

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.

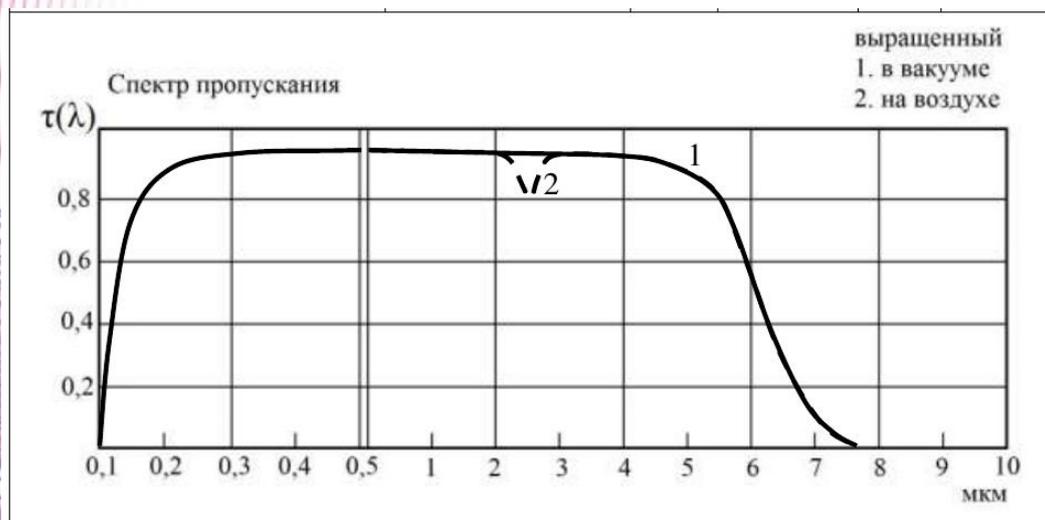
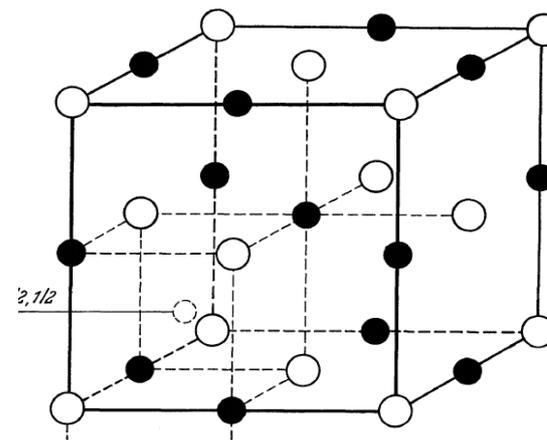
Возникновение дипольных центров в кристаллах с примесями

Примеры:

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

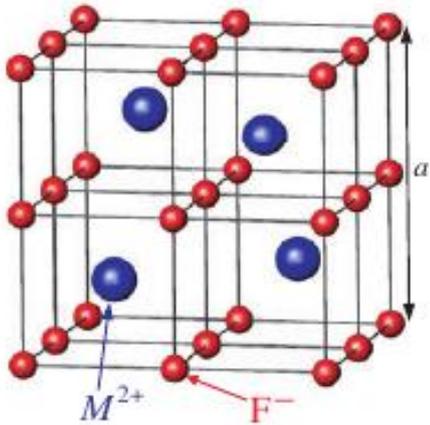
с двухвалентными металлами — Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd
Образуются центры Me^{2+} -катионная вакансия

Все перечисленные ионы так и катионные вакансии не
Дают новых уровней в запрещенной зоне кристалла
И не влияют на оптические спектры кристалла.



Область прозрачности кристалла LiF
менее 110 нм — эл. переходы в экситонах
более 5 мкм - поглощение связанное
с колебаниями решетки

ДИПОЛИ В КРИСТАЛЛАХ



2. Щелочно-земельные галоиды MeX_2

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

Образуются диполи $Me^{3+}F_i^-$

Междоузельный зарядовый компенсатор F_i^- сдвигает f — уровни и
Изменяет энергии f-f переходов

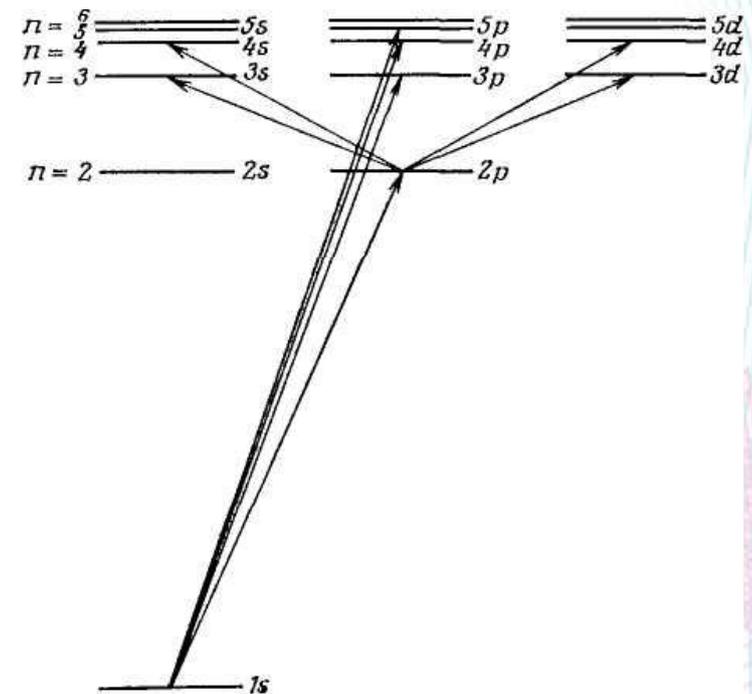
Лантаноиды

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

Электронные конфигурации и термы двух и трехвалентных лантаноидов.

