

Высокорезистивные материалы

Раджабов Евгений Александрович

Лекция 9

Оптические свойства диэлектриков

1. Зонная схема конденсированных сред
2. Типы оптических переходов в конденсированных средах
3. Влияние примесей

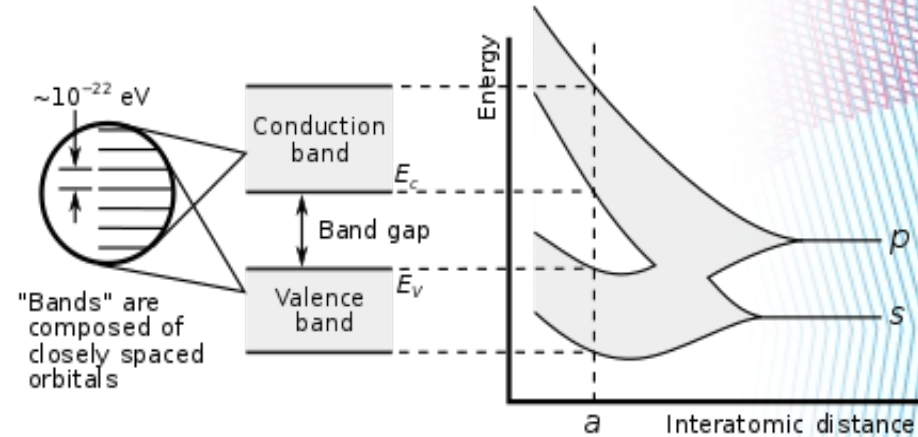
Зонная схема конденсированных сред

В изолированном атоме энергия электрона может принимать строго дискретные значения (также говорят, что электрон находится на одной из орбиталей).

В случае нескольких атомов, объединённых химической связью (например, в молекуле), электронные орбитали расщепляются в количестве, пропорциональном числу атомов, образуя так называемые молекулярные орбитали.

При дальнейшем увеличении системы до макроскопического кристалла (число атомов более 10^{20}), количество орбиталей становится очень большим, а разница энергий электронов, находящихся на соседних орбиталях, соответственно очень маленькой, энергетические уровни расщепляются до практически непрерывных дискретных наборов — энергетических зон.

Наивысшая из разрешённых энергетических зон в полупроводниках и диэлектриках называется валентной зоной, следующая за ней — зоной проводимости. В металлах зоной проводимости называется наивысшая разрешённая зона.



Зонная схема

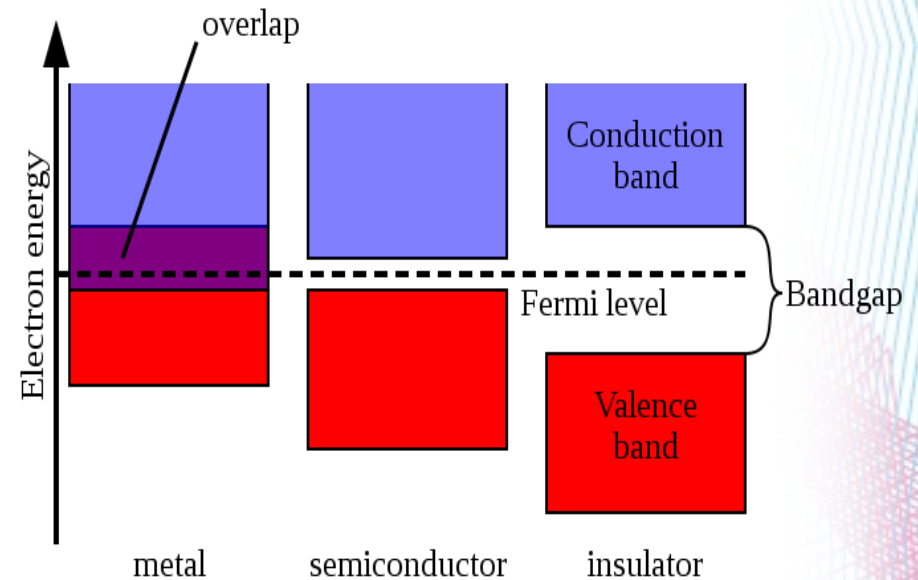
В основе зонной теории лежат следующие главные приближения:

-Твёрдое тело представляет собой идеально периодический кристалл.

