

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

- Wykład

dr hab. Tomasz Kazimierczuk

Środa, 9:15-11:00

- Ćwiczenia

dr hab. Wojciech Pacuski, prof. UW

Środa, 13:15-15:00

Organizacja zajęć, warunki zaliczenia

- **Wykład** - obecność nie jest obowiązkowa, ale **wiedza z wykładu – tak**
- **Ćwiczenia** - **obecność obowiązkowa** – w postaci teoriiomnogościowej sumy osób nadsyłających rozwiązania oraz obecnych przy omawianiu

Warunki zaliczenia

- Dwa kolokwia, na każdym – 3 zadania po 3 pkt:
 $2 \times 3 \times 3$ pkt. = **18 pkt.**
- Ogólna aktywność w trakcie ćwiczeń (w tym – zadania rozwiązywane na ćwiczeniach) **4 pkt.**
- Zaliczenie ćwiczeń: **minimum 10 pkt.** oraz nie więcej niż 2 nieusprawiedliwione nieobecności.
- Egzamin pisemny (test + 3 zadania po 5 pkt.) (22,5+15) = **37,5 pkt.**
- **Razem** **59,5 pkt.**
- Egzamin ustny
- Ostateczny wynik zależy od wszystkich powyższych elementów
 - $\approx 52,5$ pkt \rightarrow 5
 - $\approx 47,5$ pkt \rightarrow 4+
 - $\approx 42,5$ pkt \rightarrow 4
 - $\approx 37,5$ pkt \rightarrow 3+
 - $\approx 32,5$ pkt \rightarrow 3

Warunki zaliczenia

- Osoby, które nie zaliczyły ćwiczeń w normalnym trybie - mogą uzyskać zaliczenie przystępując do egzaminu pisemnego w 1. terminie.
Warunek zaliczenia ćwiczeń: uzyskanie 22,5 pkt./37,5 pkt. z egzaminu (+ obecność na ćwiczeniach).
- Osoby, które w ten sposób zaliczą ćwiczenia, są dopuszczone do egzaminu ustnego w sesji normalnej.
- Do egzaminu pisemnego w sesji poprawkowej dopuszczeni są wszyscy.
- Osoby, które wcześniej nie zaliczyły ćwiczeń będą dopuszczone do poprawkowego egzaminu ustnego pod warunkiem uzyskania z części pisemnej minimum 22,5 pkt./37,5 pkt. (+ obecność na ćwiczeniach).

Kolokwia, egzaminy pisemne

- Podczas testów egzaminacyjnych nie można korzystać z żadnych notatek
- Na częściach zadaniowych egzaminów pisemnych i na kolokwiach można korzystać z **własnoręcznie napisanych** notatek (maksimum 2 kartki A4).

Terminy

- Kolokwia: 14 kwietnia, godz. 9:00 – 12:00
19 maja, godz. 9:00 – 12:00
- Egzamin pisemny: 17 czerwca, godz. 9:00 – 13:00
- Egzamin ustny: 19-20 czerwca
- Egzamin poprawkowy – do ustalenia

Powyższe terminy mogą ulec zmianie!

Literatura

- Ch. Kittel, „Wstęp do fizyki ciała stałego”, PWN 1999
- H. Ibach, H. Lüth, „Solid state physics”, 4th edition, Springer 2009
- P.Y. Yu, M. Cardona, „Fundamentals of Semiconductors”, 3rd edition, Springer 2001
- K. Sierański, M. Kubisa, J. Szatkowski, J. Misiewicz, „Półprzewodniki i struktury półprzewodnikowe”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej 2002
- N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, „Fizyka Ciała Stałego”, PWN 1986

Literatura, c.d.

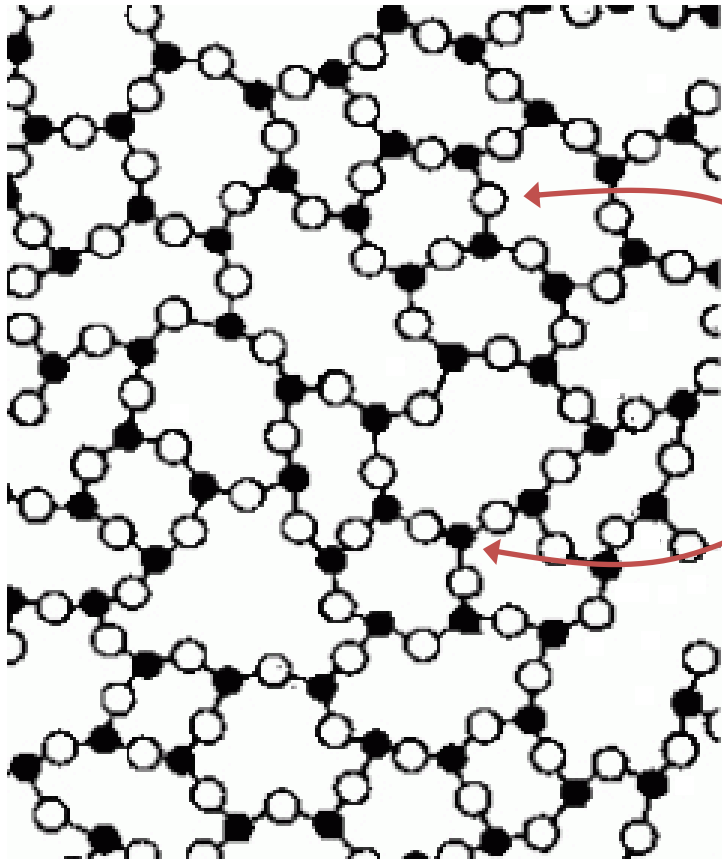
- P.W. Atkins, „Chemia Fizyczna”, PWN 2001
- J. Ginter, “Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego”, PWN 1979
- J. M. Ziman – „Wstęp do teorii ciała stałego” PWN, 1977
- W.A. Harrison, „Teoria ciała stałego”, PWN 1976
- i inne . . .

Materiały na www.fuw.edu.pl

- dr hab. P. Fita, dr hab. J. Szczytko – WdOiFMS:
<http://www.fuw.edu.pl/wiki/WdOiFMS>
- prof. R. Stępniewski – WMDFMSiO:
<http://www.fuw.edu.pl/~stepniew>
- prof. R. Stępniewski - skrypt do wykładu „Podstawy Fizyki Półprzewodników”:
<http://www.fuw.edu.pl/~stepniew/PFP.pdf>
- Strona niniejszego wykładu:
<http://www.fuw.edu.pl/~tkaz/teaching/fms2024>

- ***Kondensacja*** – co najmniej bliski porządek (ciecze, ciała stałe amorficzne, szkła) lub także daleki porządek (ciała krystaliczne)

