

# Высокорезистивные материалы

Раджабов Евгений Александрович

# Диполи в диэлектрических кристаллах

## Лекция 7

- Возникновение дипольных центров в кристаллах с примесями. +
- Температурная зависимость проводимости +
- Проявление дипольных центров в спектрах иммитанса, диэлектрических потерь, ионных токов термодеполяризации, +

### **Тема лекции**

Проявление дипольных центров в оптических спектрах.

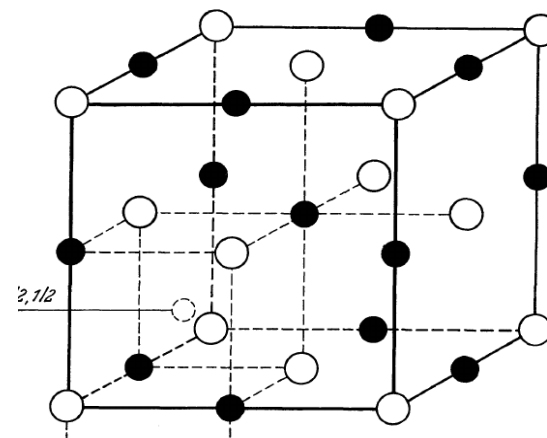
- Миграция и агрегация дипольных центров.

# Возникновение дипольных центров в кристаллах с примесями

Примеры:

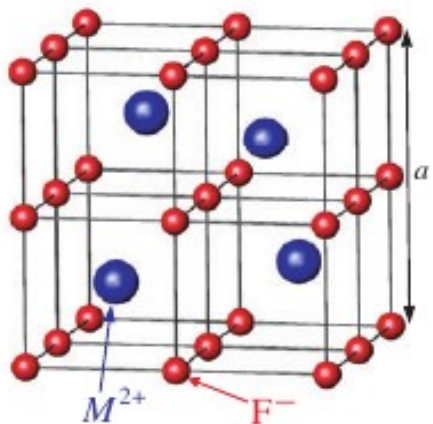
1. Щелочно-галогидные кристаллы  $Me^+X^-$  ( $Me$ - Li, Na, K, Rb, Cs;  $X$ - F, Cl, Br, I)

с двухвалентными металлами — Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd  
Образуются центры  $Me^{2+}$ -катионная вакансия





# ДИПОЛИ В КРИСТАЛЛАХ



2. Щелочно-земельные галоиды  $MeX_2$

С трехвалентными металлами (редкоземельные ионы Y, La, Ce .. Yb)

Образуются диполи  $Me^{3+}F_i^-$

# ДИПОЛИ В КРИСТАЛЛАХ

3. Галоиды трехвалентных металлов  $Me^{3+}X_3$   
С двухвалентными металлами Sm, Eu  
Образуются диполи  $Me^{2+}$ - анионная вакансия

Во всех перечисленных кристаллах с примесью  
двухвалентных анионов — O, S, Se, Te  
Образуются диполи  $O^{2-}$ - анионная вакансия



# Лантаноиды

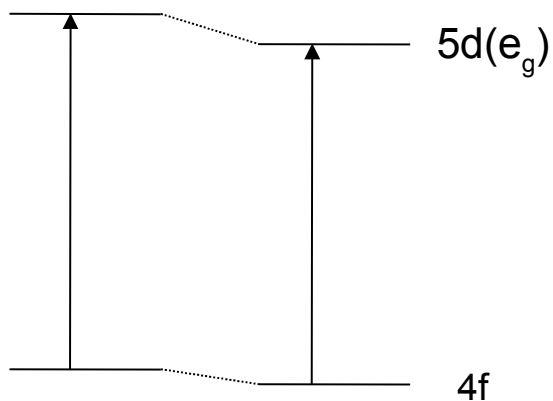
Электронные конфигурации и термы двух и трехвалентных лантаноидов. Заполненные оболочки ...4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup> опущены.

