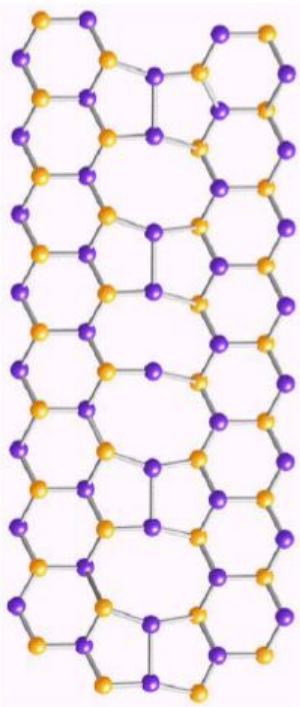


Физика реального кристалла



3. Точечные дефекты и их влияние на свойства кристаллов. Равновесные и неравновесные дефекты. Примеси в полупроводниках. Окраска кристаллов. Центры окраски.

Профессор Б.И.Островский

`ostr@cea.ru`

Механизм образования точечных дефектов

б) Механизм образования точечных дефектов. Механизм образования вакансий, предложенный Я. И. Френкелем, состоит в «растворении» кристаллом окружающей его пустоты. Он проходит в две стадии. Первая (рис. 6.3, а) заключается в выбросе из поверхностного слоя атома А и адсорбции его на поверхности кристалла. Вторая стадия

(рис. 6.3, б) состоит из объемной диффузии образовавшейся вакансии в глубь кристалла и поверхностной диффузии адсорбированного атома А. На рис. 6.4, а показано образование френкелевской пары дефектов (вакансия + внедрение) путем внутреннего «испарения» — теп-

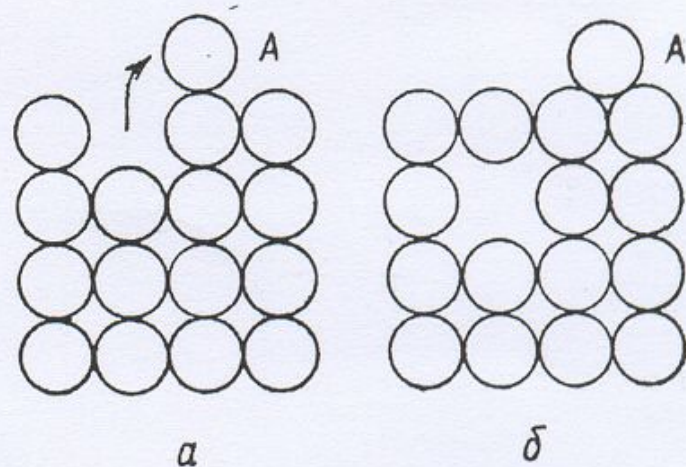


Рис. 6.3. Растворение кристаллом «о окружающей пустоты»

Образование френкелевской пары

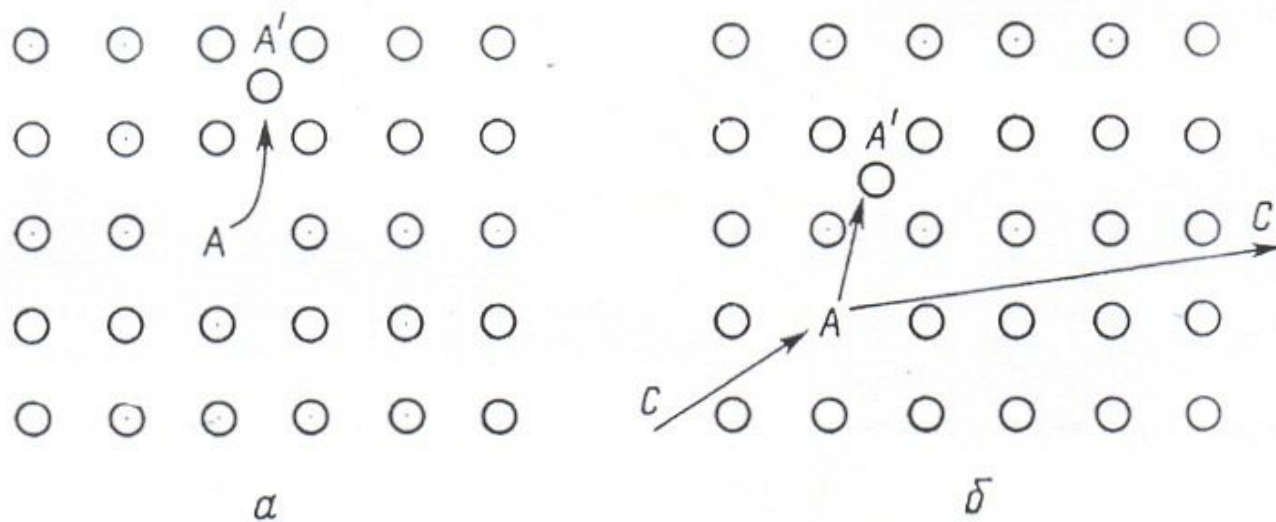
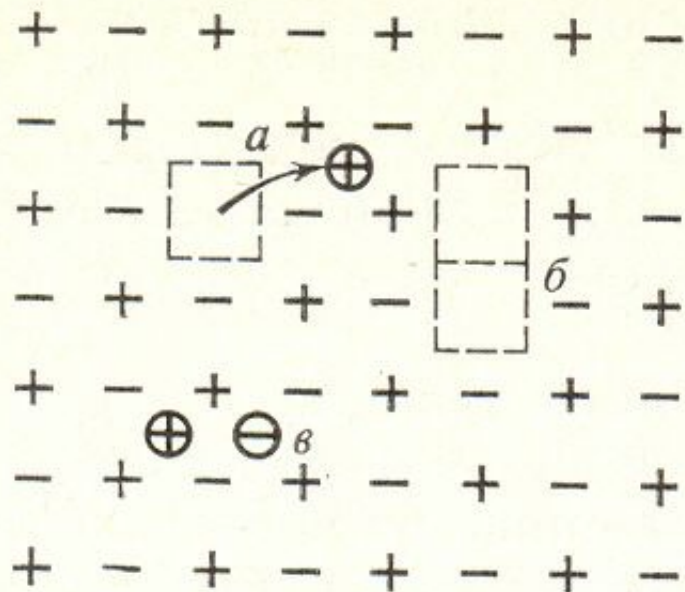


Рис. 6.4. Образование френкелевской пары:
а) внутреннее испарение; б) бомбардировка кристалла A частицей C

Заряженные точечные дефекты



Сохранение электрической нейтральности кристалла

Р и с. 209

Точечные дефекты в кристалле типа NaCl

a — дефект Френкеля; b — дефект Шоттки; v — антипод дефекта Шоттки. Вакансии обозначены квадратиками, межузельные ионы — кружками

Схема образования призматических дислокационных петель

*Равновесная концентрация
дефектов*

Энтропия

(статистическое истолкование)

Выражение $S = k_B \ln \Omega$

связывающее энтропию с логарифмом статистического веса данного состояния Ω , выгравировано на могиле Больцмана.

Людвиг Больцман (Boltzmann) 1844 - 1906

Ω - число способов, которым может быть реализовано данное состояние

k_B - физическая постоянная, равная отношению универсальной газовой постоянной R к числу Авогадро N_A : $k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23}$ J/K

Легко показать, что энтропия S обладает свойством **аддитивности**.

Действительно, если система состоит из двух подсистем, взаимодействием которых можно пренебречь, то $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$;

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2.$$

Этим свойством обладают экстенсивные величины типа внутренней энергии, свободной энергии, т.д.

Физика упорядочения

$$F = U - TS = F_{min}$$

минимум свободной энергии - равновесная конфигурация:

$$w \propto \exp(-F/k_B T) - \text{принцип Больцмана}$$

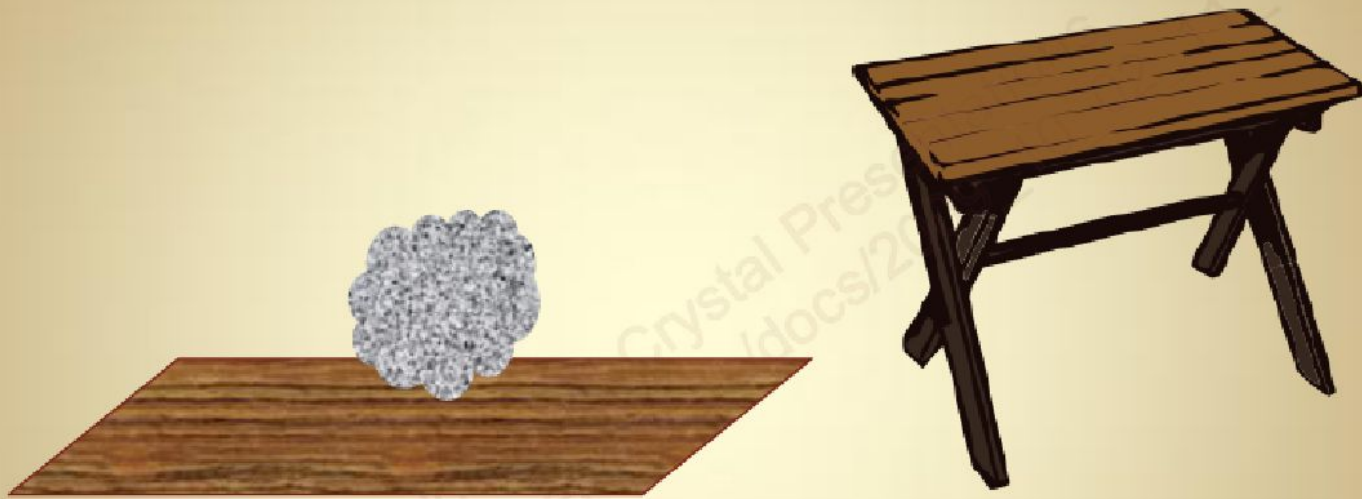
При высоких температурах F минимизируется за счет увеличения энтропии S , т.е. устойчива фаза (состояние) с **максимальным разупорядочиванием (беспорядком), отвечающим максимуму энтропии.**

При низких температурах внутренняя энергия U доминирует над энтропией S и **устойчиво состояние, отвечающее минимуму энергии.**

При некоторой температуре T_c происходит фазовый переход из неупорядоченного состояния в упорядоченное (**entropy dominated - energy dominated**).

Подобным образом описываются эффекты упорядочения в самых разнообразных системах - бинарные сплавы, магнетики, сегнетоэлектрики, жидкие кристаллы, блок-сополимеры и т.д.

Consider a speck of dust...



	Floor	Table
Energy	E_{floor}	E_{table}
Probability	$\exp(-E_{\text{floor}}/kT)$	$\exp(-E_{\text{table}}/kT)$

Now suppose there are many tables...



	Floor	Table
Energy	E_{floor}	E_{table}
Probability	$\exp(-E_{\text{floor}}/kT)$	$N \exp(-E_{\text{table}}/kT)$

Which is more likely?

$$\exp(-E_{\text{floor}}/kT)$$

vs.

$$N \exp(-E_{\text{table}}/kT)$$

$$E_{\text{floor}}$$

vs.

$$E_{\text{table}} - T k \log(N)$$

Free
Energy

Energy

Entropy

Low Temperature	Energy more important	Favors single state	Order
High Temperature	Entropy more important	Favors multiple states	Disorder

Равновесная концентрация точечных дефектов

Возможность существования дефектов со столь высокой энергией в условиях термодинамического равновесия объясняется тем, что образование точечных дефектов намного повышает энтропию кристалла. Из кристалла, содержащего N одинаковых атомов, можно удалить n атомов

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

различными способами. По формуле Больцмана соответствующее приращение конфигурационной энтропии равно

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1)$$

Если энергия образования одного дефекта равна E , то образование n дефектов при температуре T изменяет свободную энергию кристалла на

$$\Delta F = nE - T\Delta S. \quad (2)$$

$$\Omega = C_N^n = N!/n!(N-n)!$$

Формула Стирлинга: $\ln N! \approx N \ln N$

$$\Delta S = k_B \ln \Omega = k_B \{ \ln N! - \ln n! - \ln (N-n)! \} \approx$$

$$\approx k_B \{ N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n) \} \quad (1)$$

$$\Delta F = nE - T\Delta S = nE - k_B T \{ N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n) \} \quad (2)$$

$d(\Delta F)/dn = 0$ - условие минимума свободной энергии

$$d(\Delta F)/dn = E + k_B T \{ \ln n + 1 - \ln(N-n) - 1 \} = 0$$

$$\ln \{ (N-n)/n \} = E/k_B T; \quad n \ll N \quad (3)$$

$$n/N \approx e^{-E/k_B T} \quad (4)$$

$$c = n/N \approx e^{-E/k_B T}$$

(3)

Для меди, например, энергия образования вакансии составляет около 1 эв, а межузельного атома — 3,4 эв. По формуле (3) концентрация вакансий при температуре плавления ($T = 1356^\circ \text{ К}$) должна достигать $2 \cdot 10^{-4}$, а межузельных атомов — всего $2 \cdot 10^{-13}$.

$$k_B T = 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К} \cdot 1200 \text{ К} = 1.6 \cdot 10^{-13} \text{ эрг} \approx 10^{-1} \text{ эв} \quad \longrightarrow \quad e^{-10}$$

Выражение (3) показывает, что в термодинамическом равновесии концентрация вакансий отнюдь не равна нулю. Это означает, что *бездефектных кристаллов в природе не существует*. Согласно (5.5) c_v экспоненциально растет с температурой. При типичном значении $E = 1 \text{ эВ}$ (см. § 6) получаем при комнатной температуре $c_v = e^{-40} \approx 10^{-17}$, т. е. чрезвычайно низкую концентрацию, отвечающую среднему расстоянию между вакансиями почти в миллиметр. Однако для металла с температурой плавления $T_{\text{пл}} = 1000^\circ \text{ С}$ вблизи $T_{\text{пл}}$ $c_v = 10^{-4}$.

Свободная энергия

Подставляя (3) в (2), получаем:

$$\ln(1 - n/N) \approx -n/N; \\ n \ll N$$

$$\Delta F = nE - k_B T \{ N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) \} = \\ = k_B T N \ln(1 - n/N) \approx -k_B T n;$$

$$F = F_0 - k_B T n$$

Тепловая энергия,
приходящаяся на
один дефект

Энтропия

$$dF = -SdT - pdV; \quad S = - (dF/dT)_V$$

$$S = - (dF_0/dT)_V + d(k_B T n)/dT$$

$$S = S_0 + k_B n + nE/T$$

Энтропия действительно
растет с образованием
дефектов!

Уравнение состояния

Используя одно из термодинамических соотношений Максвелла и выражение для энтропии (1) получаем:

$$\ln(1 - n/N) \approx -n/N; \\ n \ll N$$

$$\begin{aligned} (dP/dT)_V &= (dS/dV)_T = (1/V_0)(dS/dN)_T = \\ &= (k_B/V_0)\{\ln N - \ln(N - n)\} = - (k_B/V_0)\{\ln(N - n)/N\} = \\ &= - (k_B/V_0)\ln(1 - n/N) \approx (k_B/V_0)n/N \end{aligned}$$

$$(dP/dT)_V = k_B n / V$$

$$P = nk_B T / V$$

- идеальный газ вакансий

Внутренняя энергия и теплоемкость

$$\Delta F = nE - T\Delta S$$

*Проигрыш в энергии,
выигрыш в энтропии!*

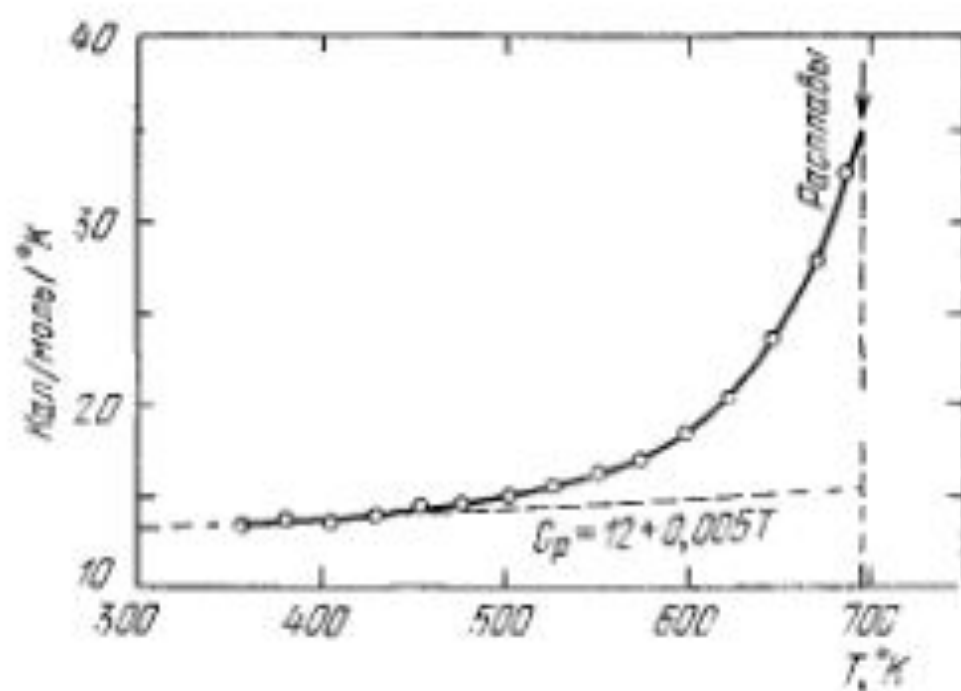
$$\Delta U = nE; \quad U = U_0 + nE$$

$$C_v = (dU/dT)_v = C_0 + nE^2/(k_B T^2)$$

$$n/N \approx e^{-E/kT}$$

$$C_v = C_0 + \{NE^2/(k_B T^2)\} e^{-E/kT}$$

Рис. 19.7. Температурная зависимость теплоемкости кристалла AgBr при постоянном давлении, иллюстрирующая возрастание теплоемкости, обусловленное образованием дефектов [3].



