈ N ₄₉	0	3	1.76	1.2 x 10 ⁶
Zr ₁₅ B ₅₀ C ₁₃ N ₂₂	8	28	2.11	2.9 x 10 ⁻⁶
Zr ₂₄ B ₂₁ C ₆ N ₄₉	0	15	1.97	8.5 x 10 ³
Zr ₄₀ B ₃₂ C ₈ N ₂₀	0	53	2.57	1.7 x 10 ⁻⁶

- **Kovové vazby**
 - většinou zahrnují Zr
 - Jejich obsah však záleží na obsahu N, ne Zr
- **Indikátor pohyblivosti elektronů:** velikost prostoru který zaujímají (kde mají vysokou pravděpodobnost výskytu): WFs spread

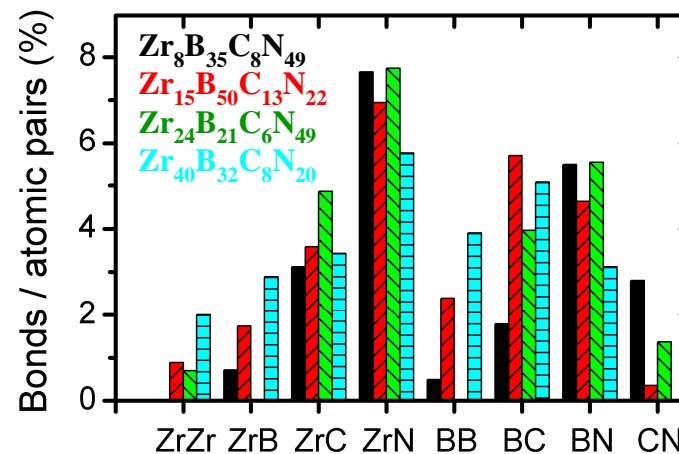
Vazebné statistiky - př. 3 (ZrSiBCN)

Experiment



- Porovnání s SiBCN: vysokoteplotní stabilita převážně zachována, lepší elektrická vodivost
- Tvrdost
 - při nízkém obsahu Zr: do 27 GPa
 - při vysokém obsahu Zr: 37 GPa

Simulace



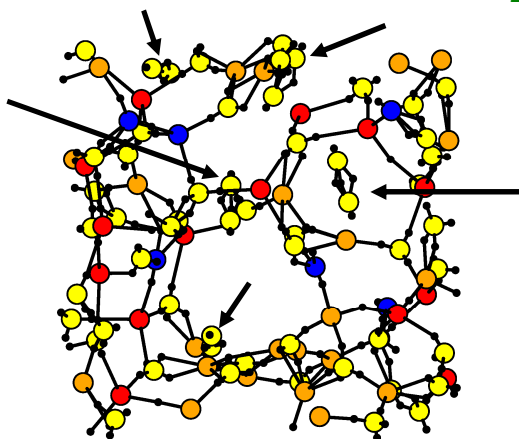
- Užitečné kritérium: poměr skutečného počtu vazeb a počtu vytvořitelných vazeb (dvojic atomů)
- Silná preference tvořit vazby Zr-N
 - ⇓
 - Při vysokém obsahu Zr (40%): tvrdý nanokompozit obsahující (200) ZrN and (111) ZrBN

Speciální případ 1: N₂ molekuly

Vznik N₂ molekul během zchlazování je podpořen tím, že trojné vazby N≡N jsou stabilní už za teplot kdy je zbytek materiálu ještě roztaven