58	Ce	Церий	f <sub>2</sub> (3H <sub>4</sub> )	f <sub>1</sub> (2F <sub>5/2</sub> )
59	Pr	Празеодим	f <sub>3</sub> (4I <sub>9/2</sub> )	f <sub>2</sub> (3H <sub>4</sub> )
60	Nd	Неодим	f <sub>4</sub> (5I <sub>4</sub> )	f <sub>3</sub> (4I <sub>9/2</sub> )
61	Pm	Прометий	f <sub>5</sub> (6H <sub>5/2</sub> )	f <sub>4</sub> (5I <sub>4</sub> )
62	Sm	Самарий	f <sub>6</sub> (7F <sub>0</sub> )	f <sub>5</sub> (6H <sub>5/2</sub> )
63	Eu	Европий	f <sub>7</sub> (8S <sub>7/2</sub> )	f <sub>6</sub> (7F <sub>0</sub> )
64	Gd	Гадолиний	f <sub>7</sub> 5d (9D <sub>2</sub> )	f <sub>7</sub> (8S <sub>7/2</sub> )
65	Tb	Тербий	f <sub>9</sub> (6H <sub>15/2</sub> )	f <sub>8</sub> (7F <sub>6</sub> )
66	Dy	Диспрозий	f <sub>10</sub> (5I <sub>8</sub> )	f <sub>9</sub> (6H <sub>15/2</sub> )
67	Ho	Гольмий	f <sub>11</sub> (4I <sub>15/2</sub> )	f <sub>10</sub> (5I <sub>8</sub> )
68	Er	Эрбий	f <sub>12</sub> (3H <sub>6</sub> )	f <sub>11</sub> (4I <sub>15/2</sub> )
69	Tm	Туллий	f <sub>13</sub> (2F <sub>7/2</sub> )	f <sub>12</sub> (3H <sub>6</sub> )
70	Yb	Иттербий	f <sub>14</sub> (1S <sub>0</sub> )	f <sub>13</sub> (2F <sub>7/2</sub> )
71	Lu	Лютеций	f <sub>14</sub> 6s (2S <sub>1/2</sub> )	f <sub>14</sub> (1S <sub>0</sub> )

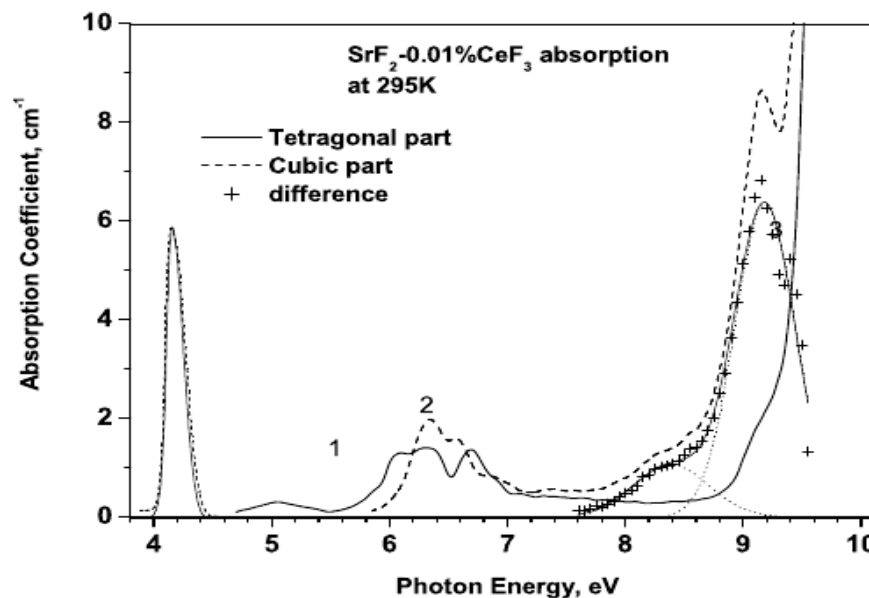
# Оптические спектры диполей

Диполи  $RE^{3+}$  - междуузельный фтор

Изменение энергии уровня электрическим полем компенсатора



Куб. поле + поле  
компенсатора



Переходы  $4f^1-5d^1$

В кристаллическом поле 5d (всего 5 уровней)

