

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di laurea in Ingegneria dei Materiali

Tesi di laurea in

SCIENZA E TECNOLOGIA DEI MATERIALI CERAMICI

Analisi piezospettroscopica di semiconduttori: teoria e applicazioni

Laureando:
Lucio COLOMBI CIACCHI

Relatore:
Dott. Valter SERGO
Correlatore:
Chiar.mo Prof. Elio LUCCHINI

A.A. 1996/97

Indice degli argomenti

I	Formalismo della piezospettroscopia	3
1	Dinamica reticolare	5
1.1	Costanti di forza del cristallo	5
1.2	Dispersioni fononiche	6
1.3	Classificazione dei modi normali	8
2	Effetto Raman	11
2.1	Scattering da un fonone	11
2.2	Modi Raman-attivi	12
3	Piezospettroscopia	15
3.1	Parametri di Grüneisen generalizzati	15
3.2	Modificazione delle costanti di forza	16
3.3	Potenziali di deformazione fononica	18
3.4	Costanti fonoelastiche	21
3.5	Coefficienti piezospettroscopici	23
II	Calibrazione sperimentale	27
4	Esperimenti preliminari	29
4.1	Caratterizzazione dello strumento	30
4.1.1	Descrizione dello strumento	30
4.1.2	Precisione delle misure	30
4.1.3	Stabilità dello strumento	31
4.1.4	Riferimento interno	32
4.2	Caratterizzazione dei campioni	32
4.2.1	Orientazione dei campioni	33
5	Prove meccaniche	35
5.1	Prova di flessione a quattro punti	36
5.2	Prova di flessione di tipo Iosipescu	37
5.2.1	Caratterizzazione agli elementi finiti	38
5.2.2	Studio della frattura	39
5.3	Descrizione della macchina di carico	39
6	Risultati della calibrazione	41
6.1	Tensione normale	41

III	Calcoli da principi primi	45
7	Tecnica di calcolo	47
7.1	Teoria del funzionale densità	47
7.1.1	Presentazione del formalismo	47
7.1.2	Elettroni non interagenti	49
7.1.3	Approccio di Kohn e Sham	50
7.1.4	Calcolo dell'energia	51
7.1.5	Approssimazione di densità locale	52
7.2	Teoria delle perturbazioni sul funzionale densità	52
7.3	Parametri di calcolo	54
7.3.1	Energia di troncamento	54
7.3.2	Pseudopotenziali	54
7.3.3	Punti speciali	54
7.4	Semiconduttori polari	55
8	Risultati dei calcoli	57
8.1	Calcoli preliminari	57
8.1.1	Parametro reticolare	57
8.1.2	Calcolo delle frequenze all'equilibrio	61
8.1.3	Parametro di deformazione interna	62
8.1.4	Calcolo delle costanti elastiche	65
8.2	Costanti piezospettroscopiche	67
8.2.1	Carbonio, Silicio, Germanio	68
8.2.2	Arseniuro di Gallio, Carburo di Silicio	72
8.3	Analisi dei risultati	73
IV	Applicazioni	75
9	Determinazione del tensore di tensione	77
9.1	Considerazioni teoriche	77
9.2	Determinazione diretta della tensione	79
9.3	Modelli <i>a priori</i>	80
10	Esempio di applicazioni	83
10.1	Descrizione dei campioni	83
10.2	Analisi spettroscopica	84
10.3	Analisi agli elementi finiti	84
10.4	Discussione dei risultati	85

Introduzione

Presentazione del problema

In vari campi si rende indispensabile la possibilità di misurare stati di tensione meccanica su scala micrometrica: da quello dei materiali ceramici avanzati — ad esempio nella misura di tensioni residue [1], o nello studio *in situ* del comportamento a frattura [2] — a quello dei materiali compositi [3], alle applicazioni biomediche [4], al vasto campo della tecnologia elettronica miniaturizzata.

Attualmente, le spettroscopie Raman e di fluorescenza sono le tecniche più largamente utilizzate a questo scopo, e con i migliori risultati. Per contro, il loro uso richiede una certa attenzione nel modo di operare e nell'interpretazione dei risultati, specialmente per quanto riguarda la determinazione di valori assoluti di tensione. Inoltre, per dare il massimo dell'informazione, essa deve essere accompagnata da tecniche tradizionali, come la modellizzazione ad elementi finiti, che consentano una valutazione *a priori* dello stato di tensione in una data struttura; in alternativa, si rendono necessari esperimenti più complessi, che forse fanno perdere alla tecnica il valore dato dalla sua semplicità.

Scopo del lavoro

Lo scopo di questo lavoro è molteplice: per prima cosa, ci siamo proposti di dare una descrizione del formalismo alla base della tecnica spettroscopica, affrontando il problema da vari punti di vista e correlando poi i risultati ottenuti, dando un quadro omogeneo dell'argomento (parte I).

In secondo luogo, abbiamo voluto mostrare le fasi del procedimento sperimentale preliminare di calibrazione, volto a caratterizzare un materiale in vista di applicazioni piezospettroscopiche; ciò è stato portato a termine con l'uso di apparecchiature che possono facilmente essere a disposizione di laboratori non specializzati (parte II). In alternativa e a complemento del metodo sperimentale tradizionale, presentiamo poi un modo per determinare le stesse grandezze attraverso calcoli da principî primi (parte III).

Per finire, diamo alcune indicazioni sulla via sperimentale da seguire al fine di determinare un tensore di tensione piana qualsiasi, e presentiamo un semplice esempio di applicazione, su strutture elettroniche con substrato di silicio (parte IV).

Quali materiali di lavoro sono stati scelti i semiconduttori con la struttura della zincoblenda, per il loro largo impiego industriale (pensiamo in particolare

a silicio e arseniuro di gallio) e per la notevole quantità di dati disponibili, che ci hanno permesso di controllare passo passo la validità dei nostri risultati.

Vorremmo infine particolarmente focalizzare l'attenzione sull'uso che si è fatto delle tecniche di calcoli *ab initio* proprie della fisica teorica, che si sono rivelate utilissime anche in vista di un'applicazione pratica. La validità dei metodi utilizzati e la bontà dei risultati ottenuti rendono auspicabili un inserimento sempre più vasto di discipline di questo tipo nell'ambito della scienza dei materiali, e un attenuarsi della dicotomia tra teoria e applicazione, quella dicotomia che pregiudica una visione più ampia: di comune *conoscenza*.

Parte I

**Formalismo della
piezospettroscopia**

1 Dinamica reticolare

Vogliamo presentare brevemente alcuni dei concetti che ricorrono nello studio delle proprietà vibrazionali dei solidi cristallini: la loro conoscenza è utile in vista della descrizione matematica dei principi su cui si basa la spettroscopia Raman. È infatti necessario sviluppare nei suoi tratti fondamentali il formalismo alla base di tale tecnica, per capire come questa permetta di investigare lo stato di tensione presente in un materiale; inoltre, ciò porta ad una chiara visione del fenomeno fisico, tale da mostrarne in modo naturale i limiti e le potenzialità applicative e da indicare il giusto modo di procedere nella pratica sperimentale.

1.1 Costanti di forza del cristallo

Consideriamo un cristallo costituito da N celle, con n_B atomi per cella; sia \mathbf{R} un generico vettore del reticolo di Bravais del cristallo: tale vettore è esprimibile attraverso i tre vettori di base come:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad 1 \leq n_j \leq N_j \quad (j = 1, 2, 3), \quad (1.1)$$

dove N_j sono interi tali che $N_1 N_2 N_3 = N$. All'interno di una cella, l'atomo i -esimo occupa la posizione di equilibrio

$$\boldsymbol{\tau}^i = x_1^i \mathbf{a}_1 + x_2^i \mathbf{a}_2 + x_3^i \mathbf{a}_3 \quad 0 \leq x_l^i \leq 1. \quad (1.2)$$

Definiamo $\mathbf{u}_i(\mathbf{R})$ lo spostamento istantaneo di tale atomo dalla posizione di equilibrio.

Nell'ambito dell'approssimazione armonica, l'energia potenziale totale del cristallo attorno alla posizione di equilibrio a energia E_0 può essere scritta come un'espansione di Taylor negli spostamenti fino al secondo ordine¹:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{i, j} \mathbf{u}_i(\mathbf{R}) \mathbf{K}_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \mathbf{u}_j(\mathbf{R}');, \quad (1.3)$$

dove \mathbf{R} e \mathbf{R}' sono vettori del reticolo di Bravais, definiti in 1.1; il tensore \mathbf{K}_{ij} ha componenti

$$K_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(\mathbf{R}) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R}')} \right|_0. \quad (1.4)$$

¹La derivata prima di E rispetto agli spostamenti è nulla perchè siamo in un intorno della posizione di equilibrio, cioè a un minimo di energia.

Tali coefficienti sono le *costanti di forza* del cristallo: $K_{\alpha i, \beta j}$ può essere interpretato come la rigidità di una molla che collega gli atomi i e j vincolati a muoversi l'uno in direzione α e l'altro in direzione β .

Data la simmetria traslazionale del cristallo, risulta che \mathbf{K}_{ij} dipende solo dalla differenza $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ e che

$$\sum_{\mathbf{R}', j} \mathbf{K}_{ij}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = 0, \quad (1.5)$$

poiché l'energia totale non varia in seguito ad uno spostamento rigido dell'intero cristallo.

1.2 Dispersioni fononiche

Si possono ora cercare i modi di vibrazione degli atomi del cristallo, scrivendo l'equazione del moto per un atomo i -esimo di massa M_i nella cella al punto \mathbf{R} :

$$M_i \ddot{\mathbf{u}}_i(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{R}', j} \mathbf{K}_{ij}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}_j(\mathbf{R}'); \quad (1.6)$$

infatti, dalla 1.3 segue che la forza agente su un atomo è:

$$F_i(\mathbf{R}) = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{u}_i(\mathbf{R})} = - \sum_{\mathbf{R}', j} \mathbf{K}_{ij}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}_j(\mathbf{R}'). \quad (1.7)$$

Detto t il tempo, gli spostamenti $\mathbf{u}_i(\mathbf{R})$ sono scelti nella forma di onde piane di frequenza ω :

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} \boldsymbol{\epsilon}_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} - i\omega t}, \quad (1.8)$$

in cui \mathbf{q} deve essere tale da rispettare le condizioni periodiche al contorno di Born-Von Karman²: $\mathbf{u}(\mathbf{R}) + \mathbf{T} = \mathbf{u}(\mathbf{R})$, dove: $\mathbf{T} = l_1 N_1 \mathbf{a}_1 + l_2 N_2 \mathbf{a}_2 + l_3 N_3 \mathbf{a}_3$, con l_j interi relativi. Il vettore $\boldsymbol{\epsilon}_i$ descrive la direzione di vibrazione degli atomi, ed è chiamato *vettore di polarizzazione* del modo normale di vibrazione.

Considerando l'espressione per gli spostamenti data in 1.8, possiamo scrivere l'equazione del moto 1.6 come segue:

$$\omega^2 \boldsymbol{\epsilon}_i = \sum_j \mathbf{D}_{ij}(\mathbf{q}) \boldsymbol{\epsilon}_j, \quad (1.9)$$

in cui si è definita la *matrice dinamica* del cristallo:

$$\mathbf{D}_{ij}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{K}_{ij}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}}. \quad (1.10)$$

²Tali condizioni al contorno nascono dal fatto che dobbiamo limitarci ad una porzione di cristallo finita, di cui però non ci interessano gli effetti di bordo; per questo si impone che in ogni direzione lo spostamento dell'ultimo atomo della porzione finita di cristallo considerata segua rigidamente quello del primo.

In questo modo, la ricerca delle frequenze fondamentali ω^2 del cristallo si riduce alla ricerca degli autovalori della matrice dinamica. È facile dimostrare che tale matrice è reale e simmetrica (vedi ad esempio il riferimento [6]), quindi ha autovalori reali (ve ne sono $3n_B$ per ogni punto \mathbf{q}) ed esiste sempre una scelta di autovettori ortonormali.

Fino ad ora abbiamo seguito un approccio classico: dal punto di vista quantistico, si ottengono qualitativamente gli stessi risultati, considerando il cristallo come un insieme di $3Nn_B$ oscillatori indipendenti, le cui frequenze sono quelle dei modi normali $\omega_j(\mathbf{q})$. Ogni modo normale contribuisce all'energia totale del cristallo secondo le quantità discrete

$$\left(n_{\mathbf{q}j} + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_j(\mathbf{q}), \quad (1.11)$$

dove $n_{\mathbf{q}j} = 0, 1, 2, \dots$ sono i numeri quantici del modo normale $\omega_j(\mathbf{q})$, che specificano lo stato del cristallo. È comodo, a questo punto, pensare in termini di particelle³, in analogia col campo elettromagnetico, dove si parla di fotoni emessi da un corpo radiante invece che di modi normali della cavità risonante con cui il corpo viene descritto. Si definisce dunque *fonone* la quasiparticella associata al modo j nel punto \mathbf{q} e si dirà che nello stato del cristallo caratterizzato dal numero quantico $n_{\mathbf{q}j}$ vi sono $n_{\mathbf{q}j}$ fononi di tipo j con vettore d'onda \mathbf{q} . Le funzioni $\omega = \omega_j(\mathbf{q})$ sono dette, nella terminologia ora presentata, *curve di dispersione fononiche*.

È usuale rappresentare tali funzioni lungo direzioni ad alta simmetria nella prima zona di Brillouin del reticolo cristallino (vedi figura 1.1); in figura 1.2 si riporta l'esempio del GaAs: i punti sono misure sperimentali da diffrazione neutronica, le linee continue sono il risultato di calcoli da principi primi, col metodo utilizzato in questo lavoro nella parte III.

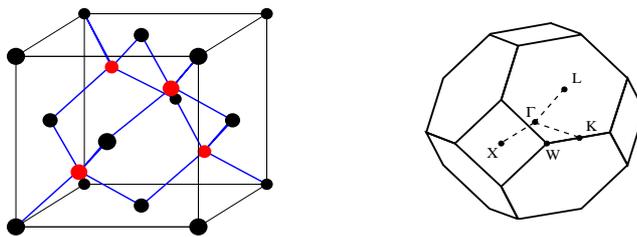


Fig. 1.1: Cella fondamentale e prima zona di Brillouin della struttura della zincoblenda (o del diamante, se gli atomi non sono distinti).

³Si parla, in casi come questo, in cui la natura particellare delle grandezze nasce da una analogia formale, di *quasiparticelle*.

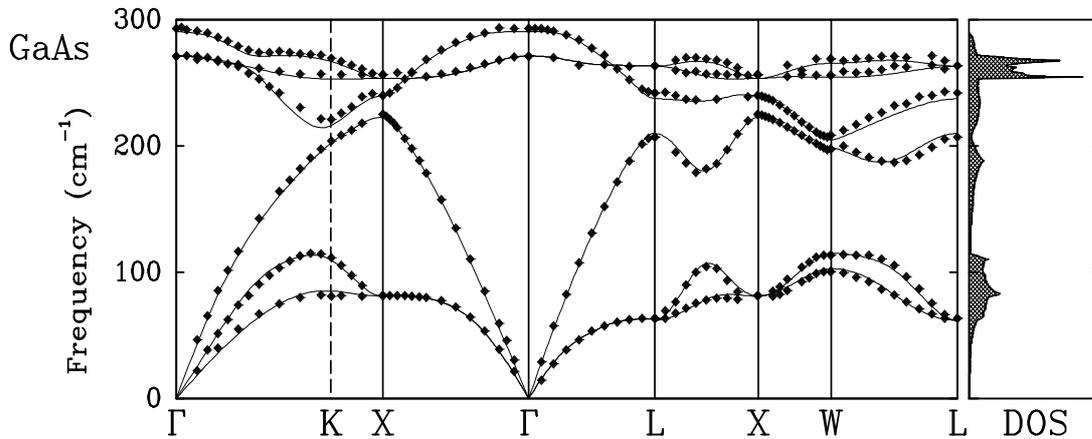


Fig. 1.2: Dispersioni fononiche del GaAs: i punti sono dati sperimentali, le linee sono il risultato di calcoli da principi primi; sulla destra del grafico è riportata la densità di stati fononici, cioè il numero di stati con frequenza compresa tra ω e $\omega + \Delta\omega$ (dal riferimento [5]).

1.3 Classificazione dei modi normali

Consideriamo l'esempio in figura 1.2: lungo la direzione $\Gamma \rightarrow K$ si distinguono due famiglie di curve, con tre branche ciascuna. Il numero di branche in ogni famiglia corrisponde alle dimensioni del cristallo considerato (in questo caso 3), mentre il numero di famiglie è pari al numero di atomi per cella.

Le branche uscenti dall'origine hanno tutte e tre un andamento lineare con pendenza $c(j)$, al punto Γ :

$$\omega(j) = c(j) \cdot q \quad j = 1, 2, 3. \quad (1.12)$$

dove q è il modulo di \mathbf{q} lungo la direzione considerata e c è la velocità del suono nel cristallo, motivo per cui tali branche sono definite *acustiche*. Le altre tre branche (due delle quali degeneri al punto Γ nel caso del GaAs) sono definite *ottiche*, poiché questi modi di vibrazione interagiscono con la radiazione elettromagnetica e caratterizzano il comportamento ottico del cristallo.

Per quanto riguarda i vettori di polarizzazione relativi ai tre modi normali di ogni famiglia di curve, lungo direzioni ad alta simmetria è possibile scegliere gli autovettori in modo che uno di essi sia polarizzato lungo la direzione di propagazione \mathbf{q} e gli altri due siano ad essa ortogonali. Si parla di modi *longitudinali* e *trasversali* a seconda che $\epsilon \parallel \mathbf{q}$ o $\epsilon \perp \mathbf{q}$. Mentre in un mezzo isotropo ciò è rigorosamente vero, in un cristallo la definizione è forzata, quando non ci si muove lungo direzioni di alta simmetria [6].

In definitiva, un cristallo con due atomi per cella presenta in ogni punto \mathbf{q}

6 modi normali (eventualmente degeneri): un longitudinale acustico (LA), due trasversali acustici (TA), due trasversali ottici (TO) e un longitudinale ottico (LO). Nel prossimo capitolo si vedrà come attraverso la spettroscopia Raman si possano misurare le frequenze dei tre modi ottici, a $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$.

2 Effetto Raman

Non è tra gli obiettivi di questa tesi presentare la complessa teoria microscopica dell'effetto Raman nei cristalli; è però necessario affrontare l'argomento nei suoi aspetti principali, al fine di comprendere come questa teoria si riveli utilissima nella determinazione dello stato tensionale presente in un materiale.

Nella trattazione che segue, consideriamo solamente il cosiddetto *scattering al primo ordine*, in cui si ha interazione di un fotone con un fonone al punto Γ della prima zona di Brillouin; trascuriamo il fenomeno che coinvolge due (scattering al secondo ordine) o più fononi. Per una descrizione dettagliata dell'effetto Raman, si veda ad esempio il riferimento [7].

2.1 Scattering da un fonone

Consideriamo un raggio di luce monocromatica, di vettore d'onda \mathbf{k} che colpisce un cristallo in cui $\omega_j(\mathbf{q})$ sono i modi normali di vibrazione; come ordine di grandezza, $k \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (nelle tecniche di spettroscopia Raman viene usata luce visibile o infrarossa), mentre la dimensione tipica della prima zona di Brillouin è $\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Nel cristallo, vale la legge di conservazione del momento, che nella prima zona di Brillouin si esprime come:

$$\hbar n \mathbf{k}' = \hbar n \mathbf{k} \pm \hbar \mathbf{q}, \quad (2.1)$$

dove n è l'indice di rifrazione del cristallo e \mathbf{k}' è il vettore d'onda del fotone diffuso dal campione (vedi figura 2.1); tenuto conto degli ordini di grandezza di k , si capisce come l'interazione fotone–fonone avvenga solo in punti a $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$, cioè al punto Γ della prima zona di Brillouin.

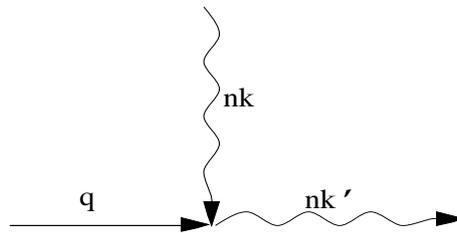


Fig. 2.1: Diagramma dell'evento di interazione fotone–fonone.

La legge di conservazione dell'energia applicata all'evento di assorbimento di un fotone \mathbf{k} , emissione o assorbimento di un fonone $\omega_j(\mathbf{q})$ ed emissione di un fotone \mathbf{k}' si esprime invece come:

$$\hbar\omega'_0 = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_j(\mathbf{q}) , \quad (2.2)$$

dove ω_0 e ω'_0 sono le frequenze del fotone incidente e diffuso; i segni $+$ e $-$ si riferiscono nell'ordine agli eventi di assorbimento e di emissione di fononi, chiamati *anti-Stokes* e *Stokes* rispettivamente. Questo tipo di scattering è detto *di Brillouin* se il fenomeno coinvolge fononi acustici, *Raman* se coinvolge fononi ottici.

Fenomenologicamente, la legge di conservazione dell'energia esprime il fatto che l'energia del fotone diffuso differirà da quella del fotone incidente di una quantità pari a quella della vibrazione eccitata. Raccogliendo uno spettro dei fotoni diffusi dal campione, appariranno dunque dei picchi ai valori di frequenza propri dei modi normali ottici¹; la tecnica che sfrutta tale effetto è chiamata *spettroscopia Raman*.

2.2 Modi Raman-attivi

Non tutti i modi ottici, in un generico cristallo, sono *Raman-attivi*, cioè sono visibili da esperimenti di spettroscopia Raman: è necessario che la simmetria del modo j sia tale che la polarizzabilità elettrica per cella unitaria α del cristallo abbia un contributo α_j modulato alla frequenza ω_j . Ovvero, si deve poter scrivere:

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_j} \right|_0 \epsilon_j = \alpha_0 + \alpha_j , \quad (2.3)$$

in cui ϵ_j è l'autovettore del modo j .

Solo in questo caso un campo elettrico \mathcal{E}_0 di frequenza ω_0 incidente sul cristallo produrrà un momento di dipolo $\mathbf{M}_j = \alpha_j \mathcal{E}_0$ che oscilla alle frequenze $\omega_0 - \omega_j$ e $\omega_0 + \omega_j$ e potranno essere emessi fotoni a tali frequenze.

La limitazione è essenzialmente dovuta al fatto che la legge di conservazione del momento del reticolo cristallino impone anche delle condizioni di tipo direzionale sull'interazione fotone-fonone: ovvero, a non tutti i modi normali corrisponderanno dei vettori di polarizzazione che possano rispettare tale legge. Esce dagli obiettivi di questo lavoro una trattazione che renda conto formalmente di quali modi in una data struttura cristallina possano essere o meno Raman-attivi: diciamo soltanto che si giunge alla formulazione di alcune *regole di selezione* per lo scattering Raman, dettate da considerazioni che coinvolgono i gruppi di simmetria del cristallo.

¹Nel caso in cui le branche acustiche siano sufficientemente ripide, potranno essere visibili anche picchi (meno intensi) relativi ai modi acustici (scattering di Brillouin).

Sulla base di tali regole, ad ogni modo normale viene assegnato un tensore di scattering β che ci permette di esprimere l'intensità del picco Raman relativo al modo stesso come segue:

$$\mathcal{I} \propto |\epsilon_e \beta \epsilon_s|^2, \quad (2.4)$$

dove ϵ_e e ϵ_s sono i vettori di polarizzazione del fotone incidente e diffuso. In particolare, in un cristallo con la struttura del diamante, i tre modi ottici triplamente degeneri (chiamati F_{2g} nel linguaggio della teoria dei gruppi) hanno i seguenti tensori di scattering:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b \\ 0 & b & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Da un punto di vista sperimentale, per ottenere informazioni su tutti i modi normali Raman-attivi, è necessario, in base alla 2.4, modificare di volta in volta le direzioni di polarizzazione della luce incidente sul campione e di quella da esso diffusa, usando filtri polarizzatori e variando l'angolo di incidenza e di raccolta del segnale².

Nel nostro lavoro, la spettroscopia Raman verrà usata come un mezzo per risalire al valore delle frequenze dei modi normali ottici di un cristallo: infatti, come verrà dimostrato nel prossimo capitolo, uno stato di tensione causa una variazione di tali frequenze proporzionale all'entità della tensione. La spettroscopia Raman è dunque un mezzo per poter risalire alla natura del tensore di tensione presente in un materiale: sarà oggetto della parte IV del lavoro mostrare come la si possa utilizzare nella pratica applicativa.

²Viene usata spesso, per indicare la geometria dell'esperimento, la notazione di Porto: se z_1 è l'asse parallelo alla direzione della radiazione incidente, z_2 quello relativo alla radiazione diffusa, x e y sono gli assi paralleli ai vettori polarizzazione della luce incidente e diffusa, si indicherà tale geometria con la scrittura $z_1(xy)z_2$.

3 Piezospettroscopia

Nella sezione precedente abbiamo mostrato come la spettroscopia Raman dia informazioni sui fononi in un cristallo, al punto Γ della prima zona di Brillouin. È stato anche detto come nella pratica, sfruttando le regole di selezione, si possano analizzare i diversi modi normali, di volta in volta visibili con la particolare configurazione sperimentale.

Si vedrà ora come uno stato tensionale, alterando la simmetria del cristallo e quindi modificando le frequenze fondamentali, in particolare al punto Γ , possa essere studiato attraverso un'indagine spettroscopica: è ormai usuale parlare di *piezospettroscopia* riferendosi a questo tipo di approccio sperimentale.

3.1 Parametri di Grüneisen generalizzati

In un cristallo all'equilibrio, sia $\omega_0(j)$ la frequenza di un certo modo normale (relativo cioè alla branca j) a $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ e $\boldsymbol{\epsilon}_0(j)$ il relativo vettore di polarizzazione: la relazione tra le due grandezze segue dall'equazione 1.9, ricordando l'ortonormalità degli autovettori:

$$\omega_0^2(j) = \boldsymbol{\epsilon}_0^*(j) \mathbf{D}_0 \boldsymbol{\epsilon}_0(j) , \quad (3.1)$$

essendo \mathbf{D}_0 la matrice dinamica del cristallo.

