

Elektronová struktura

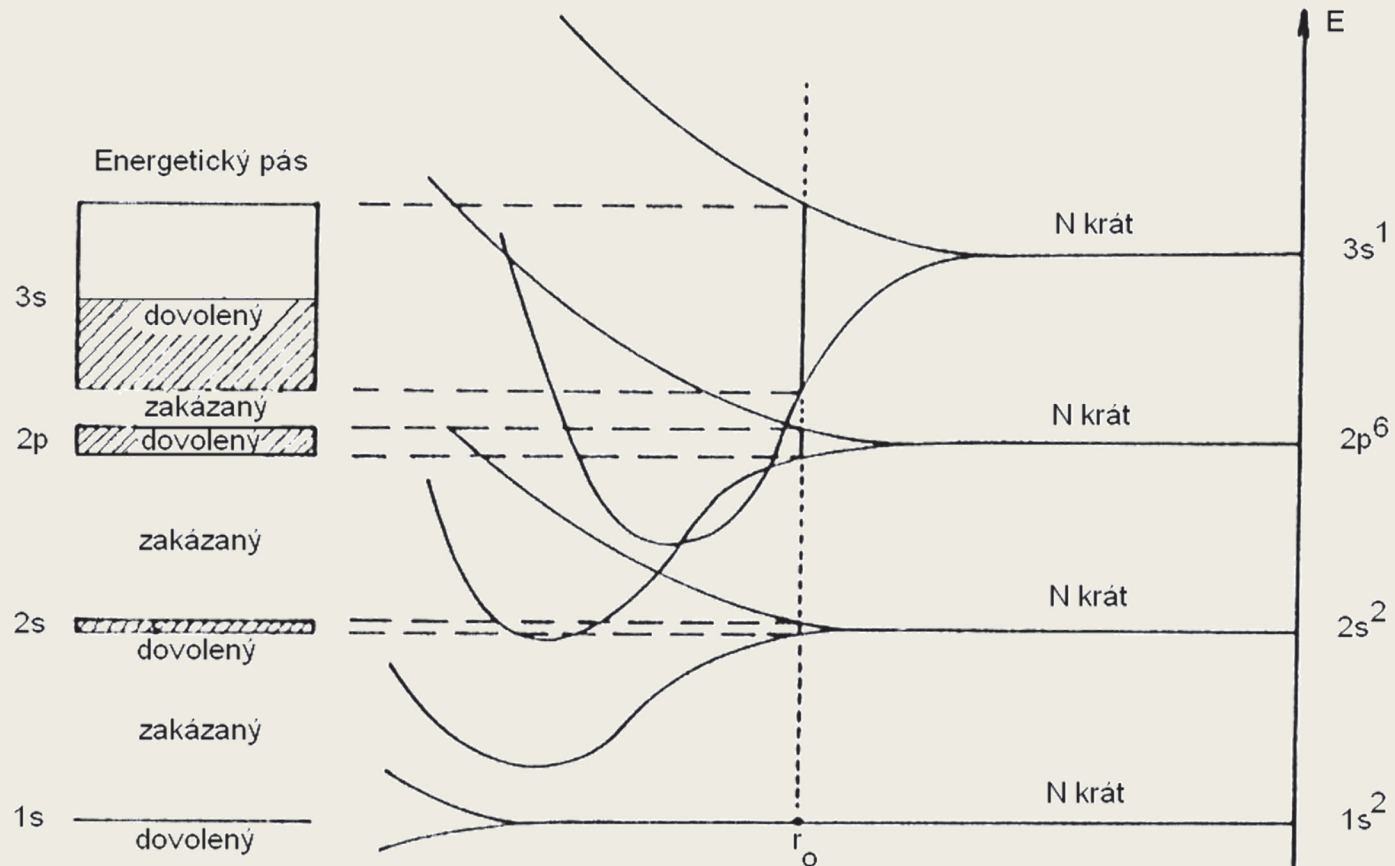
- Přiblížení pohybu elektronů v periodickém potenciálu dokonalého krystalu.
- **Blochův teorém** pak říká, že řešení Schrödingerovy rovnice pro elektron v periodickém potenciálu je ve tvaru rovinné vlny násobené periodickou funkcí (= perioda krystalu).
- Konkrétní řešení Schrödingerovy rovnice pro periodický potenciál ukazují, že energetické spektrum elektronu je periodické.
- Dále pak, že energie elektronu je spojitá jen v určitém intervalu energií a v jiném energetickém intervalu je výskyt elektronu zakázaný.
- Vzniká tzv. **pásová struktura** – elektrony v každém atomu se mohou vyskytovat jen na určitých energetických hladinách.

Elektronová struktura

- Elektrony na vnitřních orbitalech tvoří jen nepatrné pásy šířky řádu 10^{-19} eV, tyto elektrony jsou i v pevné látce silně lokalizované. Tedy energetické pásy tvoří prakticky jen valenční elektrony.
- Šířka dovolených a zakázaných pásů závisí na obsazenosti valenčních orbitalů.

