

(1-64)

JOSE MANUEL HERNANDEZ ALCANTARA

U.N.A.M.

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

I N D I C E

1. INTRODUCCION	1
2. FUNDAMENTOS	
2.1 Definición de constantes ópticas	4
2.2 Reflexión y transmisión de ondas planas	6
2.3 Dispersión, absorción y emisión	9
2.4 El sólido cristalino	
2.4.1 El Hamiltoniano y la Aproximación Adiabática	13
2.4.2 Aproximación a un electrón	16
2.4.3 Vibraciones de la red	19
2.4.4 Influencia de imperfecciones puntuales	23
2.5 El campo radiativo	26
2.6 Interacción de radiación con un sólido	29
3. PROCESOS DE ABSORCION Y EMISION EN SOLIDOS	
3.1 Absorción	35
3.2 Procesos de interacción fotón - electrón	38
3.2.1 Absorción interbandas	39
3.2.2 Absorción en la región borde de la funda- mental	43
3.2.3 Absorción por portadores libres	47
3.3 Procesos de interacción fotón - fonón	49
4. PROPIEDADES OPTICAS DE IMPERFECCIONES EN SOLIDOS	
4.1 Interacción de radiación con las impurezas en un sólido	53

4.2 Forma de las bandas y dependencia con la temperatura	60
4.3 Ejemplos de espectros de absorción de impurezas en cristales	
4.3.1 Centros F en halogenuros alcalinos	63
4.3.2 Ión Europio en halogenuros alcalinos	66
5. REFERENCIAS	68

1. INTRODUCCION

Por el estudio de propiedades ópticas de sólidos nos referimos en general, a un análisis de las muchas formas en que los sistemas cristalinos sólidos responden a la interacción con la radiación electromagnética. El término "óptica" implica que la longitud de onda de la radiación es pequeña comparada con las dimensiones de la muestra bajo estudio, e incluye radiación desde $\lambda \sim 1$ mm ($\nu \sim 3 \times 10^{11}$ Hz, $\hbar\omega \sim 1.23 \times 10^{-3}$ eV) hasta $\lambda \sim 100$ nm ($\nu \sim 3 \times 10^{15}$ Hz, $\hbar\omega \sim 12.3$ eV), es decir desde la región de microondas hasta el ultravioleta.

Las formas en que la radiación electromagnética interactúa con los sólidos se conocen como: absorción, emisión, dispersión, "scattering", reflexión y transmisión. Su importancia práctica radica en que son herramientas potentes que nos permiten comprender la estructura electrónica y atómica de los sistemas bajo estudio. En el caso de un sólido cristalino podemos obtener información sobre la estructura de bandas de los estados electrónicos así como de vibraciones de la red; y en el caso de un conjunto de imperfecciones puntuales dentro del sólido podemos obtener información sobre los estados de energía de estas imperfecciones.

En el presente trabajo se presenta un estudio de las propiedades ópticas de los sólidos. Para tal fin, se ha incluido en el capítulo 2 los fundamentos teóricos de la in-

teracción de radiación con los sólidos, así como también la definición de cantidades macroscópicas que caracterizan al sistema como son: la constante dieléctrica, el índice de refracción, el coeficiente de extinción, el coeficiente de absorción, los coeficientes de reflexión y transmisión, y de cómo estas magnitudes están relacionadas entre sí.

En las secciones 2.1 y 2.2 se presentan las propiedades de la radiación incidente y las del sistema. En la sección 2.3 al relacionar las magnitudes antes definidas con las propiedades microscópicas del sistema bajo estudio, se plantea la necesidad de un tratamiento mecánico cuántico del problema, lo que empezamos a desarrollar en la sección 2.4 donde se revisan las propiedades de un sólido cristalino con o sin imperfecciones. La sección 2.5 se ocupa del campo radiativo y su cuantización y en la sección 2.6 se hace referencia a la interacción del campo radiativo y el sólido cristalino a fin de definir los tipos de procesos que tienen lugar en la interacción. Especial importancia será dada a los procesos de absorción, aunque hemos incluido también algunos comentarios sobre emisión.

En el capítulo 3 se incluyen los principales procesos de absorción en sólidos perfectos y cómo estos procesos nos dan información sobre su estructura y propiedades. Se ha incluido además un resumen muy breve sobre procesos de emisión.

El capítulo 4 está dedicado íntegramente al análisis de procesos de absorción por impurezas presentes en un sólido.

Aplicando los resultados de la sección 2.6 se ha obtenido una relación importante entre el número de impurezas presentes el coeficiente de absorción, la probabilidad de transición entre estados de la impureza y el índice de refracción del sistema en que se encuentran. Se presenta además un estudio sobre las formas de espectro de absorción para cierto tipo de impurezas y la influencia de la temperatura sobre estos espectros.

2. FUNDAMENTOS

2.1 DEFINICION DE CONSTANTES OPTICAS

Una onda plana monocromática se representa por medio de un conjunto de ecuaciones para sus campos eléctrico y magnético en la forma:

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \\ \vec{H} &= \vec{H}_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]\end{aligned}\quad (2.1)$$

donde \vec{k} es el vector de propagación complejo dado por: $\vec{k} = \vec{k}_1 + i\vec{k}_2$ y ω es la frecuencia angular de la onda.

Las ecuaciones (2.1) son una solución de las ecuaciones de Maxwell para un campo electromagnético en un medio isotrópico, con permeabilidad $\mu = 1$ (rango óptico) si: $\vec{k} \cdot \vec{k} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon$, donde ϵ es la constante dieléctrica compleja para el medio dada por $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$.

Usualmente se introduce un índice de refracción complejo: $N = n + ik_0 = \epsilon^{1/2}$ que permite definir las constantes ópticas, donde n es el llamado índice de refracción real y k_0 índice de atenuación o coeficiente de extinción. n y k_0 son números reales positivos que pueden determinarse por mediciones ópticas y están relacionados con ϵ_1 y ϵ_2 por medio de las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}n^2 - k_0^2 &= \epsilon_1 \\ 2nk_0 &= \epsilon_2\end{aligned}\quad (2.2)$$

Para el caso de ondas planas homogéneas (\vec{k}_1 y \vec{k}_2 paralelos) viajando en dirección z , se encuentra que $k_1 = \frac{n\omega}{c}$,

$k_2 = \frac{k_0 \omega}{c}$, de tal modo que:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left(-\frac{\omega k_0 z}{c}\right) \exp\left[i\omega\left(\frac{nz}{c} - t\right)\right]$$

Esta relación representa una onda electromagnética viajando en dirección z con velocidad c/n , amortiguada en amplitud por un factor $\exp\left(-\frac{\omega k_0 z}{c}\right)$; es decir n describe la dispersión de la onda y k_0 la absorción.

La atenuación de la intensidad $I \propto |\vec{E}|^2$ está dada por $\exp\left(-\frac{2\omega k_0 z}{c}\right)$. Si definimos un coeficiente de absorción α como el decremento relativo de la intensidad por unidad de distancia en la dirección de propagación, por la relación:

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (2.3)$$

entonces
$$\alpha = \frac{2\omega k_0}{c} = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2 \quad (2.4)$$

Esta expresión nos indica que la absorción del sistema está dada por las constantes k_0 o ϵ_2 .

Para medios isotrópicos (ϵ escalar) y lineales (campos externos débiles comparados con los campos internos) el vector desplazamiento \vec{D} está relacionado con \vec{E} por medio de: $\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \epsilon(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega)$ donde se ha supuesto que \vec{D} está dado por el valor de \vec{E} en el mismo punto (localidad espacial) [1]. Esta relación significa también que \vec{D} no es sincrónica con \vec{E} ; es decir que al valor de \vec{D} en el tiempo t deben contribuir todos los valores de \vec{E} existentes antes del mismo (causalidad). En este caso, ϵ es un operador integral cuyas partes real e imaginaria están relacionadas; estas relaciones son conocidas con el nombre de Kramers-Kronig

[2] o de dispersión y están dadas por:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{y \epsilon_2(y)}{y^2 - \omega^2} dy \quad (2.5)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega \epsilon_1(y)}{y^2 - \omega^2} dy \quad (2.6)$$

donde \mathcal{P} significa que se debe tomar el valor principal de la integral. Por medio de estas relaciones es posible calcular para un amplio rango de frecuencias el valor de ϵ_1 si se conoce el de ϵ_2 y viceversa.

Se dice que las relaciones de dispersión [3] son "simples fórmulas que relacionan un proceso dispersivo (ϵ_1) a un proceso de absorción (ϵ_2)"; de aquí que se ha encontrado un análogo para el índice de refracción complejo, dado por:

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{y k_0(y)}{y^2 - \omega^2} dy \quad (2.7)$$

De esta manera si se conoce experimentalmente k_c es posible encontrar n y viceversa.

2.2 REFLEXION Y TRANSMISION DE ONDAS PLANAS

Experimentalmente n y k_0 se determinan directa o indirectamente por diversas técnicas. Una de ellas ampliamente usada es medir la intensidad de luz transmitida y/o reflejada en una lámina plana delgada. A continuación se establecerá cómo están relacionadas las constantes ópticas con estas magnitudes.

Si una onda plana se propaga a través de la interfase entre dos medios con diferentes constantes dieléctricas, la intensidad de la onda incidente debe dividirse entre la on-

da reflejada y la transmitida. La amplitud de las ondas a cada lado de la interfase se determina por las condiciones de frontera que requieren que las componentes tangenciales de \vec{E} y \vec{H} sean iguales a ambos lados. Para una onda incidente bajo un ángulo ϕ desde el vacío sobre la frontera de un medio absorbente de índice N complejo (Fig 1), las condiciones de frontera dan lugar a las conocidas fórmulas de Fresnel:

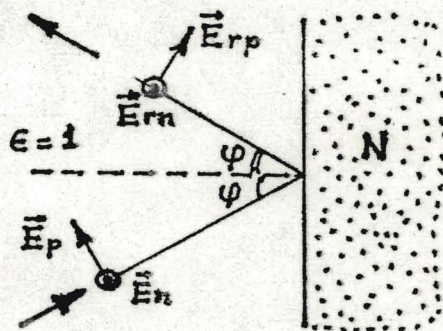


Fig. 1

$$r_n = \frac{\cos\phi - (N^2 - \sin^2\phi)^{1/2}}{\cos\phi + (N^2 - \sin^2\phi)^{1/2}} \quad (2.8)$$

$$r_p = \frac{N^2 \cos\phi - (N^2 - \sin^2\phi)^{1/2}}{N^2 \cos\phi + (N^2 - \sin^2\phi)^{1/2}} \quad (2.9)$$

Las cantidades r_n y r_p son respectivamente los coeficientes de reflexión para la amplitud de los campos normal (\vec{E}_n) y paralelo (\vec{E}_p) al plano de incidencia, definidos por $\vec{E}_{rn} = r_n \vec{E}_n$; $\vec{E}_{rp} = r_p \vec{E}_p$.

Los coeficientes de reflexión para la intensidad R_n y R_p están definidos como la razón de la intensidad reflejada a la incidente para cada componente y vienen dados por $R_n = |r_n|^2$ y $R_p = |r_p|^2$. Con un ángulo de refracción complejo β definido por la forma compleja de la ley de Snell: $\sin\phi / \sin\beta = N$, se obtiene:

$$R_n = \frac{\sin^2(\beta - \phi)}{\sin^2(\beta + \phi)}$$

$$R_p = \frac{\tan^2(\beta - \phi)}{\tan^2(\beta + \phi)}$$

Si el medio es transparente ($k_0 \approx 0$, $N = n$), β es real y R_p se anula para $\beta + \phi_B = \frac{\pi}{2}$. Al ángulo de incidencia ϕ_B se le llama de Brewster. En este caso la luz reflejada está polarizada linealmente en dirección normal al plano de incidencia de tal manera que la relación $\tan \phi_B = n$; proporciona un método para determinar n en medios transparentes. En medios poco absorbentes ($n \gg k_0$), R_p no se hace cero sino que tiene un mínimo pronunciado para un valor ligeramente diferente del valor ϕ_B del caso n real.

En caso de incidencia normal $\phi = 0$ las ecuaciones (2.8) y (2.9) nos dan el mismo resultado:

$$R = R_n = R_p = \frac{(n-1)^2 + k_0^2}{(n+1)^2 + k_0^2} \quad (2.10)$$

Esta ecuación permite una determinación directa de n para medios transparentes o poco absorbentes ($k_0 \approx 0$). Pero si $k_0 \neq 0$, se puede escribir para el coeficiente complejo de reflexión de amplitud:

$$r = r_n = r_p = \frac{(n + ik_0) - 1}{n + ik_0 + 1} = |r| \exp(i\theta)$$

donde θ describe el corrimiento de fase que sufre la onda reflejada respecto a la incidente y su valor es:

$$\tan \theta = \frac{2k_0}{(n^2 + k_0^2 - 1)}$$

Esta ecuación junto con (2.10) nos da la posibilidad de calcular las constantes ópticas para medios absorbentes en el caso de incidencia normal. Si se mide $R(\omega)$, pues existe una relación de dispersión que conecta la parte real e imaginaria de $\ln r = \ln|r| + i\theta$, dada por [4]:

$$\Theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(y)}{y^2 - \omega^2} dy \quad (2.11)$$

Este método es el más usado para la determinación de n y k_0 y de aquí ϵ_1 y ϵ_2 , en la región del espectro donde hay una fuerte absorción.

Finalmente en caso de tener una lámina de material de espesor d y de no muy alta absorción, las constantes ópticas pueden determinarse midiendo las intensidades reflejada (I_r) y transmitida (I_t) dadas por [5]:

$$I_r = I_0 R \frac{1 - \exp(-2\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}$$

$$I_t = I_0 \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \left(1 + \frac{k_0^2}{n^2}\right)$$

Si se tiene $k_0^2 \ll n^2$ y $R^2 \exp(-2\alpha d) \ll 1$ el coeficiente de absorción puede calcularse midiendo la intensidad transmitida dada por:

$$I_t = I_0 (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (2.12)$$

$$\text{con } R \cong \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

2.3 DISPERSION, ABSORCIÓN Y EMISIÓN

En las dos secciones anteriores se ha visto que la teoría electromagnética proporciona una explicación adecuada a los procesos de absorción y dispersión a través de constantes características del material n y k_0 o equivalentemente ϵ_1 y ϵ_2 . En el proceso de absorción la energía de la radiación decrece y la temperatura del medio aumenta; esto sugiere que la absorción está asociada con algún tipo de fuerza disipa-

tiva. En metales es fácil relacionar esta fuerza con la resistencia del medio; pero en aisladores la presencia de estas fuerzas disipativas no es tan obvia. En este caso se asume entonces que los electrones ligados que tienen este tipo de materiales se comportan como osciladores armónicos simples, excepto cuando están sujetos a fuerzas que están cercanamente en resonancia con sus periodos naturales. Cuando esto sucede los electrones se comportan como osciladores armónicos débilmente amortiguados y la transformación de energía radiante en otras formas de energía (absorción) ocurre por la operación de estas fuerzas de amortiguamiento.

En esta teoría llamada clásica de dispersión, la ecuación de movimiento para un electrón de carga e y masa m es:

$$m(\ddot{\vec{r}} + \gamma \dot{\vec{r}} + \omega_0^2 \vec{r}) = e \vec{E}_0 \exp i\omega t$$

donde γ es la constante de amortiguamiento y ω_0 la frecuencia natural de oscilación. La cantidad $m\omega_0^2 \vec{r}$ mide el grado de amarre del electrón al sistema. Resolviendo esta ecuación para \vec{r} y calculando la polarización del medio con N_0 osciladores por unidad de volumen, la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica vienen dadas por [6]:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

Una generalización de estas ecuaciones que considera $N_0 f_i$ electrones por unidad de volumen, amarrados (ω_{0i}) y amortiguados (γ_i) de manera diferente, es:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \sum_{i=1}^{N_0} \frac{f_i (\omega_{0i}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \quad (2.13)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \sum_{i=1}^{N_0} \frac{f_i \gamma_i \omega}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \quad (2.14)$$

f_i es llamado la intensidad de oscilador clásico.

