

ENERGIAS DE FORMACION DE EXCITONES LOCALIZADOS EN IMPUREZAS DE Sn^{2+} EN HALOGENUROS ALCALINOS*

R. Rodríguez Mijangos

Instituto de Física, UNAM
A. Postal 20-364, D.F., 01000
México, D.F.

y

A. Clark Bayon

Centro de Investigación en Física,
Universidad de Sonora,
A. Postal A-088
Hermosillo, Sonora, México

(recibido mayo 2, 1985; aceptado mayo 12, 1986)

RESUMEN

Se calculan las energías de formación de excitones localizados cerca de impurezas sustitucionales de Sn^{2+} en los cristales de halogenuros alcalinos, utilizando el modelo de transferencia del excitón y un ciclo de Born-Haber. Las energías calculadas se acercan a la posición del máximo de la banda D' observada en la región ultravioleta del espectro de absorción óptica de cristales de NaCl, KCl y KBr con impurezas de Sn^{2+} .

* Trabajo apoyado parcialmente por DGIA-UNAM y DGICYSA-SEP.

ABSTRACT

Formation energies of excitons localized near Sn^{2+} substitutional impurities in alkali halide crystals are calculated with the transfer model of the exciton, and a Born-Haber cycle. The energies so calculated are near of the peak position of the D' band observed in the ultraviolet absorption spectra of NaCl, KCl and KBr crystals with Sn^{2+} impurities.

1. INTRODUCCION

Es sabido que, excluyendo a las tierras alcalinas, varias impurezas catiónicas introducen bandas en la región ultravioleta del espectro de absorción óptica de los cristales de halogenuros alcalinos. Sin embargo, son escasas las medidas de absorción en la región cercana a la absorción fundamental de cristales con impurezas, debido, básicamente, a la necesidad de técnicas de ultravioleta al vacío, en la mayoría de los casos.

Entre los sistemas mejor estudiados, están el Cd^{2+} en NaCl, KCl, KBr y KI⁽¹⁾ y el Pb^{2+} en NaCl, KCl, KBr⁽²⁾ y KI⁽³⁾, y existe un artículo de revisión al respecto⁽⁴⁾. Jain y Radhkrishna⁽¹⁾ han sugerido que la banda de más altas energías en los halogenuros de potasio dopados con Cd^{2+} , es debida a la excitación de un halógeno primer vecino de la impureza, en analogía con la banda α , que ha sido interpretada^(5,6) como la formación de un excitón en el modelo de transferencia, junto a una vacancia de anión, Fukuda⁽²⁾ e Inohara⁽⁷⁾ proponen que la banda de más altas energías introducida por iones de configuración s^2 , llamada banda D, es debida a excitón de transferencia localizado junto a la impureza, y que la banda D', de menor energía, que aparece en cristales con Sn^{2+} y Pb^{2+} , es debida a transferencia de electrón del ion halógeno a la impureza. Más recientemente, Tsuboi⁽⁸⁾ ha encontrado experimentalmente tres bandas (D_1 , D_2 , D_3) en orden de energía creciente y realiza un cálculo teórico con orbitales moleculares considerando transferencia de carga a la impureza, encontrando buen acuerdo con los experimentos. Sin embargo, creemos que es físicamente plausible que la absorción óptica excitónica que existe en un cristal puro sea afectada por las impurezas de una manera apreciable en cristales dopados y que esta absorción caiga en el rango de las bandas D. La energía de formación de un excitón cercano a una impureza divalente ha sido calculada

por Lamatsh *et al.* ⁽⁹⁾ para CsI y recientemente por Clark *et al.* ⁽¹⁰⁾ para los halogenuros alcalinos con la estructura del NaCl. El cálculo se basa en el modelo de transferencia del excitón y en el uso de un ciclo tipo Born-Haber, y conduce a la identificación de la banda de más altas energías con excitones localizados junto a impurezas, y a la inmediata del lado de bajas energías, con excitones localizados junto a dipolos impureza-vacancia.