Elektronová struktura

- Pásová struktura krystalu Na:



Elektronová struktura

- Zakázané a dovolené pásy mají různou strukturu závisující na typu atomu a jejich vazbě.



Elektronová struktura

- Kovy, polovodiče a izolanty se liší elektrickou vodivostí.
- $\sigma_{\text{kov}} = 10^6 - 10^7 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$
- $\sigma_{\text{pol}} = 10^{-6} - 10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$
- $\sigma_{\text{izo}} = 10^{-13} - 10^{-7} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$
- Proč je tak velký rozdíl ve vodivosti – 20 řádů?
- Nejvýše obsazený dovolený pás – valenční.
- Nejnižší neobsazený pás – vodivostní.
- Mezi nimi je zakázaný pás.

Elektronová struktura

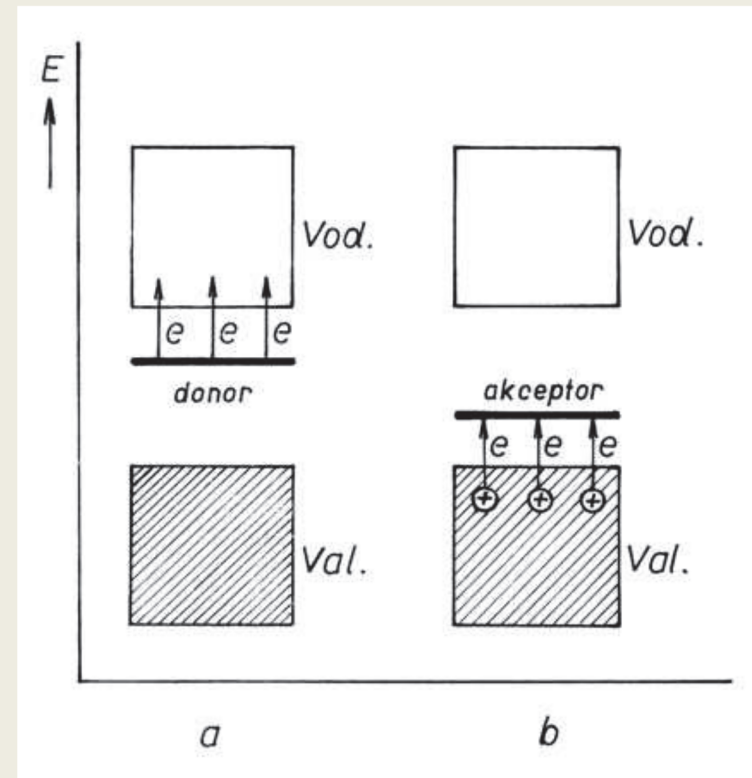
- **Kov** – valenční pás zaplněn částečně -> za pokojové teploty máme volné elektrony; $E_g = 0$ eV.
- **Polokov** – valenční a vodivostní pás se překrývají (kovy alkalických zemin). $E_g < 0,1$ eV a vodivostní pás je pod Fermiho mezí.
- **Izolant** – šířka zakázaného pásu velmi velká; typicky 5 eV– 10 eV.
- **Polovodič** – šířka zakázaného pásu je typicky mezi 0,2 eV až 2 eV. Zcela zaplněn valenční pás a Fermiho mez je v blízkosti valenčního nebo vodivostního pásu. Při 0 K je vodivostní pás prázdný.

Elektronová struktura

- Vodivost polovodičů se zvyšuje:
 - Teplotou, tlakem, radioaktivním zářením
 - Elektromagnetickým polem, elektrickým napětím
 - Poruchami krystalové mříže, příměsemi
- **Vodivost typu n** – díky vnějším vlivům se elektrony nacházejí ve vodivostním pásu → teče proud.
- **Vodivost typu p** – elektrony z valenčního pásu přejdou do vodivostního → zbydou zde kladné náboje - „díry“. Ty obsadí elektrony sousedních atomů → efektivně pohyb kladných nábojů.
- **Vlastní polovodič** – na vodivosti se podílí stejný počet elektronů nebo děr.
- **Nevlastní polovodič** – dopováním příměsí do vlastního pol.

Elektronová struktura

- **Příměsový polovodič typu n** – Si (4 val. elektrony) dopované As (5 val. elektronů). Elektrony leží na donorové hladině v blízkosti vodivostního pásu. Při excitaci přeskochí do vodivostního pásu a vzniká elektronová vodivost.
- **Příměsový polovodič typu p** – Si dopované In (3 val. elektrony). Nedostatek elektronů pro vazbu $\rightarrow$ chybí valenční elektron $\rightarrow$ vznik díry. Elektrony při excitaci skočí na akceptorovou hladinu a vznikne nová díra.