Si todos los electrones están libres ($\omega_{0i} = 0$) y son igualmente amortiguados (γ) se deduce que:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.15)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \frac{\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.16)$$

Vemos pues que la teoría clásica describe los fenómenos de dispersión y absorción en términos de osciladores armónicos amortiguados. Sin embargo el cálculo de frecuencias naturales (ω_{0i}) y de constantes de amortiguamiento (γ_i) así como, una interpretación adecuada de f_i está fuera de su alcance. Es necesario entonces un tratamiento mecánico-cuántico del problema. En primera aproximación es posible afirmar que los valores de ω_{0i} están asociados a los estados de energía de los electrones en el sólido, f_i a la probabilidad de transición entre estos estados y γ_i a los tiempos de colisión entre excitaciones elementales que intervienen en el proceso de transición. La descripción cuántica de la interacción de la radiación con la materia requiere la inclusión simultánea de procesos de absorción y emisión (principio de balance detallado) y a fin de mantener válida la ley de distribución de Planck en el equilibrio, es necesario incluir un proceso

llamado de emisión estimulada.

Consideremos dos niveles de energía aislados y separados $h\nu$. Si N_1 es el número de átomos por unidad de volumen en el estado más bajo, el número N_2 en el de más alta energía será en equilibrio termodinámico: $N_2 = N_1 \exp(-h\nu/kT)$ (distribución de Boltzmann). En presencia de radiación electromagnética con frecuencia $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, cuya densidad de energía en el intervalo de frecuencia $d\nu$ alrededor de ν es: $\rho(\nu) d\nu$, ocurren transiciones entre los estados antes mencionados y el cambio de población del estado de más alta energía ($-\frac{dN_2}{dt}$) es debido a tres procesos: a) Emisión espontánea lo cual produce una disminución en la población en la razón $A N_2$. A es el coeficiente de Einstein llamado también "probabilidad de transición" y está relacionado con el tiempo de vida media del estado excitado. b) Emisión inducida o estimulada por la radiación la cual produce una disminución en la población dada por $[B_{21} \rho(\nu)] N_2$. El factor N_2 es la probabilidad de transición por unidad de tiempo para este proceso, y c) Absorción lo cual produce un aumento en la población dada por $[B_{12} \rho(\nu)] N_1$ donde nuevamente el factor N_1 es la probabilidad de transición por unidad de tiempo de este proceso.

En general y en condiciones estacionarias (equilibrio termodinámico) $B_{21} = B_{12} = B$ (la probabilidad de emisión inducida es igual a la de absorción) donde B es llamado el coeficiente B de Einstein. Para que la ley de distribución de Planck se satisfaga es necesario que:

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (2.17)$$

de tal forma que podemos calcular B si conocemos A y viceversa.

2.4 EL SÓLIDO CRISTALINO

Los sólidos están compuestos por átomos unidos por enlaces químicos. Las propiedades colectivas de esta disposición atómica da lugar a las propiedades físicas del sólido. Una de las características de los sólidos es su orden; es decir la correlación en las posiciones de átomos vecinos. La mayoría de ellos presenta un orden de largo alcance que define a una red con simetría translacional extendiéndose sobre grandes distancias. Los cristales reales muestran siempre desviaciones de la estructura ideal, pues, la presencia de impurezas, dislocaciones y disturbancias locales de la periodicidad, llamados defectos de la red, no pueden estar completamente ausentes en un cristal.

Esta sección está dedicada a un resumen de algunos resultados de la Física del Estado Sólido, en lo que respecta a bandas de energía y vibraciones de la red.

Partiremos del Hamiltoniano de un sólido supuestamente ideal y haremos uso de la aproximación adiabática a fin de llegar a los dos importantes conceptos antes mencionados. Finalmente incluiremos un resumen sobre la influencia de los defectos puntuales especialmente impurezas, en el modelo tratado.

2.4.1. El Hamiltoniano y la Aproximación Adiabática

Supongamos que el sólido está compuesto por dos grupos de electrones: los de valencia que son los que contribuyen al enlace químico, y los internos (core) que están fuertemente ligados en las capas internas de los iones de la red é in

fluyen muy poco en las propiedades del sólido. En primera aproximación se debe considerar a los electrones de valencia y a los iones como constituyentes independientes del sólido.

El Hamiltoniano completo \mathcal{H} consiste de la energía cinética de todos los electrones de valencia (\vec{r}_j, \vec{p}_j, m) y de todos los iones ($\vec{R}_l, \vec{p}_l, M_l$), así como la energía asociada a todas las interacciones entre estas partículas. Podemos escribir:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ión} + V_{el-ión} \quad (2.18)$$

Las interacciones electrón - electrón y ión - ión se incluyen en \mathcal{H}_{el} y $\mathcal{H}_{ión}$ respectivamente. Se supone además que el potencial de interacción depende únicamente de la diferencia de coordenadas de las partículas interactuantes; por ejemplo $V_{el-ión} = \sum_{j,l} V_{el-ión}(\vec{r}_j - \vec{R}_l)$

El problema mecánico cuántico no es posible resolverlo rigurosamente y es necesario hacer simplificaciones. Es común separar el problema en dos componentes: el movimiento de electrones en una red de iones estacionarios y el movimiento de iones en una distribución de carga espacial de los electrones.

Para el movimiento de los electrones se tiene entonces:

$$\mathcal{H}_{el} = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|} + \mathcal{H}_+ \quad (2.19)$$

donde \mathcal{H}_+ representa la presencia de una carga espacial positiva constante ρ^+ y la interacción de los electrones con esta carga espacial. Una de las aproximaciones para resolver el problema de este "gas de electrones" será dada en la si-

guiente sección y se conoce como "aproximación a un electrón".

El movimiento de los iones puede manejarse en forma similar introduciendo una carga espacial negativa constante ρ^- y la interacción de los iones con esa carga espacial por medio del término χ_- :

$$\chi_{\text{ión}} = -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{l \neq l'} V_{\text{ión}}(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}) + \chi_- \quad (2.20)$$

La interacción entre iones (segundo término de la derecha en (2.20)) puede dividirse tomando en cuenta la simetría del movimiento de ellos en torno a sus posiciones de equilibrio \vec{R}_l^0 en la forma:

$$V_{\text{ión-ión}} = \frac{1}{2} \sum_{l \neq l'} V_{\text{ión}}(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}) = V_{\text{ión-ión}}^0 + V_f \quad (2.21)$$

donde $V_{\text{ión-ión}}^0$ es la interacción entre iones estáticos y V_f es una corrección debido a la vibración de ellos (f es por fonón). En la sección 2.4.3 haremos el estudio de las vibraciones de la red.

La separación que se plantea en las ecuaciones (2.19) y (2.20) requiere de una justificación rigurosa y está dada por la "aproximación adiabática" o de Born - Oppenheimer [7]. Esta se basa en el siguiente argumento: los electrones tienen una masa mucho menor que los iones por lo que éstos responden lentamente a un cambio en la configuración electrónica, mientras que los electrones responden adiabáticamente (sin intercambiar energía) a un cambio en la posición de los iones.

Según esto, entonces en (2.19) hacemos la aproximación:

$\mathcal{H}_+ = V_{el-ion}^0$, que es la parte de la interacción electrón - ión con los iones en posiciones fijas \vec{R}_l^0 y la ecuación de Schrödinger para los electrones es:

$$\mathcal{H}_{el} \chi = E_{el} \chi \quad (2.22)$$

χ depende solamente de las coordenadas de los electrones y las de los iones aparecen solamente como parámetros. E_{el} depende también paramétricamente de las coordenadas de los iones. Para la solución del problema completo (2.18) se usa el producto:

$$\psi = \chi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_J, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_L, \dots) \varphi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_L, \dots) \quad (2.23)$$

entonces para (2.18)

$$E\psi = \mathcal{H}\psi = \chi(\mathcal{H}_{ión} + E_{el})\varphi - \sum_l \frac{\hbar^2}{2m_l} (\varphi \nabla_l^2 \chi + 2\nabla_l \varphi \cdot \nabla_l \chi)$$

La aproximación adiabática permite despreciar el sumando en l de la derecha en la suposición de que $\nabla_l \chi(\vec{r}_j, \vec{R}_l)$ es más pequeño que $\nabla_l \varphi(\vec{R}_l)$ y de este modo se desacopla el movimiento de electrones y iones, resultando para el movimiento de iones:

$$\mathcal{H}_{ión} \varphi = (E - E_{el})\varphi \quad (2.24)$$

esta ecuación es equivalente a (2.20).

2.4.2 Aproximación a un electrón

En la separación del problema de la sección anterior vemos que el movimiento de los electrones podía describirse aproximadamente por (2.22) que reescribiremos aquí usando (2.19) como:

$$\left(-\sum_J \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_J^2 + \sum_J V(\vec{r}_J) + \frac{1}{2} \sum_{J \neq J'} \frac{e^2}{|\vec{r}_J - \vec{r}_{J'}|} \right) \chi = E \chi \quad (2.25)$$

Se ha expresado $\mathcal{H}_+ = V_{el-ion}^0 = \sum_J V(\vec{r}_J)$ con $V(\vec{r}_J) = \sum_l V(\vec{r}_J - \vec{R}_l^0)$

La dificultad en la solución de este problema está en la interacción entre electrones. En ausencia de ésta interacción el problema de muchos electrones puede desacoplarse y así obtenerse una ecuación para cada uno de los electrones. Esto se conoce como "aproximación a un electrón" [8]. Si además despreciamos la interacción con los iones de la red $V(\vec{r}_j)$ se llega al modelo del gas de electrones libres de interacción. En este modelo la función de onda para cada electrón es la de una partícula libre $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$, normalizada propiamente en el volumen ($V = L_1 L_2 L_3$) y sujetas a condiciones periódicas de Born - von Karman con $k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i$ donde k_i representa las componentes cartesianas del vector de onda. Cada vector \vec{k} define un punto en el espacio de momentum, al cual hay asociado dos electrones. La energía de cada electrón será $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ y la densidad de estados $g(E)$ por intervalo de energía alrededor de E será proporcional a $E^{1/2}$. Si el gas tiene N electrones, el estado de energía más bajo para el gas se consigue si llenamos los estados del electrón hasta un valor máximo $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/2}$ que define una esfera de Fermi para el gas de electrones libres de interacción. Notamos que hay un continuo de estados que semeja una banda hasta el valor E_F .

También puede llegarse a la "aproximación a un electrón" si se incluye la interacción electrón - electrón en promedio [8]. Esto se logra por la aproximación de Hartree - Fock en la que se considera como solución de (2.25) un determinante de Slater de funciones de onda de un solo electrón. Se consigue de esta manera N ecuaciones para un solo electrón de la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_T(\vec{r}) \right] \psi = E \psi \quad (2.26)$$

con
$$V_T(\vec{r}) = V(\vec{r}) - e \int \frac{\rho(\vec{r}') - \bar{\rho}^{HF}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$$

El potencial total V_T incluye la interacción del electrón con los iones fijos $V(\vec{r})$ y a través de la integral se incluye en (2.26) la interacción del electrón con una densidad de carga $\rho(\vec{r}')$ debido a los demás electrones como distribuidos en todo el cristal y el término de intercambio que representa la interacción del electrón con una densidad de carga (de intercambio) $\bar{\rho}^{HF}$ que depende de la posición del electrón que estamos considerando. Se puede demostrar que $V_T(\vec{r})$ tiene la periodicidad de la red y por el teorema de Bloch la solución para (2.26) debe ser de la forma $\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \mu(\vec{k}, \vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ llamada función de Bloch. Esta solución describe a un electrón de vector de onda \vec{k} como una onda plana modulada por la función $\mu(\vec{k}, \vec{r})$ que tiene la periodicidad de la red.

El valor propio correspondiente será $E(\vec{k})$ que dentro de la zona de Brillouin reducida es una función continua y diferenciable de \vec{k} , aparte de algunos puntos llamados críticos en donde existe singularidades para la función densidad de estados. De aquí que $E(\vec{k})$ define bandas de estados de energía en el esquema de zona reducida. En la aproximación del "electrón casi libre" por ejemplo $V_T(\vec{r})$ es pequeño y puede expandirse en una serie de Fourier de la forma $V_T(\vec{r}) = \sum_{m \neq 0} V_T(\vec{k}_m) e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}}$ donde \vec{k}_m es un vector de la red recíproca del cristal que define la zona de Brillouin. El valor $E(\vec{k})$ para un electrón de vector de onda \vec{k} que satisface la condición de Bragg $\vec{k}^2 = (\vec{k} + \vec{k}_m)^2$ es:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V_T(\vec{k}_m)|$$

Esto representa que en el extremo de la zona de Brillouin donde el electrón se difracta, las bandas de energía están separadas por zonas en la cual no hay estados. Esta zona es llamada banda prohibida. La división del espectro de energía para los electrones en bandas de energías permitidas y prohibidas se conoce como modelo de bandas para electrones en el cristal.

Finalmente diremos que una alternativa de tratar la interacción de los electrones con una red periódica incluyendo la interacción electrón - electrón de la aproximación de Hartree - Fock, se efectúa introduciendo una masa efectiva que en general es un tensor definido por:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} ; \alpha, \beta = 1, 2, 3. \quad (2.27)$$

Esta masa refleja la influencia de las interacciones sobre el movimiento del electrón. El método es generalmente aplicado cuando además de las interacciones ya mencionadas existe un campo externo aplicado.

2.4.3 Vibraciones de la red

El movimiento de los iones se describe por el Hamiltoniano (2.20). En primera aproximación se puede ignorar el movimiento electrónico, es decir, la estructura atómica de los iones de la red y observar solamente a la interacción entre iones que vibran en torno a sus posiciones de equilibrio, sometidos a fuerzas proporcionadas por el enlace químico. Es-

La aproximación al continuo hace que el problema pueda tratarse clásicamente. El potencial de interacción en el Hamiltoniano no clásico se expande en una serie de potencias de los desplazamientos iónicos en torno a sus posiciones de equilibrio; por lo tanto los términos lineales son nulos siendo los cuadráticos los primeros términos no nulos. La llamada aproximación armónica considera solamente estos términos y el problema es uno de osciladores acoplados.

Es conocido que usando "coordenadas normales" (generalizadas) estos sistemas pueden desacoplarse y en este esquema encontrar la frecuencia y energía de estos modos "normales de vibración" [9].

Para N celdas primitivas de r iones cada una existen $3rN$ desplazamientos y frecuencias de oscilación para modos normales; la simetría translacional de la red que es expresada para variación de las oscilaciones de celda a celda por un factor $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m)$, \vec{q} : vector de onda de oscilaciones normales, \vec{R}_m vector de translación, hace que podamos reducir el problema a $3r$ modos normales de oscilación por celda. Las relaciones de dispersión obtenidas $\omega_j = \omega_j(\vec{q})$ con $j = 1, 2, \dots, 3r$ se analizan en un esquema de zona reducida del espacio \vec{q} . Por ejemplo, en el caso de una cadena lineal de dos átomos por celda unitaria (M_1 y M_2) se obtiene

$$\omega_1^2 = f \left\{ \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) + \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2} \right]^{1/2} \right\}$$

$$\omega_2^2 = f \left\{ \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) - \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2} \right]^{1/2} \right\}$$

f es la constante de fuerza para la interacción entre dos átomos vecinos. La figura 2 es una gráfica de las relaciones

de dispersión en este caso.

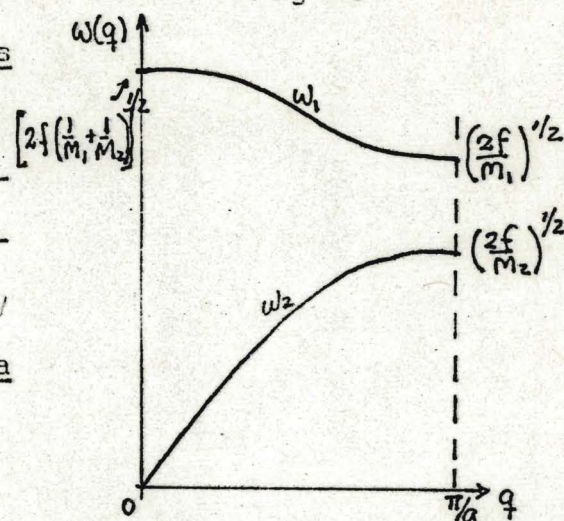
De las tres componentes correspondientes a cada desplazamiento de un ión en una celda, dos de ellos describen vibraciones transversales (perpendiculares a \vec{q}) y una vibraciones longitudinales (paralelos a \vec{q}). El comportamiento de $\omega_j(\vec{q})$ a valores pequeños de

$|\vec{q}|$ (longitud de ondas grandes comparadas con la separación entre iones) permite separar los $3r$ modos en: a) tres modos acústicos (2 transversales, 1 longitudinal) que se comportan de tal modo que $\omega_j \rightarrow sq$ si $q \rightarrow 0$ y que se caracterizan por estar los desplazamientos de los iones de una celda en la misma dirección (en el ejemplo anterior ω_2 corresponde al modo acústico, ver Fig 2.) y b) $3(r - 1)$ modos ópticos cuyo comportamiento cuando $q \rightarrow 0$ es tal que $\omega_j \rightarrow$ constante, generalmente en el infrarrojo. En este caso los desplazamientos iónicos en una celda están en general fuera de fase (en el ejemplo ω_1 corresponde al modo óptico, ver fig 2). Estos modos pueden excitarse ópticamente absorbiendo energía.

