

**„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych”**  
**Wykład 11 (26.05.2021)**

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

Na podstawie materiałów prof. M. Baja

# 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  $N_d$

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

⇓

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

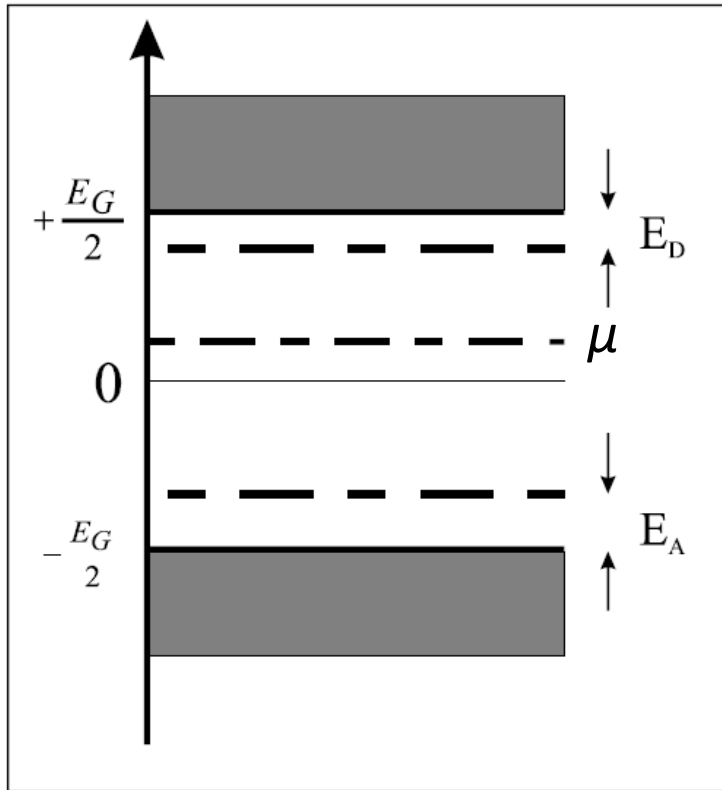
*prawdopodobieństwo  
obsadzenia stanu  
donorowego*

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

*koncentracja obsadzonych donorów  
(donorów neutralnych)*

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

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

- Jeśli zarówno donory jak i akceptory są płytkie, a gaz elektronowy i dziurowy nie jest zdegenerowany, to:

$$E_D - \mu \gg kT \quad \mu - E_A \gg kT$$

$$N_D^0 \ll N_D \quad N_A^0 \ll N_A$$

– **praktycznie wszystkie domieszki są zjonizowane**

$$\begin{cases} \Delta n = n - p \approx N_D - N_A \\ n \cdot p = n_s^2 \end{cases} \Rightarrow$$

$$n = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_s^2} + \Delta n \right\}$$

$$p = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_s^2} - \Delta n \right\}$$

- Jeśli  $\Delta n > 0$  (półprzewodnik typu n – dla typu p rozważania są symetryczne) i  $\Delta n \gg n_s$ , (w  $T=300\text{K}$ :  $n_s(\text{Ge}) < 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_s(\text{Si}) < 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_s(\text{GaAs}) < 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ):

$$n \approx N_D - N_A$$

$$p \approx \frac{n_s^2}{N_D - N_A} = \frac{N_C(T) \cdot N_V(T)}{N_D - N_A} \cdot e^{-\frac{E_G}{kT}}$$

koncentracja nośników większościowych określona przez efektywną koncentrację domieszek, koncentracja nośników mniejszościowych może być bardzo mała (przykład – Si)

