

„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

DOMIESZKI I DEFEKTY W PÓŁPRZEWODNIKACH

Domieszki i defekty

Defekty – odstępstwa od idealnej periodycznej struktury kryształu

Klasyfikacja defektów:

- *ze względu na zawartość obcych atomów:* rodzime (niezawierające obcych atomów) i niesamoistne (np. domieszki)
- *ze względu na wymiar:*
 - punktowe – luki (np. V_{Ga} , V_{As} w GaAs), atomy międzywęzłowe (np. Ga_i), atomy antypodstawieniowe (np. As w miejscu Ga: As_{Ga}), obce atomy podstawieniowe, tzn. domieszki (np. Si_{Ga})
 - kompleksy defektów punktowych, np. pary Frenkla $V_A - A_i$
 - liniowe (np. dyslokacje),
 - defekty powierzchniowe (np. granice ziaren)
 - defekty objętościowe (np. wytrącenia)

Domieszki i defekty

- *ze względu na ich aktywność elektryczną:* donory (ewentualnie wielokrotne – np. As_{Ga} w GaAs jest podwójnym donorem), akceptory, domieszki izoelektronowe (np. N_{P} w GaP czy C_{Si} w krzemie)
- *ze względu na charakter (w szczególności lokalizację) funkcji falowej elektronu związanego przez defekt:*
 - **płytkie** (wodoropodobne, opisywane w przybliżeniu masy efektywnej, gdzie potencjał wiążący jest wolnozmienny – kulombowski) i
 - **głębokie**

Te ostatnie mogą dawać stany zlokalizowane leżące w przerwie energetycznej, jak i stany rezonansowe, zdegenerowane z kontinuum stanów pasmowych, ale pomimo tego mające w dużym stopniu charakter zlokalizowany – np. luki, domieszki metali przejściowych, tzw. centra DX w związkach półprzewodnikowych $\text{A}_{\text{II}}\text{B}_{\text{VI}}$ i $\text{A}_{\text{III}}\text{B}_{\text{V}}$ czy izoelektronowe domieszki N w GaAs lub GaP. Potencjał wiążący jest w dużym stopniu krótkozasięgowy.

Domieszki i defekty

Domieszki/defekty:

- wprowadzają stany zlokalizowane – zarówno w przerwie jak i stany rezonansowe
- determinują własności elektryczne półprzewodników
- mogą mieć bardzo poważny wpływ na niektóre własności optyczne (np. wydajność rekombinacji promienistej)
- prowadzą do powstawania obszarów ładunku przestrzennego (także w izolatorach)
- mogą mieć istotny, niepożądany wpływ na funkcjonowanie przyrządów półprzewodnikowych – np. dyslokacje

PŁYTKIE STANY DOMIESZKOWE W PÓŁPRZEWODNIKACH

Przybliżenie masy efektywnej

Przykład – pasmo sferyczne, paraboliczne, z minimum w $\vec{k} = 0$:

$$E(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

proceedzi do równania:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m^*} (-i\nabla)^2 + U(\vec{r}) \right) \Phi_n(\vec{r}) = [E - E_n(0)] \Phi_n(\vec{r})$$

i w konsekwencji:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U(\vec{r}) \right) \Phi_n(\vec{r}) = [E - E_n(0)] \Phi_n(\vec{r})$$

jest to, formalnie rzecz biorąc, równanie Schrödingera dla kwazicząstki o masie równej masie efektywnej m^* poruszającej się w potencjale $U(\vec{r})$. Potencjał periodyczny sieci jest uwzględniony poprzez masę efektywną.

Jeśli np. $U(\vec{r})$ jest przyciągającym potencjałem domieszki, to envelope będzie funkcją zlokalizowaną

Donor stowarzyszony ze sferycznym pasmem z punktu Γ

Stan donorowy stowarzyszony ze sferycznym pasmem przewodnictwa z minimum w punkcie Γ :

- Atom domieszki o wartościowości o jeden większej niż atom podstawiany – np. Si_{Ga} w GaAs
- Potencjał domieszki – głównie kulombowski ekranowany statyczną stałą dielektryczną ϵ_s :
$$U(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \cdot \frac{1}{r}$$
- Część krótkozasięgową potencjału zaniedbujemy (przynajmniej na razie)
- Równanie masy efektywnej na funkcję envelopes $\Phi(\vec{r})$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \cdot \frac{1}{r} \right) \Phi(\vec{r}) = [E - E_c(0)] \Phi(\vec{r})$$

gdzie $E_c(0)$ jest energią minimum pasma przewodnictwa

Donor stowarzyszony ze sferycznym pasmem z punktu Γ

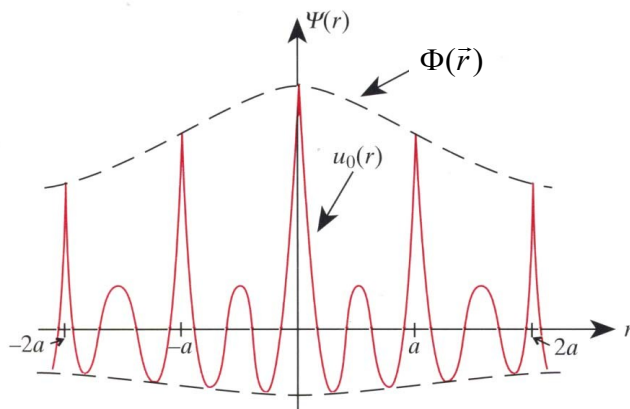
- Rozwiązanie jak dla „przeskalowanego” atomu wodoru.
Energie stanów związanych:

$$E_n = -Ry^* \cdot \frac{1}{n^2} \quad Ry^* = Ry \cdot \frac{1}{\epsilon_s^2} \left(\frac{m^*}{m_e} \right)$$

np. dla GaAs: $m^* = 0,067 m_e$, $\epsilon_s = 12,6 \Rightarrow Ry^* \approx 5,7 \text{ meV}$ – energia jonizacji donora *względem dna pasma przewodnictwa*

efektywny promień Bohra: $a_B^* = a_B \cdot \epsilon_s \left(\frac{m_e}{m^*} \right)$

co dla GaAs daje $a_B^* \approx 100 \text{ \AA}$, co stanowi około 20 stałych sieci GaAs



- Pełna funkcja falowa:
 $\Psi(\vec{r}) = \Phi(\vec{r}) \cdot u_0(\vec{r})$ – nieruchoma paczka falowa zbudowana ze stanów z okolicy $k=0$

$\Phi(\vec{r})$ – wolnozmienna envelopes

$u_0(\vec{r})$ – szybkozmienna funkcja Blocha

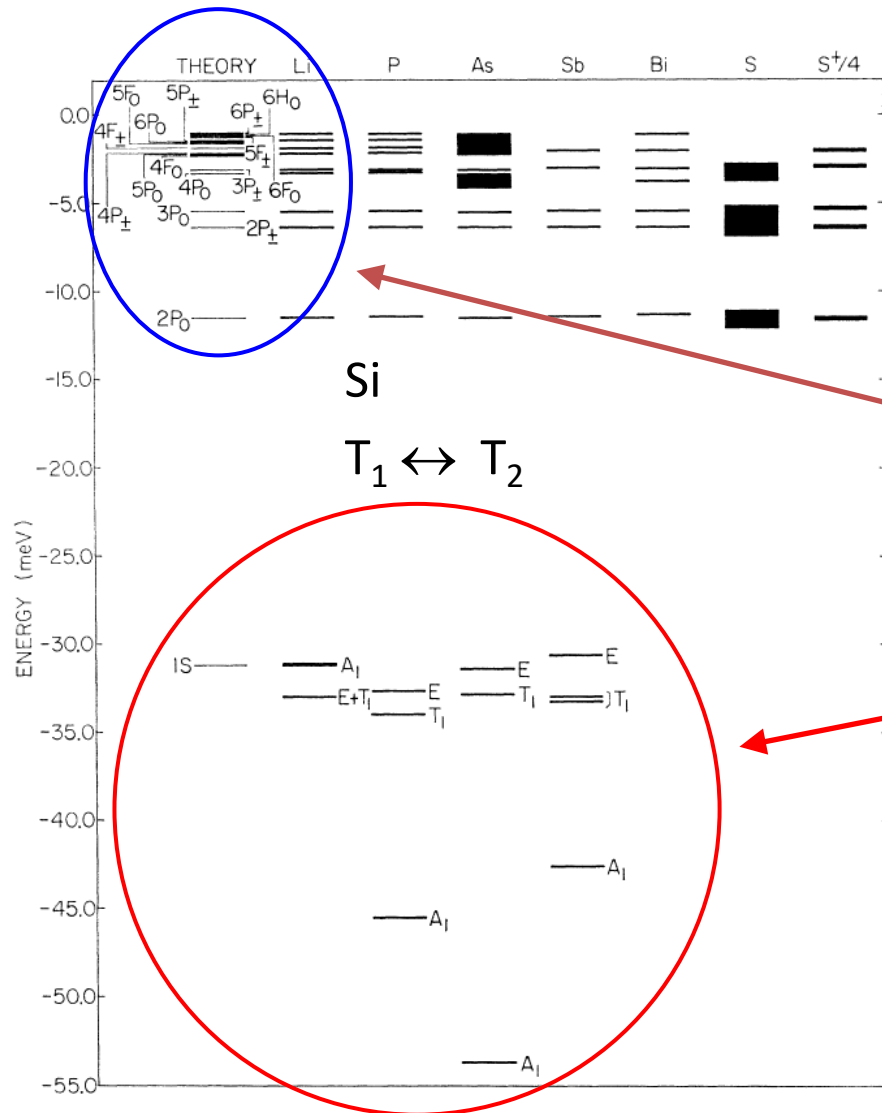
Donor stowarzyszony ze sferycznym pasmem z punktu Γ

- Wolnozmienna envelope $\Rightarrow$ paczka falowa zrobiona z funkcji Blocha z *małego* obszaru wokół $\vec{k} = 0$ (stan „zlokalizowany” w przestrzeni $\mathbf{k}$)
- Równanie masy efektywnej dopuszcza rozwiązania stowarzyszone z innymi lokalnymi minimami pasma przewodnictwa (!!!) – *pod każdym z bocznych minimów (np. w punkcie X czy L) mogą być stany wodoropodobne*, które należy traktować jak stany wzbudzone.
- Część krótkozasięgowa potencjału domieszki V_{cc} wprowadza poprawkę do energii stanów (*„central cell corrections”*), zależną od atomu domieszki (tzw. przesunięcie chemiczne, *„chemical shift”*), istotną tylko dla wodoropodobnych stanów typu s:

$$\Delta E \approx \langle \Psi^* | V_{cc} | \Psi \rangle$$

- Potencjalnie możliwe związanie dodatkowego elektronu: D^- (powinowactwo elektronowe wodoru $E_{ea} = 0,75 \text{ eV} \approx 0,055 \text{ Ry}$)

Donor stowarzyszony z bocznym minimum



wyniki rachunków wariacyjnych **dla krzemu** – R.A. Faulkner, *Physical Review* **184**, 713 (1969) w porównaniu z danymi doświadczalnymi:

- stany wzbudzone – zupełnie nieźle
- stan podstawowy – kiepsko; ***rachunek w ogóle nie przewiduje rozszczepienia stanu podstawowego!***

Donor stowarzyszony z bocznym minimum

- minimów jest 6 (a więc można byłoby oczekiwać 6-krotnej degeneracji, ale to w kryształach niemożliwe !)
- potencjał krótkozasięgowy sprzęga stany pod różnymi dolinami
- rozszczepienie (tzw. valley-orbit splitting), 6-krotna degeneracja zniesiona (1+2+3) + przesunięcie chemiczne
- funkcje falowe są odpowiednimi (reprezentacje nieprzywiedlne grupy T_d : A_1, A_2, E, T_1, T_2) kombinacjami funkcji z różnych dolin
- podobna sytuacja w innych półprzewodnikach z minimum pasma przewodnictwa poza punktem Γ (np. Ge, GaP ...)