Dwuwymiarowy odpowiednik Al_2O_3

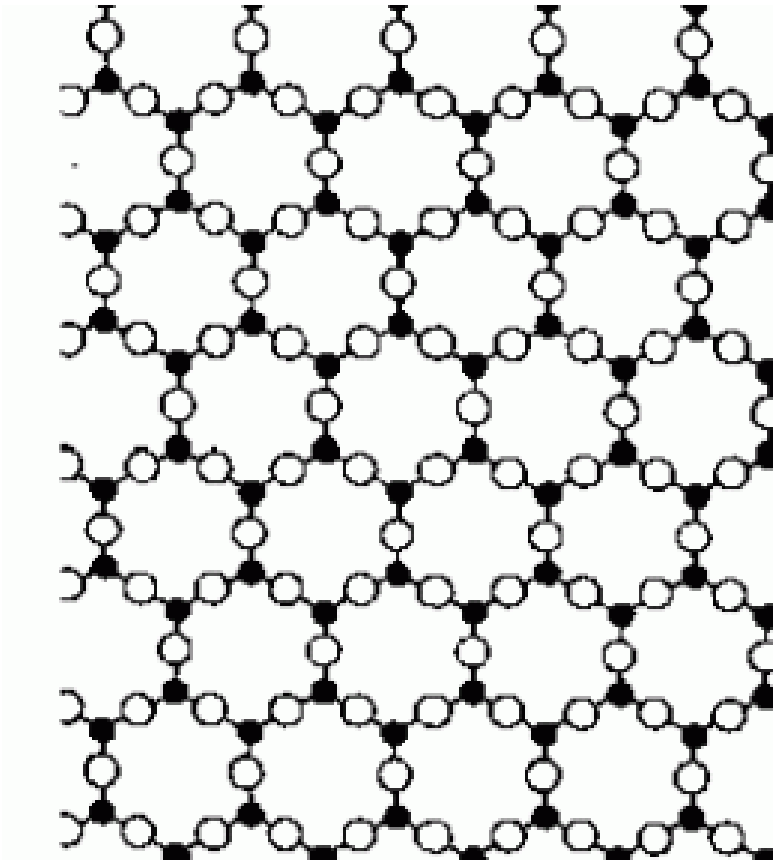


Bliski porządek

- ciała bezpostaciowe (amorficzne),
ciecze przechłodzone
- każdy „biały” atom ma 2 czarnych
sąsiadów
- każdy „czarny” atom ma 3 białych
sąsiadów
- brak symetrii translacyjnej

R. Stępniewski, Współczesne metody doświadczalne fizyki materii skondensowanej i optyki

Dwuwymiarowy odpowiednik Al_2O_3



Daleki porządek - kryształ

Symetria translacyjna

R. Stępniewski, Współczesne metody doświadczalne fizyki materii skondensowanej i optyki

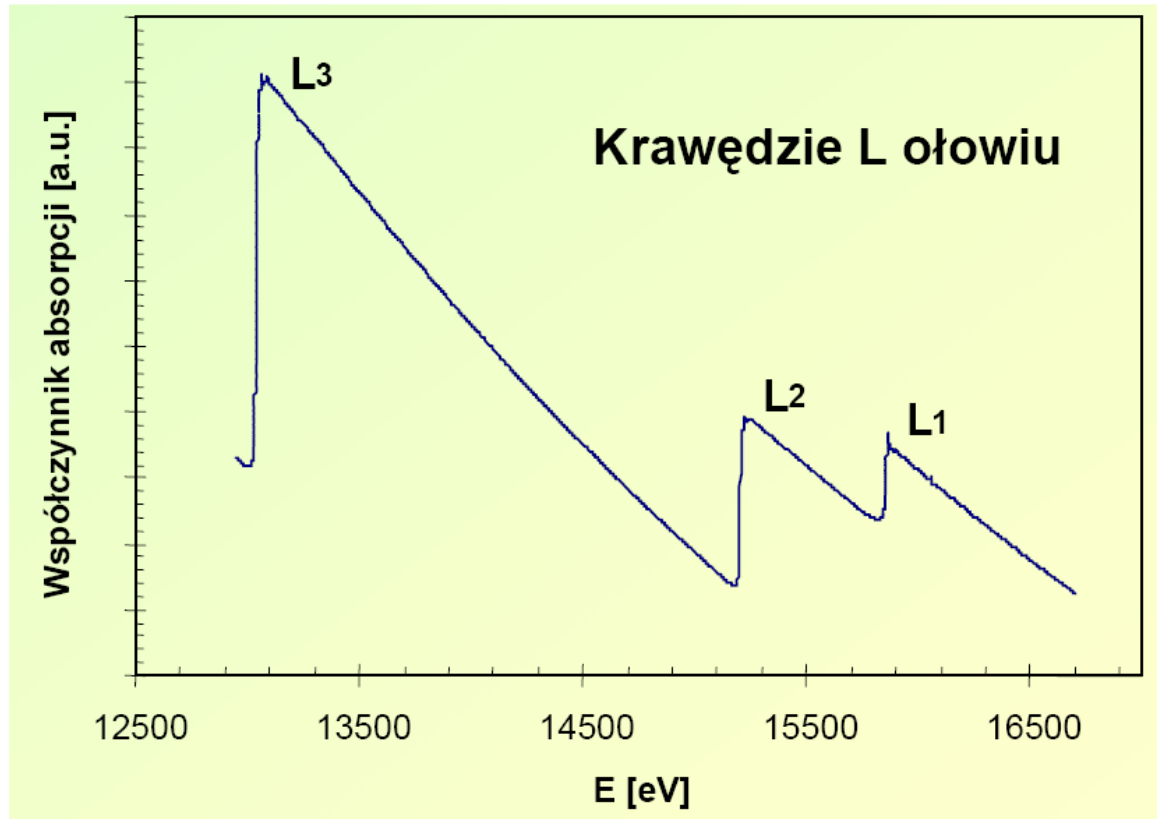
Badania bliskiego porządku

Badania dalekiego porządku – metody dyfrakcyjne
(patrz wykład:

R. Stępniewski, Współczesne metody doświadczalne fizyki materii skondensowanej i optyki)

Badania bliskiego porządku – np. metody EXAFS
(Extended X-ray Absorption Fine Structure) oraz
XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