A todos los modos, dado que son funciones continuas y diferenciables (salvo puntos críticos) de \vec{q} , se les llama "ramas" y su estructura es similar a las bandas de electrones.

Finalmente el hecho de poder separar el problema de osciladores acoplados ($3r N$), en $3r$ modos normales de oscilación

Fig 2.



por celda, desacoplados, permite analizar el problema mecánica-cuánticamente [10]. Para tal fin se definen relaciones de conmutación entre las coordenadas generalizadas (convenientemente racionalizadas para incluir la masa de los iones) y sus momentos canónicos conjugados. En forma similar a lo que se hará para el caso de la radiación electromagnética en la sección 2.5, se incluyen los operadores de creación $a_j^\dagger(\vec{q})$ y de aniquilación $a_j(\vec{q})$ para obtener:

$$\mathcal{H} = \sum_{j, \vec{q}} \hbar \omega_j(\vec{q}) \left[a_j^\dagger(\vec{q}) a_j(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right] \quad (2.28)$$

Se interpretan estas oscilaciones cuantizadas como excitaciones elementales del sólido y se llaman fonones. Cada uno de los estados definidos por un par (j, \vec{q}) es ocupado por $n_j(\vec{q})$ fonones de energía $\hbar \omega_j(\vec{q})$. La cantidad $n_j(\vec{q})$ es un valor propio del operador de número: $a_j^\dagger(\vec{q}) a_j(\vec{q})$ y puede calcularse por la estadística de Bose. Cada modo normal contribuye a la energía en un valor $\hbar \omega_j(\vec{q}) [n_j(\vec{q}) + \frac{1}{2}]$ y equivalentemente existen fonones acústicos transversales (TA) y longitudinales (LA) y fonones ópticos transversales (TO) y longitudinales (LO).

Existe una relación entre la frecuencia de fonones longitudinales y transversales ópticos para el caso de cristales cúbicos iónicos con dos átomos en la base de una celda unitaria, llamada de Lyddane-Sachs-Teller (LST) [11]. Esta relación está dada por:

$$\omega_{LO}^2 = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} \omega_{TO}^2 \quad (2.29)$$

donde $\epsilon(0)$ y $\epsilon(\infty)$ son las constantes dieléctricas estática y

de alta frecuencia respectivamente. Este resultado ha sido generalizado [12] para cristales con celdas unitarias más complicadas y no cúbicos.

2.4.4 INFLUENCIA DE IMPERFECCIONES PUNTUALES.

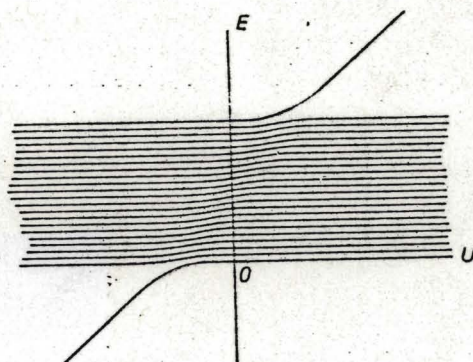
La simetría translacional de un cristal perfecto nos ha permitido **describir** las excitaciones elementales (electrones y fonones) en términos de vectores de onda, lo que a su vez requiere que la energía de estas excitaciones estén dispuestas en forma de bandas o ramas y sus funciones de onda sean consideradas "deslocalizadas", es decir que se extienden a todo el cristal. En cristales reales la presencia de imperfecciones (puntuales) destruye esta simetría; sin embargo para una baja densidad de imperfecciones podemos suponer que las propiedades del cristal antes mencionadas son ligeramente modificadas.

Las imperfecciones puntuales más importantes son las impurezas, las vacancias y los átomos intersticiales. La característica que ellos tienen en común es su habilidad para atrapar y liberar electrones; de aquí que puedan crear "estados localizados" en la red.

Empezaremos con la influencia de las imperfecciones puntuales sobre las bandas de energía para electrones en el cristal. Si añadimos a (2.25) un potencial $U(\vec{r})$ que representa una perturbación local del potencial periódico, el resultado general [13] es que existe una separación de uno de los estados que forman la banda que consideremos. Si U es

positivo (electrón repelido por el defecto u hoyo atrapado por él) el estado de más alta energía de la banda se separa aumentando su energía, mientras que si U es negativo (electrón atraído por el defecto u hoyo repelido) el estado de más baja energía se separa disminuyendo su energía. La figura 3 muestra este comportamiento. Los demás estados que forman la banda son desplazados muy poco y su función de onda permanece aproximadamente como una función de Bloch (deslocalizada). La función de onda del estado que se separa es **localizado**.

Fig 3



Todos los estados electrónicos ligados (normal y excitado) de alguna impureza en un cristal puede ser considerado con valor diferente de $U(\vec{r})$ de tal manera que tendríamos dentro del cristal estados ligados de impurezas que están localizados y que caen generalmente fuera de las bandas de energía permitidas. Algunos de estos estados podrían caer

en una banda permitida y estar degenerados con estados de Bloch deslocalizados. Un electrón en estos estados solamente permanecerá ligado un tiempo muy corto; este tipo de estados son descritos por una banda de estados electrónicos llamados "resonantes" [14]. La localización de estos estados no es muy grande. La figura 4 muestra los tipos de estados localizados que podrían aparecer para el caso del potencial perturbativo $U(r)$ mostrado.

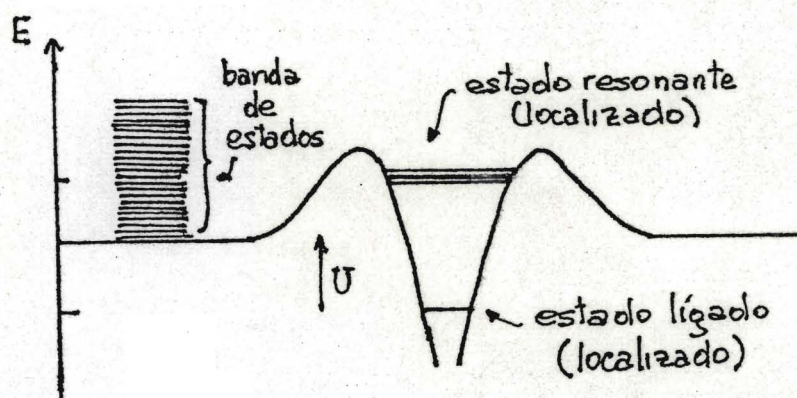


Fig 4

Existen impurezas cuyos estados ligados no pueden ser descritos por un potencial $U(\vec{r})$ que sea una perturbación al potencial periódico ya que este último es muy pequeño comparado con la energía potencial de los electrones de la impureza. En este caso podemos preguntarnos cómo son influencia

dos los niveles de energía de un ión libre (impureza) al ser incorporado en una red cristalina de cierta simetría. El problema es tratado por la teoría del campo cristalino [15] que examina los efectos de un campo eléctrico producido por los iones más cercanos en los niveles de energía del ión impureza. En caso de impurezas fuertemente enlazadas a los iones vecinos la alternativa es la teoría del campo ligante [16].

Finalmente los estados en el espectro vibracional de la red son también modificados por la presencia de imperfecciones puntuales. De la misma manera como lo han sido los estados electrónicos en el modelo de bandas, resumiremos los resultados más importantes: Ligera influencia de los defectos en los estados de cada una de las ramas del espectro fonónico. Aparición de estados localizados entre las ramas acústica y ópticas, y encima de las ramas ópticas. Posibilidad de estados resonantes dentro de cada una de las ramas.

2.5 EL CAMPO RADIATIVO

Clásicamente los campos eléctrico y magnético en un espacio libre de cargas y corrientes pueden expresarse en función únicamente del potencial vectorial \vec{A} , usando la métrica de Coulomb [2], donde el potencial escalar es cero y se cumple que:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad ; \quad \vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (2.30)$$

\vec{A} satisface además:

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad ; \quad \nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0$$

Las ecuaciones anteriores se conocen con el nombre de ecuaciones del campo radiativo.

La solución para \vec{A} , con condiciones de frontera adecuadas [17] es una expansión de Fourier de ondas planas dada por:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\mu} q_{\mu}(t) A_{\mu}(\vec{r}) + c.c. \quad (2.31)$$

con

$$\vec{A}_{\mu}(\vec{r}) = \hat{\pi}_{\mu} \left(\frac{4\pi c^2}{V} \right)^{1/2} \exp(i\vec{k}_{\mu} \cdot \vec{r}) \quad (2.32)$$

y

$$q_{\mu}(t) = q_{\mu}^0 \exp(-i\omega_{\mu} t)$$

aquí $|\vec{k}_{\mu}| = \frac{\omega_{\mu}}{c}$ es el número de onda, V es el volumen donde se encuentra el campo y $\hat{\pi}_{\mu}$ un vector unitario en la dirección de polarización. La suma debe efectuarse sobre 4 índices (incluidos en μ): tres de ellos (m_1, m_2, m_3) obtenidos por condiciones periódicas y relacionados con los componentes de \vec{k}_{μ} por $m_i = \frac{L_i}{2\pi} k_i$ y el cuarto relacionado con la polarización $\hat{\pi}_{\mu}$ de la onda.

Para cada dirección de propagación \vec{k}_{μ} existen dos estados de polarización perpendiculares entre sí y también a \vec{k}_{μ} .

Haciendo uso de las relaciones de ortogonalización [18] de las componentes $\vec{A}_{\mu}(\vec{r})$ y $\vec{A}_{\mu}^*(\vec{r})$ se deduce que la energía del campo radiativo está dada por:

$$H_c = \frac{1}{8\pi} \int_V (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) d^3\vec{r} = \sum_{\mu} \omega_{\mu}^2 (q_{\mu} q_{\mu}^* + q_{\mu}^* q_{\mu}) \quad (2.33)$$

La introducción de dos nuevas variables reales

$$Q_{\mu} = q_{\mu} + q_{\mu}^* \quad \text{y} \quad P_{\mu} = -i\omega_{\mu} (q_{\mu} - q_{\mu}^*)$$

permite encontrar que (2.33) puede re-escribirse como:

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{\mu} (P_{\mu}^2 + \omega_{\mu}^2 Q_{\mu}^2) = \sum_{\mu} H_{\mu}$$

por lo que podemos concluir que el campo electromagnético de radiación se comporta formalmente como un sistema de osciladores armónicos lineales, cada uno de masa unitaria y frecuencia ω_{μ} . La energía del campo se escribe como:

$$E = \sum_{\mu} E_{\mu} = \sum_{\mu} (n_{\mu} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{\mu}$$

donde n_{μ} puede identificarse como el número de osciladores de tipo μ y energía $\hbar \omega_{\mu}$ presentes en el campo.

Haciendo uso de las ecuaciones de Hamilton es posible demostrar que Q_{μ} y P_{μ} son variables canónicas conjugadas [18] por lo que es posible cuantizar el campo radiativo eligiendo las relaciones de conmutación:

$$[Q_{\mu}, P_{\mu'}] = i\hbar \delta_{\mu\mu'} \quad ; \quad [Q_{\mu}, Q_{\mu'}] = [P_{\mu}, P_{\mu'}] = 0$$

De estas relaciones podemos derivar si reemplazamos q_{μ} por su correspondiente operador lineal y q_{μ}^* por el operador adjunto q_{μ}^{\dagger} ; que:

$$[q_{\mu}, q_{\mu'}^{\dagger}] = \frac{\hbar}{2\omega_{\mu}} \delta_{\mu\mu'} \quad ; \quad [q_{\mu}, q_{\mu'}] = [q_{\mu}^{\dagger}, q_{\mu'}^{\dagger}] = 0$$

Usando ahora los operadores de creación a_{μ}^{\dagger} y de aniquilación a_{μ} relacionados con q_{μ} y q_{μ}^{\dagger} por:

$$a_{\mu} = \sqrt{\frac{2\omega_{\mu}}{\hbar}} q_{\mu} \quad (2.34)$$

la ecuación (2.33) queda expresada como:

$$H_c = \sum_{\mu} \hbar \omega_{\mu} (a_{\mu}^{\dagger} a_{\mu} + \frac{1}{2}) \quad (2.35)$$

Estas oscilaciones cuantizadas del campo radiativo se denominan fotones, las energías y funciones propias de H_c son:

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_\mu, \dots} = \sum_{\mu} (n_{\mu} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{\mu} ; |\xi\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_{\mu}, \dots\rangle \quad (2.36)$$

los n_{μ} son ahora valores propios del operador de número $a_{\mu}^{\dagger} a_{\mu}$ y representa el número de fotones con energía $\hbar \omega_{\mu}$. Así como para el caso de fonones n_{μ} esta descrito por la estadística de Bose.

En la representación de número a_{μ} y a_{μ}^{\dagger} describen, respectivamente, la absorción y emisión de un fotón de energía $\hbar \omega_{\mu}$.

Finalmente usando (2.31), (2.32) y (2.34) se obtiene que el potencial vectorial está dado por:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \left(\frac{4\pi c^2}{V} \right)^{1/2} \sum_{\mu} \left\{ \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\mu}} \right)^{1/2} \hat{\pi}_{\mu} \left(e^{i\vec{k}_{\mu} \cdot \vec{r}} a_{\mu} + e^{-i\vec{k}_{\mu} \cdot \vec{r}} a_{\mu}^{\dagger} \right) \right\} \quad (2.37)$$

de la que puede deducirse \vec{E} y \vec{B} usando (2.30).

2.6 INTERACCION DE RADIACION CON UN SOLIDO

Si los estados de un sistema (cristalino o atómico) son descritos por estados de un electrón de masa m y carga e , en presencia de radiación electromagnética, el sistema completo queda descrito por medio del Hamiltoniano [17] :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - e\phi + \frac{1}{8\pi} \int_V (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) d^3r + \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \quad (2.38)$$

donde \vec{p} es la cantidad de movimiento del electrón, ϕ el potencial escalar total que incluye todas las posibles interacciones del electrón en el sistema y \vec{A} es el potencial vectorial (2.37) característico de la radiación electromagnética.

Los tres primeros sumandos de este Hamiltoniano describen al sistema y al campo electromagnético sin interacción:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - e\phi + \frac{1}{8\pi} \int (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) d^3r = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - e\phi + \sum_{\mu} \hbar\omega_{\mu} (a_{\mu}^{\dagger} a_{\mu} + \frac{1}{2})$$

con valores y funciones propias dados por:

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle |\xi\rangle \quad (2.39)$$

$$E = E^e + \sum_{\mu} \hbar\omega_{\mu} (n_{\mu} + \frac{1}{2})$$

$|\psi\rangle$ es el correspondiente estado del electrón en el sistema y tiene la forma (2.23), mientras que $|\xi\rangle$ es el estado de la radiación descrito por (2.36)

Los otros dos sumandos representan la interacción entre el electrón y el campo radiativo:

$$H_1 = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{e}{m} \left(\frac{4\pi}{V}\right)^{1/2} \sum_{\mu} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\mu}}\right)^{1/2} \left(e^{i\vec{k}_{\mu} \cdot \vec{r}} a_{\mu} + e^{-i\vec{k}_{\mu} \cdot \vec{r}} a_{\mu}^{\dagger} \right) \hat{\pi}_{\mu} \cdot \vec{p} \quad (2.40)$$

$$H_2 = \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2$$

Si consideramos a H_1 y H_2 como perturbaciones de H_0 dependientes del tiempo, éstos inducen transiciones entre los estados descritos por (2.39). Estos procesos son clasificados como sigue [18]:

- 1.- De primer orden : debidos a H_1 en primer orden
 - a) Aniquilación de un fotón de frecuencia ω_{μ} conocido como absorción.
 - b) Creación de un fotón de frecuencia ω_{μ} , conocido como emisión.
- 2.- De segundo orden: debidos a H_1 en segundo orden y H_2 en primer orden.
 - a) Absorción de un fotón de frecuencia ω_{μ} y emisión

simultánea de uno de frecuencia $\omega_{\mu'}$ tal que $\omega_{\mu} \leq \omega_{\mu'}$, conocido como "scattering".

b) Absorción de 2 fotones

c) Emisión de 2 fotones.