-Равновесные положения узлов кристаллической решётки фиксированы, то есть ядра атомов считаются неподвижными (адиабатическое приближение). Малые колебания атомов вокруг равновесных положений, которые могут быть описаны как фононы, вводятся впоследствии как возмущение электронного энергетического спектра.

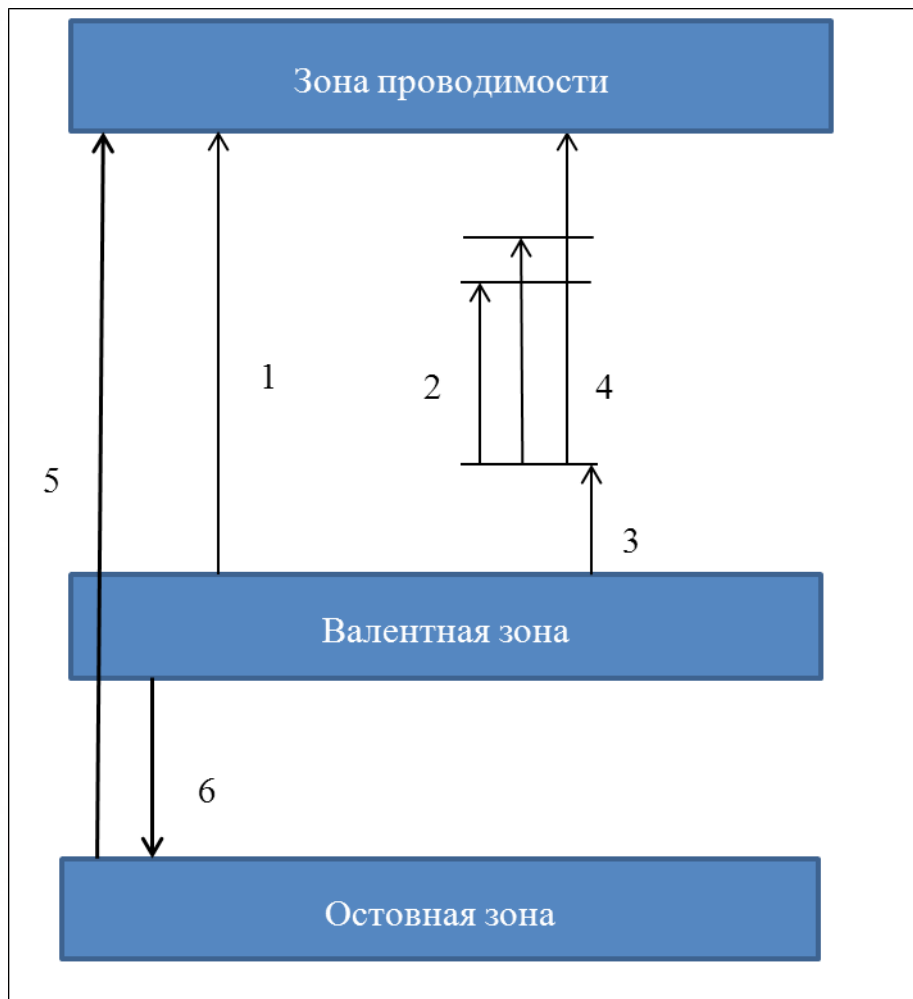
-Многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной: воздействие на данный электрон всех остальных описывается некоторым усредненным периодическим полем.

Ряд явлений, по существу многоэлектронных, таких, как ферромагнетизм, сверхпроводимость, и таких, где играют роль экситоны, не может быть последовательно рассмотрен в рамках зонной теории. Вместе с тем, при более общем подходе к построению теории твёрдого тела оказалось, что многие результаты зонной теории шире её исходных предпосылок.



