

# STRUKTURA MATERIAŁU I METODY JEJ BADANIA

Slajd 1

Slajd 2;

Atomy w większości materiałów ułożone są regularnie. Jak to można opisać i jak oglądać?

Slajd 3:

Popatrzmy na ten kryształ z różnych stron. Mało jest idealnych dużych monokryształów w przyrodzie; najważniejsze i zwykle pokazywane to kryształy soli w Wieliczce. Ale prawie każdy materiał, chociażby wszystkie metalowe części w tej sali, to substancje polikrystaliczne. Gdybyście je bardzo mocno powiększyli, to okazałoby się, że są złożone z wielkiej liczby, chaotycznie ułożonych kryształów: polikryształów.

Idealny kryształ jest zbudowany z powtarzających się w przestrzeni identycznych jednostek strukturalnych. W najprostszych kryształach jednostka strukturalna jest pojedynczy atom, ale najmniejsza jednostka strukturalna może też zawierać wiele atomów czy cząsteczek

Struktury wszystkich kryształów można opisać za pomocą **sieci**, w której z każdym punktem jest związana grupa atomów: **baza**. Dzięki powtarzaniu bazy w przestrzeni powstaje struktura krystaliczna.

Siec krystaliczna jest zdefiniowana przez 3 podstawowe wektory translacji sieci  $a$ ,  $b$ , i  $c$ , takie, że ułożenie atomów wygląda tak samo z punktu  $r$  i z punktu

$$R = n_1 \cdot a + n_2 \cdot b + n_3 \cdot c$$

gdzie  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  są dowolnymi liczbami całkowitymi. Zbiór punktów  $r'$  dla wszystkich  $n$  właśnie definiuje sieć.

Siec jest matematyczną abstrakcją; strukturę krystaliczną otrzymujemy wtedy, gdy baza atomów jest jednoznacznie przyporządkowana każdemu węzłowi

**siec + baza = struktura krystaliczna**

slajd 4:

Istnieje kilka rodzajów sposobów ułożenia baz atomów w przestrzeni: 7 układów krystalograficznych.

slajd 5:

OPIS POŁOŻENIA ATOMÓW, kierunków w kryształach i płaszczyzn sieciowych

Położenia podaje się w układzie współrzędnych określonym przez sieć (czyli jednostka długości nie musi być stała)

Kierunek w kryształach określa wektor, który zapisuje się jako kombinację liniową wektorów sieci.

Płaszczyzny krystalograficzne numeruje się następująco:

.znajduje się współrzędne punktów przecięcia szukanej płaszczyzny z osiami  $a$ ,  $b$  i  $c$  sieci.

.Odwrotności tych liczb sprowadza się do najmniejszych liczb całkowitych mających wspólny mianownik

.wynik należy podać w nawiasach.

Tak określone wskaźniki płaszczyzn sieciowych nazywa się wskaźnikami Millera

To w wielkim skrócie określa sposób opisu regularnego ułożenia atomów i ich obserwację promieniowaniem X. My jednak potrzebujemy znacznie dokładniejszego opisu.

Slajd 6

Slajd 7:

Przypominam wiedzę z I roku: jeśli fala elektromagnetyczna (tu: płaska, którą najłatwiej opisać: ma ona stałą amplitudę w całej przestrzeni, górne wzory opisują fale rozchodzące się wzdłuż  $x$  (a pozostałe wzdłuż kierunku  $r$ ), jest spolaryzowana: wektor pola  $E$ , który działa na elektrony w naszych oczach jest w kierunku  $y$  prostopadłym do ekranu) wychodzi z dwóch źródeł (żółta kulka z krzyżem) i rozchodzi się równomiernie na wszystkie strony (lecz nie w górę: tu natężenie=0), wliczając w to ekran, to na ekranie fale z owych dwóch źródeł się nakładają: lokalne pole  $E$  jest

suma pol od kazdej fali z osobna. Takie natezenie policzone jest ponizej i widac, ze w zaleznosci od rozniczy drog  $r_1$  i  $r_2$  (i wyniklej z tego rozniczy faz) amplituda natezenie będzie się zmieniac. W zszczegolnosci będą punkty w których natezenie jest duze (gdy miejsce obserwacji, pod katem  $\theta$ ) spelnia rownanie  $d\sin(\theta)=n*\lambda$  i miejsca, w których natezenie jest zero.

#### Slajd 8:

Proszę zauwazyc, ze zwiekszenie liczby zrodel (lub szczelin; to jest obojetne) dramatycznie udokladnia nam obraz interferencyjny: piki sa bardzo ostre i wrecz da się siatke dyfrakcyjna wykorzystac w analizie swiatla wysylanego czy to przez zwiazki, czy tez gwiazdy.

Tuż przed końcem XIX w. W. Rentgen odkrył nowy rodzaj promieniowania emitowany przez strumień elektronów (promienie katodowe) padający na szkło. Początkowo nie wiadano czym jest to promieniowanie, ale w 1912 Max von Laue zauwazyl, ze jeśli bylyby to fale o dl. ok. 0.1nm, to kryształ powinien stanowic dla promieni X dobra siatke dyfrakcyjna. Dlaczego tak jest? Proszę zobaczyc: aby kat pod którym wystapi max. wynosil ok. 30, to wynika, ze dla dl. fali ok. 0.1nm odleglosc szczelin powinna wynosic mniej wiecej tyle samo. A to jest mniej wiecej odleglosc miedzy atomami.

W kazdym razie jeśli promienie X padaja na atomy, to elektrony w tych atomach drgaja (bo pada na nie zmienna fala elektromagentyczna), czyli tez promieniuja fale. Z duzym prawdopodobienstwem można powiedziec, ze jest ona taka sama jak fala padajaca, ale rozchodzi się izotropowo: dlatego własnie takie atomy można uznac za zrodla promieniowania rentgenowskiego, jak z dwoma zrodlami swiatla.

