

La banda K del centro F en un sistema cuaternario

R.R. Mijangos y M. Atondo

*Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora
Apartado postal 5-88, 83190 Hermosillo, Sonora, Mexico*

E. Camarillo, H. Riveros y R. Guerrero

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 20-364, 01000 México D.F., Mexico*

F. Brown

*Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora
Rosales y Luis Encinas, Col. Centro, 83000 Hermosillo, Sonora, México*

Recibido el 11 de enero de 1999; aceptado el 23 de abril de 1999

Se reporta por primera vez un centro F en un sistema cuaternario: mezcla de cuatro sales de halogenuros alcalinos, que resulta ser un material cristalino en el cual se atrapa el electrón al colorearlo. Se resuelve el espectro óptico de absorción, mostrando bandas F y K únicas. Esto implica una constante de red única del material y una sola fase, la cual aparece claramente definida en el espectro de difracción de rayos X. Se extiende la ley generalizada de Vegard, válida para un cristal ternario nuevo, recientemente reportado. La constante de red obtenida por la ley de Mollwo-Ivey del centro F, por difracción de rayos X y ley generalizada de Vegard extendida están en completo acuerdo.

Descriptores: Centros de color; materiales cristalinos mixtos; propiedades ópticas de sólidos

In this work is reported a F center for the first time in a quaternary system; mixture of four alkali halide salts, that give a crystalline material, with a trapped electron. The optical absorption spectra is obtained shown a single F and K bands, that implies a definite lattice constant of the material and a single phase, that appears clearly in the X ray diffractometry spectra. The Vegard's generalized law is extended, valid for a recently reported novel ternary crystal. The constant lattice, obtained by F center Mollwo-Ivey's law by X ray diffractometry and the extended Vegard's generalized law are in good agreement.

Keywords: Color centers; mixed crystalline materials; optical properties of solids

PACS: 75.50.-w

1. Introducción

Recientemente fue descubierto un nuevo cristal halogenuro alcalino ternario, el primero crecido y estudiado en el mundo [1]. La composición de este cristal KCl:KBr:RbCl tiene cada uno igual proporción, en fracción molar (0.33). La raíz de esta idea, de la posibilidad de éste sistema, está implícita en el hecho de que los cristales binarios KCl:KBr, KCl:RbCl y KBr:RbCl son miscibles en todas las concentraciones de sus componentes [2]. Particularmente, el último sistema binario implica que coexisten cuatro iones diferentes (dos iones positivos: K, Rb y dos negativos: Cl, Br) acomodándose adecuadamente para formar una estructura cristalina del mismo tipo que sus componentes puros: cúbica *fcc*, a distintas concentraciones por pares. Esto da la clave para la posibilidad de otras mezclas en que varias sales estén involucradas para dar un sistema ternario o a un nivel de mayor orden para una nueva distribución de los iones: un sistema cuaternario, añadiendo al sistema ternario nuevo ya estudiado [1], la otra sal que involucra a los mismos iones que existen en el nuevo ternario; el halogenuro alcalino que contiene los iones más pesado, el RbBr. El resultado, el sistema cuaternario, mezcla de cuatro sales es KCl:KBr:RbCl:RbBr.

TABLA I. La lista completa de los cristales halogenuros alcalinos binarios. Ref. 3.

KCl-KBr	KCl-RbCl
KCl-RbBr	KBr-RbCl
KBr-RbBr	RbCl-RbBr

El sistema cuaternario cumple similares requerimientos que el cristal ternario, por parejas, las sales involucradas son miscibles en todos sus concentraciones, tal como aparece en el trabajo de Ohno [3] y como se muestra en la Tabla I. En el sistema cuaternario el máximo cambio de la constante de red es de 8.9%, rompiéndose la regla empírica que prevalece, para la miscibilidad de los sistemas cristalinos que es del 8% [4]. El presente trabajo reporta el crecimiento de un sistema cuaternario y su correspondiente estudio. Para llevar a cabo esto, se creció el sistema cuaternario en las proporciones (0.3)KCl(0.3)KBr(0.3)RbCl(0.1)RbBr, obteniendo por primera vez un sistema cuaternario del tipo