+ ВИДЕО

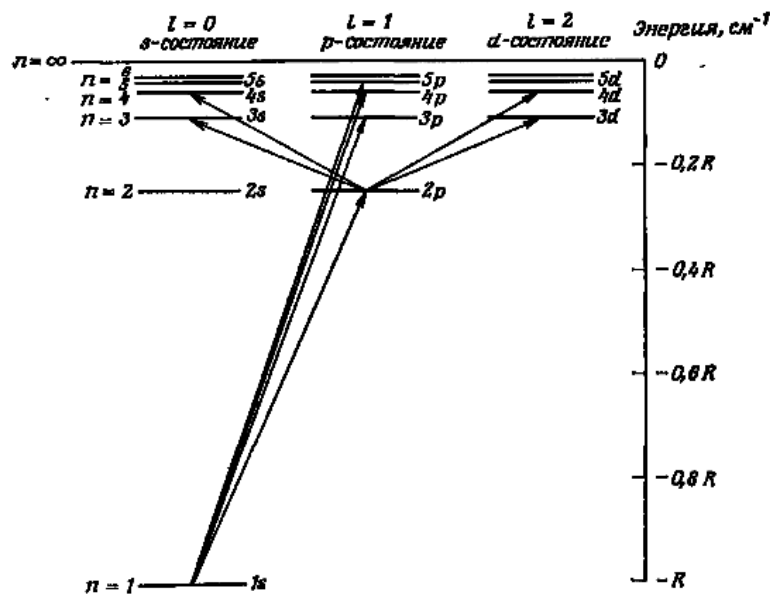
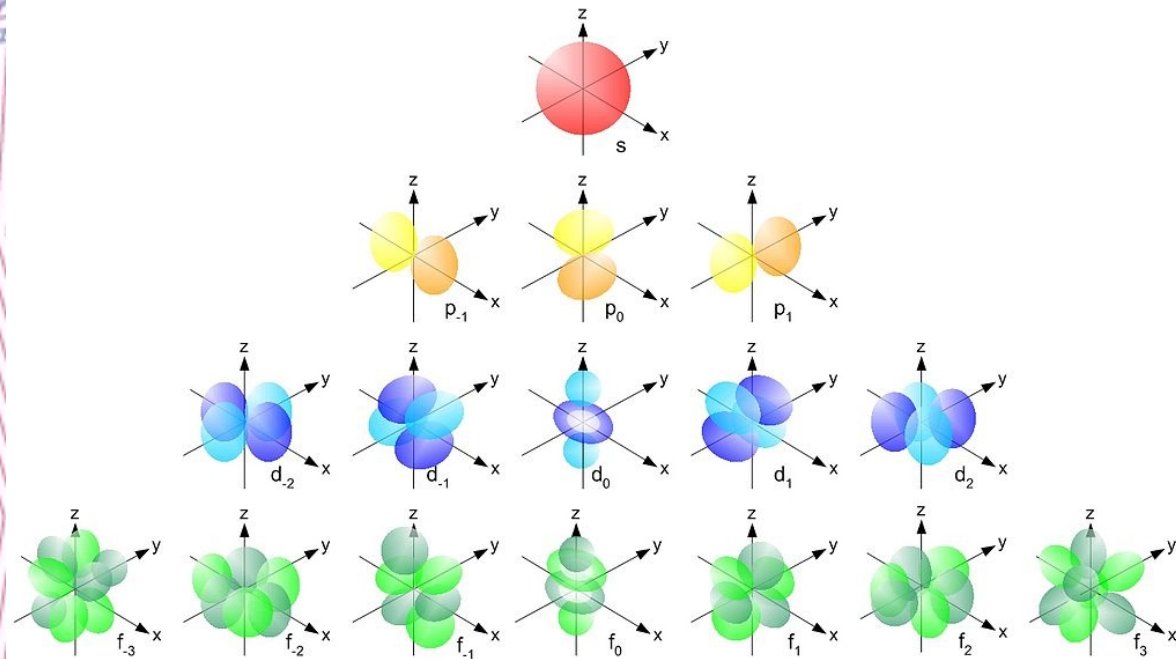
Типы оптических переходов в конденсированных средах



1 – межзонные переходы,
2 – внутрицентровые переходы,
3 – переходы с переносом заряда,
4 – фотоионизация,
5 – переходы с верхней остовой зоны в зону проводимости,
6 – кросслюминесценция (остовно-валентные переходы).

