

Estudio del corrimiento de la banda F en cristales mixtos con modelos sencillos

R. Rodríguez Mijangos

*Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora,
Apdo. Postal A-88, 83190 Hermosillo, Sonora. México.*

E. Camarillo

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México.
Apdo. Postal 20-364, 01000 México, D.F.*

(recibido el 6 de diciembre de 1985; aceptado el 3 de junio de 1987)

Resumen. Se estudia el corrimiento de la banda F en halogenuros alcalinos cristalinos mixtos, usando los modelos simples del pozo de potencial infinito [13] y del átomo de hidrógeno sumergido en un dieléctrico [15]. Se aplica la regla de Vegard para la constante de la red como cantidad física del cristal mixto y se usa una expresión análoga para la constante dieléctrica. Se obtiene como resultado para el corrimiento una expresión analítica que es función de la concentración volumétrica de los componentes mixtos. Se encuentra que los valores calculados muestran el compartimiento cualitativo correcto en relación a los valores experimentales.

Abstract. The shift of the F band in mixed alkali halide crystals is studied, using the simple models of the infinite potential well [13] and the hydrogen atom embedded in a dielectric [15]. As regards the physical quantities of the mixed crystals, Vegard's Rule is applied to the lattice constant, and an analogous expression is used for the dielectric constant. As a result an analytical expression function of volumetric concentration of mixed components is obtained for the shift. It is found that the calculated values show the correct qualitative behavior in relation to the experimental values.

PACS: 75.50.-w

1. Introducción

Actualmente existe un renovado interés en el estudio de los cristales mixtos, tanto en el aspecto experimental [1, 2] como en el teórico [3]. Esto ha motivado el presente trabajo en el que se realiza un estudio teórico, con la utilización de modelos sencillos, del corrimiento de la banda F de absorción en cristales mixtos de halogenuros alcalinos coloreados. Este estudio nos permitirá darnos una idea del comportamiento de algunas propiedades físicas de estos cristales y quizá poder desarrollar modelos más elaborados posteriormente. Hasta la fecha, el estudio de los centros de color en los halogenuros alcalinos mixtos ha sido muy escueto, existiendo principalmente los trabajos experimentales realizados por Smakula *et al.* [4] y Gnaedinger [5]. El primero obtuvo resultados del espectro de absorción en varios centros de color en cristales mixtos de $KCl:KBr$, $KCl:RbCl$ y $RbCl:KBr$, a diversas concentraciones. Recientemente Veeresham *et al.* han estudiado varias propiedades de los cristales mixtos [6, 7]; en particular, han medido el corrimiento de la banda F de absorción [6] en cristales de $KCl:KBr$ para diversas concentraciones de las componentes. Smakula *et al.* [4] también han estudiado estos cristales y sus valores para el corrimiento de la banda F son menores que los reportados por Veeresham *et al.* [6].

En el aspecto teórico Logatorov y Evarestov [8, 9] han realizado cálculos usando teorías de ion puntual [9] del corrimiento de la banda F en cristales de $KCl:NaCl$ con una concentración volumétrica de 50% de cada uno de los componentes, siendo sus cálculos laboriosos y restringida la información obtenida. Gnaedinger [5] discutió modelos basados en teorías de dispersión para predecir algunos parámetros de la banda F ; pero no explicó el comportamiento no lineal del corrimiento de la banda F que se observaba.

Para el estudio teórico de la banda F en halogenuros alcalinos cristalinos puros, los modelos del semicontinuo han reportado buenos resultados [10, 11, 12], y su aplicación puede ser útil en cristales mixtos; sin embargo, supone la utilización de parámetros físicos para los cristales mixtos, equivalentes a los utilizados en cristales

puros, tales como la constante de red y la constante dieléctrica. Para la constante de red, Logatorov y Evarestov [9] utilizaron para sus cálculos la regla de Vegard [7, 13] la cual predice una variación lineal de la concentración volumétrica de los componentes mixtos.

Dos modelos simples para el centro F permiten analizar en forma separada el corrimiento de la banda F usando parámetros físicos equivalentes, uno de ellos es el modelo de pozo infinito [14, 15], que da resultados razonables para la banda F en cristales puros y que permite usar una constante de red equivalente en cristales mixtos. El otro modelo es el del átomo de hidrógeno sumergido en el dieléctrico [16] que permite utilizar una constante dieléctrica equivalente. Para esta constante dieléctrica proponemos una relación análoga a la regla de Vegard, dadas las propiedades lineales de los halogenuros alcalinos cristalinos.