Promienie X z takich zrodel nakladaja się, a poniewaz pzestrzen w ktorej sa promieniujaace atomy jest duza 9w skali odleglosci miedzyatomowych) to tych atomow-zrodel jest duzo: powstaje atomowa siatka dyfrakcyjna, przy czym warunek wzmochnienia jest prawie taki sam jak poprzednio:  $2d\sin(\theta)=n*\lambda$

#### Slajd 9:

W wyniku takich zjawisk pojawilo się wiele..

#### TECHNIK DOSWIADCZALNYCH

Jeśli pojedynczy kryształ oswietlimy wiązka promieni Rentgena o określonej dl. fali (czyli promieniowaniem monochromatycznym), to to kat padania może być taki, ze nie wystapi ani jedno silne odbicie od plaszczyn krystalograficznych. Aby doprowadzic do spelnienia warunku Bragga należy zmienic wartosc  $\theta$  lub  $\lambda$ . Te dwa rozne sposoby spelnienia warunku Bragga stanowią podstawe standardowych metod dyfrakcyjnych stosowanych do analizy krysztalow. Dwie najczesciej uzywane techniki to:

- metoda Lauego, wykorzystujaca niemonochromatyczne (tzw. biale, gdzie wszystkie dl. fali sa reprezentowane) promieniowanie, sluzzy do orientowania monokrysztalow

- technika proszkowa Debye-Scherrera sluzzy do badania materialow polikrystalicznych i jest w technice zdecydowanie najczesciej uzywana. Tutaj monochromatyczna wiązka promieni X pada na polikryształ. Wśród wielkiej liczby czastek o przypadkowych orientacjach sa takie dla których dla danego kata spelniony jest warunek Bragga.. Sa tez jednak katy dla których żadne plaszczyny warunku Bragga nie spelniaja. Zmieniajac polozenie obu ramion: kierunku promieniowania padajacego i licznika, tak, żeby zaweszer dostac warunki odbicia zwierciadlanego dostaje się czasem wzmochnienie (w rzeczywistosci rusza się krysztalem i licznikiem, a kierunek promieni padajacych jest ustalony).

Piki widma sa o roznej wielkosci. Z drugiej strony wiadomo, ze te piki które pochodza od plaszczyn o malych hkl (czyli od glownych plaszczyn) sa silne. Identyfikujac wstepnie te piki można obliczyc odleglosc miedzy plaszczynami, a stad stale sieci.

Jak już wspomnialem rentgenografia strukturalna jest najbardziej znana technika doswiadczalna XX wieku, bez ktorej rzadna porzadna analioza materialowa właściwie nie istnieje.

#### Slajd 10:

Milczaco zakładałem dotychczas, że jeśli promieniowanie pada na materiał, to każdy atom staje się źródłem takiego samego, w szczególności o tej samej energii, promieniowania. Oczywiście tak nie jest i metoda XRF na tym właśnie polega, że promienie X wzbudzają elektrony. Oczywiście część promieni nie oddziałuje i wychodzi, a część pobudza elektrony. Ale jest część, które „odbijają się elastycznie” co opisałem właśnie poprzednio jako wypromieniowanie przez atom identycznego jak padające promieniowania. Z punktu widzenia dyfrakcji promieni X (XRD) taki „kanal” oddziaływania promieni X z materiałem najbardziej nas interesuje.

#### Slajd 11:

Rozpatrzmy warunki dyfrakcji dokładniej: jeśli weźmę pod uwagę fale „odbite” od atomu A i B, to interferencja będzie prowadziła do wzmocnienia jeśli na odcinku  $CB+BD$  mieści się całkowita liczba długości fali. Ten warunek można zapisać poprzez różnicę wektorów falowych padających i „odbitych”, fal w taki sposób (a to mówię bez dowodu), że wektory  $K$  muszą być równe  $G$ . Ponieważ  $G$  ma wymiar odwrotności  $R$  (czyli  $m^{-1}$ ), to zapiszmy te  $G$  w pewnej bazie wektorów, nie wiemy jeszcze jakich, ale też mający wymiar  $m^{-1}$ :  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  i które są równe....

#### Slajd 12:

Takie warunki spełniają wektory  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ , które definiują wektory bazowe sieci odwrotnej. Każda struktura ma związane ze sobą dwie sieci: sieć krystaliczną i sieć odwrotną, obraz dyfrakcyjny kryształu jest obrazem sieci odwrotnej kryształu (bo różnice wektora falowego rozproszonego i padającego są wektorami sieci odwrotnej). Obraz mikroskopowy, jeśli tylko rozdzielczość jest wystarczająco duża, przedstawia strukturę krystaliczną w przestrzeni rzeczywistej. Obydwie sieci są ze sobą powiązane; tak więc, gdy obracamy kryształ, obracamy zarówno sieć rzeczywistą jak i odwrotną. Można inaczej sformułować warunki dyfrakcji: jest to dość wygodne i w literaturze spotykane.

#### Slajd 13:

Sieć odwrotna jest niezwykle ważnym i użytecznym pojęciem. Nie można mówić o właściwościach materii skondensowanej nie znając tego pojęcia i go nie używając. Na kolejnych slajdach pokazane są niektóre właściwości sieci odwrotnej.

Pierwszą, najważniejszą własność, to to co poprzednio dowiedliśmy: jeśli promienie X o wektorze falowym  $k$  pada na materiał to „odbijają się” się spreżyscie od niego mając taki wektor falowy  $k_d$ , żeby  $k_d - k_i = G$ , czyli ktoremus wektorowi sieci odwrotnej.

Można to zobrazować rysując użyteczną konstrukcję Ewalda: Jeśli mam węzły sieci odwrotnej (czyli też związane z nimi węzły sieci rzeczywistej), to mogę narysować wektor falowy padającego promieniowania w taki sposób, żeby koniec wektora (strzałka) dotknęła jakiegoś węzła sieci. Teraz, jeśli sfera o środku w początku wektora promieniowania padającego i o promieniu równym długości tego wektora przetnie jakiś węzeł sieci odwrotnej, to nastąpi „odbicie” od materiału w takim kierunku, że wektor falowy promieniowania „odbitego” będzie wektorem od środka sfery do tego węzła sieci odwrotnej, który przez sferę przechodzi.

Można też łatwo wykazać (ale tu tego dowodu brak), że ten warunek dyfrakcji jest równoważny z prawem Bragga.