In presenza di uno stato tensionale, si può esprimere tale matrice come una serie di potenze delle componenti della deformazione $\eta_{\alpha\beta}$ associati alla tensione [8]:

$$\mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_0 + \sum_{\alpha\beta} \left. \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \right|_0 \eta_{\alpha\beta} = \mathbf{D}_0 + \Delta \mathbf{D} , \quad (3.2)$$

e le frequenza dei modi normali nel cristallo in tensione, $\omega_1(j)$ saranno calcolate da:

$$\omega_1^2(j) = \boldsymbol{\epsilon}_1^*(j) \mathbf{D}_1 \boldsymbol{\epsilon}_1(j) , \quad (3.3)$$

in cui $\boldsymbol{\epsilon}_1(j)$ è il vettore polarizzazione del modo j nel cristallo in tensione.

D'altra parte, al primo ordine si può scrivere:

$$\omega_1^2(j) = \omega_0^2(j) + \Delta [\omega^2(j)] , \quad (3.4)$$

dove la correzione $\Delta [\omega^2(j)]$, in teoria delle perturbazioni al primo ordine (vedi il riferimento [9] per i dettagli sulla teoria delle perturbazioni applicata alla matrice dinamica), è:

$$\Delta [\omega^2(j)] = \boldsymbol{\epsilon}_0^*(j) \Delta \mathbf{D} \boldsymbol{\epsilon}_0(j) , \quad (3.5)$$

cioè:

$$\Delta [\omega^2(j)] = \sum_{\alpha\beta} \epsilon_0^*(j) \left. \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \right|_0 \epsilon_0(j) \eta_{\alpha\beta} . \quad (3.6)$$

Ricordando la 3.1, si può scrivere:

$$\Delta [\omega^2(j)] = \sum_{\alpha\beta} \left. \frac{\partial \omega^2(j)}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \right|_0 \eta_{\alpha\beta} \quad (3.7)$$

o, equivalentemente:

$$\frac{\Delta [\omega^2(j)]}{2\omega_0^2(j)} = - \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta}(j) \eta_{\alpha\beta} , \quad (3.8)$$

dove si sono introdotti dei coefficienti, che chiameremo *parametri di Grüneisen generalizzati*:

$$\gamma_{\alpha\beta}(j) = - \frac{1}{\omega_0(j)} \left. \frac{\partial \omega(j)}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \right|_0 . \quad (3.9)$$

Tali coefficienti rappresentano la variazione della frequenza del modo di vibrazione j in presenza della componente di strain $\eta_{\alpha\beta}$; il loro nome nasce dall'analogia formale con il cosiddetto *parametro di Grüneisen*, che noi definiremo più avanti (sezione 3.3, equazione 3.22).

Abbiamo introdotto per primi questi coefficienti soprattutto perché il formalismo che porta alla loro definizione è, a nostro modo di vedere, il più elegante nel mostrare come uno stato di deformazione porti a modificazione delle frequenze fononiche. Il loro uso, tuttavia, non è direttamente applicativo in piezospettroscopia, mentre sono molto utili nello studio del comportamento del coefficiente di dilatazione termica al variare della temperatura [10]. Nelle sezioni che seguono, introdurremo altre costanti — che chiameremo genericamente *costanti piezospettroscopiche* — via via più immediate nella loro applicazione, fino a definire, in sezione 3.5, i coefficienti che legano in modo diretto lo stato tensionale in un cristallo con la modificazione delle frequenze dei modi normali.

3.2 Modificazione delle costanti di forza

Nella sezione precedente abbiamo introdotto i parametri di Grüneisen generalizzati, quali costanti che regolano la modificazione dei fononi in presenza di deformazione: quest'ultima era vista come una perturbazione sulla matrice dinamica, che portava in modo diretto alle costanti sopracitate.

Un approccio diverso, introdotto da Ganesan e altri [11], tratta la deformazione come perturbazione direttamente sulle costanti di forza in un cristallo: seguiamo questo formalismo, applicandolo ad un cristallo con due atomi per cella, come sono i semiconduttori oggetto di questo lavoro. Per questo, partiamo dall'equazione del moto 1.6, scritta per i due atomi della cella primitiva:

detta u_ν la componente in direzione ν dello spostamento relativo tra i due atomi, tale equazione è:

$$m\ddot{u}_\nu = - \sum_{\mu} K_{\mu\nu} u_\mu \quad (3.10)$$

dove m è la massa ridotta dei due atomi e $K_{\mu\nu}$ è la costante di forza tra le direzioni μ e ν .

In presenza di deformazione, la costante di forza viene scritta come:

$$K_{\mu\nu} = K_{\mu\nu}^0 + \sum_{\alpha\beta} \left. \frac{\partial K_{\mu\nu}}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \right|_0 \eta_{\alpha\beta} , \quad (3.11)$$

dove $K_{\mu\nu}^0$ si riferisce allo stato indeformato. I coefficienti che regolano la variazione delle costanti di forza secondo la 3.11 sono raccolti in un tensore $\tilde{\mathbf{K}}$ di componenti

$$\tilde{K}_{\mu\nu\alpha\beta} = \left. \frac{\partial K_{\mu\nu}}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \right|_0 . \quad (3.12)$$

Dalla definizione della matrice dinamica 1.10, si intuisce come una modificazione delle costanti di forza porti comunque ad una modificazione della matrice dinamica e quindi, in virtù della sezione precedente, a una modificazione delle frequenze fononiche. Le costanti che regolano tale modificazione sono, nell'approccio di Ganesan, le componenti del tensore $\tilde{\mathbf{K}}$.

Il pregio di questa rappresentazione sta nel fatto che dall'analisi di $\tilde{\mathbf{K}}$ si può dedurre direttamente il numero di costanti piezospettroscopiche indipendenti di una data struttura cristallina. È poi intuitivo che il numero di costanti indipendenti sia lo stesso, quale sia il modo di definirle, sia cioè che si parli di parametri di Grüneisen generalizzati, o delle costanti introdotte da Ganesan, o degli altri coefficienti che verranno definiti nelle sezioni successive. Veniamo quindi a mostrare, con considerazioni di pura simmetria, quante e quali sono le costanti indipendenti per la struttura del diamante e della zincoblenda, in cui cristallizzano i semiconduttori da noi considerati.

Per definizione, il tensore $\tilde{\mathbf{K}}$ ha 81 componenti; tale numero si riduce a 36, notando che $\tilde{K}_{\mu\nu\alpha\beta} = \tilde{K}_{\alpha\beta\mu\nu}$. Infatti, $\tilde{K}_{\mu\nu\alpha\beta}$ è la variazione della costante di forza tra le direzioni μ e ν in seguito all'applicazione della componente di deformazione $\alpha\beta$: ciò è lo stesso che considerare la variazione della costante di forza tra le direzioni α e β , in seguito a deformazione $\mu\nu$. Inoltre, dalla simmetria delle costanti di forza (vedi la definizione 1.4) e della matrice di deformazione, segue che $\tilde{\mathbf{K}}$ è invariante per scambi di indici $\mu \leftrightarrow \nu$ e $\alpha \leftrightarrow \beta$, quindi le componenti indipendenti rimangono 21.

A questo punto, intervengono le condizioni di simmetria imposte dalla struttura considerata¹: nel caso di cella cubica, da 21 si passa a tre componenti

¹Il problema è del tutto analogo a quello del tensore delle costanti elastiche di un cristallo

indipendenti e non nulle, che chiameremo, in notazione ridotta (di Voigt), in analogia con le costanti elastiche:

$$\begin{aligned}\tilde{K}_{11} &= \tilde{K}_{xxxx} = \tilde{K}_{yyyy} = \tilde{K}_{zzzz} \\ \tilde{K}_{12} &= \tilde{K}_{xxyy} = \tilde{K}_{yyzz} = \tilde{K}_{zzxx} \\ \tilde{K}_{44} &= \tilde{K}_{xyxy} = \tilde{K}_{yzyz} = \tilde{K}_{zxzx}\end{aligned}\tag{3.13}$$

Tali coefficienti rappresentano nell'ordine:

- la variazione della costante di forza lungo una direzione in seguito a deformazione nella stessa direzione;
- la variazione della costante di forza lungo una direzione in seguito a deformazione in una direzione ortogonale;
- la variazione della costante di forza tra due direzioni ortogonali in seguito a deformazione di taglio nel piano definito dalle stesse direzioni.

In termini di modi normali, concludiamo che le tre costanti piezospettroscopiche indipendenti descrivono le tre seguenti variazioni dei modi normali:

- variazione della frequenza del fonone polarizzato nella stessa direzione di una deformazione normale (\tilde{K}_{11});
- variazione della frequenza del fonone polarizzato nella direzione ortogonale a quella di una deformazione normale (\tilde{K}_{12});
- variazione della frequenza sia del fonone polarizzato lungo la diagonale tra le direzioni che definiscono il piano nel quale è applicata la deformazione di taglio, che di quello ad esso ortogonale (\tilde{K}_{44}).

3.3 Potenziali di deformazione fononica

Abbiamo dimostrato finora che in presenza di deformazione c'è una modificazione delle frequenze fononiche, caratterizzata da tre componenti indipendenti. Queste possono essere espresse in termini di parametri di Grüneisen generalizzati o in termini delle componenti $\tilde{K}_{\mu\nu\alpha\beta}$. Da un punto di vista sperimentale, la modificazione dei fononi si apprezza eseguendo esperimenti in cui in un monocristallo vengano creati degli stati tensionali tali da rendere evidenti ora l'una, ora l'altra costante piezospettroscopica. In particolare, un semiconduttore formato da un singolo elemento (come può essere Si o Ge) è completamente caratterizzato dalla

generico: il tensore $\tilde{\mathbf{K}}$ e il tensore di Hooke hanno infatti la stessa simmetria, ed è un fatto generale che il numero di costanti piezospettroscopiche indipendenti sia uguale al numero delle costanti elastiche indipendenti, dato un certo materiale.

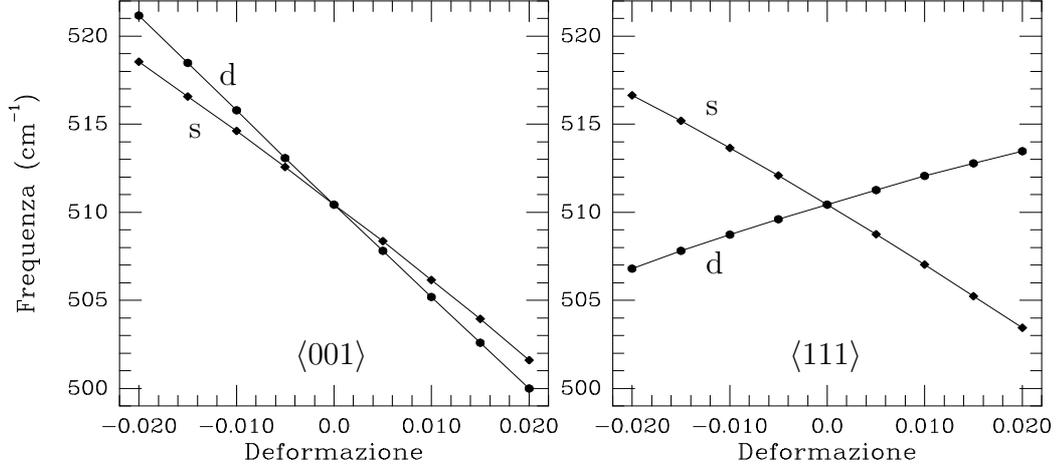


Fig. 3.1: Variazioni delle frequenze a centro zona del silicio in seguito a deformazioni uniassiali lungo $\langle 001 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ (Risultati ottenuti dal calcolo presentato nella parte III).

variazione delle frequenze in campioni sollecitati da tensione uniassiale lungo le direzioni $\langle 001 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

Si riportano di seguito i risultati ottenuti per il silicio a partire dal lavoro pionieristico di Anastassakis e altri [12].

Deformazione lungo $\langle 001 \rangle$

In assenza di tensione, il silicio ha tre modi degeneri al punto Γ ; quando si applica una deformazione uniassiale in direzione $\langle 001 \rangle$ ², si ha un globale spostamento delle frequenze, verso valori maggiori se la corrispondente tensione è di compressione e viceversa se di trazione. Inoltre, si ha una parziale rimozione della degenerazione, evidente dallo sdoppiamento del picco Raman: si ottengono una frequenza di singoletto e una di doppietto (doppiamente degeneri)³(vedi la figura 3.1).

Definiamo tre parametri

$$p = \frac{\tilde{K}_{11}}{m}, \quad q = \frac{\tilde{K}_{12}}{m}, \quad r = \frac{\tilde{K}_{44}}{m}, \quad (3.14)$$

²Negli esperimenti si impone una tensione uniassiale τ di compressione, che causa una contrazione $s_{11}\tau$ nella stessa direzione e gli allungamenti $s_{12}\tau$ nelle due direzioni ortogonali, dove s_{ij} sono le componenti della matrice di cedevolezza del cristallo. Imporre una deformazione equivale ad aggiungere a questo stato di tensione una pressione idrostatica tale da produrre una contrazione $-s_{12}\tau$ nelle tre direzioni, in modo da ottenere una sola componente di allungamento $\eta_{001} = (s_{11} - s_{12})\tau$.

³Non è rigoroso, nella cella deformata, parlare di modi longitudinali e trasversali, per le considerazioni fatte nella sezione 1.3: è per questo che si preferisce parlare, in questo caso, di singoletto e doppietto.

dove m è la massa ridotta dei due atomi; le quantità adimensionali

$$\frac{p}{\omega_0^2}, \quad \frac{q}{\omega_0^2}, \quad \frac{r}{\omega_0^2} \quad (3.15)$$

sono chiamate *potenziali di deformazione fononica* del cristallo. Si può dimostrare [12] che:

$$\omega_{001}^s = \omega_0 + \frac{p}{2\omega_0} \eta_{001} \quad (3.16)$$

$$\omega_{001}^d = \omega_0 + \frac{q}{2\omega_0} \eta_{001} \quad (3.17)$$

dove con η_{001} si è indicato l'allungamento nella direzione scelta e con $\omega_{001}^{s,d}$ la frequenza (di singoletto o doppietto) modificata.

Il discorso va riferito sempre alla particolare orientazione cristallografica del campione, che stabilisce le componenti di polarizzazione visibili nell'esperimento. Bisogna infatti tener conto che le regole di selezione si applicano al cristallo in tensione, dove è stata alterata la simmetria originaria⁴.

Nel caso del silicio sollecitato lungo $\langle 001 \rangle$, in un esperimento in cui la luce eccitante e quella diffusa viaggiano lungo la direzione $\langle 110 \rangle$ (esperimento in *retrodiffusione*, o *backscattering*), si vede il singoletto se $\epsilon_e \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ e $\epsilon_s \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$, mentre si vede un picco del doppietto se $\epsilon_e \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ e $\epsilon_s \parallel \langle 001 \rangle$. Se il cristallo è orientato nelle tre direzioni principali $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$, in un esperimento in retrodiffusione è visibile solo un picco del doppietto.

Dalle equazioni 3.16 e 3.17 si può ricavare anche direttamente un collegamento tra i potenziali di deformazione fononica e i parametri di Grüneisen generalizzati, infatti, tenendo conto che la deformazione η è relativa a una compressione (cioè negativa), si ha:

$$\gamma_{xx}^s = \frac{1}{\omega_0} \frac{\partial \omega_{001}^s}{\partial \eta_{001}} = \frac{p}{2\omega_0^2}; \quad (3.18)$$

in modo del tutto analogo, otteniamo:

$$\gamma_{xx}^d = \frac{q}{2\omega_0^2}. \quad (3.19)$$

Deformazione lungo $\langle 111 \rangle$

Anche in questo caso si assiste a una rimozione della tripla degenerazione in un doppietto e un singoletto (in retrodiffusione, su un cristallo orientato $\langle 110 \rangle$, sollecitato lungo $\langle 111 \rangle$), con uno sdoppiamento di frequenze:

$$\omega_{111}^s - \omega_{111}^d = \frac{3}{2} \frac{r}{\omega_0} \eta_{111}. \quad (3.20)$$

⁴Per un discorso esauriente sull'argomento, si veda il riferimento [13]

Per collegare il potenziale di deformazione fononica relativo ad allungamento lungo la direzione $\langle 111 \rangle$ con i parametri di Grüneisen generalizzati, ricordiamo che tale allungamento è equivalente, nel riferimento $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, a tre deformazioni di taglio nei tre piani ortogonali della cella cubica. Ciascuna di queste contribuisce in maniera uguale (e indipendente) alla variazione della frequenza del fonone polarizzato lungo la diagonale del cubo e di quello ad esso ortogonale, variazione che si manifesta dallo sdoppiamento singoletto–doppietto. Quindi, ad esempio, il parametro di Grüneisen γ_{xy}^s tien conto di un terzo della variazione della frequenza del singoletto dovuta a deformazione lungo $\langle 111 \rangle$.

Ciò premesso, possiamo scrivere:

$$\gamma_{xy}^s - \gamma_{xy}^d = \frac{1}{3} \frac{\partial (\omega_{111}^s - \omega_{111}^d)}{\partial \eta_{111}} = \frac{r}{2\omega_0^2}. \quad (3.21)$$

È usuale, come scelta di costanti piezospettroscopiche indipendenti, considerare delle combinazioni lineari dei potenziali di deformazione fononica, che si ottengono direttamente dai risultati degli esperimenti sopra descritti:

$$\frac{r}{\omega_0^2}, \quad \frac{p-q}{2\omega_0^2}, \quad \frac{p+2q}{6\omega_0^2} = \gamma_G.$$

Tali quantità si riferiscono nell'ordine allo sdoppiamento causato da deformazione lungo $\langle 111 \rangle$, a quello causato da deformazione lungo $\langle 001 \rangle$ e allo spostamento contemporaneo dei tre modi normali in presenza di una pressione idrostatica. L'ultima costante è il cosiddetto parametro di Grüneisen, che viene definito da:

$$\gamma_G = - \frac{V_0}{\omega_0} \left. \frac{\partial \omega}{\partial V} \right|_0, \quad (3.22)$$

in cui V è il volume della cella.

Si può mostrare [14] che γ_G è esprimibile in termini dei parametri di Grüneisen generalizzati, come

$$\gamma_G = \frac{1}{3} (\gamma_{xx} + \gamma_{yy} + \gamma_{zz}). \quad (3.23)$$

Il parametro di Grüneisen è la prima costante piezospettroscopica ad essere stata misurata [15, 16]; è stata introdotta da Grüneisen nella sua teoria della dilatazione termica dei solidi⁵. Inoltre, è una grandezza facile da calcolare teoricamente e verrà utilizzata nel nostro lavoro nella parte di calcoli *ab initio*.

3.4 Costanti fonoelastiche

Presentiamo ora un formalismo alternativo — ma, come vedremo, che si riferisce alle stesse grandezze — introdotto da Nielsen [17], in cui lo spostamento della

⁵E. Grüneisen, *Handbuch Physik* **10**, 1 (1926).

frequenza in presenza di una deformazione è calcolato a partire da coefficienti chiamati *costanti fonoelastiche*. Nielsen definisce il tensore:

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} \Omega_1 & \Omega_6 & \Omega_5 \\ \Omega_6 & \Omega_2 & \Omega_4 \\ \Omega_5 & \Omega_4 & \Omega_3 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

come la radice quadrata della matrice dinamica⁶. In questo modo si ottengono le frequenze dei modi normali e i vettori di polarizzazione come autovalori e autovettori di $\mathbf{\Omega}$. Le componenti del tensore vengono ora sviluppate in serie di potenze rispetto alla deformazione⁷:

$$\Omega_i = \omega_0 \left[\delta_i + \sum_j \Omega_{ij} \eta_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \Omega_{ijk} \eta_j \eta_k + \dots \right]. \quad (3.25)$$

dove δ_i è il simbolo di Kronecker in notazione ridotta: $\delta_1, \delta_2, \delta_3 = 1; \delta_4, \delta_5, \delta_6 = 0$. I coefficienti Ω_{ij} e Ω_{ijk} sono chiamate le *costanti fonoelastiche* del secondo e del terzo ordine: noi considereremo solo quelle del secondo ordine.

Vogliamo cercare un collegamento tra le costanti introdotte da Nielsen e i potenziali di deformazione fononica definiti nella sezione precedente; per questo, consideriamo due stati di deformazione:

Deformazione η_1 lungo $\langle 001 \rangle$

In questo caso, le frequenze dei modi normali sono, nella simbologia qui utilizzata, Ω_1 e Ω_2 , e si ha, in base alla 3.25:

$$\omega^s = \Omega_1 = \omega_0 (1 + \Omega_{11} \eta_1) \quad (3.26)$$

$$\omega^d = \Omega_2 = \Omega_3 = \omega_0 (1 + \Omega_{12} \eta_1) , \quad (3.27)$$

da cui:

$$\frac{\omega^s - \omega_0}{\omega_0} = \Omega_{11} \eta_1 . \quad (3.28)$$

Dalla 3.16 si ha:

$$\frac{\omega^s - \omega_0}{\omega_0} = \frac{p}{2\omega_0^2} \eta_1 \quad (3.29)$$

e quindi si ottiene

$$\Omega_{11} = \frac{p}{2\omega_0^2} \quad (3.30)$$

e analogamente

$$\Omega_{12} = \frac{q}{2\omega_0^2} . \quad (3.31)$$

⁶La radice quadrata di una matrice \mathbf{A} è una matrice che ha gli stessi autovettori di \mathbf{A} e autovalori uguali alla radice quadrata degli autovalori di \mathbf{A} .

⁷Viene usata la notazione ridotta: $\eta_1 = \eta_{xx}, \eta_2 = \eta_{yy}, \eta_3 = \eta_{zz}, \eta_4 = 2\eta_{xy}, \eta_5 = 2\eta_{yz}, \eta_6 = 2\eta_{zx}$.

Deformazione di taglio puro

Il tensore di deformazione che andiamo a considerare è:

$$\boldsymbol{\eta} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\eta_4 & \frac{1}{2}\eta_4 \\ \frac{1}{2}\eta_4 & 0 & \frac{1}{2}\eta_4 \\ \frac{1}{2}\eta_4 & \frac{1}{2}\eta_4 & 0 \end{pmatrix}; \quad (3.32)$$

Dalla 3.25: $\Omega_4 = \omega_0 \Omega_{44} \eta_4$, mentre le frequenze dei modi normali sono $\omega^s = \Omega_1 + 2\Omega_4$ e $\omega^d = \Omega_1 - \Omega_4$, quindi

$$\Delta\omega = 3\Omega_4 = 3\omega_0 \Omega_{44} \eta_4. \quad (3.33)$$

Per confrontare Ω_{44} con il corrispondente potenziale di deformazione fononica, ricordiamo che $\frac{r}{\omega_0^2}$ si riferisce a uno stato di contrazione normale lungo $\langle 111 \rangle$, che è equivalente a uno stato di deformazione di puro taglio nei tre piani ortogonali di riferimento principale:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta \end{pmatrix}_{111} \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & \frac{\eta}{2} & \frac{\eta}{2} \\ \frac{\eta}{2} & 0 & \frac{\eta}{2} \\ \frac{\eta}{2} & \frac{\eta}{2} & 0 \end{pmatrix}_{001}, \quad (3.34)$$

dove l'indice 111 sta a significare che le matrici sono scritte nel riferimento che ha la direzione $\langle 111 \rangle$ come asse z. Quindi, per confronto col tensore di Nielsen: $\eta_4 = \eta$, e dunque possiamo scrivere, in base alla 3.20 e alla 3.33:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{3}{2} \frac{r}{\omega_0^2} \eta_4 = 3 \Omega_{44} \eta_4, \quad (3.35)$$

ottenendo infine:

$$\Omega_{44} = \frac{r}{2\omega_0^2}. \quad (3.36)$$

In definitiva, le costanti fonoelastiche altro non sono che la metà dei potenziali di deformazione fononica.

3.5 Coefficienti piezospettrici

Veniamo ora a considerare l'ultimo approccio alla piezospettricità, in cui le variazioni delle frequenze fononiche sono viste come un effetto diretto della tensione meccanica presente nel cristallo. In generale, potremo scrivere per il modo j a $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$:

$$\omega(j) = \omega_0 + \sum_{\alpha\beta} \Pi_{\alpha\beta}(j) \sigma_{\alpha\beta}, \quad (3.37)$$

esprimendo la differenza tra la frequenza nel cristallo sotto tensione e quella nel cristallo all'equilibrio come un effetto lineare delle componenti di tensione presenti.

I termini $\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{j})$, definiti da

$$\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{j}) = \left. \frac{\partial\omega(\mathbf{j})}{\partial\sigma_{\alpha\beta}} \right|_0, \quad (3.38)$$

sono chiamati *coefficienti piezospettroscopici* e sono una proprietà del cristallo (o, in genere, del materiale considerato).

