

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Wiązanie van der Waalsa

Siły van der Waalsa:

- oddziaływanie pomiędzy dipolami trwałymi (oddziaływanie Keesoma)
- oddziaływanie pomiędzy dipolem trwałym i indukowanym (oddziaływanie Debye'a)
- oddziaływanie Londona – siły dyspersyjne Londona (oddziaływanie pomiędzy dipolami indukowanymi)

Odpowiedzialne za możliwość skroplenia i zestalania gazów szlachetnych (oddziaływanie Londona)

Wiązanie van der Waalsa

Potencjał Lennarda-Jonesa:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Energia potencjalna kryształu N atomów:

$$U_{tot}(r) = 2N\varepsilon \left[\sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r} \right)^{12} - \sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r} \right)^6 \right]$$

Wiązania – podsumowanie

Table 11.4 Types of Crystals and General Properties

Type of Crystal	Force(s) Holding the Units Together	General Properties	Examples
Ionic	Electrostatic attraction	Hard, brittle, high melting point, poor conductor of heat and electricity	NaCl, LiF, MgO, CaCO ₃
Covalent	Covalent bond	Hard, high melting point, poor conductor of heat and electricity	C (diamond), [†] SiO ₂ (quartz)
Molecular*	Dispersion forces, dipole-dipole forces, hydrogen bonds	Soft, low melting point, poor conductor of heat and electricity	Ar, CO ₂ , I ₂ , H ₂ O, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sucrose)
Metallic	Metallic bond	Soft to hard, low to high melting point, good conductor of heat and electricity	All metallic elements; for example, Na, Mg, Fe, Cu

* Included in this category are crystals made up of individual atoms.

[†] Diamond is a good thermal conductor.

Wiązania – podsumowanie

<i>Bonding Type</i>	<i>Substance</i>	<i>Bonding Energy</i>		<i>Melting Temperature</i> (°C)
		<i>kJ/mol</i> (<i>kcal/mol</i>)	<i>eV/Atom,</i> <i>Ion, Molecule</i>	
Ionic	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
Covalent	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (diamond)	713 (170)	7.4	>3550
Metallic	Hg	68 (16)	0.7	-39
	Al	324 (77)	3.4	660
	Fe	406 (97)	4.2	1538
	W	849 (203)	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7 (1.8)	0.08	-189
	Cl ₂	31 (7.4)	0.32	-101
Hydrogen	NH ₃	35 (8.4)	0.36	-78
	H ₂ O	51 (12.2)	0.52	0

Wiązania – podsumowanie

Rodzaj wiązania	Substancja	Moduł ściśliwości $\kappa = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ [GPa]
kowalencyjne	C (diament)	
	Si	
metaliczne	W	
	Cu	
	Li	
	Na	
jonowe	NaF	
	NaCl	
	NaBr	
	NaJ	
wodorowe	H ₂ O (kryształ molekularny)	
van der Waalsa	hel stały	
	neon stały	
	wodór stały	

Elektrony jako cząstki relatywistyczne

Czy możemy (w szczególności w ciałach stałych) traktować elektrony jako cząstki nierelatywistyczne?

Obliczmy wartość oczekiwaną *energii kinetycznej* elektronu na stanie wodoropodobnym i porównajmy z jego *energiją spoczynkową*

$$E_n = -Ry \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{m_0 c^2}{2} \cdot \alpha^2 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

gdzie Ry – Rydberg:

$$Ry = \frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} = \frac{m_0 c^2}{2} \cdot \alpha^2$$

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} \quad \text{– promień Bohra}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137,036} \quad \text{– stała struktury subtelnej}$$

Elektrony jako cząstki relatywistyczne

Porównajmy energię kinetyczną elektronu Bohra z jego energią spoczynkową:

$$\langle E_k \rangle = Ry \cdot \frac{Z^2}{n^2} = \frac{m_0 c^2}{2} \cdot \alpha^2 \cdot \frac{Z^2}{n^2} = |E_n|$$
$$\eta = \frac{\langle E_k \rangle}{m_0 c^2} = \frac{|E_n|}{m_0 c^2} = \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2}$$

Weźmy: $Z = 92$ (uran), $n = 1$, $|E_1| = 115,2$ keV
(doświadczalna krawędź K $\sim 115,6$ keV)

$$\eta = 0,23$$

$Z = 14$ (krzem), $n = 1$, $|E_1| = 2,67$ keV
(doświadczalna krawędź K $\sim 1,8$ keV)

$$\eta = 0,0052$$

Elektrony jako cząstki relatywistyczne

Wniosek:

Poprawki relatywistyczne mogą być istotne, ale tylko dla **ciężkich pierwiastków**, a przede wszystkim – dla **wewnętrznych powłok elektronowych**.