#### Oto dalsze właściwości sieci odwrotnej:

Jeśli utworzę wektor sieci odwrotnej, tj. wektor łączący początek układu z jakimś węzłem sieci, to przecież ten wektor jest też jakos zorientowany w stosunku do sieci prostej, która jest przecież sztywno związana z siecią odwrotną. Otóż ten wektor sieci odwrotnej jest prostopadły do płaszczyzny atomowej sieci prostej. Na slajdzie to zostało pokazane, ponieważ jeśli założę, że płaszczyzna prostopadła do wektora sieci odwrotnej przechodzi przez jeden węzeł sieci prostej, to

mogę znaleźć też takie węzły, przez które przechodzi ta sama płaszczyzna.  
Co więcej, i to jest własność #4, Jeśli składowe wektora  $G$  nie mają wspólnego dzielnika, to  $G$  jest odwrotnie proporcjonalne do odległości pomiędzy płaszczyznami prostopadłymi do  $G$ .  
Wnioskiem z obu tych własności jest, że Najprostszym sposobem scharakteryzowania płaszczyzn w sieci jest podanie wektorów do nich prostopadłych wyrażonych w postaci sieci odwrotnej

#### Slajd 14

Jeśli się chce zrozumieć korzyści z obserwacji rozpraszania promieni  $X$  na sieci krystalicznej trzeba dokładniej popatrzeć na natężenie wiązki rozproszonej od kryształu. W rezultacie okazuje się, że to natężenie jest proporcjonalne do modułu funkcji  $F$ , nazwanej czynnikiem struktury. Ponieważ, jak powiedziano poprzednio, tylko takie  $K$  są dozwolone dla których  $K=G$ , to można powiedzieć, że obraz sieci odwrotnej jaki dostaje się w wyniku obserwacji rozproszenia promieni  $X$  jest zmodyfikowany właśnie o czynnik struktury.

Czynnik struktury zależy od sposobu ułożenia i rodzaju atomów w komórce elementarnej. Ten rodzaj atomów widoczny jest przez czynnik atomowy.

#### Slajd 16:

Ten czynnik atomowy zależy silnie od kąta obserwacji (dlatego mniejsze kąty są wygodniejsze), ale, co jest tu bardzo ważne, zależy od liczby atomowej  $Z$  (to proste: zależy od liczby elektronów atomu). To sprawia, że lekkich atomów prawie nie widać i nie jest możliwe np. ułożenie atomów wodoru w materiale. Praktycznie rozpraszanie  $X$  zaczyna być technika przydatna dla  $C$ . Co więcej, jeśli atomy niewiele różnią się liczbą elektronów (czyli  $Z$ ) to ich nie można odróżnić. I wreszcie, ostatnia ważna sprawa: czynnik struktury jest liczbą.

Ale wiemy, że czasem kwant energii (czyli kwant promieni  $X$ ) może wzbudzić atom do wyższego stanu: elektron przechodzi wtedy do wyższej energii. Jeśli taka sytuacja nastąpi, to wtedy  $f$  ma bardzo skomplikowaną postać: jest macierzą (tensorem) i bardzo zależy od otoczenia danego atomu. To drastycznie zwiększa możliwości techniki rozpraszania promieni  $X$  na materiale, ale też bardzo utrudnia analizę.

Jednak, żeby z tego skorzystać musimy mieć możliwość manipulowania energią, a to możliwe jest wyłącznie w synchrotronie. Na normalnym aparacie rentgenowskim z jakim macie do czynienia w laboratorium taka zależność  $f$  od energii jest przeszkodą.

#### Slajd 17:

Jako ilustracja korzyści jakie możemy mieć z obserwacji rozpraszania  $X$  blisko krawędzi absorpcji popatrzmy na rozpraszanie od związku  $KBr$ . Mamy tam, w szczególności, płaszczyzny atomowe  $K$  i  $Br$ , od których rozpraszanie jest różne, bo liczba elektronów w obu atomach.

Załóżmy, że jest "odbicie" od płaszczyzn szarych (lewy rysunek). Oznacza to, że różnica dróg  $2x$  wynosi  $\lambda$ . Jeśli jednak mamy związek  $KCl$ , to ponieważ liczby elektronów w  $K^+$  i  $Cl^-$ , czyli jonach tego związku są identyczne, to promieniowanie widzi atomy  $K$  i  $Cl$  jako takie same. A jeśli tak, to zamiast różnicy dróg  $2x$  mamy połowę z tego. Albo inaczej, odległość między płaszczyznami maleje dwukrotnie i  $2d\sin(\theta)$  nie jest już równe długości fali, lecz połowie z tego, czyli takich odbić już brak: ten refleks będzie wygaszony.

Jednak w rezonansowej dyfrakcji promieni  $X$   $f$  jest bardzo czuły na drobne różnice i na otoczenie: można rozróżnić atomy o zbliżonej liczbie elektronów i te same atomy w innym otoczeniu. Czyli obserwując ten związek w rezonansowej dyfrakcji taki refleks będzie widoczny.

#### Slajd 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26

#### Slajd 27:

Trochę wyprzedzę nasze dalsze rozważania, ale okaże się, że z każdą cząstką materialną, taką jak elektron, proton, neutron związana jest fala. Okazuje się, że długości niektórych z tych fal są też w

okolicy 1A. Przedstawiłem to na rys.

I rzeczywiście, do badania struktury materiałów używa się:

- promieni rentgena
- dyfrakcji neutronów
- dyfrakcji elektronów

Ale w warunkach technicznych, np. do badania materiałów potrzebnych w mechanice używa się promieni Rentgena.

Slajd 28:

Chce teraz powiedzieć coś na temat struktury magnetytu, materiału, którym zajmuje się od wielu lat. Magnetyt zawsze fascynował swoimi własnościami i robi to dalej.

Od najdawniejszych już lat, a właściwie od początku istnienia żywych organizmów wskazywał kierunek przestrzeni, czy to w postaci masywnej, czy też nanopostaci, jak u ptaków, u nas, u bakterii.

