

## **CORRIMIENTO DE LA BANDA F CON LA TEMPERATURA: UN MODELO SIMPLE**

R. Aceves T., R. Rodríguez M. y J.L. Marín F.

Escuela de Altos Estudios. Departamento de Física  
Apartado Postal A-088. Hermosillo, Sonora

(recibido agosto 6, 1980; aceptado junio 18, 1981)

### **RESUMEN**

Se propone un modelo sencillo con el fin de explicar el corrimiento con la temperatura de la posición de la banda F en algunos halógenos alcalinos. Este modelo está basado en la expansión térmica del cristal. Se encuentra que los corrimientos que predice concuerdan bastante bien con los observados experimentalmente a bajas temperaturas y difieren notablemente a altas. Se discuten estos resultados.

### **ABSTRACT**

A simple model in order to explain the thermal shift of the F Band position in some alkali halides is proposed. The basis of the model is the thermal expansion of the crystal. The model predictions are in agreement, at low temperatures with those measured experimentally; but at high temperature are no longer valid. A discussion is made of these results.

---

\* Trabajo apoyado en parte por DGICSA-SEP

## I. INTRODUCCION

Se observa experimentalmente que algunos cristales iónicos que normalmente son transparentes a la luz visible, se colorean después de ser sometidos a radiaciones como rayos X, rayos  $\gamma$ , luz ultravioleta intensa, partículas cargadas rápidas<sup>(1)</sup>, etc. Por ejemplo el NaCl se torna amarillo y el KBr azul.

Este fenómeno está ampliamente estudiado<sup>(2)</sup> y se sabe que el color característico antes mencionado que adquieren los cristales es debido principalmente a la excitación de electrones de los llamados centros F.

Según el Modelo de De Boer<sup>(3)</sup> el centro F es un sistema constituido por una vacancia de anión (ion negativo) donde ha sido atrapado un electrón (Fig. 1). La banda F está asociada entonces a la excitación del electrón del centro F desde el estado fundamental al primer estado excitado.

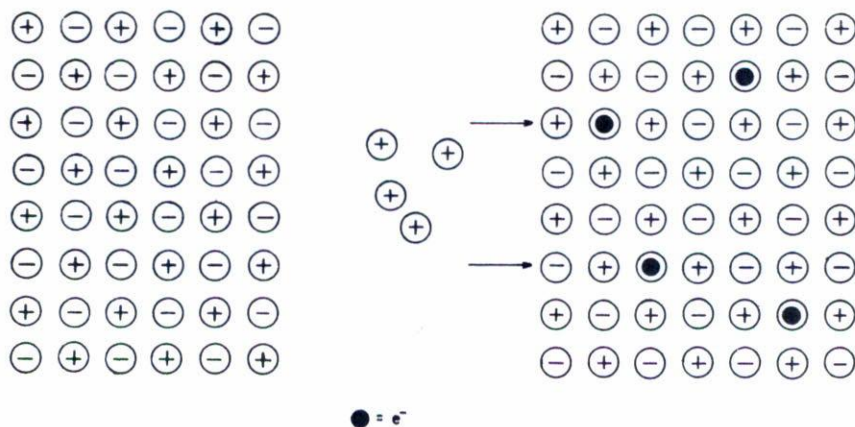


Figura 1

Fig.1 Los centros F (der.) pueden también formarse al calentar un cristal halogenuro alcalino (h.a.) perfecto (izq.) en vapor del metal alcalino, lo cual crea un exceso de vacancias de ion negativo que al atrapar a electrones (e<sup>-</sup>) forman los centros F.

La vacancia en sí, dentro del cristal iónico se puede considerar como un agujero esférico en un medio continuo de acuerdo al modelo de Jost<sup>(4)</sup>. La estructura cristalina entra en consideración al escoger el volumen del agujero de la vacancia como un volumen atómico dentro del

dieléctrico.

Según resultados experimentales la posición de la banda F, depende sistemáticamente del parámetro de la red. Para los halogenuros alcalinos, Mollwo e Ivey encontraron la relación empírica<sup>(5)</sup>

$$\Delta E = 17.7b^{-1.84} \quad , \quad (1)$$

donde b es el parámetro de la red, en la Fig. 2 se comparan resultados experimentales con los calculados. Esta dependencia se explica por una teoría sencilla debida a Stockmann<sup>(6)</sup> la cual supone válido el modelo del centro F de De Boer, se reemplaza la vacancia por una caja de paredes impenetrables de lado d, dentro de la cual está atrapado el electrón. La banda F (absorción) se relaciona con la transición entre el estado base y el primer estado excitado. El modelo funciona sorprendentemente bien y aún se utiliza en la literatura<sup>(7)</sup>.