En la Sección 2 damos las generalidades del modelo, descrito anteriormente en (9) y referencias contenidas y damos tablas con los resultados para Sn^{2+} y para Pb^{2+} comparamos con resultados experimentales. En la Sección 3 discutimos los resultados y comparamos los datos experimentales, incluyendo la información de las bandas D y D' según Fukuda ⁽²⁾ y D_1 , D_2 y D_3 según Tsuboi *et al.* ⁽⁸⁾.

2. CALCULO

En el modelo sencillo de transferencia del excitón en cristales iónicos, éste se interpreta como un estado excitado del cristal, en el cual el electrón de valencia de un ion halógeno es transferido a un ion alcalino vecino. El excitón localizado junto a una impureza divalente sustitucional estaría representado esquemáticamente por la Fig.1.

La diferencia de energía entre un excitón libre y el de la Fig.1 tiene tres contribuciones principales: electrostática (E_e), repulsiva (E_r) y de polarización (E_p), así, esta diferencia será

$$h\nu(\text{exc libre}) - h\nu(\text{exc part}) = \Delta E = E_e + E_r + E_p \quad (1)$$

El cambio en energía electrostática entre el excitón libre y el de la Fig. 1 es

$$E_e = e^2 \left(\frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{23}} \right) \quad (2)$$

donde e es la carga del electrón y r_{13} y r_{23} son las magnitudes de los

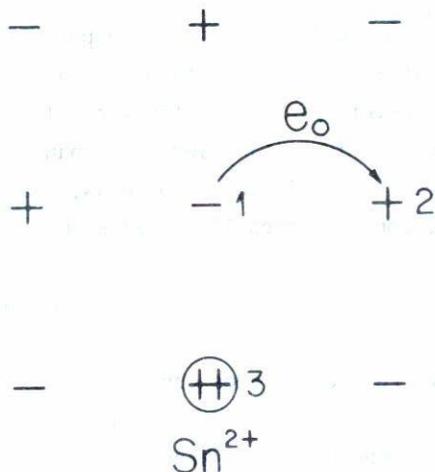


Fig. 1. Representación esquemática de un excitón (1+2) cercano a una impureza divalente (3) en un plano (100) de la estructura NaCl.

vectores r_{13} y r_{23} . El término repulsivo, utilizando la forma exponencial de Born-Mayer, es

$$E_R = b \left\{ C_1 \exp\left(\frac{r_1 - r_- - R}{\rho}\right) - C_{+-} \exp\left(\frac{r_+ + r_- - R}{\rho}\right) \right\}, \quad (3)$$

con r_+ , r_- y r_1 los radios iónicos del halógeno, el alcalino y la impureza, respectivamente, R la distancia de red, ρ y b los parámetros de la interacción y C_1 y C_{+-} constantes que dependen de las cargas y las especies iónicas. Los valores de todas las constantes usadas en este cálculo, exceptuando los referidos a la impureza, son los mismos que en la Ref. 10.

La energía de polarización tiene una contribución Ep_1 debida al momento dipolar inducido en la impureza por el agujero y el electrón del excitón, y otra Ep_2 debida a los desplazamientos inducidos en todo el cristal por la carga extra de la impureza, respecto al catión substituido. Estas contribuciones son

$$Ep_1 = \frac{e^2 R^3}{2} \left(\frac{1}{r_{13}^4} + \frac{1}{r_{23}^4} - \frac{2 \cos(r_{13}, r_{23})}{r_{13}^2 r_{23}^2} \right) (M_I - M_+) \quad , \quad (4)$$

con

$$M'_{I(+)} = \frac{2 \alpha_{I(+)}^2}{\alpha_+ + \alpha_-} \frac{1}{\pi 4} \left(1 - \frac{1}{k_0}\right),$$

siendo α_{I+} , α_+ y α_- las polarizabilidades y k_0 la constante dieléctrica de altas frecuencias, y

$$E p_2 = \frac{-e^2}{R} (A M'_- - B M'_+), \quad (5)$$

con

$$M'_{+(-)} = \frac{\alpha_+ + \alpha_{+(-)}}{\alpha + \frac{1}{2}(\alpha_+ + \alpha_-)} \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{k}\right),$$

en donde α es la polarizabilidad debida a desplazamientos y k la constante dieléctrica estática. A y B son las sumas de la red B,

$$R^4 \left\{ \sum \frac{\cos(r_{2i}, r_{3i})}{r_{2i}^2 r_{3i}^2} - \sum \frac{\cos(r_{1i}, r_{3i})}{r_{1i}^2 r_{3i}^2} \right\},$$

hecha sobre la sub-red de aniones y cationes respectivamente, omitiendo los sitios 1 y 2 de la Fig. 1. Los valores calculados con $A = 1.232$ y $B = 0.7015$.

