

„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych”

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Na podstawie materiałów prof. M. Baja

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

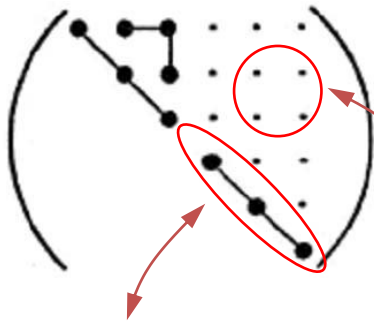
- Stosując konsekwentnie notację Voigta otrzymujemy:

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

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)

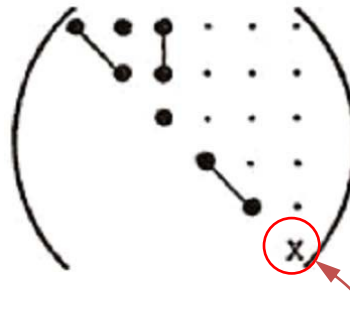
- Macierze sprężystości S_{ij} i C_{ij} :

struktura kubiczna (3)



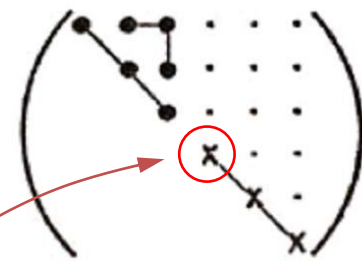
współczynniki jednakowe

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:

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

ściśłość:

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

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:

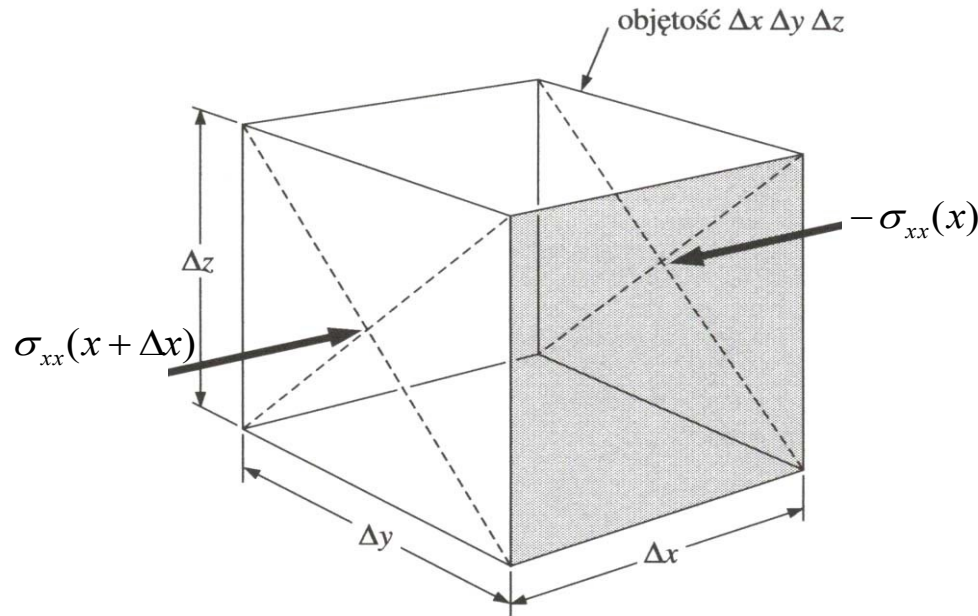
$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix}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

Macierz współczynników piezoelektrycznych

FALE SPRĘŻYSTE W OŚRODKACH CIĄGŁYCH

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

Spróbujmy 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

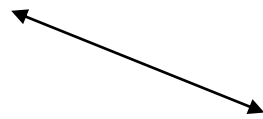
- Fale rozchodzące się w kierunku [110]:** $\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 e^{i\left(\frac{kx}{\sqrt{2}} + \frac{ky}{\sqrt{2}} - \omega t\right)}$