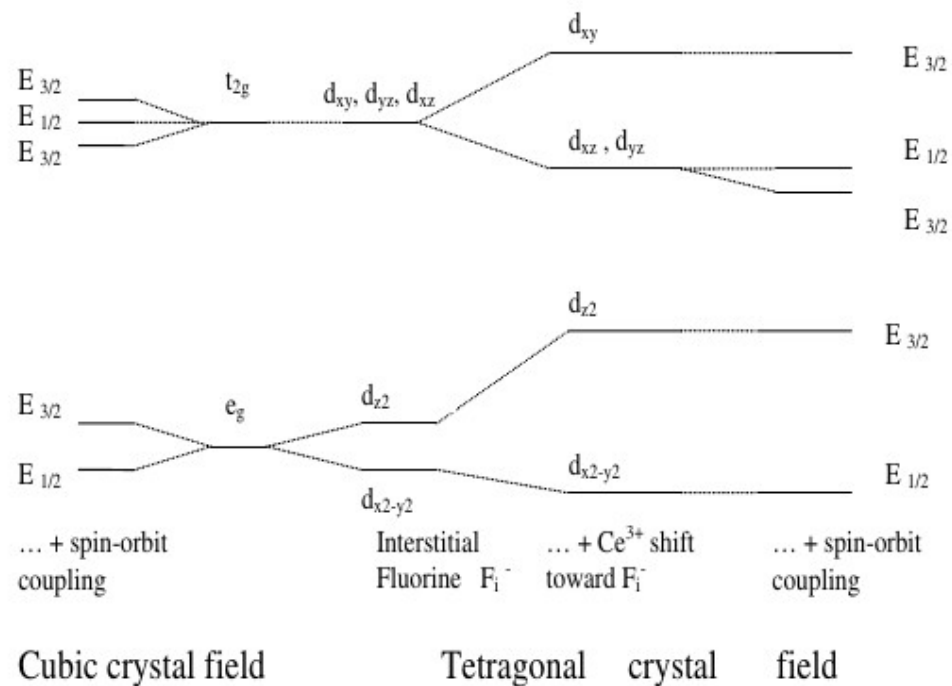
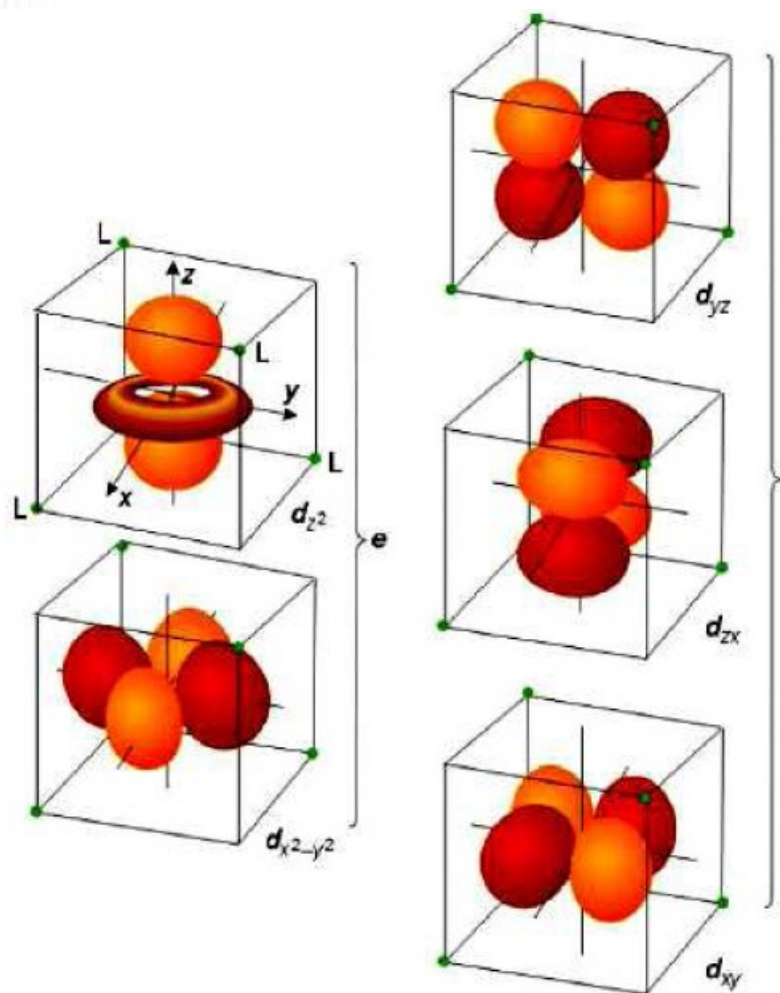
Расщепляются на  $e_g$  (два уровня) и  $t_{2g}$  (три уровня)



