

# Высокорезистивные материалы

Раджабов Евгений Александрович

Лекция 10

# Оптические свойства диэлектриков

Атомы и молекулы в конденсированных средах

1. Важнейшие типы межэлектронных взаимодействий в атоме
2. Теория кристаллического поля и поля лигандов ( $d^n$  - ионы)
3. Примесные атомы с конфигурацией  $f^n$  (редкоземельные ионы)

Групи Періоди	a I б	a II б	a III б	a IV б	a V б	a VI б	a VII б	a VIII б	a VIII б		
1	H 1,0079 1s <sup>1</sup>						H 1,0079 1s <sup>1</sup>	He 4,0026 1s <sup>2</sup>			
2	Li 6,941 2s <sup>1</sup>	Be 9,012 2s <sup>2</sup>	B 10,81 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	C 12,011 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	N 14,0067 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	O 15,999 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	F 18,998 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	Ne 20,179 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>			
3	Na 22,990 3s <sup>1</sup>	Mg 24,305 3s <sup>2</sup>	Al 26,981 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	Si 28,086 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	P 30,973 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	S 32,06 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	Cl 35,453 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	Ar 39,948 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>			
4	K 39,098 4s <sup>1</sup>	Ca 40,08 4s <sup>2</sup>	Sc 44,956 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	Ti 47,90 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	V 50,941 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	Cr 51,996 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	Mn 54,938 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>		Fe 55,847 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Co 58,933 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	Ni 58,70 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
	Cu 63,546 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	Zn 65,38 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	Ga 69,72 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	Ge 72,59 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	As 74,921 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	Se 78,96 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	Br 79,904 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	Kr 83,80 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>			
5	Rb 85,468 5s <sup>1</sup>	Sr 87,62 5s <sup>2</sup>	Y 88,906 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	Zr 91,22 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	Nb 92,906 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	Mo 95,94 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	Tc 98,906 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>		Ru 101,07 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	Rh 102,905 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	Pd 106,4 4d <sup>10</sup>
	Ag 107,868 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	Cd 112,40 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	In 114,82 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	Sn 118,69 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	Sb 121,75 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	Te 127,60 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	I 126,904 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	Xe 131,30 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>			
6	Cs 132,905 6s <sup>1</sup>	Ba 137,34 6s <sup>2</sup>	La 138,905 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Hf 178,49 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	Ta 180,948 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	W 183,85 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	Re 186,207 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>		Os 190,2 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	Ir 192,22 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	Pt 195,09 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
	Au 196,967 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	Hg 200,59 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	Tl 204,37 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	Pb 207,2 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	Bi 208,980 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	Po [209] 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	At [210] 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	Rn [222] 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>			
7	Fr [223] 7s <sup>1</sup>	Ra 226,025 7s <sup>2</sup>	Ac [227] 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Rf [261] 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Db [262] 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	Sg [263] 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	Bh [262] 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>		Hs [269] 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	Mt [268] 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	Ds [271] 6d <sup>9</sup> 7s <sup>1</sup>

порядковий номер  
СИМВОЛ  
атомна маса  
електронна оболочка  
НАЗВА ЕЛЕМЕНТУ

розподілення  
електронів

- s-елементи
- p-елементи
- d-елементи
- f-елементи

\* ЛАНТАНИДИ

58 Ce 140,12 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	59 Pr 140,908 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	60 Nd 144,24 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	61 Pm [145]	62 Sm 150,4 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	63 Eu 151,96 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	64 Gd 157,25 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	65 Tb 158,925 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	66 Dy 162,50 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	67 Ho 164,93 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	68 Er 167,26 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	69 Tm 168,93 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	70 Yb 173,04 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	71 Lu 174,97 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
ЦЕРІЙ	ПРАЗЕОДИМ	НЕОДИМ	ПРОМЕТИЙ	САМАРІЙ	ЄВРОПІЙ	ГАДОЛІНІЙ	ТЕРБІЙ	ДИСПРОЗІЙ	ГОЛЬМІЙ	ЕРБІЙ	ТУЛІЙ	ІТЕРБІЙ	ЛУТЕЦІЙ