Procesos de orden mayor en general son poco probables.

Para los procesos de primer orden puede calcularse la razón de transición o probabilidad por unidad de tiempo $P_{\mu} d\Omega_{\mu}$ de hallar al sistema completo con un fotón menos (absorción) o con un fotón más (emisión) de frecuencia ω_{μ} y polarización $\hat{\pi}_{\mu}$, en la dirección comprendida entre los ángulos sólidos Ω_{μ} y $\Omega_{\mu} + d\Omega_{\mu}$. Esta razón está dada según la "regla de oro" de Fermi [19] por:

$$P_{\mu} d\Omega_{\mu} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \Psi_f | H_1 | \Psi_i \rangle|^2 g(\omega_{\mu}) d\Omega_{\mu} \quad (2.41)$$

donde

$$g(\omega_{\mu}) = \frac{V\omega_{\mu}^2}{8\pi^3 c^3} d\Omega_{\mu} \quad (2.42)$$

es el número de estados por intervalo de frecuencia centrado en ω_{μ} para fotones de energía $\hbar\omega_{\mu}$. Los índices i y f denotan los estados inicial y final del sistema.

Para la absorción de un fotón se tiene que:

$$|\Psi_f\rangle = |\psi_f\rangle |n_1, n_2, \dots, n_{\mu}-1, \dots\rangle$$

y de (2.40), (2.41) y (2.42):

$$P_{\mu} d\Omega_{\mu} = \frac{e^2}{m^2} \frac{\omega_{\mu}}{2\pi\hbar c^3} |\langle \psi_f | e^{i\vec{k}_{\mu}\cdot\vec{r}} \hat{\pi}_{\mu}\cdot\vec{p} | \psi_i \rangle|^2 n_{\mu} d\Omega_{\mu}$$

mientras que para emisión: $|\Psi_f\rangle = |\psi_f\rangle |n_1, n_2, \dots, n_{\mu}+1, \dots\rangle$ y

$$P_{\mu} d\Omega_{\mu} = \frac{e^2}{m^2} \frac{\omega_{\mu}}{2\pi\hbar c^3} |\langle \psi_f | e^{-i\vec{k}_{\mu}\cdot\vec{r}} \hat{\pi}_{\mu}\cdot\vec{p} | \psi_i \rangle|^2 (n_{\mu}+1) d\Omega_{\mu}$$

En esta expresión el primer sumando de la derecha se interpreta como la razón de transición para emisión inducida

(proporcional a η_μ), mientras que el segundo es la razón de transición para emisión espontánea (no depende de η_μ).

Usando la conmutatividad de $\hat{\pi}_\mu$ y \vec{K}_μ , y la hermiticidad de \vec{p} , se demuestra [18] que los cuadrados de los elementos de matriz de los operadores $e^{i(\vec{k}_\mu \cdot \vec{r})} \hat{\pi}_\mu \cdot \vec{p}$ y $e^{-i(\vec{k}_\mu \cdot \vec{r})} \hat{\pi}_\mu \cdot \vec{p}$ son iguales, de tal modo que la razón de transición para absorción y emisión inducida coinciden:

$$P_\mu(\text{emis, abs}) d\Omega_\mu = \frac{\omega_\mu}{2\pi\hbar c^3} \left| \langle \psi_f | \frac{e}{m} e^{i\vec{k}_\mu \cdot \vec{r}} \hat{\pi}_\mu \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle \right|^2 \eta_\mu d\Omega_\mu \quad (2.43)$$

La razón de transición para emisión espontánea está dada por:

$$P_\mu(\text{exp}) d\Omega_\mu = P_\mu(\text{emis, abs}) d\Omega_\mu / \eta_\mu \quad (2.44)$$

Las expresiones (2.43) y (2.44) pueden generalizarse para el caso de muchas partículas, cargadas e_J y de masas m_J . El elemento de matriz en (2.43) solamente contiene las propiedades de un electrón: e, m, \vec{r}, \vec{p} .

Si definimos entonces:

$$|Q_{if}|^2 = \left| \langle \psi_f | \sum_J \frac{e_J}{m_J} e^{i\vec{k}_\mu \cdot \vec{r}_J} \hat{\pi}_\mu \cdot \vec{p}_J | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.45)$$

para el caso de muchas partículas tendremos

$$P_\mu(\text{emis abs}) d\Omega_\mu = \frac{\omega_\mu}{2\pi\hbar c^3} |Q_{if}|^2 \eta_\mu d\Omega_\mu \quad (2.46)$$

Con esta nueva probabilidad de absorción y emisión inducida la forma de (2.44) se mantiene.

En la sección 2.3 vimos que las probabilidades de transición por unidad de tiempo están relacionadas con los coeficientes A y B de Einstein. Particularmente $P_\mu(\text{abs})$ es proporcional al coeficiente de absorción α y por la ecuación (2.4) lo es también a ϵ_2 .

Analizemos para un sólido cristalino los procesos de absorción que resultan debido a la dependencia de la razón de transición con $|Q_{if}|^2$. La aproximación adiabática para el problema de electrones y iones en un sólido nos dice que en la ecuación (2.45) $|\psi_i\rangle$ y $|\psi_f\rangle$ son de la forma (2.23), de tal modo que existirán dos tipos de sumandos [20]:

a) Para electrones (\vec{r}_j, \vec{p}_j) de la forma:

$$|\langle \varphi_f | \psi_i \rangle \langle \chi_f | \exp(i \vec{k}_\mu \cdot \vec{r}_j) | \chi_i \rangle|^2 \quad (2.47)$$

b) Para iones (\vec{R}_l, \vec{p}_l) de la forma:

$$|\langle \varphi_f | e^{i(\vec{k}_\mu \cdot \vec{R}_l)} \vec{p}_l | \psi_i \rangle \langle \chi_f | \chi_i \rangle|^2 \quad (2.48)$$

Los términos en a) describen procesos electrón - fotón.

Si despreciamos el cambio en el movimiento nuclear durante la transición electrónica (Principio de Franck-Condon) entonces $\langle \varphi_f | \varphi_i \rangle \approx 1$, de tal manera que este tipo de términos describen las transiciones interbandas en sólidos perfectos y se considera que las $|\chi\rangle$ para cada banda (valencia, i y conducción, f) son productos de funciones de Bloch de cada electrón.

En la sección 3.2.1 se presentará una discusión de la absorción interbandas.

Las transiciones entre estados de impureza en un cristal (sin asistencia fonónica) también se pueden describir bastante bien por este tipo de términos como veremos en el Cap. 4; sin embargo, cabe hacer notar que, existen impurezas donde la excitación electrónica altera significativamente el espectro fonónico del cristal cambiando la variación espacial de E_μ en (2.24).

El estado $|\psi_f\rangle$ por consiguiente, no será ortogonal a $|\psi_i\rangle$ y es entonces permitido proyectar el estado inicial $|\psi_i\rangle$ sobre varios estados finales $|\psi_f\rangle$ de diferentes energías, lo que da lugar a un espectro vibrónico.

Los términos de tipo (2.48) describen procesos fotón - fonón y debido a que χ_i y χ_f son ortogonales si corresponden a diferentes estados electrónicos y como los movimientos atómicos que ocurren en tales procesos son pequeños; entonces

$$\langle \chi_f | \chi_i \rangle \approx 1.$$

En la sección 3.3 se detallarán este tipo de procesos fotón - fonón.

3. PROCESOS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN EN SÓLIDOS

3.1 ABSORCIÓN

En esta sección se presenta un resumen general de los procesos de absorción que son observados en sólidos. Usaremos un "espectro de absorción" de un sólido hipotético (Fig 5) que podría ser un semiconductor al que se le aplica un campo magnético externo. Las características principales de este espectro son:

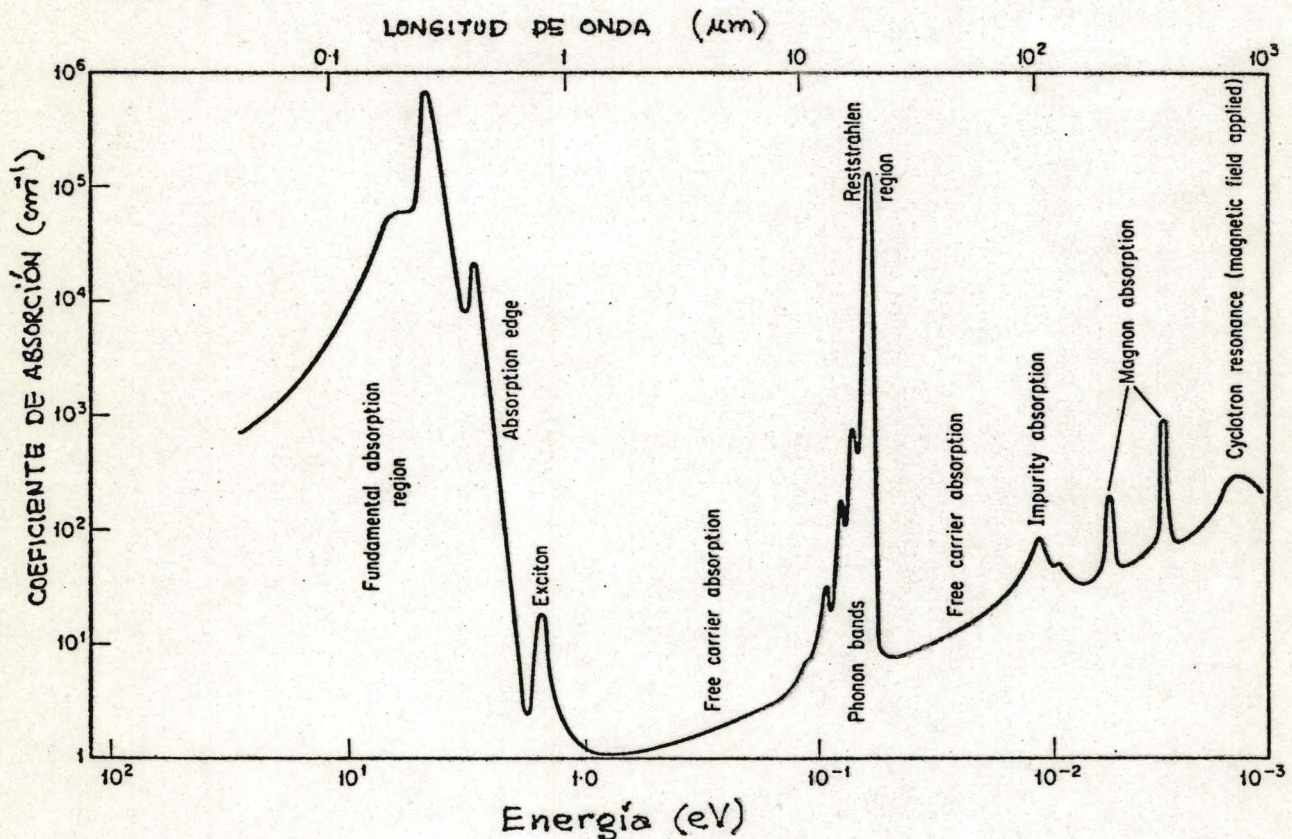


Fig 5

- a) En el ultravioleta y algunas veces alcanzando la región visible e infrarroja del espectro existe una región de gran absorción ($10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$) llamada región fundamental y es

producida por transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la de conducción (transiciones interbanda). En la absorción se generan electrones y hoyos móviles que dan lugar al efecto de fotoconductividad. Esta región generalmente presenta estructura y será discutida en la sección 3.2.1

- b) En la parte de baja energía de la región fundamental la caída del coeficiente de absorción es muy rápida en unas pocas décimas de eV. Este límite de la región fundamental es la que presenta las características más importantes del espectro; es llamado el "borde" de absorción y corresponde a la energía mínima requerida para promover un electrón a través de la banda prohibida (E_g). La región "borde" comúnmente ofrece estructura debido a la absorción por excitones (estados de energía para el par electrón - hoyo ligados) y a transiciones indirectas. La absorción por excitones es más pronunciada en cristales iónicos aislantes y se discutirá en la sección 3.2.2
- c) Pasando toda la región fundamental se inicia una región en donde el coeficiente de absorción empieza a subir muy lentamente; esto se debe a transiciones electrónicas dentro de la banda de valencia o de conducción y se llama región de absorción por portadores libres. Dependiendo de la densidad de portadores libres en cada banda esta región puede extenderse hasta la región de microondas. Para el caso particular de un metal, esta región enmascara todas las otras características del espectro princi-

palmente en el infrarrojo. Se discutirá la absorción por portadores libres en la sección 3.2.3

- d) A energías entre 0.02 y 0.05 eV, aparece un nuevo grupo de picos de absorción que se deben a la interacción entre el fotón y los modos vibracionales de la red. El coeficiente de absorción alcanza valores muy grandes para cristales iónicos donde es posible excitar modos ópticos. Espectros debidos a interacción fotón - fonón se discuten en 3.3
- e) Bandas o picos de absorción debido también a impurezas u otros defectos puntuales pueden observarse desde la región del ultravioleta hasta el infrarrojo y de esto nos ocuparemos completamente en el capítulo 4.
- f) En la figura 5 se muestran también picos de absorción que presentan algunos sólidos cuando se les aplica un campo magnético externo, ellos son de absorción debido a "magnones" (excitaciones del sistema de spin de los iones también llamadas ondas de spin) [21], estos picos aparecen en la región del infrarrojo cuando el campo magnético aplicado es alto; y finalmente algunos picos de absorción debido a un aumento en la absorción por portadores móviles en la presencia de un campo magnético externo, este fenómeno es llamado resonancia ciclotrónica y la absorción es en la región de longitudes de onda grande. No se discutirá aquí ninguno de estos procesos.

3.2 PROCESOS DE INTERACCION FOTON - ELECTRON

Este tipo de procesos explica muy bien la absorción en la región fundamental (transiciones interbandas) y la de portadores libres (transiciones intrabanda). En la primera, debido al alto coeficiente de absorción α , es difícil realizar pruebas experimentales midiendo la transmisión de radiación (Sección 2.2). Sin embargo pueden realizarse pruebas que midan el coeficiente de reflexión $R(\omega)$ para incidencia normal y de aquí el corrimiento de fase $\Theta(\omega)$, (ecuación 2.11); finalmente n y k_c o también ϵ_1 y ϵ_2 pueden calcularse como función de la frecuencia. Por la ecuación (2.4) ϵ_2 mide el coeficiente de absorción del sistema en esta región. En la figura 6 se muestra los resultados obtenidos para el cristal de Ge (semiconductor) [22].

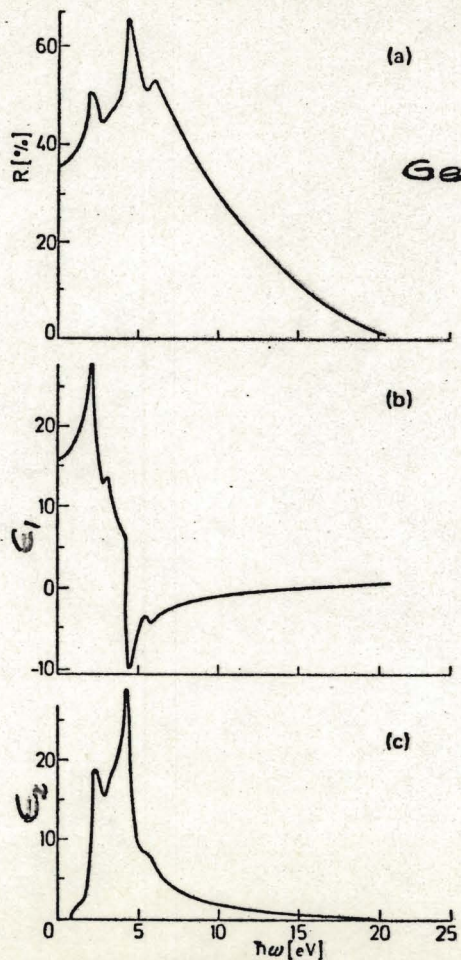


Fig 6

3.2.1 Absorción Interbandas

Los procesos de interacción en los que los electrones en la banda de valencia son excitados a estados de un electrón en la banda de conducción son llamados interbandas. El caso más simple de este tipo de transiciones es aquel donde solamente intervienen fotón y electrón y son llamadas directas. En este tipo de transiciones las leyes de conservación de energía y del vector de onda requieren que:

$$E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) = \hbar\omega$$

$$\vec{k}_c - \vec{k}_v = \vec{k}$$

$E_c(\vec{k}_c)$ y $E_v(\vec{k}_v)$ son respectivamente la energía en la banda de conducción de un electrón de vector de onda \vec{k}_c y la energía en la banda de valencia del electrón con vector de onda \vec{k}_v , $\hbar\omega$ es la energía del fotón absorbido con vector de onda \vec{k} . Dado que $\hbar\omega$ es del orden de electrón voltios, $|\vec{k}|$ es mucho más pequeño que las dimensiones de la zona de Brillouin y de aquí que $|\vec{k}|$ pueda despreciarse.