Еще раз о соотношении Больцмана

$$\frac{\varepsilon}{0}$$

$$n_{\varepsilon}/n_0 = e^{-\varepsilon/k_B T}$$

$$k_B T = 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К} \times 300 \text{ К} = 4.2 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} \approx 0.026 \text{ эВ}$$

$$\varepsilon \leq k_B T \quad n_{\varepsilon} \approx n_0 \quad (\text{«высокие» температуры})$$

$$\varepsilon \gg k_B T \quad n_{\varepsilon} \ll n_0 \quad (\text{«низкие» температуры})$$

Задача

Система состоит из N частиц, каждая из которых может иметь энергию $E = 0$, $E = kT$ и $E = 2kT$. Определите число частиц N , если в равновесном состоянии энергия системы равна $1000 kT$.

Согласно распределению Больцмана, число частиц $N_i(E_i)$, находящихся в i -м состоянии ($i = 1, 2, 3$), пропорционально $\exp(-E_i/kT)$. Поэтому для чисел частиц с энергиями $E_1 = 0$, $E_2 = E = kT$ и $E_3 = 2E = 2kT$ получаем следующее соотношение:

$$N_1 : N_2 : N_3 = 1 : e^{-1} : e^{-2}. \quad (1)$$

Поскольку общее число частиц должно сохраняться, то

$$N_1 + N_2 + N_3 = N. \quad (2)$$

Из формул (1) и (2) находим

$$N_1 = \frac{N}{1 + 1/e + 1/e^2},$$

$$N_2 = \frac{N}{1 + 1/e + 1/e^2} \frac{1}{e}$$

и

$$N_3 = \frac{N}{1 + 1/e + 1/e^2} \frac{1}{e^2}.$$

Полная энергия системы определяется выражением

$$E = E_1 N_1 + E_2 N_2 + E_3 N_3 = \frac{NkT}{1 + 1/e + 1/e^2} \left(\frac{1}{e} + \frac{2}{e^2} \right)$$

и по условию задачи равна $1000 kT$. Следовательно, искомое число частиц равно

$$N = \frac{1000(1 + e^{-1} + e^{-2})}{e^{-1} + 2e^{-2}} \approx 2400.$$

Газ квантовых осцилляторов (по Фейнману)

$$\begin{array}{l} \frac{N_4}{\text{---}} \quad E_4 = 4\hbar\omega \quad P_4 = A \exp(-4\hbar\omega/kT) \\ \frac{N_3}{\text{---}} \quad E_3 = 3\hbar\omega \quad P_3 = A \exp(-3\hbar\omega/kT) \\ \frac{N_2}{\text{---}} \quad E_2 = 2\hbar\omega \quad P_2 = A \exp(-2\hbar\omega/kT) \\ \frac{N_1}{\text{---}} \quad E_1 = \hbar\omega \quad P_1 = A \exp(-\hbar\omega/kT) \\ \frac{N_0}{\text{---}} \quad E_0 = 0 \quad P_0 = A \end{array}$$

Ф и г. 41.5. Уровни энергии гармонического осциллятора.

Отстоят друг от друга на равных расстояниях $E_n - n\hbar\omega$.

Предположим, что у нас есть много осцилляторов и каждый колеблется с частотой ω_0 . Некоторые из них находятся в низшем квантовом состоянии, другие забрались на уровень выше и т. д. Нам нужно знать среднюю энергию этих осцилляторов. Чтобы найти ее, давайте вычислим полную энергию всех осцилляторов и поделим результат на их число. Тогда мы получим среднюю энергию на осциллятор при тепловом равновесии.

Пусть N_0 — число осцилляторов в основном состоянии (состоянии с наименьшей энергией), N_1 — число осцилляторов в состоянии E_1 , N_2 — число осцилляторов в состоянии E_2

Число осцилляторов

в первом состоянии N_1 равно произведению числа молекул в основном состоянии N_0 на $\exp(-\hbar\omega/kT)$. Аналогично, N_2 (число молекул во втором состоянии) равно $N_2 = N_0 \exp(-2\hbar\omega/kT)$. Чтобы упростить алгебру, введем $x = \exp(-\hbar\omega/kT)$. Тогда все выглядит очень просто:

$$N_1 = N_0 x, \quad N_2 = N_0 x^2, \quad \dots, \quad N_n = N_0 x^n.$$

Сначала найдем полную энергию всех осцилляторов. Если осциллятор находится в основном состоянии, его энергия нуль. Если он находится в первом состоянии, то его энергия равна $\hbar\omega_0$, а таких осцилляторов N_1 . Значит, в этом состоянии запасена энергия $N_1 \hbar\omega$, или $\hbar\omega N_0 x$. Энергия осциллятора во втором состоянии $2\hbar\omega_0$, а осцилляторов N_2 , поэтому мы получаем такую энергию: $N_2 2\hbar\omega = 2\hbar\omega_0 N_0 x^2$ и т. д. Сложив все это, найдем полную энергию $E_{\text{полн}} = N_0 \hbar\omega (0 + x + 2x^2 + 3x^3 + \dots)$.

Излучение черного тела

В конце прошлого века одной из важных задач физики было экспериментальное и теоретическое исследование теплового излучения *черного тела*. «Черным» называли предмет, который не отражает, а только поглощает свет. Например, в ящике с непроницаемыми нагретыми стенками в результате многократных испусканий и поглощений света, то есть электромагнитного излучения, устанавливается *равновесное* излучение. Это и есть излучение черного тела. Его можно наблюдать, проделав в стенке ящика небольшое (чтобы не нарушить равновесия) отверстие.

вительно приходилась энергия kT , то, сделав в ящике

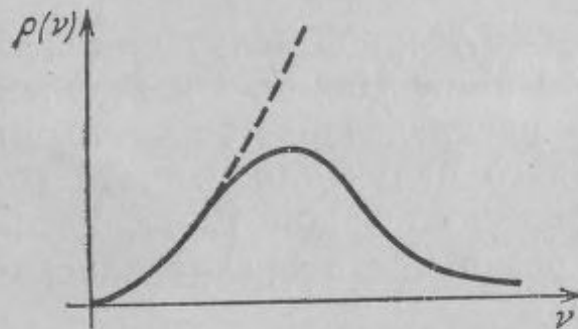


Рис. 1. Зависимость интенсивности черного излучения от частоты. Штрихом показан ход интенсивности, соответствующий классической статистической физике (закон Рэля — Джинса)

дырку, мы получили бы источник ни с чем не сравнимой яркости. Позже этому парадоксу дали драматическое название *катастрофа Рэля — Джинса*, или *ультрафиолетовая катастрофа*, — ведь все вокруг нас, и мы сами, должно было бы охладиться, тепло ушло бы в «бездонную бочку» излучения. На опыте, к счастью, никакой катастрофы не происходит (рис. 1).

В этой работе был получен важный результат: средняя энергия \bar{E} осциллятора частоты ν , находящегося в равновесии с излучением, пропорциональна интенсивности излучения ρ той же частоты. Средняя энергия осциллятора

$$\bar{E}(\nu, T) = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \rho(\nu, T). \quad (3)$$

Это соотношение, согласно Планку, справедливо для любого устройства осциллятора. Осциллятор может быть колеблющимся зарядом или электромагнитным резонатором, лишь бы его затухание было малым и определялось только взаимодействием с излучением.

В 1938 году 80-летний Планк вспоминал, что его формула была открыта в воскресенье 7 октября 1900 года. Днем к Планкам пришли в гости Рубенсы, и Генрих Рубенс рассказал Планку, что для малых ν/T эксперимент дает пропорциональность интенсивности ρ температуре. В тот же вечер Планк получил формулу для ρ , которая при малых ν/T дает пропорциональность температуре, а при больших — переходит в формулу Вина. Так был не выведен, а угадан (!) закон распределения интенсивности по частотам — формула Планка. Здесь использованы современные обозначения:

$$\rho = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3 [\exp(h\nu/kT) - 1]}. \quad (4)$$

Из соотношения (3) и формулы (4) можно получить выражение для средней энергии осциллятора с частотой ν в тепловом поле с температурой T :

$$E = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (5)$$

Из этого выражения при малых $h\nu/kT$, разлагая в ряд экспоненту ($e^x = 1 + x + \dots$), получаем $E \approx kT$ (закон равнораспределения), а при больших $h\nu/kT$ находим

$$E \approx h\nu \exp(-h\nu/kT)$$

в согласии с формулой Больцмана.

Формула Планка подтвердилась экспериментом во всех известных областях частот и температур.

Сравнение с опытом позволило определить не только постоянную Планка h , но и постоянную Больцмана k . Отсюда последовало новое значение постоянной Авогадро $N_A = R/k$, где R — газовая постоянная. Далее, из числа

Фарадея $F \equiv N_A e$ Планк нашел заряд электрона $e = F/N_A$. Полученное Планком значение $e = 4,69 \cdot 10^{-10}$ близко к принятому сейчас ($e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ в системе CGSE).

Занятно, что найденное Планком значение e воспринималось некоторыми физиками того времени как недостаток теории, поскольку оно противоречило принятому тогда результату Дж. Дж. Томсона ($e = 6,5 \cdot 10^{-10}$).

КВАНТОВЫЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Энергия осциллятора, если оставаться на позициях классической механики, может быть любой: чем больше размах колебания (амплитуда), тем больше энергия. Если обозначить максимальное отклонение осциллятора от положения равновесия буквой u , а энергию буквой E , то

$$E = m\omega^2 u^2 / 2, \quad (30)$$

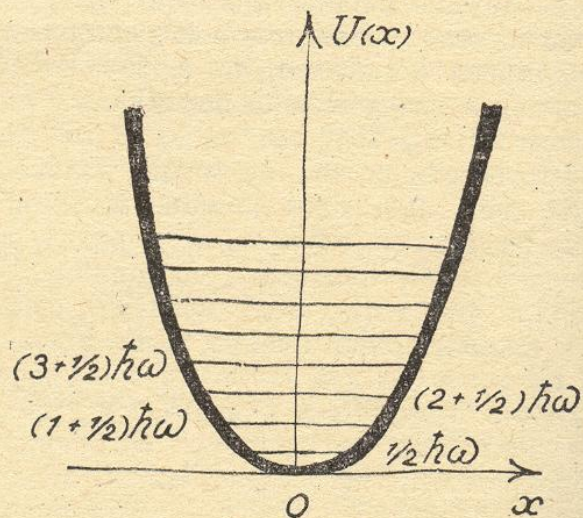
где m — масса осциллятора, ω — его частота.

Квантовая механика утверждает: энергия осциллятора может принимать только дискретные значения:

$$E = E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (31)$$

Они отмечены на рис. 11.

Всегда ли нужно учитывать квантовые свойства осциллятора? Начнем с обычного маятника, колеблющегося с частотой маятника часов ($\omega = 2\pi$ 1/с). Разрешенные уровни энергии разделены при этом интер-



валами, приблизительно равными $6 \cdot 10^{-27}$ эрг. Для тех, кто не чувствует, много это или мало, вычислим, какова амплитуда колебаний маятника, согласно формуле (30), если энергия равна $6 \cdot 10^{-27}$ эрг.

Даже при массе, равной одному грамму ($m = 1$ г), амплитуда чудовищно мала — меньше 10^{-13} см (т. е. меньше размеров электрона, в сто тысяч раз меньше размеров атома). Ясно, что при изучении движения макроскопических тел учитывать дискретность уровней энергии бессмысленно: разрешенные уровни энергии расположены столь близко друг к другу, что их дискретностью можно попросту пренебречь.

дискретностью можно попросту пренеоречь.

В газе классических частиц¹⁾ средняя энергия каждой частицы равна $\frac{1}{2}k_B T$, где T — температура газа. Твердое тело — «газ» осцилляторов. Но энергия осциллятора равна сумме кинетической энергии и потенциальной. В среднем они равны друг другу. Средняя энергия каждого осциллятора, во всяком случае по законам классической физики, равна $k_B T$. Это дает нам возможность определить, когда можно пользоваться формулами классической механики, а когда необходимо привлекать квантовую. Для этого надо сравнить расстояние между энергетическими уровнями осциллятора $\hbar\omega$ с энергией $k_B T$.

Во-первых, при любой температуре найдутся осцилляторы, для которых $\hbar\omega \ll k_B T$ и к которым, следовательно, применима классическая механика. Во-вторых, только при $k_B T \gg \hbar\omega_D$ классическая механика применима *ко всем осцилляторам* и, следовательно ее можно применять без боязни ошибиться к исследованию свойств твердого тела.

Величину $\hbar\omega_D$ называют энергией Дебая, а после деления на постоянную Больцмана k_B — температурой Дебая и обозначают чаще всего буквой θ :

$$\theta = \hbar\omega_D/k_B. \quad (32)$$

Для большинства твердых тел $\theta \approx 100$ К, т. е. в несколько раз меньше комнатной температуры ($20^\circ\text{C} = 293$ К). Поэтому почти все твердые тела в обычных условиях не проявляют квантовых особенностей. Но

Рассчитайте (и запомните):

- температуру T , при которой $kT=1$ эв;
- величину kT (в эв) при комнатной температуре;
- длину волны фотона, соответствующей квантовому переходу с разностью энергий 1 эв.

Закон распределения излучения абсолютно черного тела имеет вид

$$I(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^2 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)}.$$

Перейдя к новой переменной $x = \hbar\omega/kT$, покажите, что:

- проинтегрированная по всем частотам полная интенсивность излучения пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры;

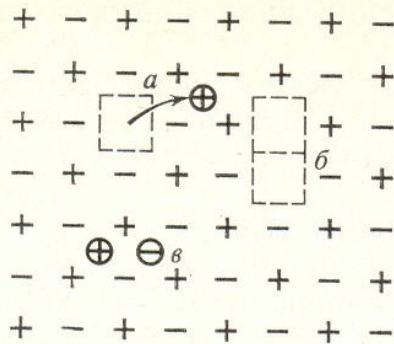
а) $T = 11600^\circ \text{ К}$.

б) $T = 0,025$ эв.

в) $\lambda = 12395 \cdot 10^{-8}$ см или $1,24\mu$.

а) $I = \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \sim T^4.$

Равновесная концентрация заряженных дефектов



Рассмотрим, например, ионный кристалл. Здесь при образовании точечных дефектов должно соблюдаться условие электрической нейтральности кристалла в целом. Поэтому дефекты рождаются парами (рис. 269): либо вакансии и соответствующий межузельный ион (*дефект Френкеля*), либо две вакансии противоположного знака (*дефект Шоттки*), либо два межузельных иона противоположного знака (антипод дефекта Шоттки). Для равновесной концентрации этих пар применима аналогичная (3) формула

$$n = \sqrt{N_1 N_2} \exp(-E/2kT).$$

Здесь E — энергия образования пары, N_1 и N_2 — число узлов, в которых могут находиться первый и второй партнеры пары. Поскольку энергия межузельного иона намного превышает энергию вакансии, концентрация равновесных точечных дефектов в ионных кристаллах обычно определяется концентрацией дефектов Шоттки.

$$\Omega_1 = N_1! / n_1! (N_1 - n_1)!$$

$$\Omega_2 = N_2! / n_2! (N_2 - n_2)!$$

Если считать образование каждой из подсистем дефектов независимым событием, то для числа способов образования пары дефектов получаем:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2$$

$$\Delta S = k_B \ln \Omega = k_B (\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2) =$$

$$= k_B \{ \ln [N_1! / n_1! (N_1 - n_1)!] + \ln [N_2! / n_2! (N_2 - n_2)!] \}$$

$$\Delta F = (n_1 + n_2)E/2 - T\Delta S \approx (n_1 + n_2)E/2 - k_B T \{N_1 \ln N_1 - n_1 \ln n_1$$

$$- (N_1 - n_1) \ln(N_1 - n_1) + N_2 \ln N_2 - n_2 \ln n_2 - (N_2 - n_2) \ln(N_2 - n_2) \}$$

$n_1 = n_2 = n$ - условие электронейтральности; $n \ll N$

$d(\Delta F)/dn = 0$ - условие минимума свободной энергии

$$d(\Delta F)/dn = E + k_B T \{2 \ln n - \ln(N_1 - n) - \ln(N_2 - n)\} = 0$$

В итоге имеем для **равновесной** концентрации парных (заряженных) дефектов:

$$\ln\{(N_1 N_2)/n^2\} = E/k_B T$$

$$n = (N_1 N_2)^{1/2} e^{-E/2k_B T}$$

$N_1 \neq N_2$ в общем случае!