\*\* АКТИНІДИ

90 Th 232,038 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	91 Pa [231]	92 U 238,029 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [243]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [254]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [259]
ТОРІЙ	ПРОТАКТИНІЙ	УРАН	НЕПУНІЙ	ПЛУТОНІЙ	АМЕРЕЦІЙ	КЮРІЙ	БЕРКЛІЙ	КАЛІФОРНІЙ	ЕЙНШТЕЙНІЙ	ФЕРМІЙ	МЕНДЕЛЕВІЙ	НОБЕЛІЙ	ЛОУРЕНСІЙ

# Природа и следствия спин-орбитального взаимодействия

Зависимость энергии атома при заданных  $n$  и  $l$  от  $j$  легко понять на основе наглядных представлений о магнитном взаимодействии спина электрона с орбитальным моментом - о спин-орбитальном взаимодействии типа  $(l, s)$ . Электрон, вращаясь вокруг ядра, создает орбитальный механический момент  $l$  и пропорциональный ему орбитальный магнитный момент  $\mu_l$ . С другой стороны, электрон, наряду с собственным спиновым механическим моментом  $s$ , обладает и собственным спиновым магнитным моментом.

Энергию спин-орбитального для одного электрона можно записать в виде:

$$H = \xi \cdot l \cdot s,$$

Где  $l$  и  $s$  векторы орбитального и спинового моментов, а  $\xi$  – скалярная константа спин-орбитального взаимодействия.

Эта чрезвычайно упрощенная модель, тем не менее, приводит к следующим важным выводам:

- Величина магнитного поля, вызванного кажущимся вращением ядра, и как следствие, величина спин-орбитального взаимодействия увеличивается при увеличении заряда ядра. Поэтому величина спин-орбитального взаимодействия должна быть меньше в атомах, находящихся в начале периодической системы элементов, и непрерывно расти к ее концу.
- Чем ближе электрон к ядру, тем больше кажущийся угловой момент ядра, чтоб уравновесить силу кулоновского притяжения, тем больше спин-орбитальное взаимодействие.

Константа спин-орбитального взаимодействия для одного электрона выражается формулой:

Где  $z$  – заряд ядра,  $n$  и  $l$  - главное и орбитальное числа,  $\alpha$  – малое число. Отталкиваясь от простой модели мы видим, что спин-орбитальная энергия должна увеличиваться с увеличением заряда ядра, почти как  $z^4$ , и уменьшаться с увеличением радиуса орбиты.

# Обменное взаимодействие

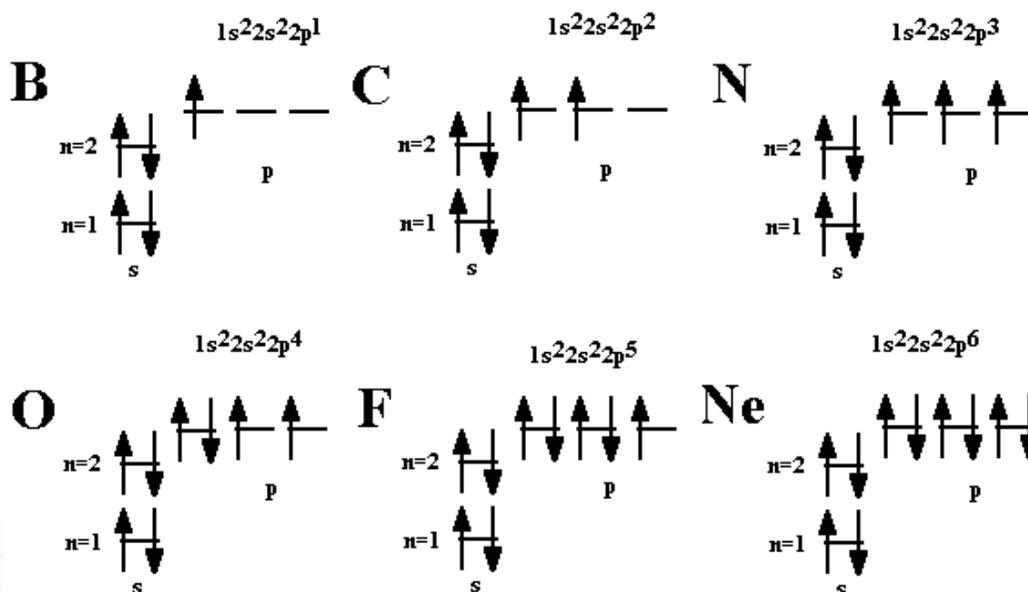
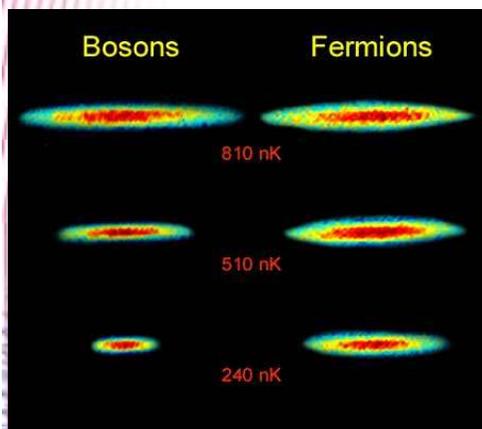
Во многих случаях самое низшее по энергии возбужденное состояние является триплетным в атомах и молекулах с четным числом электронов, а соответствующее синглетное состояние находится выше по энергии. Это наблюдение является одним из правил **Хунда**, которое гласит, что для одной электронной конфигурации самым низшим по энергии является состояние с наивысшей мультиплетностью.