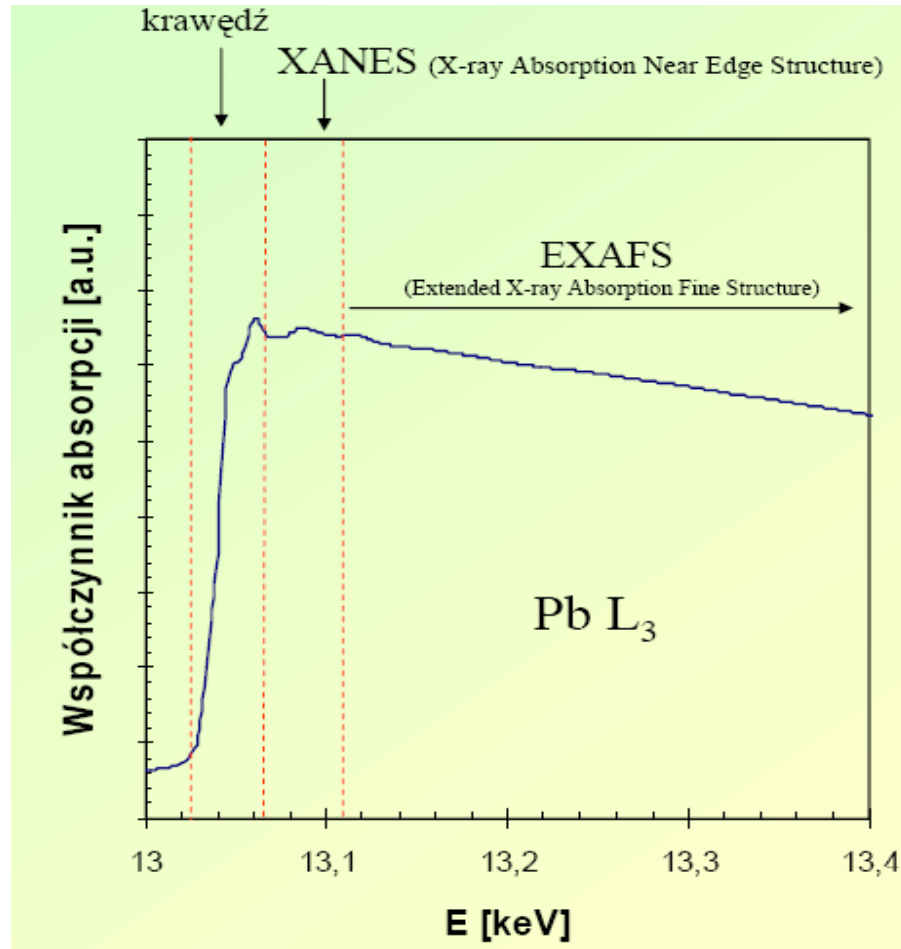
Badania bliskiego porządku - XANES



$$n = 2 \Rightarrow L: L_1 (2s_{1/2}), L_2 (2p_{1/2}), L_3 (2p_{3/2})$$

dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki,
Politechnika Gdańska, Wydział FTiMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego,
http://mif.duo.netstrefa.pl/badstruk_files/EXAFS.pdf

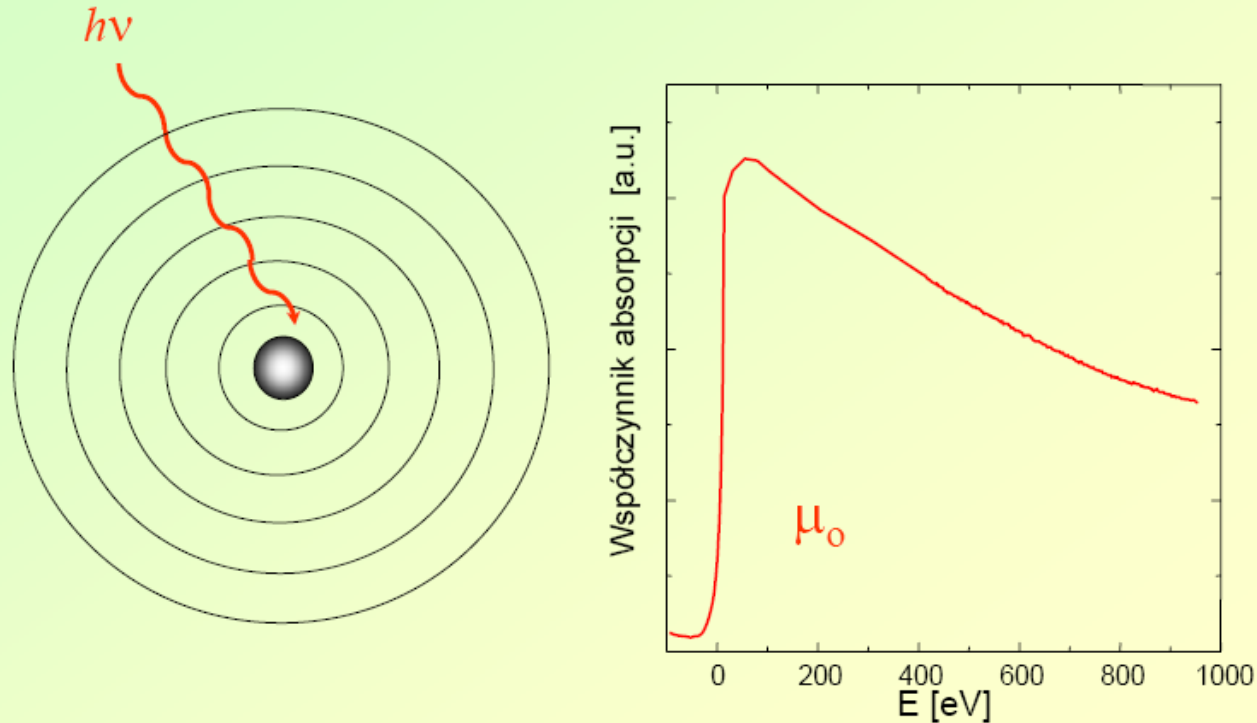
Badania bliskiego porządku - EXAFS



dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki,
Politechnika Gdańska, Wydział FTiMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego,
http://mif.duo.netstrefa.pl/badstruk_files/EXAFS.pdf