Krystalová struktura

- Co jsou stavební prvky pevné látky?
- Kovy a jejich slitiny mají atomovou strukturu – skládají se z izolovaných atomů.
- Organické a některé anorganické látky se skládají z molekul – jsou to izolované jednotky látky, které jsou spolu spojeny chemickou vazbou. Např.: H_2O , Cl_2 , NH_3 , CH_4 .
- Speciálním případem jsou iontové sloučeniny, kde mluvit o molekule je spíše zavádějící, protože v krystalu neexistují izolované. Např.: NaCl , CaF_2 .
- V pevné látce jsou částice spolu svázány chemickou vazbou – rovnováha mezi přitažlivými a odpuzivými silami.
- **Mřížková energie** – práce potřebná na rozložení pevné látky na jednotlivé částice (nekonečně daleko od sebe).

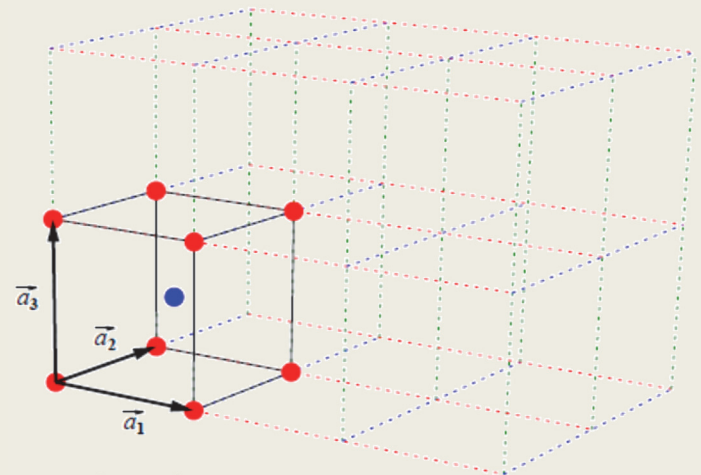
Krystalová struktura

- Chemická vazba určuje vlastnosti pevné látky
– typický příklad: diamant <-> grafit.

Typ	Chemická vazba zprostředkována	Vlastnosti	Příklad	Hodnota mřížkové energie U [kJmol ⁻¹]
iontový	kationty a anionty	křehké, průhledné, nevodivé (polovodivé), vysoké b.t.	NaCl	-765
kovalentní	atomy sdílejícími si elektrony	tvrdé, nevodivé (polovodivé), vysoké b.t.	diamant	-715
kovový	delokalizovanými elektrony (kovová vazba)	vodivé, neprůhledné	Na	-110
molekulární	van der Waalsova vazba	měkké, nevodivé, těkavé, nízké b.t.	naftalen	-10

Krystalová struktura

- **Krystal** – periodické uspořádání atomů na velkou vzdálenost.
- **Krystalová struktura** – prostorová mřížka + hmotná báze.
- **Elementární buňka** – jejím opakováním vznikne krystalová struktura. Je tvořena elementárními translačními vektory (z každého mřížkového uzlu mohu vést nekonečně mnoho translačních vektorů a dosáhnout všech uzlů krystalové struktury. Na jednoznačný popis stačí 3 nekomplanární základní vektory).
- **Primitivní buňka** – elementární buňka s nejmenším objemem.
- Příklad: krystal soli CsCl.
- Báze tvoří atom chloru a cesia.
- **Mřížkové uzly** tvoří atomy Cl.
- Opakováním translace hmotné báze získáme ideální krystalovou strukturu.