Заполненные оболочки

1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p⁶



Переходы в атоме водорода

Уровни энергии трехвалентных лантаноидов в f^n оболочке

Обозначение атомных уровней

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10} \dots$

Обозначение атомных термов

$$M L_N,$$

Где M — мультиплетность термина
равная $2S+1$ (S- полный спин)

L — полный орбитальный момент

N — проекция полного момента,
равная сумме L+S

Обозначения орбитального
момента

0 1 2 3 4 5 6 7 8

S P D F G H I J K

спектры f — f переходов состоят
из узких линий

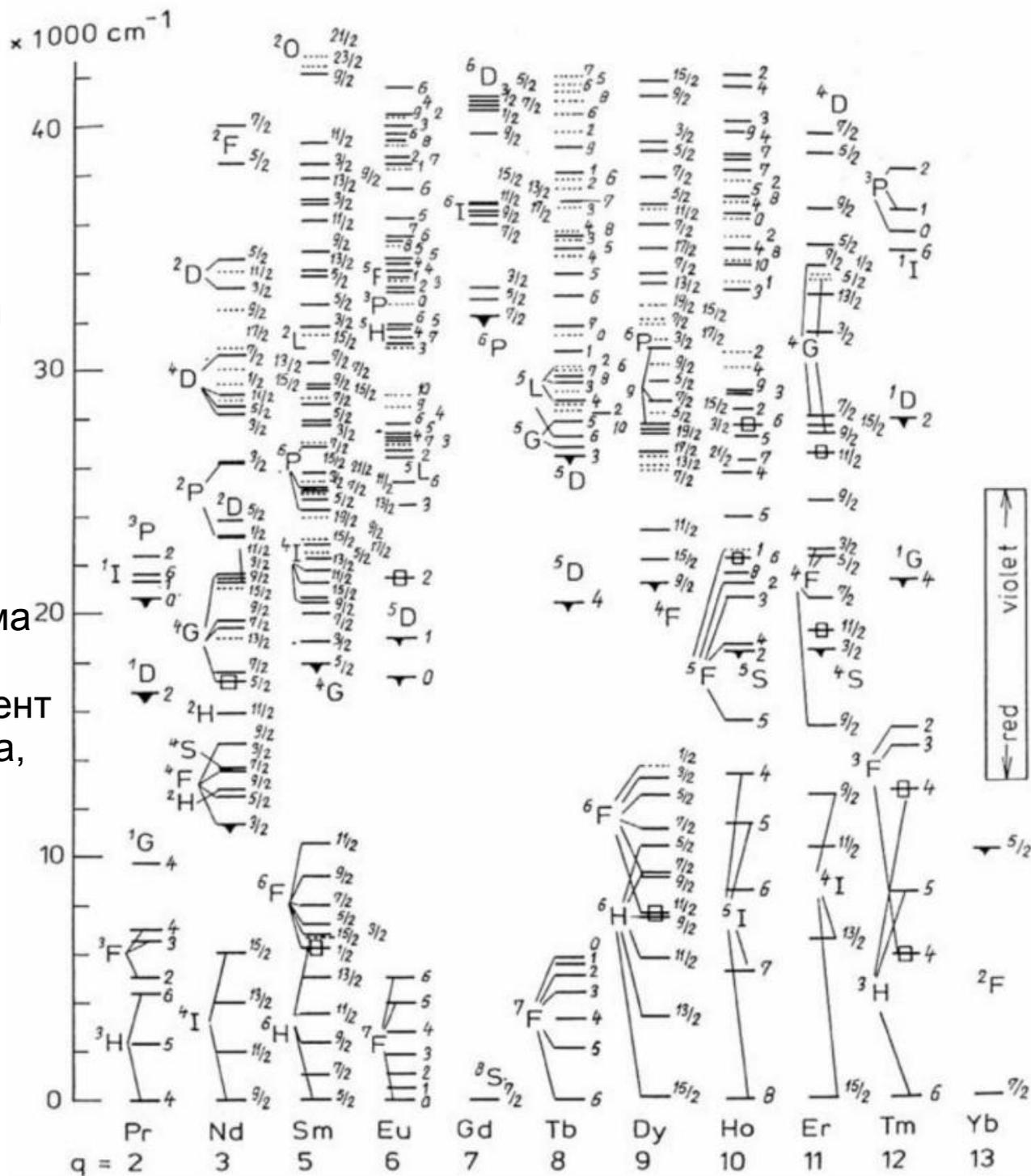
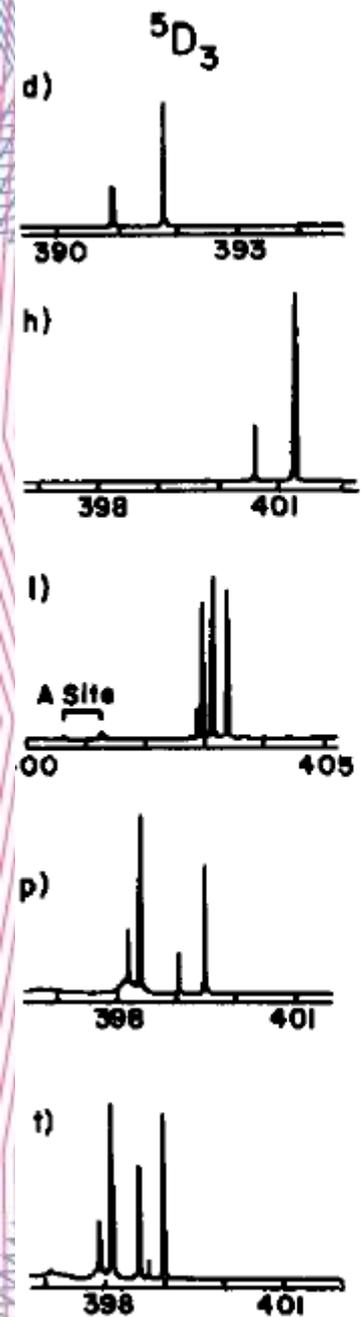


Fig. 5.1. Energy levels scheme of trivalent rare-earth elements

Влияние близкого заряда на линии f-f переходов



O Site

A Site

P Site

Q Site

R Site

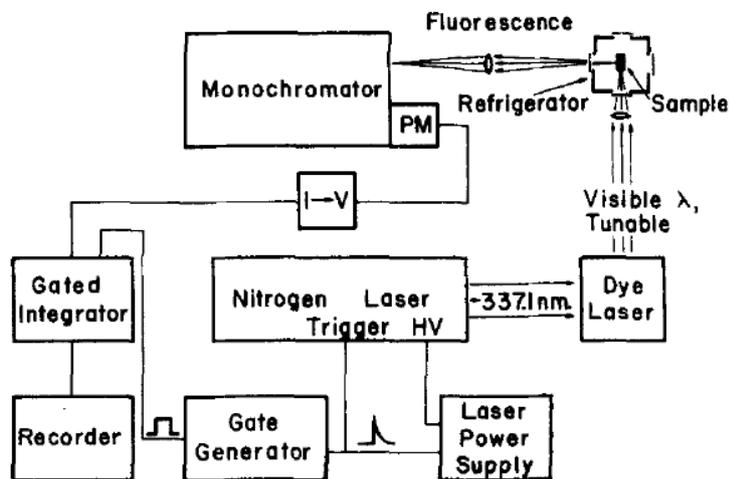


FIG. 2. Block diagram of experimental apparatus.