En la Tabla IA se desglosan los valores obtenidos de ΔE , en sus contribuciones, dadas por las Ecs. (2) - (5).

Para la polarizabilidad α_I del Sn^{2+} se utilizó el valor 3.5 \AA^3 , correspondiente a Sn^{4+} , único disponible en la literatura⁽¹¹⁾. La justificación cuantitativa de hacer esto, es que, para una variación extrema de un 50%, el valor total de la energía, ΔE , variaría un 3%, en el caso menos favorable de NaCl. El radio iónico de Sn^{2+} es $r_I = 1.12 \text{ \AA}$.

Para comparar las posiciones de las bandas de excitón calculadas, con los datos experimentales de las bandas D' , D_1 , D_2 y D_3 , substraemos de la energía del primer pico de excitón libre a TNL, E_0 ⁽¹²⁾, la can

TABLA IA

SISTEMA	E_e	E_r	E_{p_1}	E_{p_2}
NaBr	1.4107	0.0032	0.0604	- 0.6720
Kbr	1.2788	- 0.0889	0.0298	- 0.5631
RbBr	1.2287	- 0.1098	0.0151	- 0.5381
NaI	1.3033	0.0035	0.0354	- 0.6400
KI	1.1943	- 0.0814	0.0192	- 0.5421
RbI	1.1496	- 0.1007	0.0100	- 0.5169
NaF	1.8229	- 0.0025	0.1903	- 0.8096
KF	1.5771	- 0.1042	0.0783	- 0.6719
RbF	1.4932	- 0.1209	0.0351	- 0.6237
LiI	1.4036	0.0770	0.0467	- 0.7369
LiBr	1.5340	0.0974	0.0808	- 0.8104
LiF	2.0964	0.2039	0.3021	- 1.034
LiCl	1.6385	0.0603	0.0911	- 0.8609
NaCl	1.4960	- 0.0047	0.0650	- 0.708
KCl	1.3411	- 0.0940	0.0322	- 0.5766
RbCl	1.2877	- 0.1225	0.0165	- 0.5540

Tabla IA. Valores en eV de las distintas contribuciones a la diferencia de energía ΔE entre un excitón libre y el excitón de la Fig. 1, para el caso del Sn^{2+} en halogenuros alcalinos cristalinos.

TABLA IB

SISTEMA	:Pb ΔE ¹	:Pb ΔE ^{C1}	:Sn ΔE	:Sn ΔE ^{C2}
NaBr:	1.15	1.25	0.80	0.92
KBr:	0.84	0.98	0.66	0.82
RbBr:	0.73	0.86	0.60	0.73
NaI:	1.00	1.11	0.70	0.81
KI:	0.77	0.92	0.59	0.73
RBI:	0.68	0.82	0.54	0.68
NaF:	1.71	1.67	1.20	1.29
KF:	1.06	1.11	0.88	0.96
RbF:	0.89	0.90	0.78	0.87
LiI:	1.21	1.24	0.79	0.83
LiBr:	1.44	1.43	0.90	0.93
LiF:	2.72	2.51	1.57	1.57
LiCl:	1.54	1.53	0.93	0.96
NaCl:	1.23	1.36	0.85	0.99
KCl:	0.87	1.02	0.70	0.86
RbCl:	0.75	0.87	0.63	0.77

¹ de Ref. 10

² Estimada de resultados para Cd de Ref. 10.

Tabla IB. Valores en eV de la diferencia de energía total ΔE y ΔE^C entre el excitón libre y el excitón cerca de una impureza aislada y de un complejo respectivamente para cristales con Pb^{2+} y Sn^{2+} .

tividad ΔE de acuerdo a (1). En la Tabla II hacemos dicha comparación en sistemas en que hay datos experimentales.