Akceptory w półprzewodnikach o strukturze diamentu i blendy cynkowej

Akceptory w półprzewodnikach o strukturze diamentu i blendy cynkowej

znacznie bardziej skomplikowana sytuacja:

- degeneracja pasm w punkcie Γ
- pofałdowanie powierzchni izoenergetycznych („warping”)



nie da się wprowadzić prostego tensora masy efektywnej dla pasm walencyjnych, nie da się zastosować przybliżenia masy efektywnej w najprostszej postaci...

Literatura:

W. Kohn, D. Schechter, *Physical Review* **99**, 1903 (1955)

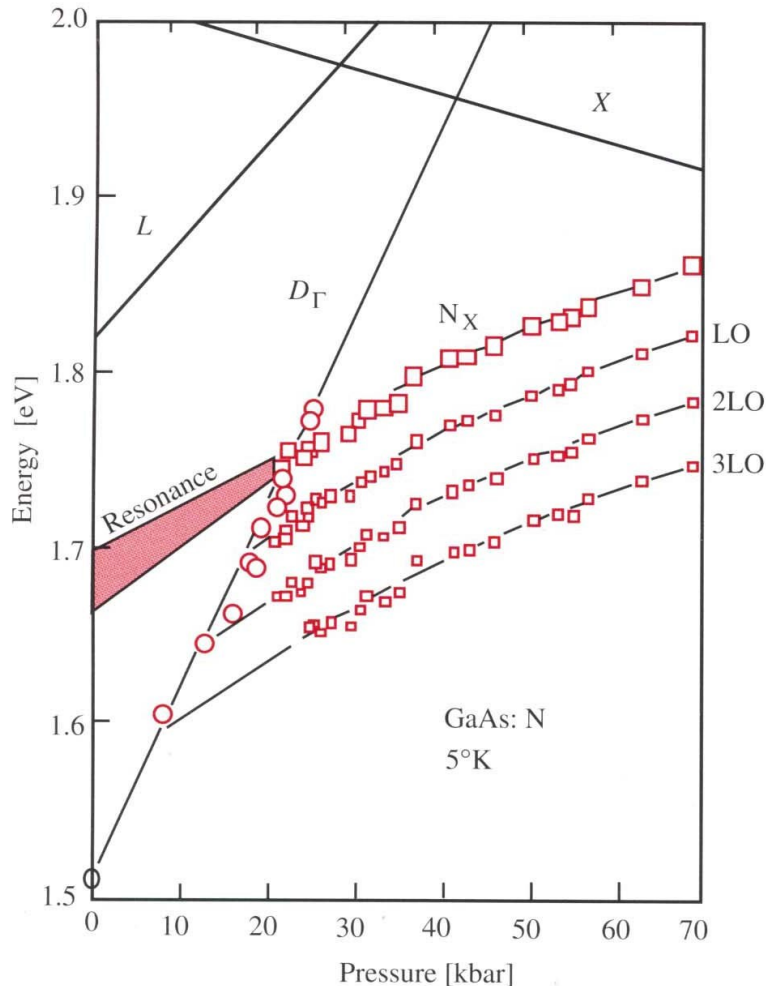
A. Baldereschi, N.O. Lipari, *Physical Review B* **8**, 2697 (1973)

A. Baldereschi, N.O. Lipari, *Physical Review B* **9**, 1527 (1974)

GŁĘBOKIE STANY DOMIESZKOWE

Głębokie stany domieszkowe

1. Funkcja falowa elektronu (elektronów) ***silnie zlokalizowana***, nie da się jej utworzyć jako kombinacji liniowej funkcji Blocha z niewielkiego obszaru strefy Brillouina:



- trzeba brać całą SB i wiele pasm,
- nie można mówić o stanach „stowarzyszonych” z jakimkolwiek ekstremum pasma,
- w funkcji czynników zewnętrznych wpływających na strukturę pasmową (np. ciśnienie hydrostatyczne, mieszanie kryształów) energie tych stanów nie śledzą żadnego ekstremum, a raczej podążają za środkiem ciężkości pasma

D.J. Wolford et al., in *Physics of Semiconductors 1984*, ed. J.D. Chadi, W.A. Harrison, p. 627

Głębokie stany domieszkowe

2. Nie ma prostych, uniwersalnych metod opisu
3. Możliwe *różne stany ładunkowe* centrum domieszkowego/defektu (przykład – metale przejściowe 3d)

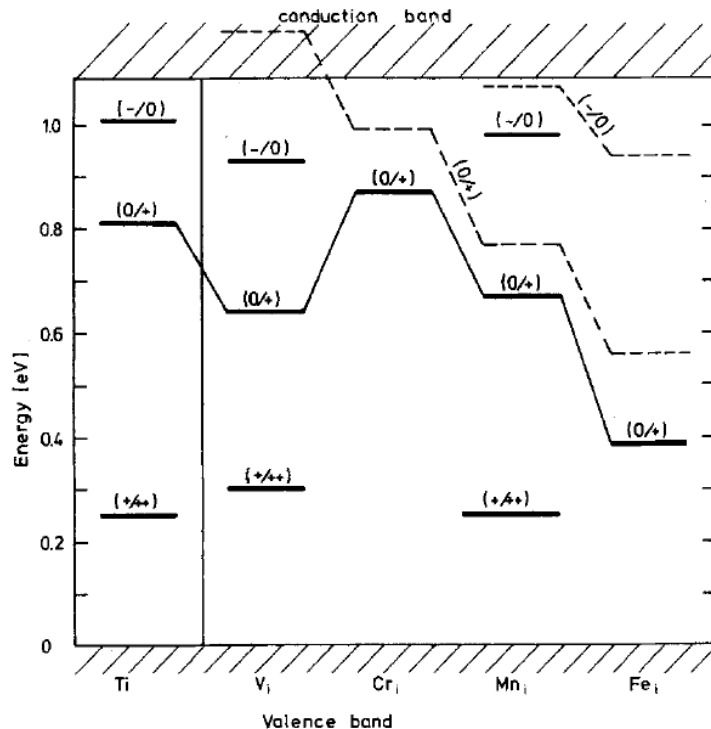


Fig. 15. Energy levels of interstitial 3d metals in silicon (full lines), see Table 3, compared with the results of X_α calculations of DeLeo et al. [15] (broken lines)

Domieszki międzywęzłowe metali przejściowych (TM) w krzemie:

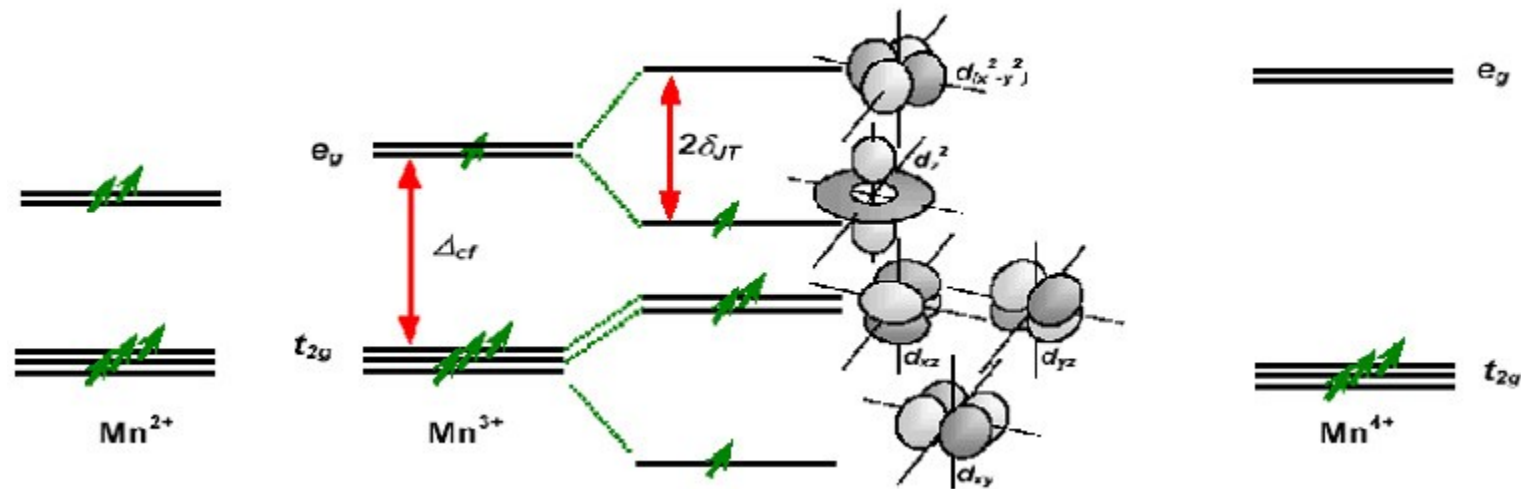
- poziomy akceptorowe i donorowe
- podobne energie poziomów dla różnych TMs

E. Weber, *Appl. Phys. A* **30**, 1 (1983)

Głębokie stany domieszkowe

4. Lokalna symetria defektu może wynikać z bilansu energii elektronowej i energii oddziaływania z ligandami (przykład – *efekt Jahn-Tellera*)

Encyclopedia Britannica: According to the Jahn-Teller theorem, any molecule or complex ion in an electronically degenerate state will be unstable relative to a configuration of lower symmetry in which the degeneracy is absent.



