

(1-45)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

CONVERSION DE CENTROS F' EN F POR EFECTO
TUNEL DE UN ELECTRON DE UN CENTRO F' A
UN CENTRO α

T E S I S

QUE PRESENTA EL M. EN C.
MARCO ANTONIO MARTÍNEZ NEGRETE
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

1 9 7 3



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradezco al Dr. Carlos Ruiz Mejía la
dirección de este trabajo, sin cuya ayuda
no hubiera sido posible realizarlo.

CAPITULO I. INTRODUCCION.

El principal propósito de esta tesis es el de encontrar explicación cuantitativa a un mecanismo de conversión primeramente sugerido por J.L. Alvarez Rivas¹, consistente en la transformación de centros F' en α , mediante el efecto túnel de un electrón, del centro F' al nivel de una vacancia, en relación con el efecto de borrado temporal del color en cristales de NaCl por efecto de la chispa luminosa.

El experimento de Alvarez Rivas estaba encaminado a encontrar el valor de la sección de captura de un electrón por una vacancia de ión negativo. Para su determinación se propone un mecanismo, descrito por un conjunto de ecuaciones cinéticas, y de las cuales se obtiene la sección. En principio lo que sucede es lo siguiente: un centro F absorbe un fotón y el electrón pasa a un estado excitado formándose el estado excitado relajado del centro F , denotado por F^* . En estas circunstancias, el electrón puede ir a la banda de conducción o regresar al estado base. Una vez que el electrón está en la banda de conducción, puede ser capturado nuevamente por una vacancia o por un centro F y entonces se forma un centro F' . Este centro F' puede perder un electrón por absorción de un fotón o por ionización térmica, dado que no es estable a temperatura ambiente. Justamente a esta temperatura se planteó el experimento porque "no se sabe... si las expresiones usadas por Swank² y Crandall³ deberían ser aplicadas a temperatura ambiente pues dan valores muy bajos para la sección transversal".

En general, el interés del trabajo de Alvarez Rivas¹ consiste en llenar un hueco en la información actualmente existente acerca de la sección de captura de un electrón por un centro α . Pocos son los trabajos que se han

hecho en esta dirección, entre los más recientes están los de Crandall³, Swank y Brown², y un poco más lejanos, los de Pekar²³. En estos experimentos se hacen medidas de luminiscencia y/o fotoconductividad a bajas temperaturas, en general menores que 150 °K, para determinar la sección.

Si las expresiones usadas por Crandall³, Swank y Brown² son aplicadas a temperatura ambiente, los valores que se obtienen para la sección transversal son muy bajos. Esto plantea la necesidad de realizar el experimento a la temperatura ambiente.

Alvarez Rivas¹ encuentra, para una densidad inicial de centros F entre 2×10^{15} y 3×10^{16} cm⁻³, un valor para la sección en el estado base de 6×10^{-12} cm². De la expresión usada por Swank y Brown² se obtiene a 300 °K el valor 9×10^{-16} cm², en tanto que de la de Crandall³ 5×10^{-17} cm² a 300 °K. Pekar²³ da para la sección de captura de una vacancia aniónica una expresión usada para la captura en el estado excitado. La expresión de Pekar da 3.3×10^{-13} cm², en este caso. Este valor está más cerca del valor experimental encontrado por Alvarez Rivas.

Sin embargo, para valores de la densidad inicial de centros F arriba de una densidad crítica de 3.6×10^{16} cm⁻³, Alvarez Rivas encuentra que la sección de captura del electrón por el centro α aumenta siempre.

Otros efectos relacionados con la influencia de la concentración inicial se manifiestan en las variaciones de las densidades de centros F' y electrones en la banda de conducción, como se describe más adelante.

Ahora bien, como resultado adicional del análisis del experimento de Alvarez Rivas, se llegó a la conclusión, apuntada por él mismo al final de su trabajo, que bien podrían explicarse correctamente en el caso de suponerse un efecto túnel de un electrón de un centro F' a una vacancia.

Así la pregunta quedó abierta; se decidió por tanto ofrecer una justificación cuantitativa al mecanismo pro-

puesto.

En particular, hay un dato en las gráficas del artículo del autor mencionado¹ que de manera clara muestra que a una densidad crítica de centros F' del orden de 10^{16}cm^{-3} , la producción relativa de centros F' decrece, sucediendo lo mismo con la concentración de electrones en la banda de conducción. Por tanto, nuestras consideraciones fueron encaminadas a justificar ambos resultados, reconociendo como parte crítica la última, o sea, por qué es necesaria una concentración dada para que el efecto túnel se produzca.

Supusimos entonces el siguiente esquema explicativo: la concentración de centros F' y otros defectos cargados producen un campo interno ϵ , lo suficientemente fuerte y cercano a un centro F' para producir el efecto túnel a una vacancia de ión negativo. Haciendo uso de varias suposiciones que se detallarán más adelante, fue posible establecer que, justamente a una densidad de centros F' del orden de la encontrada experimentalmente por Alvarez Rivas, la siguiente desigualdad se cumple:

$$\tau_c < \tau_\epsilon < \tau_{\text{obs}} < \tau_i, \quad (\text{I.1})$$

donde los índices c , ϵ , obs e i , se refieren a los tiempos promedio de captura de un electrón por una vacancia, del efecto túnel considerado, de duración de la chispa luminosa (tiempo de observación) y de ionización térmica a la banda de conducción, respectivamente, afirmando así la validez del esquema propuesto.

A efecto de hacer la presentación de este trabajo más clara, hemos creído oportuno considerar en el capítulo II las definiciones de los centros α , F y F' , en el contexto experimental donde se observan y adquieren carta de identidad. En el capítulo III discutimos el trabajo que propició esta tesis y se plantea el esquema que permite explicar los resultados del artículo de Alvarez Rivas. En el capítulo IV

hacemos una discusión del trabajo de Redfield⁴ sobre los campos internos que prevalecen en el interior de los cristales, como consecuencia de la existencia de defectos cargados, esenciales para nuestro análisis, pues los hacemos responsables del efecto túnel de un electrón del centro F' a una vacancia, fenómeno que se analiza en el capítulo V. Finalmente, en el capítulo VI presentamos el mecanismo de captura de un electrón por una vacancia, así como el cálculo del tiempo promedio de paso de un electrón a la banda de conducción. En función de estos tiempos y los de efecto túnel y observación, planteamos las condiciones para que el fenómeno descrito experimentalmente se presente, encontrando que el acuerdo con los resultados medidos es satisfactorio.