Así, utilizando el modelo del pozo de potencial y con el uso de la regla de Vegard calculamos los corrimientos de la banda F en varios cristales mixtos. El uso de este modelo permitirá obtener una relación funcional del corrimiento de energía y la concentración volumétrica de los componentes mixtos que puede ser útil. Se comparan los valores obtenidos de esta relación con resultados experimentales de Smakula *et al.* [4], Gnaedinger [5] y Veeresham *et al.* [6]. Para estudiar el efecto de la constante dieléctrica aquí propuesta para los cristales mixtos, se calcula el corrimiento de la banda F usando el modelo del átomo de hidrógeno para el centro F [16]. Se analizan los cálculos para los mismos cristales mixtos tratados con el modelo de pozo y se comparan con los mismos resultados experimentales. También se obtiene una relación funcional entre el corrimiento de la energía y la concentración.

En la siguiente sección se dan los detalles teóricos de los cálculos realizados y en la última sección se presentan los resultados obtenidos y las conclusiones.

2. Teoría

Es un resultado muy conocido de la mecánica cuántica elemental

que la energía de transición entre los dos primeros estados de un electrón en un pozo rectangular tridimensional infinito es de la forma

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}, \quad (1)$$

donde $1s$ denota el estado base, $2p$ el estado excitado, m la masa del electrón, \hbar la constante de Planck dividida por 2π y a es la distancia desde el origen a la barrera de potencial. Por tanto, si suponemos al electrón del centro F atrapado en el pozo con las características anteriores, la energía de la banda F , E_F , puede escribirse como

$$E_F = C_p a^{-2}; \quad (2)$$

si tomamos al parámetro de red a como la separación entre vecinos cercanos en la red y a C_p una constante que depende de las unidades empleadas.

Por otro lado, con el modelo del átomo de hidrógeno, se supone que el electrón se mueve en un campo coulombiano dentro de un medio dieléctrico de constante dieléctrica efectiva k , la constante dieléctrica óptica. En este modelo la energía de absorción entre los dos primeros estados estaría dada por

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3e^4 m}{8\hbar^2 k^2}, \quad (3)$$

donde e es la carga del electrón, m su masa, \hbar la constante de Planck dividida entre 2π y k la constante dieléctrica óptica. Si suponemos al centro F como un átomo de hidrógeno, de acuerdo con las características anteriores, la energía de absorción del centro F estará dada por

$$E_F = C_H k^{-2}, \quad (4)$$

donde C_H es una constante que depende de las unidades empleadas.

Entonces, para utilizar las constantes físicas equivalentes para cristales mixtos, usamos en la expresión (2), la regla de Vegard [13] para el cristal mixto $Mm_{(1-X)} : Nn_X$:

$$a_M = a_2 X + a_1 (1 - X), \quad (5)$$

en donde a_2 es la distancia entre vecinos cercanos de la red de la componente Nn y a_1 la distancia entre vecinos cercanos de la componente Mm y X la concentración volumétrica.

Si consideramos un comportamiento del mismo tipo para la constante dieléctrica:

$$K_M = K_2X + k_1(1 - X). \quad (6)$$

Entonces tendremos para la banda F de un cristal mixto, en cualquiera de los dos modelos aquí discutidos en función de la concentración, la expresión

$$E_F(X) = C[b_2X + b_1(1 - X)]^{-2}, \quad (7)$$

donde C es c_p o C_H según el modelo de pozo o hidrogenoide respectivamente, b es a o k , el parámetro de red o la constante dieléctrica, para la concentración dada en los modelos mencionados.

Para obtener el corrimiento de la banda F en el cristal mixto, usamos como referencia la línea recta que une las energías de los picos de la banda F de los componentes puros, en un diagrama de energía contra concentración (Fig. 1); o sea, el corrimiento de la banda F , $\Delta E(X)$ sería

$$\Delta E(X) = E_F(X) - E_1 - (E_2 - E_1)X, \quad (8)$$

donde E_2 es el pico de la banda F de la componente con constante de red a_2 y E_1 el pico de la otra componente y constante de red a_1 . $E_F(X)$ se obtiene usando los modelos discutidos para cada concentración X . Este corrimiento es el que se va a comparar con los valores experimentales.