En general, las impurezas pueden estar asociadas mayoritariamente a vacancias vecinas, formando complejos impureza-vacancia vecina. La teoría y cálculos para la energía de formación de excitones cerca de complejos, se desarrolló en detalle en el trabajo anterior a éste, de Clark *et al.* ⁽¹⁰⁾. Se encontraron valores para halogenuros alcalinos dopados con Mn^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} y Pb^{2+} . De estos resultados se puede inferir que el cambio del valor de energía para la excitón cerca del complejo, respecto al valor de excitón cerca de impureza aislada, es pequeño y es decreciente conforme mayor es el peso atómico de la impureza. Ya que $Z = 50$ para el Sn y $Z = 48$ para el Cd, es razonable suponer que la razón entre los cambios de energía de excitón en complejo a excitón en impureza aislada sean prácticamente iguales. Así, con esta suposición estimamos las energías de excitón en complejos para halogenuros alcalinos con Sn^{2+} , los cuales aparecen en la Tabla IB, conjuntamente con los valores para excitón en impureza aislada.

3. DISCUSION

Fukuda ⁽²⁾ identifica tentativamente a la banda D' observada en NaCl, KCl y KBr, con impurezas de Pb^{2+} por separado, con estados de transferencia que involucran el movimiento de un electrón, de anión halógeno vecino, al ion impureza. Se argumenta la considerable diferencia en energía entre esta banda y el primer pico de excitón, que no se esperaría para un excitón perturbado. Para la banda D supone un origen que es el equivalente a la formación de excitón de transferencia, cercano a la impureza, como es tratado en este trabajo.

Tsuboi ⁽³⁾ asocia a las dos bandas con transiciones de transferencia de carga del ion halógeno al ion impureza en un complejo IX_6 , donde I representa al ion impureza y X al ion halógeno. Esta identificación la hace en base a la semejanza entre las bandas D' y D y dos bandas que han sido observadas en los complejos iónicos $TeCl_6^{2-}$ y $TeBr_6^{2-}$ en solventes no acuosos y que involucran transferencia de carga a la impureza.

En un trabajo más reciente sobre el tema, Tsuboi *et al.* ⁽⁸⁾ concre

TABLA II

SISTEMA	E_0	$E(\text{teo})$	$E(\text{Teo})$	$E(D_1)^1$	$E(D_1^1)^2$	$E(i_2)^1$	$E(D_3)^1$
NaCl:Sn	7.96	0.85 (0.99)	7.11 (6.97)		7.35		
:Pb		1.23 (1.36)	6.73 (6.60)		6.65		
KCl:Sn	7.76	0.70 (0.86)	7.06 (6.90)	6.78	7.15	7.13	7.43
:Pb		0.87 (1.02)	6.89 (6.74)		6.53		
KBr:Sn	6.77	0.66 (0.82)	6.11 (5.95)		6.15		
:Pb		0.84 (0.98)	5.93 (5.79)	6.2	5.75 ²	6.46	
KI:Sn	5.88	0.59 (0.73)	5.29 (5.15)	4.92		5.21	5.51
:Pb		0.77 (0.92)	5.11 (4.96)		4.91		

¹ Tsuboi Ref. (13)

² Fukuda Ref. (2)

Tabla II. Valores de la energía de formación $E=E_0-\Delta E$, según la Ec.(1), de excitones localizados junto a la impureza (Fig.1) y al complejo impureza-vacancia (entre paréntesis), comparados con las posiciones de las bandas D' , D_1 , D_2 y D_3 .

tizan la suposición acerca de la banda D como producida por transferencia de carga del electrón a la impureza, realizando cálculos que utilizan técnicas de orbitales moleculares, para concluir que las tres bandas que detectan, denominadas D_1 , D_2 y D_3 , que resuelven en el espectro de absorción óptico de altas energías, en halogenuros alcalinos cristalinos con iones tipo s^2 , se debe a transferencia de carga a la impureza. En general la banda D detectada por Fukuda⁽²⁾ es similar a la banda D_3 de Tsuboi⁽¹³⁾.