Quest'ultimo punto di vista è quello più vicino alla realtà applicativa, in cui si ha a che fare con stati di tensione incogniti, e si eseguono misure spettroscopiche da cui si ricavano le differenze $\Delta\omega(\mathbf{j})$. Non si deve però pensare che il formalismo ora presentato sia distante dai punti di vista indicati nelle sezioni precedenti: infatti, consideriamo ora ad esempio un cristallo di silicio. Imponendo una tensione normale σ_{001} lungo $\langle 001 \rangle$ e mantenendo la simbologia relativa ai modi normali usata in sezione 3.3, la 3.37 diventa semplicemente, per il modo di singoletto:

$$\omega_{001}^s = \omega_0 + \Pi_{001}^s \sigma_{001}. \quad (3.39)$$

Tale equazione può essere confrontata direttamente con la 3.16 e la 3.30, ricordando che $\eta_{001} = (s_{11} - s_{12}) \sigma_{001}$ (vedi nota 2 a pagina 19), ottenendo:

$$\Pi_{001}^s = \frac{p}{2\omega_0} (s_{11} - s_{12}) = \omega_0 \Omega_{11} (s_{11} - s_{12}); \quad (3.40)$$

in modo del tutto analogo, si ricava:

$$\Pi_{001}^d = \frac{q}{2\omega_0} (s_{11} - s_{12}) = \omega_0 \Omega_{12} (s_{11} - s_{12}). \quad (3.41)$$

Per quanto riguarda la terza costante indipendente, consideriamo uno stato di tensione di taglio puro

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} 0 & \tau & \tau \\ \tau & 0 & \tau \\ \tau & \tau & 0 \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

Tale stato può essere visto come la somma di tre tensioni di taglio nei tre piani principali della cella:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tau \\ 0 & \tau & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \tau \\ 0 & 0 & 0 \\ \tau & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

Ciascuna di queste componenti di tensione, contribuisce alla variazione del fonone lungo la diagonale della cella cubica e di quelli ad esso ortogonali (sono questi i fononi interessati dallo stato tensionale 3.42) allo stesso modo. In altre parole, se chiamiamo $\Pi_{\boldsymbol{\tau}}$ il coefficiente piezospettroscopico relativo allo sdoppiamento delle frequenze dovuto al tensore 3.42 e Π_{τ}^{s-d} i coefficienti relativi a ciascuna componente (non possono che essere uguali, per simmetria), si ha che

$$\Pi_{\boldsymbol{\tau}} = 3\Pi_{\tau}^{s-d}. \quad (3.44)$$

La deformazione che produce lo stato di tensione $\boldsymbol{\tau}$ è uno scorrimento nei tre piani xy , yz , zx , che è equivalente a una deformazione η_{111} lungo la direzione $\langle 111 \rangle$ pari a:

$$\eta_{111} = s_{44} \tau, \quad (3.45)$$

in cui s_{44} è la costante elastica di cedevolezza relativa agli scorrimenti.

Dall'equazione 3.20, otteniamo dunque che:

$$\omega_{111}^s - \omega_{111}^d = \frac{3}{2} \frac{r}{\omega_0} s_{44} \tau = \Pi_{\boldsymbol{\tau}} \tau \quad (3.46)$$

Tenuto conto infine della 3.44, possiamo scrivere:

$$\Pi_{\boldsymbol{\tau}}^{s-d} = \frac{r}{2\omega_0} s_{44} = \omega_0 \Omega_{44} s_{44} \quad (3.47)$$

Arrivati a questo punto, ci viene spontaneo ridefinire i tre coefficienti piezospettroscopici indipendenti, in analogia con le costanti piezospettroscopiche viste finora, come:

$$\Pi_{001}^s = \Pi_{11} \quad \Pi_{001}^d = \Pi_{12} \quad \Pi_{\boldsymbol{\tau}}^{s-d} = \Pi_{44}. \quad (3.48)$$

Nella parte quarta, relativa alle applicazioni, verranno presentati alcuni modi di affrontare il problema della determinazione del tensore di tensione attraverso misure degli spostamenti di frequenza, supponendo di conoscere i coefficienti piezospettroscopici da una preliminare *calibrazione*. Quest'operazione verrà descritta nelle prossime due parti del lavoro, in cui si affronta l'argomento da due punti di vista completamente diversi: uno sperimentale e uno computazionale.

Mentre la parte computazionale da noi svolta è del tutto autoconsistente e completa, nella parte sperimentale si giunge alla determinazione di un solo coefficiente, per limitazioni dell'apparato strumentale e per il breve tempo a nostra disposizione. Tuttavia, è un esempio di procedimento di calibrazione, i cui risultati — pur non essendo completi — sono buoni e dimostrano che con relativa facilità si possa giungere alla caratterizzazione piezospettroscopica di un materiale in vista delle applicazioni su strutture elettroniche descritte nell'ultima parte del lavoro.

Parte II

Calibrazione sperimentale

4 Esperimenti preliminari

Visto il formalismo alla base della piezospettroscopia, ci si rende conto che la chiave della determinazione dello stato tensionale in un materiale a partire da misure delle frequenze dei modi normali sta nella conoscenza delle costanti indipendenti che regolano il fenomeno. In particolare, tra le varie costanti piezospettroscopiche, nelle applicazioni è comodo utilizzare direttamente i coefficienti piezospettroscopici definiti nella sezione 3.5, che vanno determinati per ogni materiale su cui si vogliono compiere misure di tensione.

Il modo tradizionale che si adotta a questo fine è la misura delle frequenze Raman di un cristallo orientato nel modo voluto al quale si impongono indipendentemente le componenti della tensione necessarie. In questa parte del lavoro si procederà per questa via, cercando di determinare i coefficienti piezospettroscopici relativi ad uno sforzo uniassiale lungo la direzione $\langle 001 \rangle$ e uno sforzo di taglio nel piano $\{001\}$, per un cristallo orientato nelle direzioni principali $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, per il quale è visibile, in configurazione retrodiffusa, un solo modo di vibrazione.

Come si vedrà in sezione 5.2, la prova meccanica necessaria a creare una tensione di taglio puro richiede che i campioni siano tagliati in una forma particolarmente sensibile alle sollecitazioni meccaniche: la bassissima tenacità del silicio monocristallino fa sì che il cristallo si rompa prima che sia raggiunto uno sforzo sufficiente alla determinazione del relativo coefficiente piezospettroscopico.

Questa parte del lavoro è comunque una presentazione di quella che dovrebbe essere la via da seguire, essendo la procedura valida nei suoi aspetti fondamentali, anche se adatta a materiali più tenaci (sono in corso d'opera calibrazioni di zirconia) e a cristalli con la minima presenza di difetti possibile. Infine, preannunciamo che nella parte III giungiamo alla conoscenza di tutti i coefficienti piezospettroscopici mediante calcoli da principi primi, metodica che non soffre delle limitazioni da noi incontrate nella calibrazione sperimentale.

Si presentano ora gli esperimenti preliminari da noi svolti per caratterizzare lo spettroscopio utilizzato e i campioni a nostra disposizione: questa fase del lavoro è necessaria per avere una sicura stima dell'errore di cui tener conto nella procedura di calibrazione.

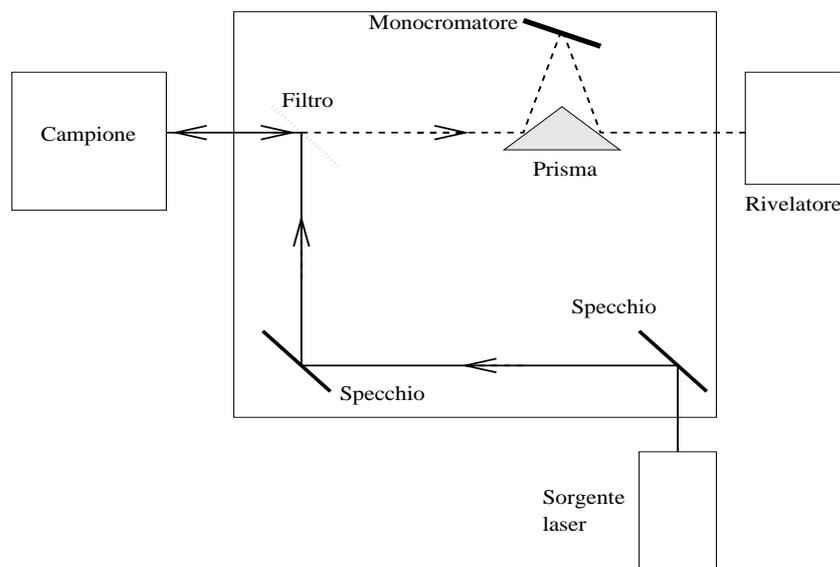


Fig. 4.1: Schema dello spettroscopio usato negli esperimenti.

4.1 Caratterizzazione dello strumento

4.1.1 Descrizione dello strumento

Lo strumento usato sia negli esperimenti di calibrazione che nelle applicazioni successive è uno spettroscopio della *Renishaw*, di risoluzione garantita di 2 cm^{-1} , dotato di monocromatore a reticolo diffrattivo con 1600 righe per cm e di un rivelatore ad accoppiamento di carica (CCD). Viene utilizzato un laser a ioni Argon a lunghezza d'onda di 514.8 nm , focalizzato sul campione in configurazione retro-diffusa da un microscopio Olympus dotato di obiettivi a 10, 20 e 50 ingrandimenti. Con l'obiettivo maggiore, lo spot del laser ha un diametro di circa $4 \mu\text{m}$.

Lo spettro viene raccolto attraverso il software *Renishaw WIRE* e analizzato con il programma *GRAMS/32* della Galactic Industries Corporation; in tutto il lavoro, i picchi sono approssimati da una somma di una gaussiana con una laurenziana.

4.1.2 Precisione delle misure

L'errore che si commette nella valutazione del centro di un picco Raman è dovuto sia all'imprecisione strumentale che a errori nella procedura di *fitting* dello spettro. Per valutare l'entità dell'incertezza sul valore finale ottenuto, sono stati raccolti venti spettri da un campione di silicio monocristallino, nello stesso punto e senza variare la messa a fuoco del microscopio. Il tempo di raccolta dei dati è stato

fissato a 1 secondo, con il laser alla massima intensità; in questo modo la misura è stata completata entro un minuto.

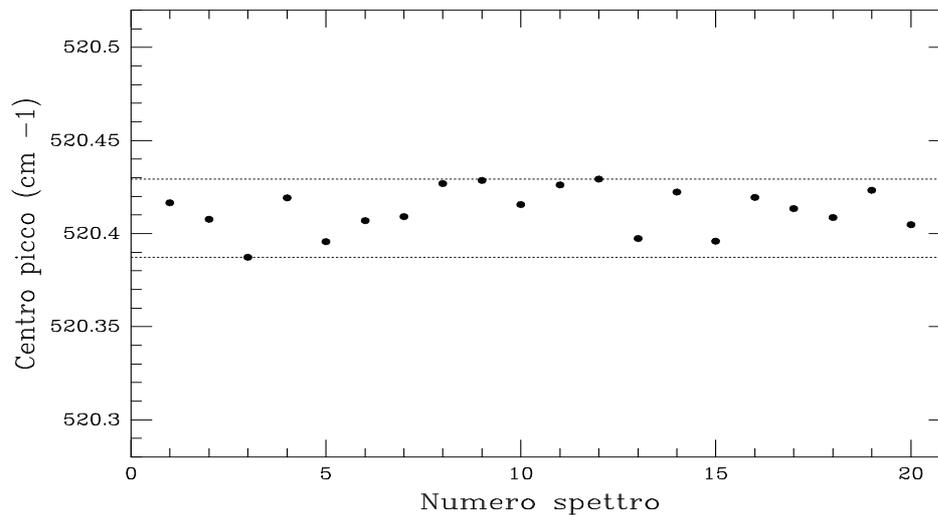


Fig. 4.2: Misure del centro picco del silicio nello stesso punto del campione

Il risultato, visibile in figura 4.2, mostra che le misure sono tutte entro un intervallo di $0,04 \text{ cm}^{-1}$: nel seguito, questo sarà il valore assegnato all'incertezza sulla determinazione del centro del picco del silicio.

4.1.3 Stabilità dello strumento

È importante sapere dopo quanto tempo lo strumento raggiunge la stabilità, riguardo l'intensità del laser e la determinazione della posizione (in frequenza) dei picchi. Riguardo il laser, la casa costruttrice garantisce l'intensità di regime 45 minuti dopo l'accensione; anche in tempi più lunghi, però, si nota una deriva lineare nel tempo quando si determina la posizione del centro di un picco. In figura 4.3 se ne ha un esempio.

È stato riscontrato che dopo cinque ore dall'accensione, la posizione del picco allo zero varia di $0,05 \text{ cm}^{-1}$ in un'ora: si può dunque ritenere lo strumento stabile, nota l'incertezza riportata in sezione 4.1.2. Tutte le misure effettuate in questo lavoro sono state svolte a strumento stabile e, comunque, si sono riportati i dati relativi ad un riferimento obiettivo, come specificato nella prossima sezione.

4.1.4 Riferimento interno

Pur lavorando a strumento stabile, è bene avere sempre un riferimento che svincoli il risultato delle misure da errori strumentali; riferimenti oggettivi sono dati o dal picco dovuto alla luce del laser diffusa elasticamente dal campione e che non viene smorzata del tutto dagli appositi filtri ottici¹, oppure dai picchi di fluorescenza di gas. Sono infatti in commercio lampade a fluorescenza che emettono radiazione luminosa a diverse frequenze, in varie regioni dello spettro: noi avevamo a disposizione una lampada al neon.

Da una misura di prova (figura 4.3), è risultato però che i picchi del neon nella regione di nostro interesse (attorno al picco del silicio, a circa 520 cm^{-1}) hanno stabilità minore del picco del laser, che quindi è stato scelto come riferimento nelle nostre misure.

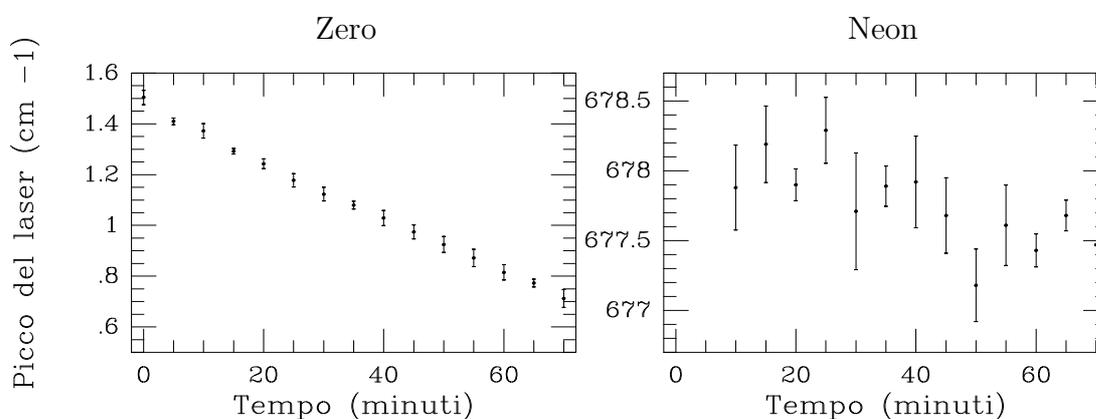


Fig. 4.3: Stabilità del picco del laser rispetto al picco del neon. Si nota anche la deriva lineare dello strumento, un'ora dopo l'accensione; le barre d'errore sono la deviazione standard di cinque misure per punto.

4.2 Caratterizzazione dei campioni

I campioni su cui sono state svolte le misure di calibrazione sono stati ricavati da dischetti di silicio cresciuto col metodo Czochralski, di diametro 50 mm e spessore 4 mm. Sulla superficie lucidata dei campioni sono stati presi spettri in diversi punti, modificando di volta in volta la messa a fuoco del microscopio: la determinazione del centro del picco soffre di un'incertezza pari a $0,25\text{ cm}^{-1}$; ciò dovrebbe essere dovuto alla non perfetta uniformità della superficie, lucidata meccanicamente.

¹In un esperimento Raman, la maggior parte dei fotoni vengono diffusi elasticamente (scattering di Rayleigh), quindi negli apparati sperimentali sono predisposti dei filtri per eliminare la radiazione alla frequenza dei fotoni incidenti (detta anche *frequenza di plasma*); in ogni caso, un picco dovuto allo scattering elastico c'è sempre, e può essere usato come riferimento interno.

4.2.1 Orientazione dei campioni

Per ricavare dai dischetti i campioni in forma di barrette $38 \times 8 \times 4$ mm, è stato necessario orientarli nella direzione voluta. Per farlo, si è misurata la variazione di intensità del picco Raman con l'orientazione del campione, secondo la 2.4. Tale equazione, nella configurazione in retrodiffusione, analizzando la luce diffusa nella stessa direzione di polarizzazione di quella incidente, diventa [18]:

$$\mathcal{I} \propto \cos^2(2\theta) \quad (4.1)$$

dove θ è l'angolo tra l'asse $\langle 001 \rangle$ e la proiezione della direzione di polarizzazione della luce incidente sul piano 100.

Ruotando sistematicamente di cinque gradi in cinque gradi il campione sotto il microscopio a partire da un'orientazione casuale, si sono raccolti 5 spettri per posizione: in figura 4.4 si riportano i dati di intensità ottenuti.

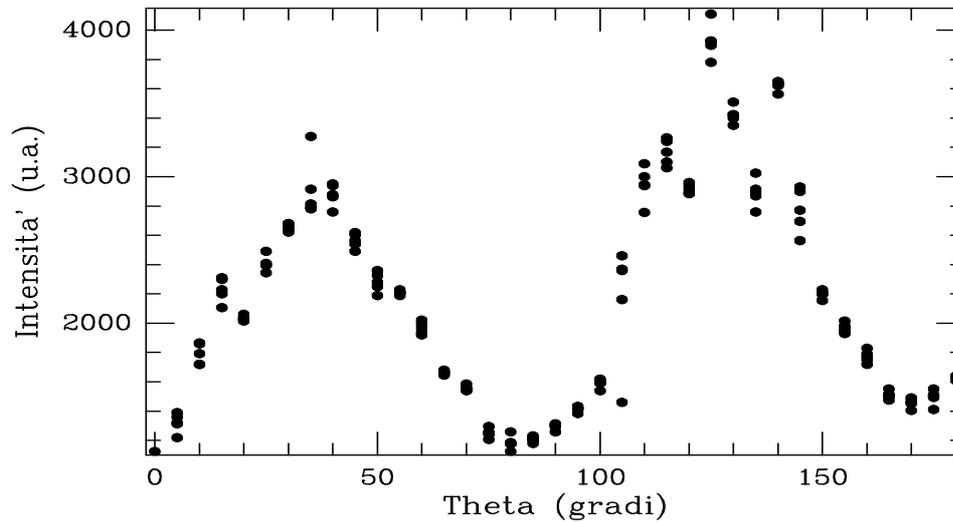


Fig. 4.4: Intensità del picco del silicio, in unità arbitrarie, al variare dell'orientazione del campione.

Come si nota dalla figura, sono ben definiti due minimi a 90° l'uno dall'altro, come è previsto dalla 4.1; il primo massimo è inoltre a 45° dal minimo, mentre il secondo non è ben definito, probabilmente perché le misure cadevano in un punto del campione con molti difetti.

Si può quindi concludere che la direzione $\langle 001 \rangle$ sta a circa 37° dalla posizione iniziale; stimiamo che l'errore dovuto all'orientazione e al taglio del campione sia entro i 5° .

5 Prove meccaniche

I campioni, orientati come descritto nel capitolo precedente, sono stati tagliati in forma di parallelepipedi di dimensioni $38 \times 8 \times 4$ mm, nelle tre direzioni principali della cella cubica: $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 100 \rangle$; in questo modo è possibile imporre in essi uno stato di tensione normale lungo la direzione $\langle 001 \rangle$. Invece di sollecitarli a compressione pura, si è preferito sottoporli ad una prova di flessione a quattro punti, come verrà descritto in sezione 5.1; il vantaggio di tale prova sta nella semplicità della procedura di carico del campione: una prova di compressione pura richiede macchinari più sofisticati e l'uso di cristalli il più perfetti possibile, per evitare rotture a bassi valori della tensione.

Per quanto riguarda lo stato di taglio puro, è stato necessario creare sui lati lunghi del campione due intagli a cuneo, come prescritto dalla particolare prova meccanica utilizzata (vedi sezione 5.2). Le lavorazioni meccaniche dei campioni, sebbene affidate ad una ditta specializzata, sono state purtroppo causa di introduzione di molti difetti sulle superfici dei cristalli, specialmente a livello degli intagli nei campioni da sottoporre a taglio puro. Per questo, non è stato possibile raggiungere valori di tensione di taglio sufficienti a determinare il relativo coefficiente piezospettroscopico con un margine di errore accettabile: ciò non deve essere visto però come un difetto della prova meccanica in sé, che — come verrà spiegato all'inizio del prossimo capitolo — in molti casi rappresenta l'unico mezzo per determinare il coefficiente piezospettroscopico relativo a tensione di taglio.

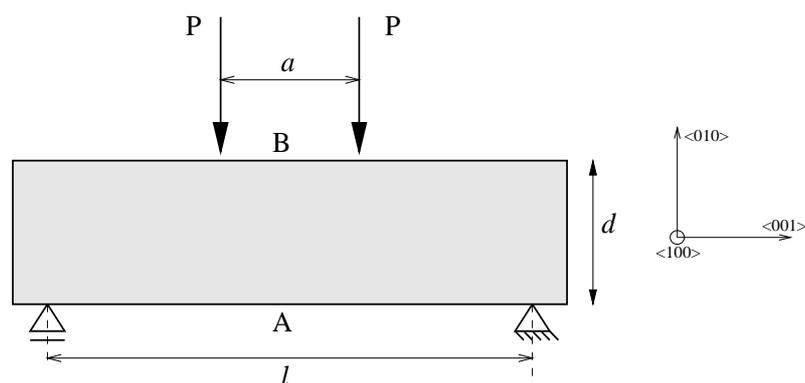


Fig. 5.1: Geometria di carico della prova di flessione a quattro punti.

5.1 Prova di flessione a quattro punti

Uno stato tensionale normale lungo la direzione $\langle 001 \rangle$ viene creato con la prova di flessione schematizzata in figura 5.1 nel punto contrassegnato con A. Secondo la teoria della trave semplice, se P è il carico imposto, la tensione in A è diretta lungo l'asse orizzontale e vale:

$$\sigma_A = \frac{3P(l-a)}{bd^2} \quad (5.1)$$

dove b è lo spessore della barretta e le altre grandezze sono le dimensioni geometriche della prova, riportate in figura 5.1.

L'equazione 5.1 non è però esatta, specialmente se la prova viene effettuata su materiali monocristallini; per calcolare esattamente la tensione nel punto A è stato svolto un calcolo agli elementi finiti, in cui sono state inserite le costanti elastiche del silicio monocristallino [19]:

$$c_{11} = 165,6 \text{ GPa} \quad c_{12} = 63,9 \text{ GPa} \quad c_{44} = 79,5 \text{ GPa}. \quad (5.2)$$

Dal calcolo risulta che con un carico di 100 kg, ripartito nelle due forze P di 50kg ciascuna, applicato a un campione delle dimensioni delle nostre barrette, con $a = 30 \text{ mm}$ e $l = 10 \text{ mm}$ sollecita i punti A con tensioni normali pari, nell'ordine, a 120 MPa e 180 MPa. In figura 5.2 si riporta la distribuzione delle tensioni lungo l'asse di simmetria del campione: si nota che la tensione normale lungo l'asse orizzontale non è perfettamente lineare e non è simmetrica, come invece prevede la teoria della trave semplice.

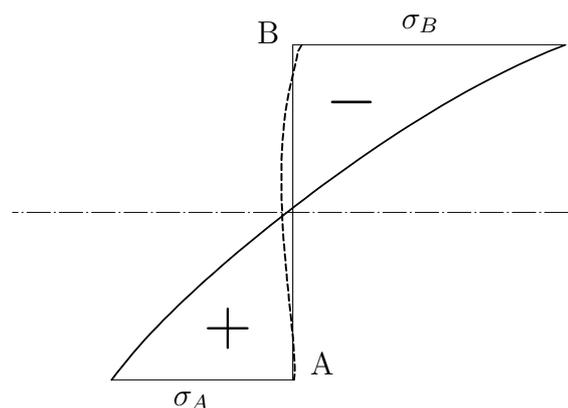


Fig. 5.2: Distribuzione delle tensioni lungo l'asse di simmetria A–B del campione. La linea continua si riferisce alla tensione normale lungo l'asse orizzontale, cioè lungo la direzione $\langle 001 \rangle$; la linea tratteggiata a quella lungo l'asse verticale.

5.2 Prova di flessione di tipo Iosipescu

Una tensione di taglio puro in un campione viene creata in un campione attraverso alcune prove meccaniche, chiamate *Iosipescu* dal nome del loro ideatore. Tra le varie condizioni di carico possibili, in questo lavoro è stata scelta la prova di flessione a quattro punti asimmetrica (figura 5.3); la geometria della prova e le dimensioni dei campioni da noi utilizzati sono riportati in figura 5.4.

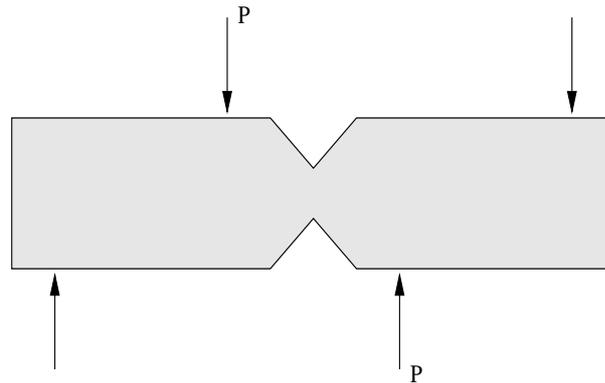


Fig. 5.3: Schema del carico nella prova di flessione asimmetrica di tipo Iosipescu.

La profondità degli intagli è scelta come il 22,5 % della larghezza del campione: tale valore dà i migliori risultati quanto a uniformità di distribuzione delle tensioni, come è stato dimostrato in calcoli ed esperimenti precedenti (vedi riferimento [20]).

Anche in questo caso, è stato svolto un calcolo agli elementi finiti per caratterizzare la prova quando si usano campioni monocristallini: nella sezione che segue se ne riportano i risultati. Inoltre, in sezione 5.2.2 viene studiato, sempre

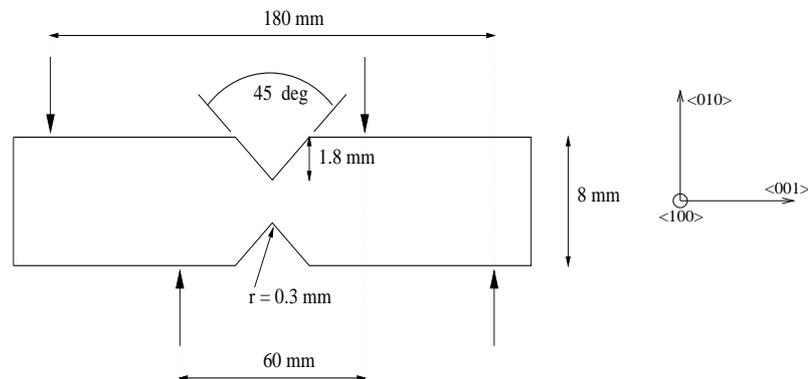


Fig. 5.4: Geometria del campione nella prova Iosipescu.

agli elementi finiti, il modo di frattura tipico cui vanno incontro i cristalli durante la prova.