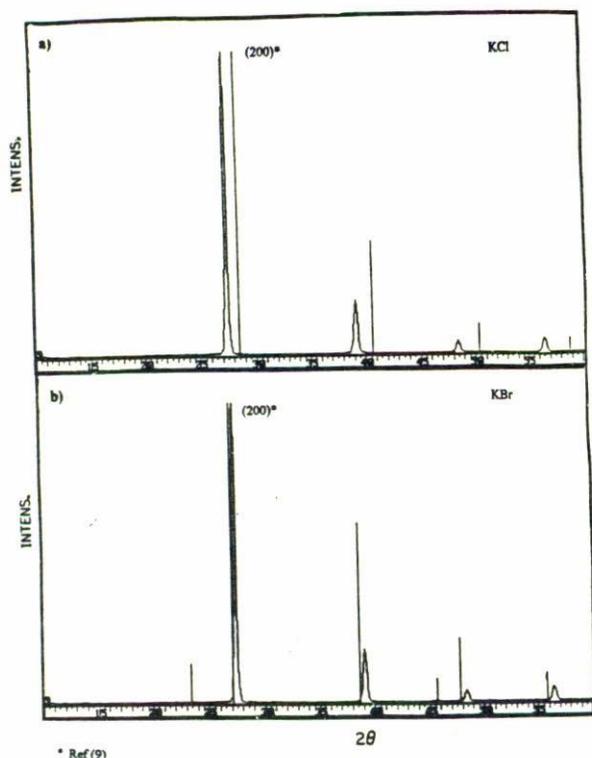


FIGURA 1. En éste difractograma del cristal cuaternario, se observa una sola fase, en (a) se compara con el patrón de difracción del KCl, en el cual se señala la línea correspondiente a (200), en (b) se compara con el patrón de difracción del KBr, señalándose la línea (200).

El cristal cuaternario se estudió por difracción de rayos X y absorción óptica, después de colorear el cristal por coloración aditiva, para así crear una concentración alta de centros F y registrar las bandas F y K que determinarían un electrón atrapado en una red cristalina, con una constante de red bien definida.

2. Experimento

El cristal fue crecido por la técnica de Czochralski, mezclando las cuatro sales en el fundente, utilizando una semilla de KCl, por ser el material con mayor punto de fusión, se mezclaron las sales en la proporción en fracción molar 0.3:0.3:0.3:0.1, tal como se mencionó antes, se llevó a cabo el crecimiento siguiendo el mismo procedimiento que un cristal con una componente pura, se tomó especial cuidado en un proceso de enfriamiento muy lento, tratando de evitar fracturas, que no las hubo. El cristal a simple vista resultó perfectamente transparente y cristalino, como cualquier halogenuro alcalino cristalino, ya conocido.

Para obtener el difractograma de polvos del cristal crecido, se utilizó un difractómetro Rigaku modelo Geigerflex con un voltaje de 35 kV y una corriente de 35 mA, funcionando con blanco de cobre, emitiendo radiación $K\alpha$.

Para obtener una alta concentración de centros F, se colocó una muestra del cristal cuaternario por coloración, bañan-

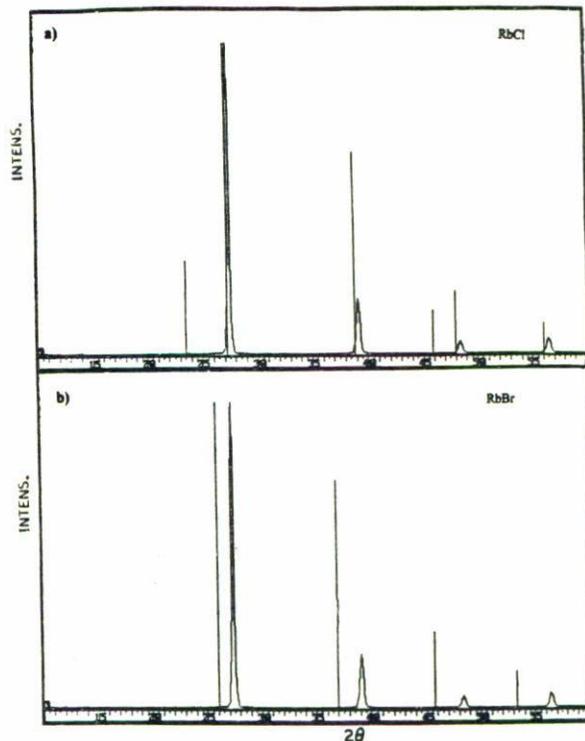


FIGURA 2. El mismo difractograma de la figura anterior, en (a) es comparado con el patrón de difracción del RbCl y en (b) con el patrón de difracción del RbBr.

do el cristal a alta temperatura en vapor de potasio. Para registrar el espectro de absorción óptica, que cae en la región visible, del electrón atrapado en las vacancias de ión negativo que se formaron en el proceso de coloración, se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer 330.