Sin embargo la última posibilidad apuntada arriba, de que subsista la transición típica del excitón de transferencia del electrón entre iones de la red normal, no puede descartarse a priori, ya que es físicamente plausible y la observación de la Tabla II nos puede llevar a alguna conclusión en este sentido.

De la Tabla II podemos observar, que sistemáticamente el valor teórico para la energía de excitón cerca de un complejo, en cristales con Pb^{2+} , está cerca del valor experimental de la banda D^1 . En el caso de cristales con Sn^{2+} , los valores también se acercan al valor experimental de la banda D^1 , aunque en menor medida que el caso de cristales con Pb^{2+} . En el caso de cristales con Sn^{2+} los valores que más se acercan son los de excitón cerca de impureza aislada. En algunos casos los valores experimentales podrían tal vez estar detectando esta situación. También, el efecto de polarización Ep_1 , debido a la interacción del agujero y el electrón con el momento dipolar inducido por ellos en la impureza, podría no estarse detectando en el experimento, ya que la absorción óptica medida, refleja el instante de la transición del electrón y Ep_1 refleja un efecto estático que implica al excitón ya estabilizado. Si el término Ep_1 no se toma en cuenta para comparar con los valores experimentales, los resultados para E teóricos crecerían y en el caso de cristales con Sn^{2+} se acercarían al valor de la banda D^1 ; aunque Ep_1 es pequeña.

Así podemos concluir, a la luz de los cálculos realizados, que la banda D^1 puede deberse a una perturbación por la impureza, de la transición de excitón, típica en cristales puros, esta banda de excitón puede estar mezclada con otras transiciones tipo transferencia de carga a la impureza, como es la banda D_2 en $KCl:Sn$, que es similar a la banda D^1 , según resultados experimentales. También el valor teórico en $KI:Sn^{2+}$

es muy cercano al valor de la banda D_2 . Otro argumento que puede sopor tar esta situación es que, según Tsuboi⁽¹³⁾, la razón de intensidades de las tres bandas D_1 , D_2 y D_3 es de 1:2.5:1.8, siendo por lo tanto la D_2 más intensa que las otras dos. Sin embargo en ciertos casos también po dría confundirse con otras bandas, como la banda D_1 en KCl:Sn, la cual sería una transición de baja probabilidad.

Para aclarar más sobre las posibilidades señaladas arriba, es necesario realizar más trabajo, tanto experimental como teórico.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. Carlos Ruíz Mejía su apoyo en el desarrollo de este trabajo, así como a los doctores Julio Rubio, José Manuel Hernández y Marcelino Barboza, por darnos la oportunidad de presentar resultados preliminares en el Ier. Taller de Propiedades Ópticas y Eléc tricas de Defectos en Sólidos no Metálicos, realizado en la Universi dad de Sonora, Hermosillo, Son., en octubre de 1984.

REFERENCIAS

1. S.C. Jain, S. Radhakrishna, *Phys. Rev.* 172 (1968)972.
2. A. Fukuda, *Sci. Light* (Japan) 13 (1964) 64.
3. T. Tsuboi, *Phys. Stat. Sol.*, (b) 96 (1979) 321.
4. V.K. Jain, *Phys. Stat. Sol.*, (b) 44 (1971) 11.
5. F. Bassani, N. Inchauspé, *Phys. Rev.* 105 (1957) 819.
6. A.A. Tsertsvadze, *Sov. Phys. Sol. St.* 3 (1961) 241.
7. K. Inohara, *Sci. Light*, (Japan) 14 (1965) 92.
8. T. Tsuboi, S. Sakoda, *Phys. Rev.* B 22 (1980) 4972.
9. H. Lamatsch, J. Rossel, E. Saurer, *Phys. Stat. Sol.* (b) 46 (1971) 687.
10. A. Clark, J.L. Marín, R. Rodríguez, C. Ruíz Mejía, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 10 (1984) 185.
11. J.R. Teesman, A.H. Kahn, W. Shokley, *Phys. Rev.* 92 (1953) 890.
12. J.E. Eby, K.J. Teegarden, D.B. Dutton, *Phys. Rev.* 116 (1959) 1099.
13. T. Tsuboi, *Physica* 96B (1979) 341.