

Sistemas hidrogenoides en materiales

R.R. Mijangos

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

Recibido el 4 de junio de 1998; aceptado el 26 de mayo de 1999

Discutimos algunos sistemas hidrogenoides en materiales, con tres ejemplos: impurezas poco profundas en semiconductores, excitones en cristales y centros F en materiales iónicos. Estos temas vinculan las soluciones para el átomo de hidrógeno con temas de física del estado sólido, que pueden ser útiles para discutir en cursos de física moderna o equivalentes en programas de licenciatura de física, química y ciencia de materiales.

Descriptores: Átomo de hidrógeno; semiconductores; excitones; centros F

We discuss some hydrogen-like-systems in materials with three examples: shallow impurities in semiconductors, excitons in crystals and F centers in ionic materials. With these theme is possible link the hydrogen atom and solid state physics topics in undergraduate modern physics courses in physics, chemistry or materials science.

Keywords: Hydrogen atom; semiconductors; excitons; F centers

PACS: 01.90.+g; 01.55.+b; 75.50.-w

1. Introducción

En mecánica cuántica uno de los pocos problemas que tiene una solución exacta es el del átomo de hidrogeno. Utilizando la ecuación de Schrödinger, es resolver el problema de un electrón sujeto a un potencial coulombiano [1]. Esta ecuación es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{kr} \right] \psi = E\psi, \quad (1)$$

donde m es la masa del electrón, de carga $-e$ y sujeto a un potencial coulombiano $+Ze$, $Z = 1$, corresponde al átomo de hidrogeno, y Z mayores a uno corresponde a iones positivos, relacionados con un núcleo mucho más masivo que el electrón, con un número Z de protones (los protones y neutrones forman el núcleo). En el átomo de hidrógeno los estados de energía cuantizados para el electrón, estarían dados por

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}, \quad (2)$$

donde n es el número cuántico principal, que nos definen los distintos estados de energía que puede ocupar el electrón, en unidades de electronvolts.

La situación sencilla de un electrón atrapado en un potencial coulombiano, se reproduce en condiciones en que el entorno que rodea a las cargas positivas y la carga negativa (del electrón) es muy complejo, pues se da dentro de un material sólido compuesto por muchos átomos de distinta naturaleza.

El objetivo de este trabajo es dar tres ejemplos, en materiales sólidos, donde se puede aplicar la Ec. (1), ya que el conjunto de átomos del sólido se puede considerar como un material con una constante dieléctrica y el efecto del potencial periódico del sólido sobre el electrón es equivalente a

considerar para el electrón una masa efectiva m^* [2, 3]. Se van a considerar tres casos: a) impurezas poco profundas en semiconductores (caso equivalente al átomo de hidrogeno, en el sentido de que un electrón de masa ligera está amarrado a un centro masivo de carga positiva); b) excitones en materiales (caso equivalente al positronio, que consiste en un electrón y un positrón de masas similares, amarrados por un potencial coulombiano, ya que en el caso del sólido quedan amarrados un electrón de carga negativa y un hoyo de carga positiva de masas equivalentes); c) el ultimo ejemplo consiste en un centro F en cristales iónicos; este caso es parcialmente hidrogenoide, ya que en dimensiones equivalentes a una vacancia de ion positivo, el electrón se considera atrapado en un pozo de potencial y a distancias mayores a dimensiones del orden del radio de la vacancia, el electrón obedece a la Ec. (1). En general en este problema se utiliza un método variacional, considerando como una función de onda prueba tipo hidrogenoide. En seguida se dan detalles relevantes de cada uno de los ejemplos planteados en este trabajo como sistemas hidrogenoides en materiales.