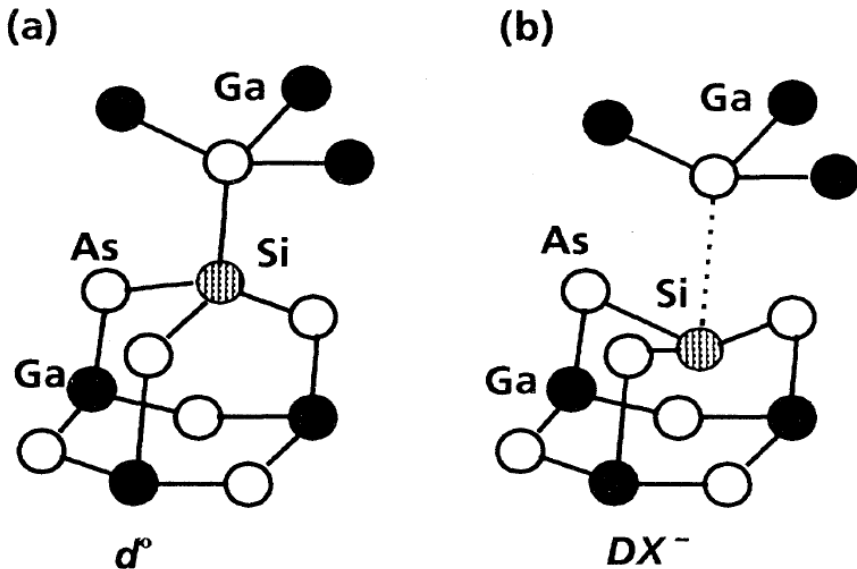
Mn²⁺: [Ar] 3d⁵

Mn³⁺: [Ar] 3d⁴

Mn⁴⁺: [Ar] 3d³

Głębokie stany domieszkowe

5. Silna lokalizacja prowadzi do *dużego oddziaływania z siecią krystaliczną*:



możliwa rekonfiguracja centrum przy zmianie jego stanu elektronowego (przykład – centra DX w związkach $A_{III}B_V$ i $A_{II}B_{VI}$, defekt EL2 w GaAs)

FIG. 2. Schematic views of the normal substitutional sites and the broken-bond configurations giving rise to the DX centers in Si-doped $Al_xGa_{1-x}As$ alloys

D.J. Chadi, K.J. Chang, *Phys. Rev. B* **39**, 10063 (1989)

Głębokie stany domieszkowe

- metastabilne obsadzenia defektów elektronami
- trwałe fotoprzewodnictwo
- duże różnice między optycznymi i termicznymi energiami jonizacji

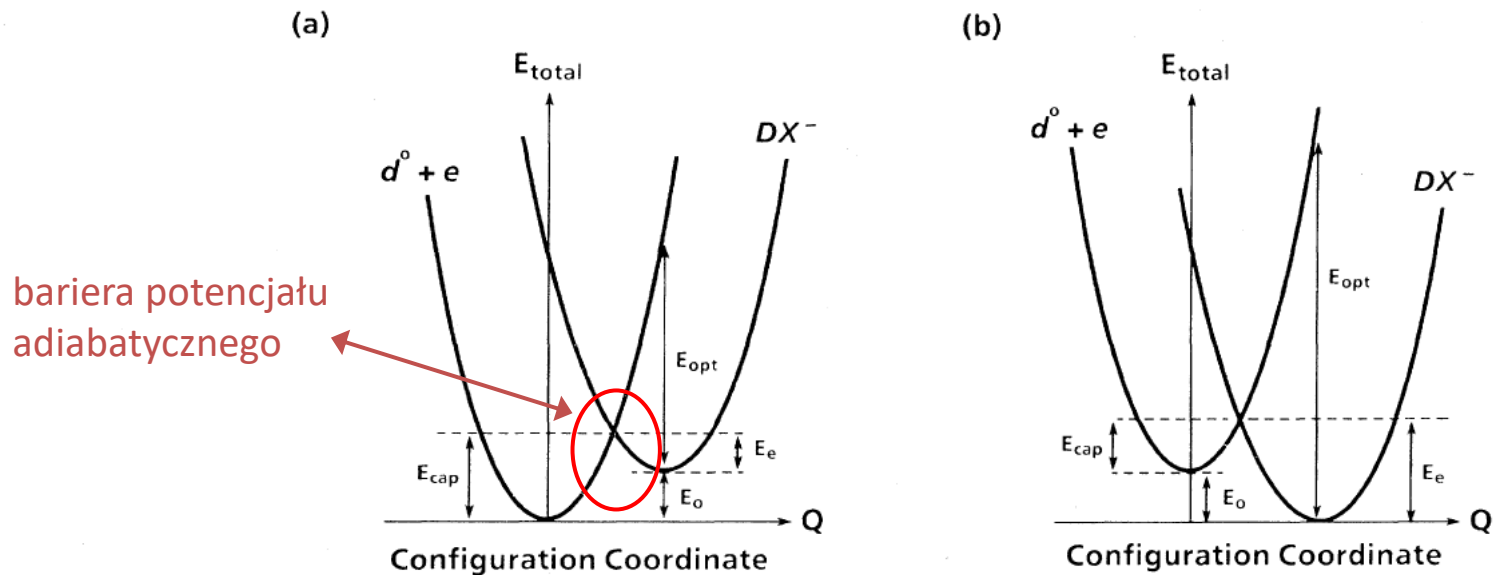


FIG. 1. Configuration-coordinate diagrams for DX centers in GaAs and typical $Al_xGa_{1-x}As$ alloys are shown in (a) and (b), respectively. The DX center is a metastable resonance in GaAs and has a higher energy than a shallow donor state (d^0). For $Al_xGa_{1-x}As$ alloys characterized by $x \geq 0.22$, DX centers are more stable than the shallow donors.

D.J. Chadi, K.J. Chang, *Phys. Rev. B* **39**, 10063 (1989)

Głębokie stany domieszkowe

6. Silne oddziaływanie z siecią może prowadzić do **ujemnej efektywnej wartości energii korelacji Hubbarda U** (tzw. „negative U ”) – ma to miejsce zarówno w przypadku centrów DX, jak i np. dla V_{Si} w Si, B_i w Si, Zn w Si

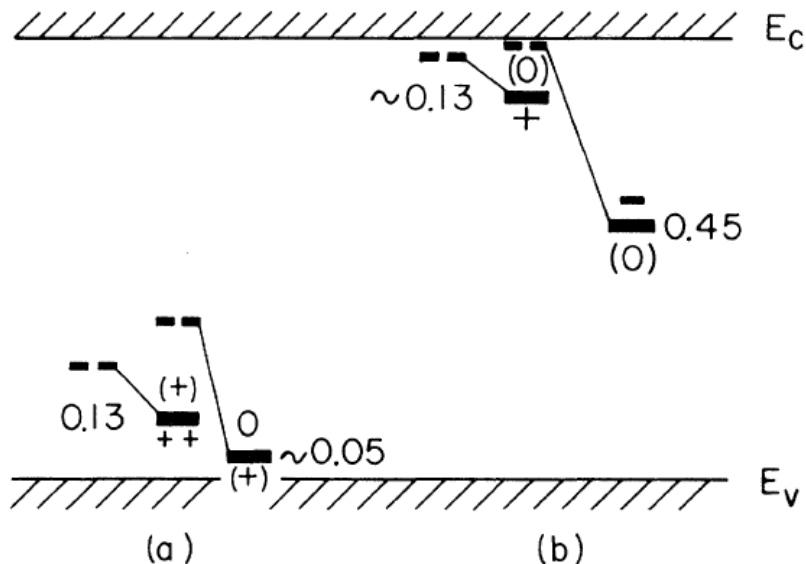


FIG. 1. (a) Suggested level positions for the isolated vacancy. Greater Jahn-Teller relaxation for the V^0 state causes a level inversion with the first donor state $(0/+)$ below the second $(+/++)$. (b) Suggested level positions for interstitial boron. Change of lattice configuration as the charge state changes from $B_i^+ \rightarrow B_i^0 \rightarrow B_i^-$ causes level inversion with the acceptor level $(-/0)$ below the donor $(0/+)$. The dashed lines indicate schematically the level positions before lattice readjustment. Level positions (in electronvolts) are denoted from the nearest band edge.

G.D. Watkins, J.R. Troxell, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 593 (1980)

Reakcje: $2V^+ \rightarrow V^0 + V^{++}$ i $2B_i^0 \rightarrow B_i^- + B_i^+$ prowadzą do obniżenia energii układów; przy podnoszeniu poziomu Fermiego względem energii poziomów defektowych defekty te od razu wyłapują po dwa elektrony

OBSADZENIE STANÓW DOMIESZKOWYCH W STANIE RÓWNOWAGI TERMODYNAMICZNEJ

Obsadzenie poziomów domieszkowych

„Obsadzanie” stanów (nie tylko zlokalizowanych – domieszek czy defektów, ale także stanów pasmowych) elektronami oznacza **wymianę cząstek (elektronów) pomiędzy rezerwuarem i rozważanym podukładem**.



wielki zespół kanoniczny (podukład wymienia cząstki i energię z otoczeniem)



Prawdopodobieństwo termodynamiczne (nieunormowane) znalezienia podukładu w stanie j , w którym znajduje się n_j cząstek (elektronów) i w którym energia podukładu wynosi E_j (jest to całkowita energia, obejmująca wszystkie n_j cząstek):

$$P_j = e^{-\beta(E_j - n_j \mu)} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad \mu - \text{potencjał chemiczny}$$

Suma statystyczna:

$$Z = \sum_j P_j = \sum_j e^{-\beta(E_j - n_j \mu)}$$

Obsadzenie poziomów domieszkowych

Przykład – prosty donor (pomijamy stany wzbudzone):

- stan ładunkowy (+) realizowany na 1 sposób: $g_+ = 1$
- stan ładunkowy (0) realizowany na 2 sposoby (spin $\uparrow$ lub $\downarrow$): $g_0 = 2$
- energia poziomu donorowego $E^{0/+} = E_d$
- koncentracja donorów N_d

$$\frac{p_0}{p_+} = \frac{g_0}{g_+} \cdot e^{-\beta(E_d - \mu)} \quad p_+ + p_0 = 1$$
$$\Downarrow$$

$$p_0 = \langle n \rangle = \frac{1}{1 + \frac{g_+}{g_0} \cdot e^{\beta(E_d - \mu)}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot e^{\beta(E_d - \mu)}}$$

***prawdopodobieństwo
obsadzenia stanu
donorowego***

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \cdot e^{\beta(E_d - \mu)}}$$