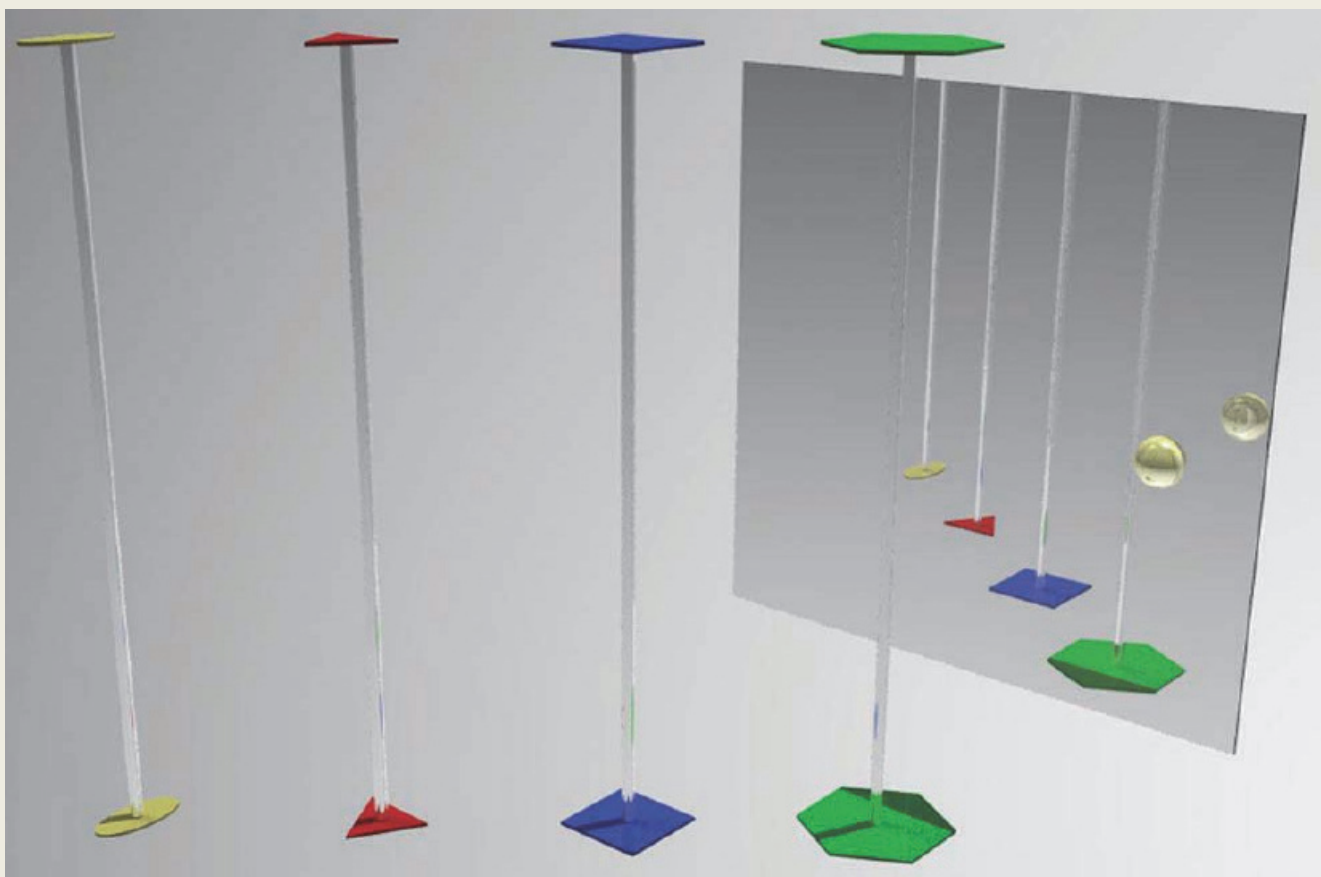


Krystalová struktura

- **Mřížkové parametry** – velikost translačních vektorů a úhlů, které svírají.
- Krystalová struktura je **symetrická** – opakovatelná shoda jednotlivých elementů (elementárních buněk).
- **Prvky symetrie**: bod, osa, rovina (příp. jejich kombinace)
- **Operace symetrie**: promítání přes střed symetrie, otáčení kolem osy, zrcadlení v rovině, translace o konstantní vzdálenost (příp. jejich kombinace).
- Aplikováním operace symetrie generujeme nové postavení krystalové struktury, které je nerozlišitelné od výchozího postavení.
- Přítomnost operací symetrie umožňuje zařadit krystaly do **7 krystalografických soustav** a **14 Bravaisových mřížek**.
- Kompletní popis symetrie krystal. struktury popisuje prostorová grupa. V přírodě jich existuje 230 (možných symetrických vzorů).

Krystalová struktura

- Zobrazení operace symetrie: 2-, 3-, 4-, 6-tičetná osa a zrcadlení.



Krystalová struktura

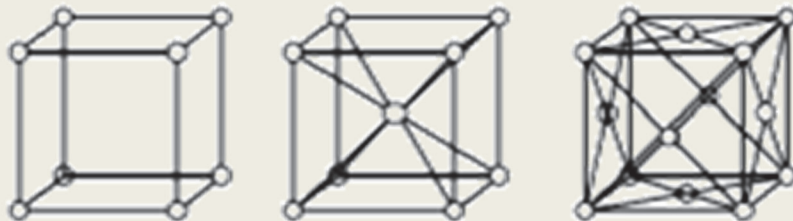
- Krystalografické soustavy

Soustava	Nezbytná symetrie	Mřížkové parametry	Příklad
triklinická	identita*	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
monoklinická	dvojčetná osa v b nebo zrcadlo kolmé na b	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	ZrO_2 - baddeleyt
ortorombická	tři navzájem kolmé dvojčetné osy nebo dvě kolmá zrcadla	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α -uran (do 662°C)
romboedrická (trigonální)	trojčetná osa v tělesové úhlopříčce buňky	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	CaCO_3 - kalcit
tetragonální	čtyřčetná osa v c	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	TiO_2 - rutil
hexagonální	šestičetná osa v c	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	zinek
kubická	čtyři trojčetné osy v tělesových úhlopříčkách buňky	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	měď

* Operace identity znamená otočení okolo osy o 0° (jednočetná osa)