También se observa que la posición de la banda F, depende de la temperatura a la que se encuentra el cristal, existiendo teorías para explicarlo<sup>(8)</sup> que parten de modelos más sofisticados para el centro F, que el modelo de la caja.

El propósito de este trabajo es utilizar el modelo sencillo mecánico-cuántico de la caja de potencial unido a principios básicos de termodinámica, con el fin de explicar el corrimiento de la banda F con la temperatura.

## II. COMPORTAMIENTO DE LA BANDA F CON LA TEMPERATURA

De acuerdo al modelo de De Boer consideramos el electrón atrapado en una caja (vacancia) cuya anchura es el parámetro de la red, b, y cuyas paredes son impenetrables (Fig.3).

De acuerdo con este modelo basta resolver la ecuación de Schrödinger para el potencial

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < 0, r > b, \\ 0 & \text{si } 0 < r < b, \end{cases}$$

encontrándose que la energía está dada por

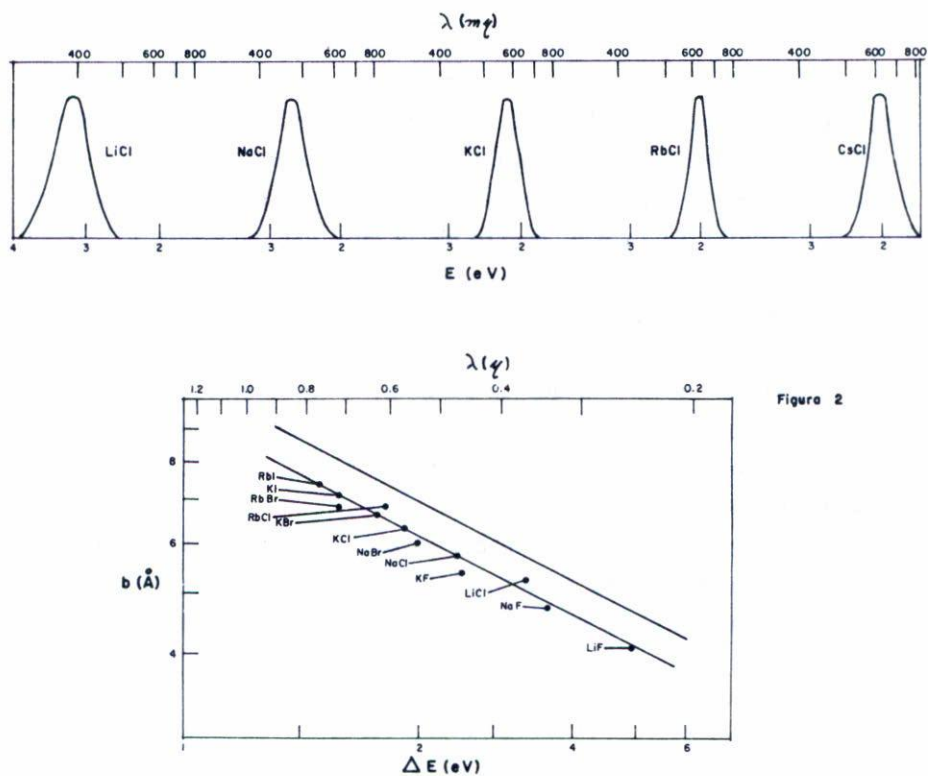
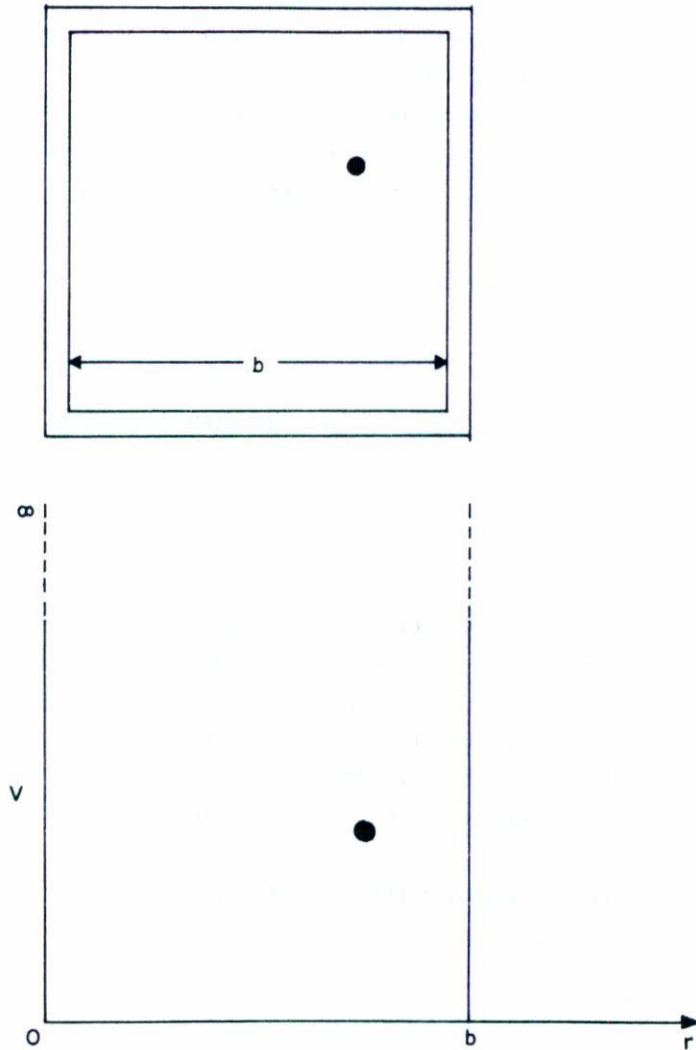