Итак, триплетное состояние ниже по энергии, чем синглетное состояние той же электронной конфигурации, потому что вероятность сближения электронов, а следовательно, и энергия их отталкивания меньше в триплетном, чем в синглетном состоянии. Это заключение имеет совершенно общий характер и является основой правила мультиплетности **Хунда**.



**Friedrich Hund**  
1896-1997

В 1925 году он установил, эмпирические правила в атомной физике, позволяющие описать состояния электронных конфигураций атомов, которые теперь носят его имя: правила Хунда. В химии первое из этих правил особенно важно и часто упоминается просто как правило Хунда.

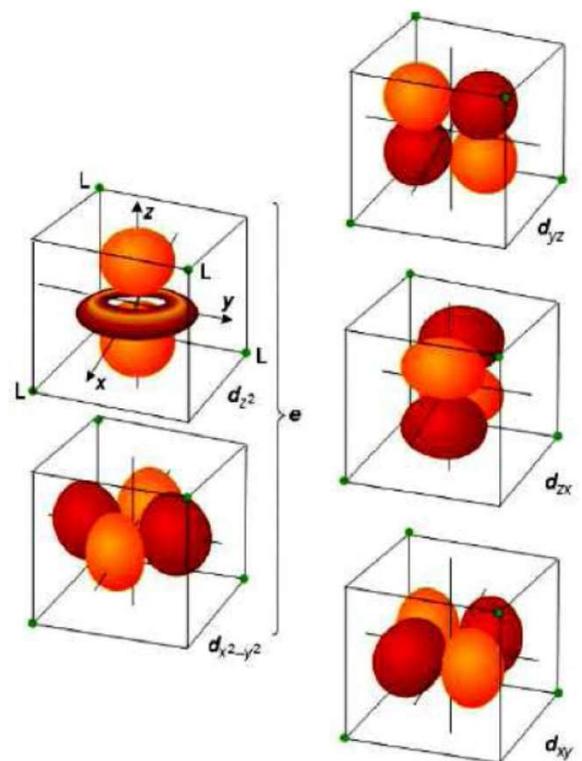