CAPITULO II

La investigación sistemática que sobre los centros F se ha venido realizando desde la mitad del siglo pasado hasta nuestros días, aparentemente se debe a que, con un grado de dificultad a vencer no muy grande en comparación con otros fenómenos que ocurren en los sólidos, la cantidad de información útil sobre los aspectos más interesantes de los cristales monovalentes no es despreciable⁵. En cierto sentido, podría decirse que la simplicidad en el tratamiento del centro F corresponde a la del átomo de hidrógeno o a la de átomos con pocos electrones en la Física Atómica, razón por la cual estos sistemas de pocos cuerpos han sido los estudiados con más amplitud en la literatura.

A). Definición de los centros F, F' y α .

Esta clase de imperfecciones puntuales se presentan en la mayoría de los cristales iónicos monovalentes, como consecuencia de la existencia de fuerzas químicas grandes entre los iones que rodean la imperfección y el electrón atrapado ahí. Las situaciones experimentales en que los centros F se producen son las siguientes⁶: a) por la introducción de impurezas químicas; b) por la introducción de iones metálicos en exceso; c) por bombardeo con rayos X, rayos γ , neutrones y electrones; y d) por electrólisis. Como consecuencia de la acción de estos agentes, se crea un defecto en la red que absorbe luz visible, tal como se ilustra en la figura II.1.

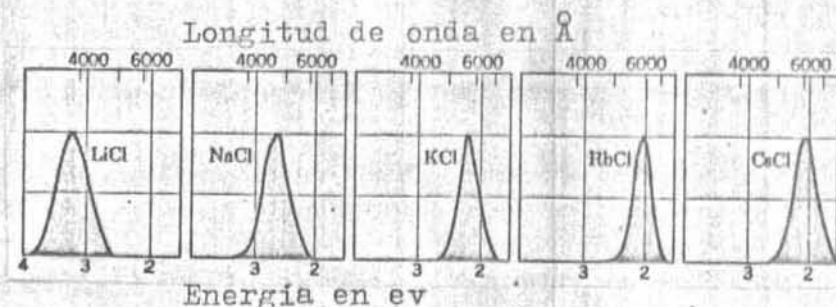


Fig.II.1. Bandas F para varios halogenuros alcalinos: absorción óptica vs. longitud de onda para cristales que contienen centros F.

Entre los hechos experimentales más sobresalientes están⁶: a) la banda F de absorción óptica (ver Fig.II.1) es una característica del cristal y no del metal alcalino usado en exceso; b) en los cristales colorados por calentamiento en atmósfera de vapor alcalino se encuentra por análisis químico un exceso de átomos de metal alcalino de 10^{16} a 10^{19} por cm^3 . La absorción espectral integrada (véase más adelante) en la banda F, corresponde cuantitativamente a la esperada para la cantidad conocida de metal alcalino en exceso; c) los cristales colorados son menos densos que los normales. Esto es compatible con la suposición de que la introducción de vacancias debería disminuir la densidad.

Para explicar estos y otros resultados, históricamente se han propuesto tres modelos⁵ para el centro F:

- 1) un átomo metálico neutro de un sitio regular de la red: el electrón está autoatrapado.
- 2) un átomo metálico neutro en una posición intersticial, i.e., un electrón atrapado en un ión positivo intersticial.
- 3) una vacancia de ión negativo que ha atrapado un electrón.

Para explicar los resultados experimentales mencionados, y como se deduce de los análisis empleando resonancia de espín electrónico⁶, el tercer modelo, que fué propuesto originalmente por de Boer⁷, es el más adecuado. Por tanto, un centro F consiste de un electrón amarrado a una vacancia de ión negativo, constituyendo entonces una imperfección neutra. Cuando un centro F atrapa a su vez un electrón se forma un centro F', cargado negativamente. La vacancia de ión negativo, que aquí llamamos un centro α , es un defecto cargado positivamente debido a la neutralidad del cristal.

Antes de hacer una discusión cualitativa del centro F', vamos a indicar cómo se puede determinar el número de centros F presentes en el material, partiendo del espectro de absorción óptica. Smakula⁸ encontró una ecuación sencilla que

relaciona la absorción medida y la concentración. Si bien esta ecuación se puede considerar como un resultado teórico, se puede pensar también que es una ley experimental con un parámetro ajustable⁵. Si $\beta_m \Delta\nu$ es proporcional al área bajo la curva de β , siendo β la absorción y $\epsilon_v - \epsilon_r = \Delta\nu \approx H$ el intervalo de frecuencias entre los extremos violeta y rojo cuando β es la mitad del valor máximo, expresado en ev, entonces:

$$\beta_m = 7.75 \frac{(2+n^2)^2}{Hn} \times 10^{-18} f N_0, \quad (\text{II.1})$$

siendo n el índice de refracción y f el parámetro ajustable (o bien, una cantidad relacionada con la constante de oscilador, en el tratamiento de Heitler⁹); además N_0 es la densidad de centros F.

El centro F! Este se identificó plenamente por Pick¹⁰, como se muestra en la figura II.2.

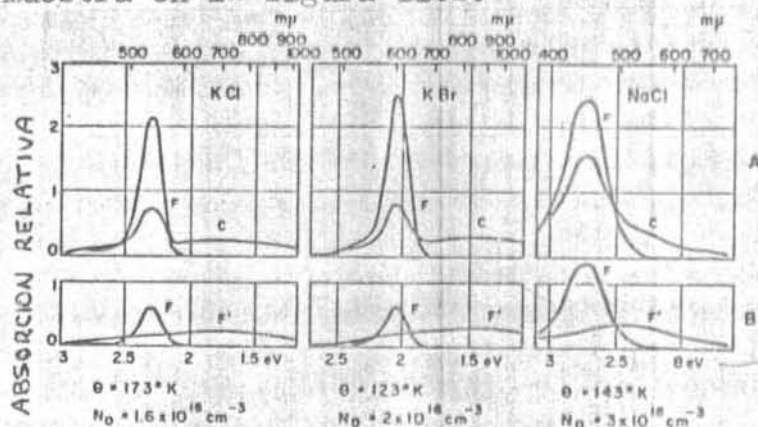


Fig.II.2. Efecto de borrado en KCl, KBr y NaCl a las temperaturas indicadas. Las medidas de absorción fueron hechas a baja temperatura. El diagrama inferior es la resolución de la curva C del diagrama superior; N_0 es igual a la concentración de centros F (de Pick, ref. 10 al final).