A teraz użyjemy go być może w elektronice spinowej, gdzie wykorzystuje się fakt, że tylko spiny o jednej polaryzacji mogą przewodzić prąd. Będziemy też zapewne manipulować nanokryształami, które wysłamy do komórek nowotworowych w celu ich lokalnego zatrucia lub podgrzania, co może wymagać monokryształów o regulowanym kształcie.

Slajd 29:

To są bardzo interesujące rzeczy, które mogą wiele zmienić w naszym życiu. Ale jednak tak będzie, jeśli zrozumiemy subtelne własności tego materiału i właśnie o podstawowych chce teraz powiedzieć. A najbardziej spektakularnym zjawiskiem w magnetycie, wiążącym się zarówno ze strukturą krystaliczną jak i elektronową jest przemiana fazowa Verweya, w której wiele własności fizycznych ma spektakularną anomalię. Np., obserwowany jest nieomal nieskończonej wysokości pik w cieple właściwym, co oczywiście dowodzi, że jest to przemiana I rodzaju z ciepłem utajonym. Przewodność materiału spada o dwa rzędy wielkości poniżej temperatury przemiany, a zmiennoprądowa podatność ma skok, co akurat wcale nie jest dowodem na to, że własności magnetyczne w istotny sposób zmieniają się w przejściu. Wręcz przeciwnie: jesteśmy prawie pewni i taki jest też ogólny pogląd, że magnetyzm nie uczestniczy w przemianie.

Obserwuje się także skokowe zmiany w strukturze. Struktura wysokotemperaturowa jest kubiczna i może być rozumiana jako sieć tlenowa, w której występują położenia oktaedryczne i tetraedryczne, niektóre z nich zajęte przez atomy żelaza. W pozycjach tetraedrycznych żelazo jest trójwartościowe, a w pozycjach oktaedrycznych zarówno trój-, jak i dwuwartościowe. Ta nieokreślona wartościowość żelaza w pozycjach oktaedrycznych sprawia właśnie, że magnetyt jest tak interesujący.

Po schłodzeniu magnetytu poniżej  $T_v$  pojawia się dystorsja sieci kubicznej prowadząca do symetrii jednoskośnej. Jak widac z tego rysunku, taka zmiana symetrii można otrzymać przez rozciągnięcie szescianu wzdłuż kier.  $[110]$  z lekkim nachyleniem osi  $z$  w tym kierunku i podwojeniu osi  $w$  kierunku  $z$ .

Slajd 30:

Ułożenie atomów i struktura elektronowa są ściśle powiązane i dlatego, między innymi, poznanie struktury krystalograficznej zajęło 70 lat. Udało się to rozwiązać w końcu 2011, ale dopiero wtedy, gdy zmierzono kryształ o rozmiarze 40 mikrometrów. Wszystkie większe próbki miały domeny strukturalne: obszary o różnej orientacji siatek krystalograficznych. Do rozwiązania struktury potrzebnych było 91433 refleksów braggowskich. W rezultacie stwierdzono, że atomy żelaza grupują się w trojki: trymerony. Wartościowość żelaza w ramach takiej trojki jest ułamkowa, a orbitale elektronowe są uporządkowane ("uporządkowanie orbitalne"). Całkowita struktura w niskich  $T$  poniżej temperatury przemiany Verweya jest jednoskośna.

# STRUKTURA ELEKTRONOWA I JEJ BADANIA

## Slajd 1

### Slajd 2:

Jestesmy zlozeni z atomow, w ktorych sa elektrony. Nie wchodzac zbyt gleboko w strukture tychze mozna powiedziec, ze wszystko co nas otacza i my sami zalezmy od tego jakie sa mozliwe stany elektronowe w tych atomach i jak sie one zmieniaja pod wplywem zewnetrznych czynnikow.

A zatem jakie sa mozliwe stany elektronowe w atomach? W tym celu musimy znac sily jakie na te atomy dzialaja, oraz miec metode jak na podstawie tych sil zachowanie elektronow przewidziec.

Pokazalem tu 3 przypadki takich sil:

Pierwszy to typowe przedstawienie atomu: a wiec elektrony sa pod dzialaniem sily Coulomba, co na tym rysunku jest pokazane jako potencjal  $-1/r$  w ktorym elektrony sie poruszaja. Od razu mozna tu zapytac o oddziaływanie wzajemne elektronow. W wiekszosci przypadkow mozna zalozyc, ze to oddziaływanie nie ujawnia sie. Przeskalowuje energie elektronow, ale widoczne nie jest.

Mozliwe zachowanie sie elektronow w takim potencjale nie jest latwo obliczyc, ale sie to robi i wynik jest tu zasugerowany: tylko niektore energie elektronow sa mozliwe.

Oczywiscie materia, to wiele elektronow i inny potencjal: okreslony, ale zaburzony na krancach. Tu jest to symbolicznie pokazane w postaci struktury krystalicznej. Mozna powiedziec, ze jest to wiele atomow zblizonych do siebie, wiec odpowiedni potencjal powinien byc podobny do nalozenia potencjalu od wielu atomow. Skutek jest taki, ze mozliwe energie (poziome energetyczne) nie sa juz kreskami, lecz pasmami: elektron moze miec energie z pewnego pasma energii. Powiem dalej jakie sa tego konsekwencje, ale tu chcialem pokazac najprostsza sytuacje w jakiej moze znalezc sie elektron: w pustce ograniczonej tylko scianami nie do przebycia. Jest to "nieskonczona studnia potencjalu", cos co omawialismy na I roku. Paradoksalnie, z pozoru, okazuje sie, ze taka sytuacja calkiem dobrze opisuje wiele wlasciwosci elektronowych materii: nazywa sie to model swobodnych elektronow i od tego zaczniemy.

Tu chcialem tylko powiedziec, przypomniec, bo o tym tez na I roku mowilem, ze zeby znalezc mozliwe energie  $E$  trzeba rozwiaczac rownanie Schrodingera. Dostaje sie stany (czyli zachowania) elektronow  $\psi$ , ktore sa numerowane "liczbami kwantowymi". Dla pojedynczego atomu sa 4 liczby kwantowe, a dla elektronu w materii dochodzi jeszcze 3 (ktore tworza wektor):  $k$ . A dla jednowymiarowej studni to tylko jedna liczba, ktora tutaj nazwana jest jako  $n$ .