Krystalová struktura

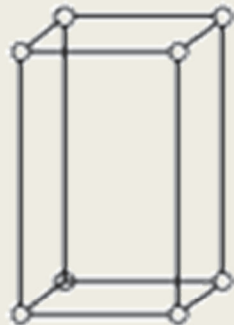
- Bravaisovy mřížky



Simple cubic

Body-centered cubic

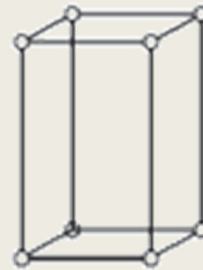
Face-centered cubic



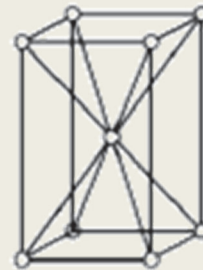
Simple tetragonal



Body-centered tetragonal



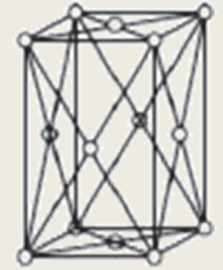
Simple
orthorhombic



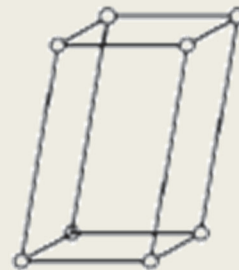
Body-centered
orthorhombic



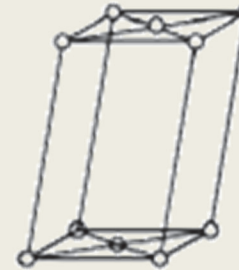
Base-centered
orthorhombic



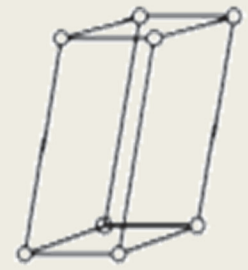
Face-centered
orthorhombic



Simple
monoclinic



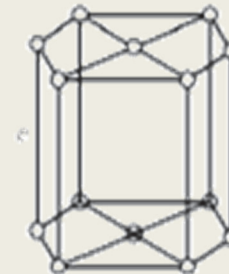
Base-centered
monoclinic



Triclinic



Trigonal



Hexagonal

Krystalová struktura

- Symetrie krystalové struktury má vliv na vlastnosti materiálu.
- **Neumannův princip** – fyzikální vlastnosti krystalu mají stejnou nebo vyšší symetrii, než je symetrie jeho grupy.
- Příkladem je piezoelektrický jev – vznik elektrického napětí při mechanickém namáhání krystalu. Dojde k oddělení kladného a záporného náboje v krystalu -> není zde střed symetrie. Tedy tento fyzikální jev se vyskytuje jen u krystalů bez středu symetrie (tzv. inverze).
- **Curieho princip** – působením vnějšího prostředí vykrytalizuje látka v takové grupě symetrie, která zachová symetrii totožnou se symetrií vnějšího prostředí.
- Například ve válci vykrytalizuje kubické NaCl do hranolů.

Krystalová struktura

- **Polymorfie** – zjednodušeně je to krystalová mnohotvárnost jedné sloučeniny.
- Správně tvar krystalu je odrazem symetrie vnitřní struktury molekuly nebo vzorcové jednotky. Ty pak mohou krystalizovat ve více krystalových strukturách, tzv. polymorfech.
- Polymorfy se mohou zásadně lišit ve fyzikálních, chemických a biologických vlastnostech!!!
- Přibližně 80% dnes známých materiálů je polymorfních.

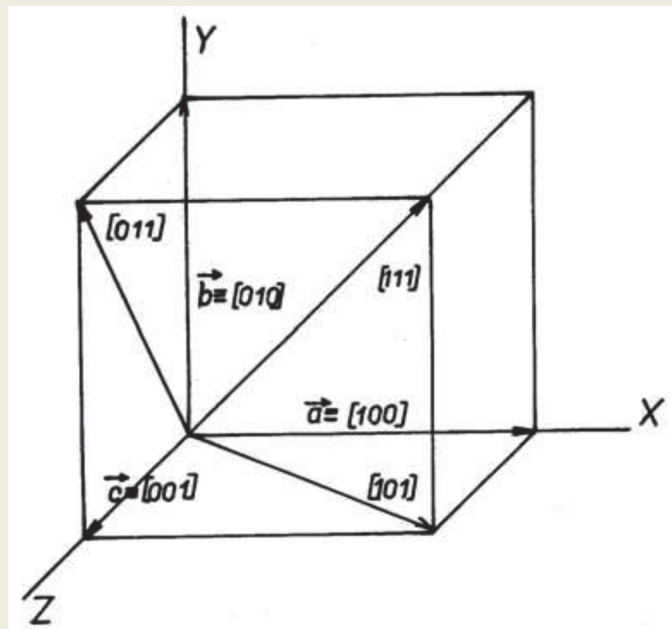
Krystalová struktura

- Příklady polymorfů.