Fluorescence was observed with an $f/6.8$ monochromator ($1 \mu\text{m}$ blazed grating— 0.4 nm/mm dispersion in second order) and an EMI 9658R photomultiplier with an extended S-20 photocathode. A $\frac{1}{4} \text{ m}$ monochromator was

Какие нужно установить щели монохроматора для разрешения близких линий?
Какова энергия возмущения?

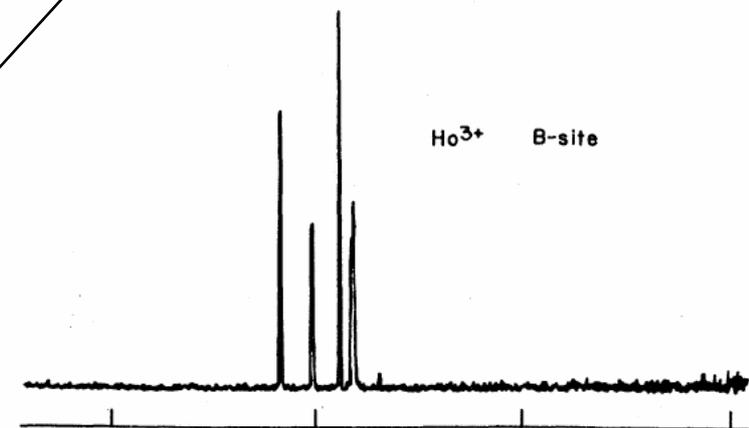
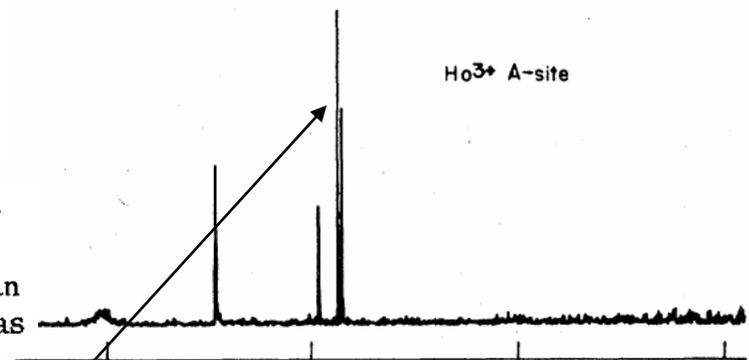
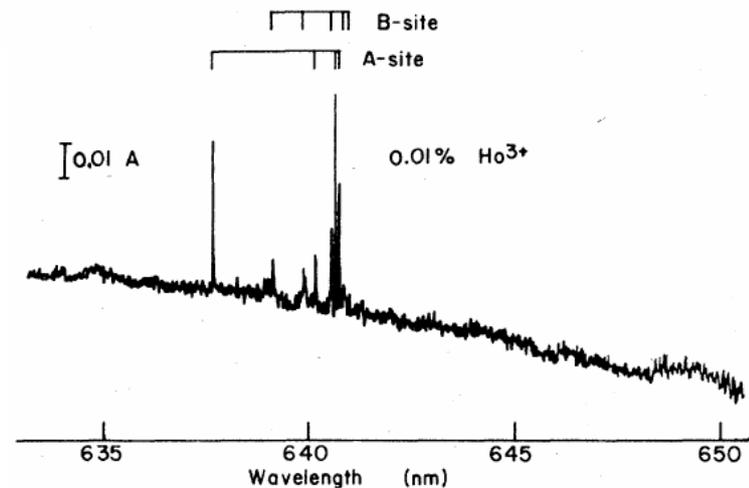
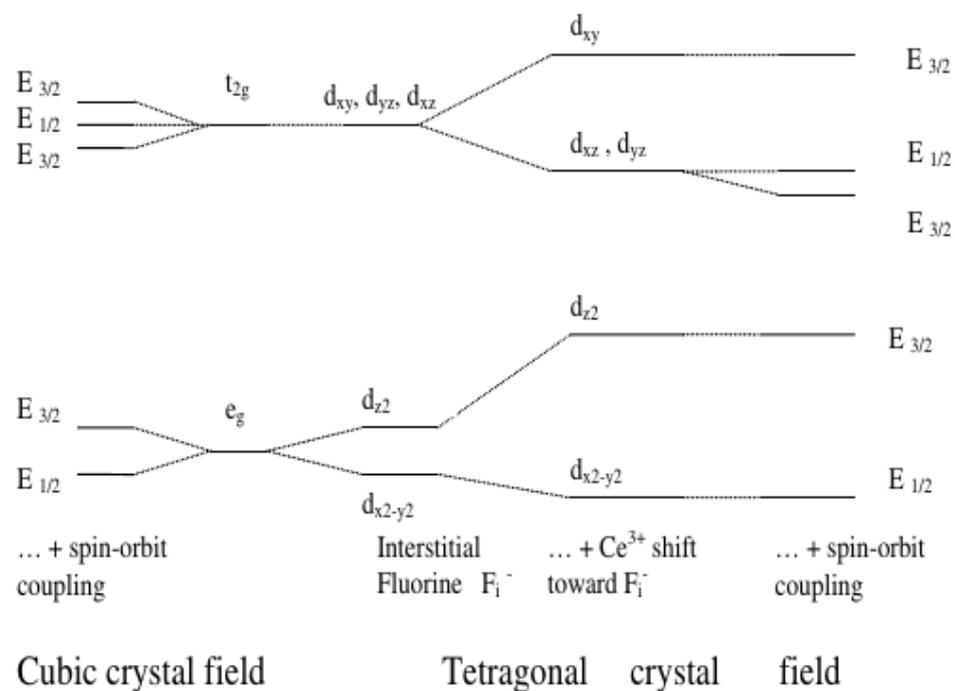
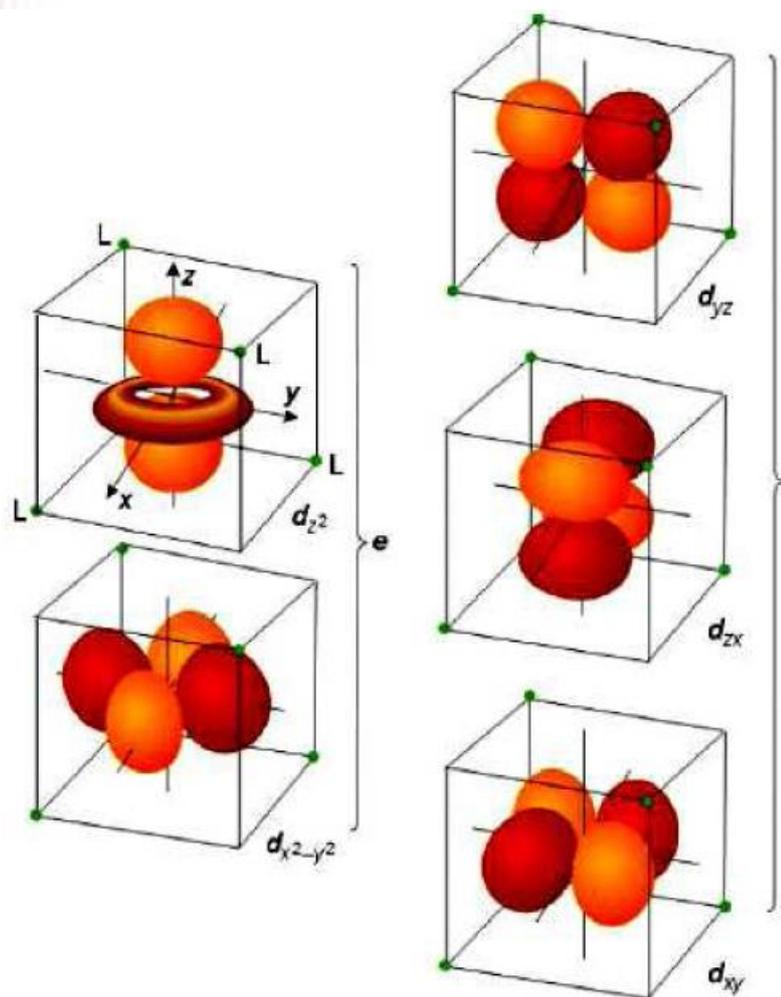


