

## Tesis de Posgrado

# Estudios ópticos de las transiciones electrónicas de los haluros alcalinos

Gavini, Aníbal Alvaro

1968

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Gavini, Anibal Alvaro. (1968). Estudios ópticos de las transiciones electrónicas de los haluros alcalinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1321\\_Gavini.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1321_Gavini.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Gavini, Anibal Alvaro. "Estudios ópticos de las transiciones electrónicas de los haluros alcalinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1968.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1321\\_Gavini.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1321_Gavini.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

ESTUDIOS OPTICOS DE LAS TRANSICIONES

ELECTRONICAS DE LOS HALUROS ALCALINOS

por: ANIBAL ALVARO GAVINI

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

" ESTUDIOS OPTICOS DE LAS TRANSICIONES  
ELECTRONICAS DE LOS HALUROS ALCALINOS "

por: ANIBAL ALVARO GAVINI

Director: Dr. MANUEL CARDONA

*Manuel Cardona*  
*Anibal Gavini*

Tesis presentada para optar al título de  
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

## RESUMEN

Se ha realizado un estudio de las transiciones electrónicas de los haluros alcalinos por medio de mediciones ópticas, que comprende:

a) Mediciones de espectros de absorción y de reflexión de aleaciones sólidas de haluros alcalinos e interpretación de los resultados teniendo en cuenta: 1º El cambio de la energía de Madelung de la aleación en función de la concentración, utilizando el modelo de transferencia. 2º La variación de la energía de excitación con la concentración en un cristal virtual. Introduciendo las variaciones del potencial ( variaciones con respecto al potencial del cristal virtual) como una perturbación, modelo de Onodera y Toyozawa. Se han estudiado los siguientes sistemas: ClK:BrK, ClNa:BrNa, BrCs:ICs, BrRb:IRb, BrK:IK, ClNa:ClK, ClLi:ClNa.

b) Mediciones de piezobirrefringencia de haluros alcalinos en el ultravioleta y la obtención de los potenciales de deformación del borde de absorción de estos materiales a partir de la dispersión de la piezobirrefringencia en las proximidades de este borde. Se midieron los siguientes materiales: IK, BrK, IRb, BrRb, ICs, BrCs.

c) Se realizó un estudio de las transiciones electrónicas de los haluros de cesio con estructura cúbica de caras centradas por medio de la medición de los espectros de reflexión del ICs y del BrCs. Las muestras fueron obtenidas mediante la preparación de películas muy delgadas de haluros de cesio por evaporación sobre sustratos de cloruro de sodio.

d) Se realizaron mediciones de espectros de absorción de haluros alcalinos sometidos a tensiones, aplicadas por medio de la compresión diferencial producida por las diferentes dilataciones térmicas de la muestra y el sustrato. A partir de estas mediciones se obtuvieron relaciones entre los potenciales de deformación hidrostáticos y uniaxiales de la primera transición excitónica de estos materiales, también se pudo obtener una estimación del orden de magnitud de estos potenciales. Se midieron los siguientes materiales: IK, IRb, BrK, BrCs.

e) Se desarrolló un modelo para el cálculo teórico de los potenciales de deformación. Este modelo atribuye el desdoblamiento con la tensión al efecto del potencial anisotrópico de Madelung del cristal deformado sobre las funciones de onda de la banda de valencia. En base a este modelo se obtuvieron los potenciales de deformación para la tensión en la dirección (100) y (111) para estructuras cristalinas cúbica simple y cúbica de caras centradas. Los resultados coinciden en orden de magnitud y signo con los potenciales de deformación obtenidos de las mediciones de piezobirrefringencia.

f) Se construyó una variedad de equipo experimental: Reflectómetro, crióstato, modulador de longitud de onda, etc., entre este equipo vale la pena destacar la construcción del modulador de longitud de onda utilizado en la obtención de la derivada del espectro en el ultravioleta. El modulador fue utilizado en la medición de espectros de absorción de varios haluros alcalinos y ha demostrado tener una gran utilidad, al menos en aumentar considerablemente la resolución con respecto a las mediciones convencionales.

