

Základy optoelektroniky

Materiály pre optoelektroniku

Materials for optoelectronics

- **Structure:**

- ☞ ➤ Crystalline materials
(Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 ,
 LiNbO_3 , LiTaO_3 , BaTiO_3 ,
 GaAs , ZnS , CdS ...)
- ☞ ➤ Amorphous materials
(silica glass, doped glass)
- ☞ ➤ Ceramics
- ☞ ➤ Liquid crystals

- **Applications:**

- ☞ ➤ Passive (fibers and
other guiding structures)
 - Active (for linear and
nonlinear active structures)

Requirements

- Materials - optical characteristics

1. Attenuation (below 1 dB/cm in waveguide)
2. Refractive index value (waveguide, coating)
3. Spectral transmission-reflectance characteristics (proper width of bandgap)
4. Technological feasibility. Compatibility of opto and microelectronics technologies.
5. Properties enabling monolithic device integration (passive and active devices build on the same substrate)
6. Stability of properties (optical homogeneity, mechanical properties, thermal resistance ...)
7. Resistance to high beam intensities
8. Mass production capability

Materials - photonic light sources and detectors

- **Semiconductors**
- GaAs, AlGaAs, InGaAsP, InAsGa, GaP, GaN, PbS, GeO₂, ZnS, CdS, CdTe,...
- **Crystals (doped crystals)**
- Cr:Al₂O₃, Nd:YAG, Er:LiNbO₃
- **Doped glasses**
- Er:SiO₂ (EDFA), Pd:ZBLAN (PDFFA)
- **Liquids (dyes)**
- **Gases** (He-Ne mixture, Ar+, N, CO₂)

Materials for optical waveguides

- **Glasses**
- silica SiO_2
- sodium free glasses C-7025
- soda lime glass
- halide glasses
- chalcogenide glasses (e.g. As_2S_3)
- halide glasses (e.g. ZBLAN - ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 ,)
- **Oxides and nitrides** ZnO , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Si_3N_4
- **Dielectric crystals** LiNbO_3 , LiTaO_3
- **Ferromagnetic crystals** YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) optical isolators
- **Semiconductors** GaAs, AlGaAs, InGaAs, InGaAsP, silicon ($\lambda > 1000\text{nm}$,
- ASOC = active silicon integrated optic circuits)
- **Polymers:** PMMA, PS, polyamides, epoxy resins

Elementárne štruktúrne predstavy

- Aby sme porozumeli tomu, prečo sú niektoré materiály vhodné pre použitie v optoelektronike a iné nie, musíme si uvedomiť skutočnosť, že vlastnosti látok úzko súvisia s **ich štruktúrou**.
- Štruktúrou látky rozumieme priestorové usporiadanie jej stavebných elementov, ktoré je pre danú látku v danom stave charakteristické.
- Označme potenciálnu energiu častice v silovom poli jej susedov ako E_p a kinetickú energiu súvisiacu s jej tepelným pohybom E_k .

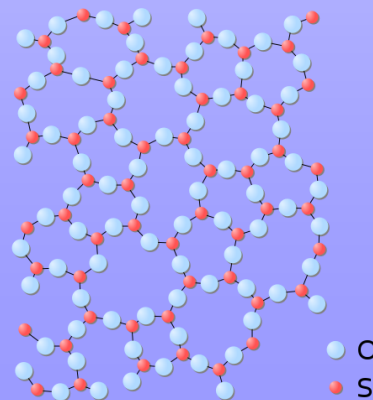
Elementárne štruktúrne predstavy

- Ak $E_p \ll E_k$ – nedochádza k tvorbe štruktúr. Sústava sa správa ako **plyn**.
- Ak $E_p \sim E_k$ – dochádza k tvorbe malých štruktúrnych útvarov, ktorých stredná doba života je značne väčšia ako perióda ich tepelných kmitov. Sústava sa správa ako **kvapalina**.
 - Amorfná kvapalina
 - Kvapalný kryštál
- Ak $E_p \gg E_k$ – dochádza k tvorbe stabilných štruktúr. Sústava sa správa ako **tuhá (pevná) látka**.
 - Amorfná tuhá látka
 - Kryštál

Skupinu látok, ktoré majú tesné rozloženie atómov (ich vzájomné vzdialenosti sú porovnateľné s vlastnými rozmermi atómov), t.j. kvapaliny a pevné látky, nazývame **kondenzované látky**.

Elementárne štruktúrne predstavy

- **Amorfné látky. Sklá**
- Amorfnými látkami nazývame také látky, ktoré v kondenzovanom stave nemajú kryštálovú mriežku, ich častice nie sú pravidelne usporiadané v trojrozmernom priestore a nevykazujú usporiadanie ani v jednom zo smerov.



Elementárne štruktúrne predstavy

- Rozlišujeme dve skupiny amorfných látok:
 - a) jednoduché amorfné látky** (kvapaliny, neorganické sklá, tavený kremeň a pod.),
 - b) polymérne zlúčeniny** (kaučuky, živice, organické sklá, laky atď.).

Amorfné látky. Sklá

- Amorfné látky pri určitých vonkajších podmienkach prechádzajú zo stavu s vlastnosťami kvapalín do stavu s vlastnosťami pevných látok.
- Taktiež sú známe prechody do **sklovitého** stavu za prítomnosti statických polí (zmena tlaku, teploty) alebo v dynamických podmienkach za prítomnosti periodických vonkajších polí (elektrických, magnetických, ultrazvukových a pod.)

Amorfné látky. Sklá

- Prechod látky z kvapalného stavu do stavu, v ktorom látka nadobúda vlastnosti pevného skupenstva pri zmene teploty a tlaku sa nazýva **štruktúrne zosklovatenie**.
- Pri tomto prechode dochádza k zmene objemu, mernej tepelnej kapacity, indexu lomu a taktiež k zmenám mechanických a elektrických vlastností látok.

Amorfné látky. Sklá

- Amorfná látka v pevnom stave sa nazýva sklovitá štruktúra alebo skrátene **sklo**. Takto sa zvyčajne nazývajú látky, ktoré sa pripravujú v amorfnom stave chladením taveniny.
- Do sklovitého stavu veľmi ľahko prechádzajú také kvapaliny, ktorých molekuly sú viazané vodíkovými väzbami znižujúcimi pohyblivosť molekúl.
- Patria sem napríklad bežné anorganické sklá (napr. **borité**, **kremičité**, **fosforečné**,...), ale i makromolekulové látky tvoriace organické sklá

Amorfné látky. Sklá

- Základné predstavy o štruktúre skla podal W. J. Zachariasen. Podľa neho je hmota skla tvorená neusporiadanou trojrozmernou sieťou.
- **Sieťotvorné** molekuly ako oxidy SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 sú základom kremičitých, boritých, germaničitých, fosforečných a arzenitých skiel.
- Medzi sklotvorné prvky patrí aj síra, selén, telúr a mnoho organických látok, najmä takých, ktoré obsahujú hydroxylové skupiny $-\text{OH}$.
- Základ sklotvorných oxidov tvorí malý, kladne nabitý ión (Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} , ...) obklopený v mnohouholníku iónmi kyslíka, vytvárajúc tak koordináciu $-\text{[SiO}_4\text{]}^{-4}$, $-\text{[BO}_3\text{]}^{-3}$ a pod.

Amorfné látky. Sklá

- V dôsledku typu väzieb má sklovitá sieť nadbytok záporného náboja. Ten je kompenzovaný kladnými iónmi, ktoré sa ukladajú v dutinách siete a nazývajú sa **modifikátory** (pozmeňovače) siete.
- Modifikátory sú kovové ióny s veľkým polomerom a malým kladným nábojom, napr. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a iné
- Úlohou modifikátorov je požadovaným spôsobom upraviť niektoré vlastnosti skla.

Amorfné látky. Sklá

- Pomerne nedávno sa objavili experimentálne dôkazy toho, že sklo, i keď sa zdá byť homogénne, v skutočnosti pozostáva z malých oblastí (rozmerov rádu stotín až desiatín mikrometra) vykazujúcich istý stupeň periodického usporiadania. Predpokladá sa, že sa tieto oblasti tvoria už v kvapalnej fáze.
- Samotná existencia týchto oblastí znamená, že pôvodná predstava o úplnej, neusporiadanej sklovitej sieti, ktorá vyplňa celý objem, nie je úplne správna.

Amorfné látky. Sklá

- Z uvedeného je zrejmé, že niektoré pojmy zavedené pôvodne len v súvislosti s kryštalickými látkami bude možné použiť aj pre popis sklovitého stavu látky.
- Zvláštny význam majú najmä **bodové chyby**.
- Patria sem **vakancie, interstície** a existencia **prímesových atómov**.

Amorfné látky. Sklá

- O **vakancii** v sklovitej štruktúre hovoríme vtedy, keď v usporiadaní siete chýba jeden ión kyslíka.
- Ak sa nachádza v usporiadaní siete jeden ión kyslíka navyše, hovoríme o **intersticiálnom** ióne.
- Tretí typ bodovej poruchy dostaneme, ak do veľkých medzier v sklovitej sieti umiestnime malý kovový ión – prímesový atóm alebo modifikátor
- Uvedené typy porúch môžu mať kladný alebo záporný náboj a tvoria tzv. **farebné centrá** typu *F* a *V*.