# Оптические спектры диполей

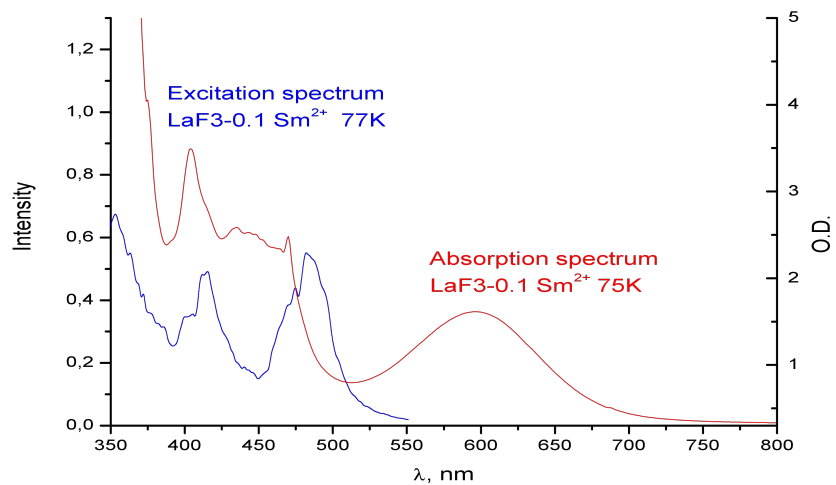
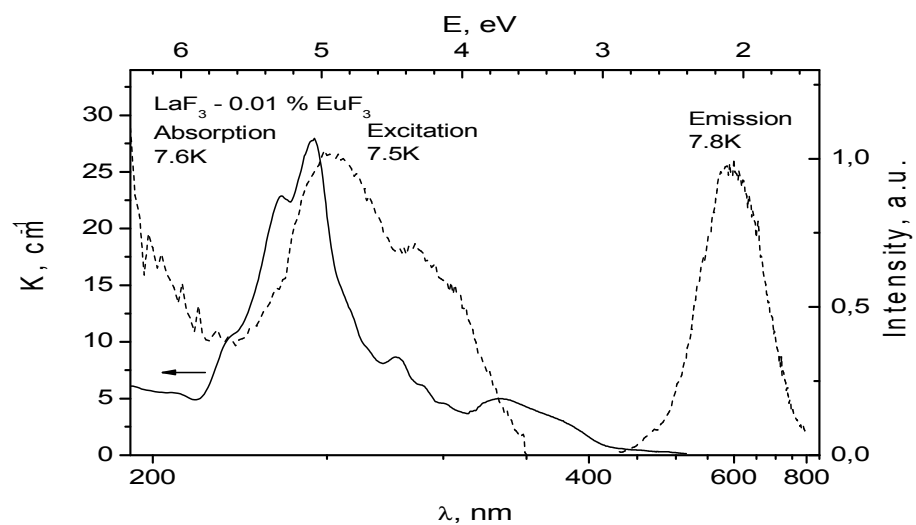
Диполи  $RE^{3+}$  - междоузельный фтор