Látka	Polymorfy: názvy, symetrie nebo počet	Aplikace
uhličitan vápenatý	kalcit, aragonit, vaterit	plnivo do plastů
oxid zirkoničitý	monoklinický, tetragonální, kubický	keramika
oxid titaničitý	rutil, anatas, brookit	pigment, katalyzátor
dusičnan amonný	5	výbušnina, hnojivo
chlorid titanitý	4	katalyzátor
tetraethylplumban	6	palivové aditivum
železo	α , γ	konstrukč. materiál
aspirin	4	léčivo
atorvastatin	přes 25 pevných forem	léčivo
sulfathiazol	okolo 120 pevných forem	léčivo

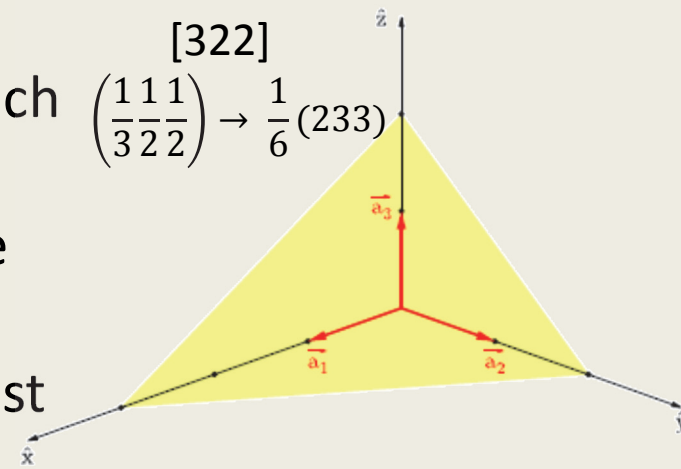
Krystalová struktura

- Každým uzlem krystalové mřížky lze proložit přímkou -> definuji směr -> translační vektor $\mathbf{T}$.
- $\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, kde $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ jsou základní translační vektory.
- Směr v mřížce vyjádřím čísla $[uvw]$.



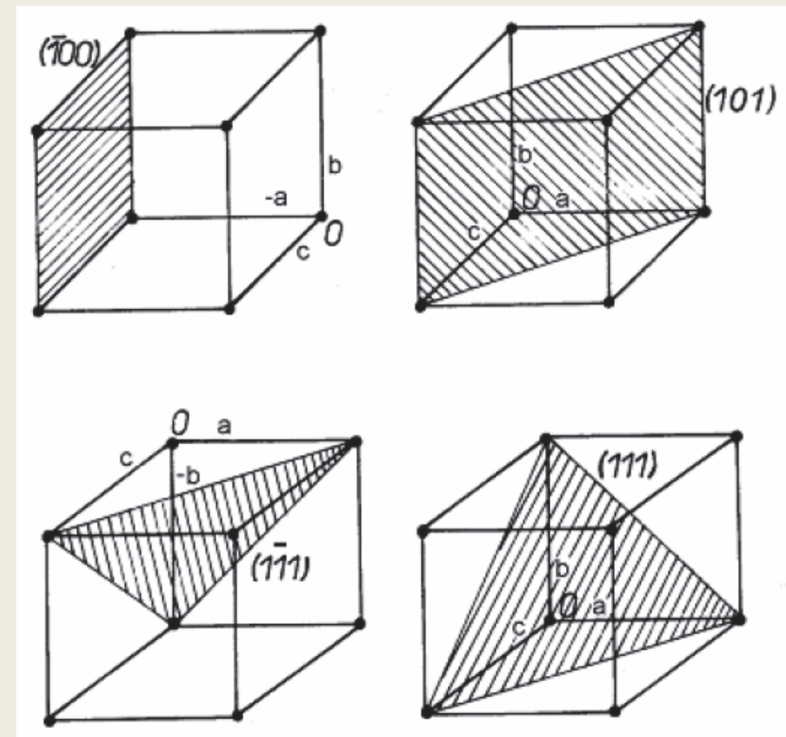
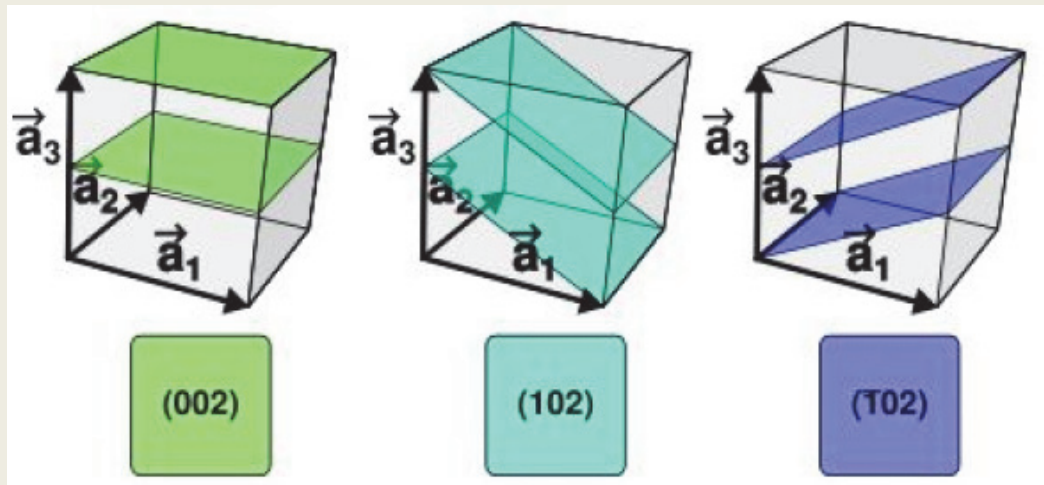
Krystalová struktura