***koncentracja obsadzonych donorów
(donorów neutralnych)***

Obsadzenie poziomów domieszkowych

Poziomy domieszkowe/defektowe

stosunek prawdopodobieństw znalezienia domieszki/defektu z $n+1$ elektronami i z n elektronami:

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} = \frac{N_{n+1}}{N_n} = \frac{\sum_{j: n_j = n+1} e^{-\beta[E_j - (n+1)\mu]}}{\sum_{k: n_k = n} e^{-\beta[E_k - n\mu]}} = \frac{g_{n+1}}{g_n} \cdot e^{-\beta[(E_{n+1} - E_n) - \mu]}$$

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} = \frac{N_{n+1}}{N_n} = \frac{g_{n+1}}{g_n} \cdot e^{-\beta[E^{n+1/n} - \mu]}$$

$$\sum_n N_n = N$$

zapełnianie kolejnych
poziomów domieszkowych
przy podnoszeniu poziomu
Fermiego

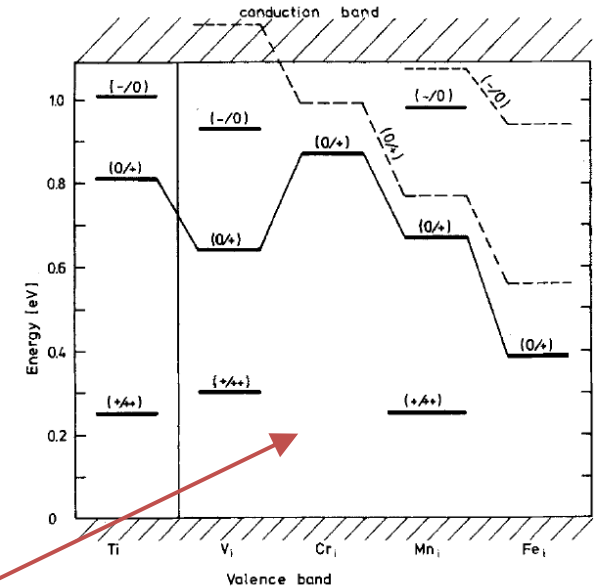


Fig. 15. Energy levels of interstitial 3d metals in silicon (full lines), see Table 3, compared with the results of X_α calculations of DeLeo et al. [15] (broken lines)

N – koncentracja domieszek

E_{n+1} i E_n – **najniższe** spośród wszystkich energii E_j podukładu odpowiednio z $n+1$ i n elektronami

Obsadzenie poziomów domieszkowych

Przykład – obsadzanie przez elektrony swobodne stanu elektronowego o danym k (spin dowolny):

możliwe 4 stany podukładu:

$$n_0 = 0; E_0 = 0$$

$$n_1 = 1; E_1 = E \text{ (spin } \uparrow \text{)}$$

$$n_2 = 1; E_2 = E \text{ (spin } \downarrow \text{)}$$

$$n_3 = 2; E_3 = 2E \text{ (spiny } \uparrow \text{ i } \downarrow \text{)}$$

średnia liczba cząstek podukładu:

$$\langle n \rangle = \cdot$$

Obsadzenie poziomów domieszkowych

Pojęcie kompensacji

- półprzewodniki kompensowane – zawierające zarówno donory jak i akceptory
- w odpowiednio wysokich temperaturach koncentracja nośników większościowych dana przez efektywną koncentrację domieszek $|N_D - N_A|$
- koncentracja centrów rozpraszających (ładunków): $N_D + N_A$
- współczynnik kompensacji – stosunek koncentracji domieszek mniejszościowych do większościowych:

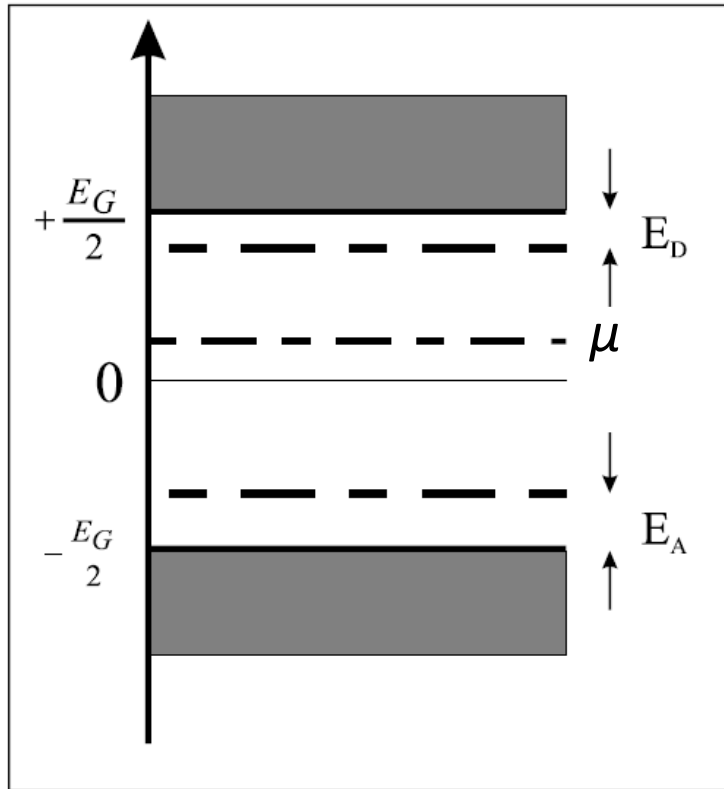
$$k = \frac{N_A}{N_D} \quad \text{– dla typu } n$$

$$k = \frac{N_D}{N_A} \quad \text{– dla typu } p$$

- w półprzewodnikach ***silnie kompensowanych*** ($k \approx 1$) silne ***fluktuacje potencjału elektrostatycznego*** pochodzącego od domieszek, ***lokalizacja związana z nieporządkiem, efekty perkolacyjne***

Obsadzenie poziomów domieszkowych

Równanie neutralności kryształu – przykład: koncentracja nośników w niezdegenerowanym półprzewodniku niesamoistnym



N_D – koncentracja donorów

N_A – koncentracja akceptorów

N_D^0 – koncentracja neutralnych donorów

N_A^0 – koncentracja neutralnych akceptorów

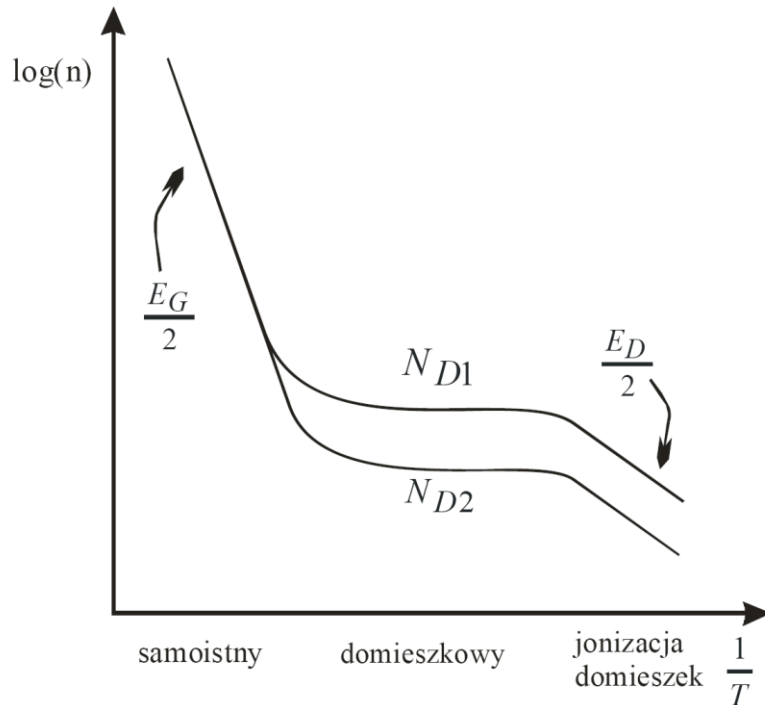
n – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa

p – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym

***Równanie neutralności kryształu
(bilans ładunków ujemnych i dodatnich):***

$$n + (N_A - N_A^0) = p + (N_D - N_D^0)$$

Obsadzenie poziomów domieszkowych

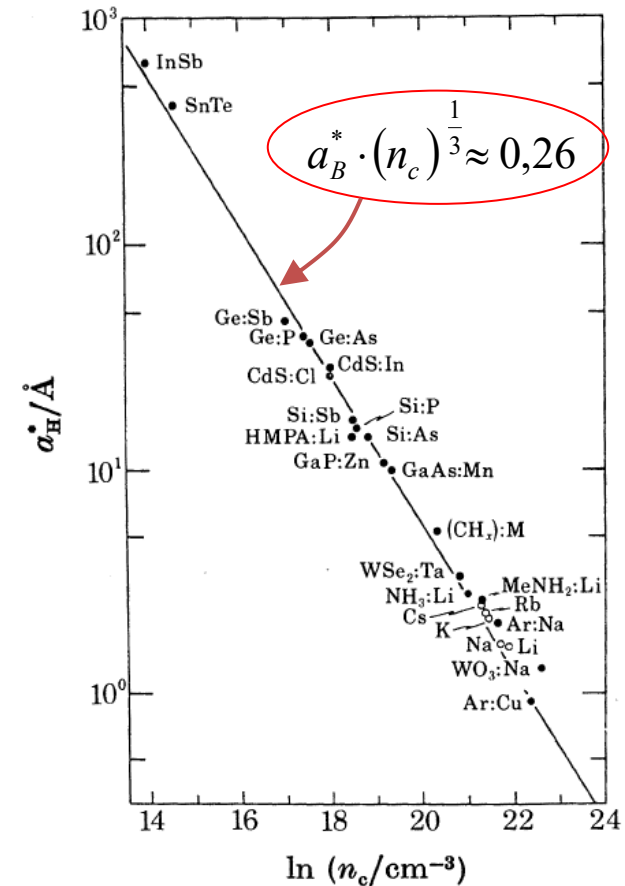
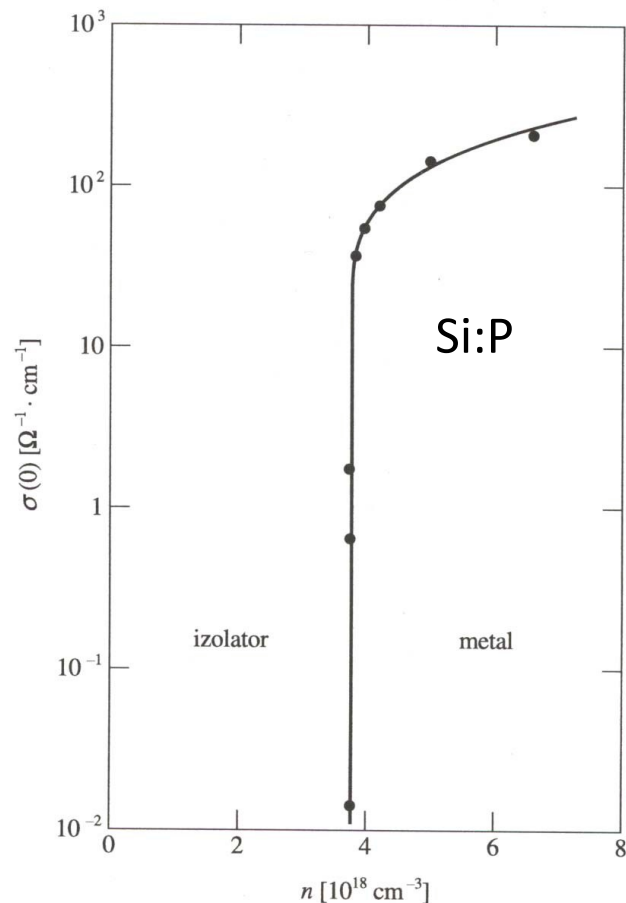