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

– 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

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

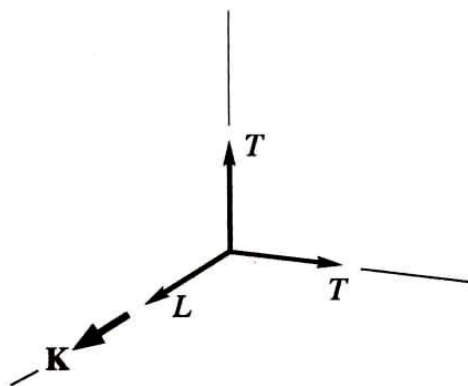


fala poprzeczna $\vec{u}_0 \parallel [001]$ poruszająca się z prędkością

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

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

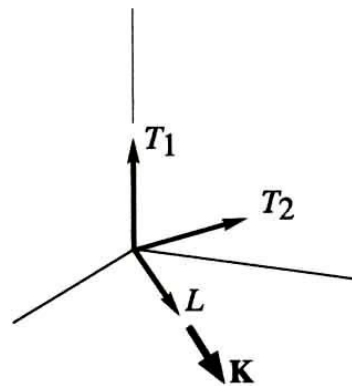
Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych



fala w kierunku [100]

$$L : C_{11}$$

$$T : C_{44}$$

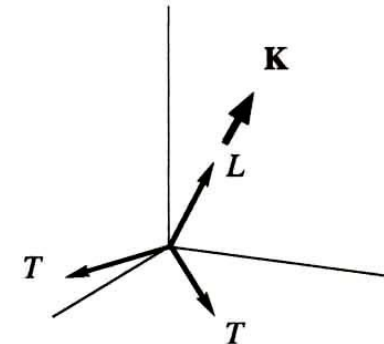


fala w kierunku [110]

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

$$T_1 : C_{44}$$

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



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):

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

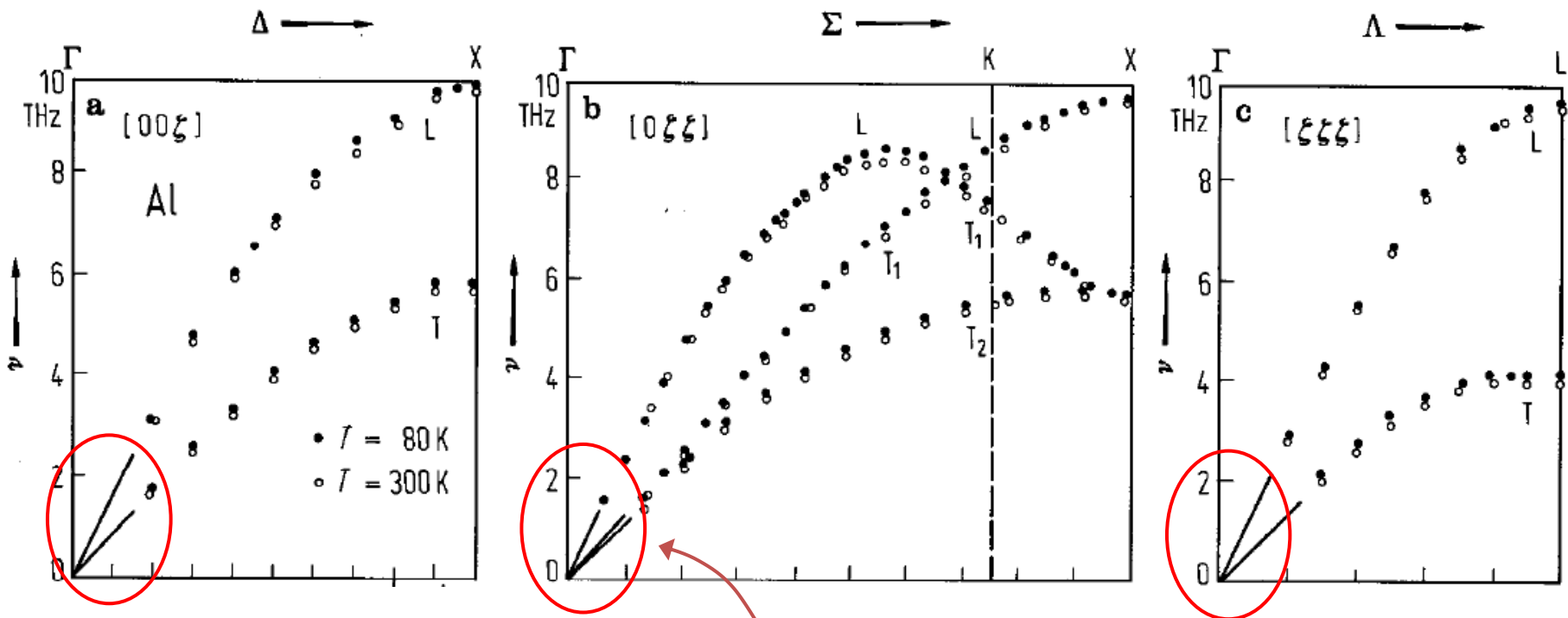
6. w kryształach z bazą składającą się z r atomów mamy **3** gałęzie fononów akustycznych, dla których $\omega(q=0) = 0$ (**1 „podłużnych” LA i 2 „poprzecznych” TA**) oraz **$3r-3$** gałęzi fononów optycznych, dla których $\omega(q=0) \neq 0$ (**$r-1$ „podłużnych” LO i $2r-2$ „poprzecznych” TO**)