Рассмотрите возможные судьбы электрона и дырки, образовавшихся в результате а) межзонного перехода (переход 1), б) перехода с остовой зоны в зону проводимости (переход 5)

Атомарные примеси



Квантовое число	Разрешенные состояния	Что определяет
Главное, n	1, 2, 3 ... ∞	Энергию и размер орбитали
Орбитальное, l	($n-1$), ($n-2$), .. 0	Форму орбитали и момент количества движения электронов
Магнитное орбитальное, m_l	$\pm l, \pm(l-1), \dots 0$	Ориентацию орбитали и поведение электрона в магнитном поле
Спиновое, s	1/2	Внутренний момент электрона
Магнитное спиновое, m_s	+1/2, -1/2	Ориентацию спина относительно выделенной оси

R – постоянная Ридберга
 $R \approx 109737 \text{ см}^{-1} \approx 13.6 \text{ эВ}$
 Разрешенные переходы $\Delta L = \pm 1, \Delta s = 0$

Одноэлектронные состояния и многоэлектронные термы

Атом	Заполнение уровней			Электронная конфигурация	Спин	Орбит. момент	Терм
	1s	2s	2p _x 2p _y 2p _z -1 0 1				
H	↑			1s ¹	½	0	² S _{1/2}
He	↑↓			1s ²	0	0	¹ S ₀
Li	↑↓	↑		1s ² 2s ¹	½	0	² S _{1/2}
Be	↑↓	↑↓		1s ² 2s ²	0	0	¹ S ₀
B	↑↓	↑↓	↑	1s ² 2s ² 2p _x ¹	½	1	² P _{1/2} , ² P _{3/2}
C	↑↓	↑↓	↑ ↑	1s ² 2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹	1	1	³ P ₀ ³ P ₁ ³ P ₂
N	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑	1s ² 2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹ 2p _z ¹	3/2	0	⁴ S _{3/2}
O	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑	1s ² 2s ² 2p _x ² 2p _y ¹ 2p _z ¹	1	1	³ P ₀ ³ P ₁ ³ P ₂
F	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	1s ² 2s ² 2p _x ² 2p _y ² 2p _z ¹	½	1	² S _{1/2}
Ne	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	1s ² 2s ² 2p _x ² 2p _y ² 2p _z ²	0	0	¹ S ₀

Электронная структура, конфигурации и термы легких атомов в основном состоянии. Ниже строки с 2p орбиталями указаны возможные проекции орбитальных моментов на выделенную ось.

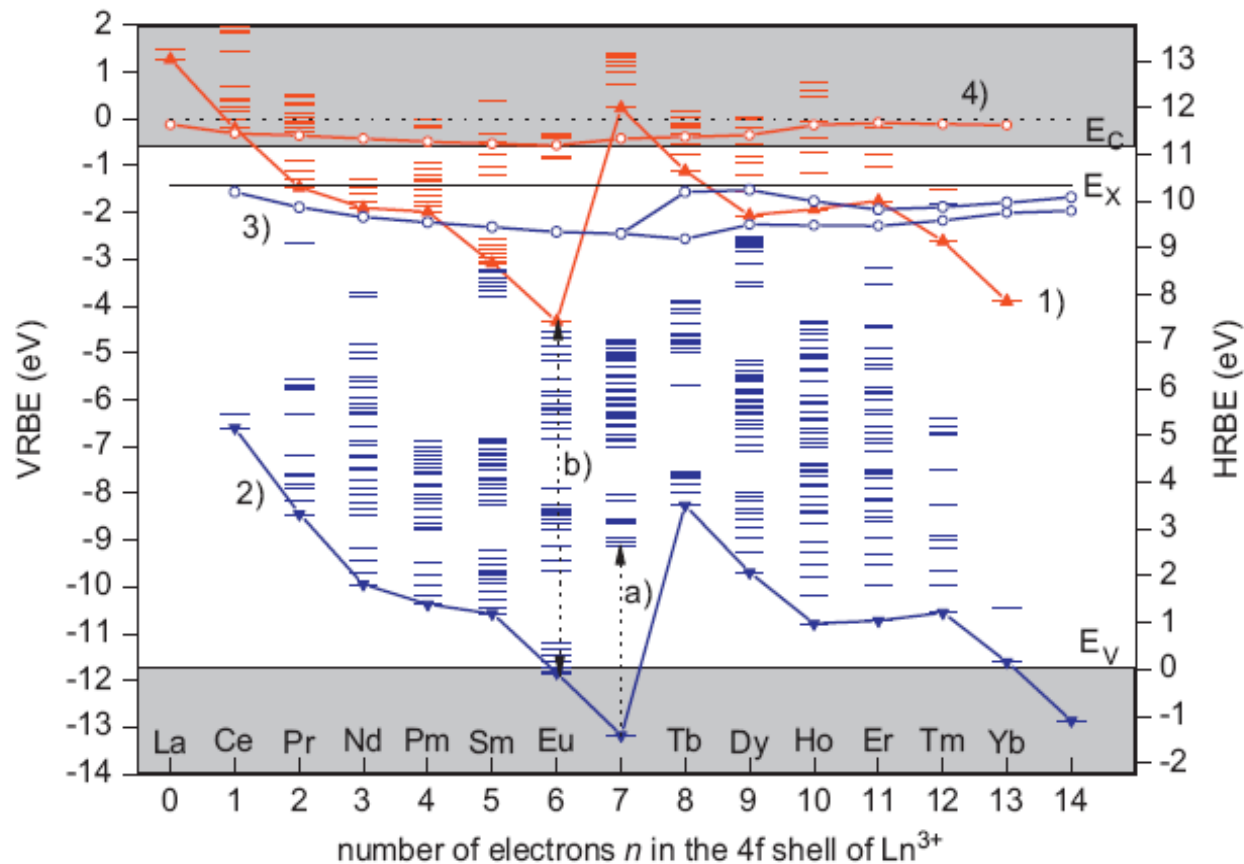
многоэлектронный терм обозначается как $^M L_J$, где L – суммарный орбитальный момент (сумма векторная) а M – мультиплетность терма. Мультиплетностью называют количество возможных ориентаций полного спина (2S+1). Справа внизу указывается набор возможных полных моментов.