FIG. 4. A and B site excitation spectra and absorption spectrum showing site assignments: ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_5$ ($Z \rightarrow D$). Ordinate in absorbance units (A).

Оптические f-d спектры диполей

Диполи RE^{3+} - междоузельный фтор

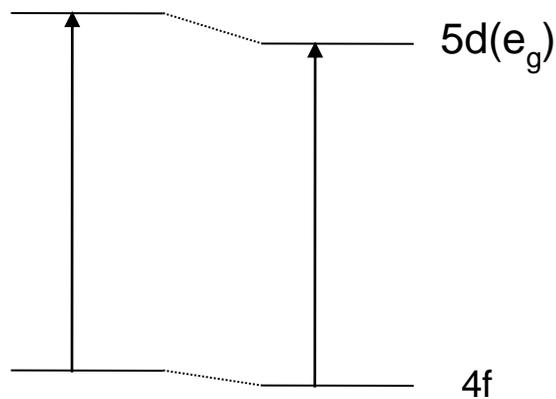
Изменение энергии d уровня электрическим полем компенсатора



Оптические спектры диполей

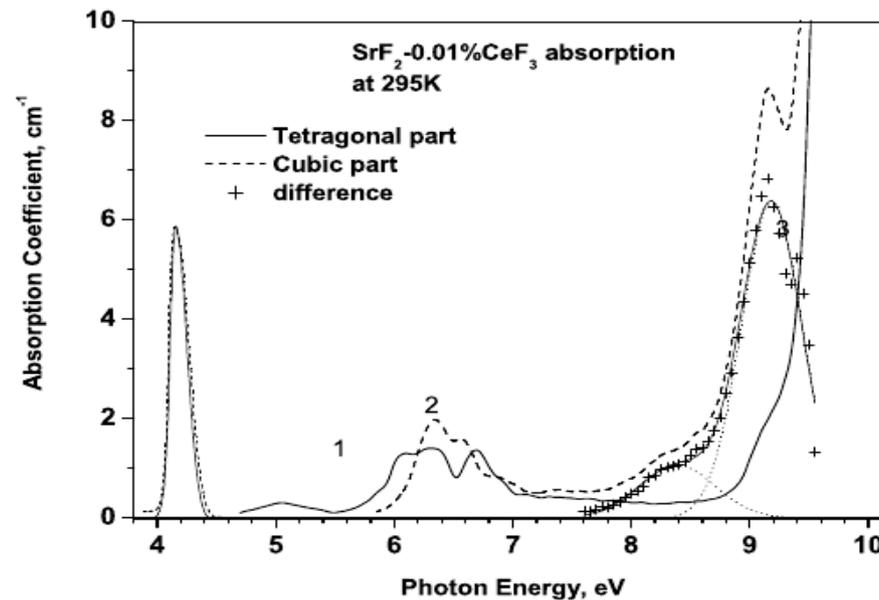
Диполи RE^{3+} - междоузельный фтор

Изменение энергии уровня электрическим полем компенсатора



$$E_1 > E_2$$

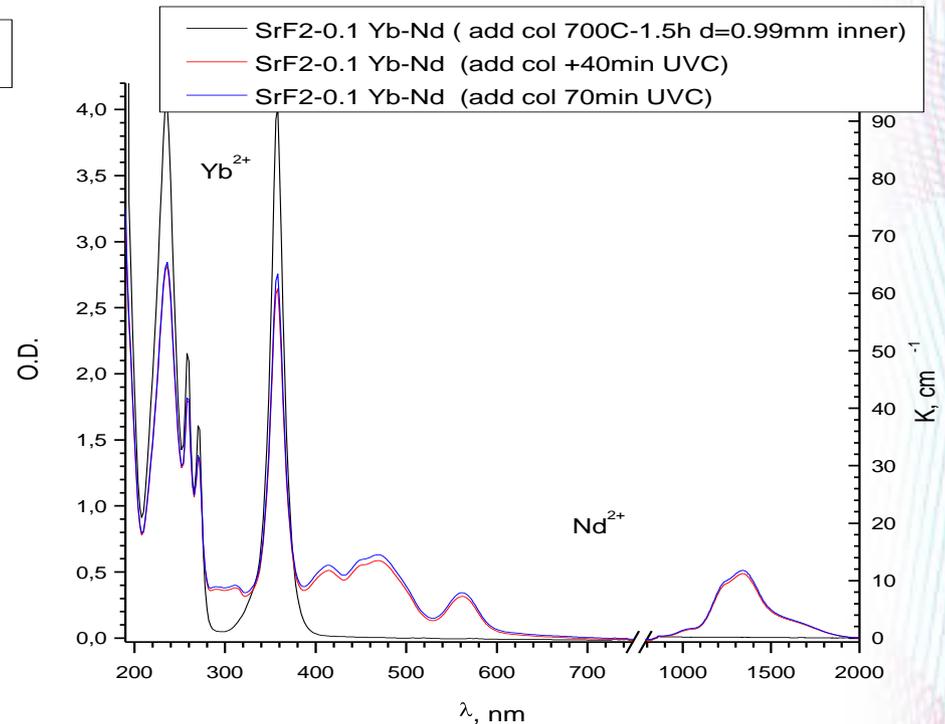
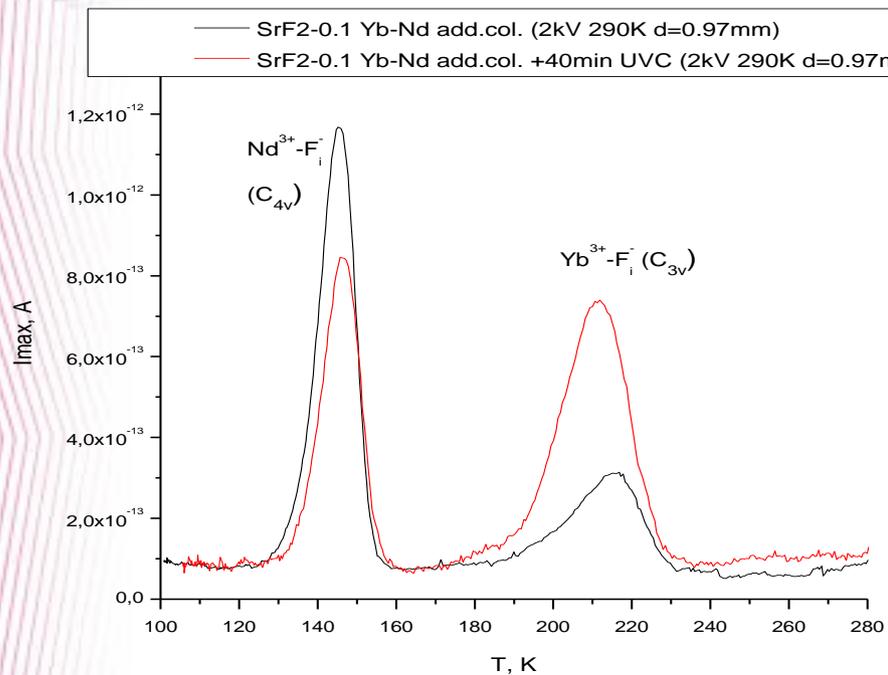
Куб. поле + поле
компенсатора



Переходы $4f^1-5d^1$

В кристаллическом поле 5d (всего 5 уровней)
Расщепляются на e_g (два уровня) и t_{2g} (три уровня)