- dla półprzewodników skompensowanych w niskich temperaturach energia aktywacji termicznej wynosi E_D , a nie $E_D/2$
- jeśli domieszek jest dużo, tak, że funkcje falowe związanych na nich elektronów się przekrywają – energie jonizacji maleją, tworzą się pasma domieszkowe
- przy koncentracjach domieszek rzędu:

$$a_B^* \cdot (N_D)^{\frac{1}{3}} \approx 0,26$$

zachodzi **przejście fazowe niemetal-metal (tzw. przejście Motta)**

Obsadzenie poziomów domieszkowych

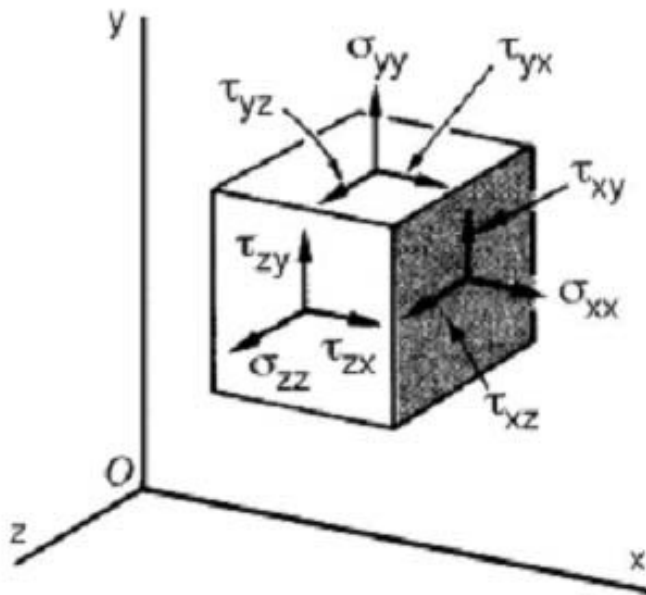


P.P. Edwards, M.J. Sienko, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2967 (1981)

WŁAŚCIWOŚCI SPRĘŻYSTE CIAŁ STAŁYCH

Własności sprężyste ciał stałych – tensor naprężeń

Tensor naprężeń σ_{ij}



- naprężenie – siła na jednostkę powierzchni
- symetryczny
⇓
- 3 naprężenia osiowe σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} ,
3 ścinania $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$, $\sigma_{xz} = \sigma_{zx}$, $\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$
(lub $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{xz} = \tau_{zx}$, $\tau_{yz} = \tau_{zy}$)
- dla ciśnienia hydrostatycznego:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix}$$

Własności sprężyste ciał stałych – tensor naprężeń

Notacja Voigta

$$\sigma_{ij} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}$$

zastępujemy tensor
drugiego rzędu
wektorem

konwencja:

$11 \rightarrow 1; \quad 22 \rightarrow 2; \quad 33 \rightarrow 3; \quad 23 \rightarrow 4; \quad 13 \rightarrow 5; \quad 12 \rightarrow 6;$

Własności sprężyste ciał stałych – tensor naprężeń

Tensor odkształceń (deformacji) ε_{ij}

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

gdzie $\vec{u}$ – wektor przemieszczenia
wywołany deformacją

$$\varepsilon_{ij} \rightarrow \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 1/2 \cdot \varepsilon_6 & 1/2 \cdot \varepsilon_5 \\ 1/2 \cdot \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & 1/2 \cdot \varepsilon_4 \\ 1/2 \cdot \varepsilon_5 & 1/2 \cdot \varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

znowu zastępujemy
tensor drugiego rzędu
wektorem (*uwaga na 1/2
w definicji !*)

Własności sprężyste ciał stałych – liniowa teoria sprężystości

Liniowa teoria sprężystości (prawo Hooke'a)

- Tensory naprężeń i odkształceń są powiązane relacjami liniowymi (stosujemy konwencję sumowania po powtarzających się wskaźnikach):

$$\varepsilon_{kl} = S_{klij} \sigma_{ij} \quad \text{lub:} \quad \sigma_{kl} = C_{klij} \varepsilon_{ij}$$

gdzie S_{klij} i C_{klij} są tensorami 4 rzędu – odpowiednio: tensor podatności sprężystej i tensor sztywności sprężystej (tensor modułów sprężystości)

- Ponieważ σ_{ij} i ε_{ij} są symetryczne, to: $C_{klij} = C_{lkij} = C_{kjl i}$ (podobnie dla S_{klij})
- Żądanie jednoznaczności gęstości energii sprężystej:

$$u = \frac{1}{2} C_{klij} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{ij}$$

proceeds to: $C_{klij} = C_{ijkl}$



**C_{klij} i S_{klij} mają co najwyżej po
21 niezależnych współczynników**

Własności sprężyste ciał stałych – macierze sprężystości

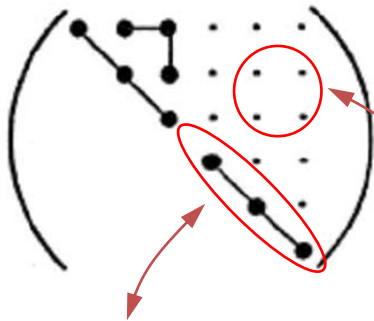
- Stosując konsekwentnie notację Voigta otrzymujemy:

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \qquad \sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j$$

gdzie σ_i i ε_i są 6-wymiarowymi wektorami odpowiednio naprężeń i odkształceń, zaś S_{ij} i C_{ij} są macierzami 6x6 odpowiednio współczynników podatności sprężystej i modułów sprężystości (współczynników sztywności)

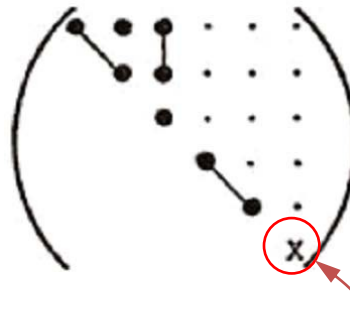
- Macierze sprężystości S_{ij} i C_{ij} :

struktura kubiczna (3)



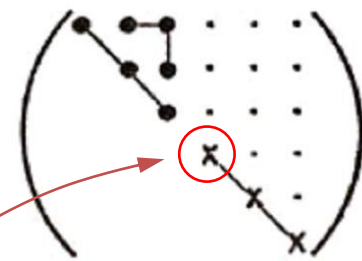
współczynniki jednakowe

struktura heksagonalna (5)



równe odpowiednio $2(S_{11}-S_{12})$ lub $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$

ciało izotropowe (2)



Własności sprężyste ciał stałych – macierze sprężystości

- W ogólności współczynniki macierzy S_{ij} i C_{ij} można wyrazić przez siebie poprzez odwrócenie macierzy

- Dla struktury regularnej:
$$\begin{cases} C_{44} = S_{44}^{-1} \\ C_{11} - C_{12} = (S_{11} - S_{12})^{-1} \\ C_{11} + 2C_{12} = (S_{11} + 2S_{12})^{-1} \end{cases}$$

- Ścisłość dla struktury regularnej.** Ciśnienie hydrostatyczne:

$$\sigma_i = \begin{bmatrix} -p \\ -p \\ -p \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \varepsilon_i = -p \cdot \begin{bmatrix} S_{11} + 2S_{12} \\ S_{11} + 2S_{12} \\ S_{11} + 2S_{12} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \frac{\Delta V}{V} = -p \cdot 3(S_{11} + 2S_{12})$$

ścisłość:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 3(S_{11} + 2S_{12})$$

moduł sprężystości objętościowej:

$$B = \kappa^{-1} = \frac{1}{3}(S_{11} + 2S_{12})^{-1}$$

Własności sprężyste ciał stałych – macierze sprężystości

- Moduł Younga E i współczynnik Poissona ν dla struktury regularnej.*

Napężenie osiowe:

$$\sigma_i = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \varepsilon_i = \sigma_1 \cdot \begin{bmatrix} S_{11} \\ S_{12} \\ S_{12} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \sigma_1 \cdot S_{11} = \frac{\sigma_1}{E} \\ \varepsilon_2 &= \varepsilon_3 = \sigma_1 \cdot S_{12} = -\nu \cdot \varepsilon_1 \end{aligned}$$

$\Downarrow$

moduł Younga:

$$E = \frac{1}{S_{11}}$$

współczynnik Poissona:

$$\nu = -\frac{S_{12}}{S_{11}}$$

Własności sprężyste ciał stałych – macierze sprężystości

- Moduł ścinania G dla struktury regularnej.** Naprężenie ścinające:

$$\sigma_i = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \Rightarrow \varepsilon_i = \sigma_6 \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ S_{44} \end{bmatrix} \Rightarrow \varepsilon_6 = \sigma_6 \cdot S_{44} = \frac{\sigma_6}{G}$$

moduł ścinania:

$$G = \frac{1}{S_{44}}$$

struktura regularna:

$E = \frac{1}{S_{11}}$	$\nu = -\frac{S_{12}}{S_{11}}$	$B = \kappa^{-1} = \frac{1}{3}(S_{11} + 2S_{12})^{-1} = \frac{E}{3(1-2\nu)}$	$G = \frac{1}{S_{44}}$
------------------------	--------------------------------	--	------------------------

ciało izotropowe:

$E = \frac{1}{S_{11}}$	$\nu = -\frac{S_{12}}{S_{11}}$	$B = \kappa^{-1} = \frac{1}{3}(S_{11} + 2S_{12})^{-1} = \frac{E}{3(1-2\nu)}$	$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$
------------------------	--------------------------------	--	--------------------------

Własności sprężyste ciał stałych

Ciśnienia hydrostatyczne:

- zmieniają strukturę pasmową (energie stanów, a więc np. przerwy energetyczne, masy efektywne etc.)