- Uzly lze díky periodičnosti prokládat i roviny (soubory rovnoběžných rovin).
- Všechny roviny v souboru jsou stejnocenné a lze je popsat třemi indexy (hkl) – Millerovy indexy.
- Co čísla znamenají? – jsou to počty úseku, které soubor rovin vytíná na hranách elementární buňky.
- Tedy hrana a je dělena na h úseků o délce a/h atp.
- Mezirovinná vzdálenost – kolmá vzdálenost mezi sousedními rovinami v souboru - d_{hkl} .
- Pokud je rovina rovnoběžná s jednou nebo dvěma hranami elementární buňky, pak je odpovídající index 0.



Krystalová struktura

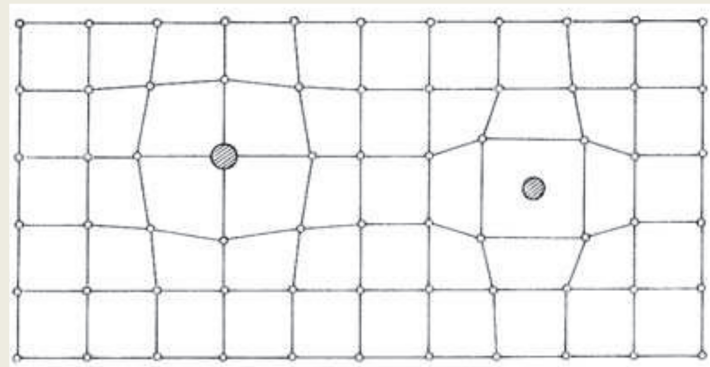
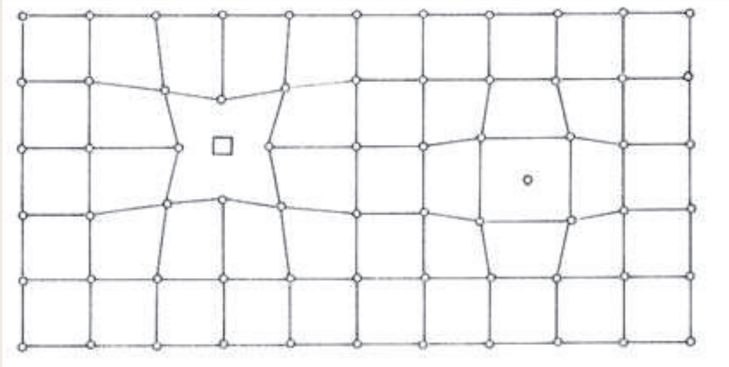
- Příklady krystalových rovin v krychli.



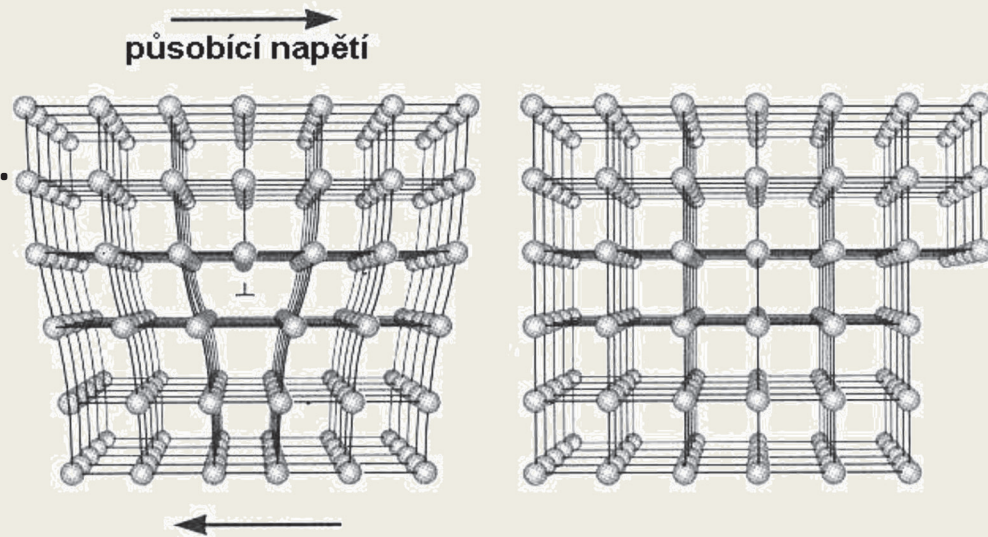
Krystalová struktura

- **Reálný krystal** – ideální krystal v kterém existují poruchy (defekty).
- Defekty jsou zodpovědné za odlišné fyzikální vlastnosti reálného krystalu. Téměř dokonalé krystaly pro polovodičový průmysl mají míru defektů do 1%. Velmi defektní reálné krystaly mají kolem 10% defektů.
- Defekty jsou zodpovědné za: barvu, vodivost, plasticitu, lomovou pevnost, tepelnou vodivost atp.
- **Poruchy:**
 - Bodové
 - Čárové
 - Plošné
 - Objemové
- **Bodové poruchy:** vakance, intersticiál, substituce a adice.
- Existence vakanci a intersticiálů umožňuje difúzi (za zvýšené teploty) v pevné látce a může to vést k tvorbě slitin.