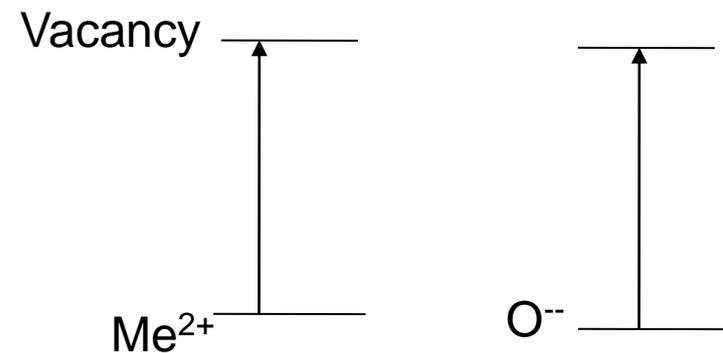
Фотопреобразование диполей $Ln^{3+}-F_i^-$



Кривые термодеполяризации (слева) и спектры поглощения (справа) исходного аддитивно окрашенного кристалла $SrF_2-0.1\%NdF_3-0.1\%YbF_3$ и кристалла обесцвеченного светом озоновой ртутной лампы. В исходном кристалле имеются $Nd^{3+}F_i^-$, Yb^{2+} и $Yb^{3+}F_i^-$. При освещении аддитивно окрашенного кристалла $SrF_2-0.1\text{mol.}\%NdF_3+0.1\text{mol.}\%YbF_3$ светом озоновой лампы происходит фотоперенос электрона с двухвалентного иттербия на Nd^{3+} (Рис.4). При этом полосы Yb^{2+} при 220 и 360 нм уменьшаются а полосы ионов Nd^{2+} появляются. Протекает реакция $Nd^{3+}F_i^-$ (пик 145K) + $Yb^{2+} \rightarrow Nd^{2+} + Yb^{3+}F_i^-$ (пик 210K)