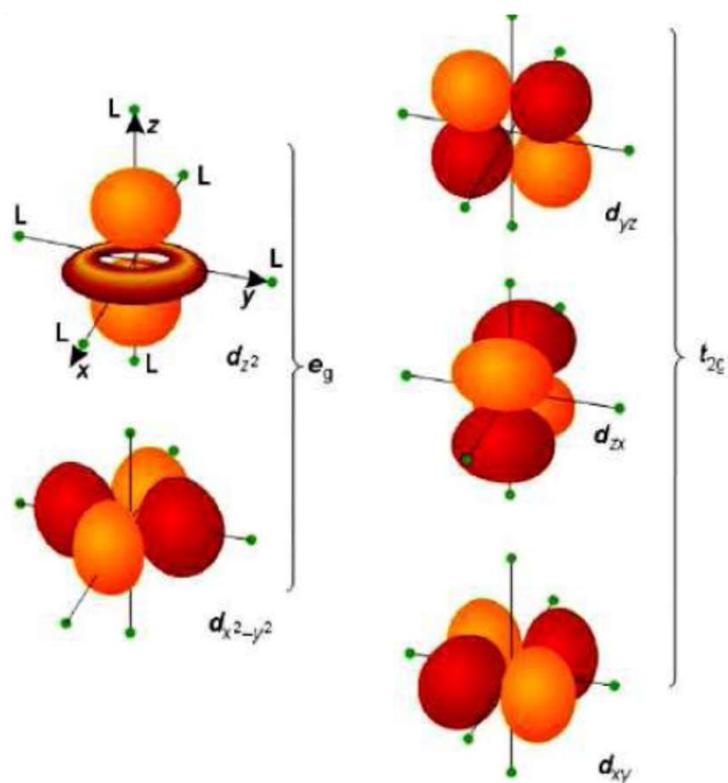
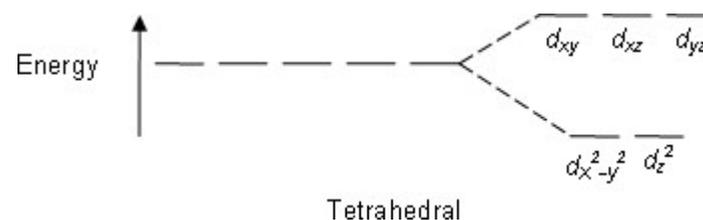
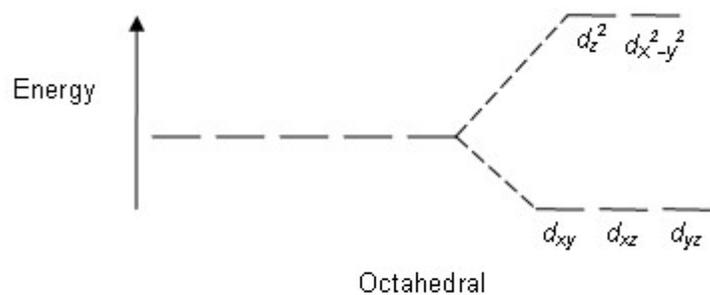


# Теория кристаллического поля

В обычных условиях в конденсированных средах (жидкостях, твердых телах) атомы и ионы подвергаются воздействию возмущения от окружающих атомов и ионов. Одной из самых простых теорий, позволяющих качественно и количественно оценить влияние окружения является теория кристаллического поля.

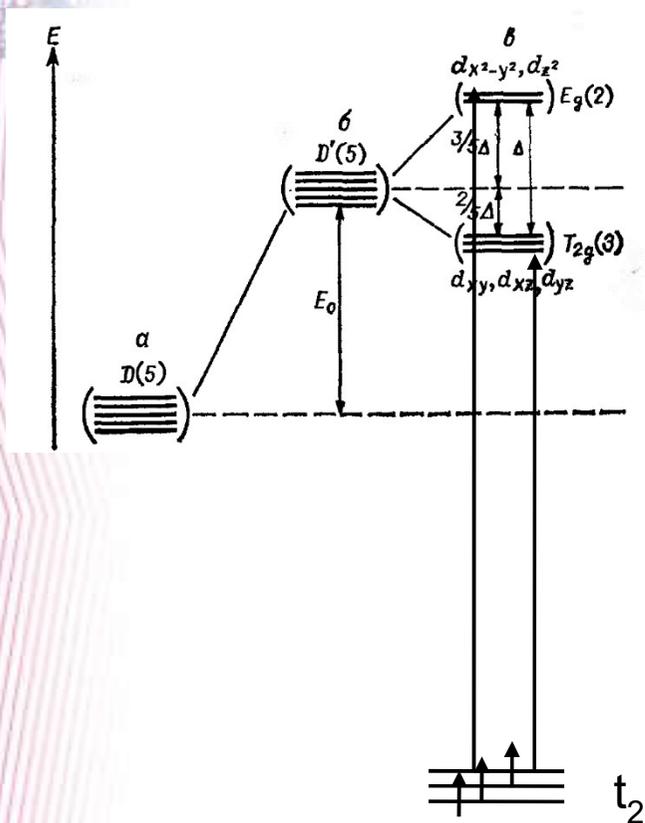
Теория кристаллического поля (поля лигандов) – это эмпирическая теория, объясняющая изменение атомных состояний примеси в основном за счет электрического поля кристаллической решетки.