3. Resultados y discusión

El difractograma de una muestra del cristal cuaternario se muestra en las Figs. 1 y 2 cada uno mostrando las líneas de referencia de los componentes puros. Se aprecian en las figuras un conjunto de bandas únicas muy agudas, indicando la presencia de una sola fase, en la Figs. 1b y 2a se aprecian los picos muy cercanos a los equivalentes en la dirección 200 del KBr y del RbCl que son muy similares ya que varían en la segunda cifra decimal [1]. Considerando únicamente la primera cifra decimal, las constantes de red de éstos cristales son del orden de 6.5 Å, que también se espera sea el orden de la constante de red del cristal cuaternario, dado su cercanía a las líneas patrón del KBr y el RbCl.

Considerado una reflexión 200 el pico del difractograma más intenso, de manera similar al KBr, ubicado en un ángulo $2\theta = 27.35$ grados, nos permite obtener la distancia interiónica, utilizando la ley de Bragg; para la primera reflexión

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2)$$

ya que ésta distancia interiónica, es la distancia entre planos. Conociendo el valor de la radiación $K\alpha$, que es igual a una

TABLA II. Constantes de red (a) en Å, de los cristales simples involucrados en el cristal cuaternario. Ref. 6.

	KCl	KBr	RbCl	RbBr
a	6.28	6.59	6.54	6.87

longitud de onda de los rayos X incidentes de 1.5406 Å, podemos obtener de la Ec. (2), el valor de d para la distancia interiónica que es igual a 3.258 Å, por lo cual la constante de red $a = 2d$, tiene el valor

$$a = 6.516 \text{ \AA} \quad (3)$$

En los halogenuros alcalinos mixtos binarios, la constante de red varía con la composición, de acuerdo a la ley de Vegard [4, 5]. De manera similar al cristal ternario (1), suponemos una ley de Vegard Generalizada, la cual nos permitiría predecir la constante de red de un cristal mixto en función de la concentración de sus componentes, en este caso la ley de Vegard generalizada la escribimos como

$$a = xa_1 + ya_2 + za_3 + wa_4, \quad (4)$$

donde x, y, z, w son las concentraciones en fracción molar de cada uno de los componentes multiplicadas por las constantes de red correspondientes.

La Tabla II muestra las constantes de red de los componentes puros del cristal cuaternario, obtenidas de la literatura [1, 6]. Usando la ley de Vegard generalizada, tenemos en nuestro caso: $x = 0.3, y = 0.3, z = 0.3$ y $w = 0.1$; con éstos datos y los de la Tabla II obtenemos el valor de 6.510, muy cercano al valor por difracción de rayos X.

La Fig. 3 nos presenta la banda F registrada en el espectro óptico de absorción, del cristal coloreado, apareciendo como una sola banda que nos indica, de manera similar al espectro de rayos X una sola fase, particularmente representando a un electrón atrapado en un cristal con una constante de red única. El pico máximo de energía E_F de la banda F es igual a 2.004 eV, a temperatura ambiente. Una relación bien conocida entre la constante de red y la energía de la banda F es la relación de Mollwo-Ivey [7], que en su forma explícita para a , ver Ec. (4), en términos de logaritmos naturales es

$$1.84 \ln(a) = \ln(17.7) - \ln(E_F), \quad (5)$$

utilizando el valor experimental de la energía máxima de la banda F, obtenemos la constante de red a , a través de la Ec. (5), este valor junto con el obtenido por difracción de rayos X, y la ley de Vegard generalizada, se presentan en la Tabla III, los tres son muy cercanos entre sí. En el lado izquierdo de la banda F, se aprecia la banda K y su correspondiente valor máximo $E_k = 2.244$ eV, valor que se encuentra localizado entre los valores correspondientes a los componentes puros, tal como se puede apreciar en la Tabla IV.

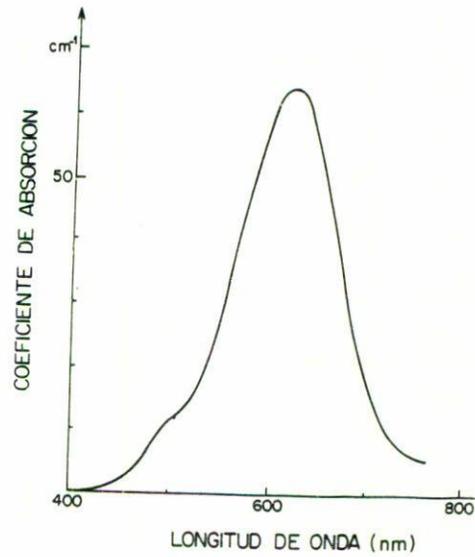


FIGURA 3. Espectro óptico de absorción del Centro F, en el cual se observan: la banda F, correspondiente al primer estado excitado y la banda K, correspondiente al segundo estado excitado.