Krystalová struktura

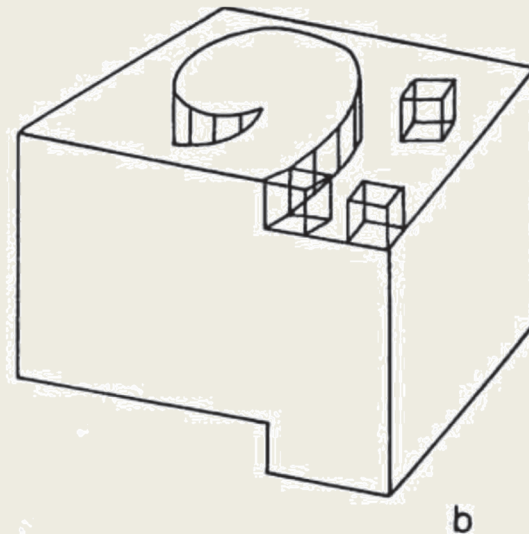
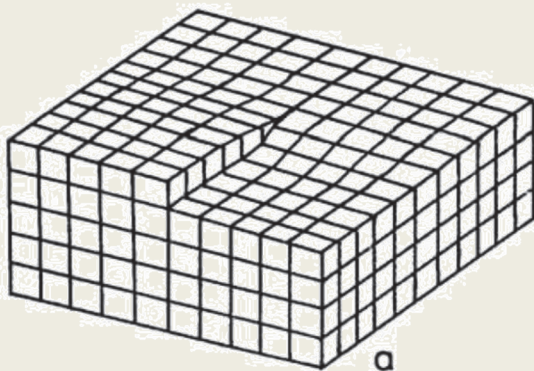


- Nejdůležitější čárová porucha je dislokace: hranová a šroubová. Mají vliv na plasticitu kovů.
- Princip válcování kovů:
tlak na hranovou dislokaci.
Ta se pak vysune ven.



Krystalová struktura

- Růst krystalu se šroubovou dislokací znamená, že tento typ dislokace roste ve všech směrech stejně rychle a proto vzniká šroubovitý schod.
- Podél šroubové dislokace rostou vláknité monokrystaly (whiskery) mající ohromnou pevnost v tahu (až 134 kN/mm²).



Krystalová struktura

- Plošná porucha: **povrch** reálného krystalu, hranice zrn.
- Na povrchu nejsou valence atomů nasycené.
- Probíhají zde adhezní a katalytické reakce.
- Povrch je fázovým rozhraním: PL-PL, PL-Kap., PL-Plyn.
- Povrch se snaží získat tvar s minimem povrchové energie – ovlivňuje to tvar krystalu.
- **Tenká vrstva** – objem je zanedbatelný k velikosti povrchu.
- **Hranice zrn** se vyskytuje v polykrystalickém materiálu – typicky keramika. Zde jsou monokrystalky (krystality, zrna) srostlé. Liší se velikostí, orientací nebo tvarem.

Krystalová struktura

- **Objemové poruchy:** jsou to 3D útvary a jde v podstatě o jinou fázi látky.
- Řadíme sem: mikrodutinky, mikrotrhlíky, póry, vměstky.
- Vznikají shlukováním vakancí nebo dislokací (vznik mikroductinek a mikrotrhlínek) nebo substitucí a adicí (dochází k segregaci cizích fází).
- Objemové poruchy mají vliv na mechanické vlastnosti pevných látek.
- Vhodně orientovaná mikrotrhlíka může způsobit při působení lomového napětí makroskopický lom, který se šíří podél hranic zrn, kam difundují substituční atomy a tím hranici oslabují.

Krystalová struktura

- **Nekrystalické látky** – jsou neuspořádané a tedy i neperiodické (příp. periodické do vzdálenosti 50 Å).
- U krystalických látek pozorujeme anizotropii fyzikálních vlastností.
- Amorfnní látky jsou fyzikálně izotropické.
- Amorfnní látky nemají jednoznačný bod tání – dochází k postupnému měknutí materiálu. Díky neuspořádanosti je pevnost vazeb mezi jednotlivými stavebními částicemi látky různá.
- Neuspořádanost je ve všech směrech stejná.
- Amorfnní látka existuje vždy v nestabilním nebo metastabilním stavu.
- Při zvýšení teploty může dojít k přechodu do krystalického stavu, ale zpět už to samovolně nejde (viz 3. termodynamický zákon).