# 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:

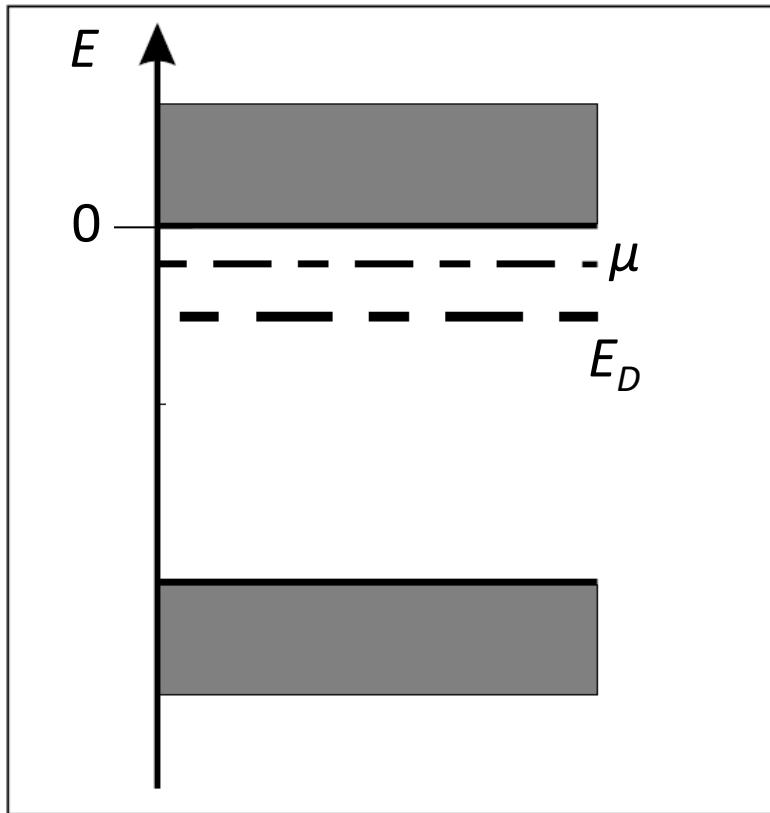
$$k = \frac{N_A}{N_D} \quad \text{– dla typu } n$$

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

- 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 – niska temperatura, obszar jonizacji termicznej domieszek



$N_D$  – koncentracja donorów

$N_A \approx 0$  – koncentracja akceptorów

$N_D^0$  – koncentracja neutralnych donorów

$n$  – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa

$p \approx 0$  – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym

***Równanie neutralności:***

$$n = (N_D - N_D^0)$$

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

- teraz znaczna część donorów będzie neutralnych (energie liczone od dna pasma przewodnictwa):

$$N_D - N_D^0 = N_D - \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \cdot e^{\frac{E_D - \mu}{kT}}} = \frac{N_D}{1 + 2 \cdot e^{-\frac{E_D + \mu}{kT}}} \approx \frac{N_D}{2} \cdot e^{\frac{E_D - \mu}{kT}}$$

- do obliczenia obsadzenia pasma przewodnictwa możemy użyć rozkładu Boltzmann'a:

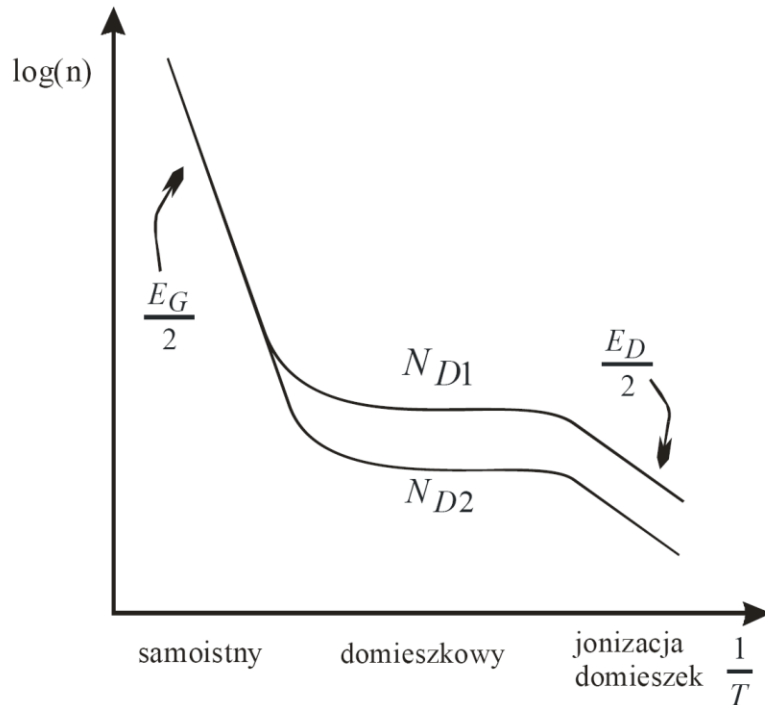
$$n = 2 \left( \frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{\mu - E_c}{kT}} = N_C(T) \cdot e^{\frac{\mu}{kT}}$$