Entonces, el vector de onda del electrón envuelto en la transición se conserva $\vec{k}_v \approx \vec{k}_c = \vec{k}$. El coeficiente de absorción definido como la energía por unidad de tiempo y volumen (proporcional a $\int \mathcal{P}_\mu(\text{abs}) d\Omega_\mu \hbar\omega_\mu$) dividido entre la energía por unidad de área y de tiempo de la radiación incidente (proporcional a η_μ) permite encontrar a ϵ_2 . Se debe tomar en cuenta en (2.45) y en (2.46) que $\vec{k}_\mu \rightarrow 0$, que $|\psi_i\rangle$ y $|\psi_f\rangle$ son funciones de Bloch del tipo $|\vec{k}_v\rangle$ y $|\vec{k}_c\rangle$ respectivamente y debemos sumar sobre todos los posibles estados en cada una de

las bandas. Haciendo esto se obtiene [6]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\hbar^2 \omega^2}{\pi m^2 \omega^2} \int_{S_{\vec{k}}} \frac{|M_{vc}|^2 dS_{\vec{k}}}{|\nabla_{\vec{k}}(E_c - E_v)|_{E_c - E_v = \hbar\omega}}$$

donde $|M_{vc}|^2 = |\langle \vec{k}_0 | \hat{\pi} \cdot \nabla | \vec{k}_v \rangle|^2$

es lo que resulta de (2.45). En los casos en que $|M_{vc}|^2$ es una función de variación lenta de \vec{k} , la integral

$$J_{vc}(\omega) = \int_{S_{\vec{k}}} \frac{dS_{\vec{k}}}{|\nabla_{\vec{k}}(E_c - E_v)|_{E_c - E_v = \hbar\omega}} \quad (3.1)$$

define una densidad de estados combinada para las bandas de valencia y de conducción, y mide el producto de estados llenos (valencia) y vacíos (conducción) de igual diferencia de energía $\hbar\omega$. Esta cantidad es la que determina la contribución de las transiciones interbanda a ϵ_2 y muestra una fuerte variación como función de ω para aquellas frecuencias a las cuales se produce que $\nabla_{\vec{k}} [E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})] = 0$ para algún valor de $\vec{k} = \vec{k}_0$ (puntos críticos).

Este es el caso cuando $\nabla_{\vec{k}} E_c = \nabla_{\vec{k}} E_v \neq 0$, o cuando $\nabla_{\vec{k}} E_c = \nabla_{\vec{k}} E_v = 0$, esto no significa que J_{vc} sea infinito en esos puntos sino que existen discontinuidades en la primera derivada de J_{vc} que se reflejan en el espectro de absorción por la aparición de torceduras del espectro (forma de picos en la figura 6.c)

Si se desarrolla $E_c - E_v$ en torno a un punto crítico: $E_0(\vec{k}_0)$ por medio de una serie de Taylor se obtiene:

$$E_c - E_v = E_0 + \sum_{i=1}^3 a_i (\vec{k}_i - \vec{k}_{0i})^2 \quad (3.2)$$

donde $a_i = \left. \frac{d^2(E_c - E_v)}{d^2 k_i} \right|_{\vec{k} = \vec{k}_0}$ y los términos lineales iguales

a cero. Los valores y signos de a_i dependen de la estructura de las bandas en la vecindad de los puntos críticos. Si todos los a_i son iguales y positivos, como sucede en el caso de separación mínima de energía para un semiconductor y un aislador, este punto crítico representa el límite de la región "borde" del espectro y la relación (3.2) se aproxima a:

$$\hbar\omega = E_c - E_v = E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*} (\vec{k} - \vec{k}_0)^2 \quad (3.3)$$

con $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}$ donde m_c^* y m_v^* representan las masas efectivas de los electrones en las bandas de conducción y valencia respectivamente. A partir de esto puede entonces obtenerse que está dado por:

$$\epsilon_2 = \frac{8\hbar^2 e^2}{m^2 \omega^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} |M_{vc}|^2 (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad \text{para } \hbar\omega \geq E_g \quad (3.4)$$

El mismo comportamiento: $J_{vc} = 0$ para $\hbar\omega < E_0$ y $J_{vc} \propto (\hbar\omega - E_0)^{1/2}$ para $\hbar\omega \geq E_0$ se obtiene cuando los a_i son positivos y estos puntos se denotan como M_0 . Otros puntos críticos aparecen si los a_i son todos negativos: $J_{vc} \propto (E_0 - \hbar\omega)^{1/2}$ si $\hbar\omega \leq E_0$ y $J_{vc} = 0$ si $\hbar\omega \geq E_0$, denominado M_3 . Cuando dos a_i son negativos y el otro positivo: $J_{vc} = \text{const.}$ si $\hbar\omega > E_0$ y $J_{vc} = \text{const.} - (E_0 - \hbar\omega)^{1/2}$ si $\hbar\omega < E_0$, denominado M_1 . y cuando dos a_i son positivos y el otro negativo: $J_{vc} = \text{const.}$ si $\hbar\omega < E_0$ y $J_{vc} \propto \text{const.} - (\hbar\omega - E_0)^{1/2}$ si $\hbar\omega > E_0$: M_2 . Estas posibilidades y sus designaciones aparecen en la figura 7.

La sucesión de numerosos puntos críticos da lugar a una estructura detallada del espectro de absorción. Un ejemplo importante puede obtenerse para el caso de Ge en el trabajo

de D. Brust y col. [23], ellos obtuvieron usando un "método de pseudopotenciales" [6] una curva teórica a fin de explicar la absorción en la región fundamental para Ge cristalino (Fig 8). Esto ha permitido un conocimiento de la estructura de bandas de este sistema.

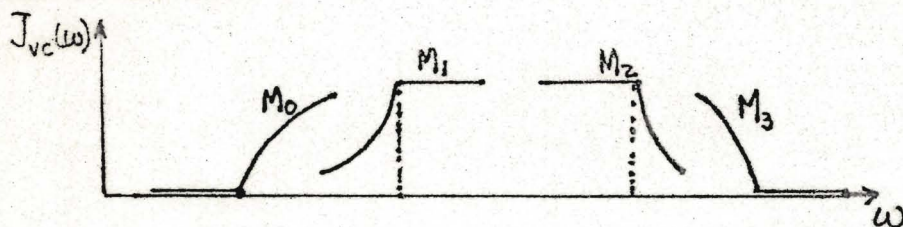


Fig 7

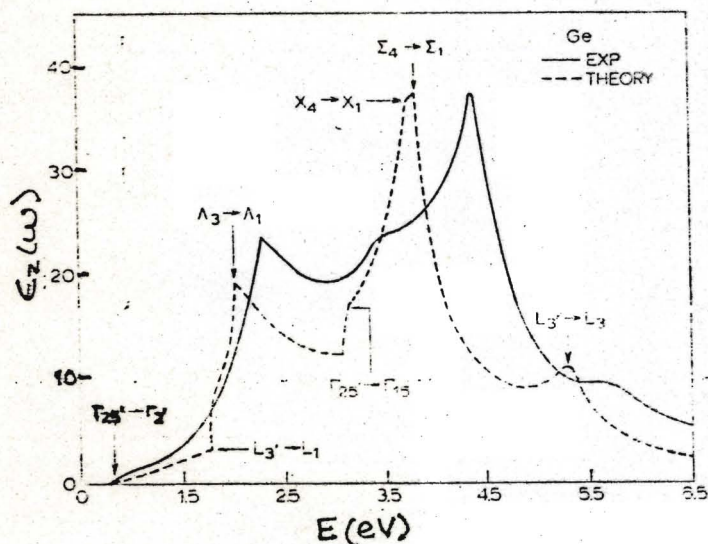


Fig 8

Ejemplos similares son dados por J.C. Phillips [24].

Los procesos interbandas en los que un electrón del estado \vec{k} en la banda de valencia sufre una transición a un estado $\vec{k} \pm \vec{q}$ en la banda de conducción (con \vec{q} vector de onda de un fonón, absorbido en el caso $+$ y emitido en caso $-$), se llaman transiciones indirectas. En este tipo de procesos deben considerarse tres condiciones: a) la transición debe ser un

proceso individual o estar compuesto de dos o más procesos individuales con estados intermedios llamados "virtuales" b) los procesos individuales deben ser permitidos y c) en cada proceso individual el vector de onda debe conservarse. Sin embargo la conservación de energía es solamente requerida para el proceso completo y no para los individuales.

La figura 9 muestra transiciones indirectas en la región "borde" del espectro para el caso de GaP en donde se indican los modos fonónicos que intervienen en el proceso. [25]

Transiciones indirectas en Ge se obtienen en la región de "borde" entre 0.62 y 0.86 eV y han sido analizadas por G.G. Macfarlane y col. [26] como función de la temperatura.

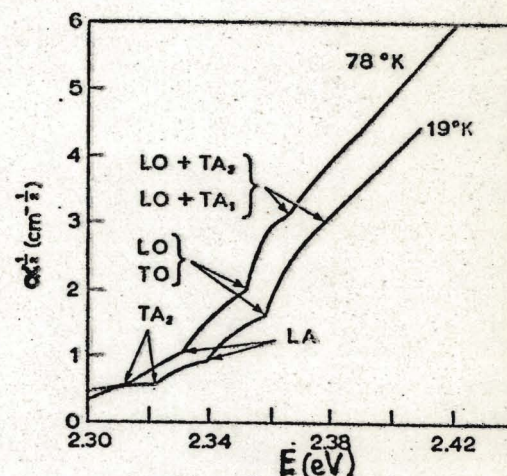


Fig 9

3.2.2 Absorción en la región borde de la fundamental

En muchos sólidos la energía mínima a la cual pueden ocurrir transiciones interbandas está entre 1 y 10 eV; esta región del espectro muy raramente presenta una caída monótona en absorción sino que tiene una estructura bien definida que se debe esencialmente a absorción por excitones. Además en muchos sistemas en que las transiciones indirectas son probables aparecen en esta región complicando su estructura. Analizaremos aquí brevemente la absorción excitónica y el límite de la región de borde.

a) Excitones.- Un electrón sacado de la banda de valencia hacia la de conducción y que está ligado al hoyo que deja en la de valencia representa un estado excitado del sistema cristalino completo y es conocido como excitón. Su comportamiento se estudia mejor en sistemas en los que la separación entre la banda de valencia y la de conducción no es muy pequeña, es decir aisladores y semiconductores. Existen dos modelos para estudiar los estados de energía de excitones [27]: En el modelo de Frenkel el electrón excitado describe una órbita de dimensiones atómicas en torno a un átomo con un estado de valencia vacío (hoyo); este hoyo es móvil y el sistema electrón - hoyo ligados es deslocalizado. El modelo de Wannier para un excitón es similar pero el electrón y el hoyo están separados por muchas distancias atómicas.

En ambos modelos la interacción electrón - hoyo se describe por una atracción coulombiana reducida por la constante dieléctrica ϵ_1 del medio, y se encuentra [6] que:

$$E_{exc} = E_g - \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon_1^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 (\vec{k}_{exc})^2}{2(m_c^* + m_v^*)} \quad (3.5)$$

donde $\vec{k}_{exc} = \vec{k}_c - \vec{k}_v$ es el vector de onda para el excitón; m^* , m_c^* y m_v^* están definidos en la sección anterior. Los valores de n son enteros y cada uno de ellos define para $\vec{k}_{exc} \neq 0$ bandas de estados para el excitón. Para transiciones directas $\vec{k} = 0$ no existen bandas sino un conjunto de niveles discretos, por lo que se espera que para energías dadas por

$$E_{exc} = E_g - \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon_1^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_g - \frac{E_B}{n^2},$$

se presenten líneas discretas (una para cada n) en el espec-

tro de $\epsilon_2(\omega)$ o de $\alpha(\omega)$. La intensidad de estas líneas varía proporcionalmente a n^{-3} .

Un ejemplo típico se presenta en la figura 10 para Cu_2O a 77K [28] en donde se ha observado líneas hasta con $n = 11$. Espectros de absorción con líneas de excitones en la región fundamental de halogenuros alcalinos han sido estudiados por J.E. Eby y col. [29].

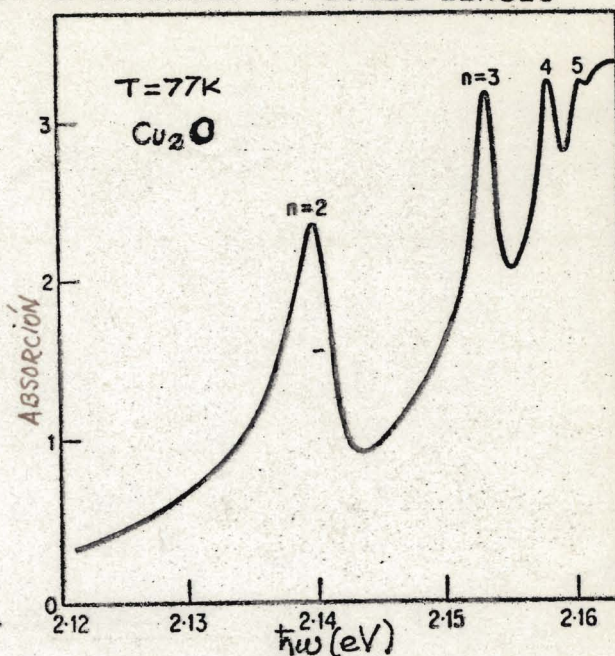
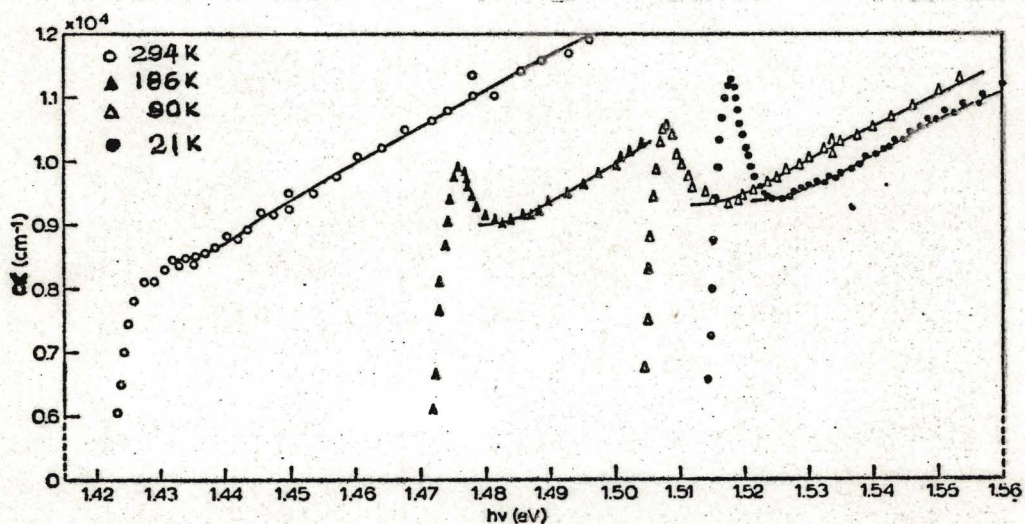


Fig 10

b) El límite de la región borde.-

Excepto a muy bajas temperaturas no se observan líneas de excitones en materiales de constante dieléctrica grande y de masa efectiva pequeña, pues por ser $E_B \ll kT$ los niveles excitónicos son indistinguibles del mínimo de la banda de conducción. Hay ausencia de excitones también en materiales de una alta densidad de electrones ú hoyos como es el caso de metales o semiconductores muy dopados. De aquí que es posible estudiar el límite de la región borde sin tener en cuenta la estructura compleja que aparecería debido a la absorción excitónica. En el caso de bandas de valencia y conducción parabólicas con vértices en el mismo valor \vec{k}_0 , las transiciones directas son más probables y ocurren a frecuencia que satisfacen la relación (3.3), las transiciones de menor energía

determinan el valor límite de la región de borde y de aquí el valor de E_g . Este límite es un punto crítico de tipo M_0 y el coeficiente de absorción es proporcional a $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ para $\hbar\omega > E_g$ según (3.4); cerca a \vec{k}_0 el coeficiente de absorción es proporcional a $(\hbar\omega - E_g)^{3/2}$ debido a que cerca a este punto las transiciones son prohibidas por simetría [14]. En general se espera en este límite una curva lisa que sigue una determinada ley de potencias con picos de excitones en el extremo de mas baja energía. La figura 11 muestra como un ejemplo el



Fig,11

caso para el semiconductor GaAs. El análisis realizado a varias temperaturas da para $E_B = \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2}$ valores entre 2.5 y 3.4 meV y para E_g valores entre 1.521 y 1.435 eV para 10 K y 294 K, respectivamente [30].