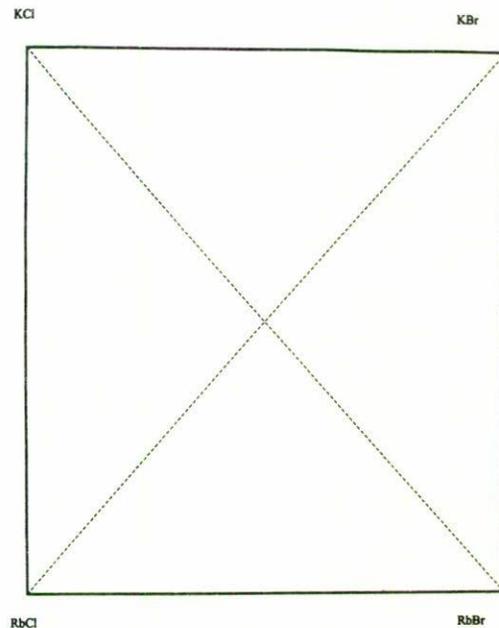


FIGURA 4. En éste diagrama se simboliza la familia cristalográfica iónica, en la cual partiendo del cristal cuaternario, se desprenden cuatro posibles cristales ternarios y los seis binarios conocidos.

La existencia de un cristal halogenuro alcalino cuaternario, abre la posibilidad de varios sistemas ternarios, tal como se muestra en la Fig. 4. Las líneas que forman cuatro triángulos dentro del cuadrado, representan cuatro sistemas ternarios nuevos: KCl:KBr:RbCl, KCl:KBr:RbBr, KCl:RbCl:RbBr y KBr:RbCl:RbBr. El primero fue estudiado con las concentraciones de sus componentes: $x = y = z = 0.33$, siendo cristalino con anisotropía óptica, implicando probablemente textura cristalográfica. Actualmente se es-

TABLA III. Valores de las constantes de red del cristal cuaternario, obtenido en éste trabajo por diferentes métodos (en Å).

	Difractometria de rayos X	Ley generalizada de Vegard	centro F
<i>a</i>	6.516	6.510	6.536

tá estudiando otro sistema ternario impurificado con europio [8], el sistema KCl:KBr:RbBr, con una fracción molar igual en cada uno de sus componentes, con 0.07 de europio, el cristal creció perfectamente, de manera similar al primer ternario [1]. Los lados del cuadrado y las líneas punteadas conectando dos componentes puras, determinan los cristales mixtos binarios dados en la Tabla I. Estos, junto con los cuatro sistemas ternarios y el sistema cuaternario del que parten

TABLA IV. Valores experimentales del pico de máxima energía de la banda K en eV de los cristales simples a Temperatura *T* (en grados Kelvin), involucrados en el cristal cuaternario y el valor obtenido para éste, en el presente trabajo.

	KCl	KBr	RbCl	RbBr	KCl:KBr:RbCl:RbBr
E_k	2.666*	2.296*	2.348*	2.09**	2.2436
<i>T</i>	83	83	83	95	ambiente

* Ref. 2

** Ref. 10

los cristales mixtos de menor orden, forman una posible familia cristalografica iónica, que abre nuevas posibilidades de investigación, en un campo aparentemente ya cerrado.

1. R.R. Mijangos *et al.*, *Physics Letters A* **245** (1998) 123.
2. A. Smakula, N.C. Maynard, and A. Repucci, *Phys. Rev.* **130** (1963) 113.
3. T. Ohno, *Journal of Crystal Growth* **91** (1988) 576.
4. D.B. Sirdeshmukh and K. Srnivas, *Journal of Materials Science* **21** (1986) 4117.
5. R.R. Mijangos and C. Ruiz-Mejía, *Phys. Rev.* **39** (1989) 11120.
6. F.C. Brown, *Physics of Solids*, (Benjamin, New York, 1967).
7. B.W. Fowler, *Physics of color centers*, (Academic Press, New York, 1968) p. 57.
8. G. Vazquez-Polo *et al.*, *Suplemento del Bol. Soc. Mex. Fis.* **12** (1998) p. 74.
9. C. Kittel, *Int to Solid State Physics*, (John Wiley, 1976) p. 60.
10. G. Iadonisi and B. Preziosi, *IL NUOVO CIMENTO*, **XLVIII B** (1967) 92.