De aquí se obtuvieron las siguientes propiedades del centro F', que deben considerarse como resultados burdos. Aquí ϵ_m es la energía del máximo de la curva de absorción.

TABLA II.1. PROPIEDADES DE LA BANDA F'.

Cristal	$\epsilon_m(F')$ (ev)	H(F')(ev)
NaCl	2.4	2
KCl	2.3	2
KBr	1.3	2

Los trabajos de Pick¹⁰, Domanic¹¹ y Seitz¹² habían puesto ya de manifiesto que un centro F' podía consistir de dos electrones atrapados en una vacancia de ión negativo.

Recientemente Arora y Wang¹³, a sugerencia de Crandall³, calcularon el nivel excitado del centro F', nivel que se propone a raíz de los experimentos de éste último. Sus resultados están en la tabla siguiente:

TABLA II.2. Energía del estado base, del primer estado excitado y energía de absorción $\Delta E = E - E_0$ para centros F' en KCl, KBr y NaCl. Las energías están dadas en eV, y se miden respecto al fondo de la banda de conducción.

Cristal	E_0	E	ΔE
KCl	-3.58	-1.32	2.26
KBr	-3.66	-1.31	2.35
NaCl	-4.45	-1.50	2.95

De la ref. 13.

De los trabajos citados se desprende la plausibilidad de la identificación centro F' = átomo hidrogenoide, modelo corroborado para los otros defectos α y F en función del átomo de hidrógeno ionizado y neutro, respectivamente.

B). Formación de centros F.

Varios son los mecanismos para producir centros F, que se han mencionado ya en el inciso anterior (ver ref. 5, cap. III). Los detalles se encuentran en esta referencia y las allí contenidas. Aquí discutiremos la coloración por radiación con rayos γ , que dan curvas de crecimiento semejantes a las de rayos X. Veamos por ejemplo los resultados experimentales de Harten^{13'}, quien usó rayos X de 60 kv. Se ve cómo a bajas temperaturas la curva de crecimiento es una recta (véase la fig. II.3), en tanto que a altas temperaturas hay saturación. Esto significa que para el primer caso la coloración parece ser una función lineal del tiempo de exposición; o sea que, a bajas temperaturas la energía requerida para formar un centro F es independiente del tiempo de radiación, mostrándose un fuerte incremento en esta cantidad a altas tempera-

turas. Se ve también cómo el valor de saturación depende de la temperatura. La explicación de este comportamiento no es simple. Para ver el papel que la pureza del cristal pueda

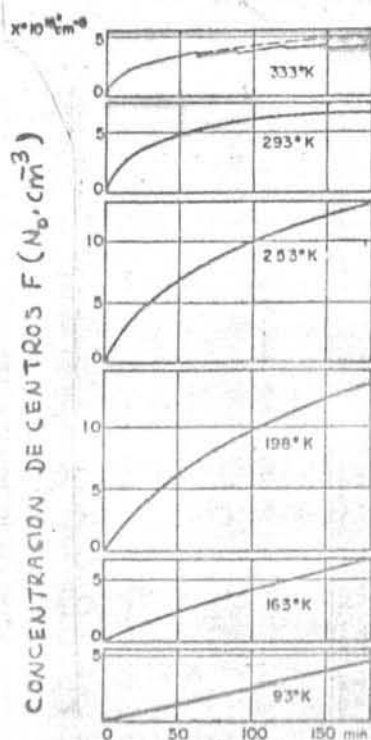


Fig. II.3. Coloración de KCl por rayos X a varias temperaturas. (De Harten, ref. 13, al final).

tener en las curvas de crecimiento, Hummel¹⁴ irradió con rayos γ cristales de KCl con impurezas de Ca. La influencia de la concentración de Ca en las curvas de producción es notoria, como puede verse en la gráfica siguiente:

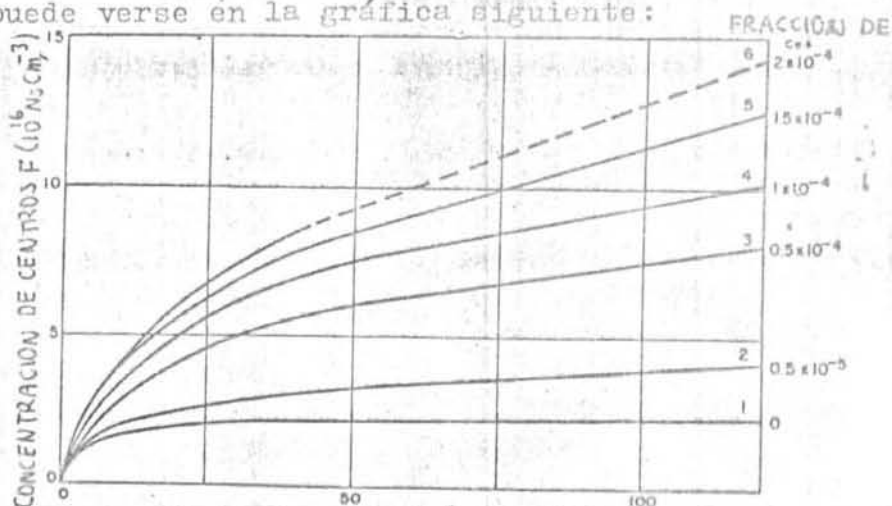


Fig. II.4. Irradiación de KCl con impurezas de Ca²⁺ con rayos γ (el intervalo de energías para rayos X está entre 40 kev y 6,000 kev¹⁴).

En la ref.5, pág. 45 y siguientes, se discuten otros detalles que modifican las curvas de crecimiento; por ejemplo, el efecto de la irradiación previa con rayos X, el calentamiento, la combinación de ambos en orden diferente, etc.; por otra parte, es notable la influencia de la deformación plástica del cristal, efecto previsto por Seitz en 1950.