Jakie sa skutki takich stanow elektronowych z punktu widzenia wlasciwosci materialow?

### Slajd 3:

Jedne z bardziej rozpoznawalnych wlasciwosci skutkuja podzialem materialow na metale, izolatory i cos posredniego: polprzewodniki. Przede wszystkim trzeba popatrzyc na tabele: te same elektrony w materiale zbudowanym z atomow, ulozone okreslony sposobem moga miec kolosalnie inne wlasciwosci: opornosc teflonu i srebra dzieli 32 rzedy wielkosci! I to nie dlatego, ze oddziaływania sa inne: to te same oddziaływania elektromagnetyczne to sprawiaja.

Zupelnie inne jest tez zaleznosc opornosci materialow od temperatury. O ile w metalach opornosc rosnie wraz z  $T$ , o tyle w polprzewodnikach jest odwrotnie: maleje. Na srodkowym wykresie jest troche zasugerowane dlaczego tak sie dzieje: liczba elektronow mogacych uczestniczyc w przewodzeniu rosnie z temperature, co jest efektem dominujacym nad zwiekszonym rozpraszaniem nosnikow.

W przypadku izolatorow trudno cos pokazac, ale tu jest cos ciekawego: mozna zaobserwowac dramatyczna zmiane wlasciwosci z metalicznych w wysokich  $T$  do izolujacych w niskich. I ta zmiana jest spowodowana wylacznie wplywem temperatury.

Chcemy to choc troche zrozumiec.

### Slajd 4:

Ta roznica we wlasciwosciach materialow, to nie tylko wlasciwosci elektryczne, chociaz te, ktore tu

wymieniam niewatpliwie się z tamtymi wiązą. Te inne właściwości, wyraźnie oddzielające metale od niemetalu są w tej tabeli. A tu, w układzie okresowym widac, że większość materiałów z pierwiastków to jednak metale.

#### Slajd 5:

Skoro wiemy, że własności materiałów są głównie zdeterminowane stanami elektronowymi, to naturalne jest, że chcielibyśmy stworzyć model takich stanów elektronowych. Powiedzieliśmy już, że, paradoksalnie, całkiem niezłym modelem stanów elektronowych w materii jest założenie, że elektrony poruszają się swobodnie. Ścisłe mówiąc, jest to model metalu, półprzewodników i izolatorów tak się opisać nie da.

Jednak gdyby elektrony rzeczywiście poruszały się swobodnie, to pod wpływem pola elektrycznego bardzo szybko osiągałyby prędkość bliską  $c$ , a tak nie jest. W rzeczywistości elektrony poruszają się swobodnie tak długo aż nie zostaną rozproszone na niedoskonałościach, np. na zderzeniu traci pamięć kierunku ruchu i przyspieszenie rozpoczyna się na nowo. Średnia prędkość ładunków (prędkość unoszenia) jest stała.

Każda niejednorodność ułożenia atomów rozprasza elektrony: Opór w metalach spowodowany jest nieregularnym ułożeniem jonów (rozpraszanie ładunków na defektach, lub drganiach sieci krystalicznej: fononach). Natomiast Opór w półprzewodnikach, poza nieporządkiem, zależy głównie od zmiennej z temperaturą, liczby  $n$  elektronów biorących udział w przewodnictwie. Załóżmy zatem, że elektrony tworzą taki gaz elektronowy i zobaczmy do czego nas to doprowadzi.

#### Slajd 6:

Jasne, że nie wszystkie elektrony można potraktować jako swobodne: tylko te, które są daleko od jądra i są słabo związane, tu oznaczone jako  $Z$ . To są właśnie te elektrony, które są swobodnie wymieniane w trakcie tworzenia się wiązań chemicznych. Proszę zauważyć, że każdy atom ma ok. 1 takiego elektronu i że objętość, jaka na niego przypada, to około jednej sfery o promieniu atomu Bohra.

#### Slajd 7:

A teraz już zobaczmy jakie są konsekwencje takiego modelu.

Wiadomo, że jeśli chcemy poznać właściwości elektronów, to musimy dla nich napisać, a potem rozwiązać, równanie Schrödingera. To równanie, dla pojedynczego elektronu, przedstawiłem w pierwszym wykładzie i ma ono człon związany z energią kinetyczną (suma 2 pochodnych) i z siłami działającymi (tu te siły nie działają, bo wewnątrz pudła szarego elektron jest swobodny, a na zewnątrz jest nieprzenikniona dla nich ściana.) Możliwe rozwiązania takiego równania, czyli możliwe stany elektronu są podane jako funkcje  $\psi(r)$  i te stany są numerowane wektorami  $k$ , których współrzędne zmieniają się jak widac. Następnym rezultatem z rozwiązania  $rSch$  jest możliwa energia stanu kwantowego. Każdy stan, reprezentowany przez liczbę kwantową  $k$ , ma swoją energię. Ale wzór na energię to równanie kuli w przestrzeni  $k$ . A jeśli tak, to, po pierwsze, można zapisać, że  $E$  jest proporcjonalne do  $k^2$ , a poza tym, że ta sama energia mają stany  $k$  takie dla których  $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = E$ . A więc te stany leżą na powierzchni kuli (kuli Fermiego). Oraz powierzchnia w przestrzeni  $k$  której odpowiada najwyższa energia nazywa się powierzchnią Fermiego (liczba elektronów jest skończona; każdy wektor  $k$  to dwa elektrony: ze spinem w górę i w dół). W stanie podstawowym, najniższym, elektrony zajmują stany  $k$  poniżej kuli  $F$ ; jakiegokolwiek wzbudzenie do wyższego stanu możliwe jest tylko z wąskiego obszaru tuż pod kulą. To ma poważne konsekwencje, o których za chwilę. Proszę jeszcze zauważyć, że zależność  $E(k)$  (czyli "relacja dyspersji") jest kwadratowa. Nie da się tego pokazać jako funkcja 3 zmiennych (bo widzimy tylko w 3 wymiarach), więc tu pokazano to dla 2 wymiarów.