5.2.1 Caratterizzazione agli elementi finiti

Obiettivo del calcolo agli elementi finiti è stata la verifica che, nella geometria del campione considerata, tra i due intagli si venisse a creare uno stato di tensione di puro taglio. Il risultato del calcolo, effettuato con elementi a otto nodi, dà un valore della componente di taglio σ_{12} almeno dieci volte superiore a quello delle componenti normali σ_{11} e σ_{22} , in una zona di circa 2 mm tra i due intagli; esattamente al centro del campione σ_{12} è 80 volte superiore a σ_{11} e 800 volte superiore a σ_{22} .

Quanto ai valori assoluti di tensione, dalla teoria della trave semplice il taglio σ_{12} nel punto centrale del campione viene calcolato da:

$$\sigma_{12} = \frac{P (b - a)}{2A (b + a)}, \quad (5.3)$$

dove P è il valore della forza, A è l'area della sezione tra i due intagli, b è la distanza tra i due vincoli e a è la distanza tra le due forze asimmetriche. Con questa formula, nella geometria mostrata in figura 5.4, si ottiene per σ_2 un valore pari a 57 MPa per un carico applicato di 200 kg, mentre il calcolo agli elementi finiti, nelle stesse condizioni di carico, mostra che tale tensione, nel silicio monocristallino, è 40 MPa.

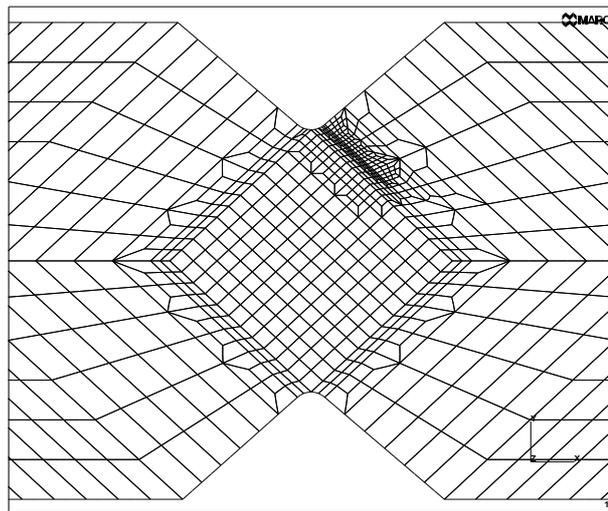


Fig. 5.5: Mesh per il calcolo delle tensioni nella zona centrale del campione, in presenza di invito alla frattura.

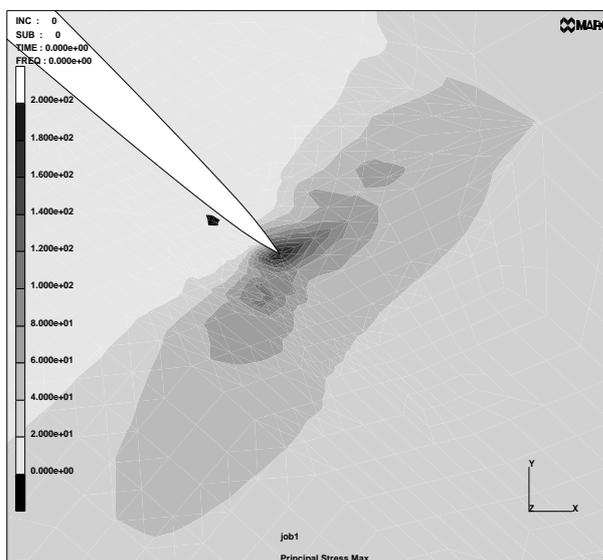


Fig. 5.6: Diagramma qualitativo del valore massimo della tensione principale all'apice della frattura

5.2.2 Studio della frattura

Per i motivi accennati in apertura del capitolo, i campioni utilizzati nella prova di tipo Iosipescu si rompevano molto facilmente, anche a bassi carichi; si è constatato che, nella maggior parte dei casi, il campione si fratturava lungo una direzione a 45° rispetto all'asse orizzontale. Da un'osservazione della superficie di frattura, si è visto che il crack partiva da un punto prossimo all'apice dell'intaglio.

È stato allora svolto un calcolo agli elementi finiti per conferma di queste osservazioni. Per questo, è stata creato un modello (figura 5.5), che permettesse l'introduzione di una frattura lunga circa un millimetro in direzione 45° a partire da un punto vicino all'apice dell'intaglio. Il risultato (vedi figura 5.6) è che il crack viene aperto e si ha una notevole intensificazione degli sforzi all'apice della frattura, dove le tensioni normali sono circa uguali in modulo, cioè tali che la loro risultante tenda ad allargare ulteriormente la frattura.

5.3 Descrizione della macchina di carico

Per poter condurre le prove meccaniche in modo che sul campione sollecitato potessero essere raccolti spettri Raman, è stato necessario far costruire un'apposita macchina di carico. Lo schema dell'apparecchiatura (costruita da Massimo Battara) è mostrato in figura 5.7: il carico viene generato da una pressione pneumatica-

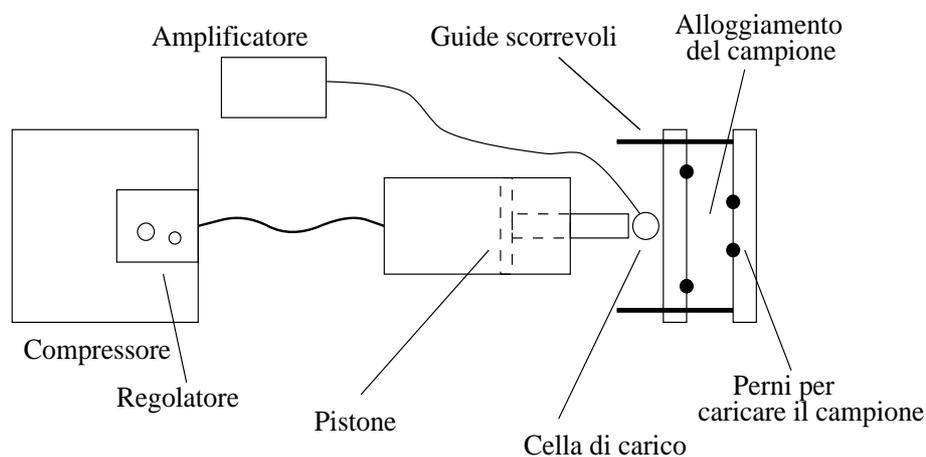


Fig. 5.7: Schema della macchina di carico costruita da Massimo Battara.

ica prodotta da un compressore isolato acusticamente e di cui vengono smorzate le vibrazioni. Il valore del carico applicato si rileva da una cella di carico al quarzo, collegata ad un apposito amplificatore; il costruttore stima un'incertezza di 1 kg sul valore del carico letto all'amplificatore.

È stato preferito il sistema pneumatico, rispetto ad uno meccanico, per l'estrema facilità con cui viene effettuata la regolazione del carico imposto; in effetti, il regolatore è stato congegnato in modo tale che il carico venga sempre applicato in modo completamente statico. Il sistema prevede la possibilità di invertire il moto del pistone, grazie ad una piccola pompa a vuoto.

In linea di principio, con questa semplice apparecchiatura, è possibile effettuare tutte le prove necessarie alla determinazione dei coefficienti piezospettroscopici di un materiale monocristallino o policristallino.

6 Risultati della calibrazione

Gli esperimenti sono stati svolti su cristalli di silicio orientati nelle tre direzioni principali: infatti, era nostro obiettivo misurare i coefficienti piezospettroscopici sufficienti a caratterizzare uno stato di tensione piana in un wafer cresciuto in direzione $\langle 100 \rangle$, come è quello su cui è stata svolta la parte applicativa del lavoro (parte IV). Tali coefficienti sono relativi alle modificazioni della frequenza del modo normale individuabile da un esperimento Raman in retrodiffusione sul piano 100, modificazioni dovute a tensione normale e di taglio puro.

Purtroppo, come spiegato nei capitoli precedenti, non è stato possibile sollecitare il campione a taglio puro con tensione tale da rendere visibile l'effetto di variazione della frequenza; il fallimento è da imputare ai difetti introdotti alla superficie del cristallo dalle lavorazioni meccaniche necessarie a modellare i campioni nella forma voluta, non è un limite intrinseco della prova.

Infatti, se per cristalli in forma cubica è possibile aggirare il problema con la creazione uno stato di taglio nella cella principale sollecitando un campione a trazione lungo la direzione $\langle 111 \rangle$, ciò non è possibile in cristalli che non crescono lungo una direzione a 45° rispetto il piano in cui si vuole generare taglio. In questi casi, l'uso della prova Iosipescu è il solo metodo per misurare il coefficiente piezospettroscopico relativo a taglio puro. È necessario però avere dei campioni con meno difetti possibile e sperare che la tenacità del cristallo sia sufficiente a sopportare una tensione tale da rendere evidente la modificazione della frequenza.

Ci dobbiamo pertanto limitare al coefficiente relativo a tensione normale, come verrà descritto nella sezione seguente.

6.1 Tensione normale

Il nostro lavoro mirava alla determinazione dei coefficienti piezospettroscopici in maniera semplice, facendo uso delle prove meccaniche classiche descritte nel capitolo precedente, che si possono agevolmente condurre in molti laboratori non specializzati. Risultati per il silicio di gran lunga più puliti e completi sono stati ottenuti, a partire dal primo lavoro sull'argomento (riferimento [12]), con l'uso di macchine notevolmente più complesse e di laser, alla cui lunghezza d'onda il cristallo in esame sia trasparente. A questo proposito sono da citare almeno i riferimenti [21] (per il silicio) e [22] (per l'arseniuro di gallio). Questo secondo riferimento, in particolare, è un esempio notevole di chiarezza nell'esposizione dei metodi e di pulizia dei risultati ottenuti; la sua lettura è, a nostro modo di vedere, essenziale per chi si vuole occupare di piezospettroscopia.

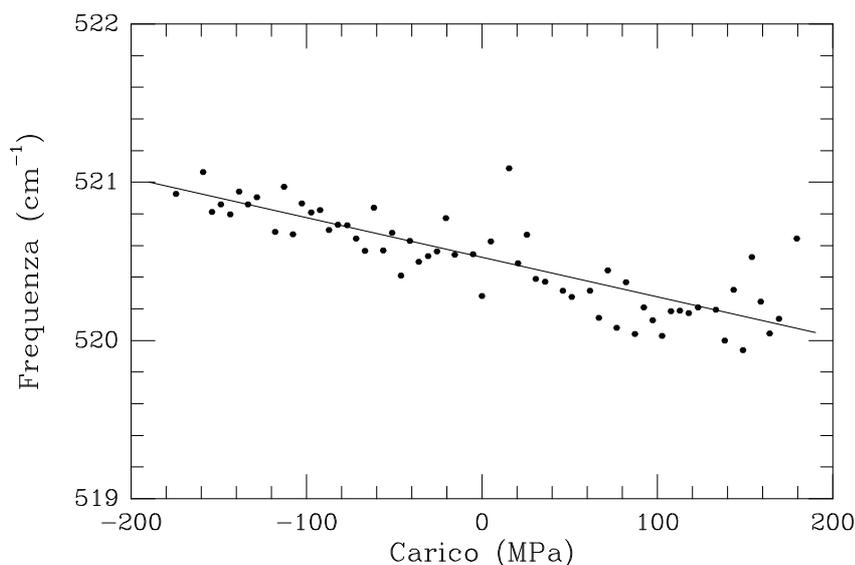


Fig. 6.1: Variazione della frequenza con la tensione; prova di flessione a quattro punti.

Tornando alla calibrazione da noi effettuata, sono stati svolti due esperimenti, utilizzando la prova di flessione a quattro punti; il primo è una scansione lungo l'asse di variazione del carico nel campione, a intervalli di circa $100 \mu\text{m}$, in modo da ottenere un'ottantina di punti. Il secondo esperimento è un controllo, eseguito misurando la tensione in soli tre punti (estremità e centro del campione), in modo da portare a termine la prova nel più breve tempo possibile.

Nella configurazione sperimentale da noi adottata (retrodiffusione su campioni orientati secondo gli assi principali della cella cubica), è visibile soltanto un picco, relativo al doppietto; il coefficiente che noi andiamo a ricavare è quindi Π_{12} , come è stato definito in sezione 3.5.

Scansione completa

In questo primo esperimento, il campione è stato sottoposto ad una prova di flessione a 4 punti ed è stata compiuta una scansione lungo l'asse di simmetria del campione, dove il carico varia come mostrato in figura 5.2. Imponendo un carico di 150 kg, si è ottenuta la variazione di frequenza mostrata in figura 6.1, dove la tensione sull'ascissa è stata calcolata tenendo conto del calcolo agli elementi finiti, e si sono riportati i dati relativi a carichi eguali in compressione e trazione. L'interpolazione lineare relativa ai dati sperimentali fornisce un valore del coefficiente piezospettroscopico pari a :

$$\Pi_{12} = -2,5 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} .$$

La dispersione dei dati è notevole, probabilmente per la disuniformità della

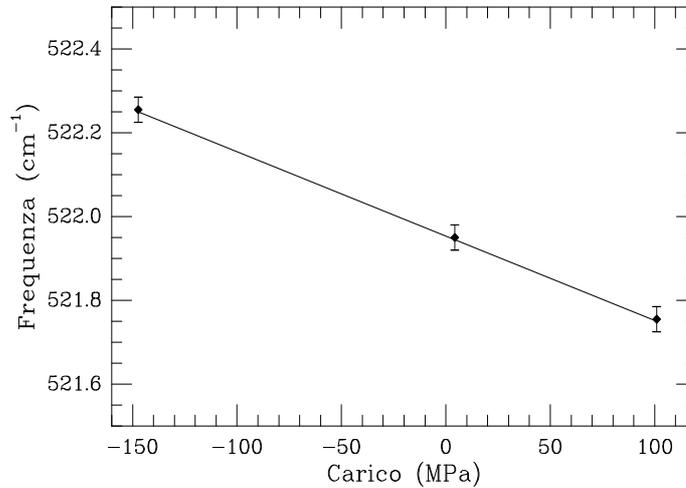


Fig. 6.2: Variazione della frequenza con la tensione misurata nei punti di massima compressione, massima trazione e in centro al campione.

tensione in superficie, provocata dalle lavorazioni meccaniche cui il campione è stato sottoposto. Il valore ottenuto è un po' più basso del valore sperimentale di $-2,27 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ottenuto da Anastassakis e altri nel 1990 [21] e anche del valore di $-2,1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ da noi calcolato da principi primi, come descritto nella prossima parte del lavoro.

Misura in tre punti

Il basso valore di Π_{12} ottenuto nel nostro primo esperimento può essere dovuto ad un errore sistematico dovuto ai tempi relativamente lunghi della prova; fonti di errore possono infatti essere variazioni delle condizioni di temperatura della stanza, derive delle componenti elettroniche dello strumento, o riscaldamenti locali del campione dovuti alla luce del laser.

Per questo, è stato condotto un esperimento misurando la tensione solo in tre punti: nei punti di massima trazione, di massima compressione, e nel punto centrale del campione; per ogni punto sono stati raccolti cinque spettri, e l'intero esperimento è stato portato a termine entro dieci minuti. È stato usato un carico di 80kg, e le tensioni sono state sempre determinate in base al risultato dei calcoli agli elementi finiti. Il risultato è visibile in figura 6.2.

Le barre di errore si riferiscono alla variazione del centro picco degli spettri presi nello stesso punto, che è di $0,03 \text{ cm}^{-1}$, come si era trovato anche negli esperimenti preliminari di sezione 4.1.2. La linearità è pressoché perfetta, e si ottiene un valore del coefficiente cercato pari a:

$$\Pi_{12} = -2,01 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} .$$

In conclusione, la seconda misura si è rivelata molto più accurata della scansione completa eseguita precedentemente, e il tempo necessario al completamento della prova è minimo.

Il vantaggio della prova sta soprattutto nella semplicità delle apparecchiature utilizzate e della stessa conduzione dell'esperimento; inoltre, i risultati sono ottimi benché sia stato usato un laser che non penetra nel silicio per più di un micron: in compressione pura si hanno infatti degli errori dovuti al rilassamento superficiale, che può essere anche del 25 % della tensione presente nel campione. Gli autori del riferimento [21] hanno utilizzato, per ovviare al problema, un laser a una lunghezza d'onda cui il silicio è trasparente.

Nella prossima parte del lavoro, verrà presentato un modo alternativo di determinazione dei coefficienti spettroscopici, che sfrutta i risultati di calcoli da principî primi; la limitazione di questo metodo sta nella possibilità di poter eseguire i calcoli sul materiale voluto. Per il silicio e gli altri materiali qui trattati, questo problema non si pone, poichè le loro proprietà reticolari sono molto ben conosciute e studiate.

Parte III

Calcoli da principî primi

7 Tecnica di calcolo

In questa parte del lavoro presentiamo un approccio alla determinazione dei coefficienti piezospettroscopici alternativo alla calibrazione sperimentale: si tratta di un calcolo da principi primi. Vogliamo chiarire fin d'ora che calcoli di questo tipo non sono cosa nuova per chi si occupa di fisica computazionale (a parte alcuni risultati per semiconduttori a due atomi, come GaAs o SiC); sono altresì originali quanto al loro utilizzo in vista di applicazioni spettroscopiche, ed è nostra speranza che chi si occupa di scienza dei materiali e anche chi lavora su applicazioni di tale scienza cominci a fare uso di tecniche di questo tipo, che stanno rivelando sempre più la loro potenza, grazie allo sviluppo esponenziale delle tecniche e delle tecnologie necessarie al calcolo.

Ciò premesso, riteniamo doveroso presentare i tratti fondamentali della teoria del funzionale densità, che, a nostro modo di vedere, dovrebbe essere a conoscenza, nelle sue linee fondamentali, di chiunque affronti discipline correlate alla fisica dello stato solido.

7.1 Teoria del funzionale densità

7.1.1 Presentazione del formalismo

Consideriamo un sistema a N_{el} elettroni interagenti; l'Hamiltoniana del sistema viene scritta come

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (7.1)$$

in cui \hat{T} è l'operatore energia cinetica:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^N \nabla^2, \quad (7.2)$$

essendo m_e la massa dell'elettrone; \hat{V} è l'operatore energia potenziale

$$\hat{V} = \sum_j v(\mathbf{r}_j), \quad (7.3)$$

dove $v(\mathbf{r}_j)$ è l'energia potenziale esterna, cui ogni elettrone è soggetto anche in assenza degli altri elettroni; e \hat{U} è l'operatore relativo al potenziale di interazione tra gli elettroni, che esprimiamo genericamente come una funzione di tutte le coordinate elettroniche:

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}). \quad (7.4)$$

Supposti noti \hat{T} e \hat{U} , le proprietà del sistema sono formalmente determinate dalla funzione v . Infatti, dalla soluzione dell'equazione di Schrödinger

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (7.5)$$

si ottengono la funzione d'onda Ψ_i e l'energia E_i dello stato i -esimo del sistema. In particolare, si ricavano l'energia dello stato fondamentale

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (7.6)$$

e la densità elettronica di stato fondamentale

$$\varrho_0(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{\varrho} | \Psi_0 \rangle, \quad (7.7)$$

dove l'operatore densità elettronica è:

$$\hat{\varrho} = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (7.8)$$

È quindi stabilita la corrispondenza

$$v \longrightarrow \varrho. \quad (7.9)$$

È necessario però risolvere l'equazione di Schrödinger per Ψ_i , funzione di tutte le $3N_{el}$ coordinate elettroniche:

$$\Psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}), \quad (7.10)$$

cosa che rende la corrispondenza $v \rightarrow \varrho$ difficile da realizzare nella pratica.

La teoria del funzionale densità (DFT) affronta il problema dal punto di vista opposto, ricavando cioè le proprietà del sistema, almeno nel suo stato fondamentale, a partire dalla densità elettronica $\varrho(\mathbf{r})$, funzione di sole 3 coordinate. Il teorema di Hohenberg–Kohn afferma che, data una densità elettronica ϱ , esiste un unico potenziale esterno v tale che la densità elettronica del sistema da esso determinato sia uguale a ϱ . Resta quindi dimostrata l'inversione della corrispondenza $v \rightarrow \varrho$; in questo modo risulta possibile esprimere le proprietà del sistema come *funzionali*¹ della densità elettronica di stato fondamentale:

$$\hat{V}[\varrho_0] \longrightarrow \hat{H}[\varrho_0] \longrightarrow \Psi_i[\varrho_0]. \quad (7.11)$$

Ciò vale in particolare per l'energia dello stato i :

$$E_i = E_i[\varrho_0]. \quad (7.12)$$

¹La quantità F è definita *funzionale* di una funzione $f(\mathbf{r})$, e si scrive $F = F[f]$, se F dipende da f calcolata nell'intero dominio. Solo un caso particolare di funzionale è la composizione di funzioni $g(f(\mathbf{r}))$, dove g dipende dal valore di f nel solo punto \mathbf{r} .

Come corollario, il teorema di Hohenberg–Kohn afferma che l'energia di stato fondamentale è il minimo rispetto a ϱ di $E[\varrho]$, nel punto ϱ_0 .

Fissato v , possiamo scrivere l'energia $E_v[\varrho]$ come segue:

$$E_v[\varrho] = \langle \Psi[\varrho] | \hat{H} | \Psi[\varrho] \rangle = F[\varrho] + V[\varrho], \quad (7.13)$$

avendo definito:

$$F[\varrho] = T[\varrho] + U[\varrho] \quad (7.14)$$

ed essendo:

$$T[\varrho] = \langle \Psi[\varrho] | \hat{T} | \Psi[\varrho] \rangle \quad (7.15)$$

$$U[\varrho] = \langle \Psi[\varrho] | \hat{U} | \Psi[\varrho] \rangle \quad (7.16)$$

$$V[\varrho] = \langle \Psi[\varrho] | \hat{V} | \Psi[\varrho] \rangle = \int d\mathbf{r} \varrho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (7.17)$$

E_0 va cercato poi minimizzando $E_v[\varrho]$ rispetto a ϱ col vincolo $\int d\mathbf{r} \varrho(\mathbf{r}) = N_{el}$.

Prima di proseguire col nostro problema, applichiamo il formalismo a un sistema di elettroni non interagenti.

7.1.2 Elettroni non interagenti

Il teorema di Hohenberg–Kohn ci assicura che, data una $\varrho'(\mathbf{r})$, esiste un potenziale esterno $v'(\mathbf{r})$ tale che se si risolve l'equazione di singola particella

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 + v'(\mathbf{r}) \right] \phi'_i(\mathbf{r}) = \epsilon'_i \phi'_i(\mathbf{r}) \quad (7.18)$$

in cui ϵ'_i è l'energia per particella dello stato i -esimo, allora è possibile calcolare $\varrho'(\mathbf{r})$ come segue:

$$\varrho'(\mathbf{r}) = \sum_i' |\phi'_i(\mathbf{r})|^2 \quad (7.19)$$

in cui l'indice $'$ sulla sommatoria sta a significare che si devono prendere in considerazione solo gli stati occupati. È possibile poi calcolare l'energia cinetica da:

$$T^0[\varrho'] = \sum_i' \langle \phi'_i(\mathbf{r}) | -\frac{\hbar \nabla^2}{2m_e} | \phi'_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (7.20)$$

Scriviamo a questo punto l'energia come segue:

$$E'_v = T^0[\varrho'] + \int d\mathbf{r} \varrho'(\mathbf{r}) v'(\mathbf{r}). \quad (7.21)$$

L'energia di stato fondamentale si ottiene calcolando il minimo di E'_v col vincolo $\int d\mathbf{r} \varrho'(\mathbf{r}) = N_{el}$, cioè estremizzando rispetto a ϱ' la funzione:

$$E'_v - \mu \int d\mathbf{r} \varrho'(\mathbf{r}). \quad (7.22)$$

Si ottiene:

$$\frac{\delta T^0[\varrho']}{\delta \varrho'} + v'(\mathbf{r}) = \mu. \quad (7.23)$$

Il calcolo dell'energia di stato fondamentale richiede dunque la conoscenza di $v'(\mathbf{r})$ e degli orbitali di singola particella $\phi'_i(\mathbf{r})$, che servono a calcolare l'energia cinetica $T^0[\varrho']$.

Veniamo ora a considerare il problema a elettroni interagenti.

7.1.3 Approccio di Kohn e Sham

Assumiamo che l'insieme delle possibili densità elettroniche $\varrho(\mathbf{r})$ per elettroni interagenti sia contenuto nell'insieme delle possibili densità elettroniche per elettroni non interagenti (ipotesi di Kohn–Sham); in questo modo quantità relative a problemi con interazione elettronica sono funzionali di densità elettroniche valide anche in problemi in cui non viene considerata l'interazione.

Riferendoci all'equazione 7.13, sostituiamo allora l'energia cinetica $T[\varrho]$ con quella relativa a elettroni non interagenti $T^0[\varrho]$; inoltre, rendiamo esplicito un termine di interazione coulombiana (alla Hartree) U_H , definito da:

$$U_H = \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\varrho(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (7.24)$$

giungendo a scrivere:

$$E[\varrho] = T^0[\varrho] + U_H[\varrho] + V[\varrho] + U_{xc}[\varrho], \quad (7.25)$$

dove $U_{xc}[\varrho]$ resta l'unica quantità incognita del problema (sempre considerando noto v): essa tiene conto di ciò che le sostituzioni $T[\varrho] \rightarrow T^0[\varrho]$ e $U[\varrho] \rightarrow U_H[\varrho]$ trascurano.