Вакансионные диполи в кристаллах

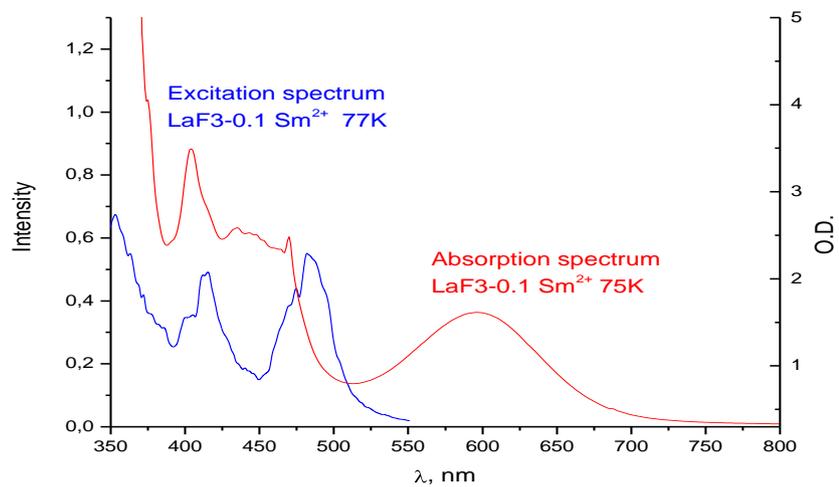
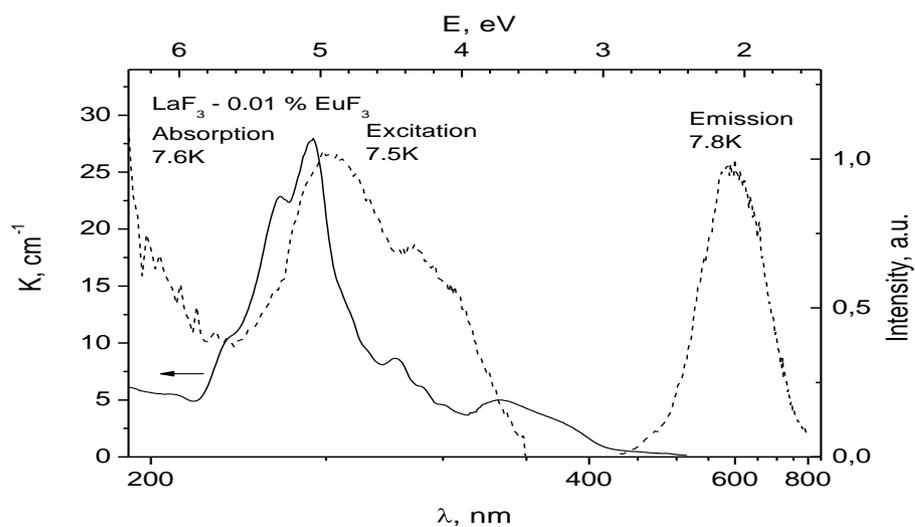
Группа →	16
↓ Период	
2	8 Кислород O 15,999 $2s^2 2p^4$
3	16 Сера S 32,06 $3s^2 3p^4$
4	34 Селен Se 78,971 $3d^{10} 4s^2 4p^4$
5	52 Теллур Te 127,60 $4d^{10} 5s^2 5p^4$
6	84 Полоний Po (209) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
7	116 Ливерморий Lv (293) $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^4$



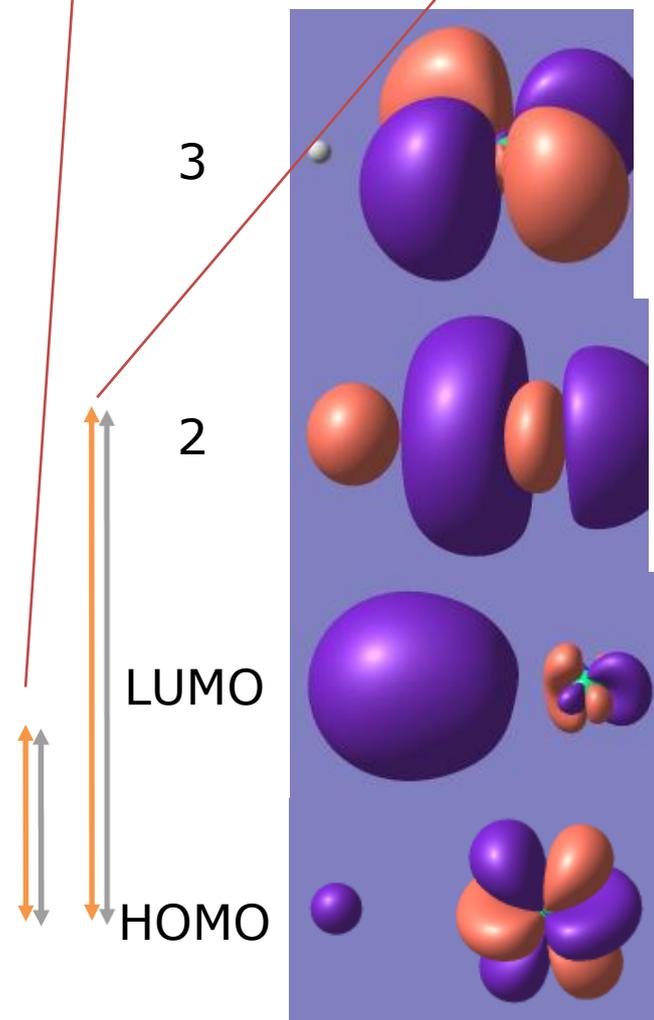
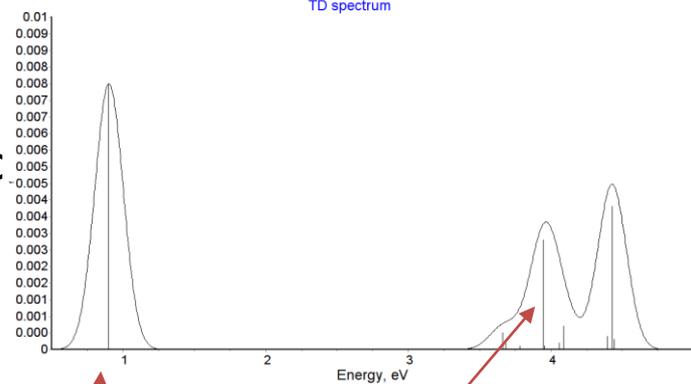
Галоиды трехвалентных металлов $Me^{3+}X_3$
 С двухвалентными металлами Sm, Eu, Yb
 Образуются диполи Me^{2+} - анионная вакансия

Во всех перечисленных галоидных кристаллах
 с примесью двухвалентных анионов — O, S,
 Se, Te (халькогены – семья кислорода)
 Образуются диполи Ch^{--} - анионная вакансия

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

α = temperaturabhängige Konstante

t = Zeit.