(см. следующий слайд)

Тетраэдрические и октаэдрические поры в ячейке ОЦК структуры

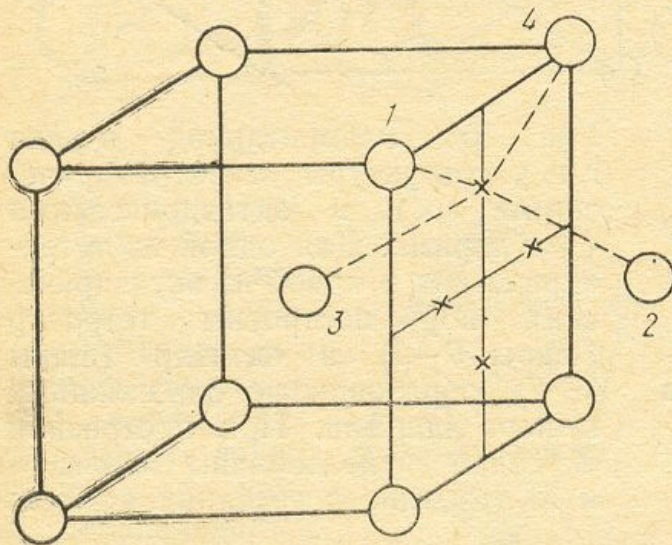


Рис. 105. Расположение четырех тетраэдрических пор (X) на одной из трех граней элементарной ячейки структуры. Для одной из пор обозначены шесть ближайших шаров, образующих тетраэдрическое окружение. Шар 2 принадлежит соседней ячейке

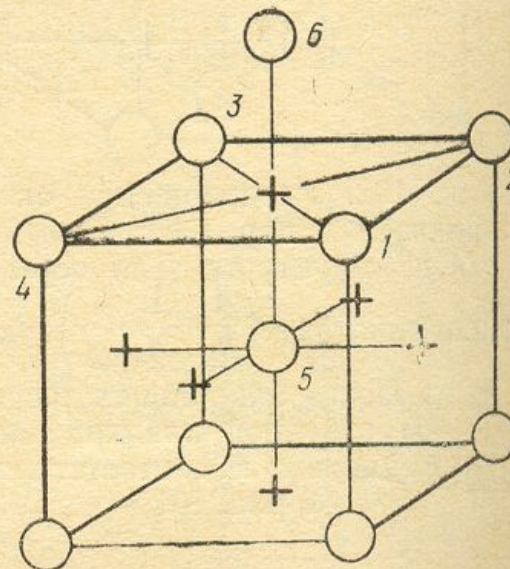


Рис. 106. Октаэдрические поры (+) в о.ц.к. структуре. Для одной из пор обозначены шесть ближайших шаров, образующих октаэдрическое окружение. Нулевая шаров соответствует рис. 101. Шар 6 принадлежит соседней ячейке. В о.ц.к. структуре грани октаэдра не являются плоскостями с плотнейшей укладкой

$$r = 0.291R,$$

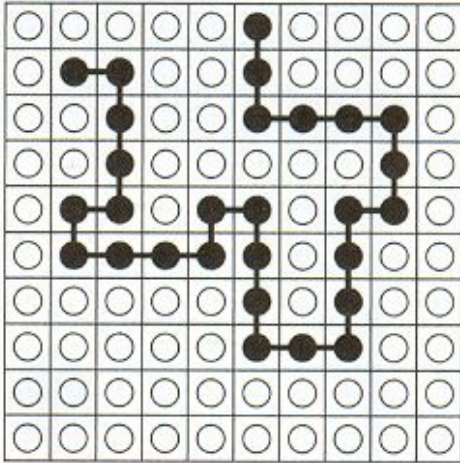
12 пустот на ячейку

$$r = 0.154R,$$

3 поры на ячейку

Еще одна решеточная модель

Простые случайные блуждания на периодической решетке)



Траектория имеет вид последовательности из N шагов, начинающейся в точке 1 и достигающей точки 2. Длина шага a . На каждом шаге следующий прыжок может происходить с одинаковой вероятностью в направлении любого из ближайших соседних узлов решетки.

Легко вычислить общее число путей длины N : если каждый узел решетки имеет z соседей, то число различных возможностей на каждом шаге есть z , и общее число путей равно

$$\Omega = \sum \Omega_N = z^N$$

(сумма статистических весов всех конфигураций, возможных в системе).

Модель идеальной полимерной цепи (случайные блуждания без возврата): $\Omega = (z - 1)^N$

Один из способов описания *гибкой полимерной цепи* - представить ее в виде траектории случайного блуждания на периодической решетке.

Энтропия S определяется всеми возможными конформациями цепи, которые начинаются в начале координат и заканчиваются за N шагов:

$$S = k_B \ln \Omega = k_B N \ln(z-1)$$

Для моля вещества

Размерные эффекты:

Трехмерный случай, $D=3$, $z = 6$: $S = k_B N \ln 5$ $R \ln 5$

Двумерная конфигурация, $D=2$, $z = 4$: $S = k_B N \ln 3$ $R \ln 3$

Одномерный случай, $D=1$, $z = 2$: $S = k_B N \ln 1 = 0$

*Неравновесные точечные
дефекты*

§ 11. Способы образования неравновесных точечных дефектов

Известно несколько способов создания в кристаллах неравновесных (избыточных) точечных дефектов. Если они реализуются при достаточно низких температурах, когда миграция идет медленно, избыточная концентрация дефектов сохраняется долго и влияние этих дефектов на свойства кристалла может быть измерено. Рассмотрим эти способы.

Закалка. Как уже отмечалось, при быстром охлаждении (закалке) от высокой температуры T_q в кристалле сохраняются «замороженными» те точечные дефекты, которые при этой температуре были равновесными.

Действительно, перескок вакансии в соседний узел требует времени ожидания $\tau = \nu_D^{-1} e^{E_v^m / (k_B T)}$. При обычных значениях энергии миграции $E_v^m \approx 1$ эВ и комнатной температуре $\tau = 10^5$ с, т. е. замороженные вакансии практически неподвижны. Однако необходимо учитывать, что

Закалка кристаллов

при конечной скорости закалки, которая даже при хорошем теплоотводе в тонких металлических проволоках не превышает 10^4 К/с, материал находится некоторое время при температуре, близкой к T_d , и вакансии в нем мигрируют быстро. При этом они успевают частично объединяться в бивакансии и более крупные кластеры, а также стекать на поверхность образца. Кроме того, при быстрой закалке возникают термические напряжения, которые могут превышать предел текучести. Тогда в образце возникают новые дислокации, служащие стоками для вакансий.

Термические напряжения \Rightarrow новые дислокации \Rightarrow стоки для вакансий

Равновесная и неравновесная концентрация вакансий

д) Равновесная концентрация вакансий, как и других точечных дефектов, определяется экспоненциальной формулой

$$c_v \sim e^{-\frac{E_v}{kT}}$$

Так как работа образования вакансий значительно меньше, чем внедрений, то легче определить температурную зависимость для вакансий. Это можно сделать, сравнивая *микроскопический* коэффициент теплового расширения кристалла

$\frac{\Delta a}{a}$ (где a — длина ребра элементарного куба), определяемый рентгенографически, с макроскопическим коэффициентом

теплового расширения $\frac{\Delta L}{L}$ (L — длина кристалла), определяемым дилатометрически. При нагревании кристалла его

объем увеличивается не только за счет «истинного» КТР, но за счет объема атомов, выходящих на поверхность при образ

овании вакансий. Можно считать $c_v = 3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right)$. На рис. 6.

приведены экспериментальные данные для серебра ($T_{пл} = 960^\circ \text{C}$), показывающие, что примерно за 50°C до точки плавления дилатометрический коэффициент теплового расширения превышает рентгенографический. Экстраполяция на $T_{пл}$ дает $c_{вак} \sim 10^{-4}$.

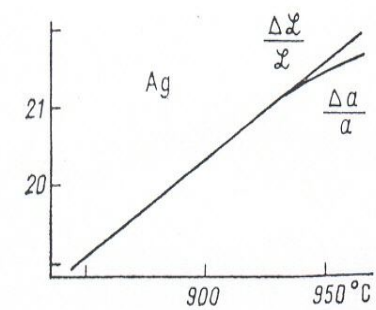


Рис. 6.6. Микроскопический и макроскопический КТР

$$n/N = 3 \left[\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right]$$

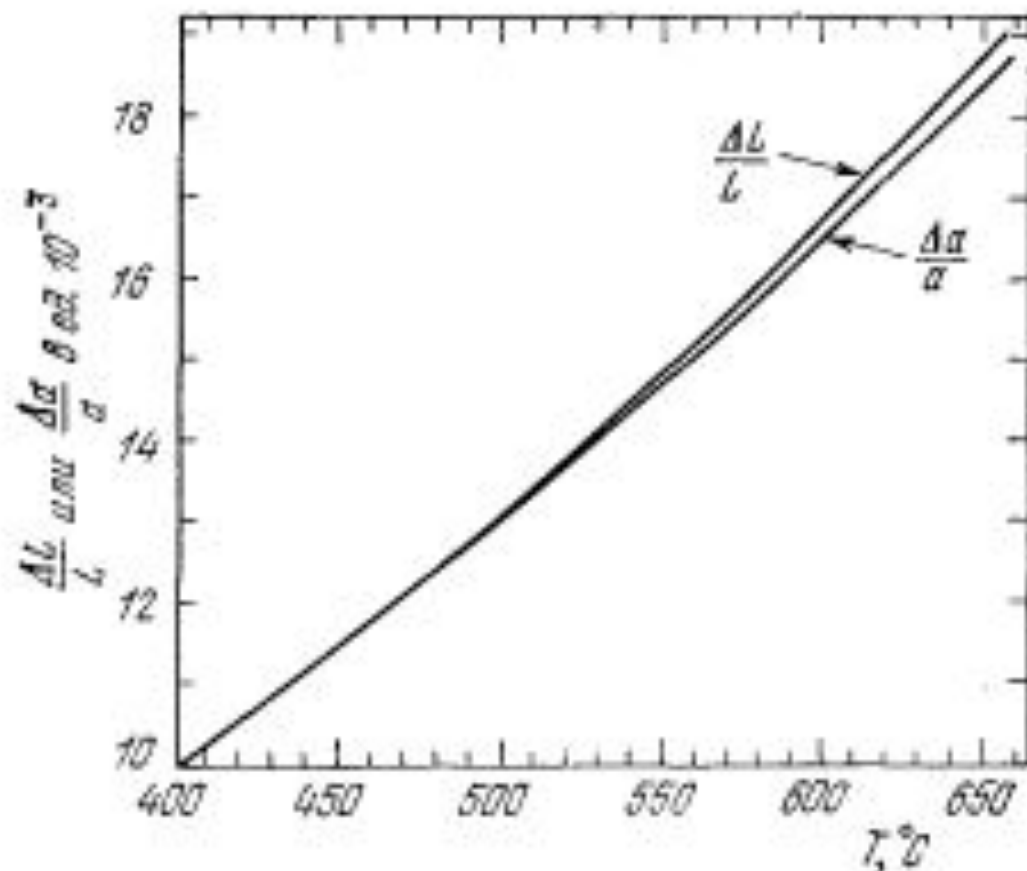


Рис. 19.2. Разность между относительным удлинением образца и относительным изменением параметра решетки при нагревании является мерой концентрации вакансий. (Наличие вакансий не влияет существенно на результаты рентген-дифракционных экспериментов по определению параметра решетки, но длина образца увеличивается, когда атомы перемещаются из узлов решетки внутри образца на поверхность.) На графике представлены данные для алюминия, полученные Симмонсом и Балуффи [1]. Вертикальная шкала нормирована к нулю при 20 °С.

Облучение быстрыми частицами. При облучении кристалла электронами, протонами и другими частицами с достаточно большой энергией налетающая на расположенный в узле решетки атом частица может сообщить ему энергию $E \geq E_d$, достаточную для выхода из узла и перемещения в междоузлие на такое расстояние от образовавшейся вакансии (превышающее несколько межатомных), из которого он не может спонтанно вернуться к «своей» вакансии. В результате образуется устойчивая френкелевская пара. Энергия E_d называется *пороговой* и составляет обычно 20—40 эВ.

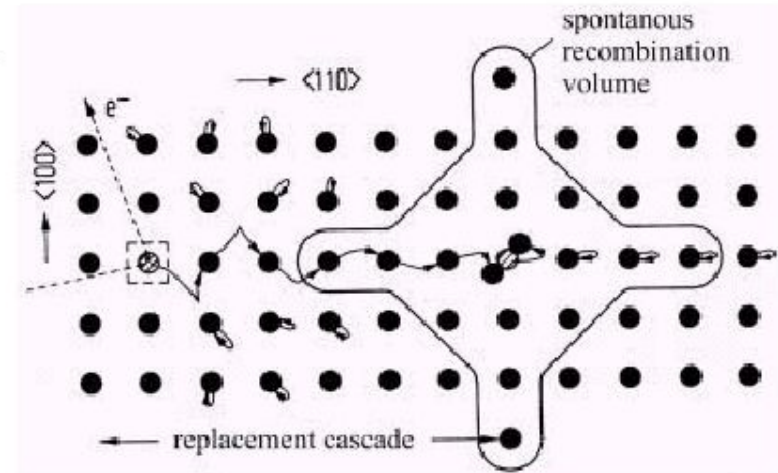
В случае облучения электронами условие $E > E_d$ выполняется, если энергия электронов превышает ≈ 1 МэВ. Такую энергию могут иметь также комптоновские электроны, возникающие при рассеянии γ -фотонов достаточно большой энергии. Поэтому при γ -облучении также могут возникать френкелевские пары.

Генерация неравновесных дефектов (1)

- generation often done by **electron irradiation**
- displacement energy in metals and semiconductors is about 10 ... 30 eV
- electron threshold energy still about 500 keV
- reason: only a small fraction of electron energy can be transferred to atom (collision law)
- maximum transfer during central collision:

$$T_m = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot E_{\text{incident}} \quad [2]$$

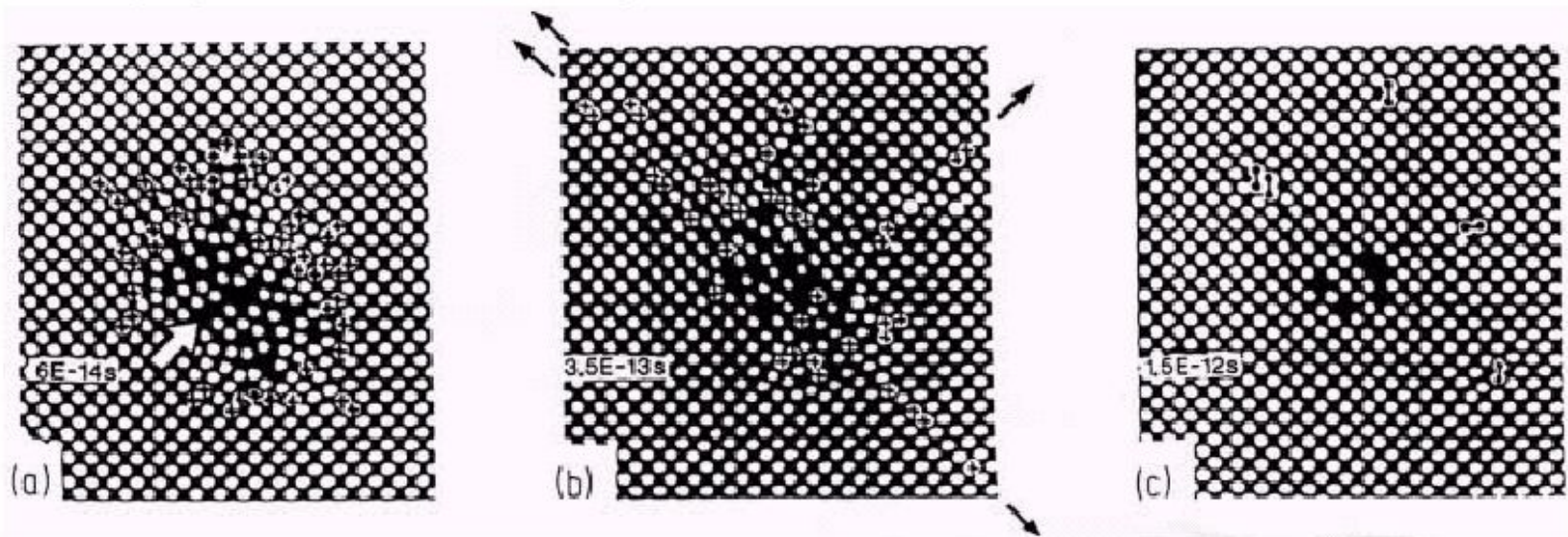
- example: $m_1 = m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ kg; $m_2 = m_{\text{Cu}} = 1.06 \times 10^{-25}$ kg
 $\Rightarrow T_m = 4m_e/m_{\text{Cu}} \times E_{\text{incident}} = 8.6 \times 10^{-6} \times E_{\text{incident}}$
(some relativistic corrections are required)
- using electrons up to several MeV, mostly Frenkel pairs are generated



computer-simulated impact of an electron (1 MeV) in Cu ($T_m \approx 40$ eV); generated vacancy is only stable when outside of spontaneous recombination volume