3. Resultados y conclusiones

Con el objeto de corroborar la regla de Vegard, con resultados experimentales, en la tabla I se presentan los cálculos para la constante de red de cristales mixtos de $\text{KCl}:\text{RbCl}$, usando la regla de

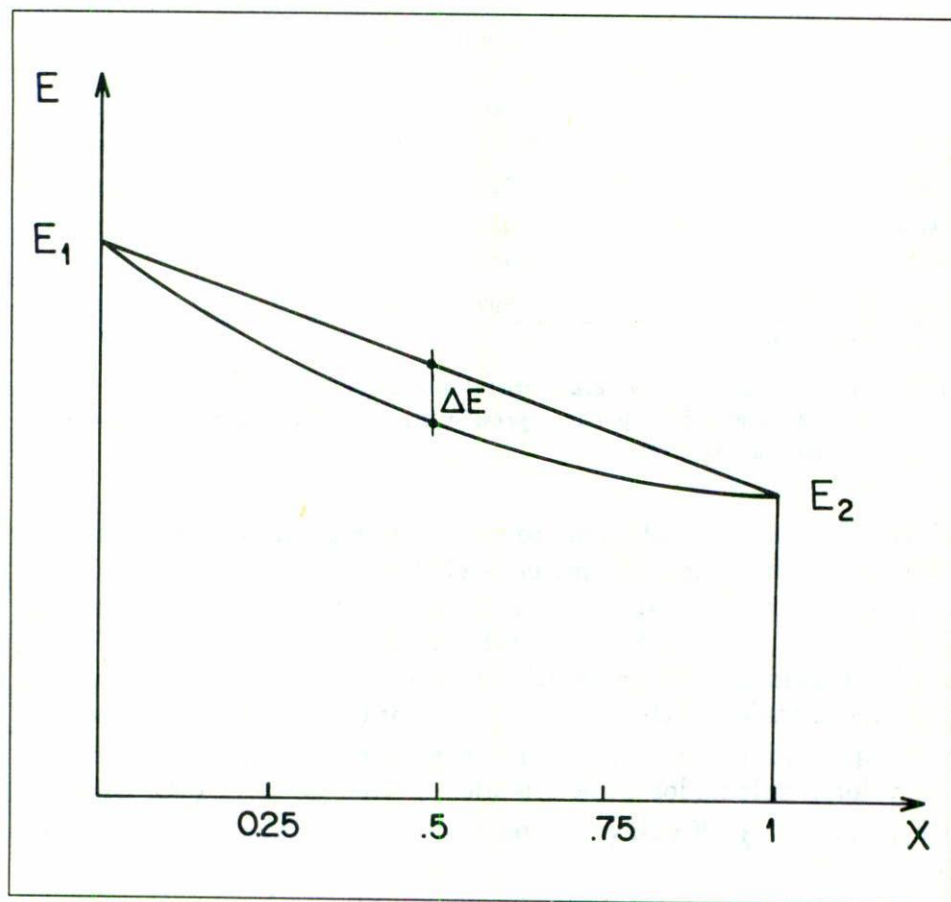


FIGURA 1. Comportamiento típico de $E(X)$. E_1 y E_2 son valores de energía de los picos de la banda F en los componentes puros del cristal mixto, representados en unidades arbitrarias.

Vegard y comparando con los valores experimentales reportados por Gnaedinger [5]. Se puede observar una buena correlación.

En la tabla II se presentan las energías de la banda F usando el modelo de pozo (MP) y el modelo del átomo de hidrógeno (MAH) para los halogenuros de potasio y los halogenuros de rubidio comparados con los resultados experimentales; se puede observar que

$K_{(1-X)}Cl:Rb_XCl$		
X	a_M	$a(\text{exp})^*$
0.	6.292	6.292
8.7	6.318	6.322
47.5	6.435	6.431
66.2	6.4906	4.691
99.9	6.592	6.592

* De Gnaedinger [5].

TABLA I. Constante de red para el cristal mixto a_M , obtenida utilizando la regla de Vergad dada por la expresión (5). Las unidades de la constante de red en angstroms.

el MP nos da sistemáticamente valores por arriba de los resultados experimentales, mientras que el MAH los presenta más dispersos alrededor de los resultados experimentales y en general más cercanos. Por lo tanto, se puede considerar un mejor modelo para el centro F . En seguida, en la tabla III, se presentan los valores calculados para los cristales mixtos de $KCl_{(1-X)}KBr_X$, usando la expresión (8) y comparándolos con los valores experimentales y en la tabla IV los valores calculados para cristales mixtos de $K_{(1-X)}Cl:Br_XCl$ y $Rb_{(1-X)}Cl_{(1-X)}:K_XBr_X$ comparándolos con valores experimentales.