Dla powłok zewnętrznych:

1. n^2 w mianowniku
2. ekranowanie przez powłoki wewnętrzne zmniejsza lokalizację, a więc zmniejsza energię kinetyczną ($Z_{\text{eff}} < Z$)

Jednak:

Poprawki relatywistyczne **znoszą degenerację pewnych stanów** i to może być istotne niezależnie od wielkości samych poprawek

Elektrony jako cząstki relatywistyczne

Wyjście poza przybliżenie nierelatywistyczne (z uwzględnieniem spinu, z równania Diraca, rozwinięcie z dokładnością do członów $\sim \alpha^2$):

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V \quad - \text{człon nierelatywistyczny}$$

$$\hat{H}_{rel} = -\frac{\hat{p}^4}{8m_0^3 c^2} \quad - \text{poprawka związana z niekwadratową zależnością energii kinetycznej od pędu}$$

$$\hat{H}_D = -\frac{\hbar^2}{8m_0^2 c^2} \nabla^2 V \quad - \text{tzw. człon Darwina}$$

Poprawki relatywistyczne – spin orbita

$$\hat{H}_{so} = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \hat{\sigma}(\nabla V \times \hat{p}) \quad - \text{oddziaływanie spin-orbita}$$

gdzie $\hat{\sigma}$ – wektor macierzy Pauliego:

$$\hat{\sigma} = \left(\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right)$$

Poprawki relatywistyczne – spin orbita

Ćwiczenia!

Rozszczepienie stanów o różnym j ($j = l \pm \frac{1}{2}$) dla $l \neq 0$:

$$\Delta_{SO} = Ry \cdot \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} \cdot \frac{1}{l(l+1)} = |E_n| \cdot \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \cdot \frac{1}{l(l+1)}$$

Poprawki relatywistyczne – spin orbita

J. F. Harrison

Michigan State University 11/2/2006

Każdy z tych jonów posiada tylko jeden elektron – układ wodoropodobny

Element	$\Delta E (cm^{-1})$	Z^4	$\Delta E / Z^4$
He^+	5.8434	16	0.3652
Li^{+2}	29.58	81	0.3652
Be^{+3}	93.5	256	0.3652
B^{+4}	228.3	625	0.3653
C^{+5}	473.3	1296	0.3652
N^{+6}	876.9	2401	0.3652
O^{+7}	1496	4096	0.3652

$n = 2$

http://www.cem.msu.edu/~cem987/spin_orbit.pdf

Poprawki relatywistyczne – spin orbita

Układy wieloelektronowe – wpływ ekranowania:

Table 2
Spin-orbit coupling constants for transition metal atoms (in Ry)

Atom	Orbital	DHF ^a	DFT ^b	Expt. ^c
Cr $Z_{Cr} = 24$	2p	0.4321	0.4446	0.5488
	3p	0.0537	0.0546	0.0734
	3d	0.0024	0.0036	0.0020
Au $Z_{Au} = 79$	2p	90.0977	90.4748	88.9339
	3p	20.1543	19.9507	19.8448
	3d	2.5749	2.5682	2.4989
	4p	4.8939	4.8251	4.7236
	4d	0.5553	0.5382	0.5321
	4f	0.0842	0.0836	0.0777
	5p	0.8405	0.8563	0.8329
	5d	0.0518	0.0548	0.0447



Journal of Molecular Structure (Theochem) 361 (1996) 15–19

THEO
CHEM

Spin-orbit coupling constants of transition metal atoms and ions in density functional theory

M. Vijayakumar¹, M.S. Gopinathan*

¹Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras-600 036, India

Received 3 April 1995; accepted 7 April 1995

$$\left(\frac{Z_{Au}}{Z_{Cr}}\right)^4 \approx 117$$

$$\frac{\Delta_{SOAu}(2p)}{\Delta_{SOCr}(2p)} \approx 162$$

$$\frac{\Delta_{SOAu}(3d)}{\Delta_{SOCr}(3d)} \approx$$

Poprawki relatywistyczne – spin orbita

Układy wieloelektronowe – wpływ ekranowania:

Table 2
Spin-orbit coupling constants for transition metal atoms (in Ry)

Atom	Orbital	DHF ^a	DFT ^b	Expt. ^c
Cr $Z_{Cr} = 24$	2p	0.4321	0.4446	0.5488
	3p	0.0537	0.0546	0.0734
	3d	0.0024	0.0036	0.0020
Au $Z_{Au} = 79$	2p	90.0977	90.4748	88.9339
	3p	20.1543	19.9507	19.8448
	3d	2.5749	2.5682	2.4989
	4p	4.8939	4.8251	4.7236
	4d	0.5553	0.5382	0.5321
	4f	0.0842	0.0836	0.0777
	5p	0.8405	0.8563	0.8329
	5d	0.0518	0.0548	0.0447



Journal of Molecular Structure (Theochem) 361 (1996) 15–19

THEO
CHEM

Spin-orbit coupling constants of transition metal atoms and ions in density functional theory

M. Vijayakumar¹, M.S. Gopinathan*

¹Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras-600 036, India

Received 3 April 1995; accepted 7 April 1995

$$\left(\frac{Z_{Au}}{Z_{Cr}}\right)^4 \approx 117$$

$$\frac{\Delta_{SOAu}(2p)}{\Delta_{SOCr}(2p)} \approx 162$$

$$\frac{\Delta_{SOAu}(3d)}{\Delta_{SOCr}(3d)} \approx 1250$$

Poprawki relatywistyczne – całość

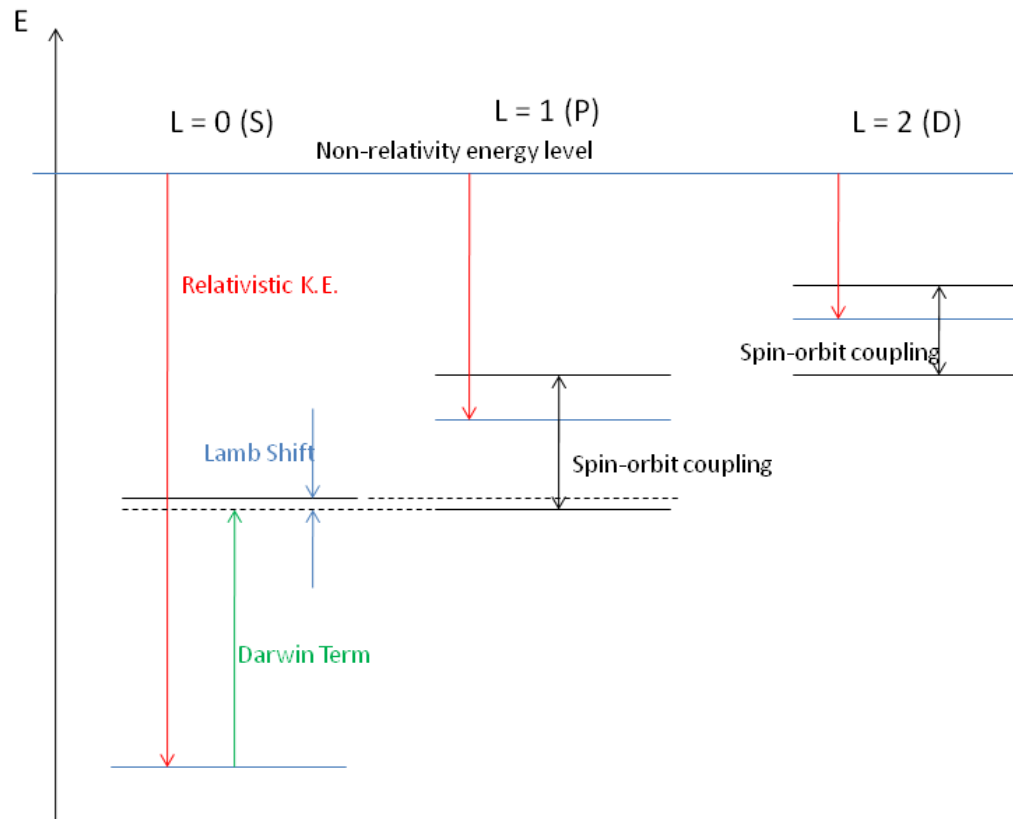
Ćwiczenia!