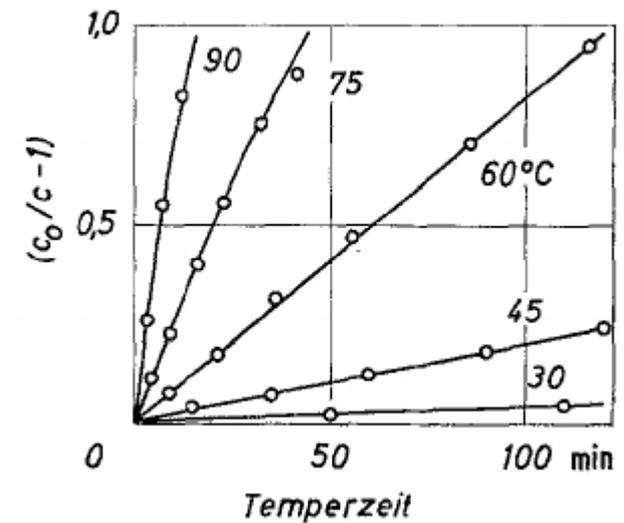
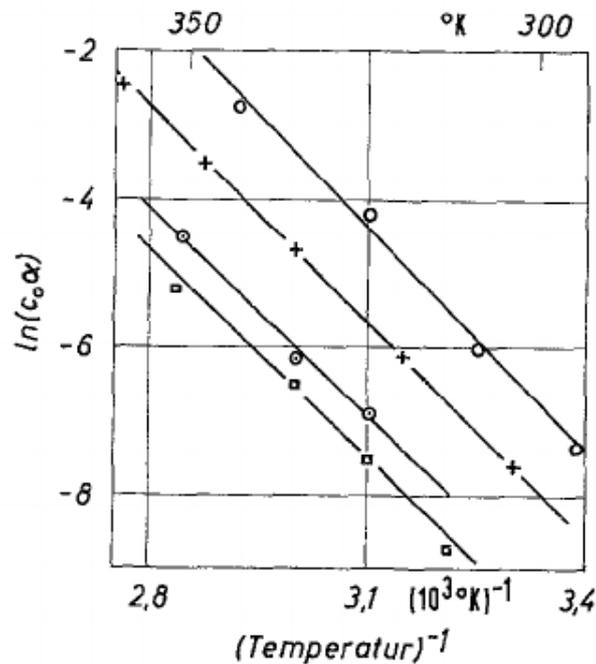
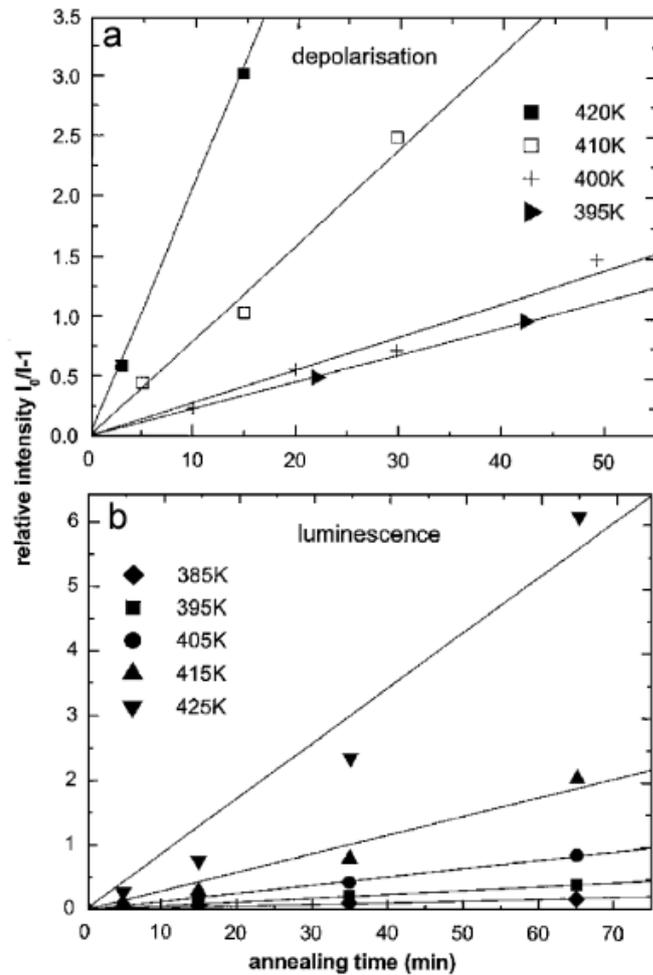


Fig. 9. Für vier verschiedene KCl-Kristalle ist die aus dem thermischen Abbau der Dipole (O^{--} -Lücke) erhaltene Anfangssteigung $c_0\alpha$ als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Dipolkonzentration beträgt: \bigcirc $8,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $+$ $3,2 \cdot 10^{17} \text{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

Агрегация диполей



диполи O^- -вакансия в CaF_2
 экспериментальная
 энергия миграции диполя
 $E_a = 1.1 \text{ eV}$
 Расчетная величина
 $E_a = 1.6 \text{ eV}$
 Энергия для перескока
 вакансии
 $E_{\text{эксп}} = 0.47 \text{ эВ}$
 $E_{\text{расч}} = 0.65 \text{ эВ}$