2. Impurezas en semiconductores

En semiconductores la magnitud de la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción es típicamente de 1 eV. Las impurezas en semiconductores determinan, entre otras propiedades físicas, sus propiedades eléctricas, las cuales han tenido grandes aplicaciones tecnológicas. Hay dos tipos importantes de impurezas, que producen los denominados estados donadores y los estados aceptores. En un estado donador un electrón está localizado alrededor de una impureza, desde la cual puede llegar a la banda de conducción con

un gasto de energía pequeño. De manera equivalente, un estado aceptor es un estado electrónico disponible alrededor de una impureza que puede aceptar un electrón en la banda de valencia. Algunas impurezas en silicio y germanio, tales como el cobre y la plata, pueden amarrar electrones fuertemente, del orden de 0.5 eV. Las órbitas asociadas a estos estados son pequeñas, del orden de algunos Angstroms y su estructura es muy compleja. Este tipo de impurezas da lugar a los llamados estados profundos, sin embargo aquí nos restringiremos a las denominadas impurezas poco profundas, que en su forma más sencilla dan lugar a sistemas hidrogenoides y sus energías de amarre están entre 0.01 y 0.1 eV y sus órbitas pueden ser mayores a 50 Å de diámetro.

Un modelo esquemático del caso de las impurezas poco profundas en silicio y germanio, por ejemplo, sería el siguiente: un conjunto de donadores del grupo V de la tabla periódica entra a la red cristalina sustitucionalmente y contribuye con cuatro de sus cinco electrones de valencia, saturando todos los amarres covalentes, el quinto electrón queda débilmente amarrado por el campo coulombiano del ion donador positivo. De manera parecida, un conjunto de aceptores del grupo III de la tabla periódica, entra sustitucionalmente en la red cristalina, sus tres electrones de valencia, saturan todos los amarres covalentes excepto uno, el "agujero" resultante circula alrededor de la carga negativa en la vecindad del ion aceptor. En el caso de los donadores la energía $E(0)$ requerida para llevar el electrón a infinito, es la energía de ionización del donador. Una equivalente existirá para el aceptor.

Consideremos un estado donador, el cual puede describirse, tal como se estableció arriba, como sigue: supongamos que se introduce una impureza neutral en la red y que se remueve un electrón de ésta, quedando un ion positivo. Este ion polarizará el material semiconductor, tal que a grandes distancias, produce un potencial electrostático

$$V = -\frac{e^2}{kr}, \quad (3)$$

donde k es la constante dieléctrica estática.

Cuando el electrón se trae de vuelta ocupa una órbita cerca del ion impureza. En este caso la Ec. (3) no se aplica y tendremos un estado profundo, bastante complicado en su descripción. Otro caso sería que el estado más bajo de energía pueda tener una órbita grande, sobre la cual se aplica la Ec. (2). Podríamos entonces suponer que tal estado puede describirse por una ecuación de Schrödinger con potencial coulombiano (2), en la parte de la energía cinética se utilizaría la masa efectiva apropiada m^* . Sin embargo la estructura de bandas de energía del silicio y germanio es bastante compleja, lo cual en el caso más general requeriría una modificación del término de la energía cinética más complicada que el término sencillo tipo átomo de hidrógeno.

La ecuación con el término coulombiano, se aplicará más exactamente conforme la órbita sea mayor. Los estados de impureza para órbitas lejanas están íntimamente relacionados al átomo de hidrógeno. Puede ser sorprendente a primera vista que la órbita de un electrón atrapado, orbitando a través

de cientos de celdas cristalinas, pueda describirse tan simplemente. Estos sistemas tienen una estructura muy delicada, pueden ser destruidos por energías del orden de 0.01 eV y sus órbitas son inmensas.

Así, podemos representar un electrón en la presencia de una impureza donadora de carga e , dentro del medio del semiconductor, como una partícula de carga $-e$ y masa m^* (masa efectiva del electrón en el sólido) [2], moviéndose en presencia de un centro atractivo de carga e/k . Este es el problema del átomo de hidrógeno. Los estados de energía del sistema están dados por

$$E(n) = \frac{1}{n^2} \frac{e^2}{2k^2\hbar m^*}. \quad (4)$$

Para valores razonables de m^* y k , el radio r puede estar entre 50 y 100 Å.