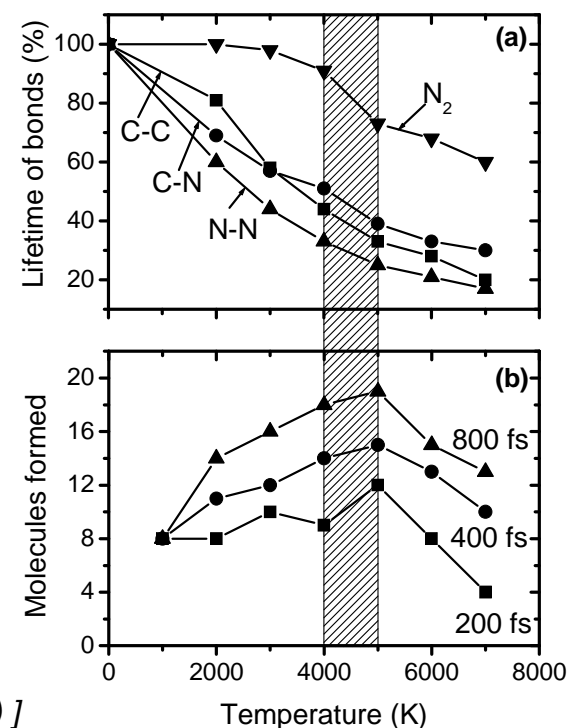
Experimentálně N₂ nepozorovány - utečou do atmosféry, ale to při simulaci nemohou (periodické okrajové podmínky)

V situaci kdy je jev kvantitativně významný (vysoký obsah N, nízká hustota) je proto třeba simulaci začít s přebytkem N, a N₂ manuálně vyndavat



[J. Houska et al., Phys. Rev. B 72, 054204 (2005)]

doc. Jiří Houška (KFY FAV ZČU)

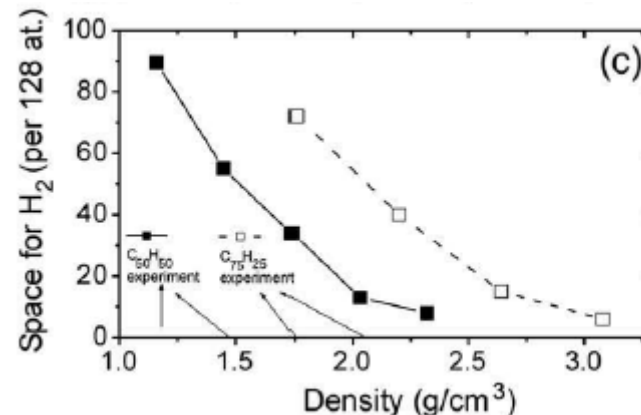


Speciální případ 2: H₂ molekuly

Vznik H₂ molekul během zchlazování není příliš intenzivní (na rozdíl od N₂)

H₂ molekuly však mohou přiletět z plazmatu a v materiálu zůstat ("unbonded hydrogen") - pórů kam se malé H₂ molekuly vejdou je tam (v širokém rozsahu exp. hustot) dostatek

- Možnost zahrnout je do simulace (přítomny od začátku zchlazování)
- Možnost analyzovat (po skončení simulace) objem pórů kam se potenciálně vejdou



[J. Houska et al., Surf. Coat. Technol. 203, 3770 (2009)]

Speciální případ 3: inertní Ar

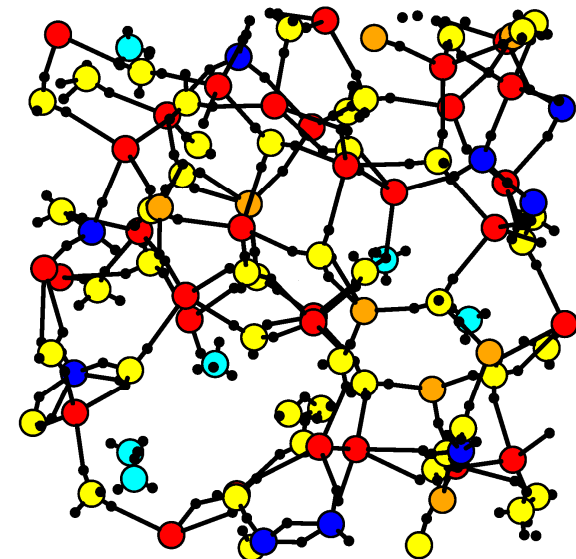
H₂ (nebo He) se vejdou do malých pórů které v materiálu tak jako tak jsou, zbytek struktury proto moc neovlivní.