Tenendo presente la 7.14, $U_{xc}[\varrho]$ resta definita da:

$$U_{xc}[\varrho] = F[\varrho] - U_H[\varrho] - T^0[\varrho] \quad (7.26)$$

ed è chiamata *energia di scambio–correlazione*, perché tien conto di contributi energetici di scambio (di cui tien conto l'approccio Hartree–Fock) e di correlazione. Calcolando ora il minimo rispetto a ϱ di $E[\varrho]$, analogamente a quanto fatto per elettroni non interagenti, otteniamo:

$$\frac{\delta T^0[\varrho]}{\delta \varrho} + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) = \mu \quad (7.27)$$

dove $v_H(\mathbf{r})$ è il potenziale coulombiano di Hartree:

$$v_H(\mathbf{r}) = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (7.28)$$

in cui e è la carica dell'elettrone, mentre $v_{xc}(\mathbf{r})$ è il potenziale di scambio–correlazione:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta U_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho} . \quad (7.29)$$

Definendo il potenziale di Kohn–Sham:

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) , \quad (7.30)$$

la 7.27 diventa:

$$\frac{\delta T^0[\varrho]}{\delta \varrho} + v_{KS}(\mathbf{r}) = 0 . \quad (7.31)$$

Ci si riconduce quindi alla soluzione di un problema non interagente (vedi 7.23), con potenziale efficace $v_{KS}(\mathbf{r})$; si tratta di risolvere dunque l'equazione (equazione di Kohn–Sham):

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) . \quad (7.32)$$

La soluzione di tale equazione richiede la conoscenza di $v_{KS}(\mathbf{r})$: tra i vari metodi a proposito, il più comodo e usato è quello dell'*approssimazione di densità locale* (LDA), che verrà descritto in sezione 7.1.5.

7.1.4 Calcolo dell'energia

Finora, ci siamo concentrati solo sulla densità; ora dobbiamo dire come si calcola l'energia nell'ambito di questa teoria. Infatti, la somma degli autovalori ϵ_i risultanti dall'equazione di Kohn–Sham 7.32 non rappresenta l'energia del sistema, poiché gli orbitali $\phi_i(\mathbf{r})$ non si riferiscono alla vera fisica del problema. Infatti, se calcoliamo la somma degli autovalori, tenendo conto della 7.30, si ottiene:

$$\sum_i' \epsilon_i = T^0[\varrho] + \int d\mathbf{r} \varrho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + 2U_H + \int d\mathbf{r} \varrho(\mathbf{r}) \frac{\delta U_{xc}}{\delta \varrho(\mathbf{r})} ; \quad (7.33)$$

Dal confronto con la 7.25 giungiamo ad una scrittura per l'energia del sistema:

$$E = \sum_i' \epsilon_i - U_H + U_{xc} - \int d\mathbf{r} \varrho(\mathbf{r}) \frac{\delta U_{xc}}{\delta \varrho(\mathbf{r})} . \quad (7.34)$$

Tale espressione dimostra la semplicità della teoria del funzionale densità, anche rispetto al formalismo Hartree–Fock, nel quale si lavora con potenziali non locali: a questo livello, infatti, i potenziali da noi definiti sono moltiplicativi. Il problema sta tutto, quindi, nella conoscenza del termine U_{xc} , che si ottiene da metodi approssimati, di cui il più usato è il seguente.

7.1.5 Approssimazione di densità locale

Il metodo LDA si basa sulla teoria del gas uniforme di elettroni interagenti in assenza di potenziale esterno, dove è nota l'energia di scambio correlazione per particella, ϵ_{xc} . In tale teoria, se ϱ è la densità (costante) del gas elettronico, l'energia totale per particella è:

$$\frac{E}{N_{el}} = \epsilon_T^h(\varrho) + \epsilon_{xc}^h(\varrho) \quad (7.35)$$

in cui $\epsilon_T^h(\varrho)$ è il termine cinetico e $\epsilon_{xc}^h(\varrho)$ il termine di scambio-correlazione.

Ora, data una densità elettronica qualsiasi $\varrho(\mathbf{r})$, si assume che in un intorno di \mathbf{r} $\varrho(\mathbf{r})$ sia costante e quindi si possa scrivere, in modo approssimato:

$$U_{xc}^{LDA} = \int d\mathbf{r} \varrho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\varrho(\mathbf{r})), \quad (7.36)$$

ovvero, localmente, U_{xc} è posta uguale all'energia di scambio-correlazione di un gas elettronico di densità $\varrho(\mathbf{r})$.

Il metodo è tanto più corretto, quanto più piccole sono le variazioni della funzione $\varrho(\mathbf{r})$; si hanno quindi ottimi risultati in sistemi estesi, come sono i solidi cristallini.

7.2 Teoria delle perturbazioni sul funzionale densità

La teoria del funzionale densità si basa, per quanto detto nella sezione precedente, sulla soluzione dell'equazione di Kohn e Sham, che qui riscriviamo per stati elettronici $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, relativi cioè a un punto \mathbf{k} della prima zona di Brillouin di un cristallo:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (7.37)$$

La soluzione di tale equazione si può cercare in modo iterativo, assieme alle due condizioni:

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ion}(\mathbf{r}), \quad (7.38)$$

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}}' |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (7.39)$$

dove $v_H(\mathbf{r})$ e $v_{xc}(\mathbf{r})$ sono definiti in 7.28 e 7.29, mentre $v_{ion}(\mathbf{r})$ è il potenziale esterno, che qui esplicitamente consideriamo come il potenziale dovuto agli ioni del reticolo cristallino. Tale approccio va benissimo per calcolare quantità del sistema all'equilibrio; quando si vogliono invece calcolare quantità dinamiche, come ad esempio le frequenze dei modi normali, possiamo seguire un approccio perturbativo alla teoria del funzionale densità (DFPT).

Il metodo DFPT si basa sull'idea che, nell'ambito dell'approssimazione adiabatica, una perturbazione del reticolo ionico può essere descritta in termini di una variazione statica della densità elettronica [23, 24]. Consideriamo dunque una perturbazione del reticolo, che può essere uno spostamento degli atomi dalla loro posizione di equilibrio, che causa una modificazione di $v_{ion}(\mathbf{r})$:

$$v_{ion}(\mathbf{r}) \longrightarrow v_{ion}(\mathbf{r}) + \Delta v_{ion}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}), \quad (7.40)$$

dove l'apice \mathbf{q} sta ad indicare la periodicità della perturbazione. In pratica, \mathbf{q} è il vettore d'onda dell'onda piana che descrive lo spostamento dell'atomo dalla sua posizione di equilibrio (vedi equazione 1.8).

In seguito a $\Delta v_{ion}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$, anche $v_{KS}(\mathbf{r})$ sarà modificato in:

$$v_{KS}(\mathbf{r}) \longrightarrow v_{KS}(\mathbf{r}) + \Delta v_{KS}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}); \quad (7.41)$$

corrispondentemente, gli stati elettronici $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ diventeranno:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \longrightarrow \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \Delta \psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \quad (7.42)$$

Possiamo quindi scrivere le equazioni 7.37, 7.38, 7.39 linearizzate, come segue:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) - \epsilon_{\mathbf{k}} \right] \Delta \psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \left(\langle \psi_{\mathbf{k}} | \Delta v_{KS}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle - \Delta v_{KS}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\Delta v_{KS}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \Delta v_H^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) + \Delta v_{xc}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) + \Delta v_{ion}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \quad (7.43)$$

$$\Delta \varrho^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mathbf{k}}' \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}),$$

dove si ha:

$$\Delta v_H^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta \varrho^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad \Delta v_{xc}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \Delta \varrho^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \left. \frac{\delta v_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho} \right|_{\varrho=\varrho_0} \quad (7.44)$$

Le tre equazioni 7.43 possono essere risolte iterativamente, con un impegno numerico analogo alla soluzione del sistema imperturbato, indipendentemente dalla periodicità \mathbf{q} della perturbazione. Questo è il maggior pregio dell'approccio DFPT, che è un ottimo mezzo per calcolare proprietà del sistema relative all'intera prima zona di Brillouin, come per esempio le dispersioni fononiche, di cui in figura 1.2 si è dato un esempio.

7.3 Parametri di calcolo

7.3.1 Energia di troncamento

Gli stati $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ che intervengono nell'equazione 7.37 sono descritti efficacemente da un'espansione in onde piane del tipo:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (7.45)$$

dove \mathbf{G} è un vettore del reticolo reciproco e $c(\mathbf{G})$ sono i coefficienti dell'espansione. Nella pratica di calcolo, la somma viene eseguita solo su onde piane a energia minore di un certo valore E_{cut} (energia di troncamento, o *cut-off*), per il quale deve risultare:

$$\frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m_e} \leq E_{cut} . \quad (7.46)$$

Maggiore sarà il valore di E_{cut} imposto, migliore sarà l'esattezza della soluzione numerica: sarà necessario quindi accertare che il calcolo sia accettabilmente corretto (convergente) al valore scelto come troncamento.

7.3.2 Pseudopotenziali

L'espansione di uno stato $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ in onde piane è un approccio comodo quando il numero delle onde piane necessarie a descrivere tale stato non è eccessivo; questo non è però il caso degli orbitali di *core*, cioè degli stati quasi atomici ai più bassi livelli di energia, che presentano forti oscillazioni vicino ai nuclei. D'altra parte, per quanto riguarda proprietà di legame del cristallo, sono importanti soprattutto gli orbitali di valenza, il cui andamento è sensibilmente più dolce, ad una certa distanza dal nucleo, mentre gli stati inferiori si possono considerare inerti.

Un metodo per risolvere il problema è quello di usare uno *pseudopotenziale*, che descriva bene le proprietà di valenza e che sia costruito in modo tale da non dover considerare esplicitamente i contributi delle funzioni di *core*, fortemente oscillanti. Uno pseudopotenziale sarà cioè una funzione sufficientemente dolce da poter essere descritta da un numero di onde piane adatto ai calcoli, che permetta una descrizione esatta del comportamento degli orbitali di valenza ad una certa distanza dal nucleo, e nello stesso tempo simuli l'interazione tra gli elettroni di *core* e quelli di valenza, senza che gli orbitali corrispondenti a questi ultimi presentino forti oscillazioni in corrispondenza dei nuclei.

7.3.3 Punti speciali

L'energia totale di stato fondamentale di un cristallo viene espressa in termini di quantità che contengono somme sulla prima zona di Brillouin (FBZ) del reticolo;

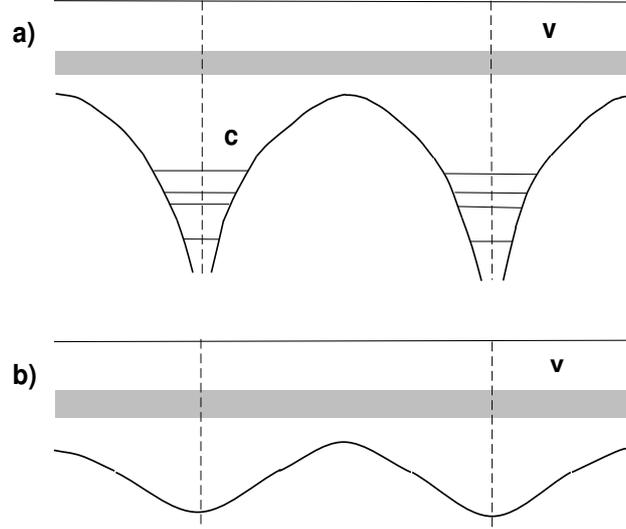


Fig. 7.1: Schema di confronto tra un potenziale cristallino (a) e lo pseudopotenziale che lo rappresenta (b).

tali somme, nella pratica numerica, vengono eseguite solo su un insieme \mathcal{S} di punti, detti *punti speciali* [25, 26]: si avrà cioè, per una generica grandezza \mathcal{F} :

$$\mathcal{F} = \sum_{IFBZ} w(\mathbf{q})f(\mathbf{q}) = \sum_{\mathcal{S}} w(\mathbf{q})f(\mathbf{q}) + R_{\mathcal{S}} , \quad (7.47)$$

dove $w(\mathbf{q})$ è una funzione peso, che dipende dalla simmetria del punto nella parte irriducibile della FBZ, chiamata IFBZ² e $R_{\mathcal{S}}$ è un resto, che dipende dalla scelta dell'insieme \mathcal{S} : questo deve essere scelto in maniera che, fissato il numero dei punti, il valore assoluto di $R_{\mathcal{S}}$ sia il minimo possibile tra tutte le possibili scelte.

7.4 Semiconduttori polari

Dato che il nostro lavoro comprende lo studio di semiconduttori a due atomi diversi, cioè *polari*, come GaAs e SiC, è necessario definire alcune grandezze che intervengono nel calcolo delle loro proprietà reticolari. Infatti, una deformazione del cristallo è accompagnata dalla presenza di un campo elettrico \mathcal{E} di tipo coulombiano, il cui potenziale elettronico $\phi(\mathbf{r}) = -\mathcal{E} \cdot \mathbf{r}$ non ha la periodicità del reticolo cristallino.

Per tener conto di tale potenziale nell'ambito dello schema DFPT, è comodo separare i contributi alle costanti di forza in due parti: una analitica, che tien

²Si tratta della prima zona di Brillouin ridotta secondo le operazioni di simmetria del gruppo puntuale del cristallo: in questo modo si riduce il numero delle operazioni di calcolo.

conto dei fononi a centro zona, nella quale non compare il campo elettrico coulombiano e una non analitica, dovuta alla presenza di tale campo, che coinvolge fononi in punti dell'intera zona di Brillouin. Si scriverà cioè:

$$K_{\alpha i, \beta j} = K_{\alpha i, \beta j}^{an} + K_{\alpha i, \beta j}^{na}, \quad (7.48)$$

e si può dimostare che [27]:

$$K_{\alpha i, \beta j}^{na} = \frac{4\pi e^2}{V} \frac{(\mathbf{q} \mathbf{Z}_i^*)_\alpha (\mathbf{q} \mathbf{Z}_j^*)_\beta}{\mathbf{q} \boldsymbol{\epsilon}_\infty \mathbf{q}}, \quad (7.49)$$

dove e è la carica dell'elettrone, V è il volume della cella, $\boldsymbol{\epsilon}_\infty$ è il contributo elettronico al tensore dielettrico statico e \mathbf{Z}_i^* è il tensore di carica efficace di Born relativo all'atomo i , carica che è definita come la variazione del tensore di polarizzazione macroscopica \mathbf{P}^{tot} :

$$Z_{i, \alpha\beta}^* = \frac{V}{e} \frac{\partial P_\alpha^{tot}}{\partial \epsilon_{\beta i}(0)}, \quad (7.50)$$

dove $\epsilon_{\beta i}(0)$ è l'ampiezza del fonone a centro zona, definita in 1.8.

Quindi le proprietà reticolari di semiconduttori polari sono determinabili, note la costante dielettrica del sistema, ϵ_∞ e la carica efficace Z^* ; entrambe possono essere calcolate nell'ambito della teoria delle perturbazioni sul funzionale densità [5].

Non vogliamo discutere ulteriormente la tecnica di calcolo, che è al di fuori dalla linea di questo lavoro: nei prossimi capitoli verranno quindi presentati direttamente i risultati ottenuti per Si, Ge, C, GaAs e SiC. Chi volesse approfondire l'argomento, può considerare il lavoro [28] — nostro riferimento costante per tutta questa parte del lavoro — un ottimo punto di partenza.

8 Risultati dei calcoli

In questo capitolo riportiamo i risultati ottenuti dai calcoli relativi a silicio, germanio, arseniuro di gallio, carbonio e carburo di silicio; per tutti sono stati utilizzati pseudopotenziali costruiti secondo lo schema di von Barth e Car [29], tranne che per il carbonio, per il quale lo sviluppo degli stati elettronici richiede un minor numero di onde piane usando uno pseudopotenziale generato col metodo di Troullier e Martins [30].

Prima di esporre i risultati relativi ai coefficienti piezospettroscopici, riportiamo tutte le grandezze che abbiamo calcolato, facendo in modo che i nostri unici dati in ingresso, a parte gli pseudopotenziali, fossero: la struttura cristallina, il numero atomico e la massa atomica degli elementi studiati; tutto il calcolo risulta completamente autoconsistente.

8.1 Calcoli preliminari

Come prima cosa, è necessario definire bene i parametri di calcolo introdotti in sezione 7.3, in modo da minimizzare l'errore, pur mantenendo tempi di calcolo accettabili. Si tratta cioè di studiare la *convergenza* del calcolo, rispetto al numero di punti speciali e all'energia di troncamento: ciò viene fatto via via per tutte le grandezze calcolate e per ogni materiale in esame. Poiché lo studio di convergenza relativo a silicio, germanio e arseniuro di gallio ha dato gli stessi risultati, si riportano i dati completi solo per il silicio, mentre degli altri due semiconduttori sono dati i risultati finali. Quanto a carbonio e carburo di silicio, necessitano di maggiori tempi di calcolo, poiché gli elettroni di valenza sono legati in modo molto più stretto al nucleo, mancando gli orbitali p di *core*.

8.1.1 Parametro reticolare

Il calcolo del parametro reticolare dei semiconduttori in esame è stato svolto in due modi: minimizzando l'energia totale e minimizzando la tensione nel cristallo: di seguito si descrivono entrambe le tecniche.

Minimizzazione dell'energia totale

Il procedimento consiste nel calcolare l'energia totale del cristallo a vari parametri reticolari; i valori ottenuti vengono poi interpolati con l'equazione di stato di

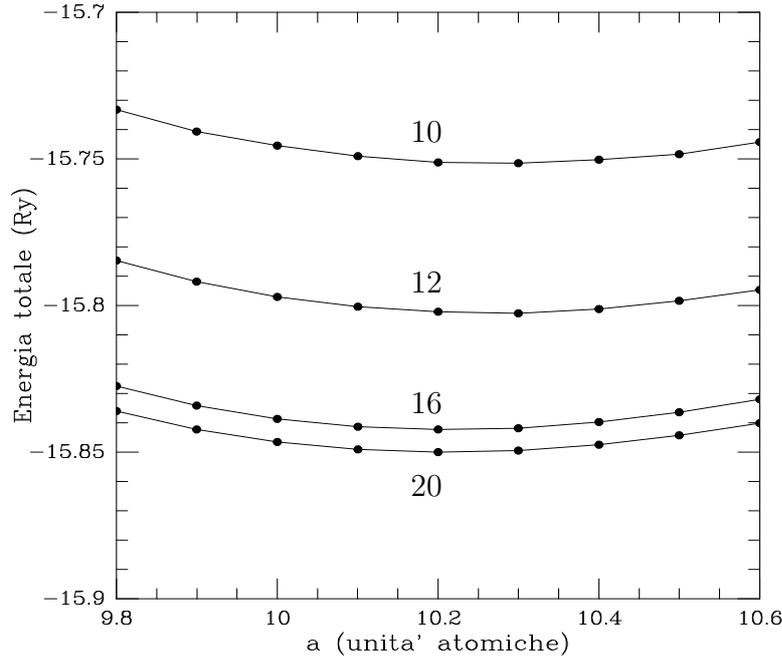


Fig. 8.1: Energia totale in funzione di a , calcolata con 28 punti speciali, interpolata dall'equazione di stato di Murnaghan; le curve si riferiscono a diversi valori dell'energia di troncamento, E_{cut} (in Ry). Risultati per il Si.

Murnaghan [31]:

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right], \quad (8.1)$$

che può essere scritta anche nella forma:

$$E = \frac{V_0}{B'_0} \left[\frac{1}{B_0 - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0 - 1} + \frac{V}{V_0} \right] + \text{cost}, \quad (8.2)$$

dove P è la pressione, B_0 è il modulo di comprimibilità del cristallo, B'_0 è la sua derivata rispetto alla pressione, V è il volume della cella, V_0 è il volume all'equilibrio ed E è l'energia. Dall'ottimizzazione di tale equazione rispetto alle costanti in essa definite, si calcolano il parametro reticolare del cristallo, che d'ora in poi indicheremo con a , il modulo di comprimibilità B_0 , la sua derivata rispetto alla pressione e l'energia minima della cella.

Lo studio della convergenza è svolto in funzione del numero di punti speciali (10 o 28) e dell'energia di troncamento, per diversi valori del parametro reticolare a , a intervalli di 0,1 u.a. In figura 8.1 si riportano le curve dell'energia totale in funzione di a , per 28 punti speciali, al variare dell'energia di troncamento, nel caso del silicio.

Il risultato per 10 punti speciali è praticamente lo stesso, a valori sufficientemente alti dell'energia di troncamento. In figura 8.2 è mostrata esplicitamente

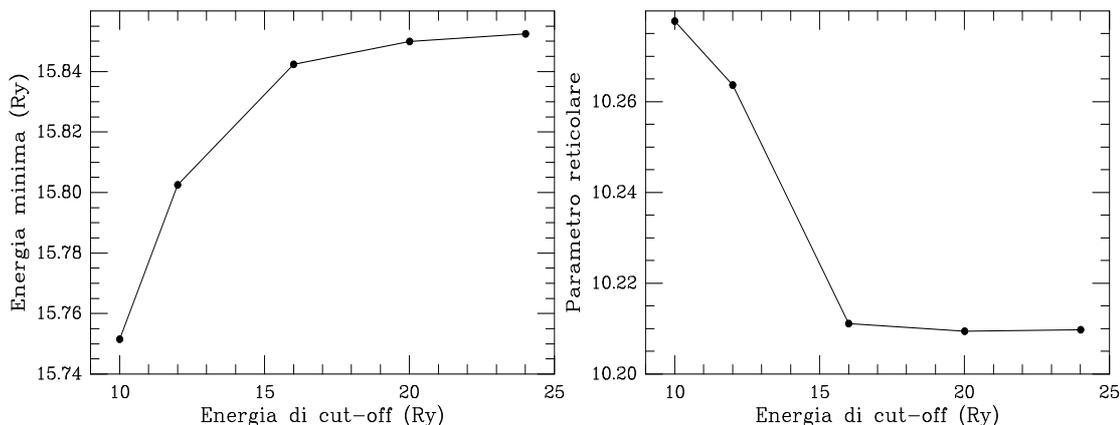


Fig. 8.2: Convergenza di $-E_{min}$ e di a del Si con l'energia di troncamento (28 punti speciali).

la convergenza dell'energia minima e del parametro reticolare con l'energia di troncamento (che chiameremo d'ora in poi E_{cut}), calcolate con 28 punti speciali.

Da questi dati si conclude che, per quanto riguarda il calcolo del parametro reticolare attraverso la minimizzazione dell'energia totale e l'uso dell'equazione di Murnaghan, la convergenza si ottiene, con incertezze inferiori all'1 %, con 10 punti speciali e con E_{cut} pari a 24 Ry nel caso di Si, GaAs e Ge, pari a 60 Ry nel caso di C e SiC.

In tabella 8.1 si riportano i valori calcolati di a e B_0 , a confronto con i relativi dati sperimentali.

Tab. 8.1: Parametro reticolare e modulo di comprimibilità calcolati minimizzando l'energia totale. Fra parentesi sono riportati dati sperimentali.

	Si	Ge	GaAs	C	SiC
a (u.a.)	10,21	10,60	10,59	6,68	8,22
	(10,26) ^a	(10,68) ^a	(10,68) ^a	(6,74) ^b	(8,24) ^b
B_0 (kbar)	943	762	741	4553	2210
	(992) ^c	(768) ^c	(769) ^c	(4440) ^c	(2110) ^b

^aRiferimento [32]; ^bRiferimento [35]; ^cRiferimento [33]; ^cRiferimento [34];

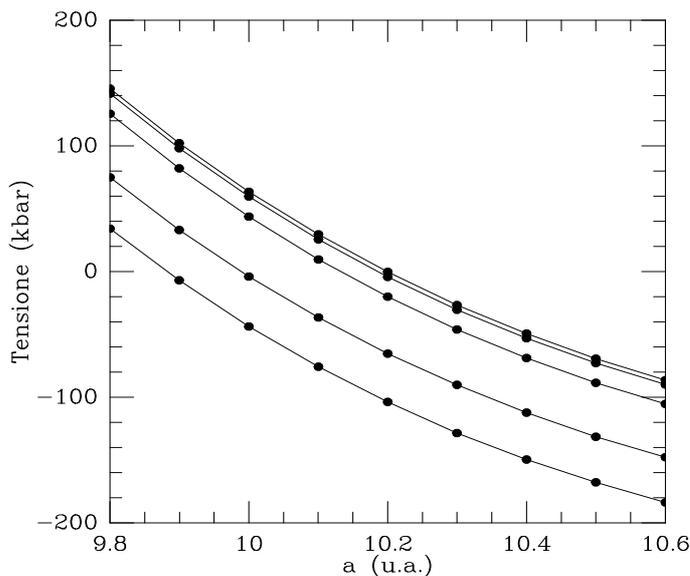


Fig. 8.3: Calcolo della tensione nel Si a vari parametri reticolari, al variare di E_{cut} (10 punti speciali); dal basso verso l'alto, le curve sono relative a E_{cut} pari a 10, 12, 16, 20 e 24 Ry

Minimizzazione della tensione

L'altro modo da noi utilizzato per la determinazione di a si basa sul calcolo *ab initio* della tensione (idrostatica) nella cella primitiva, che si genera quando il parametro reticolare non è quello di equilibrio. Il modo per calcolare da principi primi il tensore di tensione in un cristallo sottoposto a deformazione è presentato nel lavoro di Nielsen e Martin del 1983 [40]. In figura 8.3 si riporta il calcolo della tensione nel silicio, a vari parametri reticolari, con 10 punti speciali e a diversi valori di E_{cut} .

Diciamo subito che il risultato è del tutto identico usando 28 punti speciali; benché la convergenza sia più lenta che nel caso del calcolo dell'energia totale, per Si, Ge e GaAs a 24 Ry la tensione viene calcolata entro l'1% di scarto; quanto a C e SiC, la tensione converge più lentamente (vedi figura 8.4), però a 60 Ry convergono entro la stessa incertezza le differenze di tensione; ciò è quello che ci interessa, visto che in ogni caso viene calcolata la tensione anche con deformazione nulla.

Da un calcolo per valori del parametro reticolare attorno a quello ricavato dall'equazione di Murnaghan, si è notato che la tensione converge a zero ad un valore di a leggermente diverso; poiché il nostro scopo è il calcolo dei coefficienti piezospettroscopici, che richiede la conoscenza della tensione, si è preferito adottare nei calcoli successivi il valore di a che minimizza la tensione; in tabella 8.2 si riportano, a confronto, i valori di a ottenuti con i due diversi metodi: le differenze sono comunque dell'ordine dello 0,1%.