Генерация неравновесных дефектов (2)

- **Ion implantation** is most important doping method in semiconductor technology
- mass m_1 and m_2 in Eq. 2 are comparable (situation like billiard balls)
- however: penetration depth for ions of 100 keV is about 1 μm (1 MeV electrons $> 0.5\text{mm}$)
- ions produce extended defect cascades; energy large enough for 10^4 displacement events
- however: only a few defects survive (stationary state reached after 1 ps)
- also larger point defect clusters are generated

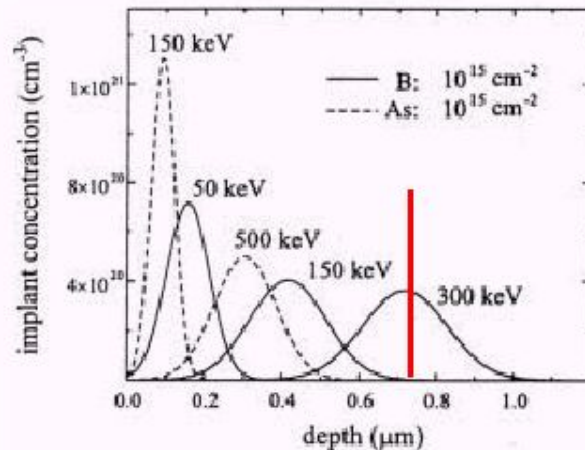


computer-simulated defect cascade in $\{100\}$ plane of Cu. $T=250\text{ eV}$, $t_a = 0.06\text{ ps}$, $t_b = 0.35\text{ ps}$, $t_c = 1.5\text{ ps}$

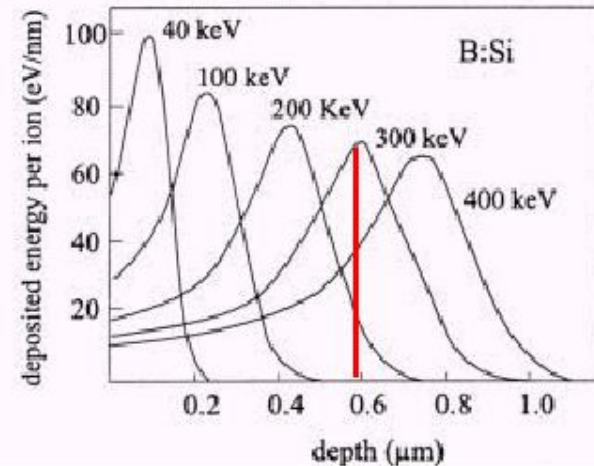
Высокотемпературный нагрев для «залечивания» дефектов!

Ионная имплантация

- important dopant species in Si are As and B
- in order to obtain homogenous doping depth profiles: multiple implantation steps with different energy



depth distribution of implanted B (As) atoms in silicon



depth distribution of displaced atoms in B-implanted Si

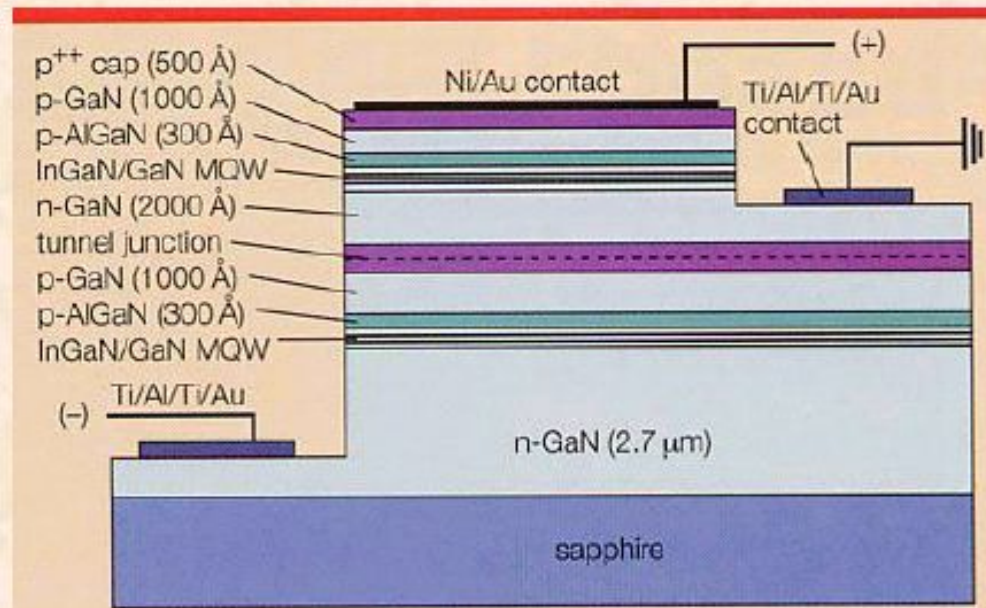
- when implantation dose large enough: lattice becomes amorphous
- amorphisation dose is function of ion mass, target species, and temperature

Ионная имплантация

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ (ионное вращение, ионное легирование) — введение примесных атомов в твёрдое тело бомбардировкой его поверхности ускоренными ионами.

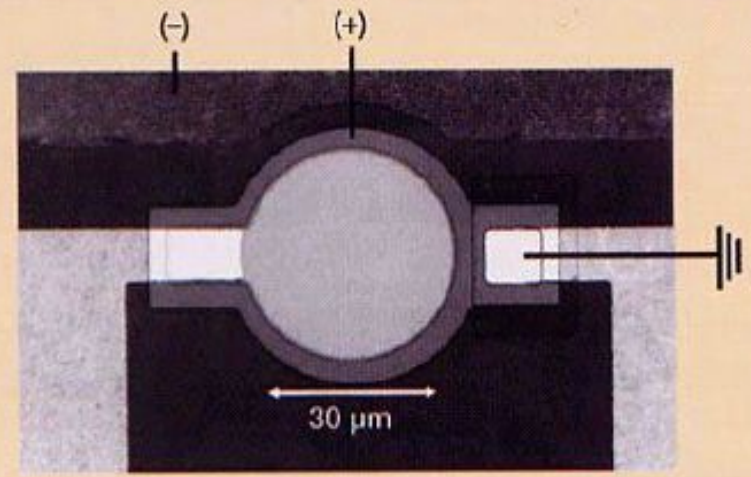
Наиб. широко И. и. применяется для легирования полупроводников с целью создания $p-n$ -переходов, гетеропереходов, низкоомных контактов. И. и. позволяет вводить примеси при низкой темп-ре, в том числе примеси с малым коэф. диффузии, создавать пересыщенные твёрдые растворы. И. и. обеспечивает точную дозировку вводимой примеси, высокую чистоту (сепарация нуклеонов по массам), локальность, а также возможность управления процессом с помощью электрич. и магн. полей. Для устранения образующихся при И. и. радиационных дефектов и перевода внедрённых атомов в регулярные положения используют высокотемпературный прогрев. Для создания $p-n$ -переходов не требуется больших доз облучения. Так, при бомбардировке Si ионами P с энергией $\mathcal{E}_0 = 50$ кэВ, $\bar{R}_{пр} = 60$ нм, $\Delta\bar{R}_{пр} = 26$ нм, и уже при дозе 10^{15} см⁻² ср. концентрация примеси в имплантированном слое толщиной $\delta \approx \Delta\bar{R}_{пр}$ достигает 10^{20} см⁻³, т. е. практически предельной концентрации, используемой в технологии.

Полупроводниковая гетероструктура - LED



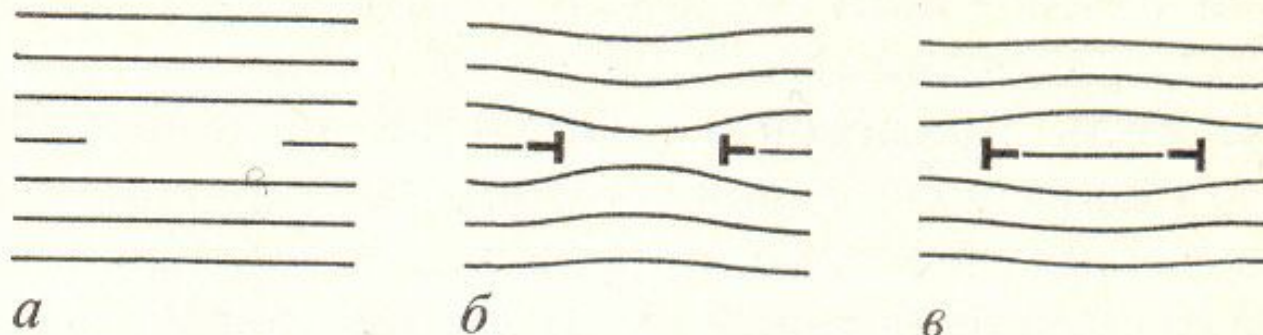
light

Использование ионной имплантации (контроль диффузии!)



Schematic (top) of the three-terminal blue-green (470/535 nm) LED structure, and plan view image (bottom) of the processed device.

Взаимодействие точечных дефектов (2)



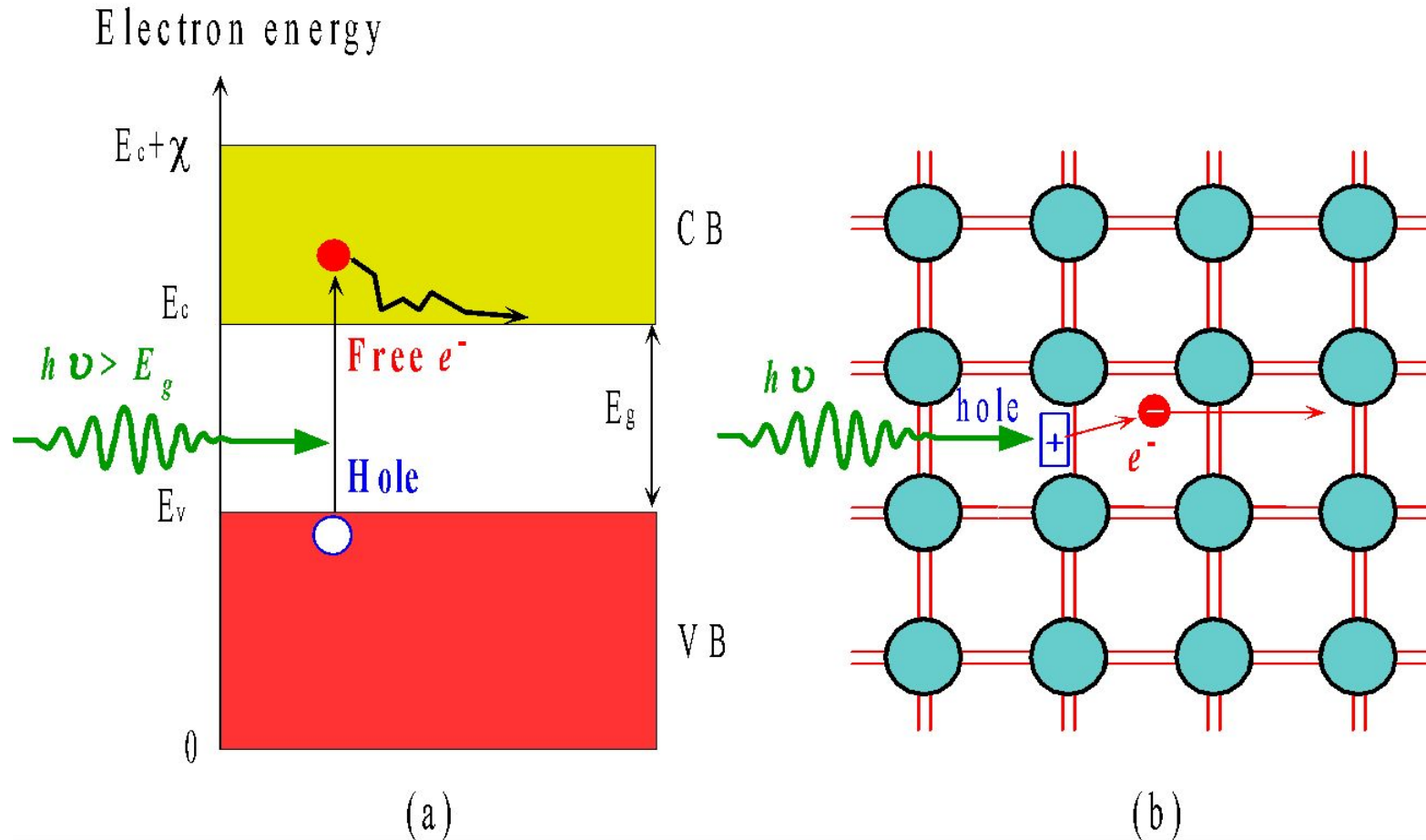
Дальнейшее объединение вакансий в зависимости от типа кристалла и внешних условий может дать как трехмерное образование (каверна, пора), так и плоский (атомной толщины) «блин» (рис. 270, а). Последний по достижении некоторого критического размера становится неустойчивым и захлопывается. Возникает дефект совершенно иного типа — *призматическая дислокационная петля* (рис. 270, б). Этот дефект решетки будет более подробно рассмотрен в § 3. Здесь мы лишь заметим, что похожие на букву *T* значки на рис. 270, б означают обрыв атомной плоскости. Эти значки будут нами далее использоваться для схематического описания дислокационной структуры кристалла.

Примеси в полупроводниках

Что выделяет полупроводники в особый класс твердых тел, демонстрирующих множество интересных физических явлений, нашедших широкое применение в современной электронной технике?

- Чувствительность к внешним воздействиям: к освещению, к инжекции электронов и дырок, к электрическому и магнитному полю, к деформации и т.д
- Возможность изменений физических свойств в широких пределах за счет легирования примесями.
- “Технологичность”, позволяющая создавать новые материалы, обладающие полезными свойствами. В том числе, возможность создания материалов с принципиально новыми физическими свойствами.

Фотозффект в полупроводниках



(a) A photon with an energy greater than E_g can excite an electron from the VB to the CB. (b) When a photon breaks a Si-Si bond, a free electron and a hole in the Si-Si bond is created.

Собственная проводимость

Какова вероятность перехода электронов в кристалле полупроводника в зону проводимости?