# Теория кристаллического поля



Ориентация d-орбиталей центрального иона в октаэдрическом (слева) и тетраэдрическом (справа) окружении. Точками указано положение лигандов.

# Теория кристаллического поля



Расщепление атомного d-терма в октаэдрическом поле лигандов:  
 а - свободный атом;  
 б - сферическое и  
 в - октаэдрическое поле

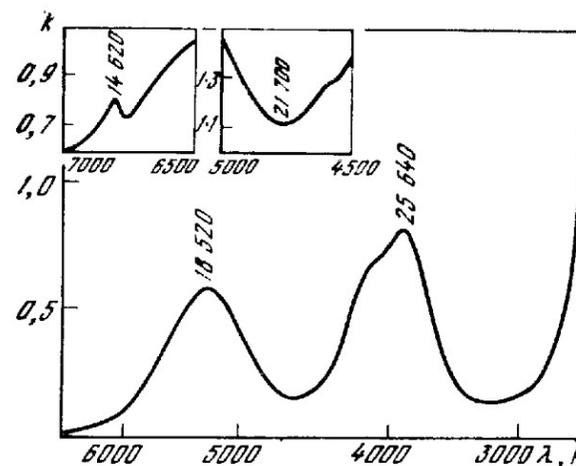


Рис. 7.13. Широкие полосы поглощения природной шпинели

В спектре поглощения  $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$  имеются три широкие полосы с максимумами 16 120 ( ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_2(t_2^2e)$ , U-полоса), 22 460 ( ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_1(t_2^2e)$ , Y-полоса), 29 400  $\text{cm}^{-1}$  ( ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_1(t_2e^2)$ , V-полоса). В спектре лю-

# Теория кристаллического поля

Конфигурация	Примеры	Слабое поле			Сильное поле		
		$t_{2g}$	$e_g$	Спин	$t_{2g}$	$e_g$	Спин
$d^0$	Sc <sup>3+</sup> , Ca <sup>2+</sup>			0			1
$d^1$	Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	↓		1/2	↓		1/2
$d^2$	Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup>	↓ ↓		1	↓ ↓		1
$d^3$	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓		3/2	↓ ↓ ↓		3/2
$d^4$	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓	↓	2	↑↓ ↓ ↓		1
$d^5$	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Os <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓	↓ ↓	5/2	↑↓ ↑↓ ↓		1/2
$d^6$	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup>	↑↓ ↓ ↓	↓ ↓	2	↑↓ ↑↓ ↑↓		0
$d^7$	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup> , Rh <sup>2+</sup>	↑↓ ↑↓ ↓	↓ ↓	3/2	↑↓ ↑↓ ↑↓	↓	1/2
$d^8$	Ni <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup>	↑↓ ↑↓ ↑↓	↓ ↓	1	↑↓ ↑↓ ↑↓	↓ ↓	1
$d^9$	Cu <sup>2+</sup> , Ag <sup>2+</sup>	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↓	1/2	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↓	1/2
$d^{10}$	Cu <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ga <sup>3+</sup>	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	0	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	0