A pesar que la comprensión de toda la información experimental está lejos de lograrse completamente⁵, se ha sugerido la presencia de dos centros F en el proceso de creación; estos son aquellos que se forman inicialmente de vacancias presentes a la temperatura ambiente y los creados por vacancias producidas por irradiación (mecanismo de creación en dos etapas). Estos dos tipos de centros propuestos ocasionan una coloración permanente en el cristal. En otro contexto, los centros F se pueden crear o destruir bajo distintas influencias, en particular sometiendo el cristal a una chispa luminosa. Ocurre entonces que el proceso de coloración o decoloración es temporal, como en el experimento de Alvarez Rivas. De aquí se sugiere la producción de centros F a través del efecto túnel de un electrón de un centro F' al nivel de una vacancia, donde el campo interno necesario para producir el efecto túnel proviene, según sugerimos aquí, como consecuencia de la concentración de centros F'.

Pasemos entonces a analizar el experimento de Alvarez Rivas.

CAPITULO III

El propósito del trabajo de Alvarez Rivas fué la medición experimental de la sección transversal de captura de un electrón por una vacancia de ión negativo en NaCl, a temperatura ambiente.

Ya existían valores para la sección a bajas temperaturas, calculados a partir de experimentos de luminiscencia y/o fotoconductividad, como los publicados por Crandall³ y Swank y Brown². Pero las expresiones de estos autores dan valores muy bajos para la sección transversal a la temperatura ambiente¹.

El método empleado por Alvarez Rivas consiste en medir las variaciones en las concentraciones de centros F y F', así como la densidad de electrones libres en el material, cuando una chispa luminosa intensa se hace incidir sobre él.

El efecto inmediato de la chispa sobre el cristal de NaCl, colorado con rayos γ , es un borrado momentáneo del color. Durante este intervalo que las concentraciones de centros F y F' cambian con el tiempo, y cuando el efecto túnel de un electrón en el centro F' a uno α se produce a partir de una concentración crítica de centros F'.

La sección de captura se determina de un sistema de ecuaciones, donde intervienen variables medibles experimentalmente. Se supuso que las ecuaciones describen el proceso de absorción, durante el borrado, de un fotón por un centro F ocasionando el paso al estado excitado relajado F*. De aquí el electrón puede ir a la banda de conducción o bien regresar al estado base. Una vez que el electrón llega a la banda de conducción, puede ser capturado nuevamente por una vacancia, o bien por un centro F. formándose en este caso un centro F'.

La existencia de estos procesos se determina del análisis de los trabajos: 2, 3, 12, 15, 16, 17, 18 y 19.

Uno de los resultados interesantes obtenidos de las ecuaciones cinéticas es que la sección de captura de un elec-

trón por una vacancia siempre aumenta cuando la concentración inicial de centros F está por arriba de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Esta dependencia con la concentración inicial de centros F se manifiesta en varias medidas experimentales. En la fig. III.1 se muestra cómo varían los porcentajes de centros F borrados y centros F' formados en función de la concentración inicial de centros F (F_0), mientras la chispa está actuando.

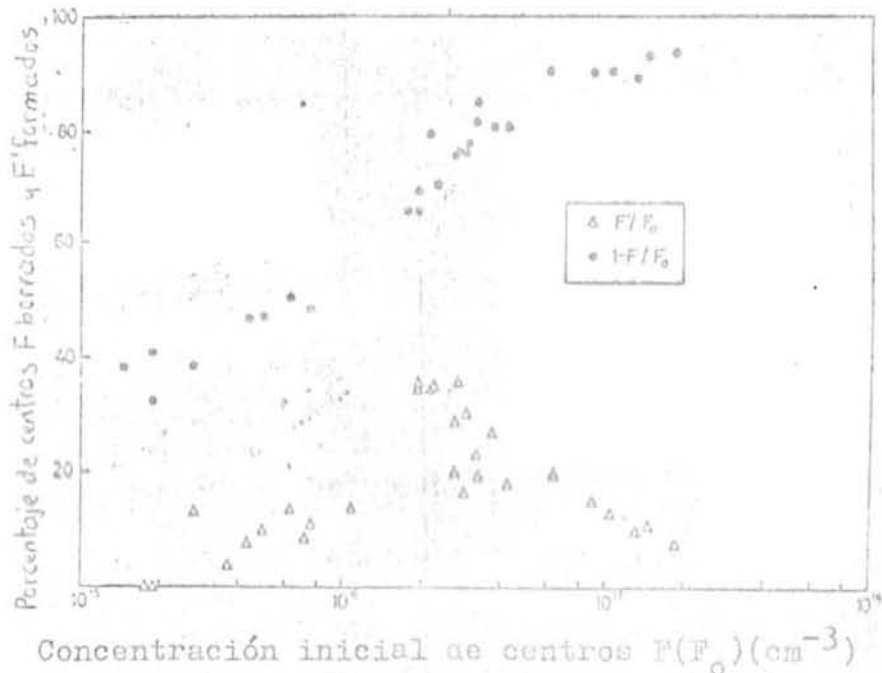


Fig. III.1. Promedios porcentuales de centros F borrados y centros F' formados, mientras está actuando la chispa, en función de la concentración inicial F_0 de centros F.

Los círculos representan el número de centros F destruidos, los que aumentan con la concentración inicial, observándose cierta saturación a altas densidades. Pero ocurre algo interesante en la variación de centros F'. Al principio crece el número de centros F' formados, pero al llegar al punto crítico en F_0 los centros F' creados empiezan a disminuir. Algo semejante sucede con la densidad de electrones en la banda de conducción; aquí el cambio en la pendiente se presenta también en la vecindad del valor $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, como puede verse en la fig. III.2.



Fig. III.2. Densidad media de electrones libres, mientras la chispa dura, en función de la concentración inicial de centros F.