Amorfné látky. Sklá

- Úmyselným zavedením chýb do skla je možné podstatným spôsobom rozšíriť rozsah vlastností skiel.
- Ukázalo sa napríklad, že ožiarením niektorých skiel ultrafialovým žiarením a ich ďalším ohrevom došlo ku **kryštalizácii ožiarenej oblasti**. Táto oblasť sa potom rozpúšťa v kyseline fluorovodíkovej až 10^5 -krát rýchlejšie ako miesta v sklovitom stave. Pomocou technológie leptania skla, ktorá bola v dôsledku toho vyvinutá, je potom možné do skla vytvárať otvory s presnosťou niekoľkých mikrometrov a vyrábať tak **súčasti elektronických obvodov, jemné mriežky** a pod.

Amorfné látky. Sklá

- Ožiarenie niektorých skiel napríklad spôsobuje **zmenu ich zafarbenia**. Pri rastúcom osvetlení tmavnú a s klesajúcou intenzitou osvetlenia opäť získavajú pôvodnú priepustnosť. Takéto sklá sa potom môžu používať ako **detektory dávky röntgenového žiarenia**, v niektorých budovách a automobiloch ako **náhrada závesov**, prípadne ako tzv. fotochrómne sklá **v okuliaroch**.

Amorfné látky. Sklá

- Pre aplikácie v jadrovej technike sú dôležité sklá, ktoré silno absorbujú krátkovlnné žiarenie a pritom **sa nezafarbujú**. Takéto sklá sú vhodné pre **pozorovacie okienka v radiačnej technike**.
- Inou dôležitou požadovanou vlastnosťou skla môže byť jeho **elektrická vodivosť**, **fotovodivosť**, **schopnosť sekundárnej emisie**, **prítomnosť fotoelektrického javu**, **luminiscencie** a pod.

Amorfné látky. Sklá

- Fotoelektrické a súčasne sekundárne emitujúce sklá boli použité pre výrobu nových elektrických prvkov nazývaných **kanálové elektrické násobiče**, ktoré sa svojím princípom podobajú **fotonásobičom**, ale pracujú v oblasti ultrafialového a röntgenového žiarenia.

Amorfné látky. Sklá

- Bodové poruchy v skle sú zodpovedné aj za **luminiscenciu skiel**. Farba luminiscencie závisí od zloženia skla.
- Luminiscenčné sklá sa používajú napríklad na **detekciu žiarenia**, ale i na jeho **generovanie**. Prvé sklo, ktoré bolo použité pri konštrukcii **lasera** obsahovalo ako aktívny ión trojmocný **neodým**.
- Ako iný príklad je možné uviesť báryové korunové sklo s indexom lomu 1,54, ktoré má schopnosť „laserovať“ na vlnovej dĺžke 1060 nm už pri izbovej teplote.

Amorfné látky. Sklá

- Väčšina skiel taktiež vykazuje tzv. **triboluminiscenciu** (mechanicky budenú luminiscenciu) a **termoluminiscenciu**.
- Termoluminiscencia skiel vo všeobecnosti súvisí so sfarbením v dôsledku ožiarenia skla. Ožiarenie vytvára bodové poruchy v skle, farebné centrá a záchytné hladiny. Záchytné hladiny zodpovedné za termoluminiscenciu sa v skle dajú vytvoriť aj vhodnými prímiesami (v zinočnato-boritom skle sú to napr. prvky Th, Ce, Ag, Cr, Co a Mn).

Amorfné látky. Sklá

- Dôsledkom stopovej prítomnosti vody obsiahnutej v skle je existencia **hydroxilovej skupiny (-OH)**. V skle sa tieto skupiny vyskytujú ako voľné alebo viazané.
- stavy OH spôsobujú absorpciu žiarenia v **infračervenej** oblasti spektra a to vo vlnovom rozsahu $2,5 \mu\text{m} - 2,75 \mu\text{m}$ a $3,35 \mu\text{m}$ až $3,85 \mu\text{m}$. Teda skupiny OH sú príčinou toho, že sklo je nepriepustné pre infračervené žiarenie s vlnovými dĺžkami dlhšími ako $2,5 \mu\text{m}$.

Amorfné látky. Sklá

- Pre isté účely (napr. výroba hranolov pre infračervenú spektroskopiu) sa však snažíme rozšíriť spektrálny rozsah skla aj do oblasti vlnových dĺžok nad $2,5 \mu\text{m}$. Z toho dôvodu je potrebné zo skla vylúčiť všetky OH skupiny. Dosiahne sa to napr. žíhaním kremenného skla v atmosfére oxidu uhličitého pri teplote 1273 K alebo náhradou vodíka deutériom.
- Sklo je stále perspektívnym materiálom či už z hľadiska štúdia jeho fyzikálnych vlastností alebo z hľadiska jeho aplikačného využitia pri konštrukcii prvkov súčasnej elektroniky a optoelektroniky, akými sú napr. **lasery, elektroluminiscenčné prvky, dozimetre, scintilačné počítače, detektory, optické vlákna** pre optické komunikácie a pod.

Amorfné látky. Sklá

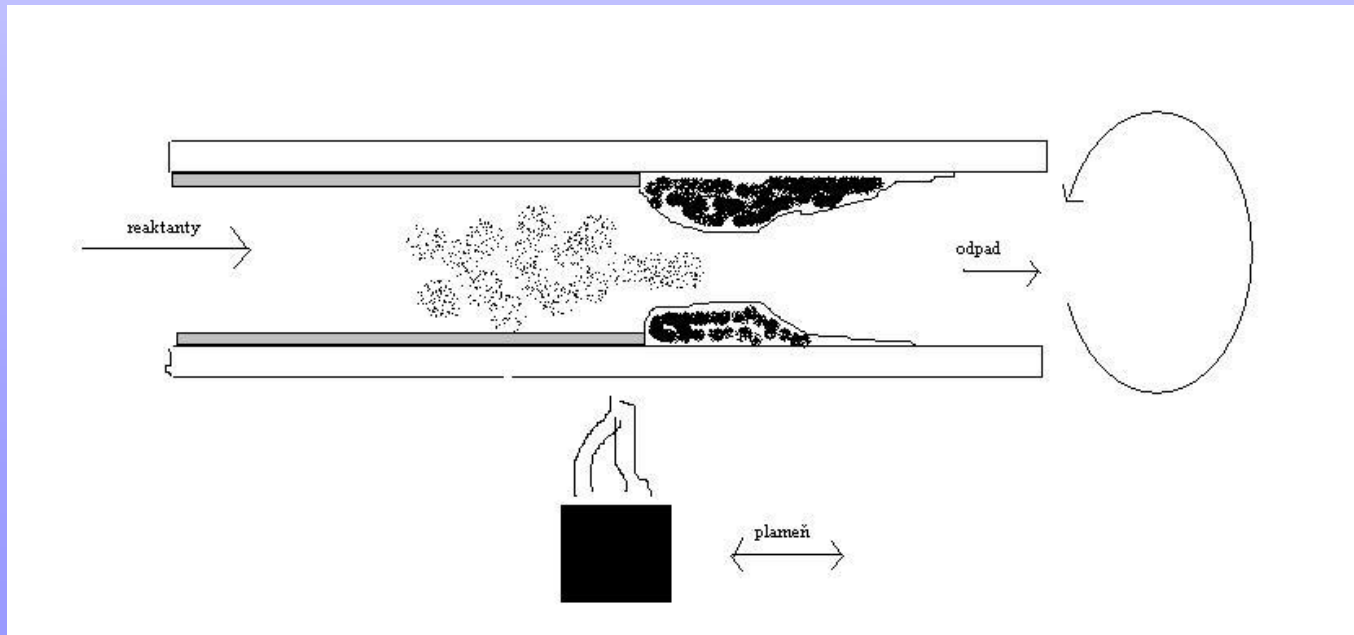
- V priebehu posledných desaťročí sa ukázalo ako veľmi nádejné využívať sklo na výrobu sklenených vláknových **svetlovodov**.
- Najčastejšie sa optické vlákna vyrábajú z opticky transparentných skiel, pričom pre výrobu takéhoto skla sa najbežnejšie používa oxid kremičitý (SiO_2), ktorý má index lomu 1,458 pre vlnovú dĺžku 850nm.
- Na výrobu optického vlákna sú potrebné dva podobné materiály s málo odlišnými indexami lomu pre jadro a plášť.

Amorfné látky. Sklá

- To sa dosahuje takým spôsobom, že do základného materiálu, napr. SiO_2 , sa pridáva **fluorid** alebo **iné oxidy** (hovoríme im dopanty) ako B_2O_3 , GeO_2 alebo P_2O_5 .
- 1. GeO_2 - SiO_2 jadro, SiO_2 plášť
- 2. P_2O_5 - SiO_2 jadro, SiO_2 plášť
- 3. SiO_2 jadro, B_2O_3 - SiO_2 plášť
- 4. GeO_2 - B_2O_3 - SiO_2 jadro, B_2O_3 - SiO_2 plášť

Amorfné látky. Sklá

- Tradičná metóda dopovania SiO_2 je tzv. MCVD metóda (*modified chemical vapor deposition*).