# Теория кристаллического поля

Конфигурация	Примеры	Лиганды	$\Delta$ , см <sup>-1</sup>	Конфигурация октаэдрического иона	Спиновое состояние
<i>d</i> <sup>4</sup>	Cr <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	13900	t <sub>3g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>1</sup>	BC
	Mn <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O	21000	t <sub>3g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>1</sup>	BC
<i>d</i> <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	7800	t <sub>3g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	BC
	Fe <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O	13700	t <sub>3g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	BC
<i>d</i> <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	10400	t <sub>4g</sub> <sup>4</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	BC
		CN <sup>-</sup>	33000	t <sub>6g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>	HC
	Co <sup>3+</sup>	F <sup>-</sup>	1300	t <sub>4g</sub> <sup>4</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	BC
<i>d</i> <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	23000	t <sub>6g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>	HC
		H <sub>2</sub> O	10100	t <sub>5g</sub> <sup>5</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	BC

Реализация спиновых состояний у ионов с конфигурациями *d*<sup>4</sup> – *d*<sup>7</sup>. BC – высокоспиновое состояние, HC – низкоспиновое состояние.

# Примесные атомы с конфигурацией

$f^n$

Ат номер	Химич. обознач	Название элемента	Конфигурация и терм (2+)	Конфигурация и терм (3+)
58	Ce	Церий	$f^2 (3H_4)$	$f^1 (2F_{5/2})$
59	Pr	Празеодим	$f^3 (4I_{9/2})$	$f^2 (3H_4)$
60	Nd	Неодим	$f^4 (5I_4)$	$f^3 (4I_{9/2})$
61	Pm	Прометий	$f^5 (6H_{5/2})$	$f^4 (5I_4)$
62	Sm	Самарий	$f^6 (7F_0)$	$f^5 (6H_{5/2})$
63	Eu	Европий	$f^7 (8S_{7/2})$	$f^6 (7F_0)$
64	Gd	Гадолиний	$f^7 5d (9D_2)$	$f^7 (8S_{7/2})$
65	Tb	Тербий	$f^9 (6H_{15/2})$	$f^8 (7F_6)$
66	Dy	Диспрозий	$f^{10} (5I_8)$	$f^9 (6H_{15/2})$
67	Ho	Гольмий	$f^{11} (4I_{15/2})$	$f^{10} (5I_8)$
68	Er	Эрбий	$f^{12} (3H_6)$	$f^{11} (4I_{15/2})$
69	Tm	Тулий	$f^{13} (2F_{7/2})$	$f^{12} (3F_4)$
70	Yb	Иттербий	$f^{14} (1S_0)$	$f^{13} (2F_{7/2})$

Поскольку всего  $f$  уровней 7 и на каждый можно поместить (по принципу Паули) не более двух электронов, и общее количество лантаноидов 14 (от церия  $f^1$  до лютеция  $f^{14}$ ). Ионы лантаноидов обладают развитой системой  $f-f$  переходов, которая распространяется от инфракрасного диапазона до вакуумного ультрафиолета.



# Диаграмма Дика

Ионы лантаноидов легко внедряются в кристаллы с двухвалентными и более заряженными катионами и являются эффективными центрами люминесценции, концентрируя энергию элементарных возбуждений решетки (свободные электроны, дырок, экситонов) и испуская свет.