3.2.3 Absorción por portadores libres

Además de las transiciones interbandas puede haber transiciones ópticas en las que los estados del electrón absorben te pertenezcan a la misma banda antes y después de la transición (llamadas transiciones intrabandas), estas transiciones son importantes cuando hay estados ocupados y desocupados en una banda (semiconductores y metales). Si se considera solamente la interacción electrón - fotón las transiciones intrabandas no son posibles porque el cambio en momentum necesario al pasar de un estado a otro en la misma banda no puede ser suministrado por el fotón; de aquí que en la transición estará envuelta una interacción electrón - fonón.

Un tratamiento alternativo es suponer que la transición ocurre con el electrón pasando por una sucesión continua de estados, lo que sugiere al electrón acelerándose por el campo eléctrico de la radiación; es decir esta absorción puede ser tratada como un problema de transporte [8].

En este caso usamos la teoría clásica de dispersión (sección 2.3) modificando los términos de las ecuaciones (2.15) y (2.16) para electrones libres, a fin de incluir resultados mecánico cuánticos: se usará la masa efectiva del electrón (m^*) en la banda, en la parte real ϵ , incluimos una constante dieléctrica estática ϵ_L debido a la contribución de la red y de otros que no sean portadores libres, $\tau = \frac{1}{\gamma}$ será el tiempo de colisión electrón - fonón [6], entonces:

$$\epsilon_1 = \epsilon_L \left(1 - \frac{\tau^2 \omega_p^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) = n^2 - k_0^2 \quad (3.6)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_L \frac{\tau}{\omega} \left(\frac{\omega_p^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) = 2nk_0 \quad (3.7)$$

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N_0 e^2}{m^* \epsilon_L}$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma en un medio de constante dieléctrica ϵ_L .

Fijémonos ahora en ϵ_1 que determina el coeficiente de reflexión, además de la contribución de ϵ_L tenemos una contribución (negativa) proporcional a la concentración de portadores libres N_0 . La contribución de estos portadores es despreciable si N_0 es pequeña, si el tiempo de colisión electrón-fonón (τ) es pequeño o si la frecuencia de la radiación es alta. Si ω y ω_p son del mismo orden de magnitud entonces la contribución del plasma electrónico será importante. Si hay una pequeña contribución de los portadores libres a ϵ_1 entonces también habrá poca absorción. De (2.10) obtenemos para débil absorción ($k_0 \approx 0$): $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ y tenemos reflexión total ($R = 1$) para $n = 0$ ($\epsilon_1 = 0$) y reflexión nula ($R = 0$) para $n = 1$ ($\epsilon_1 = 1$).

Las ecuaciones (3.6) y (3.7) muestran que esto ocurre cuando $\omega = \omega_p$ y cuando $\omega = \omega_p \left[\frac{\epsilon_L}{\epsilon_L - 1} \right]^{1/2}$, respectivamente. Para muchos semiconductores la constante dieléctrica estática ϵ_L es grande de tal modo que las frecuencias para las cuales $R = 0$ y $R = 1$ están muy cercanas entre sí; esto se conoce como borde de reflexión por plasma.

La parte imaginaria ϵ_2 que determina la absorción del electrón es proporcional a N_0 y aproximadamente inversamente

proporcional a τ . La región mas importante del espectro es aquella en la que $\omega\tau \gg 1$; en este caso $\epsilon_2 \propto \frac{1}{\omega^3}$ y si además $\omega \gg \omega_p$ ($n^2 \approx \epsilon_L$) de la ecuación (2.4) concluimos que α es proporcional a $\frac{1}{\omega^2}$ y de aquí que sea proporcional a λ^2 ; es decir que la absorción aumenta cuadráticamente con la longitud

de onda. Esto se muestra en la figura 12 para Ge (tipo n) donde además del borde de la región fundamental ($\sim 2 \mu$) se ve que

α aumenta en forma cuadrática aproximadamente con λ como resultado de la absorción por electrones libres en la banda de conducción. Es posible notar también que como α es proporcional a N_0 (a través de ω_p) lo es también a $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{N_0 e^2 \tau}{m^*}$ (la conductividad estática).

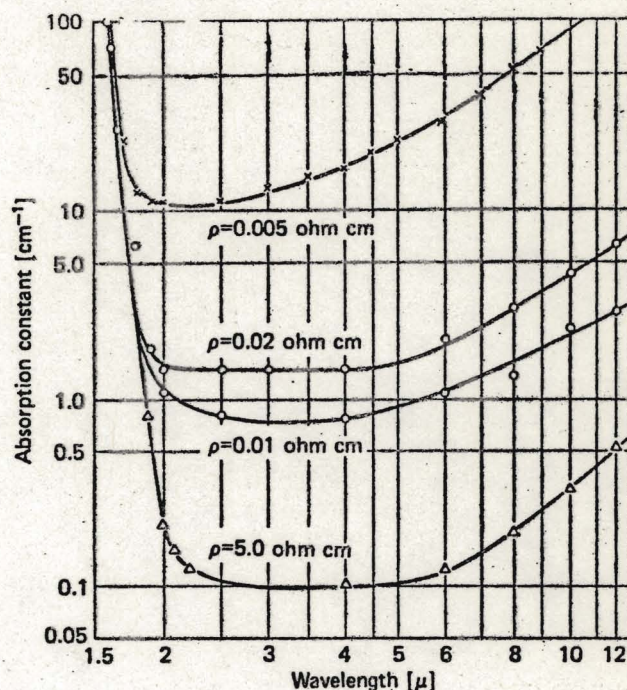


Fig 12

3.3. PROCESOS DE INTERACCION FOTON - FONON

Todos los sólidos muestran una región de absorción en el infrarrojo, usualmente entre 0.1 y 0.01 eV debido a la interacción de fotones y vibraciones de la red. El proceso más simple de interacción fotón - fonón que existe se conoce como "absorción por un fonón", y es la transformación de un fotón en un fonón de igual energía y vector de onda.

Este tipo de proceso sucede muy fuertemente en cristales iónicos y en algunos semiconductores parcialmente iónicos

como GaAs, CdS, etc; que tienen en su celda unitaria dos átomos vibrando en direcciones opuestas (fonones ópticos) pues las leyes de conservación $\hbar\omega = \hbar\omega(\vec{q})$ y $\vec{q} = \vec{k} \approx 0$ indican inmediatamente que los fonones ópticos cerca a $\vec{q} = 0$ deben intervenir en el proceso. Además como los fotones representan ondas electromagnéticas transversales, los fonones TO serán los que intervengan en el proceso. En otro tipo de cristales no existe una polarización eléctrica comparable a la que existe por celda en los cristales iónicos; de aquí que se espera una fuerte absorción para los cristales iónicos y los semiconductores parcialmente iónicos en la región del infrarrojo y muy débil absorción para otros cristales.

Como a fuerte absorción corresponde fuerte reflexión (ecuación 2.10) los experimentos para observar este tipo de procesos se realizan midiendo el coeficiente de reflexión R.

El proceso de "absorción por un fonón" puede representarse muy bien como una interacción clásica entre una onda electromagnética de frecuencia ω y un oscilador amortiguado (γ) de frecuencia ω_{T0} . En forma similar a como se obtienen ϵ_1 y ϵ_2 en la teoría clásica de dispersión (sección 2.3) se obtiene [8]:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon(\infty) + [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \cdot \frac{\omega_{T0}^2 (\omega_{T0}^2 - \omega^2)}{(\omega_{T0}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (3.8)$$

$$\epsilon_2(\omega) = [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \cdot \frac{\omega_{T0}^2 \omega \gamma}{(\omega_{T0}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (3.9)$$

donde $\epsilon(0)$ y $\epsilon(\infty)$ están definidos en la relación de LST ecuación (2.29).

La figura 13 muestra medidas de reflexión $R(\omega)$ para GaAs, así como dos curvas (teóricas) obtenidas de las relaciones (3.8) y (3.9) con ayuda de (2.2) y (2.10) eligiendo valores de ω_{TO} , ω_{LO} y γ [31]. La curva teórica que mejor describe el comportamiento experimental es con $\omega_{TO} = 274 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_{LO} = 298 \text{ cm}^{-1}$, que se aproximan muy bien a las frecuencias de fonones TO y LO para este material a $\vec{q} = 0$. En la región de

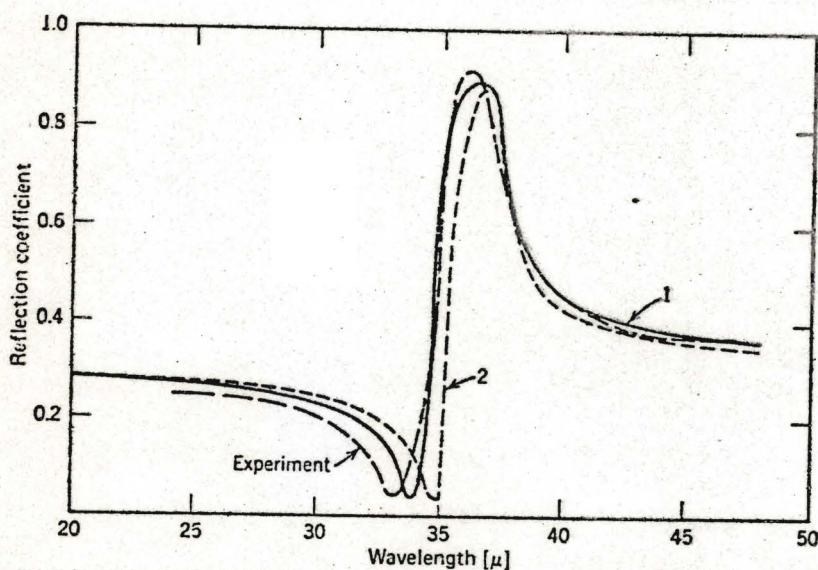


Fig 13

más alta energía de este espectro pueden realizarse mediciones por transmisión para muestras de espesor razonable. La figura 14 muestra esta región del espectro para AlSb, la estructura que se muestra es reflejo de procesos de interacción fotón - fonón de orden superior: absorción de un fotón con formación de dos o más fonones. Nótese el alto coeficiente de absorción y a más o menos 30 micras la posible banda para el proceso de "absorción por un fonón". El análisis de este tipo de espectros se realiza en forma similar a los espectros de la región fundamental de las transiciones interbandas [32].

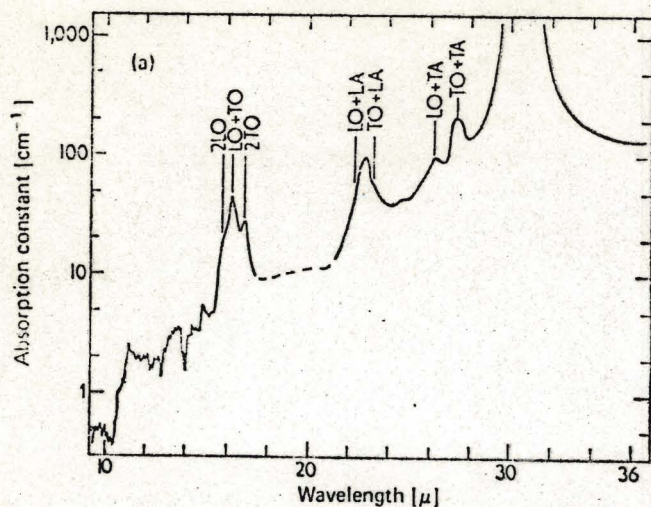


Fig 14

Los procesos de segundo orden descritos en la sección 2.6 pueden también explicarse por interacción fotón - fonón; por ejemplo, en el proceso de "scattering" descrito como la absorción de un fotón de frecuencia ω_{μ} con emisión simultánea de otro fotón de frecuencia mayor o menor que ω_{μ} , a fin de conservar la energía y momentum deberá absorberse (Stokes) o emitirse (anti-Stokes) uno o más fonones. Si los fonones que intervienen en el proceso son de la rama óptica el "scattering" es de Raman y si los fonones pertenecen a la rama acústica el "scattering" es de Brillouin.

4. PROPIEDADES OPTICAS DE LAS IMPERFECCIONES EN SOLIDOS

Una imperfección en un sólido se define como una perturbación localizada de la disposición ordenada de los átomos de la estructura (sección 2.4.4). Este capítulo está dedicado al estudio de las propiedades de las imperfecciones puntuales, especialmente de impurezas sustitucionales cuyos estados de energía están localizados a energías diferentes de las bandas del cristal (estados ligados de impureza) por lo que se debe pensar en impurezas en cristales aisladores (preferentemente cristales iónicos) y semiconductores muy poco dopados. A fin de obtener las relaciones que conectan las propiedades que caracterizan a las impurezas en el sólido, la radiación y a la muestra se usarán los resultados de la sección 2.6, sobre interacción de radiación con un sólido, aplicándolos al caso de impurezas.

Se dará además un resumen sobre la forma de las bandas obtenidas en procesos de absorción y se verá el efecto de la temperatura en la posición y forma de ellas. Finalmente, se presentan algunos espectros de absorción que se obtienen para cierto tipo de imperfecciones y el arreglo experimental que se usa al hacer estos estudios.

4.1 INTERACCION DE RADIACION CON LAS IMPUREZAS EN UN SOLIDO

Consideremos un sólido con pocas impurezas (a fin de apreciar la interacción entre ellas). Entonces los estados ligados de estas impurezas, localizados en bandas prohibidas

del cristal se describen por funciones de onda del tipo $|\psi\rangle$. Se asume que una transición ocurre más rápidamente que las vibraciones de la red (aproximación adiabática) por lo que puede descomponerse de la siguiente forma:

$$|\psi\rangle = |\chi\rangle |\varphi\rangle$$

siendo $|\chi\rangle$ un estado electrónico de la impureza y $|\varphi\rangle$ un estado vibracional del cristal.

Las razones de transición para absorción y emisión inducida y para emisión espontánea están dadas por las ecuaciones (2.46) y (2.44), respectivamente. La definición (2.45) para $|Q_{if}|^2$ se mantiene si: a) Reemplazamos c (velocidad de la radiación en el vacío) por c/n que representa la velocidad de la radiación en el cristal, en donde se ha usado un índice de refracción real, pues los estados están localizados en la banda prohibida y por esto se debe usar radiación para la cual el cristal es transparente. De aquí podemos escribir (2.46) de la siguiente forma:

$$P_{\mu}(\text{abs, emis}) d\Omega_{\mu} = \frac{n^3 \omega_{\mu}}{2\pi \hbar c^3} |Q_{if}|^2 n_{\mu} d\Omega_{\mu} \quad (4.1)$$

y la relación (2.44) se cumple con esta razón de transición

b) La suma en (2.45) se efectúa sobre los electrones de la impureza, pues son los únicos que intervienen en el proceso de transición, luego:

$$|Q_{if}|^2 = \frac{e^2}{m^2} |\langle \psi_f | \sum_{j(\text{elect})} e^{i \vec{k}_{\mu} \cdot \vec{r}_j} \hat{\pi}_{\mu} \cdot \vec{p}_j | \psi_i \rangle|^2 \quad (4.2)$$

Este elemento de matriz define los tipos de procesos de pri-

en este caso $|\vec{k}_\mu \cdot \vec{r}| \approx \frac{r}{\lambda}$ donde r es del orden de las dimensiones atómicas y λ es la longitud de onda de la radiación; de aquí se deduce que r/λ es muy pequeño.