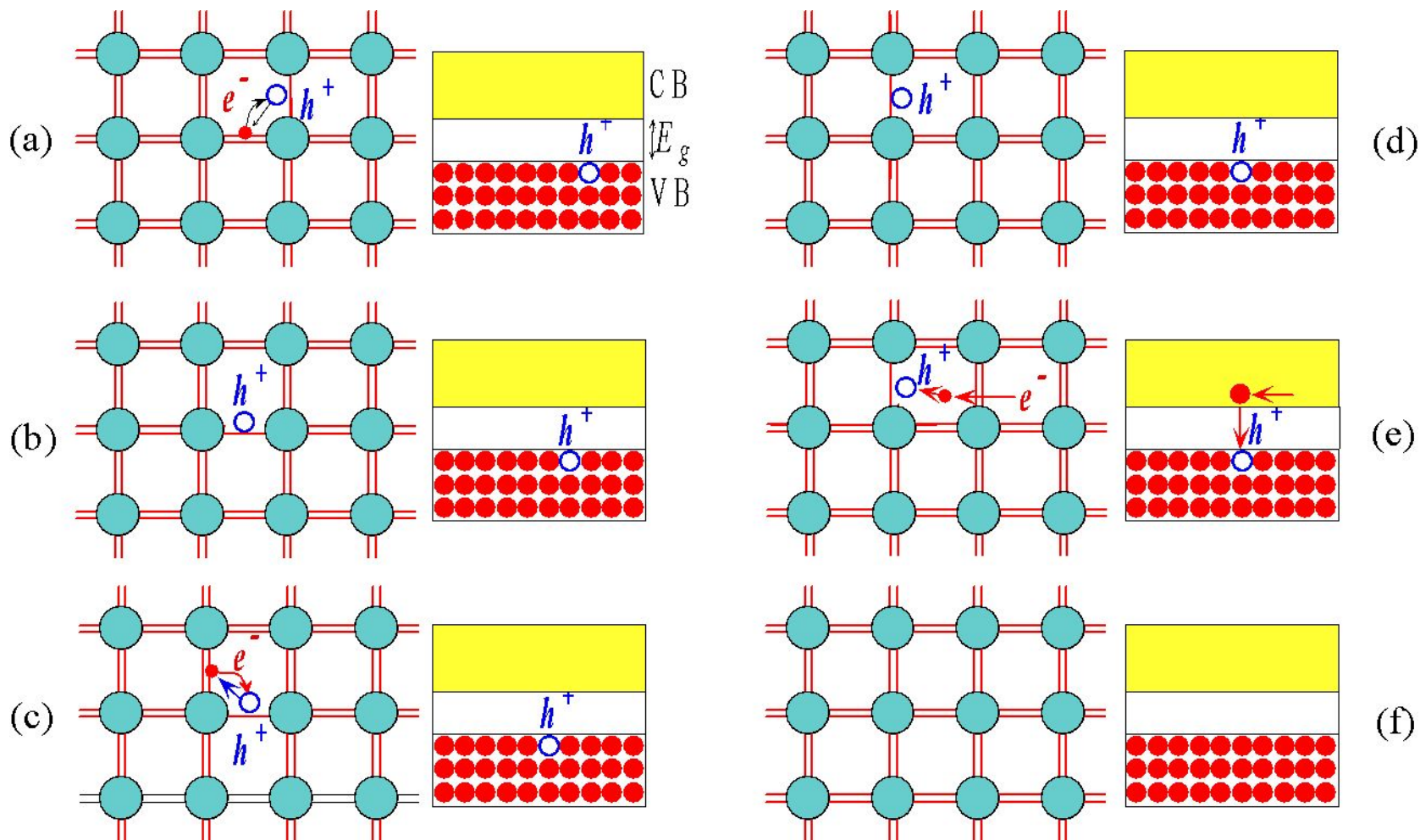
$$n_E/n_0 = e^{-E_g/k_B T}$$

$$k_B T = 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К} \times 300 \text{ К} = 4.2 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} \approx 0.026 \text{ эВ}$$

$$E_g \approx 1 \text{ эВ}$$

$$n_E/n_0 = e^{-40} \quad (!!)$$

Рекомбинация в полупроводниках



A pictorial illustration of a hole in the valence band wandering around the crystal due to the tunneling of electrons from neighboring bonds.

Собственная проводимость

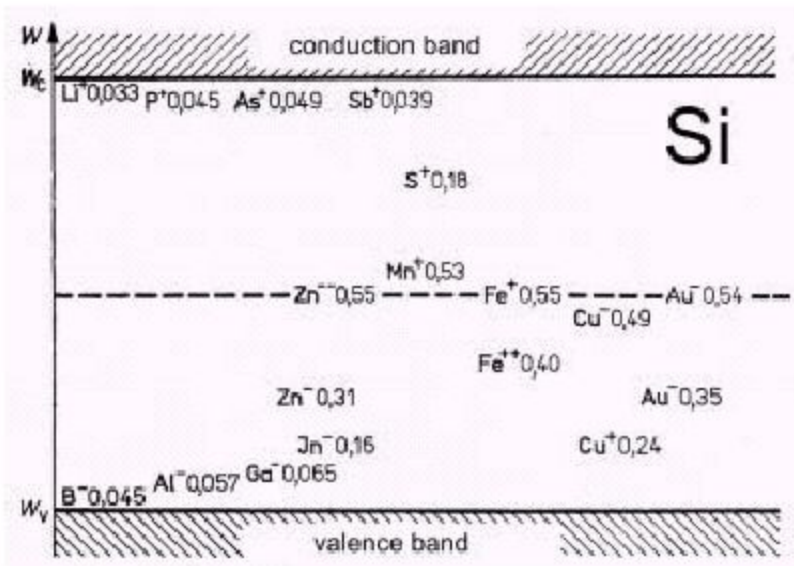
$$n \propto \exp(-E_g/k_B T) -$$

- концентрация собственных носителей заряда

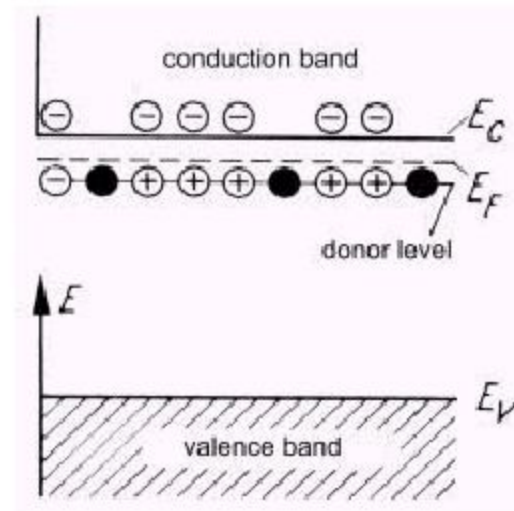
При межзонном поглощении света электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости, а в валентной зоне образуется дырка. Если переход осуществляется не на самом краю фундам. полосы, то электрон и дырка быстро (за время $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ с) отдают избыток энергии и импульс фононам и сказываются соответственно на дне зоны проводимости и вверху валентной зоны. При рекомбинации они испускают квант света, близкий по величине энергии запрещенной зоны, — возникает т. н. краевая люминесценция. Образование свободных электронов и дырок приводит к фотопроводимости кристалла, спектр возбуждения к-рой наряду со спектрами поглощения и люминесценции позволяет изучать структуру энергетич. зон кристалла

Примеси в кристаллах полупроводников

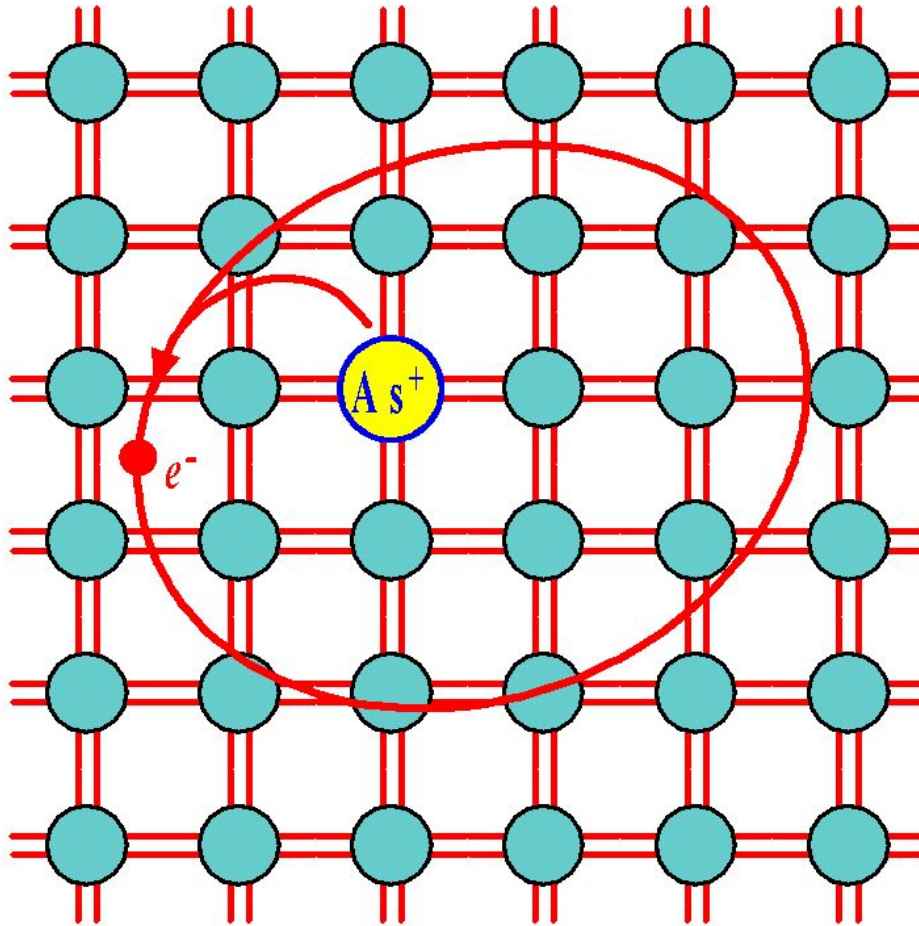
- important defect in semiconductors (but also in metals, remember C in Fe)
- intentionally used as dopants for the generation of carriers in high-resistive material (Si, GaAs)
- important acceptors: B in Si; Zn C in GaAs
- important donors: P and As in Si Te, Si in GaAs



dopant levels in Si



effect of a donor dopant



$$E \approx E_b / \epsilon^2$$

$$\epsilon \approx 10$$

Arsenic doped Si crystal. The four valence electrons of As allow it to bond just like Si but the fifth electron is left orbiting the As site. The energy required to release to free fifth-electron into the CB is very small.

ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

На рис. 11.11 схематически изображена структура, в которой у атома примеси, потерявшего электрон, возник избыточный положительный заряд. Измерения постоянной решетки подтверждают, что пентавалентные атомы примеси действительно скорее замещают в решетке нормальные атомы, чем располагаются в междоузлиях. Атомы примеси, способные отдавать при ионизации электроны, называют *донорами*. В целом же кристалл остается нейтральным, поскольку электрон остается в кристалле.

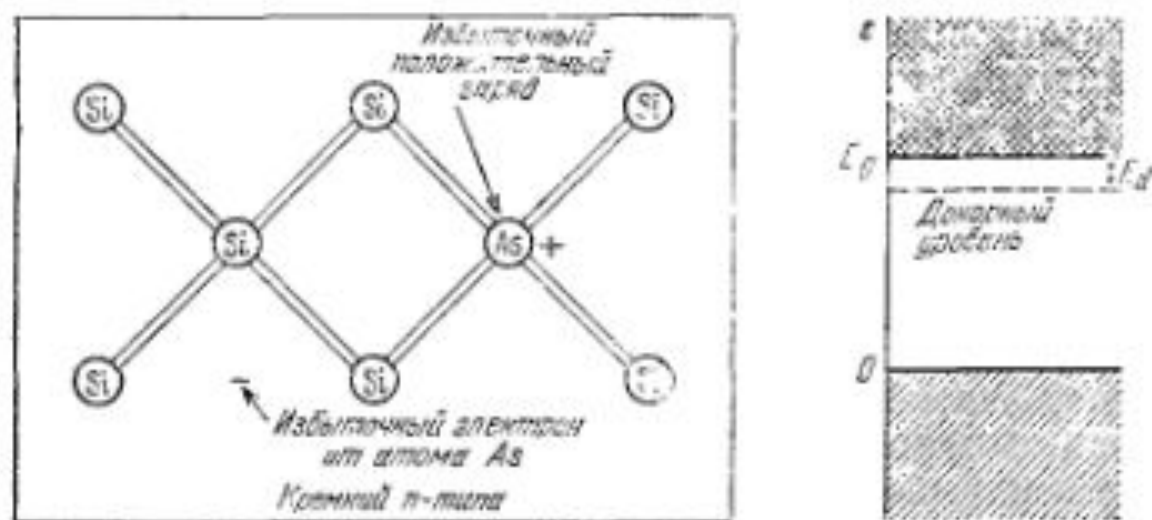


Рис. 11.11. Расположение зарядов в решетке кремния при наличии атома примеси мышьяка. Мышьяк (As) имеет пять валентных электронов, а кремний (Si)—только четыре. Таким образом, четыре электрона As образуют тетраэдрические ковалентные связи, подобные связям Si, а пятый электрон осуществляет проводимость. Атом мышьяка называется *донором* (донорным атомом), поскольку при ионизации он отдает электрон в зону проводимости.

Энергия связи электронов в случае донорной примеси (по Киттелю)

Избыточный электрон движется в кулоновском поле примесного атома с потенциалом $e/\epsilon r$, где ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость ковалентного кристалла. Множитель $1/\epsilon$ учитывает уменьшение кулоновских сил, действующих между зарядами, обусловленное электронной поляризацией среды. Такая трактовка пригодна для орбит, достаточно больших по сравнению с расстоянием между атомами, и для медленных движений электрона, таких, что орбитальная частота мала по сравнению с частотой ω_g , соответствующей ширине запрещенной зоны. Эти условия хорошо выполняются для внешних электронов атомов P, As или Sb при введении их в качестве доноров в кристаллы Ge или Si.

$$e^2/\epsilon r$$

Оценим теперь энергию связи донорной примеси. Боровскую теорию водородного атома легко изменить для нашего случая, вводя диэлектрическую проницаемость среды и эффективную массу электрона в периодическом поле кристалла.

Энергия связи электрона в атоме водорода равна $-e^4m/2\hbar^2$ в системе СГС или $-e^4m/2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2$ в системе СИ. В случае полупроводника следует заменить e^2 на e^2/ϵ и m на m^* ; в результате мы получим выражение для энергии ионизации донора в полупроводнике:

$$\text{(СГС)} \quad E_d = \frac{e^4 m^*}{2\epsilon^2 \hbar^2}; \quad \text{(СИ)} \quad E_d = \frac{e^4 m^*}{2(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2}, \quad (11.14)$$

Боровский радиус орбиты электрона в атоме водорода в основном состоянии имеет вид \hbar^2/me^2 в системе СГС или $4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$ в системе СИ. Итак, для боровского радиуса донора получим:

$$\text{(СГС)} \quad a_d = \frac{\epsilon\hbar^2}{m^*e^2}; \quad \text{(СИ)} \quad a_d = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m^*e^2}, \quad (11.15)$$

Общее представление об энергии примесных уровней можно получить, воспользовавшись усредненным значением для анизотропной эффективной массы: мы будем считать $m^* \approx 0,1m$ для электронов в германии и $m^* \approx 0,2m$ для электронов в кремнии. В качестве примера приведем типичные значения статической диэлектрической проницаемости: 5,5 у алмаза, 11,7 у кремния, 15,8 у германия. У некоторых полупроводниковых кристаллов статическая диэлектрическая проницаемость много больше: 205 у PbS, 400 у PbTe, 1770 у SnTe.

Энергия ионизации свободного атома водорода равна 13,6 эВ. Для германия энергия ионизации донора E_d в нашей модели

составляет 0,006 эВ, что соответствует умножению на коэффициент $m^*/m_e^2 = 4 \cdot 10^{-4}$; соответствующий результат для кремния составляет 0,02 эВ. Расчет (см. [9—11], а также [12], гл. 14) с использованием всех компонент тензора анизотропной массы дает 0,00905 эВ для германия и 0,0298 эВ для кремния. Латтинджер и Кои рассматривали также уточнения таких расчетов для кремния. Наблюдаемые значения энергий ионизации доноров приведены в табл. 11.3.

Радиус первой бордовской орбиты увеличивается в em/m^* раз по сравнению со значением 0,53 Å для свободного атома водорода. Соответствующий радиус составляет $160 \cdot 0,53 \approx 80$ Å для германия и $60 \cdot 0,53 \approx 30$ Å для кремния. Эти радиусы столь велики, что орбиты примесных атомов перекрываются даже при относительно низких концентрациях примесей.

**Энергии ионизации доноров E_d (в эВ)
в германии и кремнии**

Донорами служат примесные атомы
пятивалентных элементов.