Badania bliskiego porządku - EXAFS

EXAFS – idea zjawiska

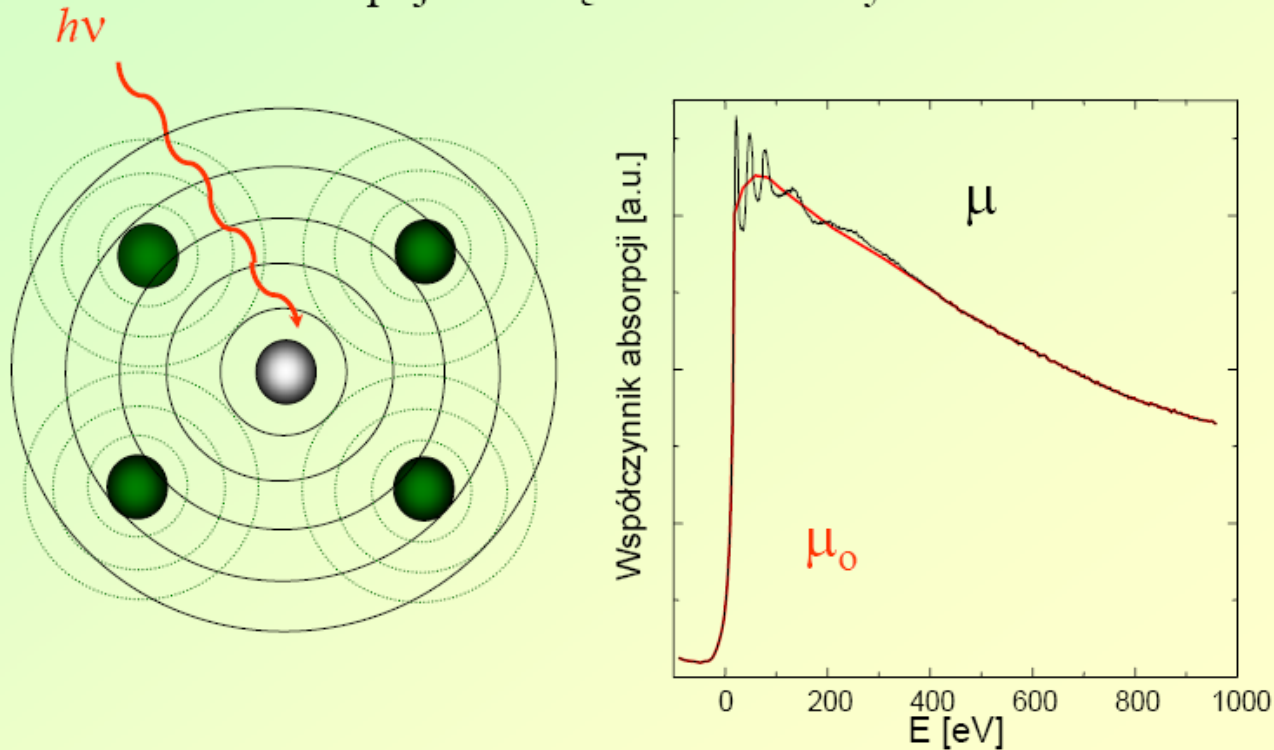


dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki,
Politechnika Gdańska, Wydział FTiMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego,
http://mif.duo.netstrefa.pl/badstruk_files/EXAFS.pdf

Badania bliskiego porządku - EXAFS

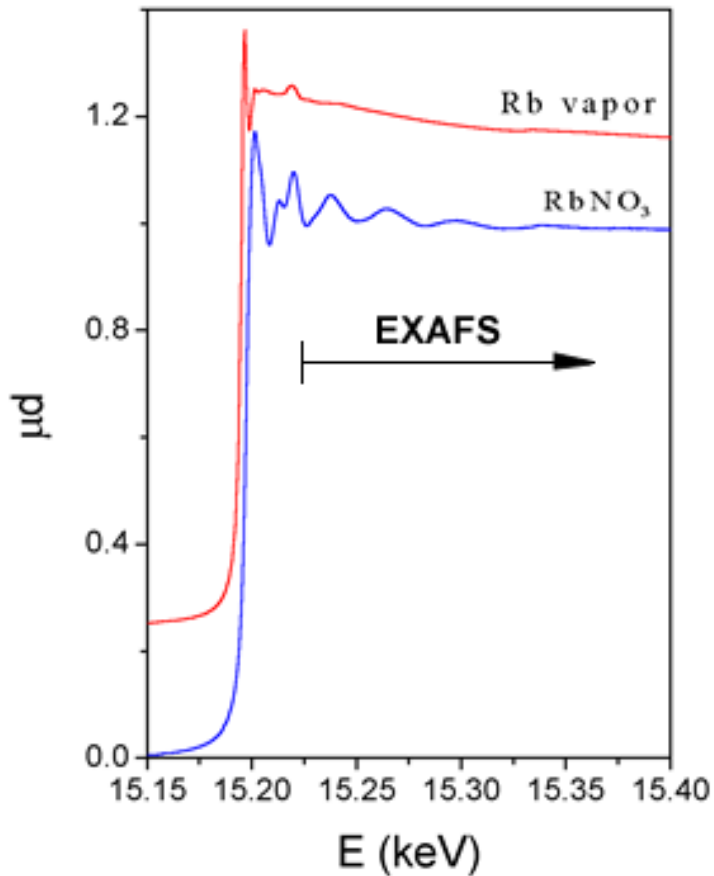
EXAFS – idea zjawiska

EXAFS nie pojawia się dla izolowanych atomów



dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki,
Politechnika Gdańska, Wydział FTiMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego,
http://mif.duo.netstrefa.pl/badstruk_files/EXAFS.pdf

Badania bliskiego porządku - EXAFS



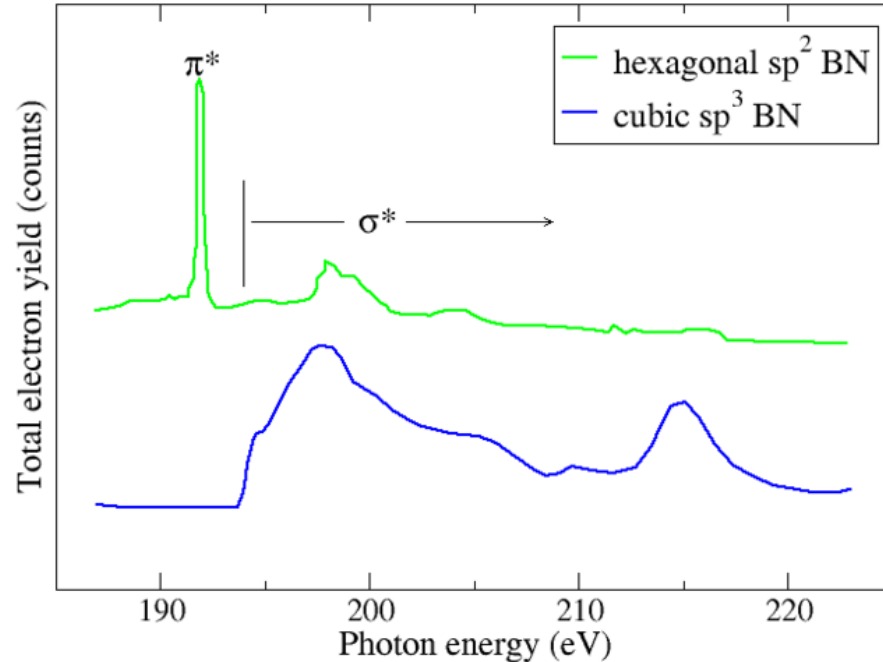
Research Group for X-ray Absorption Spectroscopy
ESRF, Grenoble

<http://www.p-ng.si/~arcon/xas/exafs/exafs.htm>

X-ray absorption spectra of RbNO₃ water solution and rubidium vapour in the energy range of Rb K-edge.

Badania bliskiego porządku - EXAFS

Na osi pionowej – natężenie prądu neutralizującego jako miara absorpcji



<http://en.wikipedia.org/wiki/XANES>

Normal-incidence boron 1s X-ray absorption spectra for two types of BN powder. The cubic phase shows only σ -bonding while the hexagonal phase shows both π and σ bonding.