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

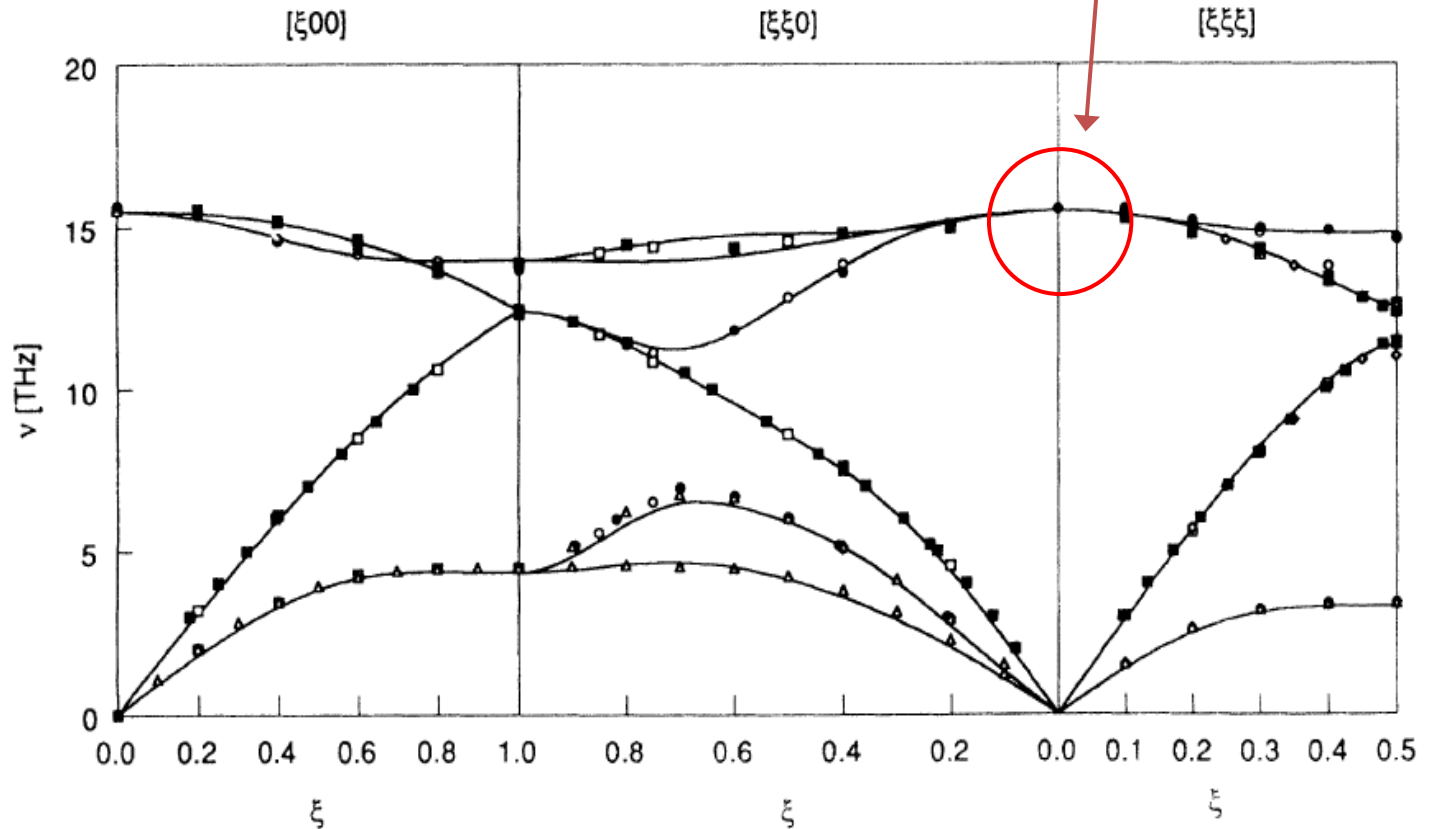
R. Stedman, G. Nilsson, *Physical Review* **145**, 492 (1966)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