Amorfné látky. Sklá

- Medzi niektoré žiadúce vlastnosti tohto skla patrí **deformačná odolnosť** pri teplotách okolo 1000 °C, vysoká odolnosť voči poškodeniu z tepelného šoku zapríčinená jeho **nízkou tepelnou rozt'ažnosťou**, **dobrá chemická stálosť** a **vysoká transparentnosť** vo viditeľnej a blízkej infračervenej oblasti

Amorfné látky. Sklá

- Ďalšími perspektívnymi materiálmi sú **fluoridové sklá** z dôvodu veľmi nízkych strát v oblasti (0,2-8) μm , pričom najnižšie straty sú v okolí 2,55 μm (0,01 - 0,001 dB/km).
- Inú skupinu skiel tvoria také, ktoré vzniknú pridaním **prímesi vzácnych zemín** (napr. erbium, neodýmium) do normálneho pasívneho skla. Takéto dopovanie dáva výslednému materiálu **nové optické a magnetické vlastnosti**.
- Tieto nové vlastnosti dovoľujú materiálu slúžiť na **zosilnenie optického signálu**, prípadne zabezpečia **špeciálne tlmenie** a pod.

Amorfné látky. Sklá

- Nelineárne vlastnosti sklenených vlákien môžu byť používané pre ďalšie aplikácie ako sú napríklad **plne optické prepínanie a optické lasery**.
- Pre toto použitie je chalgenidové sklo jedným z kandidátov práve pre jeho vysokú optickú nelinearitu a jeho veľkú interakčnú dĺžku.

Amorfné látky. Sklá

- S narastajúcou požiadavkou telekomunikačných zákazníkov týkajúcou sa dodania vysoko rýchlostných služieb priamo domov viedlo vláknových vývojárov k tvorbe **polymérových** (plastových) optických vlákien (POF) pre použitie v zákazníckych areáloch. V porovnaní so sklenenými vláknami sú priemery jadier plastových vlákien 10 až 20 krát väčšie, čo umožňuje zväčšenie tolerancie konektorov bez straty optickej účinnosti spojenia.

Elementárne štruktúrne predstavy

- **Kvapalné kryštály**
- Kvapalným kryštálom nazývame medzistav, ktorý je možné pozorovať u niektorých látok, zvyčajne organických s molekulami podlhovastého tvaru, pri prechode z pevného do kvapalného stavu.
- Ide o metastabilný stav, ktorý mikroskopicky vykazuje usporiadanie medzi ideálnym kryštalickým stavom a kvapalinou.

Kvapalné kryštály

- Makroskopicky vykazujú kvapalné kryštály základné vlastnosti ako kvapalín (**tekutosť**), tak aj kryštálov (**anizotropia** niektorých, najmä **optických** vlastností).
- Anizotropia sa prejavuje rozdielnym indexom lomu pre rôzne polarizácie (**dvojlomom**) a stáčaním polarizačnej roviny (**optickou aktivitou**).
- Zmenou optických vlastností reagujú kvapalné kryštály veľmi citlivo na vonkajšie vplyvy ako je **teplota, tlak, pôsobenie žiarenia** (infračerveného, ultrafialového, ultrazvukového), **prítomnosť rôznych chemických látok** a **elektrické a magnetické polia**.

Kvapalné kryštály

- Podľa toho, akým spôsobom dosahujeme kvapalno-kryštalický stav, rozdeľujeme kvapalné kryštály na dve skupiny, a to na **termotropné** a **lyotropné**.
- **Termotropné** kvapalné kryštály vznikajú ohrevom pevnej látky alebo chladením izotropnej kvapaliny.
- **Lyotropné** kvapalné kryštály vytvárame rozpúšťaním kryštalickej látky v polárnom rozpúšťadle, akým je napríklad voda.

Kvapalné kryštály

- Mikroskopickými pozorovaniami v polarizovanom svetle sa v kvapalných kryštáloch ukázala existencia najrôznejších štruktúr obrazcov, ktoré sa nevyskytujú v izotropných kvapalinách.
- Na základe morfológie obrazcov rozoznávame tri skupiny kvapalných kryštálov: **nematické**, **cholesterické** a **smektické**.
- Iné: tzv. „blue phase“ a „discotic phase“

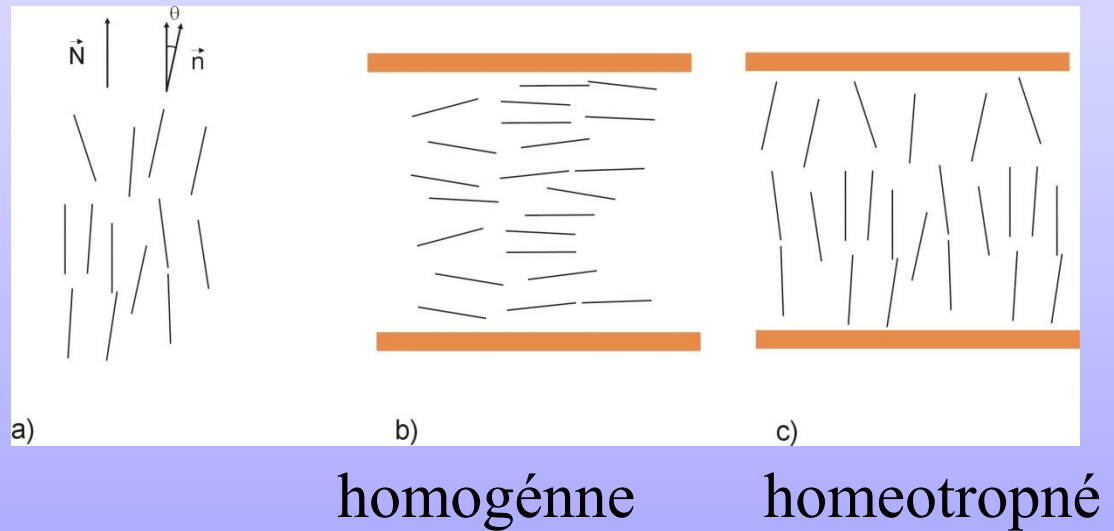
Kvapalné kryštály

- **Nematic LC**
- the molecules have no positional order, but they have long-range orientational order
- They have fluidity similar to that of ordinary (isotropic) liquids but they can be easily aligned by an external magnetic or electric field. An aligned nematic has the optical properties of a uniaxial crystal and this makes them extremely useful in liquid crystal displays (LCD).



Kvapalné kryštály

- Nematiká



Štruktúrne sú nematiká zhodné s jednoosými kryštálmi, nie sú opticky aktívne a vykazujú silný dvojlom.

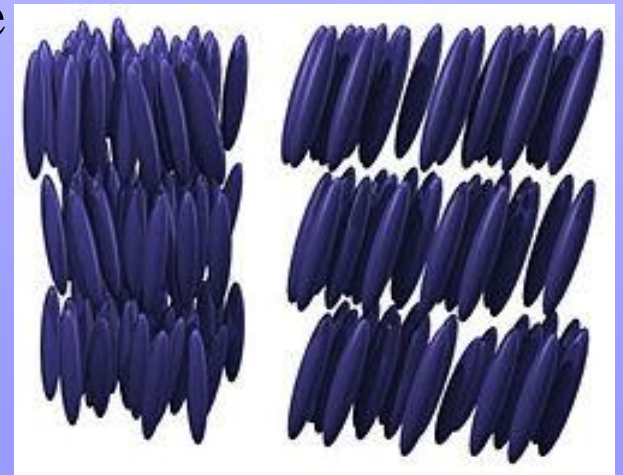
Z hľadiska praktického použitia sú dôležité také nematiká, ktoré majú nematickú konfiguráciu v okolí izbovej teploty.

Kvapalné kryštály

- **Smectic LC**

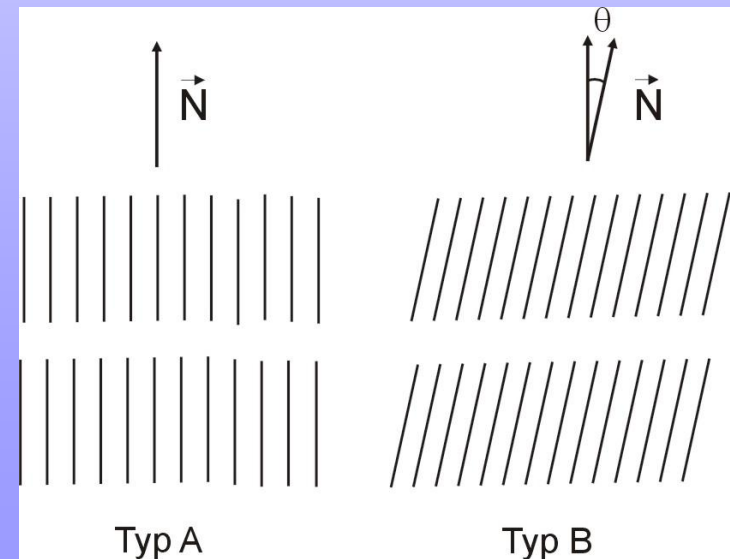
- The smectic phases, which are found at lower temperatures than the nematic, form well-defined layers that can slide over one another like soap.
- The smectics are thus positionally ordered along one direction. In the Smectic A phase, the molecules are oriented along the layer normal, in the Smectic C phase they are tilted away from the layer normal.