Desarrollando la exponencial en (4.2), los dos primeros términos del elemento de matriz son: [18]

$$\frac{e}{m} \langle \psi_f | (\hat{\pi}_\mu \cdot \vec{p}_J) | \psi_i \rangle = i\omega_\mu \langle \psi_f | \hat{\pi}_\mu \cdot (e\vec{r}_J) | \psi_i \rangle \quad (4.3)$$

$$i\frac{e}{m} \langle \psi_f | (\vec{k}_\mu \cdot \vec{r}_J) (\hat{\pi}_\mu \cdot \vec{p}_J) | \psi_i \rangle = -i\omega_\mu \langle \psi_f | \hat{\pi}_\mu \cdot (\vec{k}_\mu \times \frac{e\vec{L}_J}{2mc}) | \psi_i \rangle - \frac{\omega_\mu}{2} \langle \psi_f | (\vec{k}_\mu \cdot \vec{r}_J) (e\vec{r}_J) | \psi_i \rangle \quad (4.4)$$

aquí $\omega_\mu = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$ donde E es la energía de los estados electrónicos.

El término de la derecha en (4.3) para un electrón representa un elemento de matriz de la componente del vector de momento dipolar en la dirección de la polarización de la onda y por lo tanto da lugar a transiciones dipolares eléctricas.

En (4.4) el primer término de la derecha define igualmente un elemento de matriz de una componente del vector de momento dipolar magnético mientras que el segundo define un elemento de matriz de una componente del tensor de momento cuadripolar eléctrico. Es evidente que cada uno de estos términos da lugar a transiciones dipolares magnéticas y cuadripolares eléctricas, respectivamente. La magnitud de estos elementos es pequeña comparada con el elemento en (4.3) por lo que se concluye que las transiciones dipolares eléctricas son mucho más probables. La paridad de $|\psi_i\rangle$ y $|\psi_f\rangle$ determina la probabilidad de transición dipolar eléctrica entre ellos y la regla es que deben tener distinta paridad; si los esta-

dos tienen la misma paridad se debe ver el orden de magnitud para la probabilidad de transiciones dipolares magnéticas.

Teniendo en cuenta lo anterior en la discusión que se presenta a continuación se tratarán solamente transiciones dipolares eléctricas. El elemento de matriz en (4.2) queda dado en la forma : (usando 4.3)

$$|Q_{if}|^2 = \omega_\mu^2 |\langle \psi_f | \hat{\pi}_\mu \cdot \left(\sum_{j \in \text{elect}} e \vec{r}_j \right) | \psi_i \rangle|^2 = |\hat{\pi}_\mu \cdot \vec{M}_{if}|^2 \omega_\mu^2 \quad (4.5)$$

que define la componente en la dirección de la polarización del vector momento dipolar eléctrico. Si el momento dipolar eléctrico de la impureza no depende de la dirección de propagación ni de la polarización de la radiación electromagnética (caso isotrópico), la probabilidad de transición dipolar eléctrica por unidad de tiempo para emisión espontánea de un fotón de frecuencia ω_μ en todas direcciones según (2.44) y (4.1) está dada por:

$$A = \int P_\mu(\text{esp}) d\Omega_\mu = \frac{n^3 \omega_\mu^3}{2\pi \hbar c^3} \int |\hat{\pi}_\mu \cdot \vec{M}_{if}|^2 \sin \theta_\mu d\theta_\mu d\phi_\mu.$$

$$A = \frac{4}{3} \frac{\omega_\mu^3 n^3}{\hbar c^3} |\vec{M}_{if}|^2 \quad (4.6)$$

El coeficiente A de Einstein está definido en la sección 2.3 y por la ecuación (2.17) el coeficiente B de Einstein (usando también aquí c/n en vez de c) es:

$$B = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\vec{M}_{if}|^2 \quad (4.7)$$

La probabilidad total por unidad de tiempo para absorción o emisión inducida de radiación de frecuencia ν , es entonces:

$$W(\text{abs. emis}) = B f(\nu) = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\vec{M}_{if}|^2 f(\nu) \quad (4.8)$$

Se ha supuesto que el momento dipolar de la impureza no depende ni de la dirección de propagación ni de la polarización de la radiación electromagnética; es evidente, sin embargo, que sí depende de la magnitud del campo eléctrico de la radiación en el sitio de la impureza. Si la impureza está en un cristal transparente, como es el caso, de índice $n = \sqrt{\epsilon_1}$, debemos multiplicar el elemento de matriz $|\vec{M}_{if}|^2$ en (4.6), (4.7) y (4.8) por la razón $(E_{ef}/E_0)^2$ donde E_{ef} es el campo eléctrico efectivo de la radiación en el sitio de la impureza y E_0 es el campo eléctrico de la radiación en el vacío. Este cociente puede expresarse como $\frac{E_{ef}}{E_c} \cdot \frac{E_c}{E_0}$ donde E_c es el campo eléctrico promedio de la radiación en el cristal, relacionado con E_0 por :

$$\frac{E_0^2}{4\pi} = \frac{\epsilon_1 E_c^2}{4\pi} = n^2 \frac{E_c^2}{4\pi}$$

a fin de reproducir la misma densidad de energía en la radiación.

Dexter [33] ha propuesto para la razón $\frac{E_{ef}}{E_c}$ el valor:

$$\frac{E_{ef}}{E_c} \approx \frac{n^2 + 2}{3}$$

en el caso de impurezas con estados localizados en un cristal cúbico, por lo que debemos multiplicar $|\vec{M}_{if}|^2$ por:

$$\left(\frac{E_{ef}}{E_0}\right)^2 = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \quad (4.9)$$

A fin de definir la intensidad del oscilador para la transición recordemos que el estado electrónico de la impureza en el cristal debería escribirse como $|\chi\rangle|\varphi\rangle$ como se dijo al inicio de la sección, luego:

$$|\vec{M}_{if}|^2 = |\langle\chi_f|\vec{M}|\chi_i\rangle|^2 |\langle\varphi_f|\varphi_i\rangle|^2 = \left(\frac{3\hbar e^2}{2m\omega\mu} f_{if}\right) |\langle\varphi_f|\varphi_i\rangle|^2 \quad (4.10)$$

El primer término define la intensidad de oscilador f_{if} mientras que el segundo da la forma de la banda observada para la transición. Supongamos por el momento que el estado vibracional en la transición no cambia de tal modo que $\langle \psi_f | \psi_i \rangle \approx 1$

Podemos expresar (4.8) entonces por medio de la siguiente relación:

$$W(\text{abs, emis}) = \frac{\pi e^2}{\hbar m \omega_\mu} \left[\frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \right] f_{if} \rho(\nu) \quad (4.11)$$

Consideremos ahora un medio cristalino (cúbico) que tiene N impurezas por unidad de volumen en estado normal i y energía E_i en presencia de radiación de frecuencia ω , con densidad de energía $P_z(\omega) d\omega = P_z(\omega) d\nu$ en el intervalo $d\omega = \frac{d\nu}{2\pi}$, que cruza este medio en dirección z . Las impurezas absorberán una energía $\hbar\omega$ y pasarán al estado excitado f de energía $E_f = E_i + \hbar\omega$ y esa densidad de la radiación disminuirá en la razón:

$$-\frac{dP_z(\omega)}{dt} = N W(\text{abs, emis}) [\hbar\omega] S(\omega - \omega_\mu) \quad (4.12)$$

$S(\omega - \omega_\mu)$ es una función normalizada que da la distribución de frecuencias de absorción entre los estados electrónicos de la impureza y deberá ser proporcional a $|\langle \psi_f | \psi_i \rangle|^2$, es decir da la forma de la banda y cumple:

$$\int F(\omega) S(\omega - \omega_\mu) d\omega = F(\omega_\mu)$$

Usando que $dt = \frac{dz}{v} = \frac{ndz}{c}$ y (4.11) podemos escribir para (4.12)

$$-\frac{1}{P_z(\omega)} \frac{dP_z(\omega)}{dz} = \alpha(\omega) \quad (4.13)$$

con

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2 \omega}{m \omega_\mu c} f_{if} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S(\omega - \omega_\mu) N \quad (4.14)$$

La solución de (4.13) si $\alpha(\omega)$ no depende de z es:

$$P_z(\omega) = P_{z=0}(\omega) e^{-\alpha z} \quad (4.15)$$

Usando (2.3) y el hecho de que $P_z(\omega)$ es proporcional a la intensidad I_z de la radiación en el punto z , encontramos que α es el coeficiente de absorción para frecuencia ω .

Finalmente de (4.14) podemos obtener:

$$N_{f_{if}} = \frac{qmc}{2\pi^2 e^2 \hbar} \frac{n}{(n^2+2)^2} \int \alpha(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (4.16)$$

Esta expresión representa una forma generalizada de la ecuación de Smakula [34] y relaciona propiedades de los estados electrónicos de la impureza entre los que ocurre la transición (f_{if}), propiedades del medio n , N , $\alpha(\omega)$ y la frecuencia de la radiación incidente.

La constante $qmc/2\pi^2 e^2 \hbar$ tiene el valor $8.21 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ si α es medida en cm^{-1} y $\hbar\omega$ está dada en eV.

En un experimento de absorción generalmente se obtiene una curva α vs $\hbar\omega$ de tal manera que para la banda de absorción de alguna impureza requerimos calcular el área bajo esta curva; si la curva es una Lorentziana entonces el área puede calcularse por $\frac{\pi}{2} \alpha_{\text{máx}} H$, donde $\alpha_{\text{máx}}$ es el máximo coeficiente de absorción y H es el ancho de la banda a la mitad del máximo, luego:

$$N_{f_{if}} = 1.29 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \frac{n}{(n^2+2)^2} \alpha_{\text{máx}} (\text{cm}^{-1}) H (\text{eV}) \quad (4.17)$$

que es la expresión que obtuvo Smakula [33].

Si la curva es gaussiana el área bajo la curva es $\frac{1}{2} \frac{\pi}{(\ln 2)^{1/2}} \alpha_{\text{máx}} H$

por lo que entonces (4.16) puede re-escribirse:

$$N_{fif} = 0.87 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \frac{n}{(n^2+2)^2} \alpha_{\text{máx}} (\text{cm}^{-1}) H(\text{eV}) \quad (4.18)$$

4.2 FORMA DE LAS BANDAS Y SU DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA

Se dijo en la sección anterior que la forma de las bandas (absorción o emisión) está relacionada con el producto $S = |\langle \psi_f | \psi_i \rangle|^2$ de estados vibracionales de iones en la red. En esta sección se verá cualitativamente la forma de las bandas que podrían aparecer debido a esta dependencia.

Al usar la aproximación adiabática para el estado electrónico de la impureza en el cristal, la parte electrónica $|X\rangle$ depende paramétricamente de las coordenadas de los iones y $|\varphi\rangle$ del valor propio de la energía de la parte electrónica E_e en la ecuación (2.24). Esto hace que S dependa de la diferencia de energía entre los niveles electrónicos de la impureza ($E_f - E_i$) entre los que se realiza la transición. Si suponemos que se cumple el Principio de Franck-Condon, es decir que el estado vibracional de la impureza no cambia en el instante de la transición, las autofunciones $|\varphi_f\rangle$ y $|\varphi_i\rangle$ son las mismas y el producto tendería a estar normalizado pero siempre dependiendo de la diferencia ($E_f - E_i$) es decir $S = S(E_f - E_i)$

Consideremos ahora un conjunto de impurezas en un cristal en el cual la influencia del medio cristalino sobre los niveles electrónicos del ión puede suponerse como debido a la presencia de un campo cristalino. Cada ión en el cristal dependiendo de su posición puede sentir un campo cristalino li-

geramente distinto de los demás, debido a la presencia de deformaciones microscópicas al azar en los sitios de la impureza. De aquí puede verse que cada ión puede tener valores ligeramente diferentes de $(E_f - E_i)$ y por lo tanto absorber a energías ligeramente diferentes,

El cristal, entonces, producirá una banda que puede suponerse como una superposición de muchas líneas en posiciones de energía ligeramente distintas y distribuidas al azar. La función de distribución $S(\omega, \omega_\mu)$ que describe este comportamiento deberá entonces ser una Gaussiana centrada en $\omega_\mu = \frac{E_f^0 - E_i^0}{h}$ donde E_f^0 y E_i^0 serán los valores más probables de la energía de los estados para todos los iones de impureza en el cristal y dada por:

$$S(\omega, \omega_\mu) = a_1 \exp\left[-(\omega - \omega_\mu)^2 / a_2^2\right]$$

Este comportamiento lo presentan impurezas que tienen sus estados localizados del tipo ligados (ver figura 4).

Si en determinado sistema el campo cristalino es muy pequeño y sus variaciones al azar en cada sitio de impureza no son importantes, se deberá observar otro mecanismo de influencia sobre los estados electrónicos de las impurezas; el más común es la interacción dependiente del tiempo entre impureza y radiación que hará que la probabilidad de encontrar un estado electrónico de impureza de cierto valor, dependa del tiempo. La teoría de perturbaciones dependiente del tiempo [10] da para esta probabilidad una distribución Lorentziana cuando $t \rightarrow \infty$. Si la interacción sobre los átomos es de la misma magnitud el resultado de la absorción por todos los átomos

de impureza en el cristal, deberá ser una distribución de tipo Lorentziana; dada por:

$$S(\omega, \omega_\mu) = \frac{a_1}{[(\omega - \omega_\mu)^2 + a_2^2]}$$

Los casos antes presentados son extremos en el sentido de que ni las ligeras variaciones del campo cristalino de impureza a impureza en el cristal son al azar, ni van a dejar de ser importantes, por lo que la acción de los dos mecanismos antes presentados permitirá encontrar en general bandas de absorción de formas mixtas (entre Lorentzianas y Gaussianas) como es el caso de líneas de Voigt [10].

El efecto de la temperatura sobre los estados vibracionales de la red hará que la forma de las bandas dependa también de la temperatura cambiando el ancho y la posición de ella. La forma en que varía el ancho de la banda con la temperatura puede explicarse bajo el modelo de la "coordenada configuracional" [35] en el que se grafica la energía potencial del ión (energía de los estados electrónicos de la impureza + energía vibracional del cristal) en función de una coordenada configuracional (Q) que en muchos casos se elige como la coordenada normal correspondiente al modo de vibración en que se encuentra el sistema. La figura 15 muestra uno de estos diagramas para el estado normal y excitado de un sistema. La forma parabólica de las curvas refleja el hecho de que la energía vibracional de la red depende de Q^2 y su posición diferente del mínimo indica que para el sistema en el estado excitado, la posición de equilibrio para la vibración

de la red debe cambiar.

Basándose en el principio de Franck-Condon y usando funciones de onda del oscilador armónico para los estados vibracionales del sistema se llega a las siguientes conclusiones:

- a) La forma de las bandas de absorción y emisión a bajas temperaturas es gaussiana.
- b) El ancho de la banda es proporcional al número de fonones emitidos después que ha sucedido la transición y
- c) La forma de la banda a cualquier temperatura seguirá

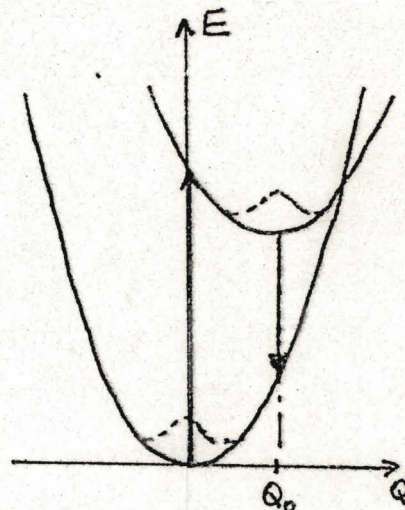


Fig 15

siendo gaussiana y el ancho de la banda $H(T)$ tiene la forma:

$$H(T) = H(0) \left[\coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \right]^{1/2} \quad (4.19)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía del modo vibracional correspondiente a la coordenada Q y que se asume está interactuando con el electrón en la transición.