Debe observarse que la densidad electrónica en la banda de conducción es varios órdenes de magnitud menor que cualesquiera de las concentraciones F o F'. Esto significa que dentro del esquema de lo que ocurre durante el borrado, la mayoría de los electrones van a la formación de centros F' (fig. III.1), dando como resultado un número creciente de centros F destruidos. Ahora, cuando se llega a la concentración crítica, pensamos que el gran número de centros F' cargados crea campos internos tan fuertes que un efecto túnel es posible, liberándose un electrón del centro F' y pasando a alguna vacancia. Esto equivale a decir que la destrucción de centros F se atenúa, lo que se manifiesta en la fig. III.1 por la saturación mencionada antes, al tiempo que la formación de centros F' se detiene.

Podría pensarse que el electrón pasa a la banda de conducción, en vez de participar en la formación de centros F'. Pero demostraremos más adelante que el tiempo promedio de paso es mucho mayor que el de efecto túnel, justamente a densidades mayores que la crítica. Abajo de esas densidades la relación de magnitudes se invierte, lo que se manifiesta en la fig. III.2 como un ascenso en la densidad de electrones en

la banda de conducción.

Además, Alvarez Rivas utilizó en su experimento chispas luminosas de duración comprendida entre 50 y $100\mu\text{s}$. Esto significa que los tiempos promedio involucrados en el mecanismo propuesto deben por consistencia ser menores que 10^{-4}s .

Esto, como veremos más adelante, es precisamente el caso para el efecto túnel cuando se alcanza la densidad crítica de centros F, corroborando así la congruencia del modelo.

Vamos enseguida a analizar cómo pueden calcularse los campos internos, siguiendo el trabajo de Redfield⁴

CAPITULO IV

Redfield estudia los campos internos que hay en materiales no metálicos, en virtud de la importancia que esto adquiere al no haberse estudiado antes⁴. Los campos son creados por cargas que pueden estar presentes en varios tipos de defectos, por ejemplo defectos puntuales (impurezas a defectos de la red cristalina), lineales (dislocaciones), planares (superficies o juntas). Hay muchos efectos que no han sido explicados satisfactoriamente, que pueden serlo si se considera que estos defectos producen campos internos, intensos en algunas circunstancias, difundidos en el material. Un valor típico para el campo sería 10^4 volt.cm⁻¹.

En el trabajo se sobreentiende que el campo promedio es cero cuando se considera como vector. Por tanto, las referencias ulteriores al término campo serán para designar a las magnitudes, cuyo promedio es no nulo.

Redfield⁴ le da más importancia al caso de cargas puntuales, que es un defecto fijo no considerado anteriormente.

Sin embargo, en el caso de superficies y dislocaciones en aislantes¹⁵, se encuentra que puede haber picos de campo por arriba de 10^5 volt.cm⁻¹, en capas con grueso comprendido entre 100 Å y 1 μ. Esta información es cualitativamente importante para nuestro problema dado que la banda colorada por centros F puede ser delgada. Pero el problema aún no ha sido estudiado cuantitativamente.

Supongamos entonces que tenemos N defectos puntuales cargados por cm³, situados al azar en un medio de constante dieléctrica estática d. Se considera que todos tienen la misma carga.

La cantidad que nos interesa es $W(\epsilon)d\epsilon$, definida como la probabilidad de que el campo tenga un valor entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$. Cuando se normaliza a la unidad, da la fracción del volumen de un cristal ocupado por campos con valor entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$. Así formulado el problema, es equivalente al de calcular $W(\epsilon)$ para plasmas débilmente ionizados o distribucio-

nes del campo gravitatorio en dinámica estelar¹⁶.

Consideremos, en primera aproximación, la probabilidad de hallar un campo ϵ en cualquier punto del cristal despreciando todas las contribuciones, excepto la debida al campo coulombiano de la carga más próxima. Esta "distribución de ión más cercano" la encuentra Redfield de la función de distribución de posición de puntos al azar, como en la ref.9 de su trabajo⁴.

Se define la "distancia normal r_0 " por:

$$\frac{4\pi}{3} r_0^3 = N^{-1}, \quad (\text{IV.1})$$

Entonces el volumen medio por defecto está representado por una esfera de radio r_0 . También, $r_0 = 0.62 N^{-1/3}$, donde $N^{-1/3}$ es la separación unitaria entre N defectos en un arreglo cúbico.

El "campo normal" se define por:

$$\epsilon_0 \equiv e^2/dr_0^2 = 2.6(e/d) N^{2/3}, \quad (\text{IV.2})$$

siendo e la magnitud de la carga del electrón. En términos de este campo, la "distribución de ión más cercano" es:

$$W(\epsilon)d\epsilon = \frac{3}{2\epsilon} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right)^{3/2} \exp\left[-\left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon}\right)^{3/2}\right] d\epsilon, \quad (\text{IV.3})$$

función que se grafica en la figura IV.1 en términos del campo reducido $\beta \equiv \epsilon/\epsilon_0$.

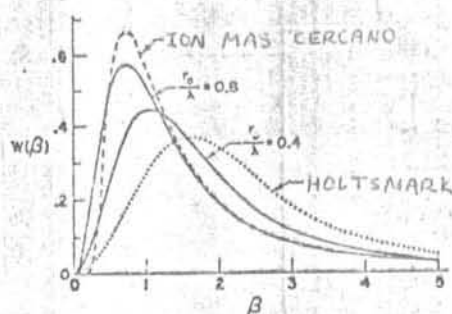


Fig. IV.1. Distribuciones de probabilidad para la intensidad del campo eléctrico en varios casos.
 $\beta \equiv \epsilon/\epsilon_0$.

Para considerar la contribución de las cargas, sumando vectorialmente los campos, Holtmark¹⁷ usó un método empleado por Markoff obteniendo la curva con su nombre en la figura anterior. Las otras gráficas toman en cuenta los efectos de apantallamiento por agujeros y electrones. Lo importante es que el campo promedio obtenido de la "distribución de ión más cercano" es:

$$\langle \epsilon \rangle = 2.7 \epsilon_0 . \quad (\text{IV.4})$$

En otra ocasión se estudiará la influencia que el apantallamiento tiene sobre el campo promedio, y su efecto en el fenómeno de "tunneling" propuesto.

Para la concentración crítica de centros F, ($3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) se obtiene: $\langle \epsilon \rangle_c = 4.56 \times 10^5 \text{ volt. cm}^{-1}$.