Es muy importante para el uso de este modelo, la suposición de que los campos involucrados varían muy lentamente en relación a la escala de la constante de red. En los materiales, pequeñas brechas de energía están generalmente asociadas con grandes constantes dieléctricas, es casi siempre el caso de que la energía de amarre de un electrón a una impureza donadora es pequeña comparada con la brecha de energía del semiconductor, ya que esta energía de amarre es medida relativa a la energía de los niveles de la banda de conducción desde la cual el nivel ligado de la impureza es formado. Concluimos que las impurezas donadoras introducen niveles electrónicos adicionales de energías $E(d)$, los cuales son más bajos que la energía $E(c)$ en el fondo de la banda de conducción, por una cantidad que es pequeña comparada con la brecha de energía $E(g)$. Un argumento similar puede aplicarse a las impurezas aceptoras, cuya valencia es una menos que los átomos del semiconductor, que se manifiesta como un agujero ligado, que aparece como un nivel electrónico adicional, con una energía $E(a)$, estando ligeramente arriba de la parte superior de la banda de valencia.

Experimentalmente se han determinado las energías de ionización de distintas impurezas en silicio y germanio, así como los diferentes estados excitados de tipo hidrogenoide. Una posibilidad de detectar la energía de ionización es por el método térmico y otro es por el método óptico. El método térmico involucra el conocimiento de que el número de electrones ionizados que pasan a la banda de conducción está gobernado por el factor de Boltzman apropiado, el número n es inversamente proporcional a la constante de Hall, la cual se puede medir [3]. Mediciones en silicio y germanio con impurezas, se han llevado a cabo, los valores reportados se presentan en la Tabla I, Bajo el encabezado "térmico" [4], los cuáles se comparan con datos de mediciones ópticas en el infrarrojo a baja temperatura [5].

Con relación a los dos métodos experimentales, mencionados arriba, intentaremos esbozar detalles básicos de su realización: El método térmico consiste en mantener en contacto térmico la muestra de interés en una plancheta, la cual tiene una resistencia que se puede variar y así también variar la corriente, se puede controlar la temperatura, calibrando el siste-

TABLA I. Valores de las energías de ionización de impurezas donadoras y aceptoras en silicio y germanio, por dos técnicas experimentales. (a) Fuente: Ref. 4; (b) Fuente: Ref. 5

Material	Impureza	$E(0)$ (meV)		
		Térmico ^(a)	Óptico ^(b)	
silicio	donadoras	P	44	65
		As	49	53
		Sb	39	43
		Bi	69	
	aceptoras	B	46	46
		Al	57	67
		Ga	65	71
germanio	donadoras	P	12	
		As	12.7	
		Sb	9.6	
	aceptoras	B	10.4	
		Al	10.2	
		Ga	10.6	
		In	11.2	
Tl	10			

ma para partir de una temperatura inicial, se obtiene la energía kT , para la cual hay suficientes electrones portadores en la banda de conducción, en la cual medimos el voltaje relacionado con el efecto Hall [3]. El segundo método, denominado óptico, consiste en proporcionar la energía que eleva a los electrones a la banda de conducción a través de fotones con energía en el rango del infrarrojo, produciendo corriente eléctrica medible o fotoconductividad. Para mayor resolución en las mediciones, éstas son realizadas a bajas temperaturas; (por debajo de la temperatura del nitrógeno líquido). Hay un corrimiento de los niveles de energía, dependiente de la temperatura; entre menor la temperatura, mayor energía se requiere para enviar a los electrones a la banda de conducción. Es una de las razones en las diferencias en los ordenes de las energías de ionización, reportados por los dos métodos.