$$\Delta E = \Delta E_{rel} + \Delta E_D + \Delta E_{SO} =$$

$$Ry \cdot \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} \cdot \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right) = |E_n| \cdot \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \cdot \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right) < 0$$

Pojawiające się rozszczepienie – struktura subtelna

Poprawki relatywistyczne – całość



http://en.wikipedia.org/wiki/Fine_structure

Spin-orbita - półprzewodniki

P.Y. Yu, M. Cardona, „Fundamentals of Semiconductors”

	A	B	$ C ^2$	Δ_0 [eV]	m_{hh}/m_0		m_{lh}/m_0		m_{so}/m_0	
					exp	th	exp	th	exp	th
C ^b	-2.5	0.2	4.6	0.013 ^a		0.66 ^e		0.29 ^e		0.39 ^b
Si ^c	-4.28	-0.68	24	0.044	0.54	0.50	0.15	0.15	0.23	0.24
Ge	-13.38	-8.5	173	0.295	0.34	0.43	0.043	0.041	0.095	0.1
SiC ^c	-2.8	-1.016	5.8	0.014		0.6		0.25		0.36
GaN ^d	-5.05	-1.2	34	0.017		0.5 ^e		0.13 ^e		0.2
GaP ^e	-4.05	-0.98	16	0.08	0.57	0.51	0.18	0.16		0.25
GaAs	-6.9	-4.4	43	0.341	0.53	0.73	0.08	0.08	0.15	0.17
GaSb	-13.3	-8.8	230	0.75	0.8	0.98	0.05	0.04		0.15
InP ^e	-5.15	-1.9	21	0.11	0.58	0.44	0.12	0.11	0.12	0.2
InAs	-20.4	-16.6	167	0.38	0.4	0.4	0.026	0.026	0.14	0.10
InSb	-36.41	-32.5	43	0.81	0.42	0.48	0.016	0.013		0.12
ZnS	-2.54	-1.5		0.07						
ZnSe	-2.75	-1.0	7.5	0.43		1.09		0.145		
ZnTe	-3.8	-1.44	14.0	0.93						
CdTe	-4.14	-2.18	30.3	0.92						

Spin-orbita - półprzewodniki

P.Y. Yu, M. Cardona, „Fundamentals of Semiconductors”