4.3 EJEMPLOS DE ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE IMPERFECCIONES EN CRISTALES

4.3.1 Centros F en Halogenuros Alcalinos.

En halogenuros alcalinos un electrón atrapado en una vacancia de ión negativo se conoce como centro F. Su presencia dentro del cristal hace que lo veamos coloreado (carac-

terístico de su absorción) y sea uno de los centros de color mas estudiados. Para producirlo existen 4 metodos diferentes [36]: coloración aditiva, coloración electrolítica, coloración por irradiación (rayos X, γ , electrones) y coloración fotoquímica.

Para explicar la absorción de centros F existen modelos que permiten calcular los niveles de energía electrónicos que generalmente estan localizados en la banda prohibida del cristal. Uno de los más simples [37], supone un potencial perturbativo del electrón en el centro (el U discutido en la sección 2.4.4) como un pozo tridimensional de la forma $U(r) = 0$ para $0 \leq r \leq d$ y $U(r) = \infty$ para $r > d$, con d proporcional a la distancia inter-iónica. Este modelo permite hallar los estados ligados del electrón obteniéndose que son proporcionales a $\frac{h^2 \pi^2}{2m^* d^2}$ siendo varios de ellos degenerados. Un resultado importante deducido de aquí, es que la energía absorbida es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia interiónica y por lo tanto $\nu_{max} d^2 = cte.$ (relación de Ivey-Mollwo [38]), donde ν_{max} es la frecuencia correspondiente al máximo de absorción. La figura 16 muestra las bandas de absorción obtenidas experimentalmente para el centro F en diferentes halogenuros alcalinos.

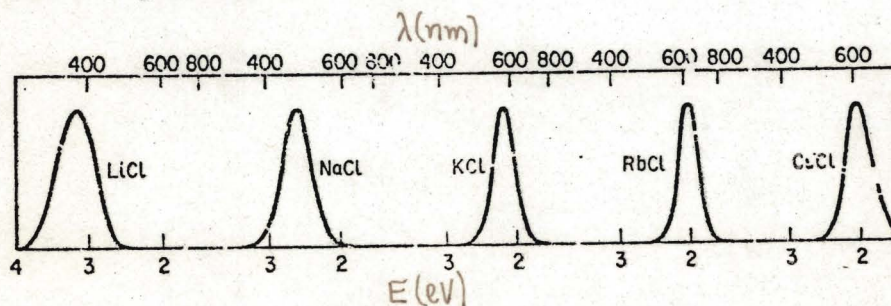


Fig 16

La figura 17 muestra una gráfica logarítmica de la constante de la red versus la posición de la banda de absorción, para diferentes halogenuros alcalinos. El acuerdo con la relación de Ivey-Mollwo es evidente.

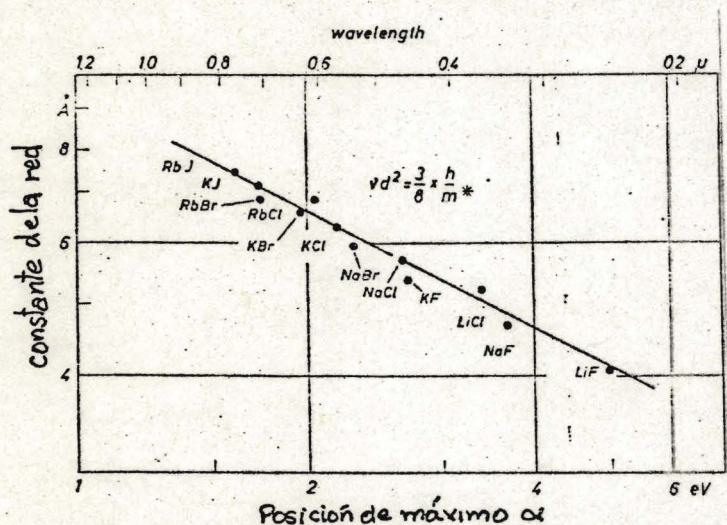


Fig 17

del máximo de la banda así como la variación del ancho de la banda con la temperatura. Este resultado está de acuerdo con la relación (4.19), es decir aumenta el ancho al aumentar la temperatura. El área total bajo estas curvas debe ser constante pues es una medida del producto de N (densidad de centros F) y f (intensidad de oscilador para el centro) que es independiente de la concentración de centros y de la temperatura. Si conocemos el valor de f podemos calcular la concentración de centros F usando (4.18).

Las bandas de absorción por centros F tienen forma gaussiana [39]. La figura 18 muestra bandas de absorción por centros F en KCl como función de la temperatura. Puede observarse el cambio en la posición

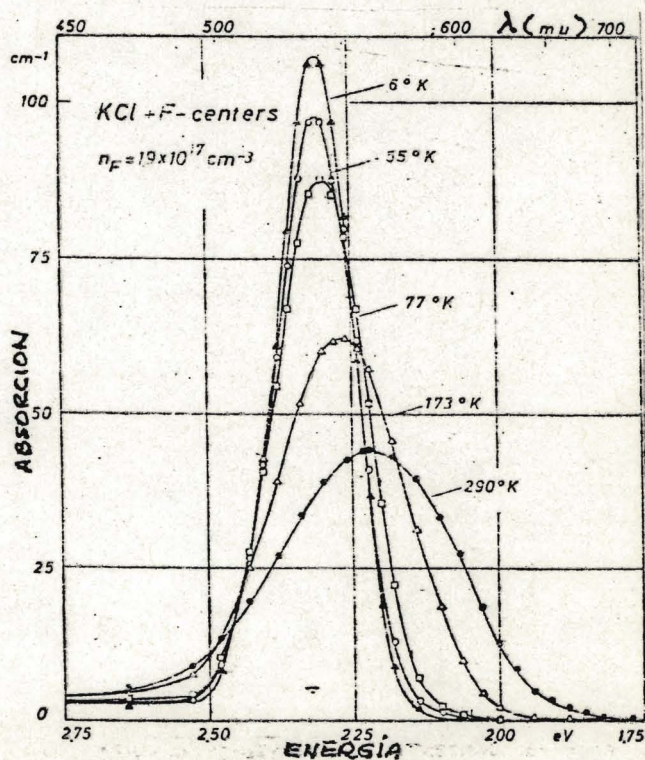


FIG 18

4.3.2 Ión Europeo en Halogenuros Alcalinos

Cristales de halogenuros alcalinos dopados intencionalmente con Eu, pueden obtenerse al crecer estos cristales en el Laboratorio. El ión de Eu en este tipo de cristales se encuentra en estado divalente asociado a una vacancia de ión catiónico en la dirección $\langle 110 \rangle$ a fin de tener compensación de carga. A esta asociación se le llama "par vacancia - Eu" y tiene un comportamiento dipolar eléctrico.

Los estados electrónicos del ión están localizados en la banda prohibida de electrones del cristal, con los electrones fuertemente ligados a la impureza (electrones internos); por lo que se debe estudiar cómo son influenciados los estados del ión libre por el campo cristalino cúbico (como perturbación).

El ión Eu^{2+} tiene configuración electrónica en estado normal con 7 electrones en la capa 4f correspondiente al término ^8S ; la influencia del campo cristalino en este término es nula. La configuración del primer estado excitado $4f^6 5d$, sí es influenciada por el campo cristalino que separa los estados del electrón 5d en dos grupos (e_g, t_{2g}) con separación $10 Dq$ del orden de 10000 cm^{-1} ; además la interacción entre electrones 4f y 5d es importante, y adicionando la interacción spin-órbita de ellos la interacción entre electrones 4f y 5d es del orden de 1000 cm^{-1} . En resumen a la configuración de estado excitado de Eu^{2+} en el cristal corresponde dos grupos que contienen 7 estados cada uno.

El espectro de absorción de impurezas de Eu^{2+} en cristales

les de cloruros (Fig 19) refleja aproximadamente lo descrito anteriormente. Las dos bandas muy anchas corresponden a transiciones desde el estado normal a cada uno de los grupos (e_g $f_{7/2g}$) de la configuración de estado excitado $4f^65d$. La separación entre los máximos de las bandas es del orden esperado para la magnitud $10 Dq$.

La estructura no resuelta de cada banda ancha puede estudiarse mejor a bajas temperaturas (se disminuye el ancho de cada línea de transición a fin de poder tener un poco más de resolución). En este caso se ha observado que la estructura en ambas bandas refleja el hecho de que cada grupo de la configuración de estado excitado está compuesto de 7 estados, de tal manera que cada banda ancha es la superposición de 7 bandas de pequeño ancho.

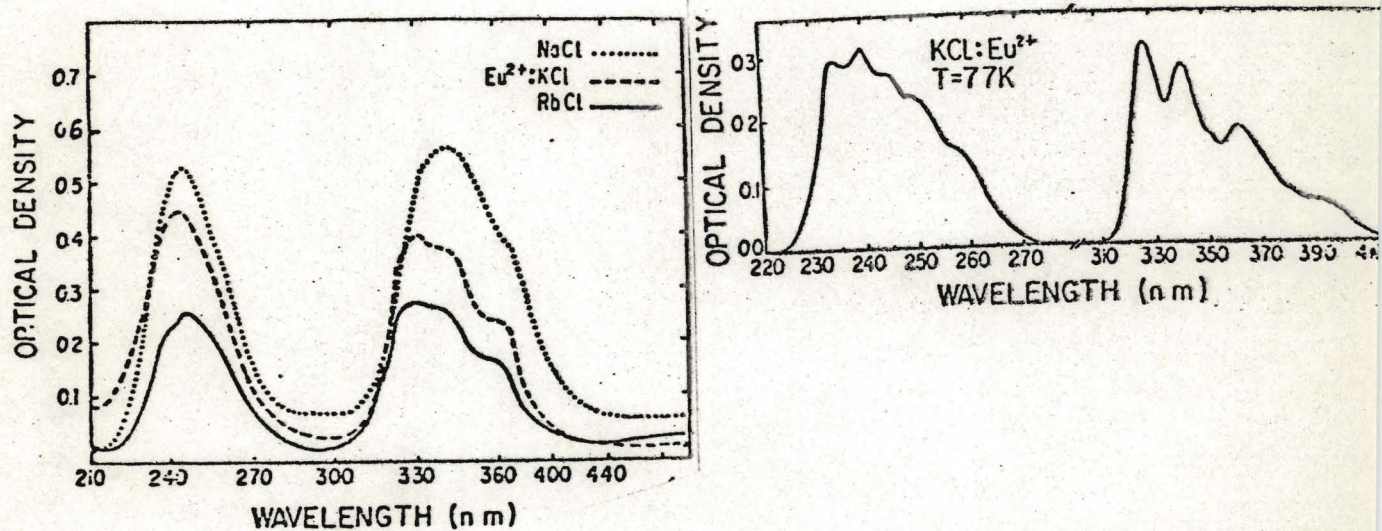


Fig 19

5. REFERENCIAS

- [1] J. TAUC : PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SCHOOL OF PHYSICS, VARENNA, ITALY; VOL 34 (Academic Press, New York, 1966)
- [2] J.D. JACKSON : CLASSICAL ELECTRODYNAMIC (SECOND EDITION) (John Wiley & sons, New York, 1975).
- [3] F. STERN : SOLID STATE PHYSICS, VOL 15 ed. by F. SEITZ y D. TURNBULL (Academic Press, New York, 1963) Pag 299.
- [4] J.S. STOLL : Phys. Rev., 92, 1324 (1953).
- [5] R.B. BARNES and M. CZERNY : Phys. Rev., 38, 338 (1931)
- [6] G. HARBEKE : OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS ed. by F. ABELÉS CAP 2 (North Holland. Pub. Co, Amsterdam, 1972)
- [7] M. BORN and J.R. OPPENHEIMER, Ann. Phys., 84, 457 (1927)
- [8] O. MADELUNG : INTRODUCTION TO SOLID STATE THEORY (Springer-Verlag, Berlin, 1978)
- [9] A.A. MARADUDIN, E.W. MONTELL and G.H. WEISS : SOLID STATE PHYSICS, Suppl 3. ed. by F. SEITZ y D. TURNBULL (Academic Press, New York, 1963)
- [10] B. DI BARTOLO : OPTICAL INTERACTIONS IN SOLIDS (John Wiley, New York, 1972)
- [11] R.M. LYDDANE, R.G. SACHS and E. TELLER : Phys. Rev., 59, 673 (1941)
- [12] W. COCHRAN and R.A. COWLEY : J. Phys. Chem. Solids. 23, 447 (1962)
- [13] G.F. KOSTER and J.C. SLATER : Phys. Rev 94, 139 (1954), 96, 1167 (1954) 96, 1208 (1954)
- [14] R.J. ELLIOTT and A.F. GIBSON : AN INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS : THEORY AND APPLICATIONS (Macmillan Press, London, 1974).
- [15] G.M. HERZFELD and P.H.E. MEIJER : SOLID STATE PHYSICS, VOL 12 ed. by F. SEITZ y D. TURNBULL (Academic Press, New York, 1960) Pag 1

- [16] L.E. ORGEL : AN INTRODUCTION TO TRANSITION-METAL CHEMISTRY.
LIGAND - FIELD THEORY (John Wiley & sons, New York, 1960)
- [17] M. ALONSO and H. VALK : QUANTUM MECHANICS : PRINCIPLES AND APPLICATIONS
(Addison Wesley, Reading, 1973)
- [18] B. DI BARTOLO : PHONONS AND RESONANCES IN SOLIDS (John Wiley &
sons, New York, 1976)
- [19] L.I. SCHIFF : QUANTUM MECHANICS (2th EDITION) (MacGraw Hill, New
York, 1955)
- [20] J. FRIEDEL : OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS. ed by. F. ABELES, Cap 1
(North Holland Pub Co., Amsterdam, 1972)
- [21] CH. KITTEL : INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS, 5th EDITION (John
Wiley & Sons, New York, 1976)
- [22] H.R. PHILIPP and H. EHRENREICH : Phys. Rev., 129, 1550 (1963)
- [23] D. BRUST, J.C. PHILLIPS and F. BASSANI : Phys. Rev Letters 9, 94 (1962);
D. BRUST : Phys. Rev. 134, A1337 (1964)
- [24] J.C. PHILLIPS : SOLID STATE PHYSICS, Vol 18, ed. by. F. SEITZ y D. TURNBULL
(Academic Press, New York, 1966) pag 55.
- [25] M. GERSHENZON, D.G. THOMAS and R.E. DIETZ : Proc. Intern. Conf.
Semicond. Phys. EXETER (Inst. of Phys. and Phys. Soc.
London) 752 (1962).
- [26] G.G. MACFARLANE, T.P. McLEAN, J.E. QUARRINGTON and V. ROBERTS :
Phys. Rev., 108, 1377 (1957).
- [27] R.S. KNOX : SOLID STATE PHYSICS ed by F. SEITZ y D. TURNBULL
(Academic Press, New York, 1963).
- [28] BAUMEISTER : Phys. Rev. 121, 359 (1961)
- [29] J.E. EBY, K.J. TEEGARDEN and D.B. BUTTON : Phys. Rev. 116, 1099 (1959)
- [30] M.D. STURGE : Phys. Rev. 127, 768 (1962)

- [31] H. EHRENREICH : Phys. Rev. 120, 1951 (1960)
- [32] M. BALKANSKI : OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS .ed by F. ABELÉS, Cap 8
(North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972).
- [33] D.L. DEXTER : Phys. Rev. 101, 408 (1956); SOLID STATE PHYSICS, Vol 6
ed. by. F. SEITZ y D. TURNBULL (Academic Press, New York,
1958) Pag 355.
- [34] A. SMARULA : Z. Physik 59, 603 (1930)
- [35] D. CURIE : OPTICAL PROPERTIES OF IONS IN SOLIDS ed by B. DIBARTOLO
(Plenum Press, New York, 1975) Pag 71.
- [36] W.A. SIBLEY and D. POOLEY : "TREATISE ON MATERIAL SCIENCE AND
TECHNOLOGY" ed by H. HERMANN (Academic Press, New York,
1965) Pag 46.
- [37] H. PICK : OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS ed by. F. ABELÉS, Cap 9
(North Holland Publ. Co. Amsterdam, 1972).
- [38] H.F. IVEY : Phys. Rev. 72, 341 (1947)
- [39] C.C. KLICK, P.A. PATTERSON and R.S. KNOX : Phys. Rev. 133 A1717 (1964).

— • — • —