#### Slajd 8:

Wlasnie to, ze jakiegokolwiek wzbudzenia pochodza z waskiej powloczki, pokazanej na dolnym rysunku, bardzo wplywaja na wlasnosci elektronowe. Zupelnie kluczowa wielkoscia jest gestosc stanów: ilość stanów  $\rho(E)$  przypadająca na jednostkowy przedział energii (gęstość stanów elektronowych) i jednostkową objętość. Do jej obliczenia zliczamy najpierw liczbe stanów w kuli Fermiego o promieniu  $k$ , majac na uwadze, ze kazdy stan  $k$  ma "objetosc" rowna  $(2\pi/L)^3$ . Ta liczbe stanów mozna zamienic na zaleznosc liczby mozliwych stanów od  $E$  i na liczbe stanów na jednostke objetosci, ktorych energia nie przekracza  $E$ . Gestosc stanów  $\rho(E)dE$  jest liczba stanów  $dn$ , ktorych energia zawiera sie w przedziale od  $E$  do  $E+dE$ .

#### Slajd 9:

Tu pokazalem typowe wielkosci charakterystyczne dla modelu swobodnych elektronow i na ich podstawie obliczone. W szczegolnosci prosze zauwazyc, ze energia  $F$  jest bardzo duza w srosunku do energii odpowiadajacej temperaturze pokojowej (300K)

Zanim zobaczmy konsekwencje modelu swobodnych elektronow, trzeba zauwazyc, ze potrafi on calkiem niezle wyjasnic przewodnosc elektryczna i cieplna, elektronowe cieplo wlasciwe i podatnosc magnetyczna, ale zupelnie nie potrafi wyjasnic roznorodnosci wlasciwosci elektrycznych. W dalszej czesci bedziemy kolejno wspomniec o tym co sie da wyjasnic, a nastepnie przejdziemy do tego, czego wyjasnic sie nie da.

#### Slajd 10:

Zaczynamy od spraw najbardziej oczywistych: przewodnictwa. Przewodnictwo jest reakcja na przylozenie do probki pola elektrycznego. Co sie dzieje? Nie zostalo to poprzednio pokazane, ale wektor falowy  $k$  wiaze sie z pedem elektronu. Z 2 zasady dynamiki wynika, ze zmiana pedu w czasie wiaze sie z sila na elektrony dzialajaca. Oznacza to, ze elektron zmienia swoje stany kwantowe, czyli zmienia wektor falowy i nabywa energii. Jesli taka sila dzialala by zawsze, to elektron zyskalby nieskonczony ped, ale , jak poprzednio powiedzielismy, elektron jest rozpraszany po czasie relaksacji  $\tau$ . Poniewaz kazdy ukklad w przyrodzie dazy do minimalnej energii, to owo rozproszenie bedzie rozproszeniem do stanu o energii jak najmniejszej, najczesciej do stanów po drugiej stronie kuli  $F$ . W rezulacie kula nie bedzie sie poruszala, lecz bedzie stabilnie przesunieta o odcinek  $\delta k$ . W kazdym razie wystepuje nadmiar jednego kierunku ruchu elektronow i patrzec na rysunek przesunietej kuli widzimy, ze natezenie pradu (tu jest gestosc natezenia, czyli natezenie na jednostkowy przekroj przewodnika) zalezec musi od wielkosci wektora  $k$ , czyli od energii Fermiego, oraz liczby dozwolonych dla tej energii stanów, czyli od gestosci stanów na powierzchni  $F$ . A wielkosc przesuniecie zalezy od pola elektrycznego  $E$ . I to jest trescia prawa Ohma, a wspolczynnik proporcjonalnosci nazywa sie przewodnictwem wlasciwym, ktore jest odwrotnoscia opornosci wlasciwej.

#### Slajd 11:

Jak widac bylo, przewodnictwo pozwoli wiele powiedziec o wlasciwosciach stanów elektronowych. Jest tez je dosc latwo mierzyc, choc wystepuje problemy z kontaktami i dosc ciezko jest dostac wyniki ilosciowe. Tu jest pare przykladów wyników pomiarowych.

Idac od gory , lewej, najpierw mamy znany juz (pokazany na poczatku)  $V_2O_3$  domieszkowany Cr. Widac (lewa strona, niskie  $T$ ), ze opor skacze 7 rzędów wielkosci przechodzac od polprzewodnika (najnizsze  $T$ ) do metalu, apotem ponownie polprzewodnika.

Ponizej kilka pomiarów dla roznych probek miedzi. W tej najnowszej prawie nie ma defektów, w najwyzszej jest ich pelno.

Srodkowe 2 rysunki to komplet pomiarów: cieplo wlasciwe, ktore zobaczy przemiany fazowe (ale takze wlasciwosci elektronowe) i opornosc vs.  $T$ . Z porownania wynika, ze jesli probka sie porzadkuje, to w tej  $T$  opornosc maleje. Maleje, bo jest wiekszy porzadek, a czym wiekszy chaos, tym opor wiekszy. Poprawej ponownie przemiana polprzewodnik (wysokie  $T$ )-metal (niskie) w



"manganitach": to są materiały, w oparciu o które zrobione są głowice do dysków działające w oparciu o gigantyczny magnetoopor

#### Slajd 12:

Ze zjawiska Halla dwniej już omawianego, można, niezależnie, uzyskać gęstość elektronów. Pomiar Efektu Halla wchodzi w zakres typowych pomiarów elektrycznych materiału. W szczególności, dla półprzewodników, da się z pomiarów określić nie tylko koncentrację nośników, ale też ich znak. Okazało się, dla półprzewodników, że czasem mają one znak dodatni, tak, jakby to dodatnie cząstki przewodziły.