Badania bliskiego porządku

Metody te są lokalną sondą strukturalną. Pozwalają na:

1. selektywne badanie otoczenia wybranego rodzaju atomów (!)
2. wyznaczenie funkcji korelacji par atomów
(prawdopodobieństwa znalezienia kolejnego atomu w funkcji odległości od atomu centralnego – tzw. fotoabsorbera)
3. liczby sąsiadów w kolejnych strefach koordynacyjnych
4. ustalenie parametrów lokalnego otoczenia domieszki

Szeroki zakres zastosowań – molekuly, kryształy, szkła, ciecze, układy biologiczne

Krystalizacja Wignera

Kondensacja zachodzi, jeśli ***energia potencjalna przeważa nad kinetyczną*** (odpowiednio niska temperatura)

Krystalizacja Wignera: spontaniczne porządkowanie swobodnych ładunków w sieć (w 2D – sieć trójkątna), minimalizujące kulombowskie oddziaływanie odpychające

PHYSICAL REVIEW B **79**, 045406 (2009)



Addition spectra of Wigner islands of electrons on superfluid helium

Emmanuel Rousseau,^{*} Dmitri Ponarin,[†] Likourgos Hristakos,[‡] Olivier Avenel, Eric Varoquaux, and Yuri Mukharsky
Service de Physique de l'État Condensé Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

J Low Temp Phys (2007) 148: 193–197 - szczegóły konstrukcyjne

Krystalizacja Wignera

PHYSICAL REVIEW B **79**, 045406 (2009)

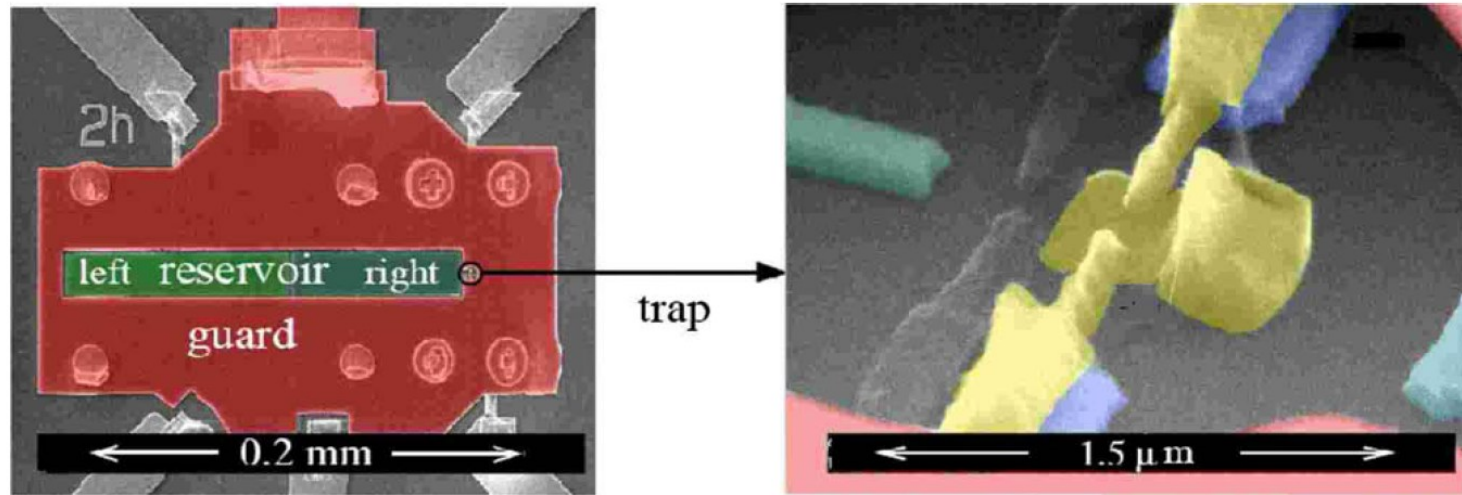
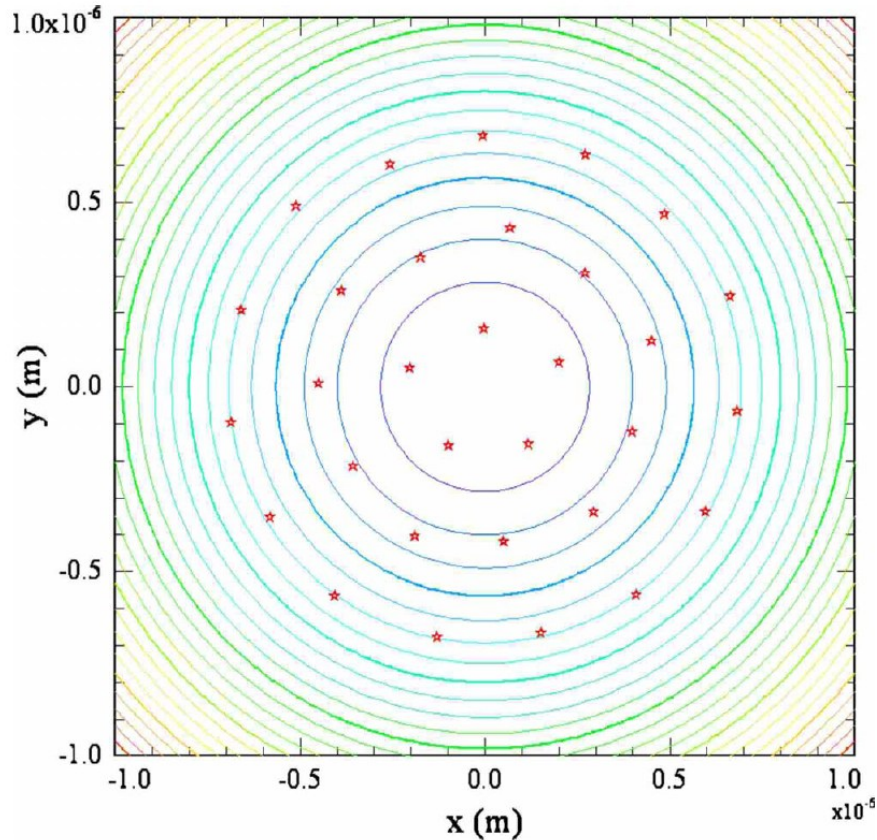


FIG. 2. (Color online) Scanning electron microscopy (SEM) picture of the complete microfabricated device (left) and magnified view of the electron trap (right).

Temperaturey milikelwinowe !!!

Krystalizacja Wignera



$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \frac{m_e \omega_0^2}{2} r_i^2 \right\} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

FIG. 11. (Color online) Wigner molecule in a parabolic trap with 31 electrons. Lines represent potential contours; the minimum of the parabola is centered on (0,0). Stars represent the electrons. The ground-state configuration is the configuration (5,11,15) as in Kong *et al.* (Ref. 46).

Wiązanie kowalencyjne

Wiązania kowalencyjne (ewentualnie spolaryzowane) tworzą:

1. pierwiastki niemetaliczne z wyjątkiem gazów szlachetnych (np. C, Si, Ge ...)
2. cząsteczki chemiczne (np. N₂, Cl₂, H₂ ...)
3. związki złożone z różnych pierwiastków, ale mających podobną elektroujemność (np. GaAs, SiC ...)