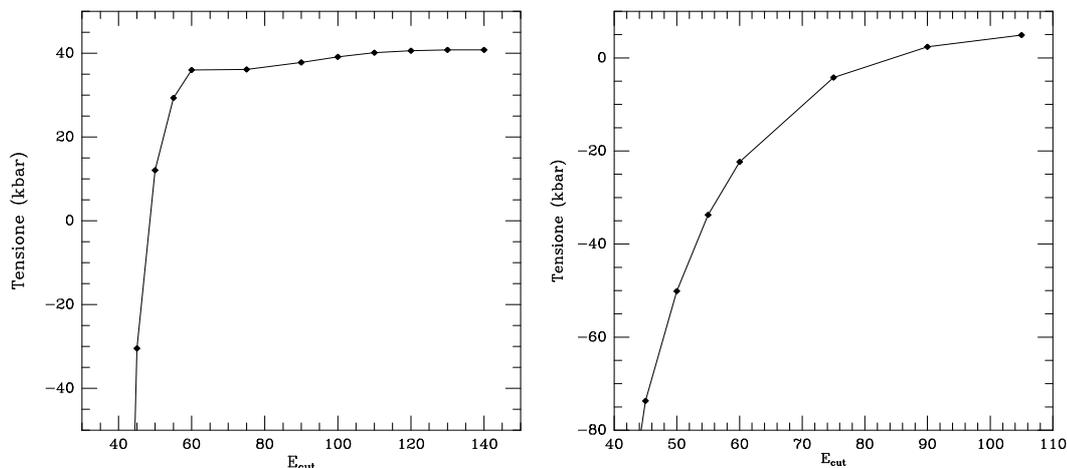


Fig. 8.4: Convergenza della tensione idrostatica nel C e nel SiC (10 punti speciali), ai parametri reticolari di 6,70 e 8,20.

8.1.2 Calcolo delle frequenze all'equilibrio

Calcolato il parametro reticolare, si è passati al calcolo delle frequenze nel cristallo all'equilibrio. La determinazione delle frequenze richiede la diagonalizzazione della matrice dinamica: il programma che esegue tale operazione calcola direttamente anche la costante dielettrica e la carica efficace del sistema, quest'ultima diversa da zero solo nel caso di semiconduttori polari (come GaAs o SiC).

Ci siamo preoccupati quindi di verificare la convergenza di tutte e tre le grandezze calcolate. I risultati, visibili in figura 8.5, dimostrano che la frequenza converge agli stessi parametri di calcolo cui converge la tensione (o meglio: le differenze di tensione). In tabella 8.3 si riportano i risultati ottenuti per le frequenze ottiche longitudinale e trasversa, e i risultati del calcolo della costante dielettrica (ϵ_∞) e della carica efficace (Z^*).

Tab. 8.2: Confronto tra il parametro reticolare calcolato attraverso l'equazione di Murnaghan e dalla minimizzazione della tensione idrostatica.

	Si	Ge	GaAs	C	SiC
a (min E)	10,21	10,60	10,59	6,68	8,22
a (min σ)	10,20	10,59	10,57	6,68	8,21

Tab. 8.3: Frequenze ottiche al punto Γ (cm^{-1}), costante dielettrica e carica efficace nel cristallo indeformato; tra parentesi si riportano dati sperimentali.

	Si	Ge	GaAs	C	SiC
$\omega_{LO}(\Gamma)$	510 (523)	302 (304)	289 (285)	1316 (1332)	959 (972)
$\omega_{TO}(\Gamma)$	510 (523)	302 (304)	270 (267)	1316 (1332)	787 (796)
ε_∞	13,8 (12,1) ^a	18,6 (16,5) ^a	12,2 (10,6) ^a	5,7 (5,7) ^a	7,01 (6,5) ^a
Z^*			2,06 (2,07) ^b		2,71 (2,69) ^c

^aRiferimento [35]; ^bdato ricavato dai valori sperimentali di $\omega_{LO} - \omega_{TO}$ e di ε_∞ ; ^criferimento [36];

8.1.3 Parametro di deformazione interna

Nei calcoli successivi, sarà necessario imporre deformazioni uniassiali lungo le direzioni cristallografiche $\langle 001 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$; per quanto riguarda questa seconda direzione di deformazione, il calcolo delle corrispondenti tensioni su scala atomica richiede l'introduzione di un parametro che viene chiamato *parametro di deformazione interna*, introdotto per la prima volta da Kleinman [41], e che si indica generalmente con ζ .

Tale parametro rende ragione del fatto che, deformando il cristallo, dal punto di vista macroscopico, un punto \mathbf{R} viene a trovarsi nella posizione \mathbf{R}' definita da:

$$\mathbf{R}' = (1 + \boldsymbol{\eta}) \mathbf{R} \quad (8.3)$$

dove $\boldsymbol{\eta}$ è la deformazione imposta; mentre le posizioni microscopiche degli atomi (che indichiamo con $\boldsymbol{\tau}$) sono variate secondo la:

$$\boldsymbol{\tau}'_i = (1 + \boldsymbol{\eta})\boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{d}(i), \quad (8.4)$$

in cui $\mathbf{d}(i)$ è uno spostamento degli atomi che dipende dalla struttura cristallina, e in particolare dalle direzioni e dalla forza dei legami che l'atomo i ha con i suoi vicini. Infatti, pensando alla cella del diamante deformata lungo la direzione $\langle 111 \rangle$, l'atomo che sta nella posizione di equilibrio con $x_1 = x_2 = x_3 = 0,25$ (vedi equazione 1.2) viene a trovarsi in qualche modo conteso tra due possibili soluzioni: mantenere invariata la posizione al centro della cella, seguendo la deformazione macroscopica, o mantenere invariate le distanze di legame con i suoi primi vicini. Ovvero, la sua posizione nella cella deformata è:

$$\boldsymbol{\tau}' = \boldsymbol{\tau} + (1 - \zeta)\eta \frac{a}{4} (1, 1, 1) \quad (8.5)$$

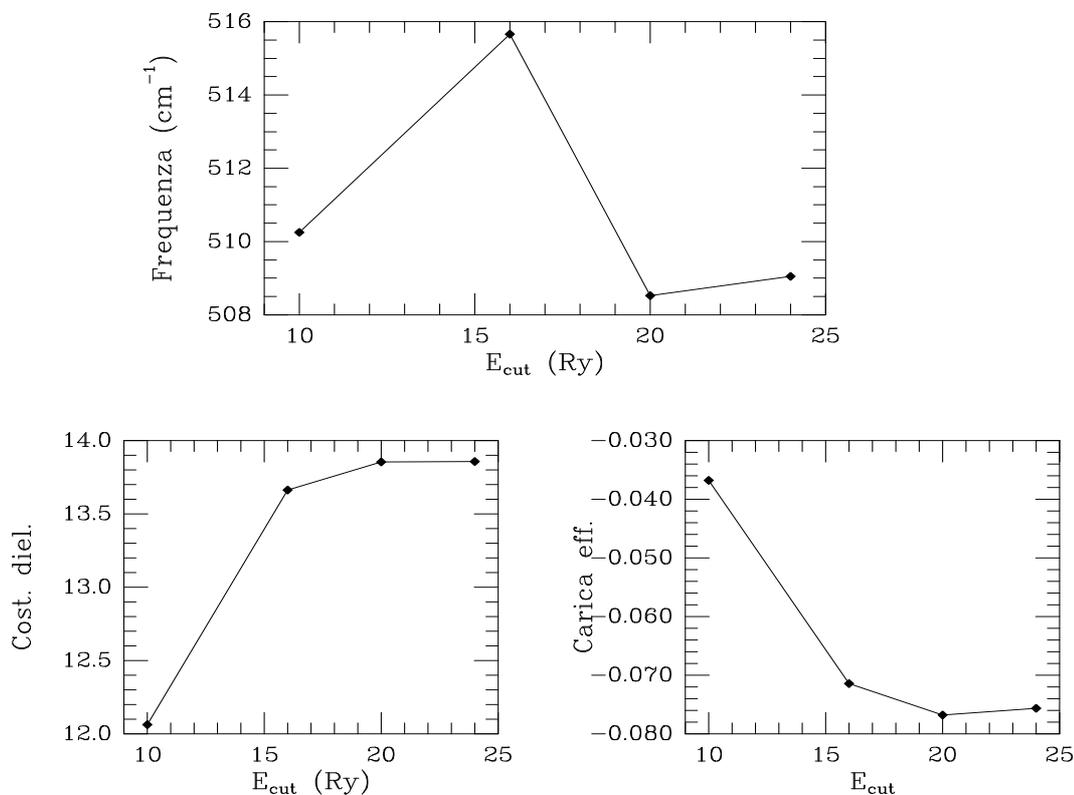


Fig. 8.5: Convergenza delle frequenze al punto Γ , della costante dielettrica e della carica efficace del silicio, con 10 punti speciali.

dove a è il parametro reticolare, η è la deformazione lungo $\langle 111 \rangle$ e ζ è il parametro di deformazione interna. Da questa espressione si vede che le due situazioni limite sono definite da $\zeta = 0$ (l'atomo segue la deformazione macroscopica) e da $\zeta = 1$ (vengono mantenute invariate le distanze di legame); (vedi la figura 8.6).

Definiamo ora la quantità Δ come la tensione (in direzione $\langle 111 \rangle$) sull'atomo centrale alla cella generata da uno spostamento unitario dalla sua posizione di equilibrio; tale quantità può essere determinata imponendo una variazione delle coordinate atomiche (cioè un *rilassamento*) e calcolando la tensione nella cella con $\zeta = 0$. Ciò è necessario, perchè ζ può essere calcolato dalla formula seguente:

$$\zeta = \frac{1}{m} \left(\frac{a \Delta}{\omega_0^*(\Gamma)} \right)^2, \quad (8.6)$$

dove a è il parametro reticolare all'equilibrio e m è la massa ridotta dei due atomi; $\omega_0^*(\Gamma)$ è invece la frequenza ottica del modo polarizzato lungo la direzione di rilassamento (nel caso di un sistema non deformato si tratta della direzione

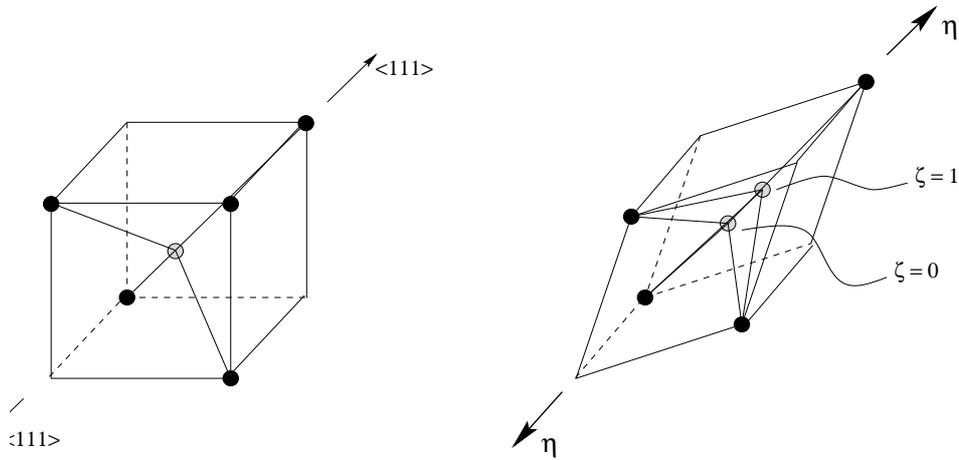


Fig. 8.6: Posizioni limite dell'atomo centrale al tetraedro del diamante (o zincoblenda) nel caso di deformazione lungo $\langle 111 \rangle$.

Tab. 8.4: Parametro di deformazione interna; tra parentesi si riportano dati sperimentali.

	Si	Ge	GaAs	C
ζ	0,532 (0.54) ^a	0,510 (0.54) ^b	0,542 (0,76) ^c	0.108 (0.125) ^d

^ariferimento [37]; ^briferimento ; ^criferimento [38] (il risultato non è corretto dagli effetti di superficie); ^driferimento [39].

$\langle 111 \rangle$), calcolata con $\zeta = 0$ e in modo *non schermato* (cioè senza considerare gli effetti del campo elettrico nei sistemi polari). In tabella 8.4 si riportano i risultati del calcolo di ζ per il cristallo all'equilibrio: per il SiC non sono ancora completi i calcoli relativi alla direzione $\langle 111 \rangle$.

Inoltre, ζ ha una certa dipendenza dalla deformazione applicata [17] (vedi figura 8.7, per i dati del GaAs), quindi il calcolo va ripetuto per tutti i valori di deformazione che verranno utilizzati; Tale variazione è circa del 10 % nell'intervallo di deformazioni da noi considerato, e i calcoli successivi verranno svolti tenendone conto. Noto ζ , è possibile calcolare la tensione anche lungo la direzione $\langle 111 \rangle$, e quindi tutte le costanti elastiche del materiale: la loro determinazione corretta *ab initio* è una riprova che le tensioni nel cristallo vengano giustamente calcolate.

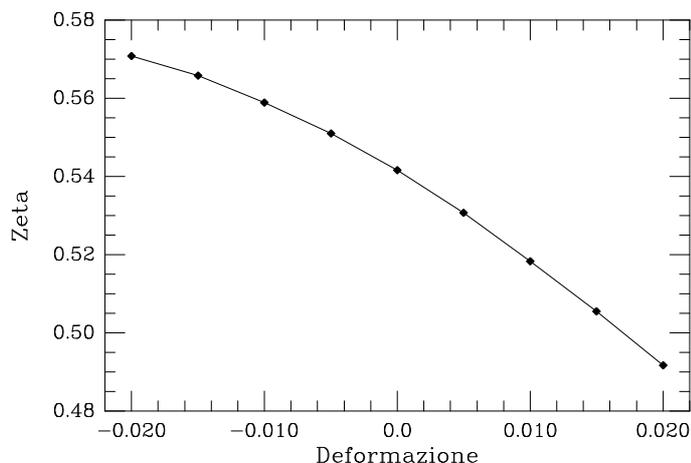


Fig. 8.7: Dipendenza del parametro di deformazione interna ζ dalla deformazione applicata in direzione $\langle 111 \rangle$; risultati per il GaAs.

8.1.4 Calcolo delle costanti elastiche

Le costanti elastiche di un cristallo a struttura cubica sono tre indipendenti, e il tensore di rigidità ha la forma:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (8.7)$$

dove si è usata la notazione di Voigt e ci si è riferiti agli assi cristallografici principali, $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 100 \rangle$. La costante c_{11} è relativa alla tensione nella stessa direzione di una deformazione uniassiale, la c_{12} è relativa alla tensione in direzione normale a una deformazione uniassiale e c_{44} è relativa alla componente di taglio.

Fissato il parametro reticolare di equilibrio come quello che minimizza la tensione, si sono imposte deformazioni normali lungo le direzioni $\langle 001 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$: queste abbassano la simmetria della cella, e si deve deformare e aumentare in modo corrispondente l'insieme dei punti speciali. Anche in questo caso, ci si è preoccupati di verificare che la tensione calcolata giungesse a convergenza a $E_{cut} = 24 \text{ Ry}$ e con dieci punti speciali: si è calcolata dunque, a vari valori di E_{cut} , la tensione relativa ad un allungamento fissato (0,01) e la tensione ad allungamento zero. Inoltre, si è notato che la differenza delle tensioni converge già a 16 Ry, mentre ricordiamo che il valore assoluto della tensione converge a 24 Ry. Si è comunque scelto di svolgere i calcoli con quest'ultimo valore di E_{cut} .

Ciò premesso, sono state calcolate le tensioni per gli allungamenti 0,00, 0,005, 0,01, 0,015, 0,02 e corrispondenti negativi, lungo le direzioni $\langle 001 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

Imponendo una deformazione uniassiale η lungo $\langle 001 \rangle$ si ottiene un tensore di tensione della forma:

$$\boldsymbol{\sigma}_{001} = \begin{pmatrix} \sigma_{12} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{12} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{11} \end{pmatrix} \quad (8.8)$$

in cui si ha:

$$\sigma_{12} = c_{12} \eta, \quad \sigma_{11} = c_{11} \eta, \quad (8.9)$$

da cui è banale ricavare i valori delle costanti elastiche c_{11} e c_{12} .

Una deformazione η lungo la direzione $\langle 111 \rangle$, è equivalente, per la teoria dell'elasticità, a tre scorrimenti nei piani xy , yz , zx del riferimento principale, ovvero:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta \end{pmatrix}_{111} \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & \frac{\eta}{2} & \frac{\eta}{2} \\ \frac{\eta}{2} & 0 & \frac{\eta}{2} \\ \frac{\eta}{2} & \frac{\eta}{2} & 0 \end{pmatrix}_{001}, \quad (8.10)$$

si ha cioè $\eta_{xy} = \eta_{yz} = \eta_{zx} = \frac{1}{2}\eta$; imponendo tale deformazione, si ottiene dal calcolo *ab initio*, nel riferimento in cui l'asse z è parallelo alla direzione $\langle 111 \rangle$, un tensore di tensione della forma:

$$\boldsymbol{\sigma}_{111} = \begin{pmatrix} -\sigma_{44} & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 2\sigma_{44} \end{pmatrix}_{111}. \quad (8.11)$$

Tale tensore rappresenta esattamente le tensioni principali (nelle giuste direzioni), di una tensione composta da tre componenti di taglio nei piani del riferimento $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. La trasformazione è dunque la seguente:

$$\begin{pmatrix} -\sigma_{44} & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 2\sigma_{44} \end{pmatrix}_{111} \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{44} & \sigma_{44} \\ \sigma_{44} & 0 & \sigma_{44} \\ \sigma_{44} & \sigma_{44} & 0 \end{pmatrix}_{001} \quad (8.12)$$

Tenendo conto che, nella notazione di Voigt si scrive: $\sigma_{44} = c_{44} \eta_4$, dove η_4 è pari a $2\eta_{xy}$, si ricava il valore di c_{44} da:

$$\sigma_{44} = c_{44} \eta. \quad (8.13)$$

Nel nostro caso, abbiamo svolto i calcoli per tutti i valori di deformazione indicati precedentemente, e si sono calcolate le costanti elastiche come la media dei valori ottenuti. Si assiste infatti a una leggera variazione del loro valore anche a bassi valori della deformazione; imponendo grandi valori di deformazione si riesce con estrema facilità a estrarre anche le componenti non lineari, il calcolo delle quali esula comunque dagli obiettivi di questa tesi.

In figura 8.8 si riporta l'andamento delle tensioni σ_{12} e σ_{11} alle varie deformazioni imposte lungo $\langle 001 \rangle$; si riesce già ad apprezzare la non perfetta linearità.

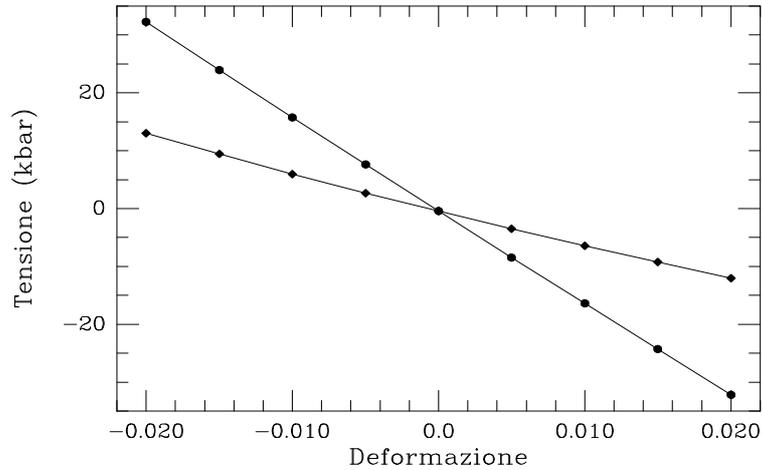


Fig. 8.8: Variazione delle tensioni in seguito a deformazione lungo la direzione $\langle 001 \rangle$.

In tabella 8.5 si riportano invece i risultati delle costanti elastiche per i semiconduttori oggetto di questo lavoro.

Tab. 8.5: Risultati del calcolo delle costanti elastiche lineari (espresse in GPa); tra parentesi sono riportati dati sperimentali (dal riferimento [35]).

	Si	Ge	GaAs	C	SiC
c_{11}	160,7 (167,5)	133,8 (131,6)	120,9 (112,6)	1098 (1081)	391,7 (352,3)
c_{12}	62,2 (65,0)	49,6 (49,5)	52,0 (57,1)	142 (125)	132,9 (140,4)
c_{44}	77,0 (80,1)	68,4 (68,4)	61,1 (60,0)	588 (579)	/ (232,9)

8.2 Costanti piezospettroscopiche

Il calcolo delle costanti piezospettroscopiche è stato effettuato in modo diretto, calcolando cioè frequenze e tensioni a varie deformazioni — su cui i risultati vengono mediati —, e ricavando poi le quantità cercate in base alla loro definizione. Un altro approccio è quello di calcolarle dalle variazioni della matrice dinamica, tenendo conto di termini anarmonici (vedi ad esempio il riferimento [14]).

Presenteremo separatamente i risultati ottenuti per Si, Ge e C da quelli relativi a GaAs e SiC, che non hanno la tripla degenerazione dei modi ottici e presentano una parte non analitica della matrice dinamica.

8.2.1 Carbonio, Silicio, Germanio

Parametro di Grüneisen

Come prima cosa, è stato determinato il parametro di Grüneisen, che non richiede il calcolo di tensioni, ma solo delle frequenze a diversi parametri reticolari: ricordiamo che tale parametro è definito dalla formula

$$\gamma_G = \frac{V_0}{\omega_0} \left. \frac{\partial \omega}{\partial V} \right|_0 ; \quad (8.14)$$

È stato scelto di variare il parametro reticolare di equilibrio di 0,05 unità atomiche in più e in meno, e di mediare i due risultati. È stato effettuato naturalmente lo studio della convergenza, il cui risultato per il silicio è mostrato in figura 8.9; i risultati finali per il silicio sono mostrati in tabella 8.6

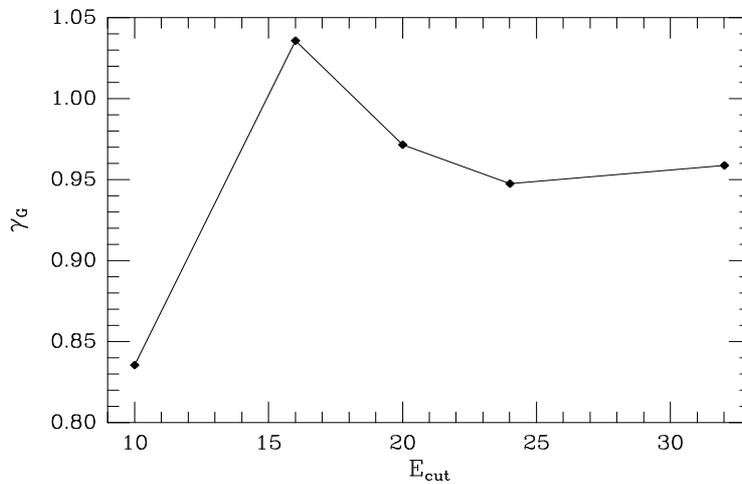


Fig. 8.9: Convergenza del parametro di Grüneisen γ_G con E_{cut} (per il silicio).

Si è passati quindi al calcolo delle frequenze nel sistema deformato, per poi determinare le costanti piezospettroscopiche; il loro calcolo viene poi confrontato con dati esistenti in letteratura, ricavati da esperimenti e modelli teorici.

Seguiamo ora il procedimento nel caso del silicio; per gli altri materiali si daranno solo i risultati finali, in tabella 8.7.

Parametri di Grüneisen generalizzati

Imposta una deformazione uniassiale e calcolata la relativa frequenza, è immediato il calcolo dei parametri di Grüneisen generalizzati, di cui ricordiamo la definizione:

$$\gamma_{\alpha\beta}(j) = -\frac{1}{\omega_0(j)} \left. \frac{\partial \omega(j)}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \right|_0 \quad (8.15)$$

In particolare, i parametri su cui ci concentriamo sono:

$$\gamma_{xx}^s, \quad \gamma_{xx}^d, \quad \gamma_{xy}^s, \quad \gamma_{xy}^d, \quad (8.16)$$

Questi, infatti, si riferiscono alle variazioni delle frequenze di singoletto e doppietto relative a deformazione uniassiale lungo $\langle 001 \rangle$ e lungo $\langle 111 \rangle$. Bisogna però fare attenzione che in quest'ultimo caso, si impongono tre deformazioni di taglio (uguali in modulo), nei tre piani xy , yz e zx , che contribuiscono alla variazione della frequenza del fonone lungo la diagonale della cella cubica allo stesso modo e indipendentemente. Cioè, il parametro di Grüneisen γ_{xy}^s , per esempio, è un terzo della pendenza della curva marcata con s in figura 8.10 (grafico a destra).