#### Slajd 13:

Ciepło właściwe jest jednym z najważniejszych wielkości, które mówi globalnie o właściwościach materiału. Ogólnie, ale też szczególnie o właściwościach elektronowych. Oto zarówno mówi, jaka jest gęstość stanów na poziomie  $F$ , ale także może określić masę nośników energii, tzn. elektronów. Początkowa teoria gazu elektronowego traktowała rzeczywiście elektrony jak gaz klasyczny, a nie jak gaz fermionów. Wyniki, jakie się dostaje są zupełnie błędne, co nasunęło właśnie model elektronów podlegających zakazowi Pauliego. Konsekwencja zakazu Pauliego jest to, że elektrony "podlegają rozkładowi prawdopodobieństwa Fermiego Diraca", tj. że są fermionami. Oznacza to, że prawdopodobieństwo, że stan elektronowy o energii  $E$  jest obsadzony przez elektron jest 1 poniżej  $E_F$ , a 0 powyżej. Tak się jednak dzieje w temperaturze  $0K$ , a gdy  $T$  rośnie, to rozkład  $F$  się trochę wygładza. Jednak szerokość tego wygładzenia, czyli szerokość przedziału, gdzie obsadzenie stanów elektronowych może się zmieniać wynosi jak  $300K/100000K = 3/1000$  (od  $3/100$ ). Czyli rozmycie rozkładu  $F-D$  jest bardzo małe. Jeśli teraz zapytać jaką energię trzeba dostarczyć do próbki, żeby jej  $T$  wzrosła o  $1K$  (mając na uwadze definicję pojemności cieplnej), to z układu elektronowego tylko elektrony z cienkiego przedziału energii, a nie wszystkie elektrony, muszą zwiększyć tę energię. A zatem z gęstości wszystkich elektronów tylko część  $T/T_F$  o energii  $T/T_F \cdot k_B T$  może tę energię zmienić. Stąd dostaje się formułę przybliżoną na elektronowe ciepło właściwe, która jest bardzo podobna do formuły dokładnej. Ważne jest to, że ciepło elektronowe zależy liniowo od  $T$  i jest duże wyłącznie w bardzo niskich  $T$ .

#### Slajd 14:

Oczywiście, to nie jest jedyny podukład w materiale, który chłonie dostarczane do materiału ciepło. Ciepło właściwe typowego metalu składa się z wielu czynników, z których ciepło elektronowe jest bardzo małe na tle, przede wszystkim, ciepła sieci krystalicznej, ale również ciepła pochodzącego od dyskretnych stanów elektronowych. (ciepło Schotkiego)

#### Slajd 15:

Moga być obecne także inne czynniki, np. jeśli mamy do czynienia z przemianą fazową: ciepło dostarczane wykorzystane jest do zmiany uporządkowania materiału i czasem, jak w przypadku lodu, nie zmienia temperatury, a tylko to uporządkowanie: oznacza to, że istnieje ciepło utajone, co oznacza, że  $C = Q/dT$  jest teoretycznie nieskończone. Uwidacznia się to w postaci bardzo ostrego maksimum.

Jeśli jednak tego brak, to dla metali w niskich  $T$  dominującymi czynnikami są ciepło sieci krystalicznej, zależne od  $T$  jak  $T^3$  i ciepło gazu elektronowego, zmieniające się jak  $T$ . Oznacza to, że  $C/T$  jest liniowe w  $T^2$  i łatwo stąd odczytać współczynnik  $\gamma$  elektronowego ciepła właściwego.

#### Slajd 16:

Na tych dwóch slajdach pokazane są podstawy dwóch technik pomiarowych ciepła właściwego. Technika adiabatyczna polega na dostarczeniu ciepła  $\Delta Q$  (np. w postaci energii wydzielanej na oporniku) i pomiarowi wyniku z tego wzrostu temperatury  $\Delta T$ . "Adiabatyczny" oznacza, że próbka nie wymienia ciepła z otoczeniem: jej temperatura przed i po dostarczeniu ciepła jest stała.

#### Slajd 17:

Druga metoda opiera się na pewnym sensie przeciwnej zasadzie: dostarczamy ciepło do próbki, a to ciepło idzie zarówno na podgrzanie próbki, jak i do otoczenia. W rezultacie próbka się grzeje, ale po chwili tyle ciepła dopływa ile odpływa i temperatura się ustala. Można w ten sposób obliczyć współczynnik przewodnictwa cieplnego  $k$ . Jeśli teraz przerwie się grzanie, to próbka będzie się chłodziła do otoczenia i ta zależność  $T$  zawiera w sobie zarówno poprzednio wyznaczony współczynnik przewodnictwa jak i ciepło właściwe. Mierzac czas relaksacji  $\tau$  i znając przewodnictwo można obliczyć ciepło właściwe. Ponieważ metodę relaksacyjną łatwo można zautomatyzować, i nadaje się do małych próbek, to obecnie stosuje się ją powszechnie w nowych aparaturach (PPMS).

#### Slajd 18:

Przewodnictwo cieplne w metalach jest następnym zjawiskiem, które można opisać posługując się modelem elektronów swobodnych. Prawo Fouriera mówi coś oczywistego: że szybkość przekazu ciepła z końca gorącego do zimnego jest proporcjonalna do tego jak szybko zmienia się wzdłuż przeta  $T$ , oraz od pola przekroju przeta  $A$ . Współczynnikiem proporcjonalności jest przewodność cieplna  $K$ . Otoż to  $K$ , gdyby przewodził cieplnie gaz, zależy od ciepła właściwego gazu, prędkości cząsteczek przekazujących energię i średniej drogi swobodnej. Jeśli przyjąć, że przewodzi gaz elektronów swobodnych, co odpowiednie wielkości można obliczyć.

Przewodność elektryczna ma postać prawa Ohma, identyczna do prawa Fouriera. W modelu elektronów swobodnych przewodnictwo właściwe można obliczyć.

Biorąc jedno i drugie pod uwagę można obliczyć  $L$ , które powinno być stałą uniwersalną. Jest to Prawo Wiedemanna-Franza.

#### Slajd 19:

A tu widac, że faktycznie tak jest: wielkości rzeczywiste nie są zbyt od tego odległe. Oczywiście ten model działa tylko dla elektronów, czyli dla metali. Ciepło przenoszą jeszcze drgania sieci krystalicznej. Na prawym rysunku pokazano jakie jest przewodnictwo cieplne w innych materiałach.