Podemos observar que las energías de ionización de los donadores y aceptores son semejantes, en germanio cerca de 11 meV y en silicio son mayores, mostrando cierta dispersión, debido a las órbitas de los electrones más compactas por el menor peso atómico del silicio y más sensibles a los efectos del material. El ajuste a través de las ecuaciones hidrogenoides puede hacerse usando a $c^* = m^*/k$ como parámetro ajustable, considerando que las distintas impurezas distorsionan con ligeras diferencias a la red cristalina donde se incorporan, efectuando cambios en la polarización eléctrica, en el material. Las transiciones del estado base hidrogenoide en la impureza, a los estados excitados discretos han sido observa-

TABLA II. Valores de los estados excitados de impurezas donadoras y aceptoras, en silicio y germanio, medidos por técnicas de absorción en infrarrojo. Fuente: Ref. 6

Impurezas	Energías respecto al estado base en meV			
	P	34.5	39.5	42.6
As donadoras	42.1	47.4	50.6	52.9
Sb	31.8	36.5	39.9	
B	30	35	38.5	39.7
Al aceptoras	55	58.7	64.3	65.1
Ga	58.5	62.2	64.3	68
			69.5	72.5

dos [6] a través del método óptico por absorción de luz infrarroja. Los estados excitados son de gran interés teórico. Como una consecuencia de sus grandes órbitas, son insensibles a la compleja situación en la vecindad del ion impureza y por lo tanto son muy bien descritos por una teoría hidrogenoide. En la Tabla II se dan los valores experimentales de las energías de los fotones absorbidos, o sea la diferencia entre el estado base y los diferentes estados excitados, lo cual significa obtener los diferentes estados de energía espaciados proporcionalmente a los del espectro del átomo de hidrógeno.

3. Excitones en cristales

El excitón es un estado excitado en un cristal y se puede visualizar como una onda de excitación, o como un par de partículas electrón-agujero, ligadas por un potencial coulombiano que viajan juntas a través del cristal, éstos son dos casos límites. Este último es un sistema hidrogenoide, en el cual el efecto de interacción más importante es la fuerza coulombiana entre el electrón y el agujero, cuando imperan las fuerzas de rango corto, se tiene un excitón de Frenkel o de amarre fuerte [4], cuando el amarre es débil se tiene un excitón de Wannier [4].

El excitón de Wannier, de amarre débil, puede ser un sistema hidrogenoide, más parecido al positronio que al átomo de hidrógeno. En el cristal el electrón estará en la banda de conducción y el agujero en la banda de valencia, el electrón y el agujero se atraen uno a otro a través de un potencial coulombiano, según la Ec. (3), aquí, r será la distancia entre el electrón y el agujero y k la constante dieléctrica apropiada del cristal. Habrá estados amarrados del excitón, que tienen energías más bajas que el fondo de la banda de conducción. El problema es de tipo hidrogenoide si las superficies de energía, para el electrón y el agujero son esféricas y no degeneradas [3]. Los niveles de energía referidos a la parte superior de la banda de valencia están dadas por la ecuación de Rydberg modificada

$$E(n) = E(0) - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 k^2} \frac{1}{n^2}; \quad (5)$$

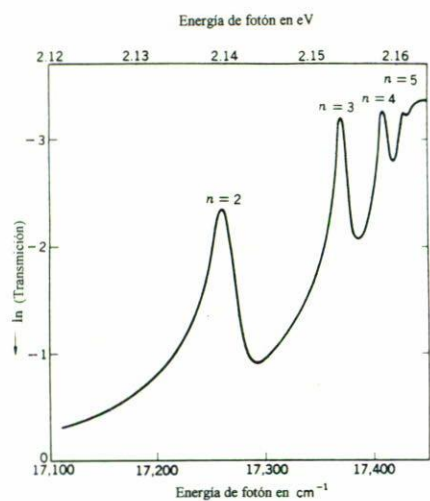


FIGURA 1. Logaritmo de la transmisión óptica contra energía de fotón en óxido de cobre a 77 K, mostrando series de líneas de excitones [2].

aquí n es el número cuántico principal y μ la masa reducida obtenidas con las masas efectivas del electrón y el agujero, respectivamente.