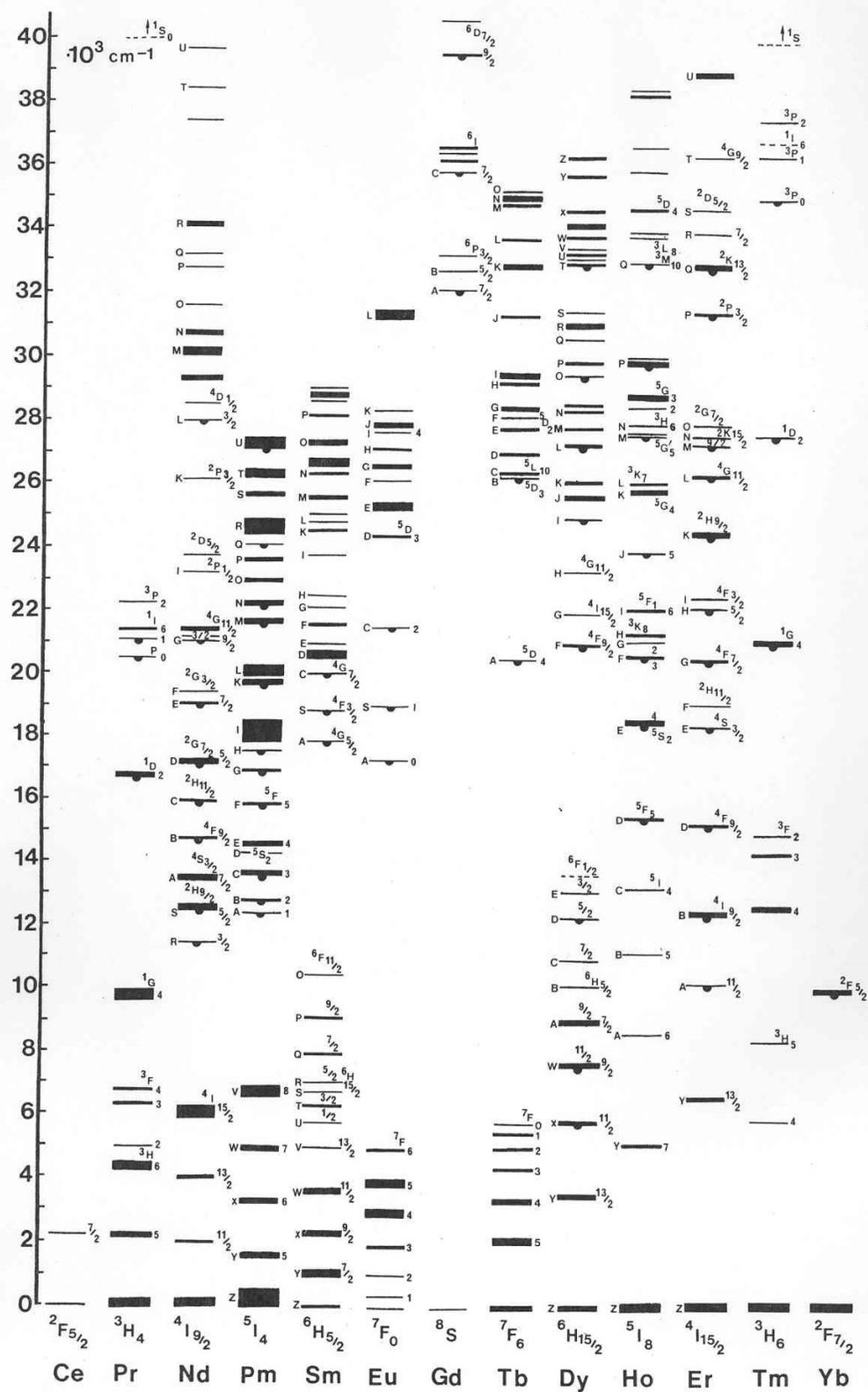
Вследствие того, что 4f оболочка экранирована заполненными внешними  $5s^2 5p^6$  оболочками кристаллическое поле в лишь незначительной степени влияет на систему f уровней. Это позволяет легко идентифицировать природу переходов между f уровнями в неисследованных ранее материалах.

Таблица f уровней энергии трёхвалентных лантаноидов в англоязычной литературе получила название диаграмма Дика по фамилии автора (Gerhard Heinrich Dieke)

$Ce^{3+}$  Ground state ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ )  $4f^2 \ ^2F_{5/2}^o$

$Pr^{3+}$  Ground state ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ )  $4f^3 \ ^3H_4$

Диаграмма уровней энергии трехвалентных лантаноидов. Знаком полукруга под уровнем обозначены состояния с которых наблюдалось свечение.