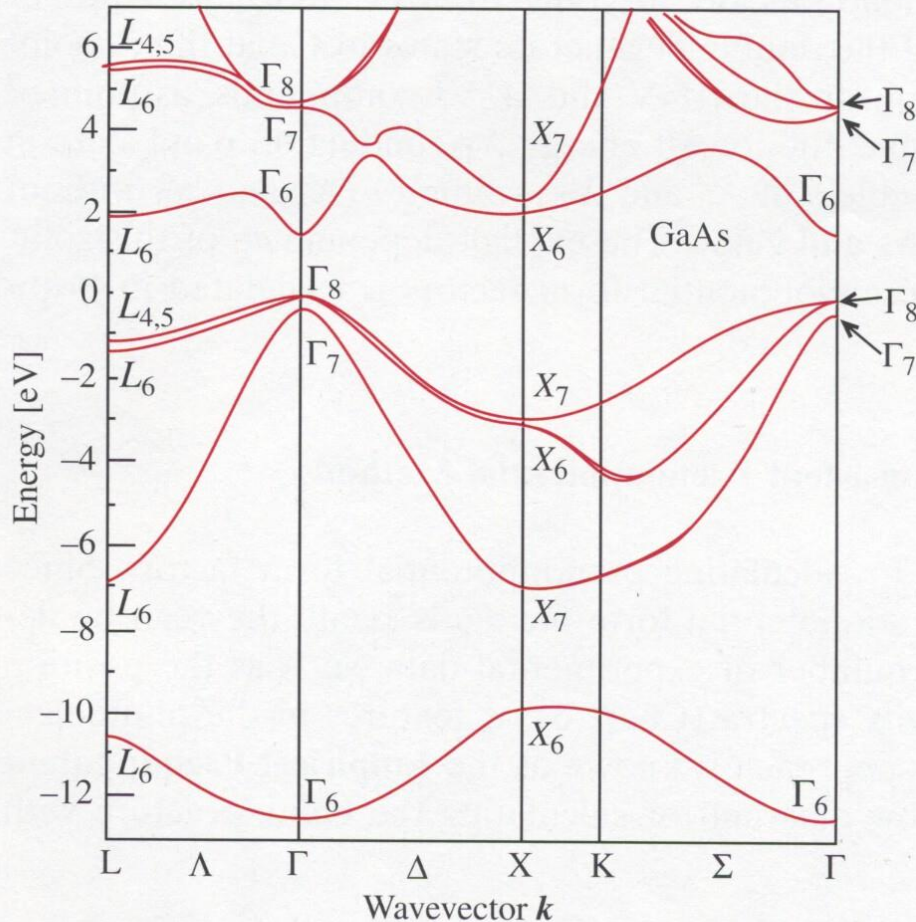


Fig. 2.14. Electronic band structure of GaAs calculated by the pseudopotential technique. The energy scale and notation (double group) are similar to those for Fig. 2.13 [Ref. 2.8, p. 103]

Spin-orbita

1. Mieszanie spinowych i orbitalnych stopni swobody
2. Możliwość wpływania na spinowe stopnie swobody „za pośrednictwem” stopni orbitalnych – mechanizmy relaksacji spinowej

ELEMENTY KRYSTALOGRAFII

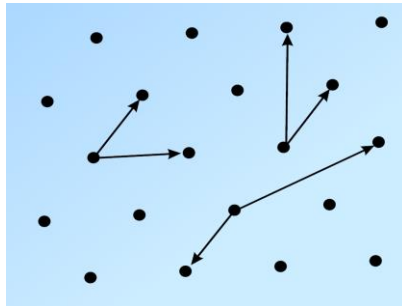
Elementy krystalografii (résumé)

- **Sieć punktowa (Bravais):**

zbiór wszystkich punktów przestrzeni, które są wyznaczone przez wektory:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

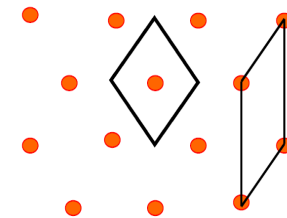
gdzie \vec{a}_i – wektory jednostkowe (prymitywne) rozpinające przestrzeń 3-wymiarową, tzn. $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \neq 0$, zaś $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$



Wybór wektorów jednostkowych dla danej sieci jest niejednoznaczny

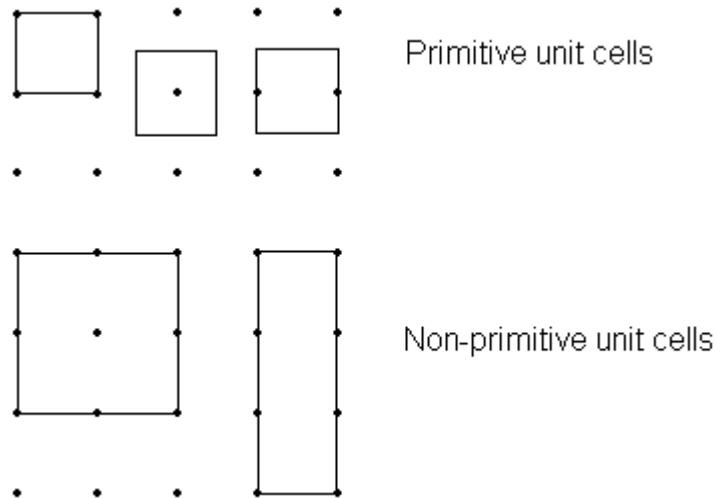
- **Prymitywna komórka elementarna:** wyróżniona objętość, która po translacjach *o wszystkie wektory danej sieci Bravais* wypełni całą przestrzeń – bez dziur i bez „przekryć”.

Każda prymitywna komórka elementarna zawiera jeden punkt sieci Bravais. Wybór takiej komórki nie jest jednoznaczny



Elementy krystalografii (résumé)

- **Komórka elementarna:**
wyróżniona objętość, która po translacjach *o pewien podzbiór wektorów danej sieci Bravais* wypełni całą przestrzeń – bez dziur i bez „przekryć”. Komórka elementarna może zawierać więcej niż jeden węzeł sieci Bravais (nie mylić z pojęciem „sieci z bazą” !)