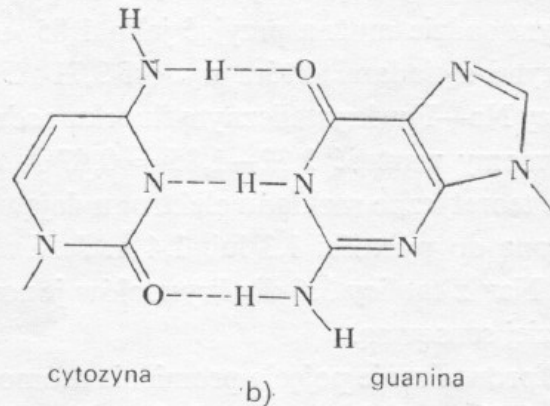
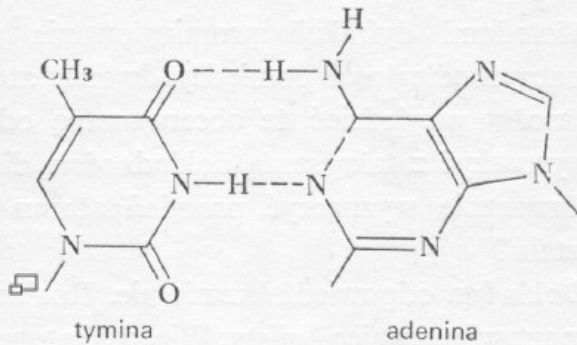
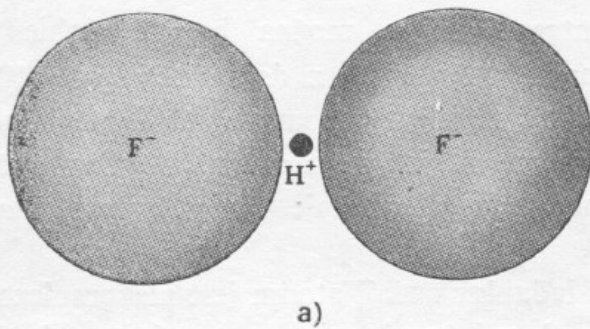
Wiązanie jonowe

Duża różnica elektroujemności atomów – może tworzyć się **wiązanie jonowe**. W takiej sytuacji przeniesienie elektronu/elektronów z jednego atomu na drugi (jonizacja pierwszego, przyłączenie do drugiego) może w bilansie strat i zysków energetycznych (energia jonizacji – powinowactwo elektronowe) dać stabilność i powstanie wiązanie. Powstają jony o zamkniętych powłokach elektronowych.

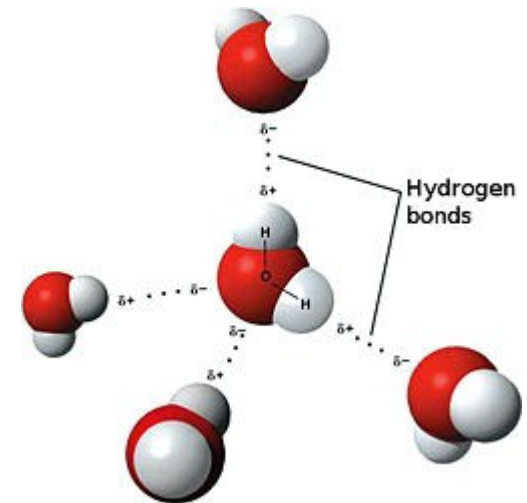
Można z dobrym przybliżeniem założyć, że transfer ładunku pomiędzy obu wiążącymi się obiektami wynosi e lub całkowitą wielokrotność e .

Wiązanie wodorowe

Wiązanie wodorowe (energia około 0,1 eV) powstaje tylko pomiędzy atomami o największej elektroujemności – np. F ($c = 3,98$), O ($c = 3,44$), N ($c = 3,04$) i ma charakter wiązania jonowego. Odpowiada ono za konformację białek, wiązanie pomiędzy obu niciami DNA, wiązanie pomiędzy cząsteczkami wody.



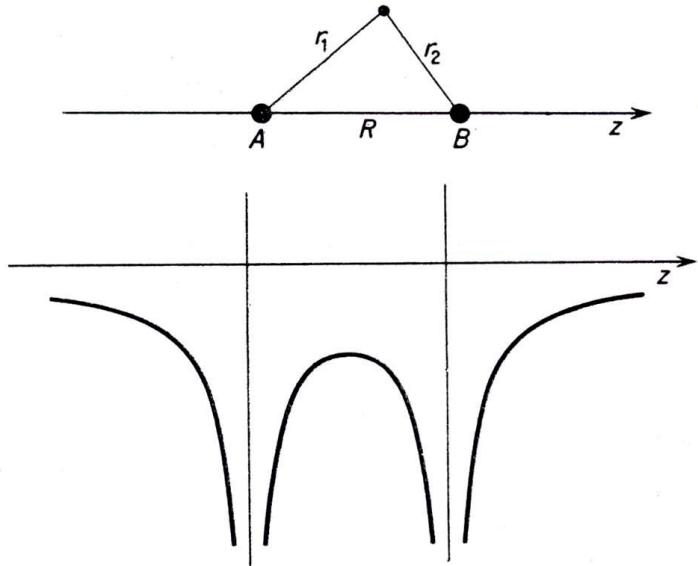
Rys. 3.14. a) Jon dwufluorku wodoru HF_2^- istnieje dzięki wiązaniu wodorowemu. Rysunek przedstawia graniczny model wiązania, graniczny w tym sensie, że przedstawiony proton nie ma elektronów. b) Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami organicznymi składowymi DNA. (Wg F. H. C. Cricka i J. D. Watsona.)



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

Ch. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego

Wiązanie kowalencyjne – cząsteczka H_2^+



Jeden elektron, ale 2 jądra (A i B):

Hamiltonian:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

J. Ginter, „Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego”

przybliżenie statyczne – jądra nieruchome



R traktujemy jako parametr, energię całkowitą liczymy jako funkcję R

Wiązanie kowalencyjne – cząsteczka H_2^+

Poszukujemy przybliżonego rozwiązania w postaci *liniowej kombinacji orbitali atomowych* (tzw. metoda LCAO-MO)

Ze względu na to, że cząsteczka jest homojądrowa, współczynniki kombinacji liniowej obu funkcji atomowych będą miały te same moduły:

$$\Psi_{\pm} = a(\psi_{1s}^A \pm \psi_{1s}^B)$$

Energie, oszacowane od góry:

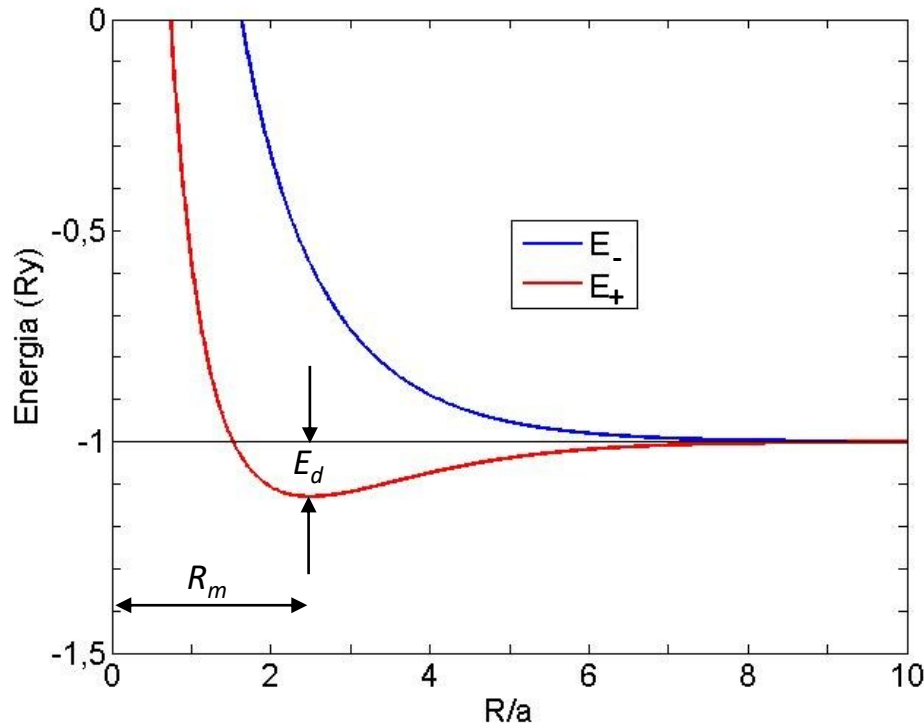
$$E_{\pm} \leq \frac{\langle \Psi_{\pm} | \hat{H} | \Psi_{\pm} \rangle}{\langle \Psi_{\pm} | \Psi_{\pm} \rangle} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