	P	As	Sb
Si	0,045	0,049	0,039
Ge	0,0120	0,0127	0,0096

*Почти свободный
электрон!*

$$n \propto \exp(-E_g/k_B T)$$

$$E_g \approx k_B T \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$$

Акцепторная примесь

Подобно тому как введение в Ge или Si примеси атомов пятивалентного элемента приводит к появлению электронов,

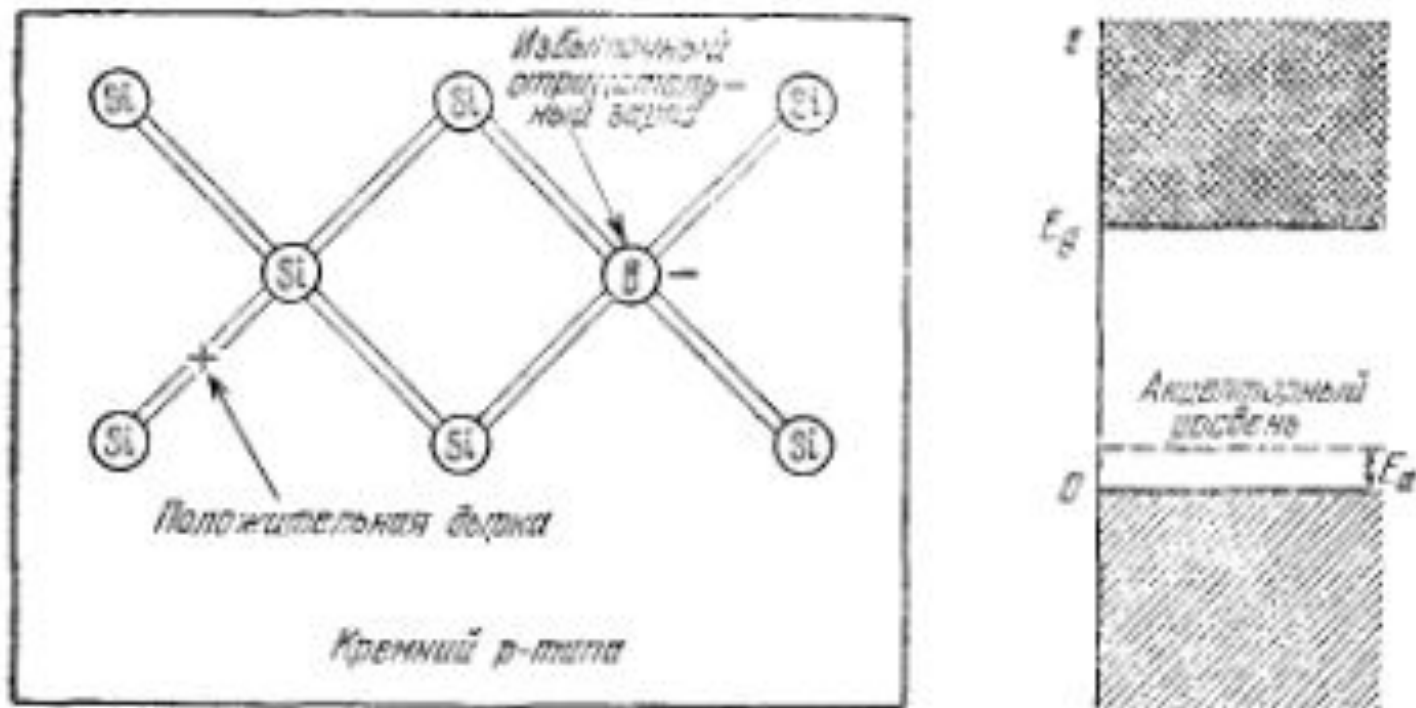


Рис. 11.12. Атом бора (В) имеет только три валентных электрона; он может «укомплектовать» свои тетраэдрические связи, лишь «заимствовав» один электрон из связи Si—Si, образуя дырку в валентной зоне кремния. Образовавшаяся положительная дырка принимает участие в проводимости. Атом бора называется *акцептором* именно потому, что при ионизации захватывает электрон из валентной зоны. При абсолютном нуле дырка становится связанной.

Энергии ионизации акцепторов E_a (в эВ) в германии и кремнии

Акцепторами служат примесные атомы трехвалентных элементов

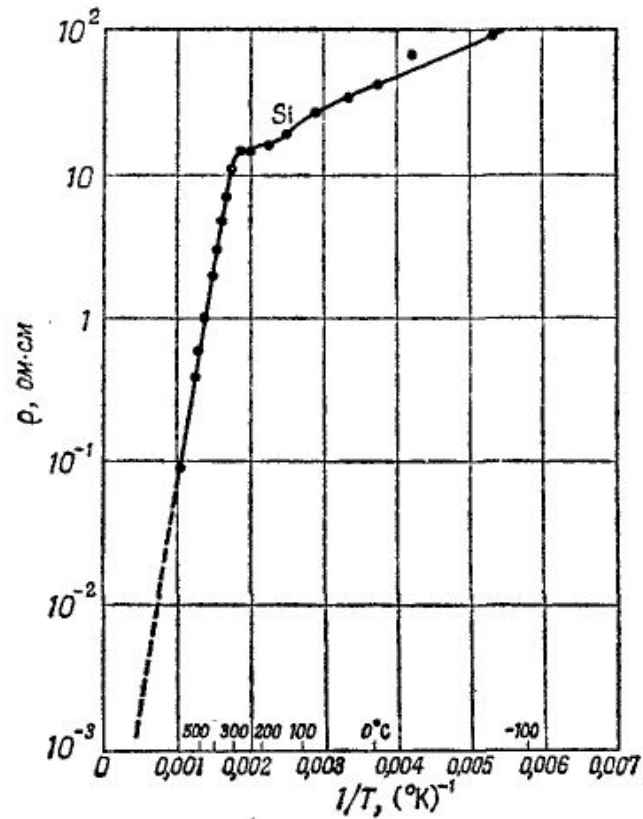
	B	Al	Ga	In
Si	0,045	0,057	0,065	0,16
Ge	0,0104	0,0102	0,0108	0,0112

введение примеси атомов трехвалентных элементов приводит к появлению дырок (см. рис. 11.12). Типичными трехвалентными примесями являются B, Al, Ga и In. Такие примеси называются *акцепторами*, поскольку они могут захватывать электроны из валентной зоны, создавая в ней подвижные дырки.

Взглянув на табл. 11.3 и 11.4, можно заметить, что энергии ионизации доноров и акцепторов сравнимы с $k_B T$ при комнатной температуре ($k_B T = 0,026$ эВ). Поэтому тепловая ионизация доноров и акцепторов существенно сказывается на проводимости германия и кремния при комнатной температуре.

Задача

Сопротивление почти чистого кремния в зависимости от температуры показано на прилагаемом графике.



Окраска кристаллов
(поглощение, отражение, рассеяние на
неоднородностях)

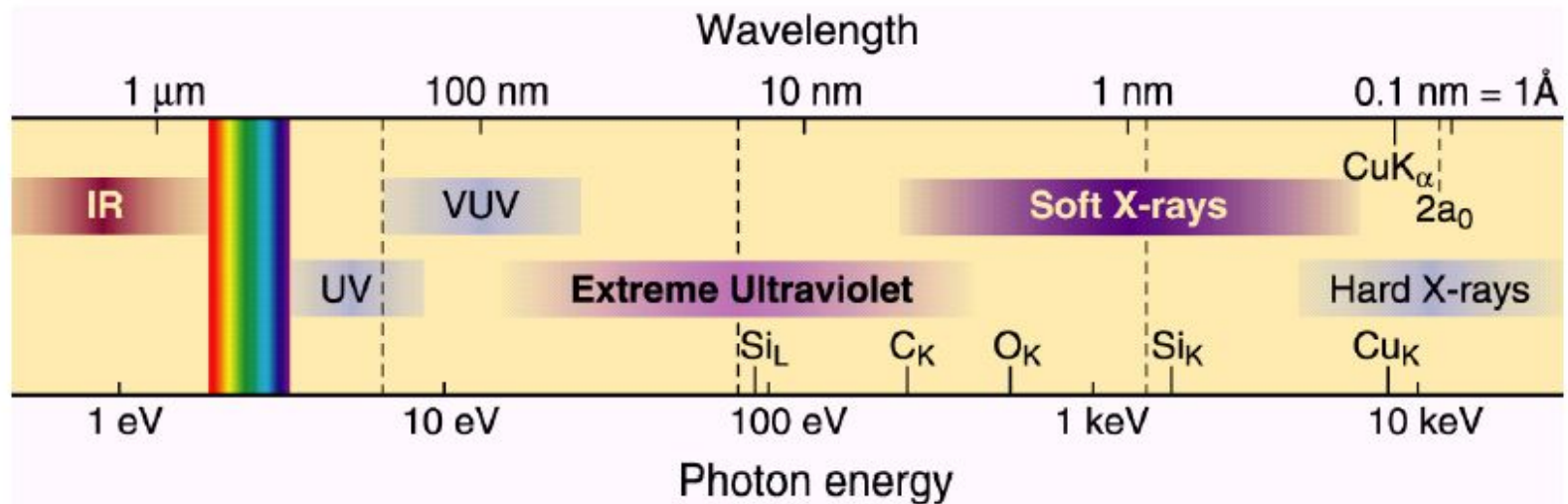
фотонные кристаллы

ОКРАСКА КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы, которые можно отнести к классу диэлектриков, при комнатной температуре обычно прозрачны. Пластинка такого монокристалла толщиной порядка 1 см кажется прозрачной на глаз, однако лишь в редких случаях ее прозрачность близка к прозрачности стекла. Прозрачность кристаллов обуславливается отсутствием в них сильных электронных или колебательных переходов в видимой области спектра электромагнитных волн от 7400 до 3600 Å, что соответствует интервалу энергий от 1,7 до 3,5 эВ. Рассмотрим коротко происхождение окраски, которая присуща некоторым типичным представителям твердых тел. Заметим попутно, что если поглощение света твердым телом невелико, то окраска, которую имеет порошок, состоящий из мелких кристаллов, целиком обусловлена рассеянным в нем светом.



The Short Wavelength Region of the Electromagnetic Spectrum



- See smaller features
- Write smaller patterns
- Elemental and chemical sensitivity

$$\hbar\omega \cdot \lambda = hc = 1239.842 \text{ eV nm} \quad (1.1)$$

СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ — спектры поглощения, люминесценции, рассеяния, фотопроводимости кристаллов в широком диапазоне длин волн. Наиб. информативны С. к. в оптич. диапазоне. По С. к. изучают частотные зависимости характеристик поглощения, рассеяния и люминесценции кристаллов (см. *Спектроскопия кристаллов*), а также поляризац. зависимости (см. *Поляриметрия*).

С. к. обусловлены *квантовыми переходами* между уровнями энергии, принадлежащими как осн. веществу кристалла, так и его примесям. Эти переходы могут быть связаны с изменением только энергетич. состояния электронов (*электронные спектры*) или только энергии колебат. состояний атомов кристаллич. структуры (*фононные спектры*), а также с их одноврем. изменением. Электронные С. к. обусловлены электронными переходами между уровнями энергии атомов осн. вещества и примесей. Электронные уровни осн. вещества образуют энергетич. зоны (см. *Зонная теория*). Верхняя заполненная зона наз. валентной, а нижняя пустая — зоной проводимости. Межзонные электронные переходы образуют интенсивные полосы поглощения с коэф. поглощения до 10^3 см^{-1} — т. е. основное или фундаментальное поглощение. ДВ-край полосы фундам.

1) Чистые и совершенные кристаллы алмаза, как правило, прозрачны. Ширина запрещенной энергетической зоны алмаза равна 5,4 эВ. Таким образом, энергии излучения, лежащего в видимой области спектра, недостаточно для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Но кристаллы алмаза могут приобретать окраску под действием облучения, которое создает дефекты в кристаллической решетке (см. гл. 19).

2) Кристаллы сульфида кадмия имеют обычно желто-оранжевую окраску. Такая окраска обусловлена тем, что ширина запрещенной зоны в этих кристаллах равна 2,42 эВ и поэтому синяя область видимого спектра поглощается кристаллом.

Кристаллы окиси олова являются полупроводниками, а тонкие слои этих кристаллов прозрачны. Кристаллы окиси олова часто используются для изготовления электродов в тех случаях, когда требуется, чтобы электрод был прозрачным.

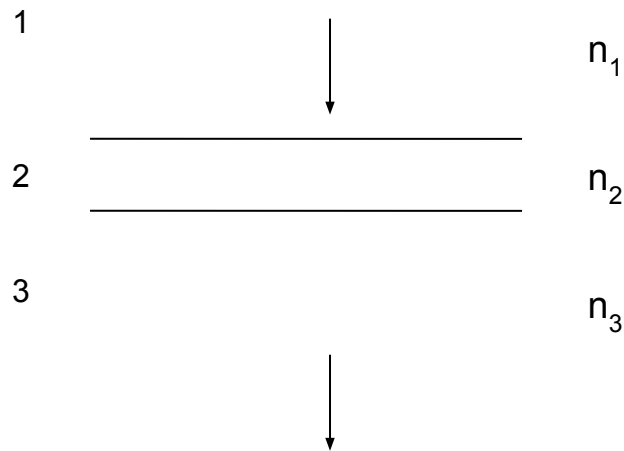
3) Кристаллы кремния имеют металлический блеск. Это объясняется тем, что энергия, соответствующая ширине запрещенной зоны в этих кристаллах, равна 1,14 эВ, т. е. ниже значений энергии, соответствующих видимой области спектра. Таким образом, излучения всех длин волн видимого диапазона вызывают в кремнии переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, в результате чего падающее на кристалл излучение поглощается¹⁾. Однако тонкая (менее 0,01 см) пластинка кристалла кремния хотя и слабо, но все же пропускает излучение, соответствующее красной области видимого спектра, потому что процесс поглощения в кремнии для частот, близких к частоте, соответствующей ширине запрещенной зоны, включает в себя наряду с поглощением фотона еще и поглощение фонона и протекает не очень интенсивно. Значение пороговой энергии для прямого поглощения составляет 2,5 эВ, что отвечает середине видимой области спектра.

¹⁾ Металлический внешний вид кристаллов кремния сохраняется вплоть до температуры абсолютного нуля и не обусловлен, таким образом, свободными носителями заряда, которые могут присутствовать в кристалле.

4) Кристаллы рубина имеют темно-красную окраску, кристаллы сапфира — голубую. Эти кристаллы являются окрашенными кристаллами корунда Al_2O_3 , который в чистом виде не окрашен. Окраска кристаллов рубина и сапфира обусловлена наличием в Al_2O_3 примесей. Рубин содержит приблизительно 0,5% примеси Cr^{3+} . Ионы примеси занимают узлы решетки, которые в чистом корунде заняты ионами Al^{3+} . Окраска сапфира вызвана присутствием в Al_2O_3 примеси Ti^{3+} .

5) Кристаллы многих соединений, в состав которых входят элементы переходных групп периодической таблицы, окрашены несмотря на то, что значение энергии, соответствующее ширине запрещенной зоны этих кристаллов, не лежит в интервале энергий, соответствующих видимому спектру. Это обусловлено тем, что у многих ионов элементов переходных групп энергия возбуждения электронов соответствует частотам излучения в видимой области спектра. Возбужденные состояния ионов элементов переходных групп могут быть локализованы либо вблизи таких ионов, либо на них самих²⁾.

Прохождение света через трехслойный диэлектрик

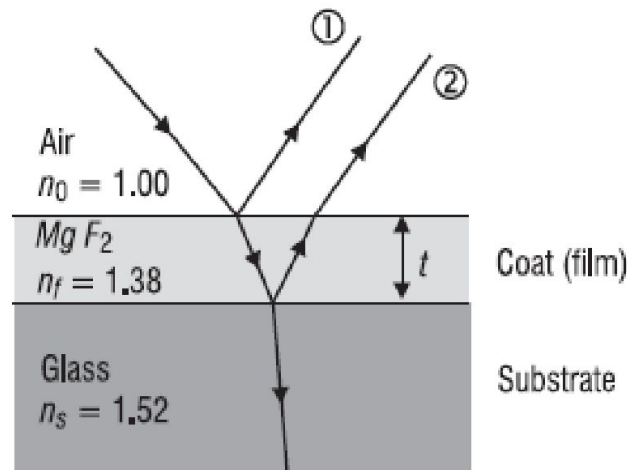


Формула Френеля

$$R = I_r / I_0 = [E_r / E_0]^2 = \\ = (n_2 - n_1)^2 / (n_2 + n_1)^2$$

- а) Определите коэффициент пропускания для плоской электромагнитной волны, проходящей через трехслойный диэлектрик.
- б) Покажите, что в случае $n_2 = \sqrt{n_1 n_3}$ и $l = \lambda_2 / 4$ коэффициент пропускания равен единице. (Покртия такого рода используются для «просветления» оптики в хороших фотокамерах и биноклях.)
- в) Какова толщина l для обычного бинокля, т. е. для оптического диапазона длин волн?
- г) Одну ли сторону линзы можно просветлять? Важно ли, какая сторона покрыта пленкой? Почему?

Просветление оптики



Заключение. Пластика с покрытием будет идеально прозрачной, если толщина и показатель преломления пленки удовлетворяют условиям

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{n_s}, \\ nd &= \frac{\lambda_0}{4}. \end{aligned} \quad (37)$$

Численный пример:

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{1,6} = 1,265, \\ d &= \frac{\lambda_0}{4n} = \frac{0,5}{5,06} \approx 0,1 \text{ мкм}. \end{aligned}$$

Примечание. Не существует твердого тела с показателем преломления меньше чем 1,3. Путем нанесения единственной пленки нельзя получить идеального просветляющего покрытия, но можно добиться лишь хорошего приближения к нему.

Почему полированные поверхности германия (кремния) имеют металлический блеск

Оптические константы германия

Показатель преломления для $\lambda_0 = 0,5 \text{ мкм}$ (в вакууме) определяется выражением

$$\mathbf{n} = 3,47 - 1,40j \quad (j = \sqrt{-1}).$$

1. Рассчитайте коэффициент отражения от полированной поверхности германия при нормальном падении.
2. Рассчитайте фазовый сдвиг φ_{π} , вызываемый отражением при нормальном падении.
3. Рассчитайте глубину проникновения плоской волны в германий, на которой ее интенсивность падает до 1/1000 от интенсивности падающего излучения.

$$E = E_0 e^{i(\omega t - kx)} \quad ; \quad k^2 = \omega^2/v^2 = n^2\omega^2/c^2 \quad ; \quad k - \text{волновое}$$

число

Не путать

k и k !

Показатель преломления германия в комплексной форме имеет вид $\mathbf{n} = n - jk$, где n — показатель преломления и k — показатель поглощения. Формула Френеля применима к комплексному показателю преломления при нормальном падении.