co wobec  $n = N_D - N_D^0$  daje:

$$\mu = \frac{E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{N_D}{2N_C(T)} \right) \quad - \text{ dla } T \rightarrow 0 \quad \mu \approx E_D/2 \quad (E_D < 0 !!!)$$

$$n(T) = \sqrt{\frac{N_C(T) \cdot N_D}{2}} \cdot e^{\frac{E_D}{2kT}} \quad - \text{ nachylenie zależności } \ln(n) \text{ vs } 1/T \text{ daje } E_D/2$$

# Obsadzenie poziomów domieszkowych



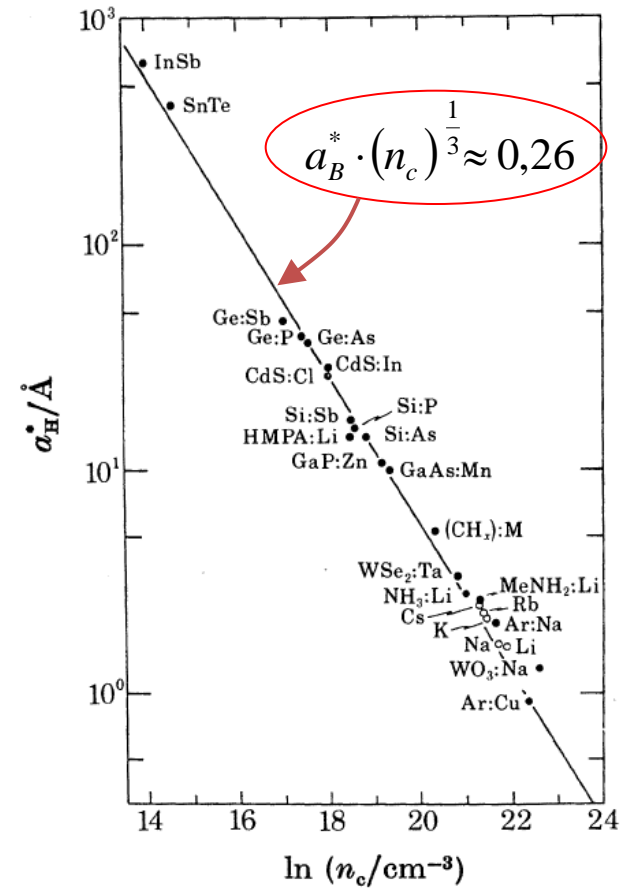
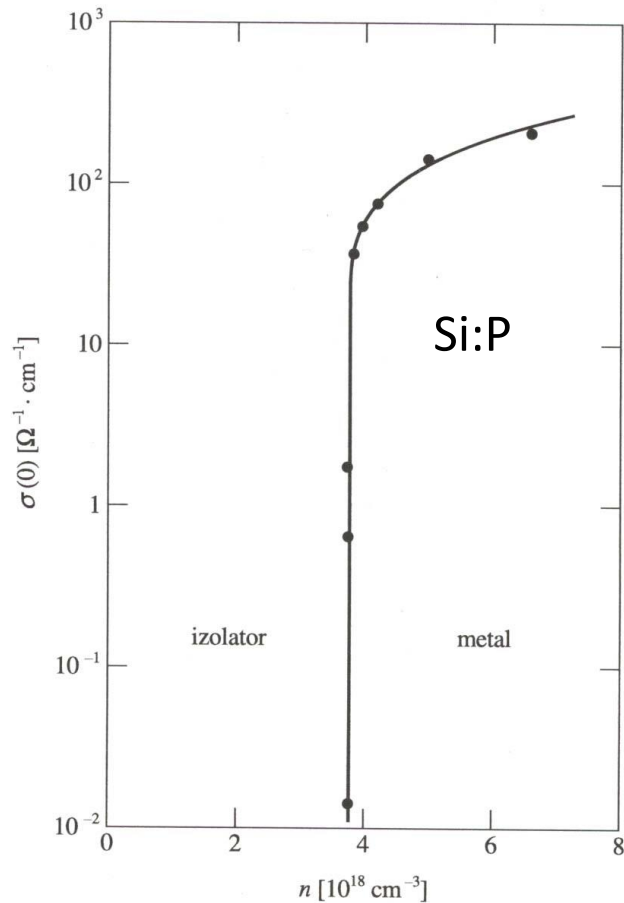
- dla półprzewodników skompensowanych w niskich temperaturach energia aktywacji termicznej wynosi  $E_D$ , a nie  $E_D/2$
- jeśli domieszek jest dużo, tak, że funkcje falowe związanych na nich elektronów się przekrywają – energie jonizacji maleją, tworzą się pasma domieszkowe
- przy koncentracjach domieszek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