Odpowiednie elementy macierzowe są do obliczenia numerycznie:

$$H_{AA} = H_{BB} = \langle \psi_{1s}^A | \hat{H} | \psi_{1s}^A \rangle \quad H_{AB} = \langle \psi_{1s}^A | \hat{H} | \psi_{1s}^B \rangle \quad S = \langle \psi_{1s}^A | \psi_{1s}^B \rangle$$

Wiązanie kowalencyjne – cząsteczka H_2^+

Obliczona energia obu stanów w funkcji odległości między jądrami:



Z modelu LCAO-MO:

$E_d = 1,77$ eV (energia dysocjacji)

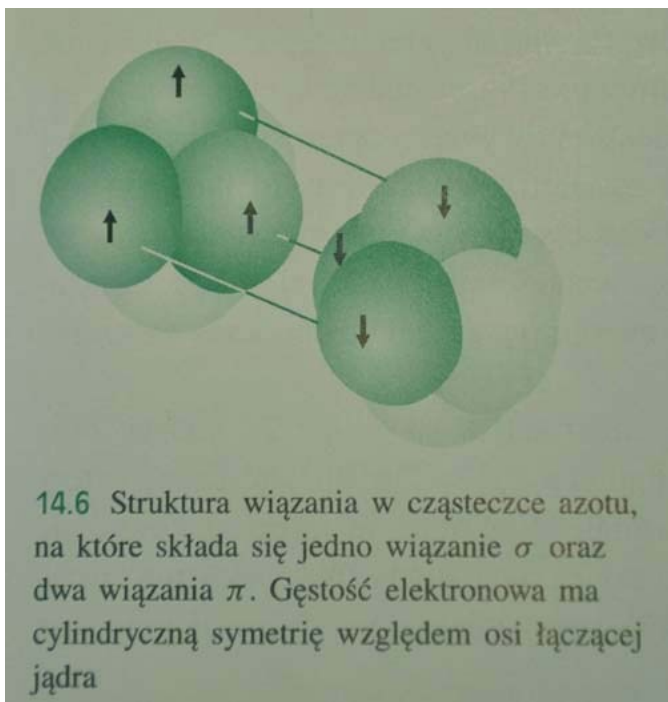
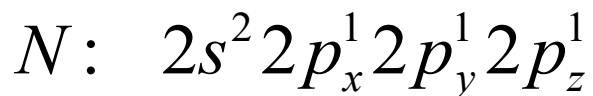
$R_m = 130$ pm

Doświadczenie:

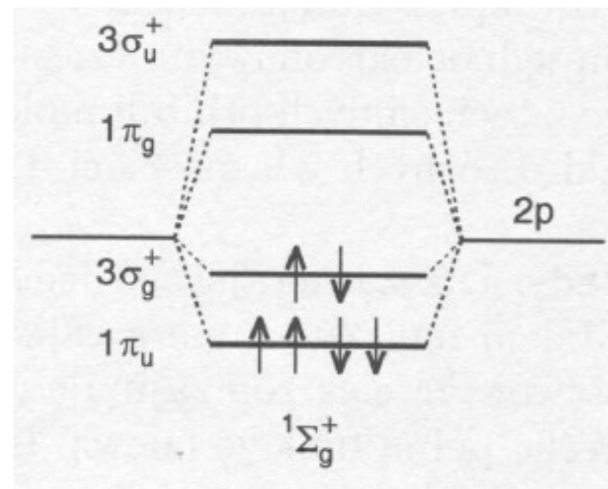
$E_d = 2,6$ eV

$R_m = 106$ pm

Wiązanie kowalencyjne – cząsteczka N₂



P.W. Atkins, Chemia fizyczna



P. Kowalczyk, Fizyka cząsteczek
PWN 2000

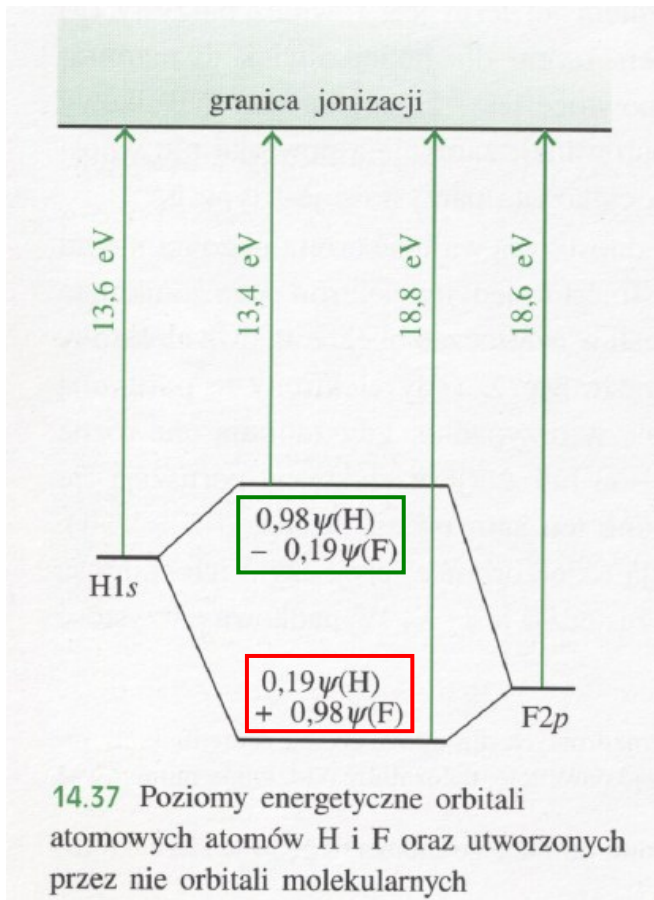
potrójne wiązanie kowalencyjne (bardzo silne !)