Коэффициент отражения для световой амплитуды является комплексной величиной:

$$r_n = r_n \exp(j\varphi) = \frac{n-1}{n+1} = \frac{n-jk-1}{n-jk+1}. \quad (1)$$

Отсюда можно получить коэффициент отражения

$$R_n = r_n r_n^* = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2)$$

и фазовое опережение отраженной волны

$$\operatorname{tg} \varphi_n = \frac{2k}{1 - n^2 - k^2}. \quad (3)$$

1. Используя полученные значения, находим

$$R_n = \frac{(3,47-1)^2 + (1,40)^2}{(3,47+1)^2 + (1,40)^2} = \frac{6,10 + 1,96}{19,98 + 1,96} = 0,37.$$

2.

$$\operatorname{tg} \varphi_n = \frac{2,80}{1 - (3,47)^2 - (1,40)^2} = \frac{-2,80}{13,00} = -0,216.$$

3. Уменьшение интенсивности света как функция глубины его проникновения x описывается экспоненциальным законом:

$$I = I_0 \exp(-2Kx),$$

где

$$K = \frac{2\pi k}{\lambda_0}.$$

Мы должны иметь

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-3},$$

$$\exp\left(-\frac{4\pi kx}{\lambda_0}\right) = 10^{-3},$$

$$\frac{4\pi kx}{\lambda_0} = 6,907,$$

$$x = \frac{6,907 \cdot 0,5}{4 \cdot 3,14 \cdot 1,40} \approx 0,2 \text{ мкм.}$$

$$R = I_r/I_0 = [E_r/E_0]^2 = \\ = (n_2 - n_1)^2 / (n_2 + n_1)^2$$

Отражение от металлов

Теперь мы можем использовать наши результаты для понимания интересного явления — отражения от металлов. Почему металлы блестят? В предыдущей главе мы видели, что показатель преломления металлов для некоторых частот имеет очень большую мнимую часть. Давайте посмотрим, какова будет интенсивность отраженной волны, когда свет падает из воздуха (с показателем $n=1$) на материал с $n = -in_f$. При этом условии уравнение (33.55) дает (для нормального падения)

$$\frac{E'_0}{E_0} = \frac{1 + in_f}{1 - in_f}.$$

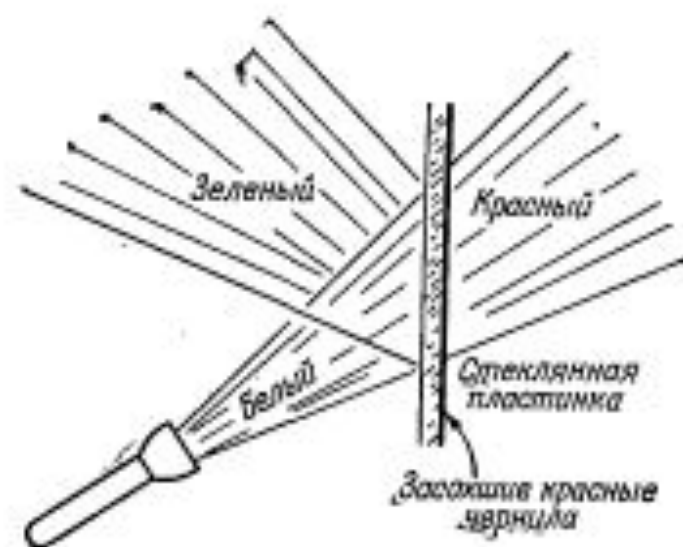
Для интенсивности отраженной волны нам нужны квадраты абсолютных величин E'_0 и E_0 :

$$\frac{I_r}{I_i} = \frac{|E'_0|^2}{|E_0|^2} = \frac{|1 + in_f|^2}{|1 - in_f|^2},$$

или

$$\frac{I_r}{I_i} = \frac{1 + n_f^2}{1 + n_f^2} = 1. \quad (33.58)$$

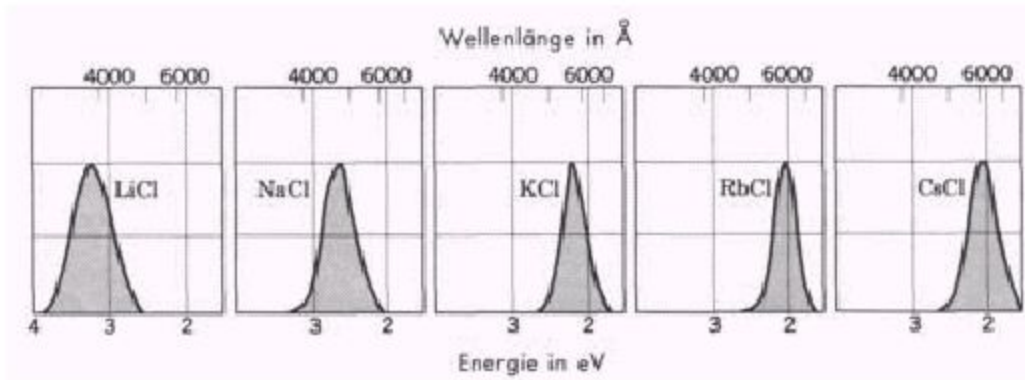
Металлы не отражают 100% света, но все же многие из них хорошо отражают видимый свет. Другими словами, мнимая часть их показателя очень велика. Однако мы видели, что большая мнимая часть показателя означает сильное поглощение. Итак, имеется общее правило: если *какой-то* материал оказывается *очень* хорошим поглотителем при какой-то частоте, то отражение волн от его поверхности очень велико и очень мало волн попадает внутрь. Этот эффект вы можете наблюдать на сильных красителях. Чистые кристаллы самых сильных красителей имеют «металлический» блеск. Вероятно, вы замечали, что на краях бутылки с фиолетовыми чернилами засохший краситель имеет золотистый металлический блеск, а засохшие красные чернила имеют иногда зеленоватый металлический оттенок. Красные чернила поглощают из *проходящего* света зеленые лучи, так что, если концентрация чернил очень велика, они будут давать сильное поверхностное *отражение* при частоте зеленого света.



Ф и г. 33.8. Материал, который сильно поглощает свет с частотой ω , отражает его с той же частотой.

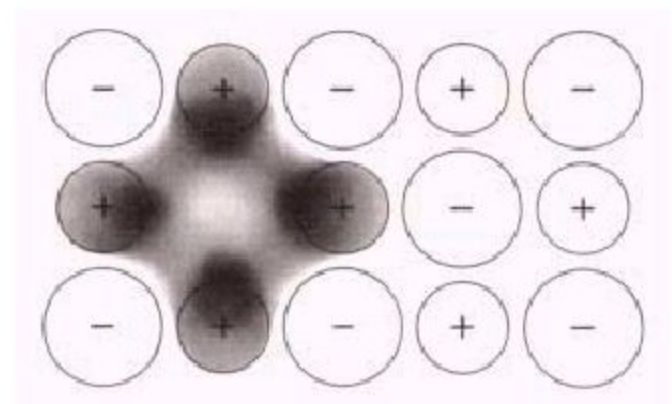
Центры окраски

- alkali halogenides (NaCl, KCl, ...) are clear and transparent
- coloring is obtained by point defects: **color centers**
- possible defects: chemical impurities, excess metallic ions (e.g. Na^+ in NaCl), and



so-called F-bands: optical absorption as function of wave length; a part of optical spectrum is cut, so the crystal appears colored

- the simple anion vacancy with a bound electron is the *F*-center (absorption in UV region)
- absorption: electric dipole transition to a bound excited state of the defect
- missing anion acts as positive charge and binds a valence electron (which was delocalized before)



ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ

Чистые щелочно-галогидные кристаллы прозрачны в видимой области спектра. Окраска кристалла может быть вызвана несколькими способами:

- а) введением химических примесей;
- б) введением избыточного по сравнению со стехиометрическим составом количества ионов металла (можно нагреть кристалл в парах щелочного металла и затем быстро его охладить, — кристалл NaCl, нагреваемый в парах Na, становится желтым; кристалл KCl, нагреваемый в парах K, становится красным);
- в) облучением рентгеновскими и γ -лучами, бомбардировкой нейтронами и электронами;
- г) электролизом.

Центром окраски называется дефект кристаллической решетки, который поглощает видимый свет. Обычная вакансия не приводит к окрашиванию щелочно-галогидного кристалла, хотя и влияет на поглощение в ультрафиолетовой области спектра.

Color Centers



- Insulators with a large E_{GAP} should not show absorption.....or ?
- Ion beam irradiation or X-ray exposure result in beautiful colors!
- Due to formation of color (absorption) centers...

ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ — дефекты кристаллич. решётки, поглощающие свет в спектральной области, в к-рой еобств. поглощение кристалла отсутствует (см. *Спектры кристаллов*). Первоначально термин «Ц. о.» относили только к т. н. *F*-центрам (от нем. *Farbzentrum*), обнаруженным в 1930-х гг. в щёлочно-галогидных кристаллах Р. В. Полем (R. W. Pohl) с сотрудниками и представляющим собой анионные *вакансии*, захватившие электрон. В дальнейшем под Ц. о. стали понимать любые точечные дефекты, поглощающие свет вне области собств. поглощения кристалла, — катионные и анионные *вакансии*, междоузельные ионы (собственные Ц. о.), а также примесные атомы и ионы (примесные Ц. о.). Ц. о. обнаруживаются во мн. неорганич. кристаллах и стёклах, а также в природных минералах.

Напр., в NaCl *F*-полоса имеет максимум поглощения в синей области спектра (длина волны $\lambda = 465$ нм) и цвет кристалла — жёлто-коричневый (*дополнительный цвет*), в KCl — в зелёной области ($\lambda = 563$ нм) и кристалл выглядит фиолетовым.

***F*-центры.** Простейшим центром окраски является *F*-центр. Название этого центра происходит от немецкого слова Farbe — цвет. Обычно *F*-центры создают нагреванием кристалла в избыточных парах щелочного металла или путем облучения рентгеновскими лучами. Основные полосы поглощения (*F*-полосы), связанные с *F*-центрами, показаны для некоторых щелочно-галлоидных кристаллов на рис. 19.9, а соответствующие энергии

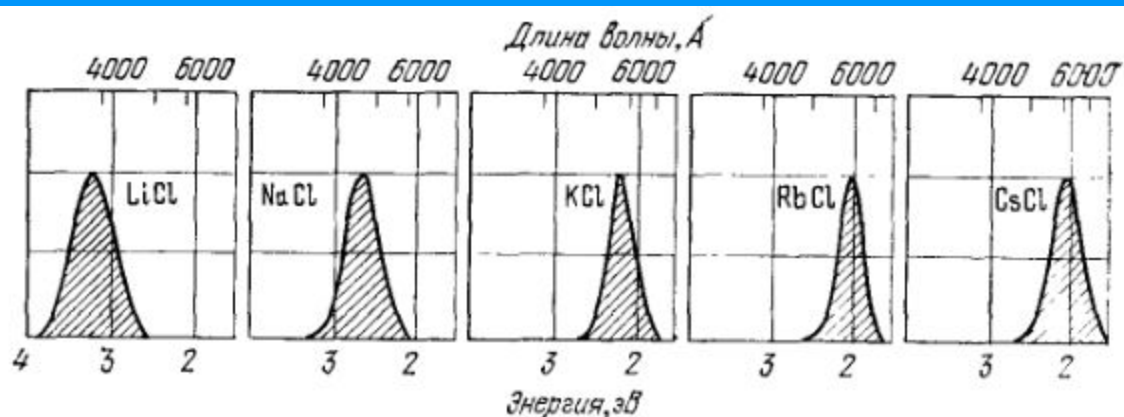
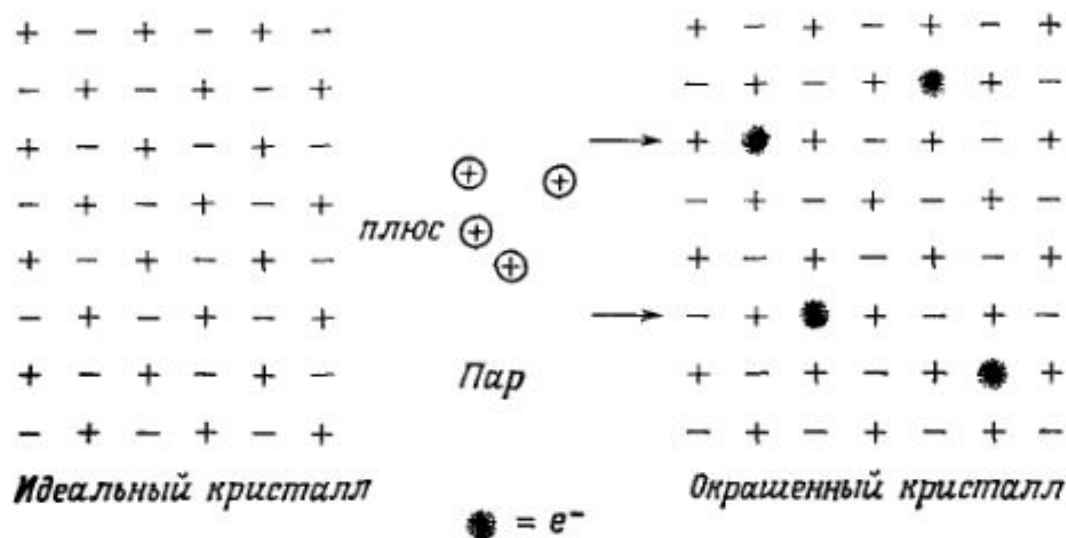


Рис. 19.9. Полосы поглощения некоторых щелочно-галлоидных кристаллов, обусловленные *F*-центрами (оптическое поглощение как функция длины волны).

Электрон, связанный с вакансией на месте отрицательного иона, образует так называемый F -центр ¹⁾, спектр которого качественно весьма напоминает обычные атомные спектры. Ситуация, однако, усложняется тем, что электрон движется в поле не сферической, а кубической симметрии. Здесь предоставляется

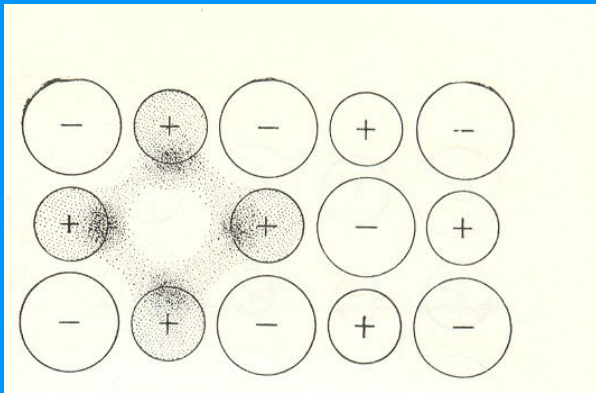


Фиг. 30.6. Возникновение дефектов в идеальном щелочно-галогидном кристалле при нагревании в атмосфере паров щелочного металла.

При таком нагревании образуется кристалл с избытком ионов щелочного металла. Появляется также соответствующее количество вакансий в подрешетке отрицательных ионов; с этими вакансиями связаны теперь (сильно локализованные) избыточные электроны.

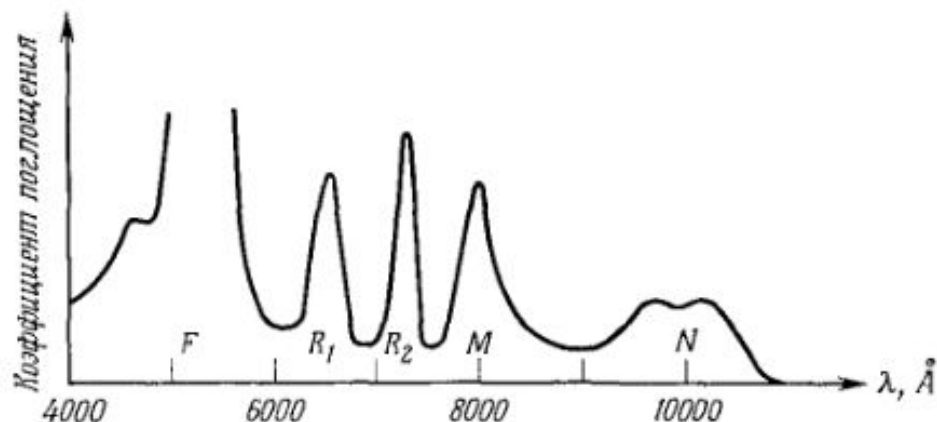
Широко исследовались центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах. Окрашивание таких кристаллов может возникать под действием рентгеновского или γ -облучения (в этом случае дефекты создаются фотонами высокой энергии) или же, что более поучительно, при нагревании кристалла в атмосфере паров щелочного металла. В последнем из указанных способов избыточные атомы щелочного металла могут, как показывает последующий химический анализ, проникать в глубь кристалла (отношение их числа к общему числу атомов может изменяться от 10^{-7} до весьма ощутимого значения, равного 10^{-3}). Однако плотность окрашенного кристалла уменьшается пропорционально концентрации избыточных атомов щелочного металла; это показывает, что последние не располагаются в междоузлиях. Вместо этого атомы щелочного металла ионизуются и занимают места в узлах подрешетки положительных ионов идеального кристалла, а избыточные электроны оказываются связанными с образовавшимися в том же числе вакансиями в подрешетке отрицательных ионов (фиг. 30.6).