Krzem Si, $r = 2$

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

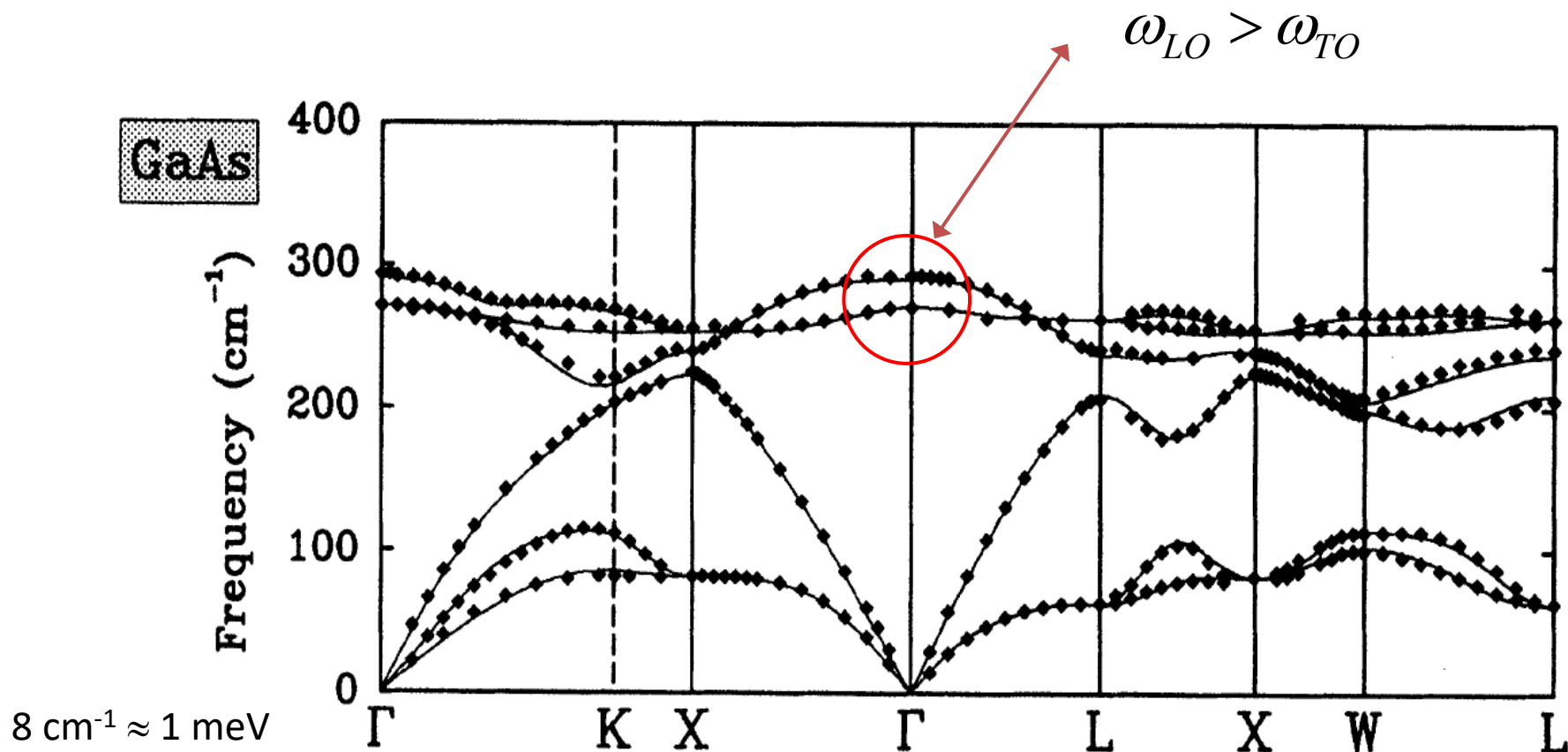
1 THz $\approx$ 4 meV



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