#### Slajd 20:

Model swobodnych elektronów dobrze opisuje przewodność elektryczną, przewodność cieplną, ciepło właściwe, podatność magnetyczną (coś na ten temat powiemy). Natomiast nie wyjaśnia różnicy między metalami, a półprzewodnikami, nie mówi dlaczego istnieją izolatory. Dlaczego? Ponieważ nie zawsze elektron da się wzbudzić małą energią do wyższego stanu energetycznego: istnieją energie, których elektron mieć nie może. Podobnie jak jest w atomie. Jeśli takie atomy łączą się w ciało stałe, to powoduje to zgrupowanie poziomów energetycznych różnych atomów w pasma energetyczne: jest to zbior bardzo blisko, praktycznie nieskończenie blisko, leżących energii. Ale występują przerwy: tych energii elektron w materiale mieć nie może. W każdym pasmie jest tyle możliwych stanów elektronowych ile atomów w materiale ( $X^2$  ze względu na spin). może się zdarzyć, że pasmo jest całkowicie wypełnione przez elektrony: nie ma stanów wolnych. Jeśli tak jest i jeśli jest duża odległość w skali energii do następnego pasma, to elektron się nie wzbudzi, nie może uczestniczyć w przewodzeniu prądu: jest to izolator. Pasma czasem przedstawia się tak, jak na górnym rysunku po prawej.

A zatem każdy stan elektronowy będzie tak samo numerowany jak stan elektronu w atomie. Ale są

takie elektrony, zwykle majace duza energie ktore moga przemieszczac sie miedzy roznymi atomami: sa to elektrony wedrowne, ktore maja jeszcze jedna liczbe kwantowa: wektor falowy  $k$ , taki sam jak w modelu elektronow swobodnych. Co wiecej, funkcja falowa takich elektronow jest iloczynem fali palskiej i funkcji periodycznej z okresem sieci. To stanowi tresc twierdzenia Blocha, centralnego twierdzenia dotyczacego stanow elektronowych w sieci periodycznej.

Slajd 21:

Na tym slajdzie zebrallem to co o stanach elektronowych w potencjale periodycznym mozna powiedziec.

Po pierwsze jest to wspomniane juz tw. Blocha: funkcja falowa elektronu w potencjale periodycznym jest iloczynem funkcji elektronu swobodnego  $\exp(ikr)$  i funkcji periodycznej z okresem sieci prostej. Taka funkcja jest numerowana zarowno wektorem falowym  $k$ , jak i liczba, numerem pasma, mowiacym z jakiego poziomu atomowego powstalo pasmo.

Druga cecha to, ze nie wszystkie wektory  $k$  sa dobrymi liczbami kwantowymi. Wektor  $k$  i wektorem  $k+G$  sa tymi samymi stanami. W rzeczywistosci jest tak, ze  $k$  mozna ograniczyc do I strefy Brillouina. Jesli  $k$  i  $k+G$  reprezentuja ten sam stan, oznacza to, ze rowniez energia tych stanow jest taka sama. Co mozna zapisac, ze energia jest funkcja periodyczna z okresem wektora sieci odwrotnej.

Na dolnym rysunku napisalem co oznacza okreslenie "I strefa Brillouina". Poniewaz stany elektronowe rysuje sie w funkcji wektora  $k$ , a jest to wektor w przestrzeni 3 wymiarowej, dlatego zeby cokolwiek zobaczyc trzeba narysowac w funkcji  $k$  w jakimis kierunku. Stad oznaczenia na obrazie I strefy Brillouina dla dwoch struktur: kubicznej powierzchniowo centrowanej i kubicznej prostej

Slajd 22:

Tu pokazalem typowy obraz struktury elektronowej materialu. Siec krystaliczna okresla siec odwrotna, w ktorej okreslony jest wektor  $k$ . Zaleznosc energii od wektora falowego pokazuje sie w roznym kierunkach w I strefie Brillouina. Czym bardziej plaska jest zaleznosc, tym jednej energii odpowiada wiecej stanow. Zatem wtedy gestosc stanow elektronowych jest wieksza. Ta gestosc stanow zwykle rysuje sie obok. Na rysunku widac, ze brak jest wolnych stanow powyzej energii Fermiego, ktora tu oznaczona jest jako 0. A zatem taki material jest izolatorem, ale poniewaz przerwa nie jest duza (1 eV to 11000K; w tm przypadku ok 5000K) to oznacza, ze jest to polprzewodnik.

Slajd 23:

Na zakonczenie podaje podsumowanie struktury pasmowej roznym materialow.

Slajd 24:

Strukture elektronowa mozna zobaczyc i badac metoda spektroskopii fotoemisji. Spektroskopia fotoelektronow (XPS: X ray Photoemission Spectroscopy) to metoda badawcza struktury elektronowej powierzchni ciala stalego, w ktorej mierzone sa rozklady energetyczne elektronow emitowanych z probki badanego materialu, naświetlanego promieniowaniem elektromagnetycznym. Jako wynik mozna dostac gestosc stanow elektronowych w zaleznosci od energii, a takze, w specjalnej wersji tej metody, relacje dyspersji czyli zaleznosc energii od wektora falowego

Slajd 25:

Metoda jest oparta o zjawisko fotoelektryczne. Jesli Na badana probke padaja kwanty promieniowania o znanej energii  $h\nu$ , to z probki, z jednej z powlok (np. K), albo tez z pasma przewodnictwa zostaje wybity elektron, przechodzacy w stan swobodny z okreslona energia kinetyczna  $E_K$ . Mierzac energie kinetyczna wybitego elektronu mozna okreslic energie wiazania tego elektronu na powloce, z ktorej zostal wybity.

Slajd 26:

Spektroskopia fotoelektronów jest jedną z najczęściej używanych metod badania powierzchni ze względu na prostotę i prostą interpretację wyników. Metoda umożliwia:

Identyfikacja pierwiastków i stan chemiczny pierwiastka

Względny skład powierzchni materiału

Struktura pasma walencyjnego

Cena jaką się płaci jest konieczność bardzo dokładnego przygotowania powierzchni, oraz bardzo wysoka próżnia (żeby ta powierzchnia nie była zatruta) jaka trzeba zapewnić.