Впечатляющее доказательство правильности описанной картины дает тот факт, что спектр поглощения почти не меняется, если, например, нагреть кристалл хлорида калия в присутствии паров натрия, а не калия. Следовательно, основная роль паров металла заключается в том, что они создают вакансии на месте отрицательных ионов и обеспечивают появление компенсирующих электронов, энергетическими уровнями которых и определяется спектр поглощения.



Как уже рассматривалось в гл. 17, с помощью электронного спинового резонанса было установлено, что *F*-центр представляет собой образование, состоящее из электрона и удерживающей его анионной вакансии (рис. 19.10). Эта модель *F*-центра была предложена де-Буром. При добавлении в щелочно-галогидный кристалл избытка атомов щелочного металла в кристалле возникает соответствующее число анионных вакансий. Валентный электрон атома щелочного металла не связан с атомом; он перемещается по кристаллу и захватывается анионной вакансией. (Анионная вакансия в идеальной периодической решетке ведет себя подобно изолированному положительному заряду¹): она притягивает и связывает электрон.) Описанная модель *F*-центра подкрепляется следующими экспериментальными фактами:

Можно считать, что такой электрон связан с положительно заряженным центром; образовавшаяся система будет иметь, вообще говоря, целый спектр энергетических уровней¹⁾. Переходы между этими уровнями приводят к возникновению ряда линий поглощения в оптическом диапазоне, аналогичных линиям поглощения изолированных атомов. Соответствующие энергии лежат



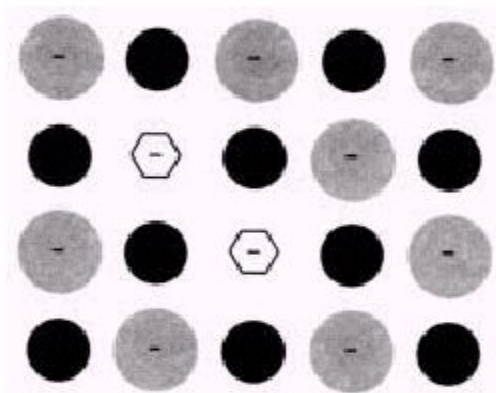
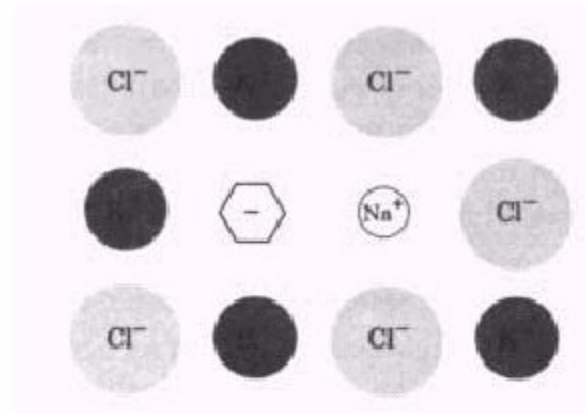
Фиг. 30.5. Пики в спектре поглощения KCl, обусловленные различными комбинациями *F*-центров, например самим *F*-центром, *M*-центром и *R*-центром. (Из работы [1].)

в области оптической запрещенной зоны идеального кристалла между $\hbar\omega_T$ и $\hbar\omega_L$ (гл. 27), поэтому в спектре оптического поглощения появляются отчетливые пики (фиг. 30.5). Эти и другие подобные им связанные системы электронов и дефектов называются центрами окраски, поскольку их присутствие обуславливает довольно сильное окрашивание прозрачных идеальных кристаллов.

Наряду с переходами между уровнями в электронной подсистеме всего кристалла, в спектрах кристаллов проявляются переходы между локальными уровнями дефектов кристаллич. структуры (дефекты кристаллич. структуры осн. вещества или атомы примесей). Дефекты образуют в кристаллах центры поглощения (*центры окраски*) и *центры люминесценции*. Примером простейшего центра окраски в щелочно-галогидных кристаллах являются F -центры, представляющие собой анионную вакансию, захватившую электрон. Система уровней такого центра аналогична системе уровней атома водорода, только смещённой в ДВ-область и уширенной вследствие взаимодействия с колебаниями атомов кристаллич. структуры. Напр., в кристаллах LiF F -центры дают полосу поглощения с длиной волны $\lambda_{\text{макс}} = 248$ нм. При увеличении концентрации F -центров в спектре поглощения проявляются агрегатные F -центры, напр. F_2 -центры, состоящие из двух F -центров в соседних узлах решётки и имеющие переходы, аналогичные переходам в молекуле водорода. В LiF F_2 -центры дают полосы поглощения с длиной волны $\lambda_{\text{макс}} = 445$ нм. Аналогично в спектрах поглощения и люминесценции проявляются полосы, связанные с F_2^- , F_2^+ , F_2^- -центрами и т. д.

Другие типы центров окраски (1)

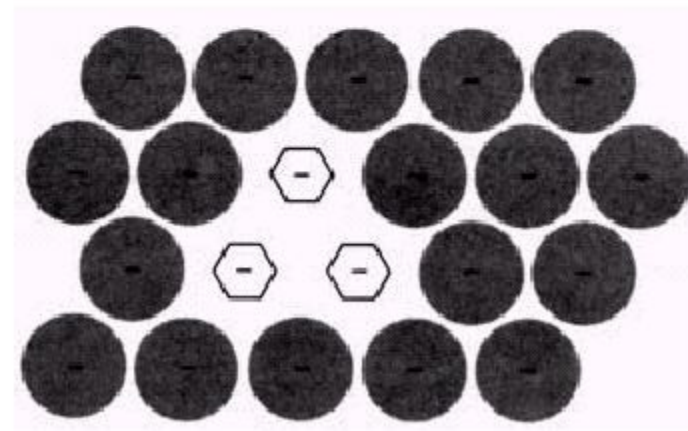
the F_A -center in KCl; one of six K^+ ions is replaced by another alkali ion (here Na^+)



the M -center consists of two F -centers



the R -center consists of three F -centers which are in an $[111]$ plane of the NaCl structure



Другие типы центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах. В щелочно-галогидных кристаллах F -центр является простейшим из целого ряда других типов центров, для которых, как и для F -центра, характерно объединение вакантных узлов с захваченными ими электронами. Оптическое поглощение F -центра обусловлено электрическим дипольным переходом этого центра в предельное возбужденное состояние [10].

Другому центру, F_A -центру, в отличие от F -центра, соответствуют две полосы поглощения. F_A -центр отличается от F -центра тем, что один из шести ближайших соседей F -центра заменяется ионом другого [11] щелочного металла (рис. 19.11).

Несколько F -центров образуют комплексные, захватывающие электрон центры (рис. 19.12 и 19.13). Два соседних F -центра образуют M -центр; три F -центра образуют R -центр. Эти и другие центры отличаются друг от друга обычно своими оптическими свойствами.

Другие типы центров окраски (2)

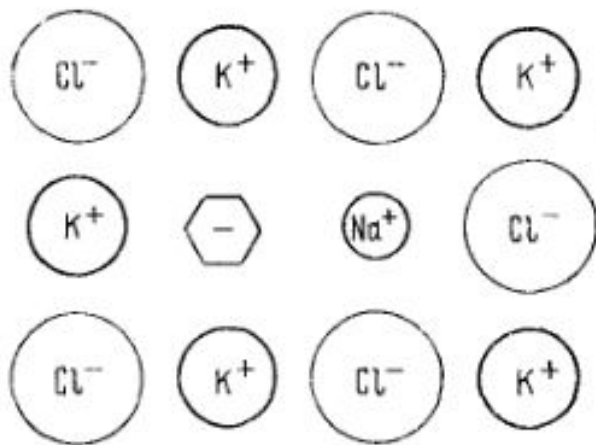


Рис. 19.11. Схема модели F -центра в кристалле KCl . Один из шести ионов K^+ , окружающих F -центр, заменен ионом другого щелочного металла, в данном случае Na^+ . Шестиугольник означает здесь анионную вакансию, захватившую электрон.

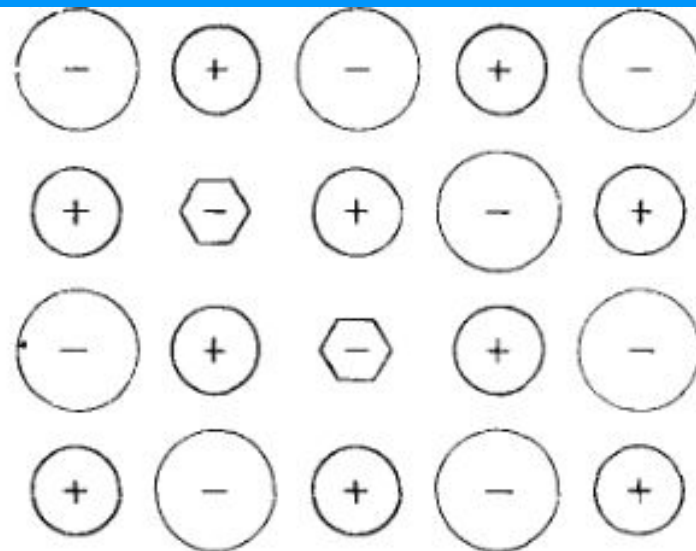


Рис. 19.12. Схема модели M -центра. Два соседних F -центра образуют M -центр.

Другие типы центров окраски (3)

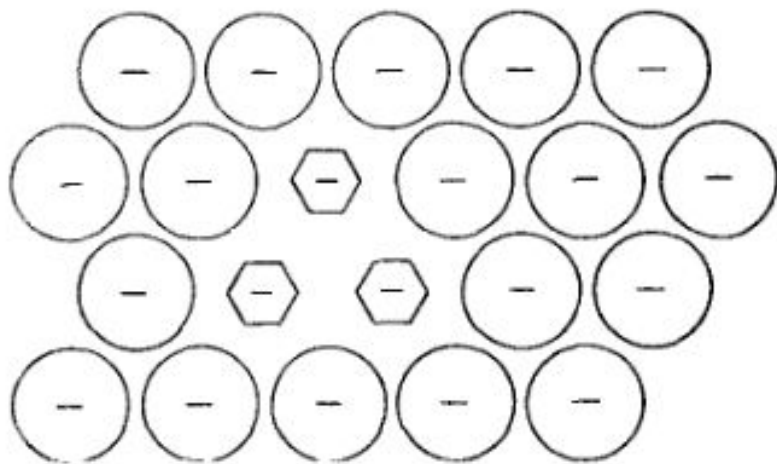


Рис. 19.13. Схема модели *R*-центра. *R*-центр состоит из трех *F*-центров, т.е. представляет собой группу из трех отрицательных вакансий, расположенных в плоскости (111) структуры типа NaCl, и трех электронов, связанных с этой группой. (Плоскость (111), содержащая *R*-центр, заключена между плоскостями, состоящими из положительных ионов.)

Образование центров окраски вследствие облучения высокоэнергетическими частицами

Color centers are responsible for beautiful colors of some ancient artwork. Such color centers are observed in many other materials as well, table salt for example. The figure below shows an absorption coefficient, α , of table salt, also known as NaCl. The absorption feature related to the color centers is strongly peaked in the visible and gives rise to the slightly yellow color of table salt. If you would take a salt crystal and irradiate it with energetic ions or X-rays, you would find that the crystal turns dark yellow. Color centers are formed by the creation of so-called Frenkel defects, an ion displaced from its usual site in the crystal. The vacancies that remain after the ions are displaced (by e.g. an energetic particle) can trap charges. Some configurations in which charge can be trapped are shown and named in Figure 2.

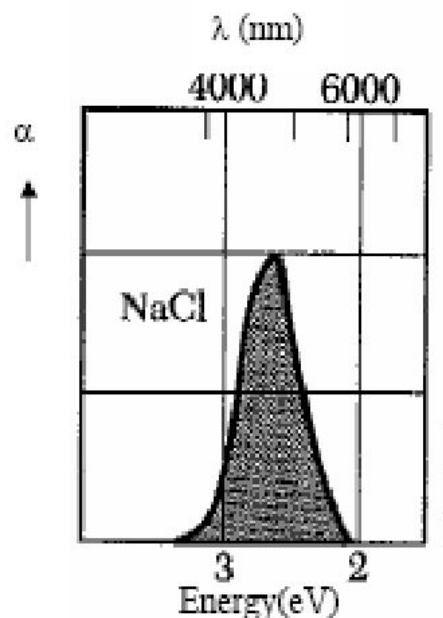


Figure 1 Absorption Spectrum NaCl

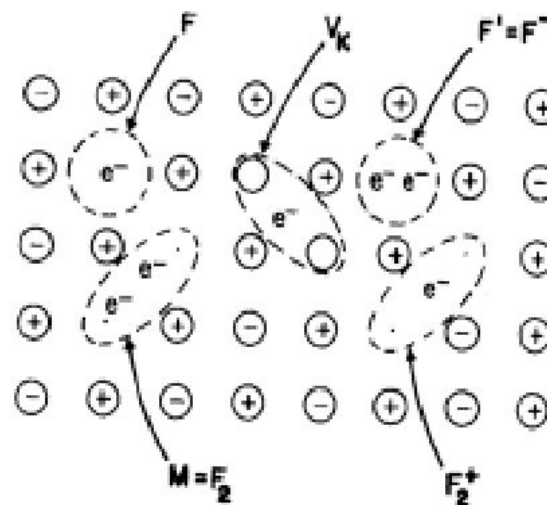
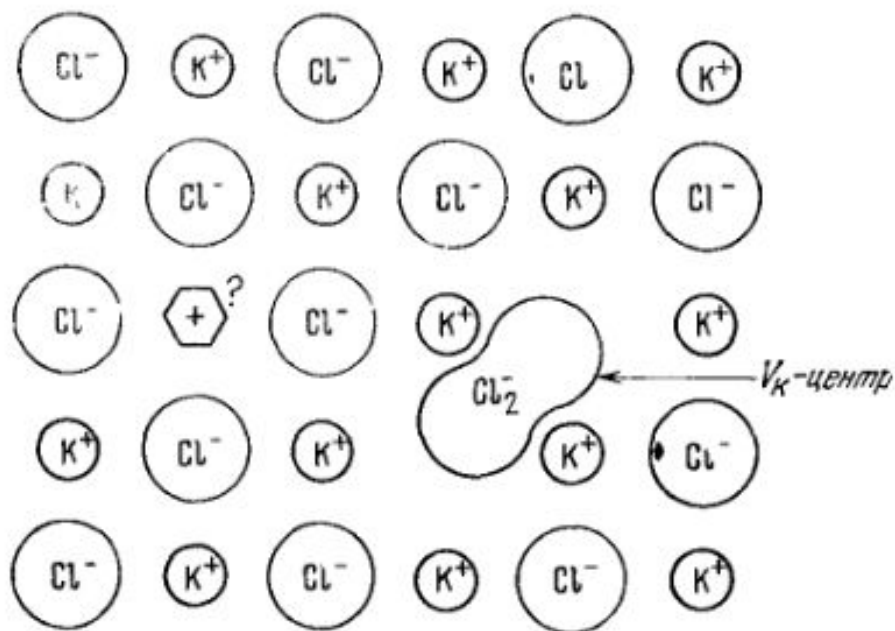


Figure 2 NaCl crystal with trapped charges

Дырки также могут захватываться вакансиями и образовывать центры окраски. Дырочные центры несколько отличаются от электронных центров: ион галогена, после того как дырка будет захвачена, имеет электронную конфигурацию p^5 , а ион щелочного металла после захвата электрона — конфигурацию p^6s . Химически эти две конфигурации различны. Антиморфным

F -центру является центр, состоящий из дырки, захваченной катионной вакансией, но такие центры не наблюдались экспериментально.

Наиболее известным дырочным центром является V_K -центр (рис. 19.14). Считается, что в идеальном щелочно-галогидном кристалле дырка может быть захвачена любым ионом галогена и таким образом образуется V_K -центр. Из экспериментов по электронному спиновому резонансу¹⁾ было установлено, что структура V_K -центра напоминает отрицательный ион молекулы галогена: в кристалле хлористого калия V_K -центр подобен иону Cl_2^- . Результаты эксперимента показаны на рис. 19.15.



из положительной ионной вакансии, захватившей дырку. Такой центр является антиморфным F -центру. Дырки скорее будут захвачены V_K -центром, чем анти- F -центром.

Рис. 19.14. Схема модели V_K -центра. V_K -центр образуется парой отрицательных ионов, захватившей дырку, и напоминает, в устойчивом состоянии, отрицательный ион молекулы галогена. В кристалле KCl V_K -центр подобен иону Cl_2^- . V_K -центр не содержит вакансий или избыточных атомов. Центр, изображенный шестиугольником, либо вообще не существует, либо крайне нестабилен. Он состоит