These phases are liquid-like within the layers.



Kvapalné kryštály

- Smektiká (typu A-H)
- rozličné usporiadanie vrstiev
- hrúbka vrstvy (2-3)nm



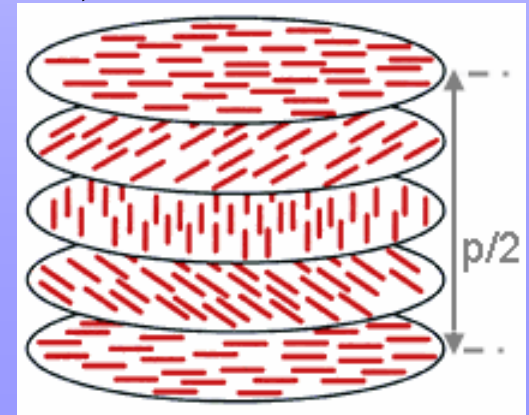
Kvapalné kryštály

- **Chiral LC**
- This phase is often called the *cholesteric* phase because it was first observed for cholesterol derivatives
- This phase exhibits a twisting of the molecules perpendicular to the director, with the molecular axis parallel to the director.



Kvapalné kryštály

- The *chiral pitch*, p , refers to the distance over which the mesogens undergo a full 360° twist
- In some liquid crystal systems, the pitch is of the same order as the wavelength of visible light. This causes these systems to exhibit unique optical properties, such as selective reflection, and these properties are exploited in a number of optical applications.



Kvapalné kryštály

- Cholesteriká
- Prakticky je možné cholesteriká skutočne vytvoriť umelo z nematických textúr, ak k nim pridáme opticky aktívne látky, ktoré spôsobia stočenie nematických rovinných textúr.

Kvapalné kryštály

- **Blue Phases**

- *Blue phases* are special types of liquid crystal phases that appear in the temperature range between a chiral nematic phase and an isotropic liquid phase.
- *Blue phases* have a regular three-dimensional cubic structure of defects with lattice periods of several hundred nanometers, and thus they exhibit selective Bragg reflections in the wavelength range of light corresponding to the cubic lattice.
- Although *blue phases* are of interest for fast light modulators or tunable photonic crystals, the very narrow temperature range within which *blue phases* exist, usually less than a few Kelvin, has always been a problem.

Kvapalné kryštály

- **Discotic phases**
- Disk-shaped mesogens can orient themselves in a layer-like fashion known as the discotic nematic phase. If the disks pack into stacks, the phase is called a discotic columnar. The columns themselves may be organized into rectangular or hexagonal arrays. Chiral discotic phases, similar to the chiral nematic phase, are also known.

Kvapalné kryštály

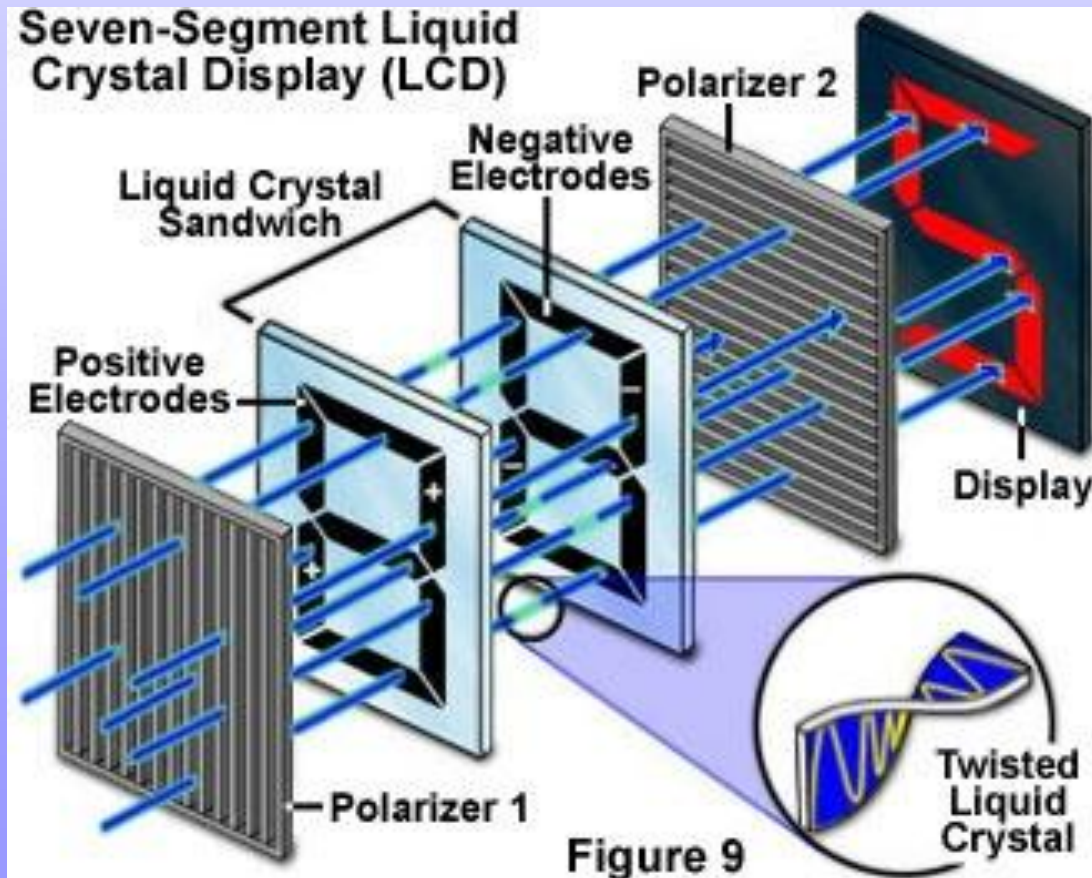
- **Applications**
- Liquid crystals find wide use in LC displays, which rely on the optical properties of certain liquid crystalline substances in the presence or absence of an electric field.
- Thermotropic chiral LCs whose pitch varies strongly with temperature can be used as crude thermometers, since the color of the material will change as the pitch is changed. Liquid crystal color transitions are used on many aquarium and pool thermometers.

Kvapalné kryštály

- Other liquid crystal materials change color when stretched or stressed. Thus, liquid crystal sheets are often used in industry to look for hot spots, map heat flow, measure stress distribution patterns, and so on. Liquid crystal in fluid form is used to detect electrically generated hot spots for failure analysis in the semiconductor industry.
- Liquid crystal memory units with extensive capacity were used in Space Shuttle navigation equipment.

Kvapalné kryštály

- Princíp LCD



Kvapalné kryštály

- v dôsledku schopnosti meniť svoju štruktúru pod účinkom vonkajšieho pôsobenia sa často stretávame v kvapalných kryštáloch s javmi, ktoré sa dosiaľ nepozorovali alebo s javmi, ktoré sú nám síce známe, ale prejavujú sa podstatne silnejšie a výraznejšie ako v pevných látkach.
- pôsobenie elektrického a magnetického poľa prejavuje **orientujúcim účinkom** na molekuly.

Kvapalné kryštály

- Pôsobenie magnetického a elektrického poľa na cholesteriká je také, že orientuje špirálovito stočené molekuly do jedného smeru, v dôsledku čoho sa rozvinie cholesterická špirála a dochádza tak vlastne k prechodu kvapalného kryštálu z cholesterickej fázy do nematickej.
- Účinky elektrického poľa na nematiká nie sú len orientujúce, ale za určitých podmienok je možné pozorovať aj jeho dezorientujúci účinok vedúci k silnému rozptylu svetla na týchto látkach (**dynamický rozptyl**).

Kvapalné kryštály

- Jav orientácie molekúl nematických textúr elektrickým poľom je možné využiť pre orientáciu cudzích pozdĺžnych molekúl rozpustených v nematikách. Neusporiadané cudzie molekuly sú v dôsledku orientovania sa molekúl nematík strhávané a stáčajú sa do smeru rovnobežného so smerom orientácie nematických molekúl, aj keď nemajú vlastný elektrický dipólový moment. Ak sú týmito cudzími molekulami molekuly neiónových dichroických farbív bez dipólových momentov, potom je možné pri rozptyle na neusporiadanom stave nematík získať svetlo zafarbenej vrstvy podľa použitého farbiva.

Kvapalné kryštály

- Ak vložíme zmes nematík a cholesterík s negatívnou dielektrickou anizotropiou medzi priehľadné elektródy ako tenkú vrstvu (cca 6 mm) dielektrika, potom po pripojení napätia s veľkosťou niekoľkých desiatok voltov (25V – 30V) pôvodne priehľadná vrstva zmatnie a stane sa nepriehľadnou. Zakalenie vrstvy nezmizne ani po vypnutí napätia a vrstva ostáva dlhú dobu zakalená a nepriehľadná. Tento stav je stabilný a trvalý a je spôsobený dezorientáciou cholesterických špirál elektrickým poľom. Pôvodný priehľadný stav (pôvodné nematiko – cholesterické usporiadanie štruktúry) obnovíme po pripojení elektród k striedavému elektrickému signálu s frekvenciou rádu kilohertz. Vrstva si teda udržiava informáciu pôvodného elektrického poľa, má pamäťové vlastnosti.