De los valores presentados en estas tablas podemos observar que la variación del corrimiento en función de la concentración, tiene el comportamiento cualitativo correcto que tienen los resultados experimentales, siendo menores en magnitud. También podemos observar en la tabla III que los resultados experimentales de Smakula *et al.* [4] y Veeresham *et al.* [6] difieren sensiblemente entre sí, para los mismos cristales y las mismas concentraciones. Al parecer Veeresham *et al.* [6] hicieron sus experimentos a temperatura ambiente y Smakula *et al.* [6] a $190^\circ C$; sin embargo, es dudoso que esto sea la raíz de la diferencia, ya que en general el corrimiento difiere poco con la temperatura según podemos observar en la tabla IV por los valo-

	E_F MP	E_F MAH	$E_F(\text{exp})^*$
KF	3.94	2.98	2.847
KCl	2.85	2.13	2.313
KBr	2.603	1.86	2.064
KI	2.26	1.49	1.875
RbF	3.56	2.66	2.428
RbCl	2.597	2.13	2.050
RbBr	2.38	1.86	1.857
RbI	2.09	1.52	1.708

* De W.B. Fowler [15].

TABLA II. E_F en eV, obtenida con las expresiones (2) y (4), con $c_p = 28.3$ si a está en angstroms y $C_H = 10.2$. Para todas las tablas se han usado datos en las constantes de red y dieléctrica de W.B. Fowler [15].

	KCl _(1-X) :KBr _X		
X	0.33	0.5	0.67
$\Delta E(X)_{\text{MAH}}$	-0.006	-0.0066	-0.0057
$\Delta E(X)_{\text{MP}}$	-0.004	-0.0045	-0.0039
^a $\Delta E(\text{exp})_S$	-0.017	-0.022	-0.0298
^b $\Delta E(\text{exp})_V$	-0.0296	-0.034	-0.025

^a De Smakula *et al.* [4].

^b De Veeresham *et al.* [6].

TABLA III. $\Delta E(X)$ en eV, obtenidos con la expresión (7) y comparados con valores experimentales del corrimiento $\Delta E(\text{exp})$, obtenidos con una expresión análoga a (7), en la cual se usan los valores experimentales reportados por los autores. Se usó $c_p = 28.3$ si a está en angstroms y $C_H = 10.2$.

res reportados por Gnaedinger [5] de valores de la banda F a dos temperaturas distintas. En esta misma tabla sólo aparece el efecto obtenido por el MP, ya que el MAH no da ninguna contribución

K _(1-X) Cl:Rb _X Cl						
<i>X</i>	0.215	0.25	0.475	0.5	0.662	0.75
$\Delta E(X)$	-0.003	-0.0031	-0.004	-0.0041	-0.0036	-0.003
^a $\Delta E(\text{exp})_S$	—	-0.013	—	-0.028	—	-0.0276
* G_{ETA}	-0.0269	—	-0.031	—	-0.022	—
** G_{ETNL}	-0.031	—	-0.032	—	-0.024	—

Rb _(1-X) Cl _(1-X) :K _X Br _X			
<i>X</i>	0.25	0.5	0.75
$\Delta E(X)_{MAH}$	-0.005	-0.0066	-0.0048
$\Delta E(X)_{MP}$	-0.00007	-0.00009	-0.00007
^a $\Delta E(\text{exp})_S$	-0.01	-0.025	0.016

^a De Smakula *et al.* [4].

^b De Gnaedinger [5].

* Temperatura ambiente.

** Temperatura de nitrógeno líquido.

TABLA IV. $\Delta E(X)$ y $\Delta E(\text{exp})$ en eV, obtenidos con los mismos criterios apuntados en la tabla III.

debido a que $k = 2.19$ para los dos componentes y ésta no varía con la concentración.

Por lo anteriormente expuesto podemos concluir que los modelos aquí tratados dan por resultado un comportamiento cualitativo correcto del corrimiento teórico de la banda F' , según se observa en la Fig. 1, mismo que no ha sido establecido por los modelos de Gnaedinger [4] y Logatorov y Evarestov [9]. Además, son una buena base para tratar el problema con modelos del semicontinuo, tales como los de Simpson [17] y Krumhansl [18] los cuales contienen potenciales tipo pozo y coulombiano por regiones y pueden dar mejores resultados ya que tienen posibilidades de cambiar simultáneamente a_M y k_M y además otras cantidades físicas que pueden ser importantes; sin embargo, la solución sería necesariamente implementada por métodos numéricos sin solución analítica.