La energía de estado base del excitón, la obtenemos haciendo $n = 1$ en la Ec. (5), ésta es la energía de ionización del excitón. Algunos investigadores [7] han estudiado las líneas de absorción óptica, en óxido de cobre (CuO) a bajas temperaturas, con el resultado para el espaciamiento de los niveles de excitón, de un buen acuerdo con la ecuación de Rydberg, particularmente para niveles con n mayores a 2. Los resultados se muestran en la Fig. 1. El acuerdo con la Ec. (5), se consigue en el óxido de cobre, con una constante dieléctrica $k = 10$ y una masa efectiva para electrón del orden del 70% de valor de la masa del electrón libre, de manera semejante a las impurezas poco profundas en semiconductores, los cálculos simplificados significan hacer accesible un problema que en general es complejo. La anisotropía del material es ignorada y se escogen valores promediados de la constante dieléctrica y las masas efectivas de electrón y agujero. Los estados ligados se toman como hidrogenoides, con productos de ondas planas para describir la movilidad del sistema en la red y funciones de onda tipo hidrogenoide, para describir el movimiento interno del excitón de Wannier.

En varios halogenuros alcalinos, los excitones están localizados sobre los iones halógenos negativos y son del tipo de excitón de amarre fuerte de Frenkel, de tipo no-hidrogenoide, en general están localizados entre átomos vecinos o en un solo átomo, en el sentido de que el agujero está en el mismo átomo que el electrón. Una situación parecida se da en cristales moleculares, en los cuales el excitón está localizado en una molécula. En éstos materiales el amarre covalente dentro de una molécula es más fuerte en comparación con el amarre de Van der Waals entre moléculas. Las líneas de excitación electrónica en una molécula individual aparecerán en el sólido cristalino como un excitón tipo Frenkel y sus energías

están muy relacionadas a las propiedades espectroscópicas de una molécula aislada. Se ha realizado bastante trabajo en cristales de anthraceno, compuesto por tres anillos benzénicos con un total de 14 carbonos, 10 de éstos ligados a hidrógenos. Otros sistemas donde se han detectado excitones es en sales iónicas orgánicas [2]. La posibilidad de que existan agujeros y electrones amarrados localizados en distintas moléculas, no está descartada, esto nos daría un sistema hidrogenoide, sin embargo la baja densidad que podrían tener los han hecho indetectables.

4. Centros F en materiales iónicos

Históricamente, el centro F, fue primeramente observado en halogenuros alcalinos cristalinos, tal como el NaCl, consiste en un electrón atrapado en una región con potencial electrostático generado por una carga positiva. En un halogenuro alcalino, es un electrón atrapado en una vacancia de halógeno, o sea estaría sustituyendo a un ion negativo de cloro en un NaCl, por ejemplo. Uno de los primeros modelos para interpretar la primera banda óptica de absorción, denominada banda F, se consideró, como la debida a la transición del electrón, entre el primer estado excitado tipo $2p$ y el estado base tipo $1s$, hidrogenoides y la energía se obtendría, como en los casos anteriores, escalando la solución del átomo de hidrógeno a través de la constante dieléctrica del material. En relación a los semiconductores, las constantes dieléctricas de los halogenuros alcalinos son más pequeñas y la brecha entre la banda de valencia y la de conducción mucho mayor (del orden de 8 eV), de tal manera que los valores experimentales del pico de máxima energía de la banda F y los calculados con el modelo del átomo de hidrógeno, para algunos halogenuros alcalinos no están muy alejados. Los valores de la banda F están en el rango de la luz visible y sus niveles asociados caen como estados localizados dentro de la amplia brecha de la banda prohibida, por tal motivo al centro F se le denominó centro de color y debe la sigla F a la palabra *Farben*, que en alemán significa "color". El modelo implica suponer al electrón inmerso en el material dieléctrico, lo cual no está tan justificado como en el caso de las impurezas poco profundas en semiconductores, ya que la interacción electrostática es de corto rango, entre los iones positivos que rodean al electrón en una región del orden de una constante de red.