Velké implantované atomy Ar sedí ve velkých pórech, vytvořených kvůli nim. Zbytek struktury proto mohou ovlivnit.

Vysoký obsah Ar \Rightarrow homogenní struktura

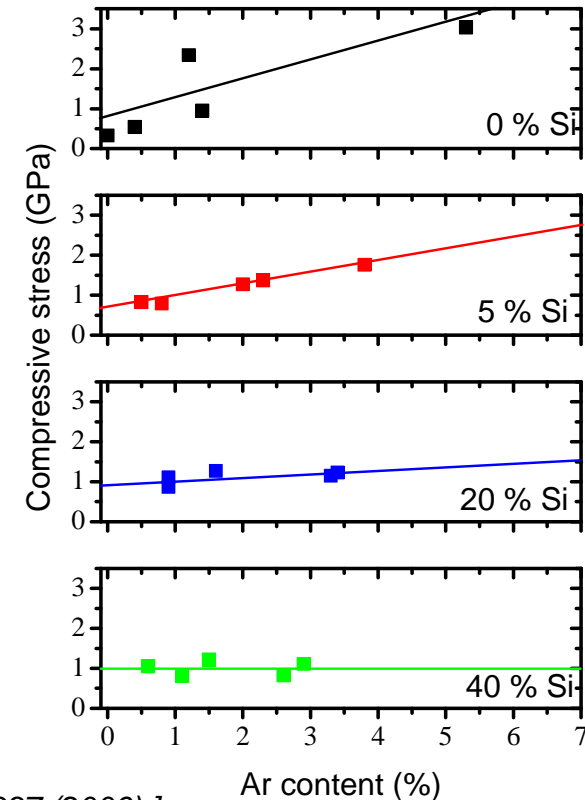
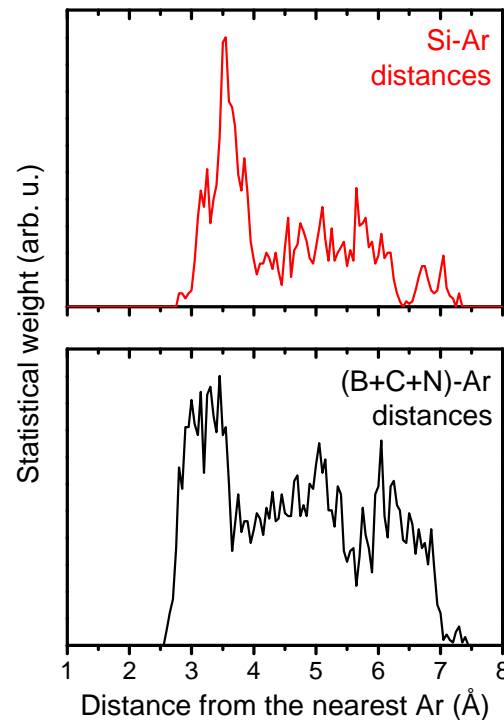
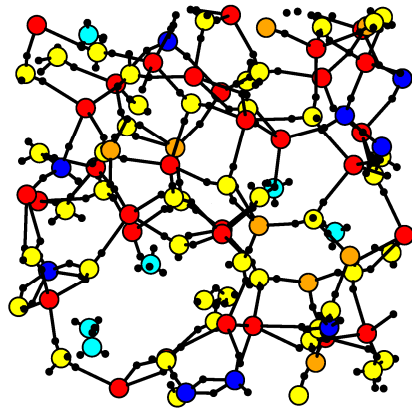
Nízký obsah Ar \Rightarrow zóny blízko a daleko od Ar \Rightarrow větší vliv

Konkrétně u SiBCN: vznik zón bohatých na Si kolem Ar (obklopení velkých pórů delšími a flexibilnějšími vazbami je snazší \Rightarrow snížení té části kompresního pnutí kterou by jinak způsobil implantovaný Ar)



Speciální případ 3: inertní Ar

Konkrétně u SiBCN: vznik zón bohatých na Si kolem Ar (obklopení velkých pórů delšími a flexibilnějšími vazbami je snazší \Rightarrow snížení té části kompresního pnutí, kterou by jinak způsobil implantovaný Ar)