Por otro lado, creemos que realizar trabajo experimental sobre cristales mixtos coloreados todavía puede ser de mucha utilidad. En particular, puede ser de interés hacer mediciones de constantes dieléctricas en cristales mixtos, para los cuales hay cierta evidencia [19] de que se maximizan en una concentración de 50-50 para KCl:KBr, así, puede tenerse un comportamiento no-lineal respecto a la concentración. Este desacuerdo de las propiedades lineales esperadas en cristales ideales, que puede deberse según Hari-Babu *et al.* [20] a que en los cristales mixtos se forman muchos defectos tales como dislocaciones, es lo que aleja al cristal de la linealidad. El uso de constantes dieléctricas diferentes a las usadas aquí puede hacer crecer los valores teóricos del corrimiento de la banda F y acercarlos a los valores experimentales los cuales reflejarían el efecto debido a defectos tales como dislocaciones, que pueden formarse en los cristales mixtos en el proceso de crecimiento y explicaría tal vez, la diferencia sustancial entre los valores experimentales de la banda F de Smakula *et al.* [4] y Veeresham *et al.* [6] que podrían haber trabajado con muestras sometidas a distintas concentraciones de defectos, como dislocaciones. Esto también nos lleva a considerar que parte del corrimiento detectado en el corrimiento de la banda F se debe al efecto apreciable de las dislocaciones; según los cálculos realizados [21], y esta parte habría que considerarla en el modelo teórico. Así, creemos que la medición del corrimiento de la banda F con monitoreo de la concentración de defectos puede ser de mucha utilidad.

Agradecimientos

Agradecemos a los profesores C. Ruíz Mejía y A. Clark, por sus útiles discusiones alrededor del tema de este trabajo.

Referencias

1. A. Clark, R. Pérez, R. Aceves, J. Hernández y J. Rubio, XXVIII Congreso de la SMF. Universidad de Sonora, Hermosillo, *Bol. Soc. Méx. Fís* **35**, 4 (1985).
2. R. Pérez, A. Clark, M. Barboza, J. Hernández y J. Rubio, XXVII Congreso de la SMF, Univ. de S.L.P., *Bol. Soc. Méx. Fís.* **33**, 5 (1984).
3. C. Ruiz, Mem. 1er. Taller Prop. Opt. y Elec. de Def. en Sol. No-Metálicos, Universidad de Sonora, Hermosillo, (1984) 38.
4. A. Smakula, N. C. Maynard y A. Repucci, *Phys. Rev.* **130** (1963) 113.
5. R. T. Gnaedinger, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 323.
6. P. Veeresham, U. V. Subba Rao y V. Hari Babu, *J. Cryst. Latt. Def.* **9** (1980) 23.
7. P. Veeresham, U.V. Subba Rao y V. Hari Babu, *J. Cryst. Growth* **52** (1981) 943.
8. Yu A. Logatorov y R.A. Evarestov, *Solid State Commun.* **8** (1970) 275.
9. Yu A. Logarotov y R. A. Evarestov, *Phys. Stat. Sol.* **40** (1970) 493.
10. R. Rodríguez Mijangos, M. Barboza Flores, A. Clark Bayón y C. Ruíz-Mejía, *Rev. Méx. de Fís.* **30** (1484) 629.
11. R.R. Mijangos, J.L. Marín, A. Clark, A. Navarro y C. Ruíz-Mejía, *Phys. Stat. Sol.* **110** (1982) 703.
12. D. Y. Smith y G. Spinolo, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 2121.
13. L. Vagard y H. Schjelderup, *Z. Phys.* **18** (1917) 93.
14. C.Z. Van Doorn, *Philippis Res. Rept. Suppl.* **4** (1962).
15. W.B. Fowler, "Physics of Color Centers", Acad. Press, 1968.
16. K. Huang y A. Rhys, *Proc. Roy. Soc. A* **204** (195?) 406.
17. J. H. Simpson, *Proc. Roy. Soc. A* **197** (1949) 269.
18. J. A. Krumhansl y N. Schwartz, *Phys. Rev.* **89** (1953) 1154.
19. K. Kamiyoshi y J. Nigara, *Phys. Stat. Sol. A* **6** (1972) 223.
20. V. Hari Babu, U. V. Subba Rao y K. Venkata Ramiah, *Phys. Stat. Sol. A* **28** (1975) 269.
21. J.L. Marín, R. Rodríguez y C. Ruíz-Mejía, *J. Phys. Soc. of Japan* **52** (1983) 1489.