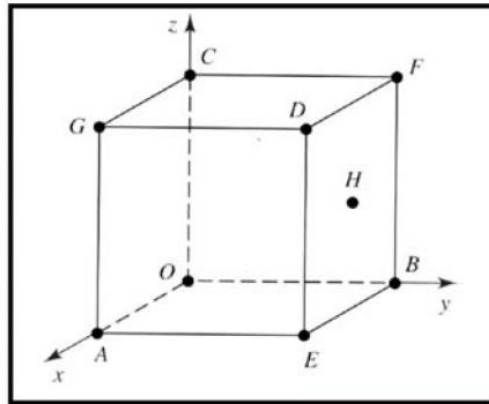
<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2003/cook/periodicstructures.htm>

Elementy krystalografii (résumé)

- ***Proste sieciowe:***
proste, na których leży nieskończenie wiele węzłów sieci
- ***Płaszczyzny sieciowe:***
płaszczyzny, na których leży nieskończenie wiele węzłów sieci

Elementy krystalografii (résumé)

- **Współrzędne punktów** (np. w komórce elementarnej):
wyraża się tak samo, jak w geometrii analitycznej, ale **jednostkami na osiach są parametry komórki**



Position	Coordinate
<i>O</i>	0, 0, 0 (Origin)
<i>A</i>	1, 0, 0
<i>B</i>	0, 1, 0
<i>C</i>	0, 0, 1
<i>D</i>	1, 1, 1
<i>E</i>	1, 1, 0
<i>F</i>	0, 1, 1
<i>G</i>	1, 0, 1
<i>H</i>	1/2, 1, 1/2

Elementy krystalografii (résumé)

- Wskaźniki kierunków sieciowych:**

wyrażane są przez trzy liczby całkowite, względem siebie pierwsze $[h\ k\ l]$. Jeżeli prosta przechodzi przez początek układu współrzędnych, to współrzędne pierwszego węzła leżącego na prostej, o ile są całkowite, stanowią wskaźniki prostej. Jeśli nie są całkowite, to trzeba je sprowadzić do wspólnego mianownika (najmniejszego), a liczniki będą wtedy poszukiwanymi wskaźnikami kierunku.

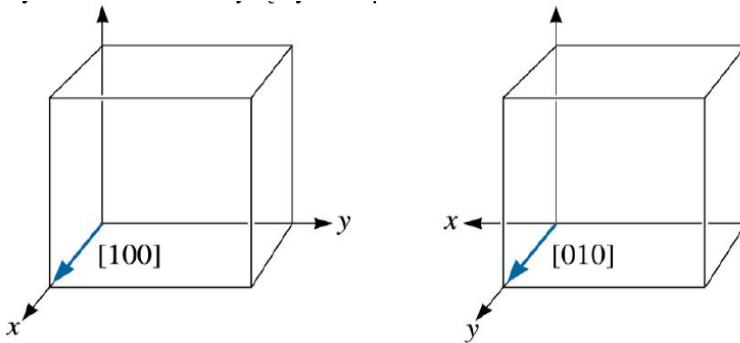


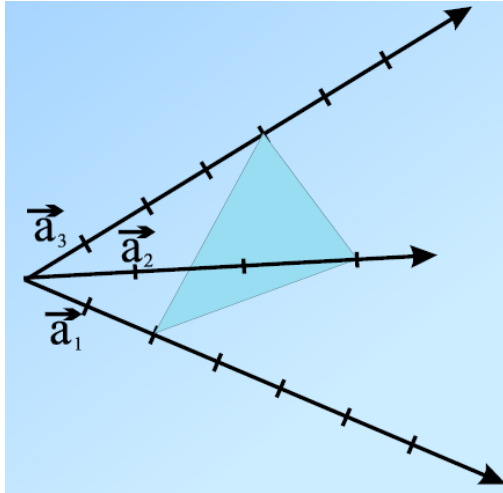
TABLE 3-3 ■ Directions of the form $\langle 110 \rangle$ in cubic systems

$$\langle 110 \rangle = \begin{Bmatrix} [110] & [\bar{1}\bar{1}0] \\ [101] & [\bar{1}0\bar{1}] \\ [011] & [0\bar{1}\bar{1}] \\ [1\bar{1}0] & [\bar{1}10] \\ [10\bar{1}] & [\bar{1}01] \\ [01\bar{1}] & [0\bar{1}1] \end{Bmatrix}$$

rodzina kierunków równoważnych

Elementy krystalografii (résumé)