Naprężenia osiowe, planarne etc.:

- mogą zmieniać symetrię, co prowadzi do rozszczepień stanów zdegenerowanych (np. pasm walencyjnych w strukturze diamentu i blendy cynkowej, bocznych minimów pasm przewodnictwa, stanów domieszkowych etc. etc.)

Potencjał deformacyjny:

- Zmiana energii danego stanu pod wpływem deformacji jest w przybliżeniu liniowym proporcjonalna do deformacji, np. zmiana energii ekstremum pasma pod wpływem deformacji zmieniającej objętość:

$$\delta E_{nk} = a_{nk} \left(\frac{\delta V}{V} \right)$$


podobnie dla innych deformacji, w tym ścinających

Własności sprężyste ciał stałych

– efekt piezoelektryczny

W kryształach bez środka inwersji naprężenia prowadzą do zjawisk piezoelektrycznych:

$$D_i = d_{ijk} \sigma_{jk} + \epsilon_{ij} E_j$$

Przyczynek od efektu piezoelektrycznego

$\vec{D}$ – wektor indukcji elektrycznej
 $\vec{E}$ – wektor natężenia pola elektr.
 ϵ_{ij} – tensor przenikalności elektr.

W notacji Voigta dla kryształu o strukturze wurcytu:

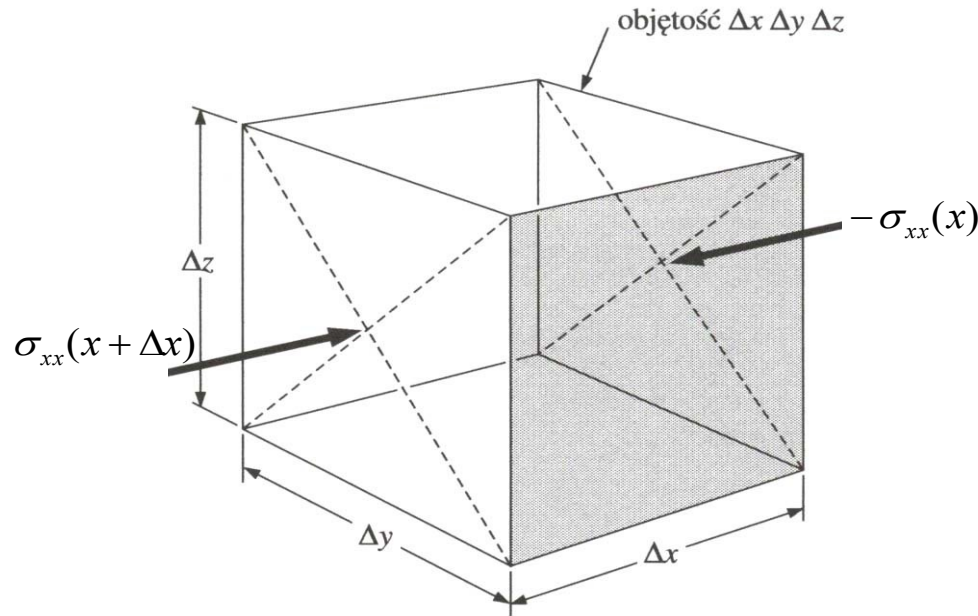
$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}$$

Macierz współczynników piezoelektrycznych

FALE SPRĘŻYSTE W OŚRODKACH CIĄGŁYCH

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

Spróbujemy napisać *równanie ruchu* dla kostki o wymiarach $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$



- x-owa składowa siły działającej na powierzchnie prostopadłe do osi x:

$$F_{xx} = [\sigma_{xx}(x + \Delta x) - \sigma_{xx}(x)] \cdot \Delta y \Delta z \approx \frac{\partial \sigma_{xx}(x)}{\partial x} \cdot \Delta x \Delta y \Delta z$$

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

- analogicznie można napisać dla x-owych składowych sił działających na **pozostałe powierzchnie**, co prowadzi do wyrażenia na x-ową składową siły wypadkowej:

$$F_x = \left(\frac{\partial \sigma_{xx}(x)}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}(x)}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}(x)}{\partial z} \right) \cdot \Delta x \Delta y \Delta z$$

- Równanie ruchu na x-ową składową wektora wychylenia $\vec{u}(\vec{r}, t)$

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z} \quad \rho - \text{gęstość}$$

- Składowe tensora naprężeń σ_{ij} , w ramach liniowej teorii sprężystości dają się wyrazić przez składowe tensora odkształceń ε_{ij} (które z kolei są odpowiednimi pochodnymi wychyleń u_i):

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

oraz macierz współczynników sztywności C_{ij}

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

- Dla różnych kryształów otrzymane wzory będą się różniły; *dla kryształu kubicznego* otrzymuje się:

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} \right)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y \partial z} \right)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y \partial z} \right)$$

są to klasyczne równania falowe

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

- **Fale rozchodzące się w kierunku [100]:** $\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 e^{i(kx - \omega t)}$



$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = C_{44} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2}$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = C_{44} \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2}$$

– fala podłużna poruszająca się z prędkością $v_{\parallel} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$

– 2 zdegenerowane fale poprzeczne poruszające się z prędkością

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} < v_{\parallel}$$

prędkość fal poprzecznych jest mniejsza

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

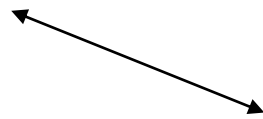
- Fale rozchodzące się w kierunku [110]:** $\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 e^{i\left(\frac{kx}{\sqrt{2}} + \frac{ky}{\sqrt{2}} - \omega t\right)}$



$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} &= C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{44} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + (C_{12} + C_{44}) \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} \\ \rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} &= C_{11} \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + C_{44} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + (C_{12} + C_{44}) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} \\ \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} &= C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \right) \end{aligned} \right\}$$

– fala podłużna poruszająca się z prędkością $v_{\parallel} = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}$ oraz fala poprzeczna $\vec{u}_0 \parallel [1 \bar{1} 0]$ poruszająca się z prędkością

$$v_{1\perp} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}$$

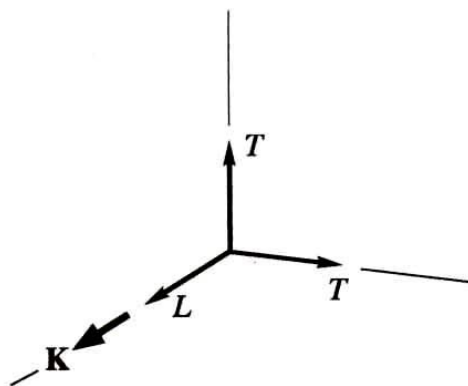


fala poprzeczna $\vec{u}_0 \parallel [001]$ poruszająca się z prędkością

$$v_{2\perp} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$$

Wyznaczenie 3 prędkości fal rozchodzących się w kierunku [110] umożliwia wyznaczenie wszystkich współczynników C_{ij}

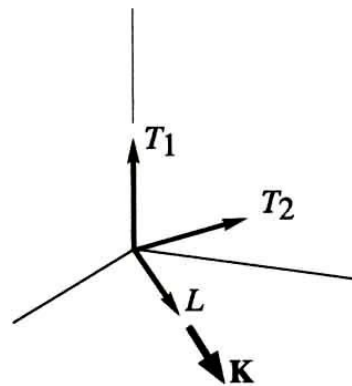
Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych



fala w kierunku [100]

$$L : C_{11}$$

$$T : C_{44}$$

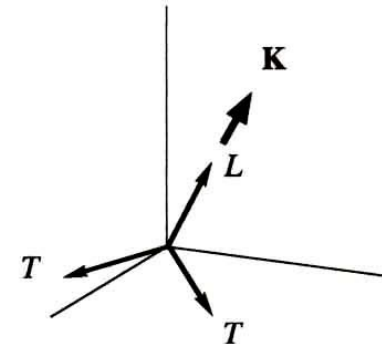


fala w kierunku [110]

$$L : \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$$

$$T_1 : C_{44}$$

$$T_2 : \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$$



fala w kierunku [111]

$$L : \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$$

$$T : \frac{1}{3} (C_{11} - C_{12} + C_{44})$$

Rys. 20. Efektywne moduły sprężystości dla trzech rodzajów fal sprężystych, rozchodzących się wzdłuż trzech głównych kierunków w kryształach o strukturze regularnej. Dwie fale poprzeczne, które rozchodzą się w kierunkach [100] i [111], są zdegenerowane

Ch. Kittel, „Wstęp do fizyki ciała stałego”

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

- Dla każdego kierunku rozchodzenia się fali (wektora propagacji) istnieją 3 rodzaje fal – 1 „podłużna” i 2 „poprzeczne” z klasycznymi (liniowymi) relacjami dyspersyjnymi
- W ogólności wszystkie te fale mają różne prędkości
- Czasami fale poprzeczne są zdegenerowane (tzn. mają te same prędkości, a więc i takie same relacje dyspersyjne)
- Dla dowolnego kierunku propagacji fale *nie są ani ściśle podłużne, ani ściśle poprzeczne*

FONONY

Drgania sieci krystalicznej, fonony

Fonony

1. $3rN$ drgań normalnych $\Rightarrow 3rN$ jednowymiarowych oscylatorów harmoniczych
2. kwantowanie oscylatorów $\Rightarrow$ oscylatory „numerowane” numerem gałęzi s (jest ich $3r$) oraz wektorem falowym $\vec{q}$:

$$E_{osc} = \left(n_{s\vec{q}} + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \omega_s(\vec{q})$$