Figura 2

Fig.2 Arriba aparecen bandas F típicas en h.a. Abajo se grafican los máximos de energía de las bandas F a temperatura ambiente de h.a. - (Schulman y Compton, *Color Center in Solids*, Pergamon, N.Y. 1962), siendo la gráfica inferior un ajuste de los valores experimentales con que se obtiene la ecuación (1), la superior es graficada usando el modelo del pozo de Stockman.

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mb^2} \quad , \quad (2)$$

donde  $n = 1, 2, \dots$ ,  $m$  es la masa del electrón,  $b$  es el parámetro de la red y  $h$  es la constante de Planck.



**Figura 3**

Fig.3 Electrón atrapado en una caja de lado  $b$  con paredes impenetrables, que es representada por un pozo infinito.

La posición de la banda F está definida por

$$\Delta E = E_2 - E_1 \equiv \frac{3}{8} \frac{h^2}{mb^2} \quad (3)$$

Por otra parte se puede notar que en el modelo de De Boer, la posición de la banda F depende esencialmente de  $b$ , la cual a su vez es función de la temperatura, esto explicaría la variación de  $\Delta E$  que se observa experimentalmente según varía ésta.

Por lo tanto, nuestro modelo se reduce a proponer una función  $b \equiv b(T)$ , que sea capaz de ajustarse a los resultados experimentales, y esperando linealidad en el fenómeno proponemos:

$$b = \beta T + \gamma \quad (4)$$

con lo cual tendríamos para  $\Delta E$ :

$$\Delta E \equiv \frac{K}{(\beta T + \gamma)^2} \quad (5)$$

con  $K \equiv \frac{3h^2}{8m}$ , a  $T = 0$ ,  $\Delta E \equiv \Delta E_0 = \frac{K}{\gamma^2}$  y tendremos para (5) la expresión

$$\Delta E = \frac{\Delta E_0}{(\alpha T + 1)} \quad (6)$$

donde  $\alpha = \beta/\gamma$ .

Con esto hemos encontrado la posición  $\Delta E$  de la banda F de absorción a una temperatura  $T$  en términos de la posición a  $T = 0$ ,  $\Delta E_0$ .

Identificamos  $\alpha$  con el coeficiente de expansión lineal, considerando que la expansión del cristal es isotrópica.

En la Fig. 4, se muestra una comparación entre los valores calculados con (6) y los observados experimentalmente para varios halogenuros alcalinos.

En el modelo anteriormente discutido,  $\gamma$  es simplemente el parámetro de la red a  $T = 0$ , o sea  $\gamma = b(0) \equiv b_0$  y

$$\beta = \frac{b - b_0}{T} \quad (T > 0);$$

por lo tanto

$$\alpha = \frac{\beta}{\gamma} = \frac{1}{b} \frac{b - b_0}{T} \quad (7)$$

Esta última relación concuerda con la definición del coeficiente de expansión lineal dada por la termodinámica clásica, y sería un parámetro macroscópico asociado al dieléctrico cristalino, en forma similar a la constante dieléctrica utilizada en modelos de semicontinuo <sup>(9)</sup> para calcular efectos de polarización en centros F.