Un modelo más riguroso del centro F, es un modelo "híbrido", considerando al electrón en un pozo de potencial en una región del orden de la constante de red b y sujeto a un potencial coulombiano escalado por la constante dieléctrica en regiones mayores a b . Así, se puede plantear una ecuación de Schrödinger que se puede resolver por métodos numéricos utilizando métodos variacionales, usando como funciones de prueba funciones hidrogenoides. Para mayores detalles de los métodos de solución, se pueden consultar artículos de enseñanza, publicados anteriormente en esta revista [8, 9]. Los centros F se pueden crear irradiando el material. Además de los halogenuros alcalinos, es posible formarlos en halogeno-

ros de cesio, óxidos metálicos, fluoritas y otros materiales. Pueden haber agregados de centros F, formando moléculas, incluso junto con agregados de impurezas, creándose toda una "química de defectos", que puede ser muy interesante. Desde luego, sistemas que involucran a más de un centro F, no serían hidrogenoides.

5. Conclusiones

Se han discutido tres sistemas hidrogenoides en materiales que dan la posibilidad de utilizar los resultados para el átomo de hidrógeno y ligarlos con conceptos de física del estado sólido, tema que se puede incorporar en cursos de física moderna o equivalentes de licenciatura, en programas de física, química y ciencia de materiales en universidades y tecnológicos. Conjuntamente, y de manera complementaria a los tres sistemas hidrogenoides discutidos anteriormente, puede ser conveniente dar la información de que los átomos de hidrógeno atrapados en sólidos no presentan espectros hidrogenoides, caso típico de esta situación es el caso de los cristales halogenuros alcalinos impurificados con hidrógeno. Si el átomo de hidrógeno queda atrapado intersticial, se le denomina centro U(2) [10]. Los cristales halogenuros alcalinos tienen una amplia brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción, en promedio alrededor de 8 eV, de tal manera que conforma una "ventana óptica", en la cual los

estados de energía localizados, como es el caso de los estados del hidrógeno como impureza se hacen evidentes en un espectro óptico. El espectro del hidrógeno como impureza no es hidrogenoide, ya que involucra la interacción coulombiana del electrón con su núcleo y con los electrones y los núcleos de los otros átomos de la red, el cálculo de los estados de energía implica resolver la ecuación de Schrödinger con métodos aproximados y uso de computadora. En halogenuros alcalinos cristalinos, el hidrógeno como impureza da lugar a otros dos centros ópticamente sensibles, el centro U1 y el centro U [10], que corresponden a un ion negativo intersticial y uno sustitucional, respectivamente, en éste último caso un ion negativo de hidrógeno sustituye al ion halógeno, por ejemplo a un ion negativo de cloro, en KCl. El centro U da lugar a una fuerte absorción óptica en el infrarrojo, de alrededor de 61.8 meV, correspondiente a un estado vibracional del ión negativo de hidrógeno que es mucho más ligero que el ion negativo que sustituyó. En general podemos concluir que tener un sistema hidrogenoide en un material es una situación muy especial.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. V.M. Castaño la lectura crítica realizada al primer manuscrito de este trabajo.

-
1. R.M. Eisberg, *Fundamentos de Física Moderna*, (Limusa, México, 1973) Cap. 10.
 2. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, fifth edition, (John Wiley and Sons, New York, 1976).
 3. T.H. Geballe and F. J. Morin, *Phys. Rev.* **95** (1954) 1085.
 4. N.W. Ashcroft and D. Mermin, *Solid State Physics*, (Holt Rinehart and Winston, New York, 1976).
 5. G.S. Picus, E. Burstein, and B. Hennis, *J. Phys. Chem. Solids*, **75** (1956) 1.
 6. W. Kohn, *Solid State Physics*, (Academic Press, New York, 1957) Vol. 5.
 7. J.H. Apfel and L.N. Hadley, *Phys. Rev.* **100** (1955) 43.
 8. R. Aceves T., R. Rodríguez M. y J.L. Marín, *Rev. Mex. Fís.* **28** (1981) 109.
 9. R. Rodríguez *et al.*, *Rev. Mex. Fís.* **37** (1991) 784.
 10. W. B. Fowler, *Physics of Color Centers*, (Academic Press, New York, 1966).