Правила заполнения электронных орбиталей

1. Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор квантовых чисел.
2. Электроны стремятся занять свободную орбиталь с наименьшей энергией.
3. Должно выполняться правило Хунда: при заполнении вырожденных по энергии орбиталей электроны располагаются так, чтобы их спины были параллельны. Причиной этого является так называемое обменное взаимодействие

Уровни примесных атомов в зонной схеме

P. Dorenbos / Journal of Luminescence 135 (2013) 93–104



LaF_3
 VRBE – vacuum referred
 binding energy

Как изменятся оптические
 переходы если уровень попал
 в зону проводимости ?

Собственные дефекты

F – центры в галоидных кристаллах
 LaF_3

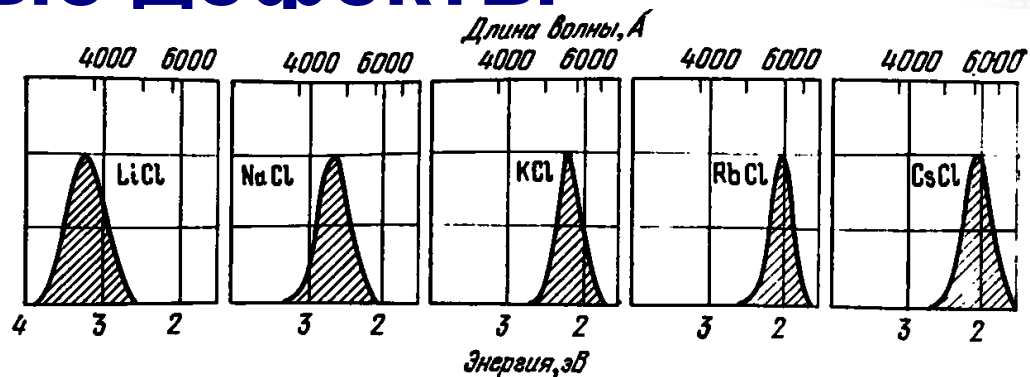
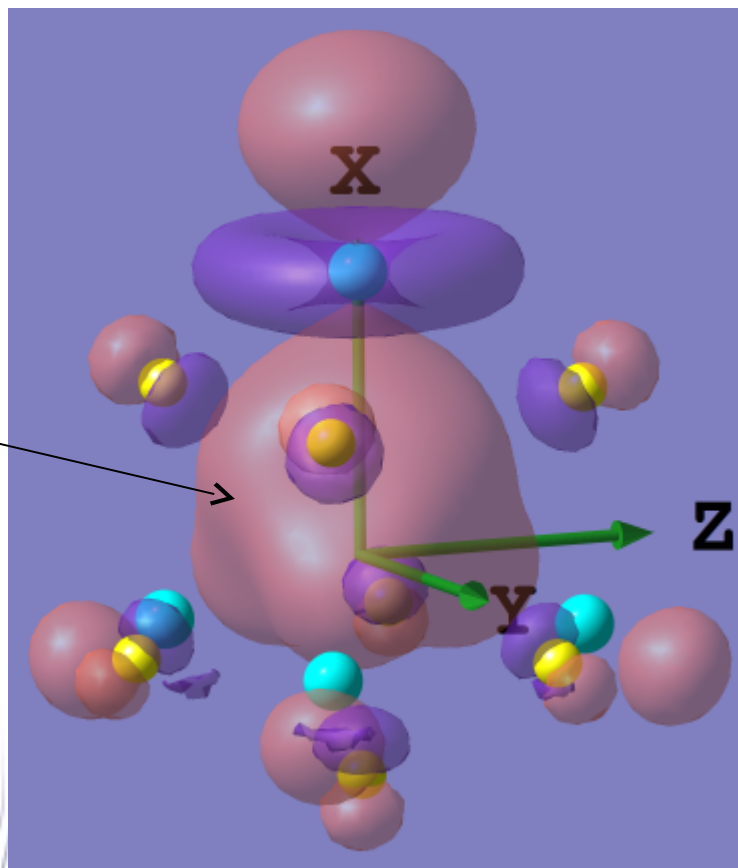
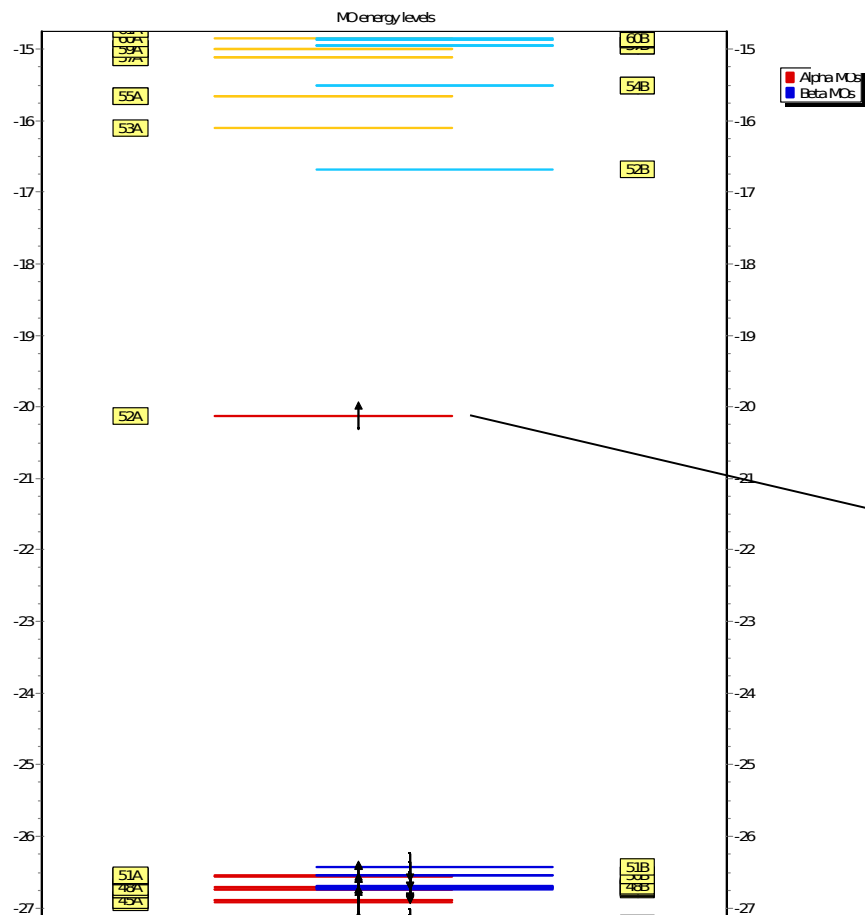


Рис. 19.9. Полосы поглощения некоторых щелочно-галогидных кристаллов, обусловленные F-центрами (оптическое поглощение как функция длины волны).