Drgania sieci krystalicznej, fonony

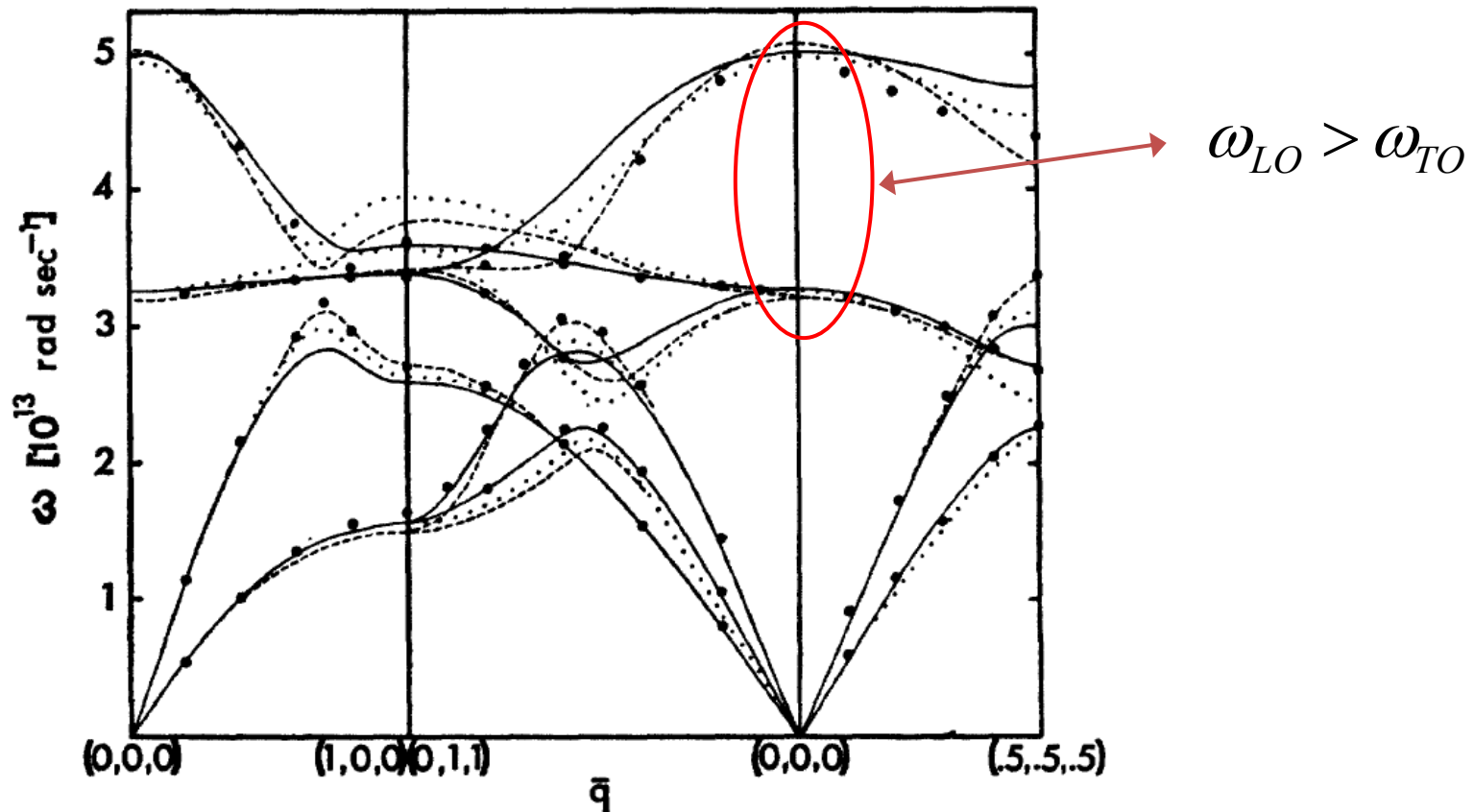
GaAs, $r = 2$



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

Drgania sieci krystalicznej, fonony

NaCl, $r = 2$