Изменение энергии уровня электрическим полем компенсатора

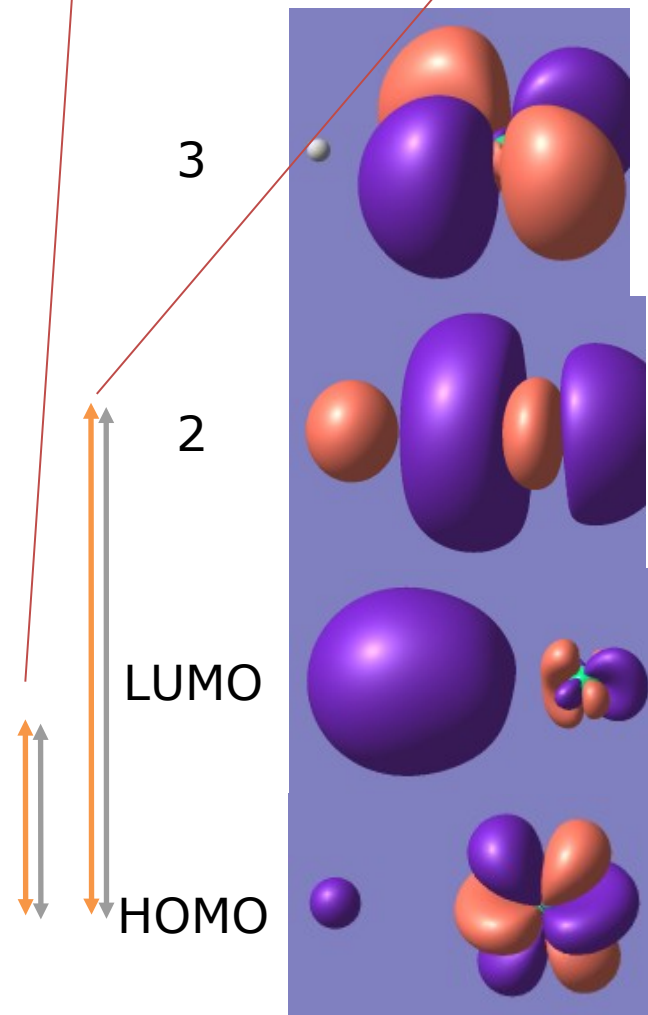
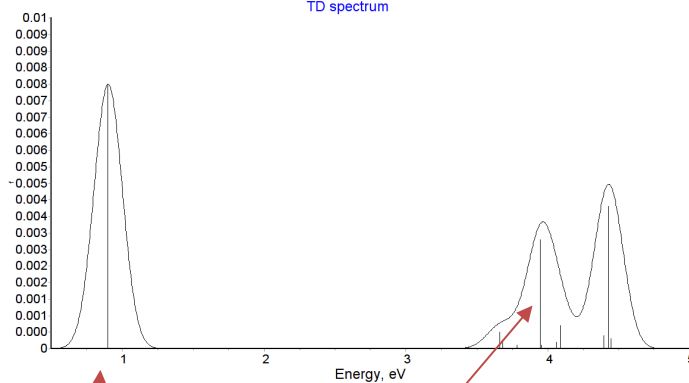




# Model



Molecule  
 $\text{Sm}^{2+} - \text{vac}$



# Агрегация диполей

Диполи  $O^{--}$ -вакансия  
KCl

Diese Reaktion zweiter Ordnung wird durch die Gleichung  $-dc/dt = \alpha c^2$  beschrieben und hat die Lösung:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = \alpha t \quad \text{oder umgeformt} \quad \left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = \alpha c_0 t$$

mit

$c_0$  = Ausgangskonzentration an  $O^{--}$ -Lücken-Dipolen

$c$  = Momentane Konzentration an  $O^{--}$ -Lücken-Dipolen

$\alpha$  = temperaturabhängige Konstante

$t$  = Zeit.