3. kwant wzbudzenia danego oscylatora nazywamy **fononem** (kwazicząstka). Stan kwantowy fononu opisują liczby kwantowe s i $\vec{q}$. Dowolnie dużo fononów może obsadzać ten sam stan kwantowy (bo dany oscylator może być w dowolnie wysokim stanie kwantowym) $\Rightarrow$ **fonon jest bozonem**:

$$E_{s\vec{q}} = \hbar \omega_s(\vec{q})$$

– energia fononu

$$\hbar \vec{q}$$

– kwazipęd fononu

Drgania sieci krystalicznej, fonony

4. w równowadze z termostatem o temperaturze T obsadzenie stanu fononowego (średnia liczba fononów w danym stanie fononowym):

$$\langle n_{s\vec{q}}(T) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s(\vec{q})}{kT}} - 1} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \left(\frac{kT}{\hbar\omega_s(\vec{q})} \right) \propto T$$

w wysokich temperaturach liczba fononów jest proporcjonalna do temperatury

5. gęstość stanów fononowych w przestrzeni wektora $\vec{q}$ (patrz gęstość stanów elektronowych!) jest stała i wynosi (3D):

$$\rho(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

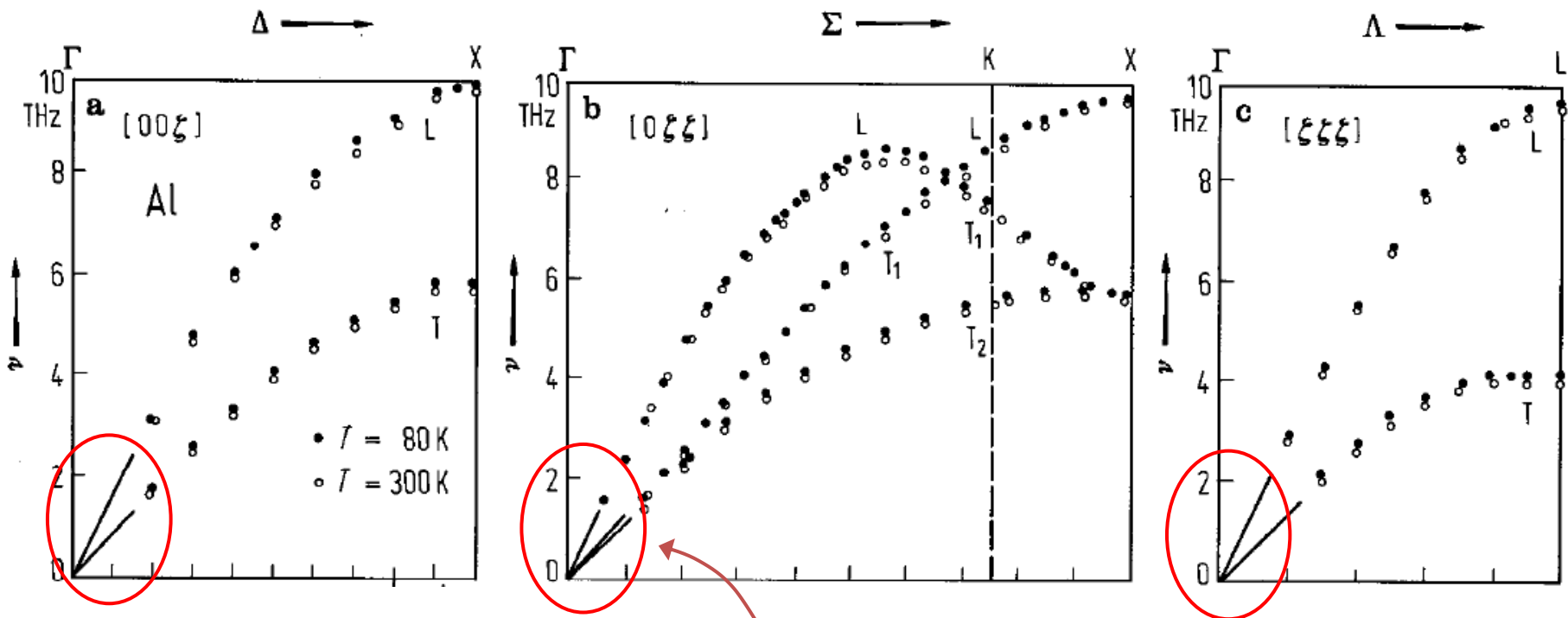
6. w kryształach z bazą składającą się z r atomów mamy **3** gałęzie fononów akustycznych, dla których $\omega(q=0) = 0$ (**1 „podłużnych” LA i 2 „poprzecznych” TA**) oraz **$3r-3$** gałęzi fononów optycznych, dla których $\omega(q=0) \neq 0$ (**$r-1$ „podłużnych” LO i $2r-2$ „poprzecznych” TO**)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

7. fonony akustyczne w $\vec{q} = 0$ odpowiadają drganiom wszystkich r atomów bazy w zgodnych fazach (brak momentu dipolowego związanego z drganiami); w przypadku fononów optycznych, jeśli atomy bazy nie są jednakowe, takie momenty dipolowe się pojawiają – możliwe sprzężenie z falą elektromagnetyczną: dla kryształów jonowych silna absorpcja dla częstości odpowiadających fononom optycznym (Reststrahlen)
8. w ogólności (dla dowolnego $\vec{q}$) ani gałęzie „poprzeczne” ani „podłużne” nie odpowiadają ściśle drganiom poprzecznym i podłużnym (patrz ***fale sprężyste w ośrodkach ciągłych!***)
9. ***w przybliżeniu harmonicznym fonony są kwazicząstkami całkowicie ze sobą nieoddziałującymi***
10. ***wyście poza przybliżenie harmoniczne*** pozwala np. zrozumieć :
 - skąd się bierze rozszerzalność termiczna
 - dlaczego (fononowe) przewodnictwo cieplne jest skończone...

Drgania sieci krystalicznej, fonony

Aluminium, $r = 1$ (tylko fonony akustyczne)



1 THz $\approx$ 4 meV

tak jak to było przewidziane przez model ośrodka ciągłego

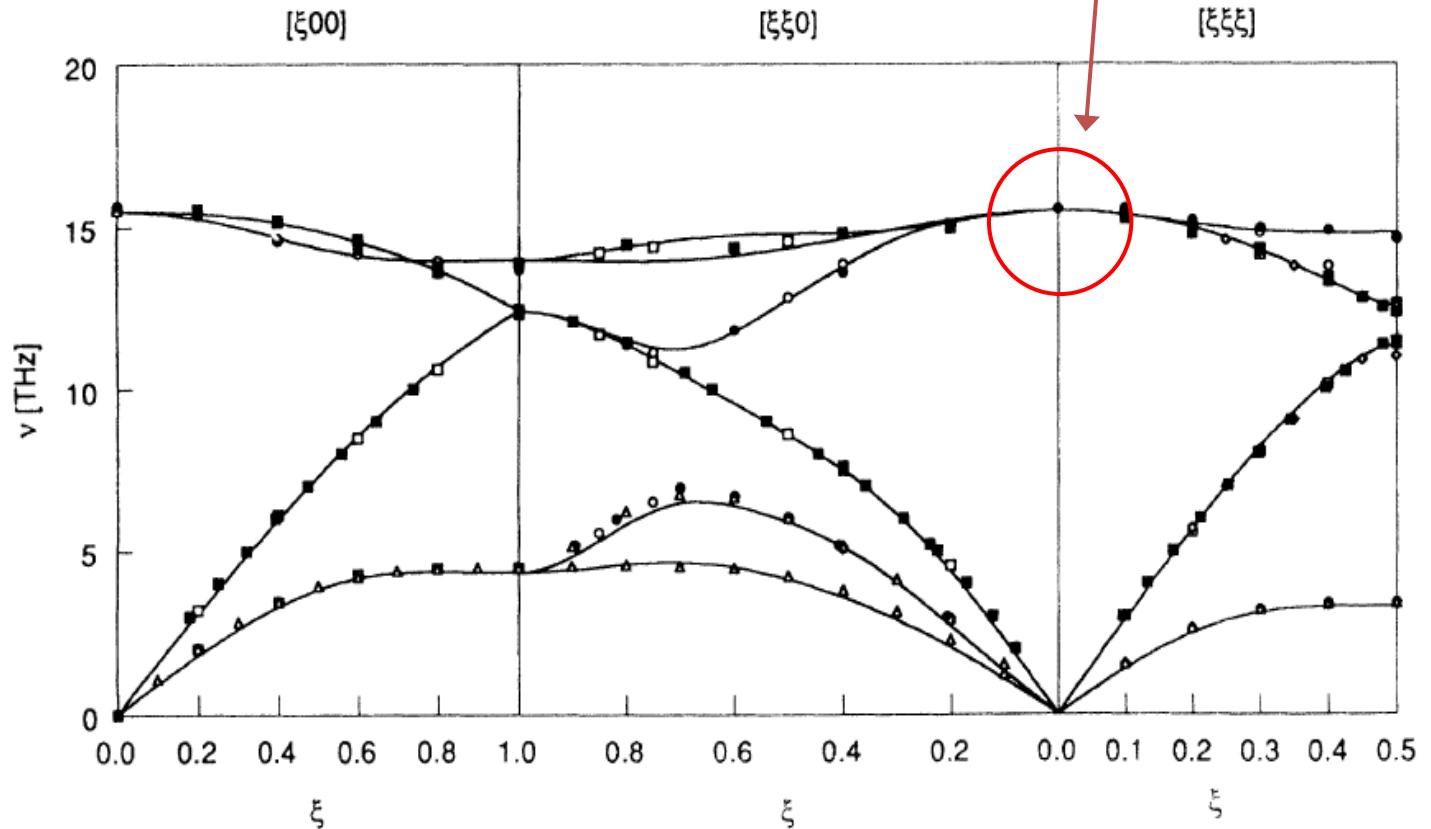
R. Stedman, G. Nilsson, *Physical Review* **145**, 492 (1966)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