### AGRADECIMIENTOS

Es un placer el reconocer la inapreciable ayuda prestada por numerosas personas en la realización de esta tesis. En particular el autor agradece a:

The Army Research Office y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina por el apoyo prestado durante estos dos años.

A las autoridades del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires por haberme facilitado las posibilidades y parte de los medios para la realización de esta tesis, en particular al Dr. José F. Westerkamp por su apoyo al desarrollo de la física experimental en nuestro país y la ayuda prestada a todos los doctorandos.

A todos los miembros del Departamento de Física de Brown University por haber facilitado mis tareas en todo lo posible.

Al profesor G. Shimaoka por su ayuda en la interpretación de los resultados de difracción de electrones. Al Dr. Emilio Matatagui por las provechosas discusiones mantenidas y al profesor Fred Pollak por la colaboración prestada.

Finalmente al profesor Manuel Cardona, director de esta tesis, que ha contribuido generosamente de su tiempo y conocimientos a instruirme en los métodos de la física experimental y teórica y que me ha dispensado su confianza y amistad.

INDICE

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 1) INTRODUCCION                  | 1  |
| II) TEORIA                       | 5  |
| III) EQUIPO EXPERIMENTAL         | 46 |
| A) Ultravioleta de vacio         | 46 |
| 1) Monocromador                  | 46 |
| 2) Fuentes de luz                | 47 |
| 3) Sistemas de detección         | 49 |
| B) Ultravioleta cercano          | 50 |
| 1) Monocromador                  | 50 |
| 2) Fuentes de luz                | 50 |
| 3) Sistemas de detección         | 50 |
| C) Equipo auxiliar               | 50 |
| 1) Reflectómetro                 | 50 |
| 2) Crióstato                     | 52 |
| 3) Modulador de longitud de onda | 54 |
| 4) Tensionador                   | 56 |
| IV) MUESTRAS                     | 59 |
| A) Monocristales                 | 59 |
| B) Películas evaporadas          | 60 |
| V) RESULTADOS EXPERIMENTALES     | 66 |
| A) Piezobirrefringencia          | 67 |
| 1) Introducción                  | 67 |
| 2) Técnicas experimentales       | 68 |
| 3) Resultados y discusión        | 70 |

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| B) Soluciones sólidas                                                      | 86  |
| 1) Técnicas experimentales                                                 | 86  |
| 2) Resultados                                                              | 88  |
| 3) Discusión                                                               | 121 |
| C) Haluros de cesio con estructura cristalina cúbica<br>de caras centradas | 128 |
| 1) Introducción                                                            | 128 |
| 2) Técnicas experimentales                                                 | 128 |
| 3) Resultados y discusión                                                  | 129 |
| D) Compresión diferencial                                                  | 133 |
| 1) Introducción                                                            | 133 |
| 2) Teoría                                                                  | 133 |
| 3) Técnicas experimentales                                                 | 135 |
| 4) Resultados y discusión                                                  | 136 |
| E) Modulación de longitud de onda                                          | 144 |
| 1) Introducción                                                            | 144 |
| 2) Técnicas experimentales                                                 | 148 |
| 3) Resultados y discusión                                                  | 151 |
| VI) CONCLUSIONES                                                           | 156 |
| VII) REFERENCIAS                                                           | 158 |

## 1) INTRODUCCION

Los espectros de absorción fundamental de cristales en el ultravioleta fueron estudiados por primera vez en 1929 por Hilsch y Pohl ( 1, 2) quienes midieron la absorción de películas delgadas de haluros alcalinos hasta energías correspondientes a 1600 Å, estas mediciones fueron completadas por Schneider y O'Bryan ( 3) quienes extendieron las mediciones hasta 1100 Å. En 1959 Ebby, Teegarden y Dutton ( 4) realizaron mediciones mucho más cuidadosas, utilizando un monocromador de alta resolución y enfriando las muestras a temperatura de nitrógeno líquido, estas mediciones dieron origen al descubrimiento de una gran complejidad en la estructura del espectro de absorción de los haluros alcalinos.