De (IV.2) tenemos:

$$\epsilon_0 = 0.92 \times 10^5 n^{2/3} \text{ volt. cm}^{-1}, \text{ con } N = 10^{16} n \text{ cm}^{-3}.$$

Establecida la existencia de campos internos grandes, pasemos a calcular el tiempo promedio por efecto túnel de un electrón del centro F' a la vacancia relacionado con ellos.

CAPITULO V

Para calcular el tiempo promedio de paso de un electrón de un centro F' a una vacancia α , supondremos que el mecanismo es esencialmente similar al problema de la ionización de un átomo hidrogenoide (centro F') por la acción de un campo eléctrico externo. Esto se estudia, entre otros, por Landau y Lifshitz¹⁸ y Bethe y Salpeter¹⁹. Aquí la ecuación de Schrödinger para un electrón en un campo coulombiano y bajo un campo eléctrico externo ϵ se separa en coordenadas parabólicas. Se puede demostrar¹⁹ que la corriente de probabilidad para el electrón que abandona el átomo está dada por:

$$\tau_{\epsilon}^{-1} = \frac{\exp\left[-2 \int_{\eta_0}^{\eta_f} (|\phi(\eta)|)^{1/2} d\eta\right]}{4 \int_{\eta_0}^{\eta_f} (|\phi(\eta)|)^{-1/2} d\eta}, \quad (V.1)$$

con
$$\phi(\eta) = -\frac{1}{2}E + \beta_1/\eta d - [(m^2-1)/4\eta^2] + \frac{1}{4}\epsilon\eta,$$

donde $\eta = r - z$ es una coordenada parabólica, d es la constante dieléctrica efectiva, y $E=0.5\text{ev}$ es el valor (positivo) de la diferencia entre el nivel excitado del centro F' (nivel $2p$) y el primer estado excitado del centro F (nivel $2p$), que es a donde llega el electrón^{2,3,13}. Eventualmente el electrón podría llegar al nivel excitado de un centro F , para luego decaer al estado base en un tiempo $\tau_p \sim 10^{-6}\text{s}$ ^{2,20}. Las cantidades β_1 y m están relacionadas con los números cuánticos parabólicos, y se tomarán como $1/2$ y 1 , respectivamente. Las cantidades η_i y η_0 dan la región interior clásicamente permitida para el electrón, en tanto que η_f fija el principio de la región externa clásicamente permitida. Entonces:

$$\begin{aligned} \phi(\eta) &= -\frac{1}{2}E + (2\eta d)^{-1} + \epsilon\eta/4, \\ \phi(\eta_i) &= \phi(\eta_0) = \phi(\eta_f) = 0. \end{aligned} \quad (V.2)$$

Quando el campo eléctrico ϵ es igual a $\epsilon_{cl} = \frac{E^2 d}{2}$, las raíces η_0 y η_f son iguales. Entonces la región clásicamente prohibida desaparece y no se necesita efecto túnel para ionizar el centro F' .

Definiendo: $k \equiv \eta_0 / \eta_f$, se obtienen las relaciones²¹:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_{cl}} = \frac{4k}{(1+k)^2}, \quad \eta_f = \frac{2E/E}{1+k}, \quad \text{y} \quad \eta_0 = \frac{1+k}{Ed}$$

Entonces la parte exponencial de (V.1) se puede escribir en la forma:²¹

$$\exp\left[-\eta_f \left(\frac{2E}{1+k}\right)^{1/2} \int_k^1 (1-x)^{1/2} (1-k/x)^{1/2} dx\right] = 10^{-F(k)d^{-1}E^{-1/2}}, \quad (V.3)$$

dónde:

$$F(k) = 0.409 k^{-1} (1+k)^{1/2} [(1+k)E(1-k) - 2kK(1-k)], \quad (V.4)$$

indicando $E(k^2)$ y $K(k^2)$ integrales elípticas completas en la notación de Jahnke y Emde²².

Los detalles matemáticos necesarios para llegar a (V.3) y (V.4) están en el Apéndice.

El denominador de la ecuación (V.1) es una integral sobre la región interior del centro F' , que tomaremos igual a la del centro F . Una estimación burda del denominador se puede hacer suponiendo un potencial de pozo cuadrado con radio igual a 5 unidades atómicas (1 u.a. = 0.52917×10^{-8} cm.), y de profundidad igual a la constante de Madelung dividida por 5, o sea, alrededor de 0.35 u.a. Si la energía total es del orden de -0.018 u.a., entonces la energía cinética es alrededor de 0.36 u.a. Entonces el denominador vale aproximadamente 30.

Recordando que la unidad atómica de frecuencia es $4.13 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, el recíproco del tiempo para el efecto túnel es:

$$\tau_{\epsilon}^{-1} = 10^{15 - F(k)E^{-1/2}d^{-1}} \text{ s.} \quad (V.5)$$

Para un campo del orden del campo crítico $\epsilon \sim 10^5 \text{ V/cm}$, se

obtiene de (V.5) $\tau_{\epsilon} \sim 10^{-4}$ s. En general resulta de (V.5) la siguiente tabla:

TABLA V.1

ϵ (10^5v.cm^{-1})	τ_{ϵ} (s)
5.5	$10^{-3.98}$
6	$10^{-5.04}$
7	$10^{-7.69}$
8	$10^{-9.16}$

Campos de un orden menor a 10^5v.cm^{-1} dan τ_{ϵ} extraordinariamente grandes, como puede verse en la ref. 21; por tanto, difícilmente compiten frente a los tiempos para los otros procesos más rápidos.

En el capítulo siguiente analizaremos las consecuencias de todo esto.

CAPITULO VI

Como ya se ha dicho en el capítulo I, para la justificación del modelo es necesaria la validez de la desigualdad (I.1). Vamos entonces a discutir los valores que toman

τ_c y τ_i .

τ_c se puede calcular como lo hace Crandall³. Este autor calculó la probabilidad de captura de un electrón por una vacancia en KBr a varias temperaturas. Tomaremos el valor obtenido para $T=118$ °K, que es el más alto que considera. Para esta situación obtuvo $P = 3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, valor que para una concentración de vacancias del orden de 10^{16} cm^{-3} da un tiempo de captura de $\tau_c \sim 10^{-9} \text{ s}$.