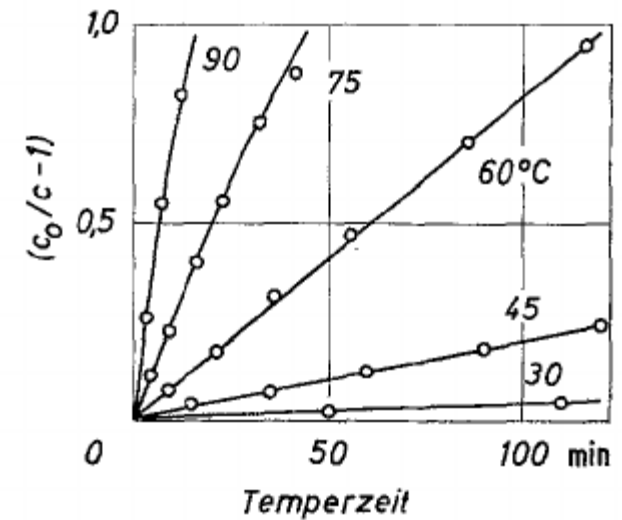
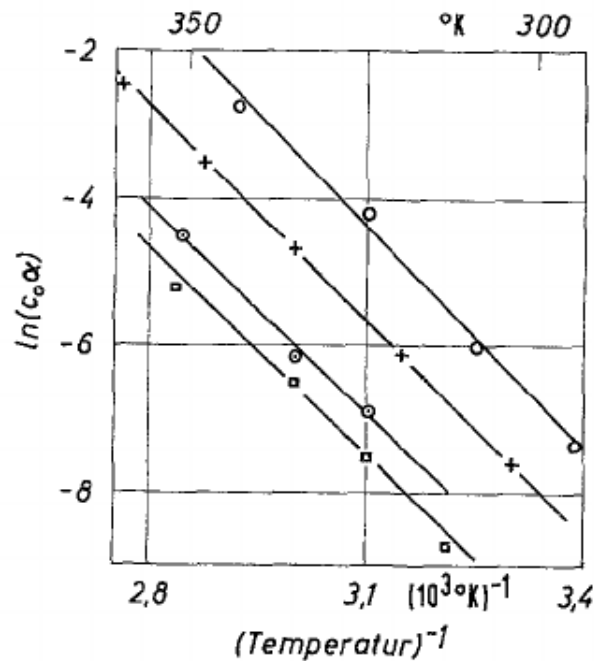


Fig. 9. Für vier verschiedene KCl-Kristalle ist die aus dem thermischen Abbau der Dipole ( $O^{--}$ -Lücke) erhaltene Anfangssteigung  $c_0\alpha$  als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Dipolkonzentration beträgt:  $\bigcirc$   $8,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $+$   $3,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\odot$   $1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\square$   $7,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

# Агрегация диполей

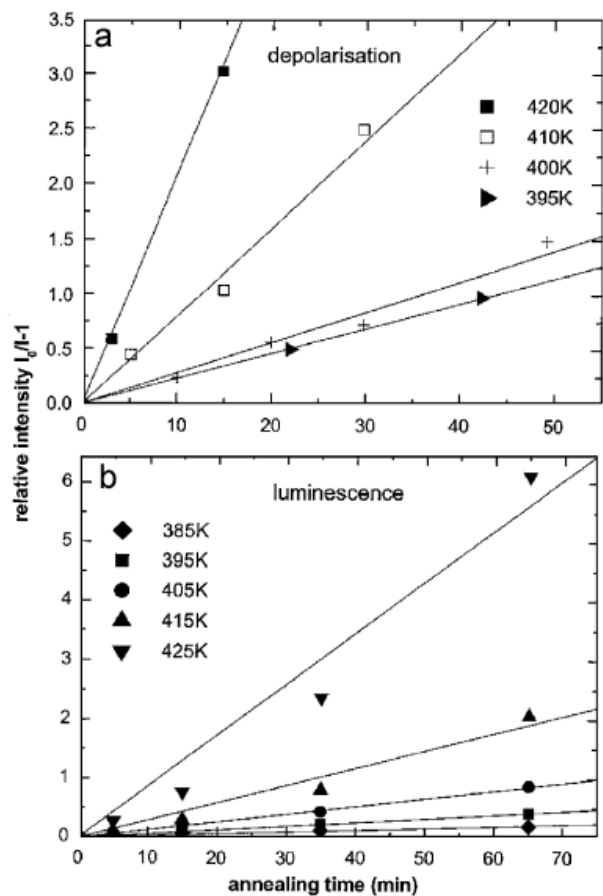


Fig. 2. (a) Decrease of the relative intensity of the ionic thermocurrent peak at 150 K as a result of annealing at different aggregation temperatures plotted in appropriate coordinates according to Eq. (3) for the sample with 0.092 mol% of oxygen. (b) Decrease of the relative intensity of luminescence at room temperature as a function of annealing time at different aggregation temperatures shown in appropriated coordinates according to Eq. (3) for the sample with 0.005 mol% of oxygen.