- *Wskaźniki płaszczyzn sieciowych.*



u nas:

$$n_1 = 2; n_2 = 3; n_3 = 4$$

stąd:

$$p = 12$$

$$(h k l) = (6 \ 4 \ 3)$$

Równanie płaszczyzny sieciowej przechodzącej przez punkty $(n_1 a_1, 0, 0)$, $(0, n_2 a_2, 0)$, $(0, 0, n_3 a_3)$:

$$\frac{x}{n_1 a_1} + \frac{y}{n_2 a_2} + \frac{z}{n_3 a_3} = 1$$

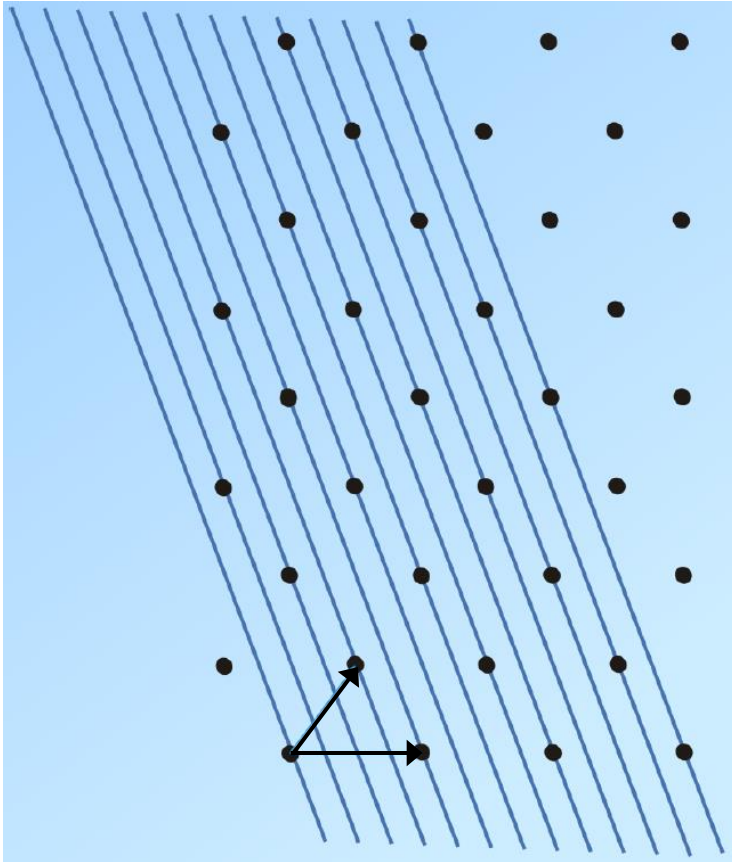
Po pomnożeniu przez p – najmniejszą wspólną wielokrotność n_1 , n_2 i n_3 otrzymujemy równanie z całkowitymi h, k, l :

$$h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{a_2} + l \frac{z}{a_3} = p$$

W ogólności: $p = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

$(h k l)$ – wskaźniki Millera opisujące zbiór równoległych płaszczyzn sieciowych

Elementy krystalografii (résumé)



Rodzina płaszczyzn sieciowych **(4 3)**

W ogólnym przypadku kierunek $[h k l]$ nie jest prostopadły do płaszczyzny $(h k l)$

Elementy krystalografii (résumé)

Rodzina płaszczyzn równoważnych

TABLE 3-4 ■ Planes of the form {1 10} in cubic systems

$$\{110\} \left\{ \begin{array}{l} (110) \\ (101) \\ (011) \\ (1\bar{1}0) \\ (10\bar{1}) \\ (01\bar{1}) \end{array} \right.$$

Note: The negatives of the planes are not unique planes.

Sieć odwrotna

Sieć odwrotna do danej sieci Bravais jest to także sieć Bravais, rozpięta przez wektory \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* , \vec{a}_3^* takie, że: $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

czasami w definicji omija się 2π
(tak było na wykładzie prof.
Stępniewskiego)

\vec{a}_1^* **jest** prostopadły do \vec{a}_2
 \vec{a}_1^* **może nie być** równoległy do \vec{a}_1