Krzem Si, $r = 2$

$$\omega_{LO} = \omega_{TO}$$

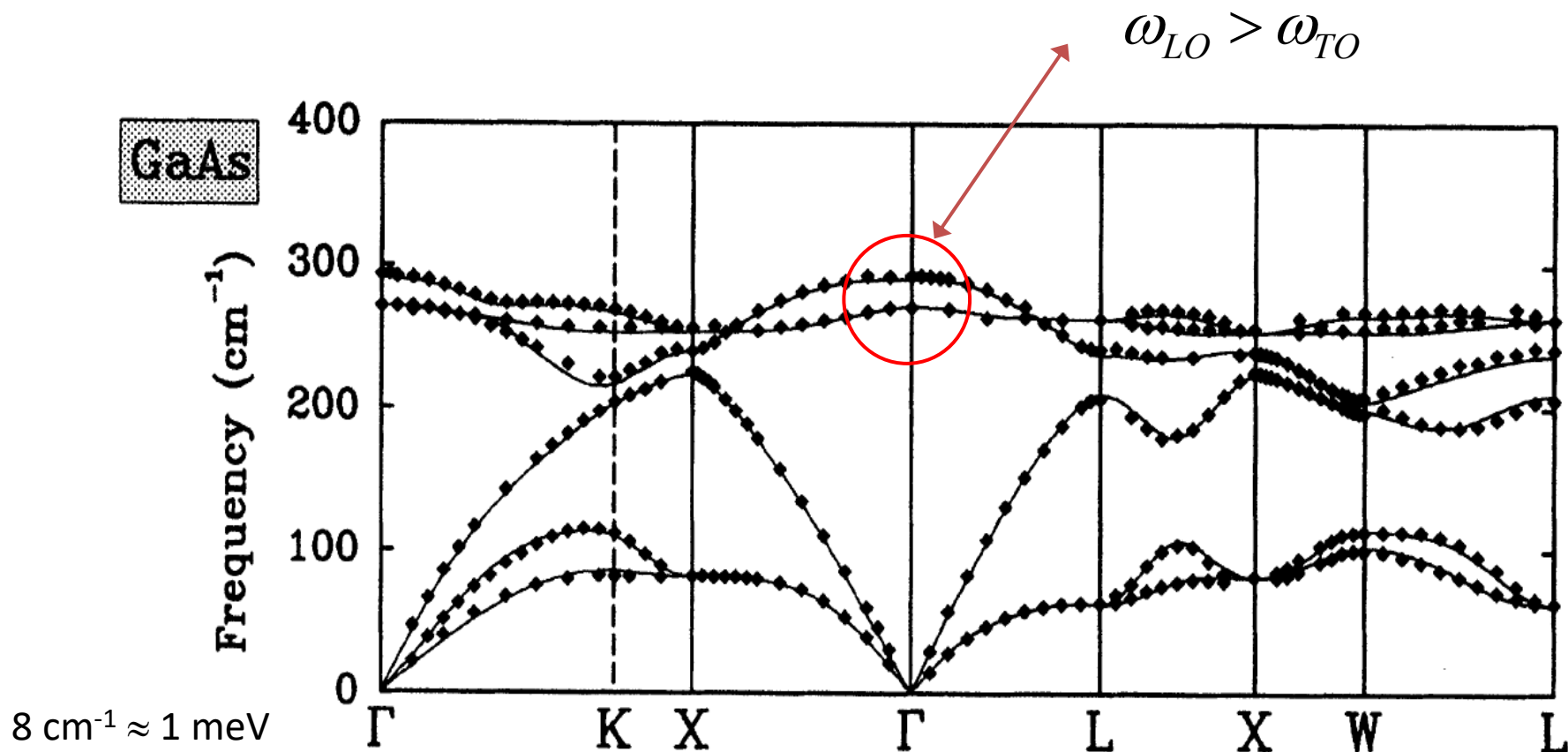
1 THz $\approx$ 4 meV



J. Kulda et al., *Physical Review B* **50**, 13347 (1994)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

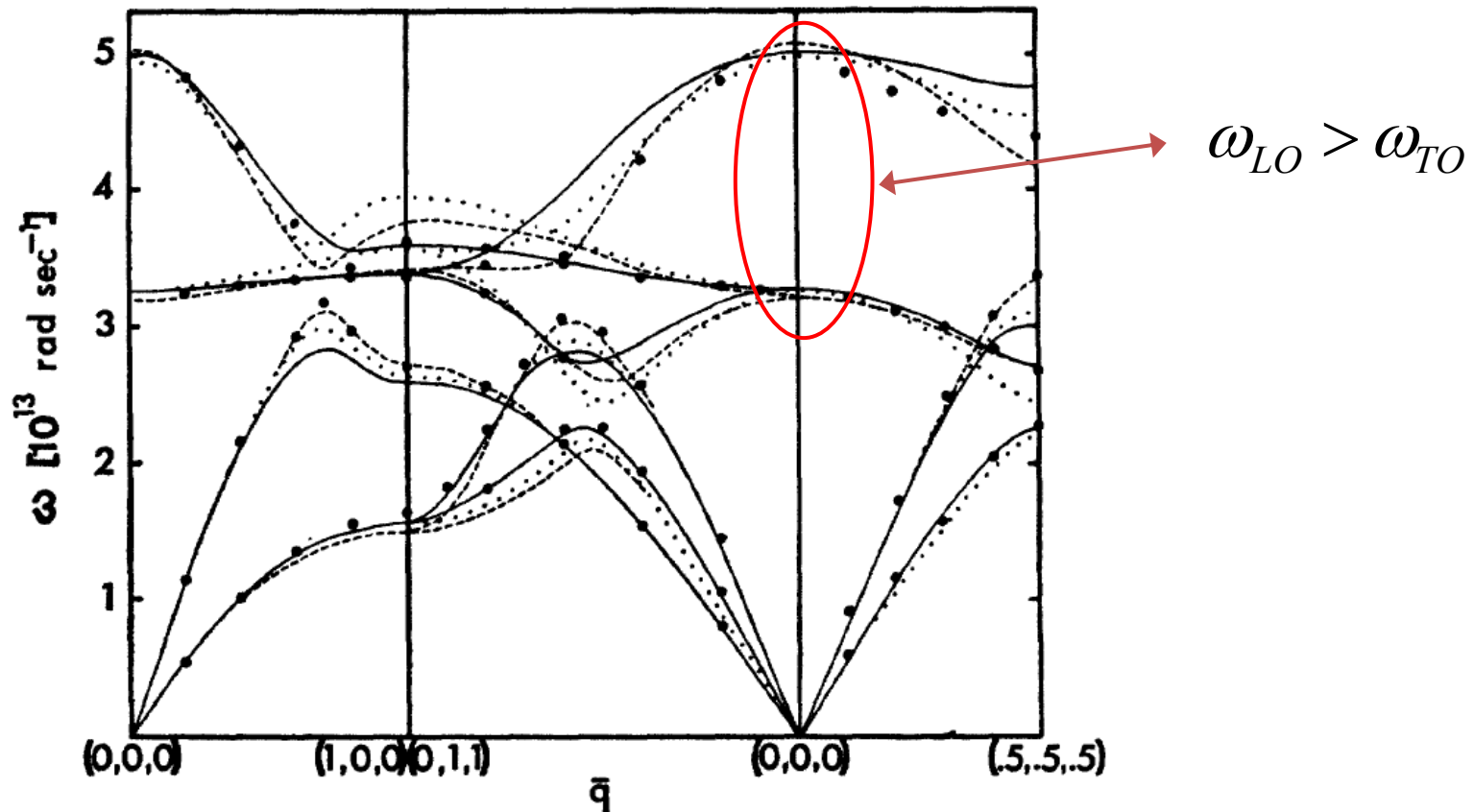
GaAs, $r = 2$



P. Giannozzi et al., *Physical Review B* **43**, 7231 (1991)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

NaCl, $r = 2$

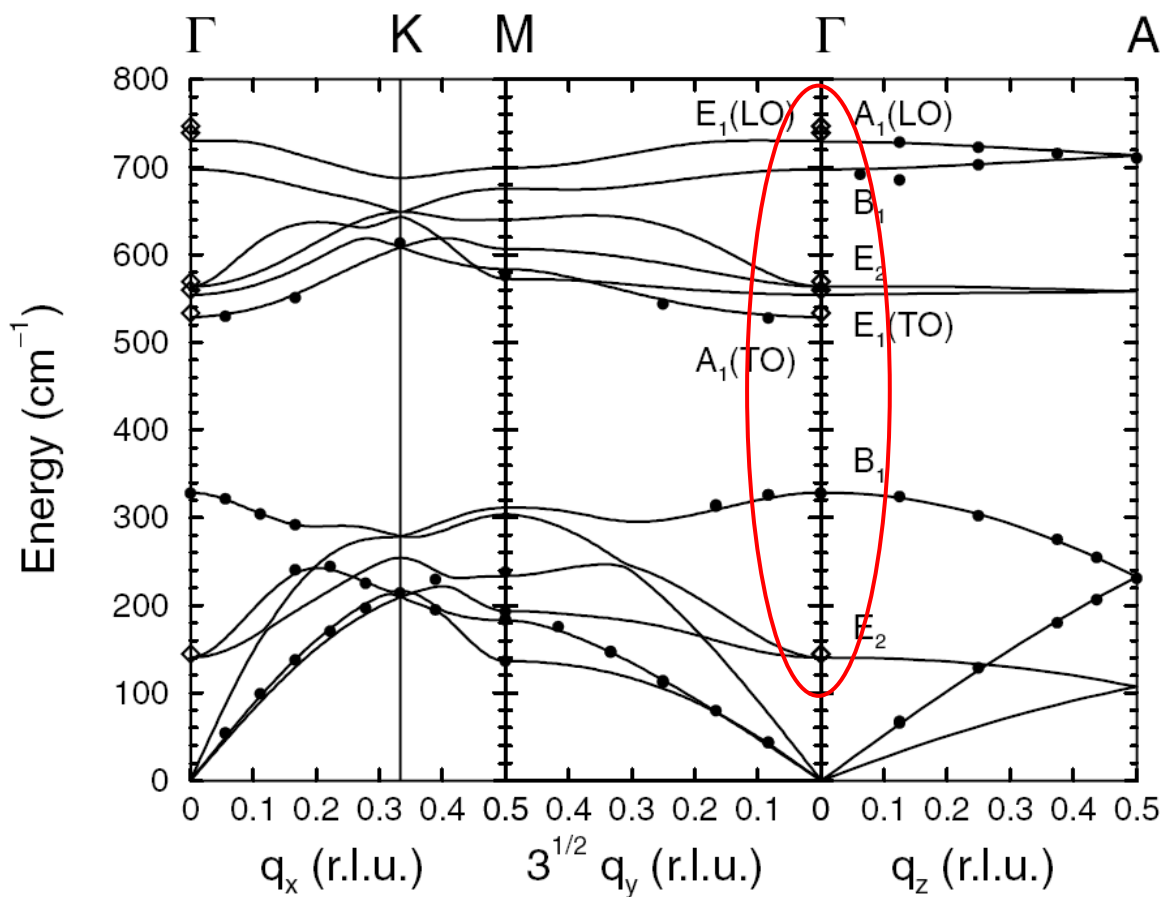


G. Raunio et al., *Physical Review* **178**, 1496 (1969)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

GaN (wurcyt), $r = 4$

$8 \text{ cm}^{-1} \approx 1 \text{ meV}$



T. Ruf et al., *Physical Review Letters* **86**, 906 (2001)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

Relacja Lyddane'a–Sachsa–Teller

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}$$

gdzie $\varepsilon(0)$ i $\varepsilon(\infty)$ są niskoczęstotliwościową i wysokoczęstotliwościową stałą dielektryczną

Jedna z „dynamicznych” definicji ładunku efektywnego – efektywny, poprzeczny ładunek Borna:

$$e^* = \omega_{TO} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \mu}{N} [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]}$$

gdzie μ jest masą zredukowaną, a N – koncentracją drgających par atomów

Czym bardziej spolaryzowane wiązanie pomiędzy atomami, tym większa różnica pomiędzy ω_{LO} i ω_{TO}