Kvapalné kryštály

- Podobne ako v pevných látkach aj v nematikách bol pozorovaný deformačný účinok elektrického poľa na homeotropnú nematickú štruktúru. Elektrické pole rádu 10^4 Vm^{-1} orientované kolmo na smer direktorov nematickej vrstvy pretvára orientáciu molekúl vo vrstve. Z molekúl tak vznikajú zakrivené oblúky. Ak nematikum tvoria negatívne dielektrické molekuly, dochádza k vzniku zakrivenej štruktúry. Bez poľa opticky izotropná vrstva sa vplyvom deformácie vyvolanej elektrickým poľom stáva v dôsledku zakrivenia dvojlomnou.

Kvapalné kryštály

- Zo všetkých troch mezomorfných fáz kvapalných kryštálov sú cholesteriká najzaujímavejšie, pretože v nich dochádza v dôsledku špirálovej štruktúry k najväčšiemu počtu javov, najmä optických, ktoré sa nevyskytujú v nematikách a ani v smektikách.

Kvapalné kryštály

- Selektívna farebná reflexia prejavujúca sa jasnou spektrálnou farbou vrstvy cholesterika, ktorá sa mení v bielom svetle v závislosti od uhla pozorovania.
- V závislosti od textúry môžeme pozorovať difrakčné javy v prechádzajúcom alebo odrazenom svetle.

Kvapalné kryštály

- Interakcia svetla s vnútornou periodickou štruktúrou, ktorej perióda je porovnateľná s vlnovou dĺžkou viditeľného až infračerveného svetla, vedie k difrakčným javom. Tieto sa prejavujú ako selektívnu optickou aktivitou cholesterík tak aj vlastnou difrakciou svetla na periodickej štruktúre. Keďže perióda v štruktúre cholesterických domén je porovnateľná s vlnovou dĺžkou svetla, dochádza na nich k braggovskej difrakcii (reflexii).

Kvapalné kryštály

- Vonkajším pôsobením môžeme ovplyvniť krok špirály cholesterík (periódu vrstvy) a tým teda meniť vlnovú dĺžku difraktovaného žiarenia na textúre. Vzhľadom na to, že zmena kroku špirály Δp je veľmi citlivá na pôsobenie vonkajších vplyvom akými sú teplota, tlak, rôzne chemické vplyvy, infračervené a ultrafialové žiarenie, elektrické a magnetické pole, dajú sa cholesteriká použiť ako citlivé senzory alebo meracie prvky pre určovanie hodnôt vyššie spomenutých veličín.

Kvapalné kryštály

- Pri osvetľovaní vrstvy kvapalného kryštálu ku ktorej bola pripojená aspoň jedna priehľadná elektróda sa zistilo, že na elektródach vzniká napätie nezávislé od plošného obsahu elektród. Vo fyzike pevných látok sa tento jav označuje ako **fotovoltaický**.
- Smer intenzity elektrického poľa vytvoreného vo vrstve kvapalného kryštálu závisí od smeru dopadajúceho žiarenia.
- Pre slabé osvetlenia bola zistená monotónna závislosť medzi intenzitou osvetlenia a fotovoltickým napätím. Pre väčšie intenzity dochádza k stavu nasýtenia.

Kvapalné kryštály

- Zaujímavá je aj rastúca závislosť fotovoltaiického napätia, za inak stabilných podmienok, od vlnovej dĺžky použitého osvetlenia.
- Dostatočne silný fotovoltaiický jav môže v kvapalných kryštáloch vyvolať sekundárne aj **elektrooptické** javy.
- Doba nábehu tohto javu prebieha v závislosti od parametrov bunky kvapalného kryštálu, teploty a použitého zdroja žiarenia od milisekúnd až po sekundy. Existencia tohto javu sľubuje zaujímavé a významné aplikácie.

Kvapalné kryštály

- So zmenou teploty menia svoje zafarbenie alebo menia svoju schopnosť rozptyľovať svetlo. Tieto vlastnosti sa využívajú napr. pri hľadaní závad v mikroelektronických obvodoch, kde sa porucha prejaví ohrevom defektného miesta. Nanesením vrstvy cholesterika sa takéto miesto zviditeľní prostredníctvom zmeny farby.

Kvapalné kryštály

- Podobným spôsobom sa kvapalné kryštály využívajú aj v medicíne. Vznik nádorov, podkožných zápalov alebo rôznych kožných infekcií sa totiž tiež prejavuje zvýšenou teplotou. Zmena farby kvapalného kryštálu, ktorú môže vyvolať zmena teploty aj rádu 10^{-3} K, potom indikuje postihnuté miesto v organizme.

Kvapalné kryštály

- kvapalné kryštály nanosené medzi priehl'adnými vodivými elektródami sa dajú použiť ako umelé záclony (napr. v automobiloch, na oknách budov a pod.), ktoré sa do činnosti uvádzajú pripojením elektrického napätia k elektródam.
- najrozšírenejšie aplikácie kvapalných kryštálov však stále patria svetelné ukazovatele alebo tzv. alfanumerické displeje (kalkulačky, ukazovatele času, monitory počítačov, televízory a pod.)

Kvapalné kryštály

- Vzhľadom na to, že sa vlastnosti kvapalných kryštálov ľahko menia pôsobením elektrických, magnetických a ultraakustických polí, môžu byť použité práve na ich zviditeľnenie.
- Displeje z kvapalných kryštálov už boli použité ako záznamové prostriedky pre ultraakustickú a infračervenú holografiiu.
- Môžu sa taktiež uplatniť aj ako prvky čítacích a rozmnožovacích zariadení v rozmnožovacej technike.

Kvapalné kryštály

- Aj napriek veľkému počtu aplikácií kvapalných kryštálov rozdeľujeme ich len do dvoch veľkých skupín, založených na dvoch základných javoch:
- selektívny farebný rozptyl cholesterík vplyvom teploty - jedná sa vlastne o mapovanie teplotných polí, pričom sa využíva teplotná charakteristika cholesterík
- rozptyl svetla riadený elektrickým poľom - pre tieto aplikácie je dôležitou charakteristikou rastúci priebeh reflexného alebo transmisného kontrastu v závislosti od napätia pripojeného na vrstvu kvapalného kryštálu.

Kvapalné kryštály

- LC v optoelektronike sa používajú pre výrobu optických prvkov akými sú retardačné platničky, polarizačné filtre, optické farebné filtre, optické prvky stáčajúce rovinu polarizácie, modulátory svetla, displeje a pod.
- Je možné ich použiť aj ako optické prostredia pre generáciu druhej harmonickej a pre parametrické zosilňovače a oscilátory. Na ďalšie využitie ešte čakajú smektiká a lyotropné kvapalné kryštály.

Kryštalické pevné látky

- Častice sa s najväčšou pravdepodobnosťou fixujú v energeticky najvýhodnejších polohách – najvýhodnejšie usporiadanie vytvára **stavebnú jednotku**.
- Definícia kryštálu v užšom zmysle: tuhé teleso, v ktorom rozloženie stavebných častíc je trojrozmerné periodické.
- Ideálny kryštál
- Reálny kryštál

Kryštalické pevné látky

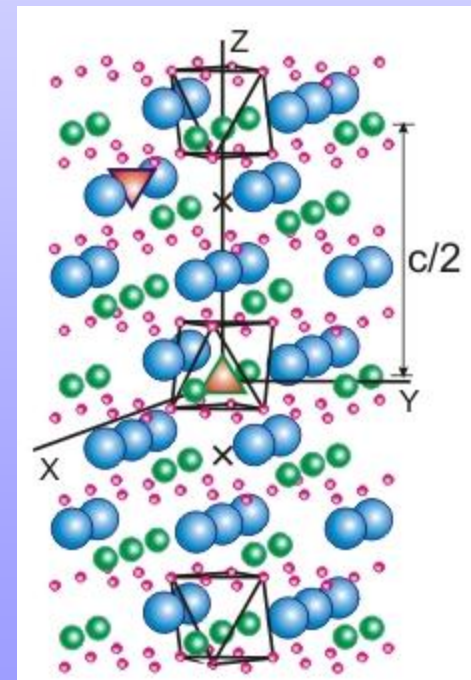
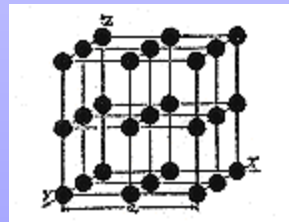
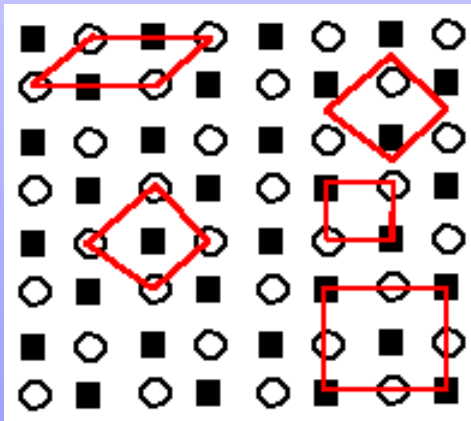
- Schopnosť pevných látok reagovať na vonkajšie podnety sa nazýva **vlastnosť** pevných látok.
- Vlastnosti môžu byť určené:
 - Atómami alebo iónmi (resp. ich pohybom)
 - Pohybom elektrónov, dier, fotónov a pod.
- Pri výklade vlastností pevných látok, ktoré používa súčasná technika sa už nestačí pozeráť na pevnú látku ako na spojité prostredie, ale musíme vziať do úvahy aj ich atómovú stavbu.
- Všímame si štruktúru pevnej látky (z ktorých atómov a molekúl je vytvorená), ako sú atómy a molekuly usporiadané, akými silami sú viazané a pod.
- Kvantovomechanický prístup dokázal predpovedať existenciu nových látok, vysvetliť ich vlastnosti a dať podnet k ich výrobe.
- Fyzika pevných látok neprináša len nové názory na stavbu a štruktúru pevných látok, ale je silným nástrojom pre každého fyzika i technika, ktorý pracuje s materiálom.