# Использование лантаноидов

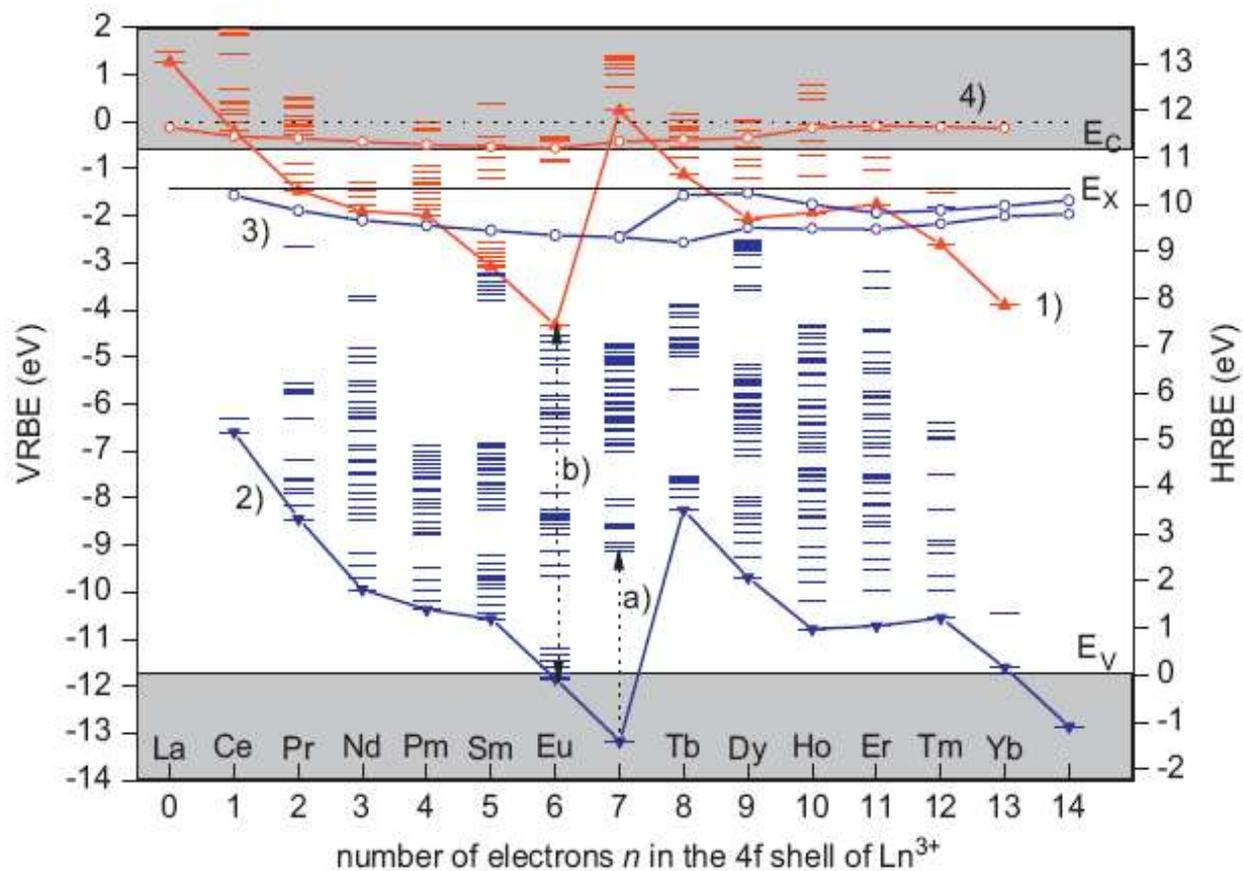
Функциональное использование лантаноидов <sup>[118][217][218]</sup>														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Аккумуляторы	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Катализаторы	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Полировальные порошки	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Металлургия	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Магниты	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Керамика	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Стекло	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Люминофоры	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Другие	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

■ — основное, ■ — незначительное,  
■ — функциональное использование не наблюдается

Люминофоры - катодные и ламповые люминофоры, электролюминофоры, сцинтилляторы для рентгеновского и гамма излучения, апконверсионные люминофоры, люминофоры длительного послесвечения и т.д.

# Уровни примесных атомов в зонной схеме

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



LaF<sub>3</sub>  
VRBE – vacuum referred  
binding energy

Как изменятся оптические  
переходы если уровень попал  
в зону проводимости ?

# Выводы

- Оптические свойства диэлектриков с примесью переходных ионов с конфигурацией внешних электронов —  $d^n$  могут быть описаны в рамках теории кристаллического поля
- Диэлектрики с примесью лантаноидов ( $f^n$  ионы) обладают хорошими люминесцентными свойствами