A pesar que nuestro caso corresponde a NaCl a la temperatura ambiente, esperamos que el valor de τ_c no difiera mucho del de Crandall³, siendo por tanto del orden de 10^{-7} s , tal como se puede deducir de los valores para la sección de captura del electrón por una vacancia encontrados por Alvarez Rivas¹, utilizando la fórmula de Pekar²³.

Por otra parte, Swank y Brown²⁰ encontraron experimentalmente para KCl que el tiempo promedio de paso de un electrón del nivel excitado 2p del centro F a la banda de conducción vale:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_0} \exp(-E/kT), \quad (\text{VI.1})$$

con $\tau_0 = 2.5 \times 10^{-13} \text{ s}$ y E_0 con un valor entre 0.142 y 0.162 eV, con un promedio de 0.150 eV.

Suponiendo que (VI.1) es válida para el caso de la ionización a la banda de conducción de un electrón en un centro F', con $E_0 \sim 1.4 \text{ eV}$ ¹³, obtenemos $\tau_i \sim 10^{11} \text{ s}$ a temperatura ambiente.

Por tanto la desigualdad:

$$\tau_c < \tau_e < \tau_{\text{obs}} < \tau_i \quad (\text{I.1})$$

vale para densidades iniciales de centros F mayores que la crítica a temperatura ambiente.

El efecto de subir la temperatura es aumentar la rapidez de paso del electrón a la banda de conducción, pero en todo caso será un proceso despreciable en comparación con los demás. Vemos también de la tabla V.1 y los comentarios alrededor, que (I.1) no es válida para campos menores que los del orden del crítico (lo que automáticamente fija la precisión en la concentración crítica sólo al orden de magnitud), en tanto que se vuelve válida por encima de tal densidad, confirmando de esta manera la congruencia de nuestro modelo.

Ahora bien, de la figura III.1 se ve que el paso de un electrón del centro F' a la vacancia empieza a disminuir la concentración de centros F'. Esto ocasiona que el campo promedio disminuya hasta valores que pueden romper la desigualdad (I.1) pudiendo producirse entonces un levantamiento en el porcentaje de centros F' formados. Mediante un análisis detallado de la desigualdad (I.1) podría predecirse el valor de la concentración inicial de centros F necesario para originar el cambio. Esto sería una proposición interesante a realizar experimentalmente, que tendería a reforzar la validez del modelo propuesto en el presente trabajo.

Como conclusión de esta tesis se establece la congruencia del modelo por la validez de la desigualdad (I.1). El modelo explica la influencia de la concentración inicial de centros F en los datos experimentales descritos en las figuras (III.1) y (III.2), así como el crecimiento en la sección de captura a partir de una densidad crítica de $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. De manera que en las futuras mediciones de la sección transversal, a altas concentraciones de centros F, el efecto túnel de un electrón de un centro F' a una vacancia α debe considerarse.

APENDICE

Cálculo del numerador de (V.1).

Veamos primeramente el exponente del numerador de (V.1).

De $\Phi(\eta) = -E/2 + 1/2\eta d + \epsilon\eta/4$,

tomando la raíz del valor absoluto se llega a:

$$|\Phi(\eta)|^{1/2} = \left(\frac{E^2}{4} + 1/4\eta^2 d + \epsilon^2\eta^2/16 - E/2\eta d - E\epsilon\eta/4 + \epsilon/4d \right)^{1/4}$$

Definamos, $x \equiv \eta/\eta_f$, $\eta = \eta_f x$. Entonces:

$$\begin{aligned} |\Phi(x)|^{1/2} &= \left[\epsilon^2\eta_f^2/16 \left(4E^2/\epsilon^2\eta_f^2 + 4/x^2\epsilon^2\eta_f^4 d^2 + x^2 - 8E/\epsilon^2\eta_f^3 dx - \frac{4Ex}{\epsilon\eta_f} + 4/d\epsilon\eta_f^2 \right) \right]^{1/4} \\ &= (\epsilon\eta_f/4)^{1/2} \left[(1-x)^2(1-k/x)^2 \right]^{1/4} = (\epsilon\eta_f/4)^{1/2} (1-x)^{1/2} (1-k/x)^{1/2} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\begin{aligned} -2 \int_{\eta_0}^{\eta_f} |\Phi(\eta)|^{1/2} d\eta &= -2\eta_f \int_k^1 \sqrt{\epsilon\eta_f/4} |\Phi(x)|^{1/2} dx = -\eta_f \sqrt{\epsilon\eta_f} \int_k^1 |\Phi(x)|^{1/2} dx \\ &= -\eta_f \left(\frac{2E}{1+k} \right)^{1/2} \int_k^1 (1-x)^{1/2} (1-k/x)^{1/2} dx, \end{aligned}$$

que es el miembro izquierdo de (V.3). Queda pues por evaluar el miembro derecho, que contiene la integral:

$$I(k) \equiv \int_k^1 (1-x)^{1/2} (1-k/x)^{1/2} dx.$$

Para calcular $I(k)$, que contiene integrales elípticas, escribámosla de otra forma:

$$I(k) = \int_k^1 \frac{(1-x)(x-k)}{\sqrt{x}\sqrt{1-x}\sqrt{x-k}} dx = \int_k^1 \frac{-k + (1+k)x - x^2}{\sqrt{x}\sqrt{1-x}\sqrt{x-k}} dx = I_1(k) + I_2(k) + I_3(k) \quad (A.1)$$

y evaluemos cada integral por separado.