Základné pojmy kryštalografie

- Dôležitou charakteristikou pevných látok, ktorá rozhoduje o ich kryštálovej štruktúre je trojrozmerná periodická stavba kryštálu.
- Ak vyjdeme z ľubovoľného bodu v kryštále, ktorý je určený polohovým vektorom \vec{r} a zistíme v ňom ľubovoľnú fyzikálnu charakteristiku popísanú funkciou $f(\vec{r})$, potom trojrozmerná periodickosť znamená, že túto hodnotu charakteristiky zistíme tiež v každom bode
$$\vec{r}' = \vec{r} + u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$$

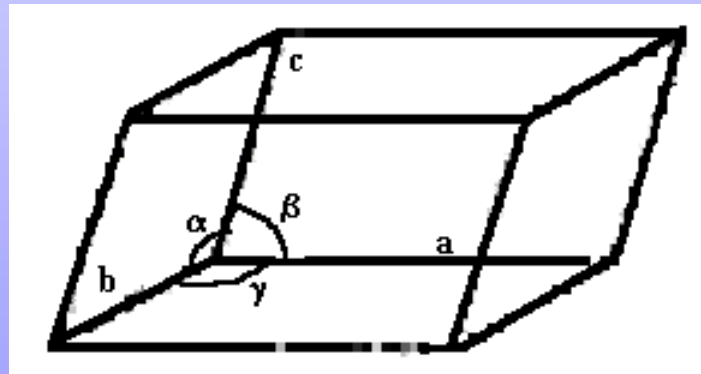
Základné pojmy kryštalografie

u, v, w sú celé čísla a $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sú tri lineárne nezávislé vektory



Základné pojmy kryštalografie

vektory \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} a uhly α , β , γ sú tzv. mriežkové parametre



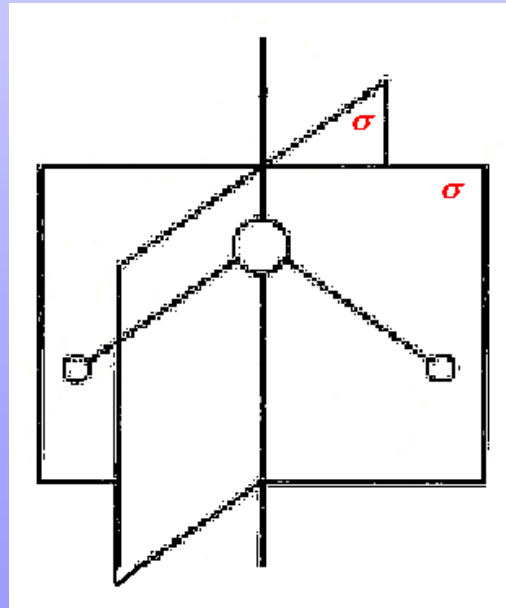
Elementárna bunka kryštálu

Symetria kryštálov

- Ak meriame veličinu popisujúcu fyzikálnu vlastnosť v závislosti od smeru zistíme, že niektoré smery v kryštále sú fyzikálne rovnocenné.
- Rozloženie týchto rovnocenných smerov nie je náhodné, ale podlieha určitým zákonitostiam, ktoré súvisia s vnútornou stavbou kryštálu.
- Stotožnenie fyzikálne ekvivalentných smerov v kryštály môžeme uskutočniť určitými „transformáciami“

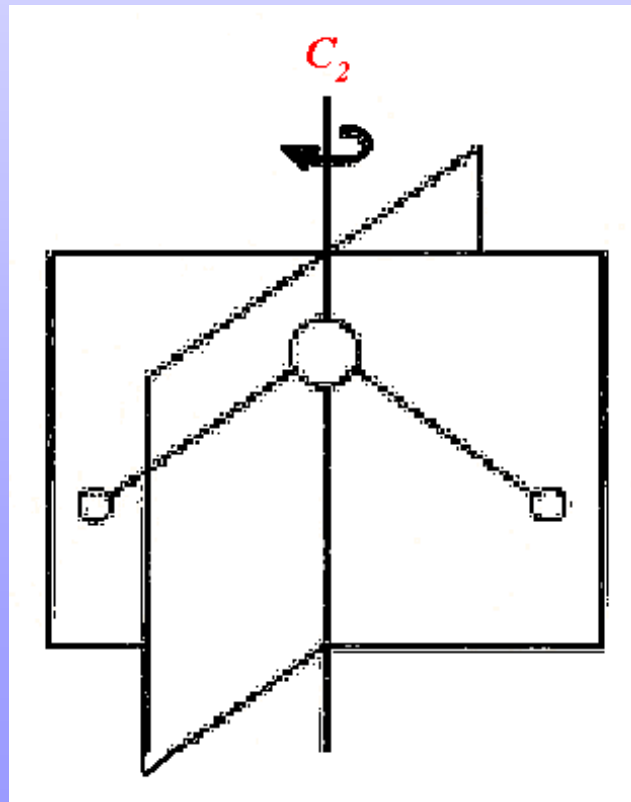
Operácie symetrie

- Translácia
- Zrkadlenie



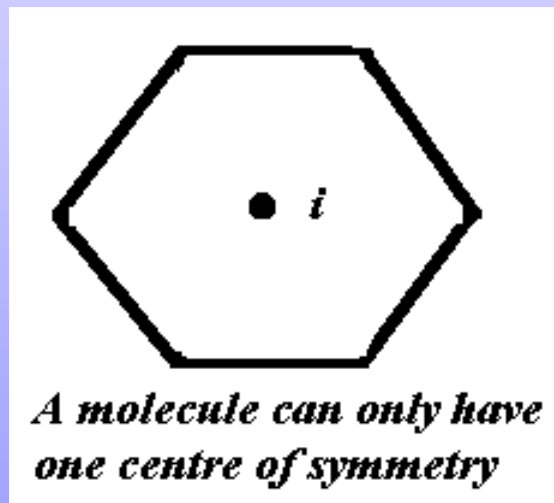
Operácie symetrie

- Rotácia



Operácie symetrie

- Inverzia



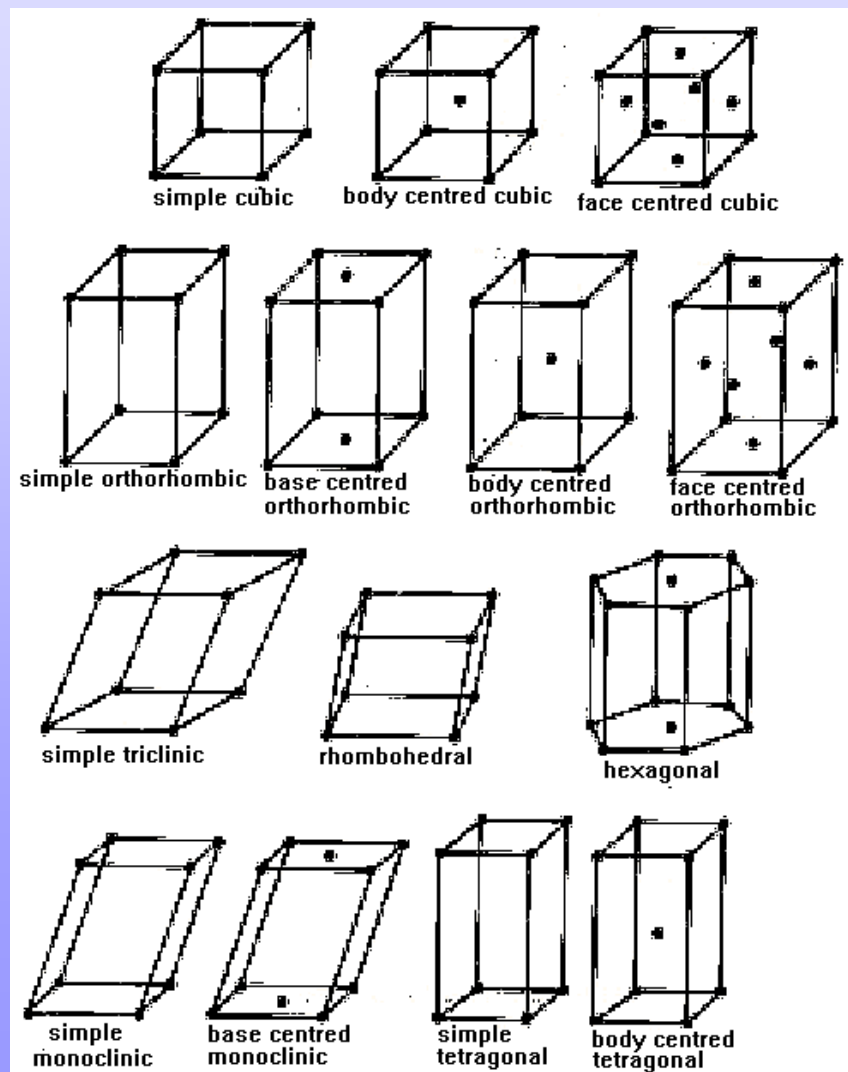
Operácie symetrie

- Skladaním základných prvkov symetrie dostávame spolu 32 rôznych operácií symetrie- tzv. bodových grúp.
- Kryštály, ktoré majú symetriu jednej z 32 bodových grúp tvoria kryštalografickú triedu.
- Symetria bodovej grupy kryštálu sa prenáša na jeho fyzikálnu vlastnosť. Podľa Neumannovho princípu každá fyzikálna vlastnosť kryštálu má minimálne súmernosť jeho bodovej grupy.