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

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



# Obsadzenie poziomów domieszkowych

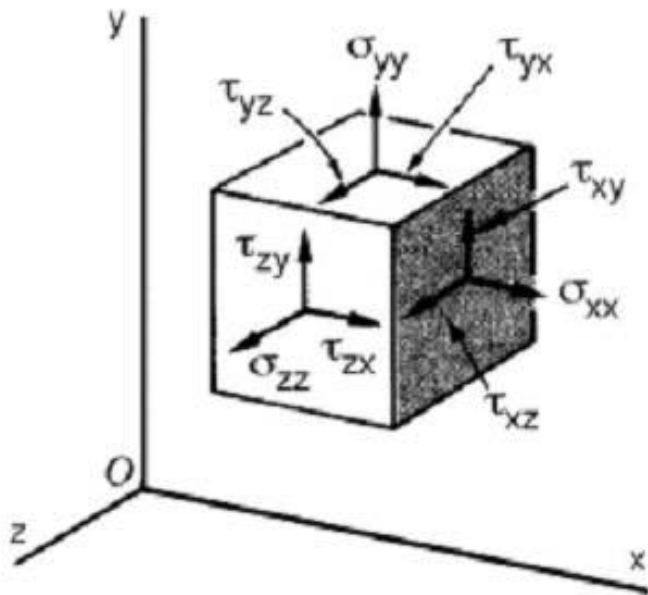


P.P. Edwards, M.J. Sienko, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2967 (1981)

# **WŁAŚCIWOŚCI SPRĘŻYSTE CIAŁ STAŁYCH**

# Własności sprężyste ciał stałych – tensor naprężeń

Tensor naprężeń  $\sigma_{ij}$



- naprężenie – siła na jednostkę powierzchni
- symetryczny  
 $\Downarrow$
- 3 naprężenia osiowe  $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ ,  
 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)  $\varepsilon_{ij}$

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

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):

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

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

- Ponieważ  $\sigma_{ij}$  i  $\varepsilon_{ij}$  są symetryczne, to:  $C_{kl ij} = C_{lk ij} = C_{kl ji}$  (podobnie dla  $S_{kl ij}$ )
- Żądanie jednoznaczności gęstości energii sprężystej:

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

prowadzi do:  $C_{kl ij} = C_{ijkl}$



**$C_{kl ij}$  i  $S_{kl ij}$  mają co najwyżej po 21 niezależnych współczynników**

# Własności sprężyste ciał stałych – macierze sprężystości

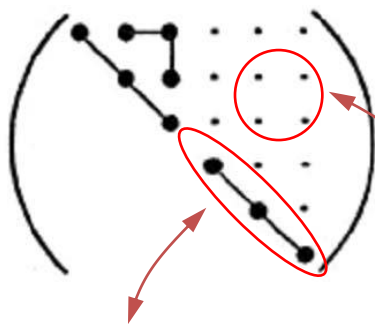
- Stosując konsekwentnie notację Voigta otrzymujemy:

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

gdzie  $\sigma_i$  i  $\varepsilon_i$  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)

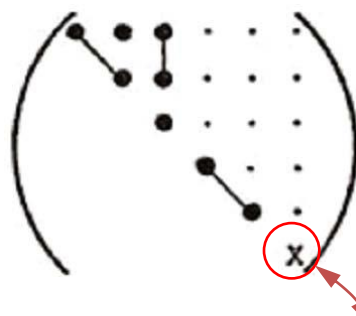
- Macierze sprężystości  $S_{ij}$  i  $C_{ij}$ :

**struktura kubiczna (3)**



współczynniki jednakowe

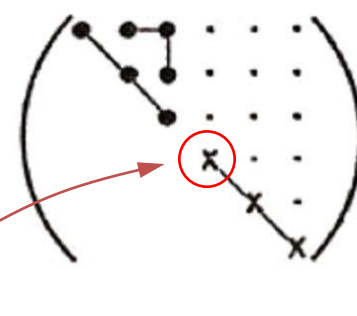
**struktura heksagonalna (5)**



zera

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

- Ściśliwość dla struktury regularnej.** Ciśnienie hydrostatyczne:

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

ściśliwość:

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

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  $\nu$  dla struktury regularnej.*

Naprężenie 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.  
 $\epsilon_{ij}$  – tensor przenikalności elektr.

*W notacji Voigta dla kryształu o strukturze wurcytu:*

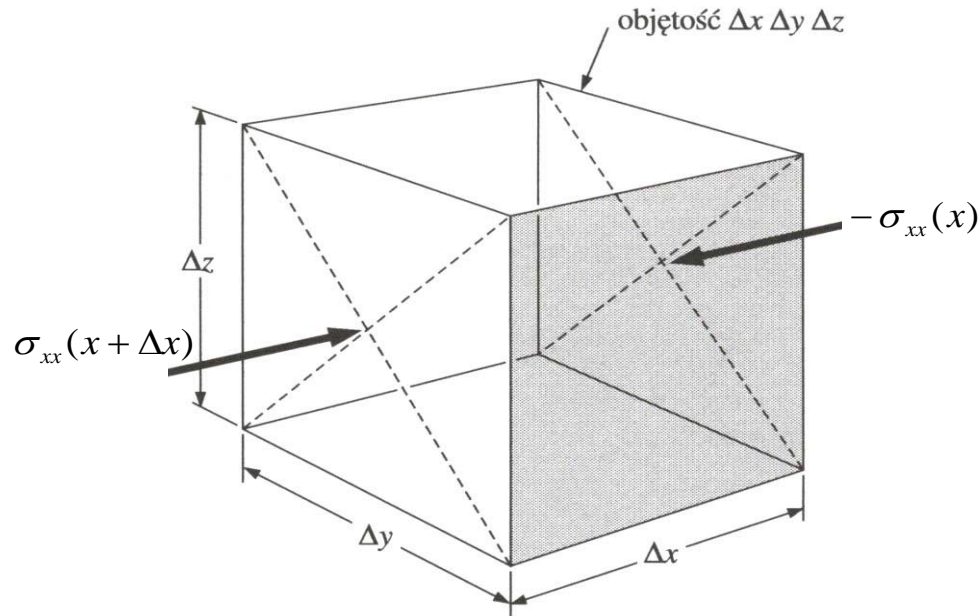
$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix}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

Macierz współczynników piezoelektrycznych

# **FALE SPRĘŻYSTE W OŚRODKACH CIAĞŁYCH**

# 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  $\sigma_{ij}$ , w ramach liniowej teorii sprężystości dają się wyrazić przez składowe tensora odkształceń  $\varepsilon_{ij}$  (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***