$$I_1(k) \equiv -k \int_k^1 \frac{dx}{\sqrt{x}\sqrt{1-x}\sqrt{x-k}}$$

con $z = \sqrt{x}$ se convierte en:

$$I_1(k) = -2k \int_{\sqrt{k}}^1 \frac{dz}{\sqrt{1-z^2}\sqrt{z^2-k}}$$

que con $t = \frac{z}{\sqrt{k}}$ dá:

$$I_1(k) = -2k \int_1^{\sqrt{k}} \frac{dt}{\sqrt{1-kt^2}\sqrt{t^2-1}}$$

. Haciendo $t = \frac{1}{\sqrt{1-(1-k)z^2}}$ se obtiene:

$$I_1(k) = -2k \int_0^1 \frac{dz}{\sqrt{1-z^2}\sqrt{1-(1-k)z^2}}$$

; resultando que se puede identificar con 22:

$$I_1(k) = -2k K(1-k) \quad (A.2)$$

Prosigamos con $I_2(k) \equiv (1+k) \int_k^1 \frac{x dx}{\sqrt{x}\sqrt{1-x}\sqrt{x-k}} = (1+k) \int_k^1 \frac{\sqrt{x} dx}{\sqrt{1-x}\sqrt{x-k}}$. Si cambiamos a $x = 1-z^2$, la integral se convierte en:

$$I_2(k) = -2(1+k) \int_{\sqrt{1-k}}^0 \frac{\sqrt{1-z^2} dz}{\sqrt{1-k-z^2}}$$

que con $z = \sqrt{1-k} t$ dá:

$$I_2(k) = -2(1+k) \int_1^0 \frac{\sqrt{1-(1-k)t^2} dt}{\sqrt{1-t^2}}$$

. De acuerdo con la ref. 22:

$$I_2(k) = 2(1+k) E(1-k) \quad (A.3)$$

La integral $I_3(k)$ no se puede evaluar directamente como se hizo con $I_1(k)$ e $I_2(k)$. Consideremos entonces la diferencial de la función auxiliar $f(x) \equiv \sqrt{x}\sqrt{1-x}\sqrt{x-k}$,

$$df(x) = -\frac{3}{2} \frac{x^{3/2}}{\sqrt{1-x}\sqrt{x-k}} + (1+k) \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{1-x}\sqrt{x-k}} - \frac{k}{2} \frac{1}{\sqrt{x}\sqrt{1-x}\sqrt{x-k}}$$

e integremos ambos miembros de k a 1:

A.3

$$0 = -\frac{3}{2} \int_k^1 \frac{x^{3/2} dx}{\sqrt{1-x} \sqrt{x-k}} + (1+k) \int_k^1 \frac{\sqrt{x} dx}{\sqrt{1-x} \sqrt{x-k}} + \frac{k}{2} \int_k^1 \frac{dx}{\sqrt{x} \sqrt{1-x} \sqrt{x-k}}$$

De aquí:

$$-\frac{3}{2} \int_k^1 \frac{x^{3/2} dx}{\sqrt{1-x} \sqrt{x-k}} = \frac{3}{2} I_3(k) = -2(1+k) E(1-k) + \frac{k}{2} \cdot 2 \cdot K(1-k),$$

de (A.1) y (A.3). Entonces:

$$I_3(k) = -\frac{4}{3} (1+k) E(1-k) + \frac{2}{3} k K(1-k). \quad (A.4)$$

Sumando las diferentes contribuciones, tenemos:

$$I(k) = \frac{2}{3} [-2k K(1-k) + (1+k) E(1-k)], \quad (A.5)$$

así que:

$$(V.3) = 10 \cdot -0.434 \cdot \frac{2}{3} \cdot \eta_f (2E/1+k)^{1/2} [(1+k) E(1-k) - 2k K(1-k)]$$

Pero:

$$\eta_f = \frac{2E|E}{1+k} = \frac{2E}{1+k} \frac{(1+k)^2}{\epsilon_c \cdot 4k} = \frac{E(1+k)}{2k \cdot E^2 d/2} = \frac{1+k}{kEd}, \quad y:$$

$$\eta_f \sqrt{2E/1+k} = (1+k)^{1/2} k^{-1} \sqrt{2} d^{-1} E^{1/2}, \quad \text{entonces:}$$

$$(V.3) = -0.434 \times \frac{2}{3} \sqrt{2} k^{-1} (1+k)^{1/2} [(1+k) E(1-k) - 2k K(1-k)] d^{-1} E^{1/2}$$

Si $F(k) \equiv 0.409 k^{-1} (1+k)^{1/2} [(1+k) E(1-k) - 2k K(1-k)]$, entonces llegamos a demostrar que el miembro izquierdo de (V.3) es igual al derecho de la misma ecuación.

REFERENCIAS

1. Alvarez Rivas, J.L., J. of the Phys. Soc. of Japan, 28, No. 4, 997 (1970).
2. Swank, R.K. and Brown, F.C., Phys. Rev., 130, 34, (1963).
3. Crandall, R.S., Phys. Rev., 138, 4A, 1242 (1965).
4. Redfield, D., Phys. Rev., 130, 914 (1963).
5. Markham, J.J., Solid State Physics, Suppl. 8, Academic Press (1966).
6. Kittel, Ch., Introduction to Solid State Physics, Fourth Edition, John Wiley and Sons (1971).
7. de Boer, J.H., Recueil des Trav. Chim. d. Pays-Bas, 56, 301 (1937).
8. Smakula, A., Z. Physik, 59, 603 (1930).
9. Heitler, W., The Quantum Theory of Radiation, Oxford Univ. Press (1954).
10. Pick, H., Ann. Physik, 31, 365 (1938).
" " " " 37, 421 (1940).
11. Domanic, F., Ann. Physik, 43, 187 (1943).
12. Seitz, F., Ann. Physik, 18, 384 (1946).
13. Arora, H.L. and Wang, S., J. Phys. Chem. Solids, 30, 1649 (1969).
- 13!. Harten, H.U., Z. Physik, 126, 619 (1949).
14. Hummel, H., véase la ref. 5, pág. 45.
15. Eshelby, R.K., Newey, C.W.A., Pratt, P.L. and Lidiard, A.B., Phil. Mag., 3, 75 (1958).
16. Chandrasekar, S., Rev. of Mod. Phys., 15, 1 (1943).
17. Holtsmark, J., Ann. Physik, 58, 577 (1919).
18. Landau, L.D. and Lifshitz, E.M., Quantum Mechanics, Non Relativistic Theory, Addison Wesley (1958).
19. Bethe, H.A. and Salpeter, E.E., Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms, Springer-Verlag (1957).
20. Swank, R.K., and Brown, F.C., Phys. Rev. Letters, 8, 10 (1962).
21. Euwema, R.N., and Smoluchowski, R., Phys. Rev., 133, 6A, 1274 (1964).
22. Jahnke, E. and Emde, F., Tables of Functions, Dover Publications Inc., New York (1945).
23. Pekar, S.I., Research in Electron Theory of Crystals, U.S.A.E.C.- tr. 5575 (1965), Moscow (1951).