диполи  $O^{2-}$ -вакансия  $CaF_2$   
 экспериментальная величина  $E_a = 1.1$  eV  
 Расчетная величина  $E_a = 1.6$  eV  
 Энергия для перескока вакансии  $E_{эксп} = 0.47$  эВ  
 $E_{расч} = 0.65$  эВ

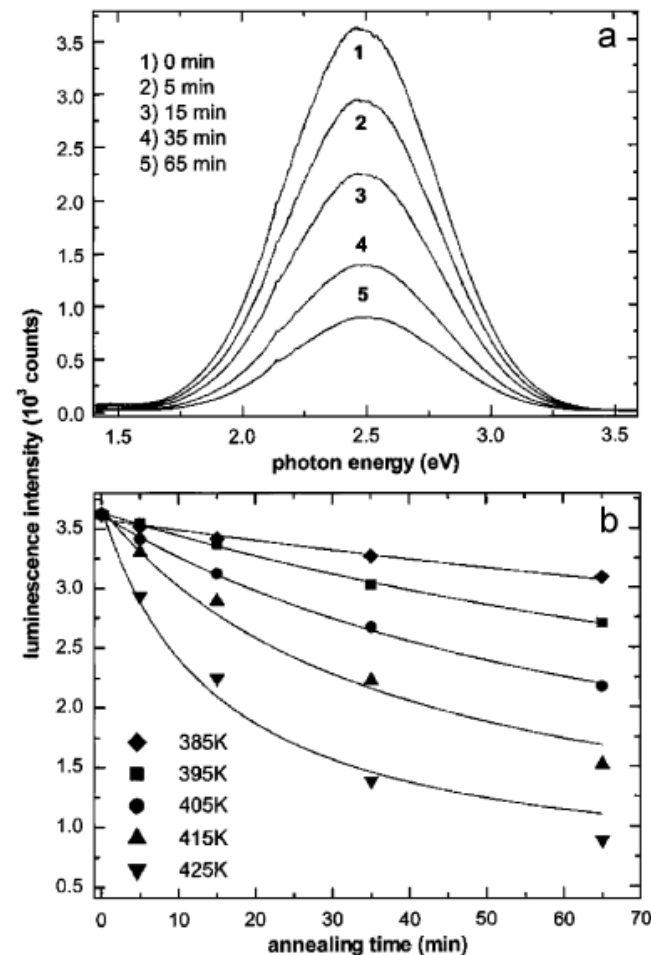
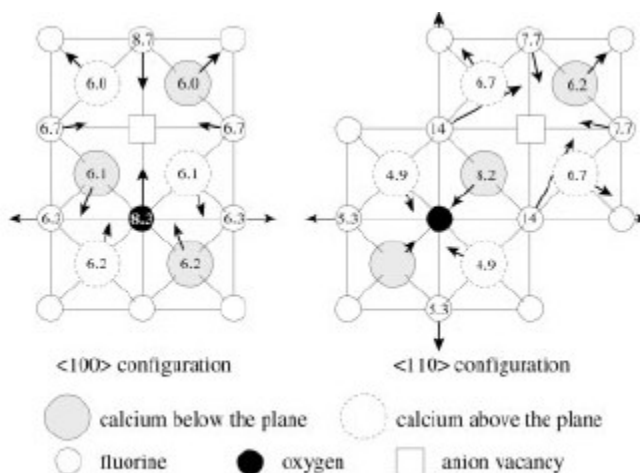


Fig. 4. (a) Luminescence spectra of oxygen-vacancy dipoles in  $CaF_2$  at different annealing times taken during the aggregation process. (b) Decrease of the luminescence intensity for the sample with 0.092 mol% oxygen as a result of annealing at different aggregation temperatures.