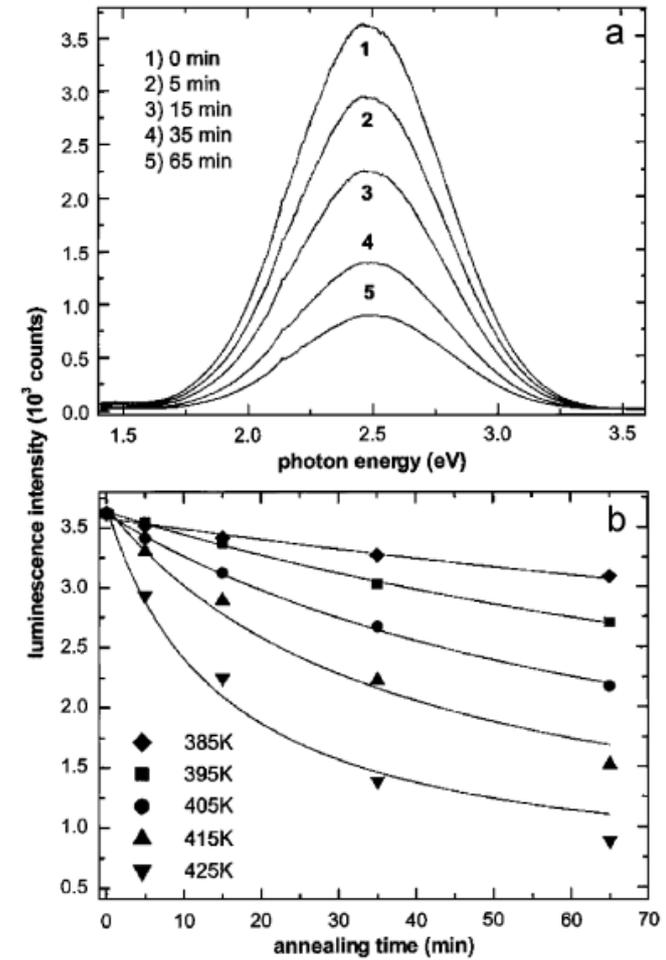
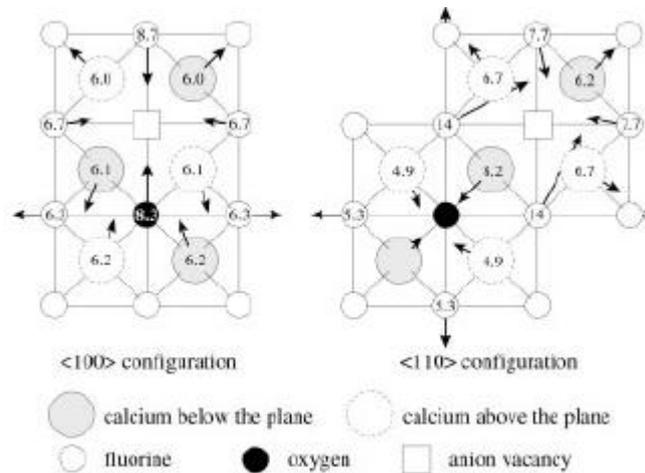


Fig. 4. (a) Luminescence spectra of oxygen-vacancy dipoles in CaF_2 at different annealing times taken during the aggregation process. (b) Decrease of the luminescence intensity for the sample with 0.092 mol% oxygen as a result of annealing at different aggregation temperatures.

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.

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

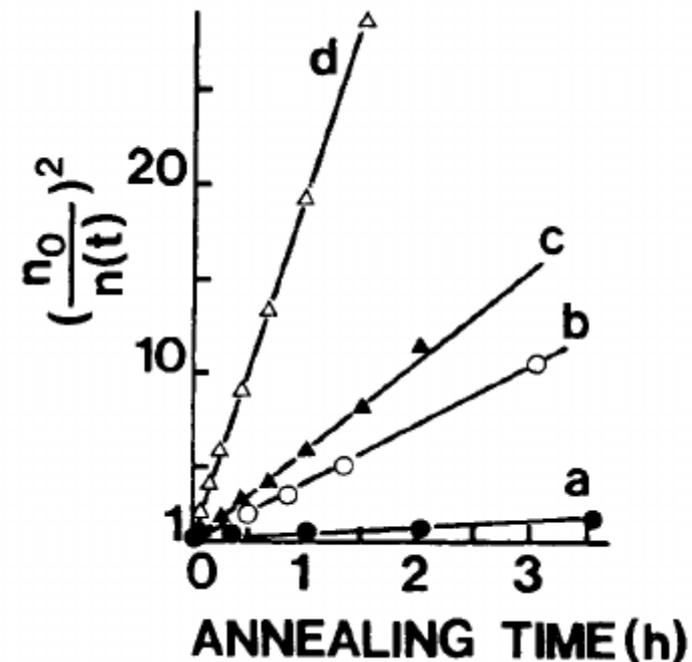
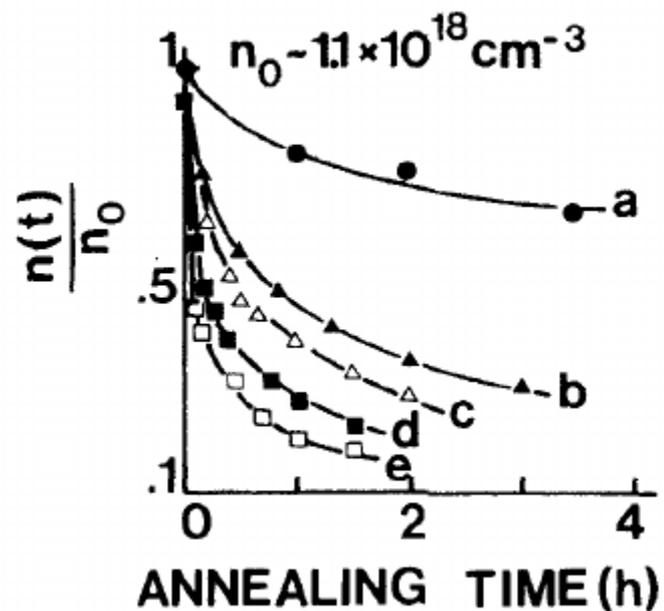


FIGURE 6 NaCl:Cd. Third order kinetics plot for IV dipole clustering by using data of Figure 5, according to Eq. (5): (a) 275 K; (b) 295.5 K; (c) 304 K; (d) 324 K; Ref. 20.