***energia dysocjacji cząsteczki $E_d = 9,8 \text{ eV}$
długość wiązania $d = 0,11 \text{ nm}$***

Wiązanie spolaryzowane – cząsteczka HF

Znowu: kombinacja liniowa orbitali atomowych (tzw. metoda LCAO-MO)

H: $1s^1$ F: $1s^2 2s^2 2p^5$



$$\Psi_{HF} = c_H \Psi_H + c_F \Psi_F$$

Stan wiążący: $|c_F| > |c_H|$
zbudowany głównie z orbitalu F

Stan antywiązący: $|c_H| > |c_F|$
zbudowany głównie z orbitalu H

W wiązaniu ładunek ujemny przesunięty w stronę F

P.W. Atkins, Chemia fizyczna

Skale elektroujemności

Skala Mullikena

$$\chi = 0,187(E_i + E_{ea}) + 0,17$$

gdzie E_i – energia jonizacji [eV],

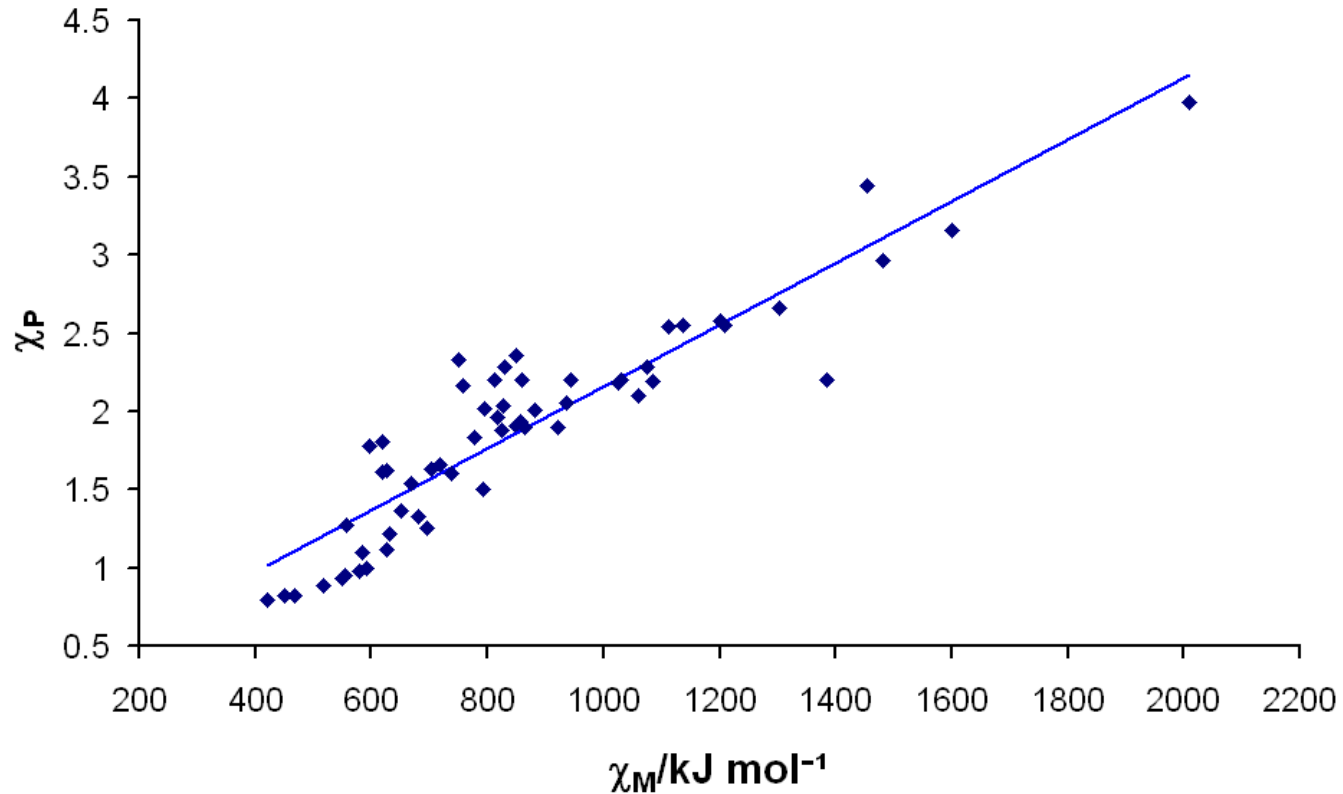
zaś E_{ea} – powinowactwo elektronowe [eV] (zysk energetyczny z dołączenia dodatkowego elektronu i utworzenia jonu X^-)

Skala Paulinga

$$|\chi_A - \chi_B| = (eV)^{-1/2} \sqrt{E_d(AB) - [E_d(AA) + E_d(BB)] / 2}$$

gdzie $E_d(AB)$, $E_d(AA)$ i $E_d(BB)$ – energie dysocjacji odpowiednich wiązań [eV]

Skale elektroujemności



https://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativity#/media/File:Pauling_and_Mullikan_electronegativities.png

Skale elektroujemności

H 2.20																He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6
Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Pauling_scale

Jonowość wiązania

Im większa różnica elektroujemności atomów tworzących wiązanie, tym większa **jonowość wiązania**

- Jeśli $|\chi_A - \chi_B|$ jest większe niż 1.7, to wiązanie jest traktowane jako **jonowe**
- Dla $|\chi_A - \chi_B|$ zawartego między 1.7 i 0.4 – **kowalencyjne spolaryzowane**
- Dla $|\chi_A - \chi_B|$ mniejszego od 0.4 – **kowalencyjne**.

REVIEWS OF MODERN PHYSICS

VOLUME 42, NUMBER 3

JULY 1970

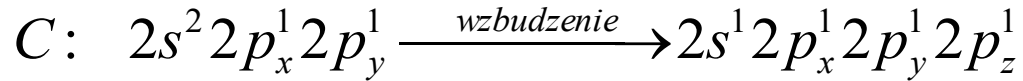
Ionicity of the Chemical Bond in Crystals

J. C. PHILLIPS

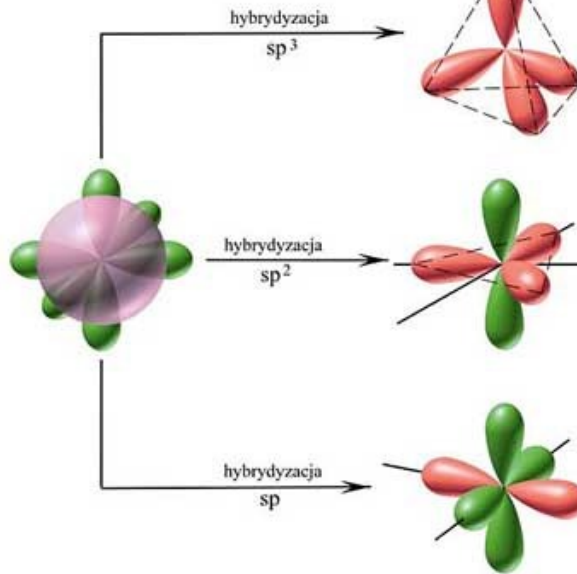
Bell Telephone Laboratories, Incorporated

Murray Hill, New Jersey 07974

Kierunkowość wiązań, hybrydyzacja



s, p_x, p_y, p_z
($n=2$)



$$\begin{cases} h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \end{cases}$$

$$\begin{cases} h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z \\ h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z \\ h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{2}{\sqrt{6}}p_z \\ p_y \end{cases}$$

$$\begin{cases} h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z) \\ h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z) \\ p_x \\ p_y \end{cases}$$

Kierunkowość wiązań, hybrydyzacja