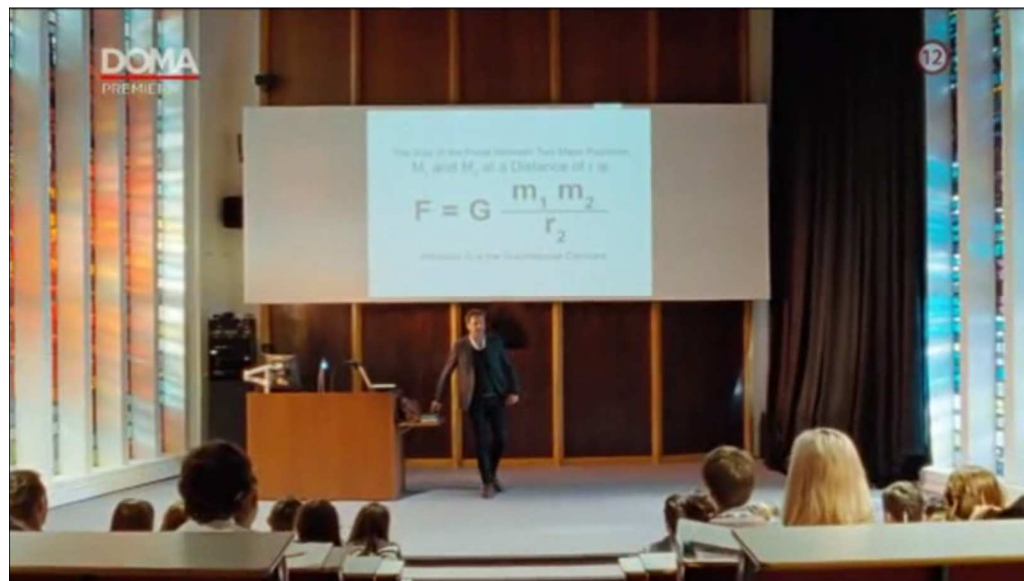


[J. Houska et al., J. Phys.: Condens. Matter 18, 2337 (2006)]

doc. Jiří Houška (KFY FAV ZČU)

Konec

Snad tam nebylo příliš podobných překlepů ...



screenshot z romantického filmu podle Rosamunde Pilcherové Síla lásky: hlavní hrdina (profesor fyziky) prezentuje novou verzi gravitačního zákona

Poděkování (především zdroje některých obrázků)

- přednášky kolegů, zejména (abecedně) B. Buckley, B. Gonul, P. Hofmann, J. Hu, P. Martin, B.K. Nikolic, P. Novák, J. Slavík
- zdroje (dalších) zcela rutinních obrázků (common knowledge dostupná na internetu na mnoha různých místech) pro přehlednost citovány nejsou; často wikipedie
- zdroje obrázků které nejsou obecně známy (zejména originální vědecké výsledky z článků) citovány přímo v textu

Zkouška



Zkouška

Větší počet stručných otázek, jen pro ilustraci:

- Jak vypadají primitive unit cells grafitu a h-BN, a proč se liší?
- Proč na tlusté vrstvě v praxi nepozorujeme interferenci?
- Jak se liší a kdy nastávají spinodální rozpad a binodální rozpad?
- Proč jsou některé uhlíkové nanotrubky vodivé a některé polovodivé?

Není třeba učit se nazpaměť dlouhé neintuitivní rovnice

(např. je dobré vědět že byly uvedeny disperzní vztahy použitelné pro materiály se zakázaným pásem - Tauc-Lorentz a Cody-Lorentz, ale není nutné je umět napsat)

Otázky z oblasti simulací (zejména 3. a 5. přednáška) budou zastoupeny jen v malé míře (počkají na zkoušku z MPPL)

Z věcného hlediska je žádoucí vycházet z aktuální verze této prezentace, ale z hlediska složení zkoušky stačí i verze platná na začátku semestru