Kryštalografické sústavy

- Pre určenie polohy atómov a mriežkových bodov pri stanovovaní štruktúry kryštálu je potrebné vhodne zvolit' súradnicovú sústavu.
- Využíva sa symetria kryštálu.
- Makroskopické prvky symetrie vytvárajú spolu šesť (resp. sedem) kryštalografických sústav súradnicových sústav.

Kryštalografické sústavy



Recipročná mriežka

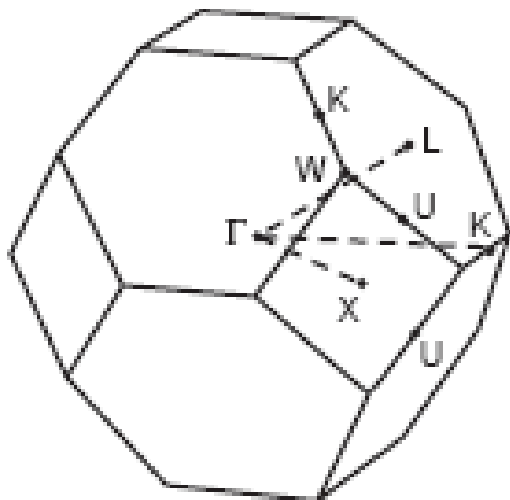
- Fyzikálne predstavy realizované jednoduchými modelmi by sa mali dať ľahko popísať a spracovávať matematicky.
- Kvôli tomu sa vo fyzike pevných látok zavádza termín „recipročná mriežka“.
- Definujeme polohový vektor v recipročnom mriežkovom priestore:

$$\vec{R} = h \cdot \vec{A} + k \cdot \vec{B} + l \cdot \vec{C}$$

Recipročná mriežka

- $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ sú základné vektory recipročného mriežkového priestoru a h, k, l sú tzv. Millerove indexy definujúce mriežkovú rovinu.
- Koncept recipročnej mriežky je nevyhnutný pre pochopenie existencie a spôsob šírenia sa vlnových funkcií elektrónov v periodických štruktúrach a taktiež je potrebný k porozumeniu kvantovomechanických vlastností elektrónov.

Recipročná mriežka



V recipročnom priestore tiež môžeme zostrojiť elementárne bunky. Nazývame ich Brillouinove zóny.

Obr.: 1. Brillouinova zóna v *c*-GaAs

Energetický model pevných látok

- Veľa vlastností pevných látok je určených pohybom elektrónov a zmenou ich energie v kryštálovej mriežke.
- Pri vysvetľovaní týchto vlastností už nevystačíme s klasickým popisom pevných látok, ale je potrebné použiť kvantovomechanický popis.

Energetický model pevných látok

- Vo všeobecnosti je potrebné študovať pohyb elektrónov v periodickom potenciálnom poli mriežky.
- Z praktických dôvodov sa študuje pohyb v 1-D poli nábojov stavebných častíc mriežky – Penney – Kronigov model.

Pásová teória pevných látok

- Elektrón charakterizovaný vlnovou funkciou a orientáciou spinu musí spĺňať tzv. bezčasovú Schrödingerovu rovnicu:

$$H\psi(\vec{r}) = \varepsilon \cdot \psi(\vec{r})$$

- Jej riešením je vlnová funkcia elektrónu v tvare:

$$\psi(\vec{r}) = A \cdot e^{i \cdot (\vec{k} \cdot \vec{r})}$$

- Toto riešenie umožňuje určiť energiu voľného elektrónu:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m}$$

Pásová teória pevných látok

- V potenciálovom periodickom poli mriežky bude vlnová funkcia elektrónu modifikovaná o člen charakterizujúci periodicitu mriežky:

$$\psi(\vec{r}) = A \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \cdot u_k(\vec{r})$$

- Dá sa ukázať, že dosadením do Schrödingerovej rovnice dostaneme rovnaký výsledok ako v predchádzajúcom prípade.
- V praxi to znamená, že pri väčšine úvah vystačíme s 1. Brillouinovou zónou.

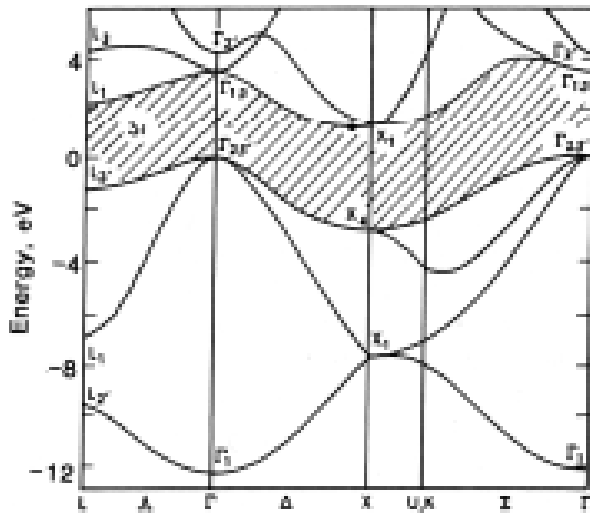
Modely vyšetrujúce pohyb elektrónov v poli mriežky

- **Model slabo viazaných elektrónov:**
 - $E_k(\text{el.}) > E_p(\text{mriežky})$.
 - Elektróny sa šíria ako rovinné vlny a potenciál je považovaný za poruchu.
- **Model silno viazaných elektrónov:**
 - $E_k(\text{el.}) < E_p(\text{mriežky})$.
 - Vlnové funkcie elektrónov sú považované skôr za atómové orbitály (lineárnu kombináciu atómových potenciálov).

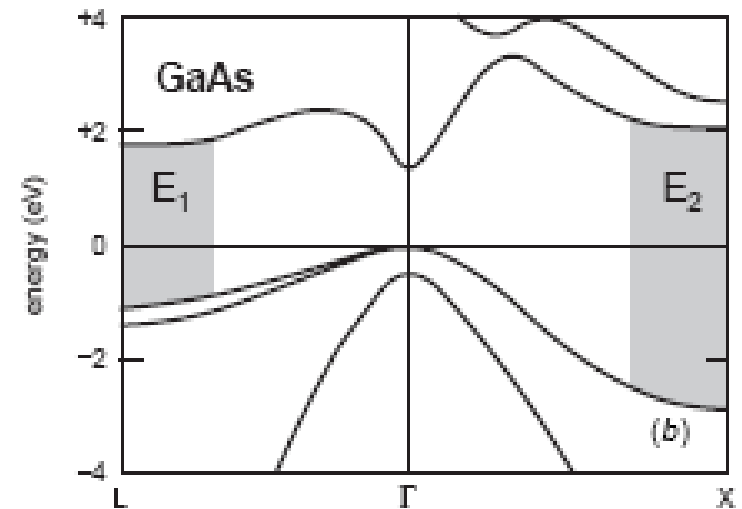
Modely vyšetrujúce pohyb elektrónov v poli mriežky

- Dôležitým dôsledkom oboch modelov je existencia dovolených a zakázaných hodnôt energie, ktoré elektrón v potenciálnom poli mriežky môže nadobúdať.
- Dochádza k vzniku „pásov“ energie.
- K najdôležitejším patria: valenčný pás, zakázaný pás („band gap“) a vodivostný pás.

Pásová štruktúra – schematické zobrazenie



Energy band scheme of silicon in the first Brillouin zone [11].



Klasifikácia pevných látok podľa pásovej štruktúry

- Pásová štruktúra pevných látok umožňuje ich klasifikáciu na vodiče, izolanty a polovodiče.
- Vodiče – majú čiastočne zaplnený vodivostný pás.
- Izolanty – šírka zakázaného pásu $E_g \gg k_B T$
- Polovodiče - $E_g \sim k_B T$ (vlastné, prímiesové).