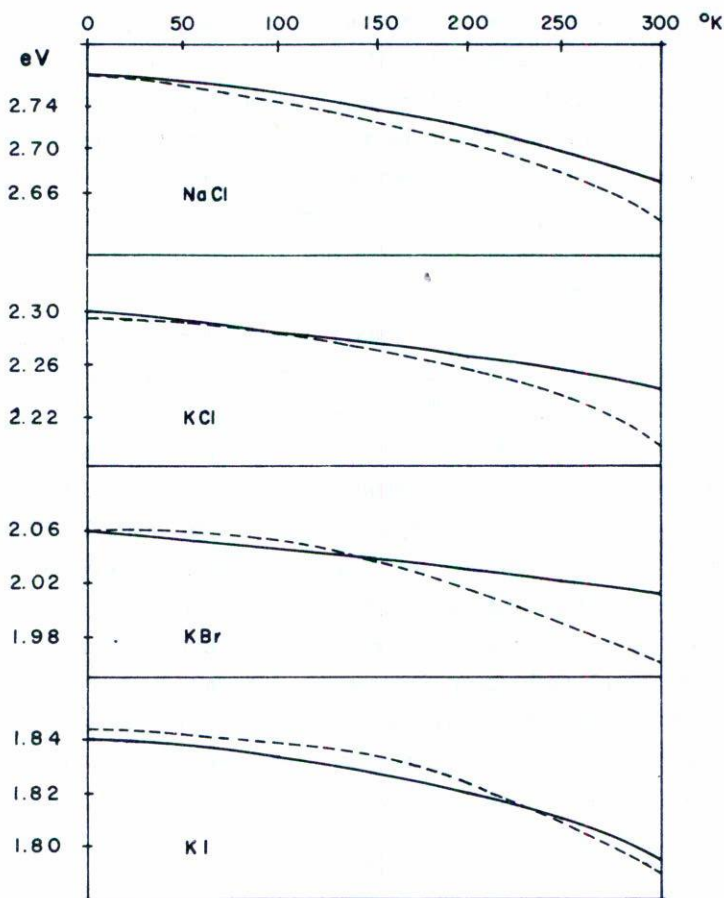


Figura 4

Fig.4 La curva punteada corresponde a las posiciones de la banda F a diversas temperaturas obtenidas con la expresión (6), (se utilizaron los valores de  $\alpha$  reportados en el Handbook of Physics, Cap. IV, - p.137, 3a. Edición, Am. Inst. of Phys.). La curva sólida corresponde a las posiciones de esta banda medida experimentalmente a varias temperaturas. - (De G. A. Russell y C. C. Klick, Phys. Rev., 101 (1956) 1973.

### III. CONCLUSIONES

De la Fig. 4 podemos apreciar que a bajas temperaturas, el modelo propuesto se ajusta bien al experimento aunque se despega conforme se eleva la temperatura.

Podemos concluir que si bien el modelo es simple, da una explicación satisfactoria al corrimiento de la banda a bajas temperaturas.

A altas temperaturas la diferencia es notable, lo que sugiere que el modelo de expansión lineal no sea aplicable por diversas razones.

Una de ellas puede ser la no-localización de modos de vibración del cristal, al contribuir no únicamente los primeros vecinos (como en el caso de bajas temperaturas) sino también vecinos de segundo y mayor orden, por lo tanto es de esperarse que el modelo ya no funcione bien bajo estas condiciones.

Finalmente, cabe mencionar, que existen tratamientos más elaborados para este problema, tal como en el de Konitzer *et al.*<sup>(8)</sup> antes mencionado, o el de Dawson *et al.*<sup>(10)</sup> en los cuales se toma en consideración el espectro de vibración de la red y el carácter discreto de la red, según modelos de ion puntual<sup>(11)</sup>. Sin embargo se quiere hacer énfasis en que los resultados de estos autores, comparados con los presentados aquí, son cualitativamente los mismos y que reflejan la utilidad de modelos de tipo continuo, al usar parámetros macroscópicos como es el caso de la constante dieléctrica, o el coeficiente de expansión lineal usado aquí. Estos modelos, como en el trabajo de Simpson<sup>(9)</sup>, han dado buenos resultados en cálculos de niveles de energía del centro F. Trabajos muy recientes<sup>(12)</sup> siguen haciendo uso de ellos; una revisión sobre algunos de estos modelos aparece en el trabajo de A. Ortiz<sup>(13)</sup>.

### REFERENCIAS

1. Brown, F.C., *Física de los Sólidos*, Editorial Reverté, Barcelona (1970).
2. Markham, J.J., *F Centers in Alkali Halides*, Academic Press, New York (1966).
3. De Boer, J.H., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 56 (1937) 301.
4. Jost, W., *J. Chem. Phys.* 1, (1933) 466.
5. Ivey, H.E., *Phys. Rev.* 47 (1947) 341.
6. Stockmann, F., *Naturwiss.* 39 (1952) 230.
7. Hughes, G.P., *Am. J. Phys.*, 45 (1977) 948.
8. Konitzer, J.D. y Markham, J.H., *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 843.
9. Simpson, H.H., *Proc. Roy. Soc.* A197 (1949) 269.



10. Dawson, R.K. y Pooley, D., *Phys. Stat. Sol.* 35 (1969) 95.
11. Wood, R.F., *J. Phys. Chem. Solids*, 26 (1965) 615.
12. Marín, J.L., Rodríguez, R. y Rufiz Mejía, C., *J. Phys. Soc. Japan* (1981) (por publicarse).
13. Ortiz, A., Tesis de Licenciatura, Universidad de Sonora, (1980) (no publicada).