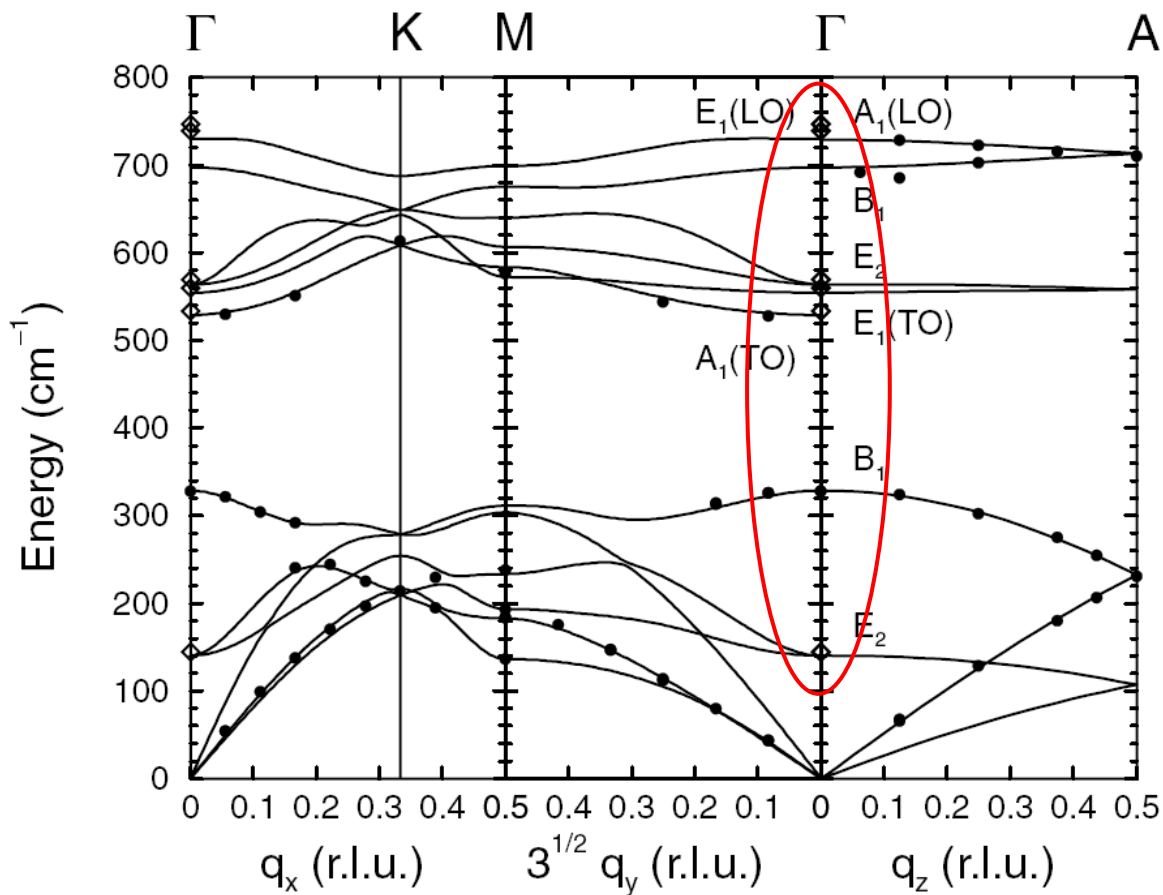


G. Raunio et al., *Physical Review* **178**, 1496 (1969)

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}

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