Центры Sm^{2+} -вакансия в LaF_3

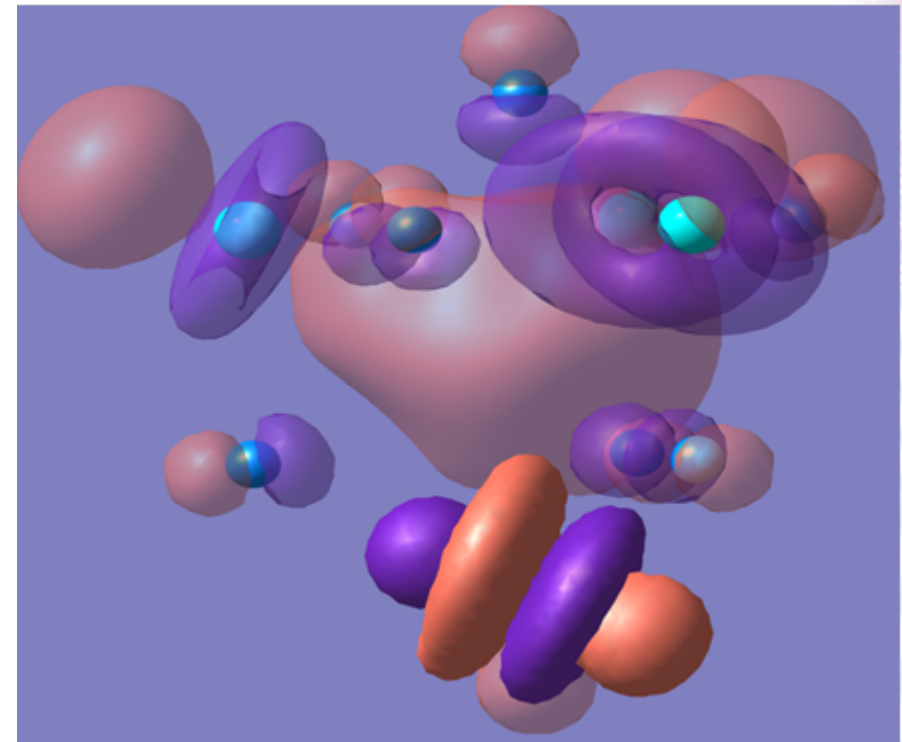
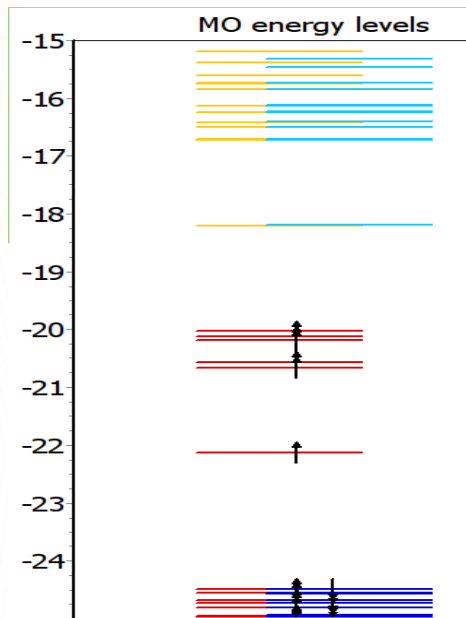


Диаграмма одноэлектронных уровней энергии кластера Sm^{2+} -вакансия. По вертикали отложена энергия в электронвольтах. Стрелками показаны занятые состояния с соответствующими спинами. Шесть занятых состояний принадлежит самарию, а первое возбужденное состояние принадлежит вакансии фтора

Показаны верхнее занятое состояние (сплошное изображение) и первое возбужденное состояние (прозрачное изображение). Верхняя занятая орбиталь является f орбиталью самария, первая возбужденная орбиталь принадлежит вакансии.

Выводы

- Край фундаментального поглощения диэлектриков обусловлен шириной запрещенной зоны
- Примеси часто приводят к появлению локальных состояний в запрещенной зоне и к полосам поглощения в области прозрачности материала
- Зарядокомпенсирующие галоидные вакансии приводят к образованию диполей и появлению полос поглощения.