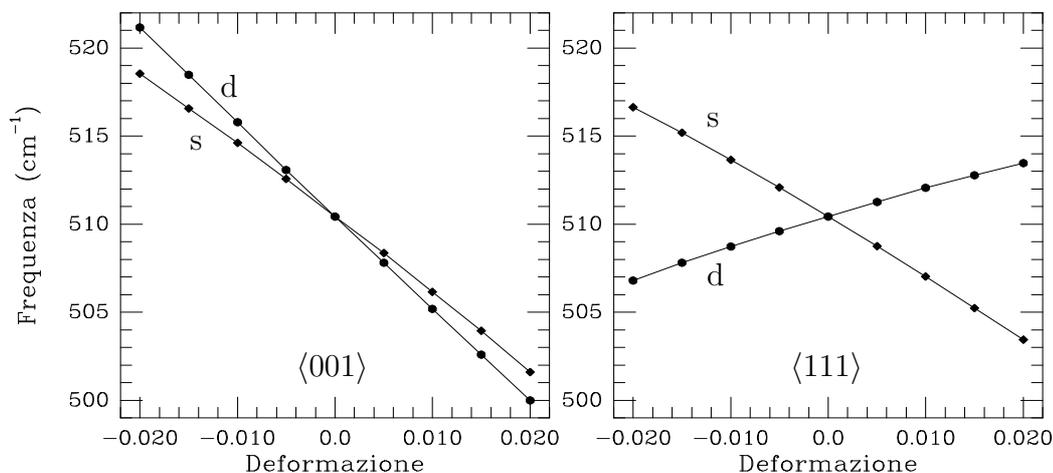


Fig. 8.10: Variazioni delle frequenze a centro zona del silicio in seguito a deformazioni uniassiali lungo $\langle 001 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

I risultati che otteniamo sono:

$$\gamma_{xx}^s = -0.827, \quad \gamma_{xx}^d = -1.037, \quad \gamma_{xy}^s = -0.215, \quad \gamma_{xy}^d = +0.109. \quad (8.17)$$

Per avere un confronto con dati esistenti in letteratura, sia sperimentali che teorici, ci riferiamo ai potenziali di deformazione fononica, che si ricavano sem-

plicemente da (vedi appendice):

$$\begin{aligned} \frac{p}{\omega_0^2} &= 2 \gamma_{xx}^s = -1,654, & \frac{q}{\omega_0^2} &= 2 \gamma_{xx}^d = -2,074, \\ \frac{r}{\omega_0^2} &= 2 (\gamma_{xy}^s - \gamma_{xy}^d) = -0,648. \end{aligned} \quad (8.18)$$

In tabella 8.6 si riportano i risultati da noi ottenuti, a confronto con dati sperimentali e teorici, tra parentesi.

Tab. 8.6: Potenziali di deformazione fononica del silicio: dati del lavoro presente a confronto con altri risultati, sperimentali e teorici.

	Calcoli			Esperimenti		
γ_G	0,96	[0,9] ^a	[0,99] ^b	(0,92) ^c	(0,91) ^d	(1,08) ^e
p / ω_0^2	-1,654	[-1,63] ^a	[-1,67] ^b	(-1,25) ^c	(-1,49) ^d	(-1,85) ^e
q / ω_0^2	-2,074	[-1,89] ^a	[-2,13] ^b	(-1,87) ^c	(-1,97) ^d	(-2,31) ^e
r / ω_0^2	-0,648	[-0,6] ^a	[-0,97] ^b	(-0,66) ^c	(-0,61) ^d	(-0,71) ^e

^ariferimento [40]; ^briferimento [42]; ^criferimento [12]; ^driferimento [43]; ^eriferimento [21].

Per quanto riguarda Ge e C, nulla differisce nella sostanza del procedimento e dei risultati: si riportano quindi i risultati finali in tabella 8.7, a confronto con dati sperimentali del riferimento [21] (interpretati da un modello teorico ivi sviluppato) e con i risultati del calcolo teorico eseguito da Nielsen e Martin per Si e da Nielsen per C ([40, 17]).

Tab. 8.7: Potenziali di deformazione fononica di Si, Ge e C: dati del lavoro presente a confronto i risultati del riferimento [21] (Si e C), messi in parentesi tonde, e i calcoli teorici dei riferimenti [44] (Si) e [17] (C), in parentesi quadre.

	γ_G	$(p - q) / 2\omega_0^2$	r / ω_0^2
C	0,99 (1,06) [0,95]	-0,52 (-0,52) [-0,57]	-2,01 (-1,90) [-2,12]
Si	0,96 (1,08) [0,9]	0,21 (0,25) [0,13]	-0,65 (-0,71) [-0,6]
Ge	1.00	0.10	-0,95

Coefficienti piezospettroscopici

Il calcolo dei coefficienti piezospettroscopici vien fatto in modo diretto, dalla definizione 3.38, utilizzando la tensione calcolata *ab initio*; poichè nel calcolo viene imposta una deformazione, che dà origine a un tensore di tensione della forma presentata in 8.8, bisogna sottrarre a questo una pressione idrostatica pari a s_{12} . Quindi, per ottenere l'effetto sulle frequenze dovuto alla sola tensione uniassiale, è necessario conoscere il coefficiente che lega la variazione di frequenze alla pressione; questo viene calcolato a partire dal parametro di Grüneisen e dal modulo di comprimibilità B_0 che otteniamo dall'equazione di Murnaghan, e che è definito da:

$$B_0 = -V_0 \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_0, \quad (8.19)$$

dove V è il volume e P è la pressione. Ora, definiamo il coefficiente piezospettroscopico relativo alla pressione idrostatica come:

$$\Pi_H = \left. \frac{\partial \omega}{\partial P} \right|_0, \quad (8.20)$$

e quindi possiamo scrivere:

$$\Pi_H = \omega_0 \left(-\frac{V_0}{\omega_0} \left. \frac{\partial \omega}{\partial V} \right|_0 \right) \left(-\frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_0 \right) = \frac{\gamma_G \omega_0}{B_0}. \quad (8.21)$$

Per il silicio si ricava un valore di Π_H pari a $5,2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, che coincide perfettamente col valore misurato da Weinstein e Piermarini [45] conducendo l'esperimento fino a 10 GPa di pressione idrostatica.

È quindi possibile calcolare i coefficienti piezospettroscopici relativi a tensione uniassiale lungo $\langle 001 \rangle$; riguardo al taglio, invece, non è necessario passare attraverso il valore di Π_H , poichè una deformazione η lungo $\langle 111 \rangle$ produce un

Tab. 8.8: Coefficienti piezospettroscopici di C, Si, Ge (in $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$); tra parentesi sono riportati dati sperimentali.

	C	Si	Ge
Π_H	-2,9	-5,2	-4,0
Π_{11}	-1,4	-1,0	-1,0
Π_{12}	-0,7	-2,1	-1,4
Π_{44}	-2,3	-2,2	-2,1

tensore di tensione di solo taglio, come riportato in sezione 3.5, da cui si ricava direttamente il coefficiente $\Pi_{\mathcal{T}}$ ivi definito e quindi anche il coefficiente Π_{44} .

In tabella 8.8 si riassumono i risultati per Si, Ge e C: quelli relativi a GaAs e SiC verranno presentati in sezione 8.2.2. È possibile verificare dai risultati ottenuti la validità delle correlazioni presentate in sezione 3.5 e riassunte in appendice.

8.2.2 Arseniuro di Gallio, Carburo di Silicio

GaAs e SiC sono semiconduttori polari, in quanto composti di due atomi diversi; le loro proprietà reticolari sono quindi influenzate dalla presenza del campo elettrico coulombiano che si forma mentre gli atomi si spostano dalle loro posizioni di equilibrio. In particolare, è stato mostrato in sezione 7.4 che la matrice dinamica si compone di una parte analitica e una parte non analitica, che dipende esplicitamente dagli effetti del campo elettrico macroscopico attraverso la costante dielettrica ε_{∞} e la carica efficace di Born Z^* .

A causa della non analiticità della matrice dinamica, le costanti piezospettroscopiche assumono valori diversi a seconda della direzione di polarizzazione dalla quale si va a guardare il fenomeno; in altre parole, per ogni tipo di configurazione dell'esperimento di spettroscopia si assisterà ad una diversa variazione della frequenza dei modi normali, sia quello longitudinale (non degenere), sia quello trasversale (doppiamente degenere). Per ognuno dei due modi si assisterà ad uno sdoppiamento in un singoletto e un doppietto, che potranno essere apprezzati, dal punto di vista sperimentale, giocando sulla configurazione dell'esperimento (vedi il riferimento [22], in cui viene studiato l'arseniuro di gallio).

Se da un punto di vista sperimentale la cosa è complessa, da un punto di vista numerico, nell'ambito della teoria delle perturbazioni sul funzionale densità, non lo è. Infatti, è immediato, in questo tipo di calcolo, l'ottenimento di tutti i coef-

Tab. 8.9: Costanti piezospettroscopiche di GaAs e SiC. Fra parentesi sono riportati dati sperimentali dal riferimento [22].

		γ_G	$(p - q) / 2\omega_0^2$	r / ω_0^2	Π_{11}	Π_{12}	Π_{44}
GaAs	LO	1,05 (1,09)	0,31 (0,35)	-0,49 (-0,53)	-0,47	-1,74	-0,8
	TO	1,18 (1,29)	0,03 (0,15)	-0,75 (-0,88)	-1,27	-1,40	-2,2
SiC	LO	1,04	0,25	/	-0,76	-2,2	/
	TO	1,09	0,45	/	-0,56	-1,5	/

ficienti (cioè: LO^s , TO^s , LO^d , TO^d) semplicemente diagonalizzando la matrice dinamica (che già tien conto di ε_∞ e Z^*) lungo diverse direzioni di polarizzazione.

In tabella 8.9 riportiamo i dati ottenuti dai nostri calcoli, a confronto con gli esperimenti compiuti dagli autori del riferimento [22].

8.3 Analisi dei risultati

Riassumiamo tutti i risultati ottenuti per i vari materiali in tabella 8.10; in questo modo è possibile avere un'idea complessiva del comportamento dei materiali studiati e di cercare qualche confronto.

Riguardo alla serie carbonio, silicio, germanio, all'aumentare del numero di elettroni, si nota una diminuzione delle proprietà meccaniche, specialmente se ci riferiamo al carbonio, in cui la forza dei legami è molto maggiore che per Si e Ge, e la struttura cristallina risulta quindi molto più rigida: infatti sono molto alti i valori del modulo di comprimibilità e i modi normali di vibrazione hanno frequenza maggiore che nel caso di silicio e germanio.

Il parametro di deformazione interna è circa 0,5 Si, Ge e GaAs, ovvero l'atomo centrale al tetraedro della cella sta in posizione intermedia tra i due limiti mostrati in figura 8.7; nel caso del carbonio, invece, ζ è notevolmente più basso, a significare che l'atomo tende a seguire la deformazione macroscopica.

Riguardo al parametro di Grüneisen, non è immediato stabilire una variazione regolare; quanto allo sdoppiamento singoletto-doppio, il carbonio è un'eccezione fra i materiali presi in considerazione, poiché, fissato un certo allungamento, la frequenza del doppio è minore di quella del singoletto, cosa che non accade per silicio, germanio e GaAs.

Per molte grandezze, il GaAs presenta valori del tutto simili al germanio, cosa prevedibile dalla posizione in tavola periodica degli elementi in gioco; fanno eccezione i potenziali di deformazione fononica, in cui si manifesta la natura polare del semiconduttore.

Da un confronto tra i dati ottenuti per GaAs e SiC (di cui i calcoli finali sono ancora in corso), notiamo dalle più alte proprietà meccaniche di quest'ultimo il manifestarsi del carattere maggiormente covalente rispetto al GaAs.

In conclusione, possiamo affermare che gli obiettivi iniziali sono stati ampiamente raggiunti, riguardo a questa parte del lavoro; i risultati ottenuti concordano in maniera molto soddisfacente con i dati sperimentali disponibili, e anche con quelli di calcoli teorici analoghi, condotti con diverse tecniche. Ci ripromettiamo, in futuro, di non abbandonare questo modo di determinare proprietà dei solidi e, anzi, di estendere la tecnica anche a materiali a diversa struttura cristallina.

Tab. 8.10: Riassunto dei risultati.

	C	Si	Ge	GaAs	SiC
a	6,68	10,20	10,59	10,57	8,21
B_0 (GPa)	455,3	94,3	76,2	74,1	221,0
$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	1316	510	302	289	959
				270	787
ε_∞	5,7	13,8	18,6	12,2	7,01
Z^*				2,06	2,71
c_{11} (GPa)	1098	160,7	133,8	120,9	391,7
c_{12} (GPa)	142	62,2	49,6	52,0	132,9
c_{44} (GPa)	588	77,0	68,4	61,1	/
ζ	0,108	0,532	0,510	0,542	/
γ_G	0,99	0,96	1,00	1,05	1,04
				1,18	1,09
$(p - q) / 2\omega_0^2$	-0,52	0,21	0,10	0,31	0,25
				0,03	0,45
r / ω_0^2	-2,01	-0,65	-0,95	-0,49	/
				-0,75	/
$\Pi_H(\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	-2,9	-5,2	-4,0	-4,1	-4,5
				-4,3	-3,9
$\Pi_{11}(\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	-1,4	-1,0	-1,0	-0,5	-0,8
				-1,3	-0,6
$\Pi_{12}(\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	-0,69	-2,1	-1,4	-1,7	-2,2
				-1,4	-1,5
$\Pi_{44}(\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	-2,3	-2,2	-2,1	-0,8	/
				-2,2	/

Parte IV

Applicazioni

9 Determinazione del tensore di tensione

Nelle prime tre parti del lavoro, abbiamo mostrato come, dato uno stato di tensione, vengano modificate le frequenze dei modi normali ottici del cristallo a centro zona, modificazione visibile da esperimenti di spettroscopia Raman. È ora giunto il momento di affrontare il problema dal punto di vista opposto; ci chiediamo cioè come si possa risalire al tensore di tensione in un cristallo, note le variazioni delle frequenze dei modi normali Raman-attivi. Il problema, quindi, è prettamente applicativo, essendo questa una via per misurare tensioni in un materiale su scala microscopica; infatti, la luce del laser in un esperimento di spettroscopia può essere focalizzata entro uno o due micron, con l'uso di obiettivi a 100 ingrandimenti.

Ciò premesso, introduciamo in questo capitolo alcuni dei modi possibili per determinare un tensore di tensione da misure di spettroscopia: si vedrà che tale obiettivo è raggiunto in modo molto semplice se si accompagna all'esperimento una modellizzazione della distribuzione della tensione, per esempio attraverso l'uso della tecnica agli elementi finiti.

9.1 Considerazioni teoriche

Abbiamo mostrato nella prima parte di questo lavoro, in sezione 3.2, che vi sono, nella struttura del diamante, tre costanti indipendenti che regolano le modificazioni delle frequenze fononiche a centro zona; ricordiamo che, usualmente, vengono scelte le costanti relative ad una deformazione idrostatica (che induce uno spostamento rigido dei tre modi degeneri F_{2g}), ad una tensione uniassiale lungo la direzione $\langle 001 \rangle$ (che rimuove la degenerazione e causa uno sdoppiamento dei picchi visibili da esperimenti spettroscopici) e ad una tensione lungo $\langle 111 \rangle$ (che rimuove anch'essa la degenerazione). Ricordiamo ancora che la degenerazione viene rimossa del tutto solo in particolari condizioni geometriche di carico accompagnate dalla giusta configurazione sperimentale (ad esempio tensione uniassiale lungo $\langle 110 \rangle$, luce incidente lungo $\langle 001 \rangle$ e luce diffusa lungo $\langle 1\bar{1}0 \rangle$), scegliendo opportunamente le direzioni di polarizzazione.

In generale, si può mostrare [13] che i tre spostamenti indipendenti sono legati

agli autovalori di una matrice simmetrica 3×3 , di componenti $\Delta\tilde{K}_{ij}$ definite da:

$$\begin{pmatrix} \Delta\tilde{K}_{11} \\ \Delta\tilde{K}_{22} \\ \Delta\tilde{K}_{33} \\ 2\Delta\tilde{K}_{23} \\ 2\Delta\tilde{K}_{31} \\ 2\Delta\tilde{K}_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{K}_{11} & \tilde{K}_{12} & \tilde{K}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \tilde{K}_{12} & \tilde{K}_{11} & \tilde{K}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \tilde{K}_{12} & \tilde{K}_{12} & \tilde{K}_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \tilde{K}_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{K}_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{K}_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{11} \\ \eta_{22} \\ \eta_{33} \\ \eta_{23} \\ \eta_{31} \\ \eta_{13} \end{pmatrix}, \quad (9.1)$$

in cui η_{ij} sono le componenti della deformazione nel cristallo (riferite al sistema di riferimento della cella cubica) e \tilde{K}_{ij} sono le variazioni delle costanti di forza definite in sezione 3.2.

Gli autovalori λ_i della matrice $\Delta\tilde{\mathbf{K}}$ sono tali che:

$$\lambda_i = 2\omega_0 \Delta\omega_i. \quad (9.2)$$

Da misure di centro picco in esperimenti di spettroscopia si ottengono quindi al massimo tre condizioni indipendenti, che possono risolvere uno stato di tensione a sole tre componenti non nulle; un esempio è lo stato di tensione piana, caratterizzato dal tensore:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_4 & 0 \\ \sigma_4 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (9.3)$$

che, scritto in notazione vettoriale, è: $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1 \ \sigma_2 \ \sigma_4)$.

Le deformazioni corrispondenti si calcolano dal tensore di cedevolezza \mathbf{S} , scritto per uno stato di tensione piana:

$$\begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \eta_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & 0 \\ 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_4 \end{pmatrix}, \quad (9.4)$$

dove si è usata la notazione ridotta di Voigt.

Anche considerando solo stati di tensione piana, però, la soluzione del problema è condizionata dalla geometria del carico, che, come già osservato, non sempre è tale da rimuovere completamente la degenerazione dei tre modi ottici a centro zona, se si conduce un esperimento in configurazione retrodiffusa, che è la più utilizzata. In questi casi, si possono seguire due vie, che vengono di seguito brevemente descritte:

- condurre la misura variando gli angoli delle direzioni di raccolta e di polarizzazione del segnale diffuso, in modo da avere sempre le componenti di polarizzazione necessarie a individuare tutti i modi normali (determinazione diretta della tensione);
- integrare le informazioni sul tensore di tensione da una modellizzazione *a priori*, analitica o con tecniche tipo *Elementi Finiti* o *Differenze finite*.

9.2 Determinazione diretta della tensione

Questo primo approccio consente di determinare la tensione senza ricorrere ad assunzioni *a priori* sulla natura del tensore, ovvero senza imporre condizioni di proporzionalità tra le varie componenti; la trattazione che segue si riferisce in modo particolare al riferimento [46]. Il punto di partenza sta nel fatto che l'intensità del picco relativo ad un modo normale j , può essere espressa, come già mostrato in sezione 2.2, dalla formula:

$$\mathcal{I}(j) \propto \left| \epsilon_e \bar{\beta}(j) \epsilon_s \right|^2 \quad (9.5)$$

dove, diversamente che nella formula 2.4, si è inserito il tensore di scattering $\bar{\beta}(j)$, che è una media dei tre tensori β_i presentati in 2.5, pesata secondo i coseni direttori $n_i(j)$ dell'autovettore della matrice $\Delta \tilde{\mathbf{K}}$ relativo allo spostamento $\Delta\omega(j)$ del modo considerato:

$$\bar{\beta}(j) = \sum_i n_i(j) \beta_i. \quad (9.6)$$

Chiariamo il concetto con un esempio: si assiste a una variazione della frequenza di singoletto in seguito a tensione lungo $\langle 111 \rangle$ perché si è imposta una perturbazione al fonone polarizzato lungo $\langle 111 \rangle$; è questa, dunque, la direzione dell'autovalore della matrice $\Delta \tilde{\mathbf{K}}$ relativo a tale variazione.

Ora, se si conduce un esperimento Raman su un cristallo in tensione, si ottiene una somma di picchi, distinti o eventualmente degeneri, relativi a tutti i modi visibili nella particolare configurazione adottata¹, generalmente non risolti in frequenza; si può quindi trattare tale somma come un picco, il cui centro è caratterizzato da uno spostamento rispetto alla posizione in assenza di tensione pari a:

$$\Delta\bar{\omega} = \sum_j \frac{\Delta\omega(j) \mathcal{I}(j)}{\mathcal{I}_0}, \quad (9.7)$$

ovvero, lo spostamento del picco composto è la media degli spostamenti dei picchi individuali pesata dal rapporto di intensità tra tali picchi e il picco triplamente degenero in assenza di tensione (di intensità \mathcal{I}_0).

Se si modifica l'angolo della direzione di polarizzazione della luce diffusa, l'intensità viene variata secondo la 9.5, e quindi varia anche lo spostamento medio $\Delta\bar{\omega}$; gli autori del riferimento [46] hanno dimostrato che da tale variazione si può risalire alla natura dell'intero tensore di tensione. Ciò si può intuire pensando che ciascuna componente di stati tensionali complessi agisce su un certo modo di vibrazione come se fossa da sola, e quindi che gli effetti di un tensore complesso si sommano, in modo che la funzione $\Delta\bar{\omega}(\theta)$ dipenda dall'intero tensore di tensione (si è indicato con θ l'angolo del vettore di polarizzazione della luce diffusa, rispetto ad un riferimento prefissato).

¹fissata una direzione di polarizzazione della luce diffusa dal campione, un modo sarà visibile se l'intensità calcolata dalla 9.5 è non nulla.

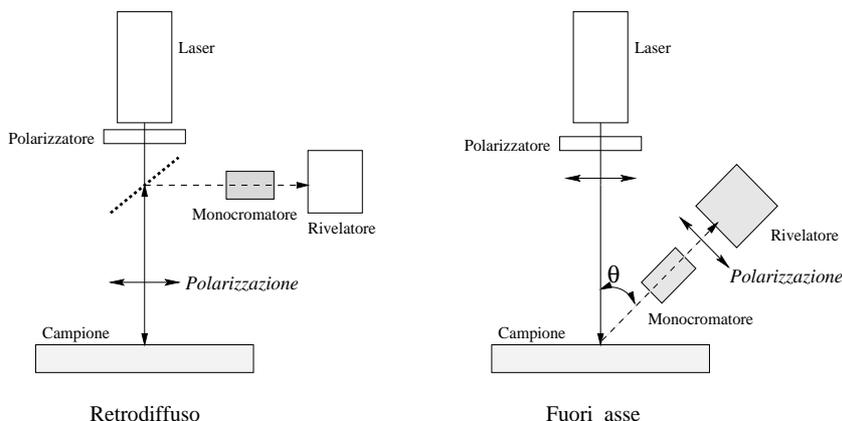


Fig. 9.1: Confronto tra le configurazioni retrodiffusa e fuori asse.

La limitazione della metodologia sta nella possibilità di accedere a quanti più diversi modi di vibrazione possibile, durante la variazione dell'angolo θ : infatti, gli stessi autori affermano che, nel caso di esperimenti in retrodiffusione su superfici orientate $\langle 001 \rangle$, la tecnica non permette la determinazione di tensioni di taglio. Ciò si comprende poiché in configurazione fissa retrodiffusa è visibile soltanto un picco, mentre variando l'angolo di polarizzazione della luce raccolta si ottengono informazioni su due modi normali (si aggiunge cioè un grado di libertà al sistema); resta ancora un modo invisibile. Tale limitazione è ulteriormente superata se si conduce un esperimento in cui la radiazione diffusa viene raccolta obliquamente rispetto alla direzione incidente [47] (spettroscopia Raman *fuori asse*), poiché si hanno informazioni anche dalla componente di polarizzazione lungo l'asse verticale (vedi figura 9.1).

Concludendo, le tecniche presentate nei lavori [46] e [47] permettono, se combinate in modo opportuno, di giungere alla determinazione di un tensore di tensione piana senza fare alcuna assunzione *a priori* sulla natura del tensore stesso. Lo svantaggio sta nella notevole complessità degli esperimenti (specialmente nel caso di spettroscopia Raman fuori asse), che mal si concilia con l'esigenza di ottenere informazioni sulla tensione in un materiale in modo veloce, anche se non completamente accurato, e spesso su regioni del campione estese (mappe di tensione). In questi casi, è forse preferibile seguire il secondo approccio, che viene presentato nella sezione successiva.

9.3 Modelli *a priori*

Questo secondo modo di determinare il tensore di tensione si fonda sull'uso combinato di tecniche spettroscopiche e di modelli di calcolo che diano informazioni

sui rapporti delle varie componenti di una tensione complessa. La parte spettroscopica dell'indagine si concentra sulle variazioni di un solo modo normale in seguito all'applicazione di un carico sul cristallo; per il modo considerato si potrà scrivere, in base all'equazione 3.37:

$$\Delta\omega = \Pi_1 \sigma_1 + \Pi_2 \sigma_2 + \Pi_4 \sigma_4 , \quad (9.8)$$

dove σ_i sono le componenti della tensione (ci riferiamo a uno stato di tensione piana) e i coefficienti Π_i sono dei coefficienti piezospettroscopici relativi alle tre componenti della tensione; tali coefficienti sono facilmente correlabili a quelli definiti in sezione 3.5. A questo proposito, riferiamoci al sistema della cella cubica e concentriamoci sul modo di singoletto (polarizzato lungo $\langle 001 \rangle$): una tensione lungo $\langle 001 \rangle$ fa variare la frequenza della quantità $\Pi_{11} \sigma_1$, quindi banalmente si ha che $\Pi_1 = \Pi_{11}$. Una tensione ortogonale alla prima ha lo stesso effetto, sul modo considerato, che ha la tensione σ_1 sul modo di doppietto, ovvero si può scrivere che $\Pi_{001}^d = \Pi_{010}^s$, e quindi si ottiene $\Pi_2 = \Pi_{12}$.

Quanto all'effetto del taglio, esso era descritto in termini del coefficiente Π_{44} , che si riferiva allo sdoppiamento dei modi singoletto e doppietto; si otteneva anche che la pendenza della curva deformazione-frequenza relativa al singoletto era doppia e di segno opposto rispetto a quella della curva relativa al doppietto; lo si può vedere dai risultati numerici dei calcoli *ab initio*, oppure ragionare nel modo seguente: consideriamo una tensione τ lungo $\langle 111 \rangle$ e separiamo la parte idrostatica dalla parte deviatorica:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tau \end{pmatrix}_{111} = \begin{pmatrix} \frac{\tau}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\tau}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\tau}{3} \end{pmatrix}_{111} + \begin{pmatrix} -\frac{\tau}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\tau}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\tau \end{pmatrix}_{111} ; \quad (9.9)$$

nella direzione della tensione (direzione che coinvolge il modo di singoletto), si ha dunque un contributo doppio e di segno opposto rispetto a quello nelle altre due direzioni ortogonali (che coinvolgono il doppietto). Sulla base di questo risultato, possiamo stabilire che $\Pi_{111}^s = \frac{2}{3}\Pi_{111}^{s-d}$, ovvero che $\Pi_4 = \frac{2}{3}\Pi_{44}$.