Durante varias décadas después de las mediciones de Hilsch y Pohl no se llevó a cabo ninguna interpretación cuantitativa de las transiciones superiores al borde de absorción. El primer pico fue tempranamente interpretado como resultado de una transición electrónica del estado fundamental del cristal a un estado excitónico ( 5, 6).

Posteriormente mediciones de emisión fotoeléctrica ( 7), fotoconductividad ( 8), y luminiscencia ( 9) permitieron la identificación del borde de absorción fundamental, el cual corresponde a un pequeño escalón en el espectro de absorción, ubicado a energía superior al primer pico excitónico.

Debido a las dificultades experimentales en extender estas mediciones de absorción por debajo de 1100 Å, ( inexistencia de sustratos transparentes, el borde de absorción del  $\text{Fli}$  se halla a 1100 Å), Phillip y Ehrenreich ( 10) realizaron mediciones de reflexión a incidencia normal de los haluros de potasio hasta energías de 25 ev. ( 500 Å ), es bien conocido que a partir de las relaciones de Kramers

y Kronig es posible obtener de estos resultados la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica. Estas mediciones revelaron un gran número de transiciones a altas energías. Prácticamente no ha habido hasta el momento otras mediciones en este rango para los haluros alcalinos.

En 1966 Teegarden y Baldini ( 11) realizaron nuevas mediciones de la absorción de películas delgadas de los haluros alcalinos, pero esta vez a temperatura de helio líquido, estas mediciones no alteraron fundamentalmente la información dada por las mediciones previas ( 4) con la excepción de que dieron una mayor precisión en el conocimiento de la energía de un gran número de transiciones así como ayudaron a resolver alguna de ellas.

En 1967 Baldini y Bossacchi ( 12) y Roessler y Walker ( 13) realizaron mediciones de reflectividad a temperatura de nitrógeno líquido de los cloruros, yoduros y bromuros de sodio, potasio y rubidio. Estas mediciones de gran resolución permitieron identificar estados excitados,  $n=2$  y  $n=3$ , de los excitones en varios materiales.

En 1927 Smakula ( 14) y en 1929 Hilsch y Pohl ( 1) comenzaron las mediciones de aleaciones de haluros alcalinos, en principio introduciendo uno de los haluros alcalinos en forma muy diluída en el otro.

En 1961 Mahr ( 15) midió el sistema ClK:BrK variando la concentración de una componente en otra en forma discreta, desde un material puro hasta el otro. Este es sólo realizable en algunos de los posibles sistemas de haluros alcalinos, pues si la constante de la red de las dos componentes difiere en más de un 8%-10% ambas componentes dan origen a dos fases distintas no miscibles, al menos en ciertas concentraciones ( 16).

Una gran cantidad de sistemas de aleaciones han sido medidos hasta el presente; ClK:IK ( 17), ClK:BrK ( 15, 18, 19), BrK:IK ( 18), IK:IRb ( 20), ClRb:ClK ( 21), ClNa:ClK ( 21), BrCs:ICs ( 22).

La idea en la realización de estas mediciones es que es posible que el resultado de las mismas dé origen a un mayor conocimiento de las transiciones electrónicas en los componentes puros, así como el que de relaciones entre ambas componentes sea posible extender a una de ellas conocimientos existentes sobre la otra.

El estudio de las propiedades ópticas de cristales sometidos a tensiones uniaxiales ha sido muy fructífero al menos en semiconductores, pues el estudio del comportamiento de las transiciones electrónicas ante la tensión aplicada da origen en muchos casos no sólo al conocimiento de las energías de transición pero a sus ubicaciones en la zona de Brillouin.

La aplicación de tensiones uniaxiales a los haluros alcalinos sería muy interesante, al menos para la identificación de las transiciones superiores al borde de absorción. Los haluros alcalinos adolecen de un problema fundamental: no soportan tensiones muy grandes pues se deforman plásticamente, inclusive para deformaciones de  $10^{-4}$ .