# Кинетика агрегации

$$\frac{dn}{dt} = K(T_a)n^\alpha = -v_0' \exp(-\varepsilon_p/kT_a) \cdot n^\alpha$$

$$(n_0/n)^{\alpha-1} = (\alpha-1) n_0^{\alpha-1} v_0 \exp(-\varepsilon/kT) t + 1$$

A plot of  $(n_0/n)^{\alpha-1}$  vs.  $t$  should give a straight line

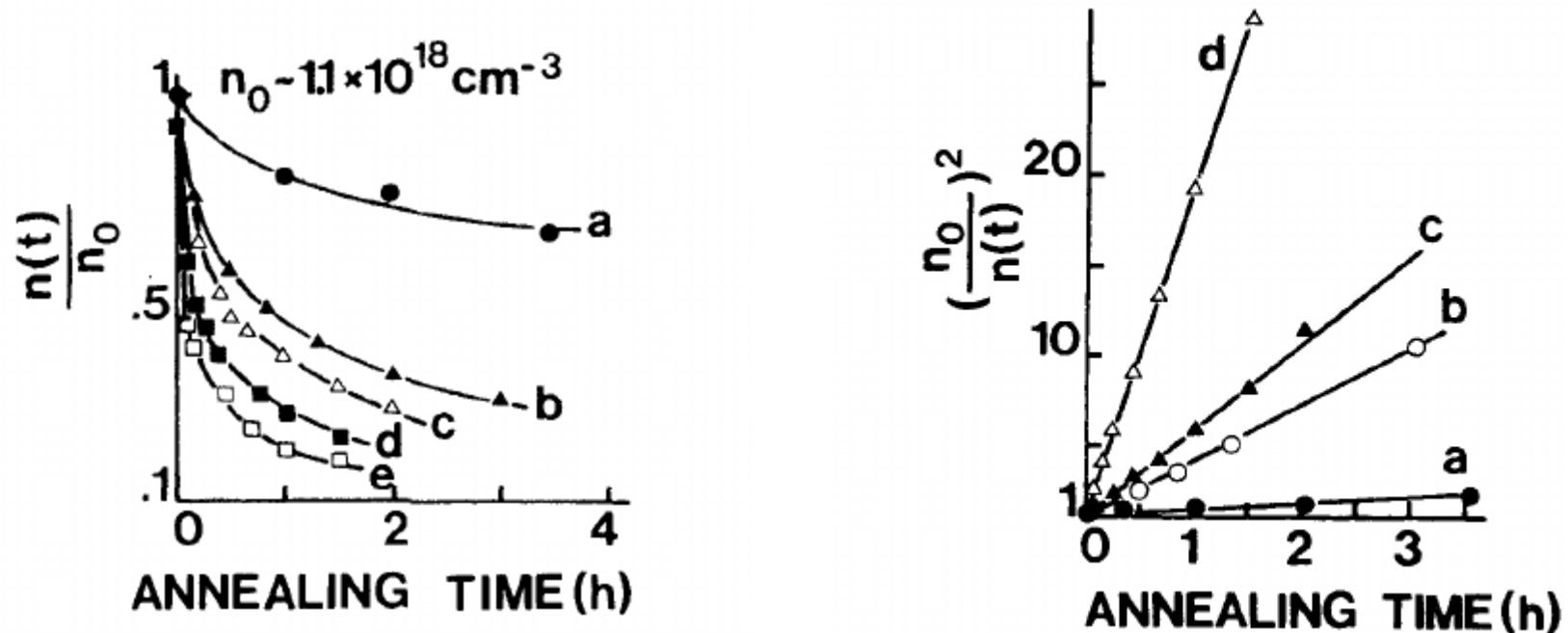


FIGURE 6 NaCl: Cd. Third order kinetics plot for IV dipole clustering by using data of Figure 5, according to Eq. (5): (a) 275 K; (b) 295.5 K; (c) 304 K; (d) 324 K; Ref. 20.