L'equazione 9.8 ha però tre incognite; la soluzione si può quindi trovare solo se si riescono a stabilire delle condizioni di proporzionalità tra le tensioni, per esempio rispetto a σ_1 :

$$\sigma_2 = \alpha \sigma_1 , \quad \sigma_4 = \beta \sigma_1 , \quad (9.10)$$

in cui α e β sono i coefficienti di proporzionalità tra le tensioni. Noti questi, si può facilmente ricavare il valore di σ_1 (e quindi anche delle altre due componenti) dalla 9.8, che diventa:

$$\sigma_1 = \frac{\Delta\omega}{\Pi_1 + \alpha \Pi_2 + \beta \Pi_4} . \quad (9.11)$$

Un calcolo agli elementi finiti fornisce proprio le relazioni di proporzionalità tra le tensioni che risolvono univocamente il problema: tale tecnica si rivela

dunque utilissima congiuntamente alle misure di spettroscopia. Nel prossimo capitolo, verrà presentata una semplice applicazione di questo modo di procedere, nel caso di una sola componente di tensione. Sebbene la misura spettroscopica fornisca già da sola il valore di tensione nel materiale misurato (silicio, nel nostro caso), la tecnica agli elementi finiti ha comunque ragion d'essere: in primo luogo dà una conferma della correttezza dei dati sperimentali; in secondo luogo, permette di assegnare all'intera struttura modellizzata il corretto valore delle tensioni (purché si resti in campo plastico), eseguendo una misura unica di spostamento Raman.

10 Esempio di applicazioni

Presentiamo in questo capitolo una semplice applicazione delle tecniche di piezospettroscopia, accompagnate da un'analisi agli elementi finiti della struttura in cui sono state svolte le misure di tensione. La geometria del problema che viene affrontato è tale che la tensione, come si vedrà, è di tipo uniassiale, ovvero ha una sola componente, lungo una direzione normale; ciò semplifica la trattazione, ma la tecnica non perde, per questo, di generalità. Inoltre, sono in corso misure su campioni di GaAs, in cui il tensore di tensione da misurare possiede tre componenti non nulle.

10.1 Descrizione dei campioni

I campioni su cui abbiamo lavorato sono delle componenti elettroniche di sensori della presenza di persone, che sfruttano l'effetto piroelettrico di materiali ceramici composti da titanati e zirconati di piombo e lantanio (PZT): la radiazione infrarossa emessa da un corpo viene trasformata in un segnale elettrico da uno strato di PZT depositato su strutture metalliche (di platino) a loro volta costruite su un substrato di silicio; il segnale viene poi elaborato dal resto del circuito elettronico.

È interessante cercare di misurare gli stati tensionali che si creano in seguito alla preparazione dei campioni: infatti i vari strati vengono depositati ad alta temperatura (circa 500°C) e il raffreddamento induce tensioni per le differenze del coefficiente di dilatazione termica tra i materiali. La tecnica piezospettroscopica rende possibile la misura di tali tensioni nel substrato di silicio; in particolare ci siamo concentrati sulla tensione che si crea in una ristretta zona in corrispondenza dell'inizio dello strato di platino, nella struttura mostrata in figura 10.1.

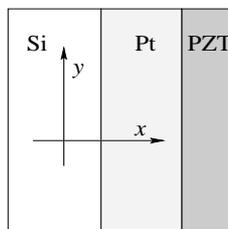


Fig. 10.1: Schema della struttura multistrato su cui sono state eseguite le misure.

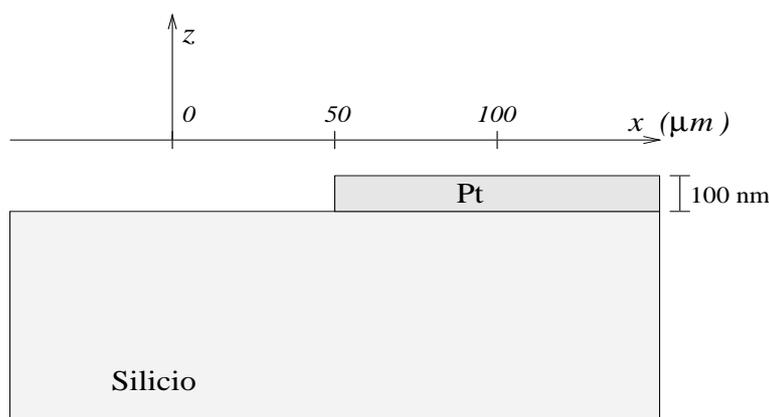


Fig. 10.2: Geometria della struttura misurata.

10.2 Analisi spettroscopica

L'analisi spettroscopica della struttura descritta nella sezione precedente è stata condotta secondo la geometria presentata in figura 10.2; si sono raccolti spettri lungo la direzione x per un tratto di $200 \mu\text{m}$, a cavallo del gradino di platino depositato sul substrato di silicio. Le misure sono state condotte a strumento stabile, usando un tempo di acquisizione tale da ottenere spettri che presentassero il picco del silicio con intensità paragonabile: precisamente, si sono fissati due secondi per gli spettri presi nella zona di solo silicio, mentre per avere intensità ragionevoli sotto lo strato di platino siamo dovuti ricorrere ad un'acquisizione accumulata di 12 spettri da 15 secondi ciascuno per ogni punto. Questa tecnica permette di esaltare il picco in esame, poiché nella somma dei vari spettri il rumore statistico si annulla; l'imprecisione nel processo di *fitting* per ricavare il centro del picco è comunque più alta, e ne risulta una maggiore dispersione dei dati raccolti.

La misura è stata effettuata a strumento stabile; come prova è stato raccolto, alla fine dell'esperimento, uno spettro nel punto iniziale (a $-100 \mu\text{m}$), che ha dato lo stesso valore di frequenza, nel margine di errore stabilito in sezione 4.1.2. L'obiettivo utilizzato è a 50 ingrandimenti e assicura una risoluzione spaziale lungo l'asse x di circa $4 \mu\text{m}$; i risultati della prova sono riportati, assieme alla curva di tensione calcolata con la tecnica degli elementi finiti, in figura 10.3.

10.3 Analisi agli elementi finiti

Il calcolo agli elementi finiti della struttura considerata è stato svolto su un modello di dimensioni in scala a quelle reali (vedi figura 10.2), con elementi a otto

nodì; è stato assunto uno stato di deformazione piana (nel piano xz), infatti la geometria dell'intera struttura, riportata in figura 10.1, fa sì che la deformazione in direzione y possa essere considerata nulla.

Nella generazione della *mesh* ci si è preoccupati di calcolare in modo preciso le tensioni, specialmente dove inizia il gradino di platino e in superficie del substrato di silicio: infatti, l'esperimento Raman raccoglie informazioni da una profondità non superiore a un micron. Ciò non è uno svantaggio, anzi: permette di ottenere stati tensionali dovuti a effetti di bordo, altrimenti non facilmente prevedibili.

Al silicio sono state attribuite le costanti elastiche del cristallo ottenute da dati sperimentali a temperatura ambiente [19] (quelle calcolate da principi primi nella parte precedente del lavoro si riferiscono infatti allo zero assoluto), e precisamente:

$$c_{11} = 165,6, \quad c_{12} = 63,9, \quad c_{44} = 79,5 \quad (\text{GPa}). \quad (10.1)$$

Lo strato superiore è stato calcolato invece come isotropo; il modulo di Young E_{Pt} del Platino è pari a 1,7 GPa e il modulo di Poisson vale 0,39; la sua resistenza a trazione è dell'ordine dei 140 MPa, e il limite di proporzionalità è intorno ai 12 MPa. La tensione viene generata dalla differenza dei coefficienti di dilatazione termica α dei due materiali, che valgono $9,41 \cdot 10^{-6}$ e $2,59 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ per Pt e Si, nell'ordine; si è imposto un salto termico ΔT di $500 \text{ } ^\circ\text{C}$, che provoca una tensione di trazione nel platino (a maggiore α) e compressione nel silicio.

10.4 Discussione dei risultati

Il salto termico indicato nella sezione precedente provocherebbe nello strato di platino una tensione pari a:

$$\sigma \approx E_{Pt} (\alpha_{Pt} - \alpha_{Si}) \Delta T = 5,8 \text{ MPa}. \quad (10.2)$$

La bassa tensione è comprensibile per il forte allungamento che lo strato di platino è in grado di sopportare: siamo sotto il limite di proporzionalità, e il comportamento dello strato può ritenersi elastico. La tensione nel silicio, più rigido, è invece maggiore, ma non è facilmente determinabile con considerazioni semplici, data la notevole differenza di spessore tra i due strati. Inoltre, in superficie e nei pressi del gradino, entrano in gioco effetti non previsti dalla teoria semplice delle tensioni (di De Saint Venant). Infatti, il risultato delle nostre misure e dei calcoli con gli elementi finiti (risultati a confronto in figura 10.3), mostra notevoli concentrazioni di tensione in questa zona.

Il risultato del calcolo agli elementi finiti, ovviamente, non è in grado di fornire un valore assoluto di tensione; il confronto con i dati sperimentali vien fatto imponendo al picco di tensione calcolato il valore ottenuto dalla misura piezospettroscopica. Le tensioni misurate si riferiscono a spostamenti di frequenza, che

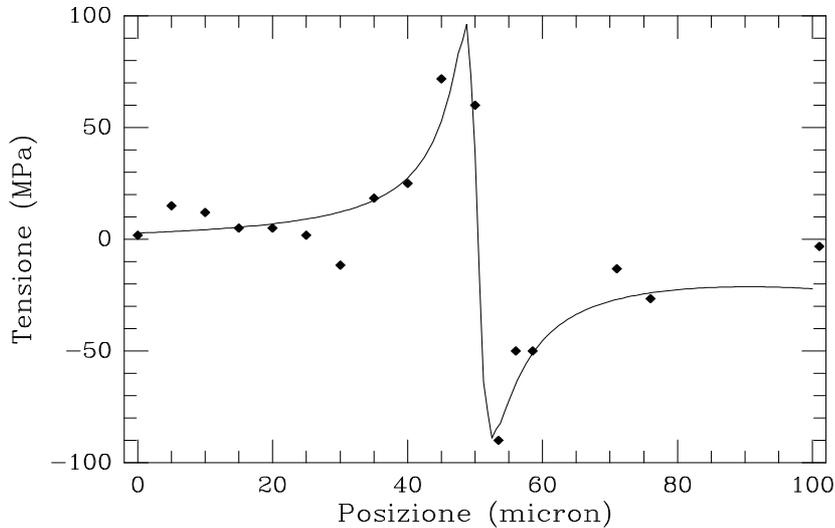


Fig. 10.3: Risultati della misura spettroscopica a confronto con la curva calcolata con la tecnica degli elementi finiti.

sono trasformati in tensione attraverso un coefficiente piezospettroscopico Π calcolato come la media dei coefficienti Π_{11} e Π_{12} , poiché non era nota l'orientazione cristallografica del campione:

$$\Pi = \frac{\Pi_{11} + \Pi_{12}}{2} = 1,6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} , \quad (10.3)$$

dove i valori Π_{11} e Π_{12} sono quelli calcolati *ab initio*.

Con tale coefficiente, la tensione di picco risulta di circa 190 MPa, ed è a tale valore che sono stati rapportati i calcoli agli elementi finiti. È interessante notare che il confronto tra le due tecniche dà buoni risultati: l'andamento generale della tensione misurata è infatti pienamente confermato. Più difficile è invece la determinazione precisa del valore assoluto di tensione, a causa della dispersione dei dati, specialmente nella zona sotto il platino, dove la misura del centro picco è affetta da maggiori errori, derivanti in buona parte dalla procedura di interpolazione matematica dello spettro misurato, a causa della non perfetta qualità di quest'ultimo.

Conclusioni

Il lavoro da noi svolto è consistito in uno studio delle tecniche piezospettroscopiche, a partire dalla definizione dei concetti fisici alla base dell'argomento, per giungere alla definizione dei coefficienti utilizzati nella pratica sperimentale, fino a presentare una semplice applicazione della tecnica, unita a modellizzazioni *a priori*.

Si è mostrato come i vari punti di vista relativi all'argomento (parametri di Grüneisen, potenziali di deformazione fononica, coefficienti piezospettroscopici) fossero legati tra loro, e si sono ricavate esplicitamente le relazioni che intercorrono tra le grandezze presentate.

Si è poi voluta tentare una calibrazione sperimentale con la massima semplicità di apparecchiature e col minor impegno di tempo possibile: il risultato, seppur parziale, dimostra con chiarezza che tale obiettivo è stato raggiunto.

Ai classici esperimenti si sono voluti poi affiancare dei calcoli da principî primi, che portassero agli stessi risultati. Questo modo di procedere si è rivelato uno strumento potente per giungere alla determinazione dei coefficienti cercati, e con non eccessivo sforzo si sono ricavati dati per silicio, germanio, carbonio, arseniuro di gallio e carburo di silicio (in forma cubica). Il nostro risultato non deve però ritenersi limitato alla mera presentazione dei dati: ciò che abbiamo ottenuto è un esempio di come tecniche di fisica teorica possano essere utilizzate con successo anche in vista di applicazioni sperimentali; si tratta di un felice connubio tra due volti diversi della scienza, che è unica: la *teoria* e l'*applicazione*.

Infine, si è mostrato che nella realtà applicativa le tecniche funzionano, e rivelano tutta la loro potenza e la loro semplicità se accompagnate da modellizzazioni classiche, tipo elementi finiti.

Questo lavoro vorrebbe essere un punto di partenza per chi si dedica alla piezospettroscopia, perché tale tecnica possa essere apprezzata sia nei risultati che fornisce, che nell'essenza del fenomeno fisico ad essa sottostante.

Appendice

Ci sembra utile riassumere i collegamenti tra le varie costanti piezospettroscopiche presentate; questo vien fatto a partire dai potenziali di deformazione fononica, di cui sono disponibili in letteratura dati sia sperimentali che teorici, ottenuti in vario modo, e che rappresentano quindi un buon punto di riferimento.

$$\frac{p}{\omega_0^2} = 2\gamma_{xx}^s = 2\Omega_{11} = \frac{2}{\omega_0(s_{11} - s_{12})} \Pi_{11}$$

$$\frac{q}{\omega_0^2} = 2\gamma_{xx}^d = 2\Omega_{12} = \frac{2}{\omega_0(s_{11} - s_{12})} \Pi_{12}$$

$$\frac{r}{\omega_0^2} = 2(\gamma_{xy}^s - \gamma_{xy}^d) = 2\Omega_{44} = \frac{2}{\omega_0 s_{44}} \Pi_{44}$$

In più, diamo alcune espressioni utili per il parametro di Grüneisen γ_G :

$$\gamma_G = -\frac{p + 2q}{6\omega_0^2} = \frac{1}{3}(\gamma_{xx} + \gamma_{yy} + \gamma_{zz})$$

$$\gamma_G = -\frac{1}{3}(\Omega_{11} + 2\Omega_{12}) = -\frac{(\Pi_{11} + 2\Pi_{12})}{3\omega_0(s_{11} - s_{12})}$$

Bibliografia

- [1] V. Sergo, G. Pezzotti, M. Yoshioka, O. Sbaizero, e T. Nishida, *Grain Size Influence on Residual Stresses in Alumina/Zirconia Composites*, Acta Mat., in stampa.
- [2] G. Pezzotti, O. Sbaizero, V. Sergo, N. Muraki, K. Maruyama, e T. Nishida, *In situ Measurements of Frictional Bridging Stresses in Alumina using Raman spectroscopy*, J. Am. Cer. Soc., in stampa.
- [3] P.W.J. Van den Heuvel, T. Peijs, e R.J. Young, *Analysis of Stress Concentrations in Multi-Fibre Microcomposites by Means of Raman Spectroscopy*, J. Mat. Sci. Lett. **15**, 1908 (1996).
- [4] V. Sergo, O. Sbaizero, e D.R. Clarke, *Mechanical and Chemical Consequences of the Residual Stresses in Plasma-Sprayed Hydroxiapatite coatings*, Biomaterials **18**, 477 (1997).
- [5] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, e S. Baroni, *Ab initio Calculation of Phonon Dispersion in semiconductors*, Phys. Rev B **43**, 7231 (1991).
- [6] N.W. Aschcroft e N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [7] M.M. Sushchinskii, *Raman Spectra of Molecules and Crystals*, Israel program for scientific translations, New York–Jerusalem–London, 1972.
- [8] J. Prechtel, J. Kalus, E. Lüscher, L. Pintschovius, e R. Ghosh, *Measurements of Mode Grüneisen Parameters In Si*, Phys. Stat. Sol. (b) **93**, 653 (1979).
- [9] A. Debernardi e M. Cardona, *Isotopic Effects on the Lattice Constant in Compound Semiconductors by Perturbation Theory: An ab Initio Calculation*, Phys. Rev. B **54** 11 305 (1996).
- [10] J.C. Slater, *Introduction to chemical physics*, McGraw–Hill, New York, 1939.
- [11] S. Ganesan, A.A. Maradudin, e J. Oitmaa, *A Lattice Theory of Morphic Effects in Crystals of the Diamond Structure*, Ann. Phys. (USA) **56**, 556 (1970).
- [12] E. Anastassakis, A. Pinczuk, e E. Burstein, *Effect of Static Uniaxial Stress on the Raman Spectrum of Silicon*, Sol. State Comm. **8**, 133 (1970).

- [13] E. Anastassakis, *Morphic effects in Lattice Dynamics*, in “Dynamical properties of solids”, p.157, vol.4, edito da G.K. Horton e A.A. Maradudin, North-Holland publishing company (1980).
- [14] A.P. Mayer e R.R. Wehner, *Calculation of Grüneisen Constants in Si*, Phys. Stat. Sol. (b) **126**, 91 (1984).
- [15] W.B. Daniels, *The Pressure Derivatives of Elastic Constants: Microscopic Grüneisen Parameters*, in “Lattice dynamics”, p.23, edito da R.F. Wallis, Pergamon Press, Ltd., Londra (1975).
- [16] S.S. Mitra e O.Brafman, W.B. Daniels e R.K. Crawford, *Pressure Induced Phonon Frequency Shifts Measured by Raman Scattering*, Phys. Rev. **186**, 942 (1969).
- [17] O.H. Nielsen, *Optical Phonons and Elasticity of Diamond at Megabar Stresses*, Phys. Rev. B **34**, 5808 (1986).
- [18] M. Yoshikawa, H. Ishida, A. Ishitani, T. Murakami, S. Koizumi, e T. Inuzuka, *Study of crystallographic Orientations in the Diamond Film on Cubic Boron Nitride using Raman Microprobe*, App. Phys. Lett. **57**, 428 (1990); *Study of crystallographic Orientations in the Diamond Film on the $\langle 100 \rangle$ Surface of Cubic Boron Nitride using a Raman Microprobe*, App. Phys. Lett. **58**, 1387 (1991).
- [19] H.J. McSkimin, *J. Appl. Phys.* **24**, 988 (1963).
- [20] j. He e D.R. Clarke, *Determination of the Piezospectroscopic Coefficient for Chromium-Doped Sapphire*, J. Am. Cer. Soc. **78**, 1347 (1995).
- [21] E. Anastassakis, A. Cantarero, e M. Cardona, *Piezo-Raman Measurements and Anharmonic Parameters in Silicon and Diamond*, Phys. Rev. B **41**, 7529 (1990).
- [22] P. Wickboldt, E. Anastassakis, R. Sauer, e M. Cardona, *Raman Phonon Piezospectroscopy in GaAs: Infrared Measurements*, Phys. Rev. B **35**, 1362 (1987).
- [23] P.D. De Cicco e F.A. Johnson, *The Quantum Theory of Lattice Dynamics. IV* Proc. R.Soc. London Ser. A **310**, 111 (1969).
- [24] R. Pick., M.H. Cohen e R.M. Martin, *Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation*, Phys. Rev. B **1**, 910 (1970).
- [25] P. Pavone, *DFT – A Dictionary for Advanced Beginners*, in “Graduirten Kolleg Skripten V”, edito da H.P. Wagner e U. Rößler, p.224, Regensburg, 1996.

- [26] J. Hama e M. watanabe, *General Formulae for the Special Points and their Weighting Factors in k-space integration*, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 4583 (1992).
- [27] W. Cochran e R.A. Cowley, *J. Chem. Phys. Sol.* **23**, 447 (1962).
- [28] P. Pavone, *Lattice Dynamics of Semiconductors from density-Functional Perturbation Theory*, Tesi di dottorato, SISSA-ISAS, Trieste, 1991. Una versione PostScript (compressa) della tesi è disponibile nel sito Web: <http://www.sissa.it/cm/thesis/1991/pavone.ps.gz>.
- [29] U. von Barth e R. Car, non pubblicato
- [30] N. Troullier e J.L. Martins, *Efficient Pseudopotential for Plane-Wave Calculations*, *Phys. rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [31] F.D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **50**, 697 (1944).
- [32] J. Donohue, *The Structures of elements*, Wiley new York, 1974.
- [33] H.J. McSkimin e P.Andreatch jr., *J. Appl. Phys.* **35**, 3312 (1964); stessi, *ibid.*, **43**, 2944 (1972).
- [34] C.W. Garland e K.C. Park, *J. Appl. Phys.* **33**, 759 (1962).
- [35] O. Madelung (editore) *semiconductors Basic Data*, Springer, Berlino 1996.
- [36] D. Olego, M. Cardona, e P. Vogl, *Pressure Dependence of the Optical Phonons and Transverse effective Charge in 3C-SiC*, *Phys. Rev. B* **25**, 3878 (1982).
- [37] C.S.G. Cousins, L.Gerward, J.Staun Olsen, B.Selsmark, e B.J. Sheldom, *Sufrage Effects in Uniaxially Stressed Crystals: the Internal-Strain Parameters of Silicon and Germanium revised*, *J. Phys. C* **20**, 29 (1987).
- [38] C.N. Koumelis e E.K. Razis, *Internal Strain of GaAs I. Longitudinal Case*, *Acta Crystall. A* **31**, 84 (1975); C.N. Koumelis, G.E. Zardas, C.A. Londons, e D.K. Leventuri, *Internal Strain of GaAs II. Transverse Case*, *Acta Crystall. A* **32**, 306 (1976).
- [39] C.S.G. Cousins, L.Gerward, J.Staun Olsen, e B.J. Sheldom, *The Internal Strain Parameter of Diamond from Synchrotron Radiation Measurements*, *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 4511 (1989).
- [40] O.H. Nielsen and R.M. Martin, *First-Principles Calculation of Stress*, *Phis. Rev. Lett.* **50**, 697 (1983).

- [41] L.Kleinman, *Deformation Potentials in Silicon. I. Uniaxial Strain*, Phys. Rev. **128**, 2614 (1962).
- [42] M. Methfessel, C.O. Rodriguez, e O.K. Andersen, *Fast Full-Potential calculations with a Converged Basis of Atom-Centered Linear Muffin-Tin Orbitals: Structural and Dinamic Properties of silicon*, Phys. Rev. B **40**, 2009 (1989).
- [43] M. Chandrasekhar, J.B. Renucci, e M. Cardona, *Effects of Interband Excitations on Raman Phonons in Heavily Doped n-Si*, Phys. Rev. B **17**, 1623 (1978).
- [44] , O.H. Nielsen e R.M. Martin, *Stresses in semiconductor: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs*, Phys. Rev. B **32**, 3792 (1985).
- [45] B.A. Weinstein e G.J. Piermarini, *Raman Scattering and Phonon Dispersion in Si and GaP at very high pressure*, Phys. Rev. B **12**, 1172 (1975).
- [46] S. Narayanan, L.S. Schadler, e S.R. Kalidindi, *Determination of Unknown Stress States in silicon Wafers Using Micro-Laser Raman Spectroscopy*, J. Appl. Phys., in stampa.
- [47] G.H. Loechelt, N.G. Cave, e J. Menéndez, *Measuring the Tensor Nature³ of Stress in Silicon using Polarized Off-Axis Raman Spectroscopy* Appl. Phys. Lett. **66**, 3639 (1995).

Ringraziamenti

A conclusione di un quinquennio universitario, molte sono le persone che hanno contribuito in modo determinante alla mia formazione, scientifica e non scientifica, e non è possibile cercare di stilare un elenco, nemmeno parziale.

Gran parte dei bei ricordi della mia vita universitaria saranno comunque dovuti allo splendido ambiente del dipartimento di ingegneria dei materiali, che noi studenti consideriamo non solo *università*, essendo stato occasione di esperienze ben più ampie e divertenti di quanto sia il puro apprendimento. Tutto questo si deve all'intelligente direzione del prof. Sergio Meriani, e alle non comuni personalità dei tre docenti, che rappresentano l'anima dell'Ingegneria dei Materiali: Orfeo Sbaizero, Chiara Schmid e Valter Sergio.

Valter Sergio è anche relatore in questo lavoro di tesi: alla sua apertura di vedute, al suo modo di lasciarmi piena libertà nelle scelte, e anche alla sua amicizia nei miei confronti si devono i risultati del mio lavoro e molta della mia cultura scientifica.

Devo poi ricordare chi mi ha dato la possibilità e i mezzi tecnici di svolgere le varie parti della tesi. Per primo il professor Wolfgang Pompe dell'università di Dresda, che mi ha ospitato per tre settimane nell'istituto di scienza dei materiali da lui diretto, e dove sono stato seguito con attenzione dall'ottimo dottor André Gerbatsch, che mi ha insegnato tutto quel che so di modelli agli elementi finiti.

Infine, il mio più sentito ringraziamento va al dottor Pasquale Pavone, dell'università di Regensburg, dove ho svolto la parte relativa ai calcoli da principi primi. Non potrò mai dimenticare la dedizione con cui Pasquale si è sobbarcato al duro compito di iniziarmi alla fisica computazionale, dedicando giornate intere a me e al mio lavoro, sempre con estrema serenità, pazienza e con grande competenza. Come se non bastasse, da lui sono stato seguito fino al termine di consegna della tesi, con continuo interessamento al procedere della stesura e con innumerevoli consigli e con utilissimi suggerimenti.

A Pasquale, dunque, dedico questa tesi.

Lucio Colombi Ciacchi.