Pohyb elektrónov v poli mriežky

- Aby sme pochopili elektrické a optické vlastnosti pevných látok, musíme študovať dynamiku elektrónov v periodickom poli mriežky:
- 1. Presná predstava: musíme riešiť Schrödingerovu rovnicu.
- 2. Približná predstava: elektrón sa považuje za vlnový balík a študuje sa jeho pohyb „semiklasicky“.

Pohyb elektrónov v poli mriežky

- Zaujímá nás rýchlosť pohybu elektrónu:

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial E}{\partial \vec{k}}$$

- Elektrón sa v periodickom poli mriežky (bez účinku vonkajších síl) pohybuje konštantou rýchlosťou.
- Ako je to v prípade, že naň pôsobia vonkajšie sily (napr. elektrické pole)?

Pohyb elektrónov v poli mriežky

- Ak aplikujeme vonkajšiu silu na vlnový balík, dôjde k zmene energie elektrónu:

$$\vec{v} \cdot \vec{F} = \frac{dE}{dt} = \frac{1}{\hbar} \cdot \nabla_k E \cdot \hbar \cdot \frac{d\vec{k}}{dt}$$

- Pre silu potom dostaneme:

$$\vec{F} = \hbar \cdot \frac{d\vec{k}}{dt}$$

- Ak zderivujeme rýchlosť podľa času, podľa klasickej fyziky sa dostaneme k pojmu „efektívna hmotnosť“:

$$\frac{1}{m_{eff}} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

Efektívna hmotnosť

- Zrýchlenie udeľuje elektrónu len vonkajšie elektrické pole. Pôsobenie poľa mriežky sa prejavuje v tom, že za prítomnosti vonkajšej sily nie je jeho pohyb určený jeho obyčajnou hmotnosťou m , ale efektívnou hmotnosťou m_{eff} .
- Existencia pásov energie a skutočnosť, že elektrón sa môže za určitých podmienok pohybovať z jedného pásu do druhého umožňuje hovoriť aj o tzv. kvázičasticiach – dierach.
- Efektívne hmotnosti elektrónov a dier sa líšia veľkosťou i znamienkom.

Efektívna hmotnosť

- Koncept efektívnej hmotnosti je veľmi dôležitý pri analýze vlastností polovodičov a zariadení (súčiastok), ktoré sú z nich vyrobené.
- Limitácia teórie efektívnej hmotnosti vyplýva z toho, že pri určitých aplikáciách chceme, aby sa elektrón správal ako vlna, pri iných ako častica. (Súvisí to s rozmermi daných zariadení). Teória efektívnej hmotnosti platí len pre vlnové balíky.

Dopovanie

- Jednou z najdôležitejších technologických vlastností polovodičov je ich schopnosť významne meniť vodivosť ako i ďalšie fyzikálne vlastnosti v dôsledku ich dopovania atómami prvkov cudzích mriežke polovodiča – prímiesami.
- Takéto cudzie atómy narúšajú periodicitu mriežky a dovoľujú vzniknúť novým hladinám energie v zakázanom páse. Hovoríme o tzv. donorových a akceptorových hladinách.

Transportné javy

- V podmienkach tepelnej rovnováhy sú častice s nábojom rozložené podľa Fermi-Diracovej funkcie: $f_0(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-F}{k_0T}\right)+1}}$
- Ak umiestnime kryštál do vonkajšieho poľa (elektrického, magnetického, tepelného,...), potom pohyb nosičov náboja dostáva usporiadaný charakter.
- Nosiče náboja budú popísané nerovnovážnou rozdeľovacou funkciou: $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$

Boltzmannova rovnica

- Rýchlosť zmeny distribučnej funkcie v okolí bodu \vec{r} :

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{\hbar} \vec{F}_t \cdot \nabla_k f + \vec{v} \cdot \nabla_r f + \frac{\partial f}{\partial t}$$

Zmena distribúcie v dôsledku síl - ohmický člen

Lokálna zmena v mieste \vec{r}

Zmena distribúcie v dôsledku koncentračného gradientu – Hallov člen

Boltzmannova rovnica

- Boltzmannova rovnica popisuje javy ako:
 - Elektrická vodivosť
 - Hallov jav
 - Termoelektrické javy
 - Termomagnetické javy
 - Magnetorezistenciu
 - Prenosové javy pri vysokých intenzitách poľa
 - ...

Optické vlastnosti

- Ak svetlo dopadá na polovodič, pozorujeme javy ako absorpcia, odraz a transmisia.
- Veľa dôležitých technologických aplikácií je založených na interakcii svetla a pevnej látky.
- Porozumenie aplikáciám je podmienené štúdiom elektrón-fotónových a elektrón-fonónových interakcií.

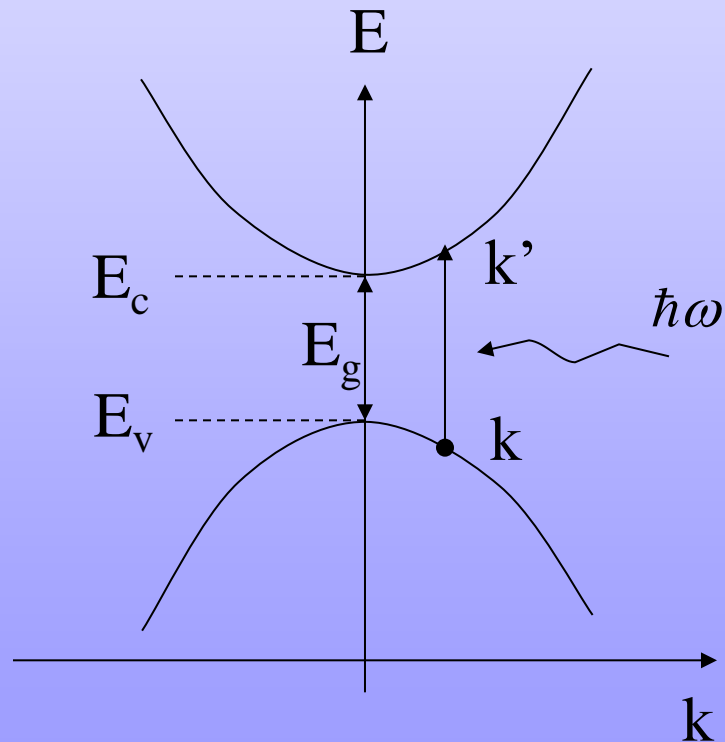
Elektrón-fotónová interakcia

- Pri vyšetřovaní interakcie elektrónu s fotónom sa rieši časovo závislá Schrödingerova rovnica.
- Z jej riešenia vyplýva, aká je pravdepodobnosť prechodu elektrónu zo stavu „0“ s energiou E_0 do stavu „ m “ s energiou E_m :

$$|A_m(t)|^2 = \frac{2\pi |H_{m0}|^2 \cdot t}{\hbar} \cdot \delta(E_m - E_0 - \hbar\omega)$$

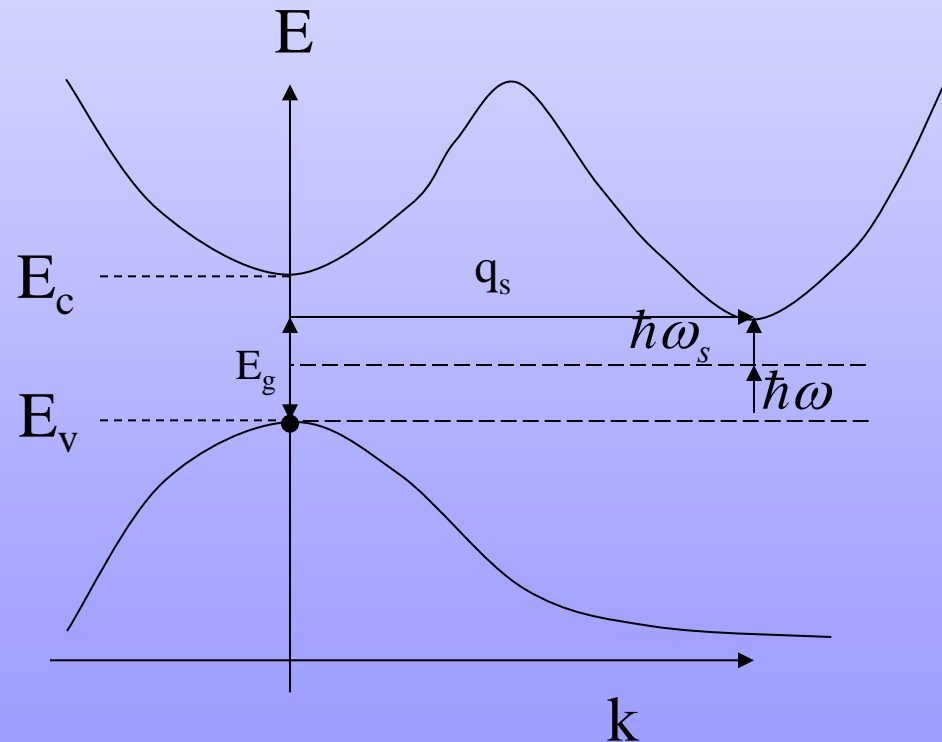
Prechod medzi pásmi

- Priamy prechod



Prechod medzi pásmi

- Nepriamy prechod



Prechody: prímesové centrum-pás