Gerhardt y Mohler ( 23) en 1966 midieron la piezoreflexión del BrK y el IK en la region del ultravioleta cercano, las tensiones aplicadas fueron muy pequeñas por lo que las mediciones fueron realizadas con un sistema de detección sensible a fase. A partir de estas mediciones obtuvieron valores para los potenciales de deformación del primer pico excitónico del BrK y del IK por primera vez.

En general los potenciales de deformación han sido obtenidos a partir de mediciones de propiedades ópticas o de resonancia ciclotrónica de cristales sometidos a tensiones uniaxiales, aplicadas mecáni-

camente ( 24, 25) o por intermedio de la compresión diferencial de las muestras por el sustrato con la temperatura ( 26).

Es el propósito de esta tesis el ampliar nuestro conocimiento de las propiedades electrónicas de los haluros alcalinos por medio de un amplio estudio que comprende:

- a) Estudio de las propiedades ópticas de aleaciones: BrK:ClK, BrK:IK, BrNa:ClNa, BrRb:IRb, BrCs:ICs, ClNa:ClK, ClLi:ClNa.
- b) Medidas de piezobirrefringencia en IK, IRb, BrK, BrRb, ICs y BrCs y la obtención de los potenciales de deformación de la primera transición excitónica de estos materiales a partir de las mediciones.
- c) Medición de espectros de absorción de muestras de IK, IRb, BrK, y BrCs sometidas a compresión diferencial y obtención de los potenciales de deformación a partir de los resultados.
- d) Estudio de las propiedades ópticas de los haluros de cesio con estructura cúbica de ~~cans~~ centradas.

El desarrollo de estas mediciones ha requerido la construcción de un variado equipo experimental entre el que vale la pena destacar un aparato que permite la modulación de la longitud de onda en el ultravioleta de vacío.

También se desarrolló un modelo teórico que permite el cálculo de los potenciales de deformación de la banda de valencia de los haluros alcalinos y posiblemente de buenos resultados para cristales iónicos o parcialmente iónicos.

## II) TEORIA

El comportamiento de las ondas electromagnéticas en la materia es gobernado por las leyes de Maxwell, las cuales ( no considerando los efectos magnéticos de la materia) pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$(1) \quad \begin{aligned} \nabla \times H &= \epsilon/c \partial E/\partial t + 4\pi\sigma E & \nabla \cdot H &= 0 \\ \nabla \times E &= -1/c \partial H/\partial t & \nabla \cdot E &= 0 \end{aligned}$$

Se puede definir una nueva constante dieléctrica compleja:

$$(2) \quad \tilde{\epsilon} = \epsilon + 4\pi\sigma i/\omega = \epsilon_1 + i\epsilon_2 .$$

Esta constante dieléctrica es en general un tensor de segundo rango, pero para el caso particular de sólidos isotrópicos o de estructura cristalina cúbica se reduce a un escalar. Si se está interesado en la propagación de ondas electromagnéticas, una posible solución de estas ecuaciones es:

$$(3) \quad E = E_0 \exp\{i(N\omega/c r - \omega t)\} = E_0 \exp\{i(n\omega r/c - \omega t)\} \exp\{-k\omega r/c\},$$

donde se ha introducido el índice de refracción complejo:

$$(4) \quad N = n + i k = (\epsilon_1 + i\epsilon_2)^{1/2}.$$

Esta solución esta compuesta de dos partes; una tiene en cuenta la propagación de la onda con frecuencia  $\omega$  y velocidad de propagación  $c/n$ , la otra tiene en cuenta la disipación de energía de la onda en el medio. Es posible definir un coeficiente de absorción " $\alpha$ " proporcional a la derivada logarítmica de la energía de la onda con respecto al camino recorrido:

$$(5) \quad \alpha = 1/W dW/dr = 1/|E|^2 d|E|^2/dr = 2k\omega/c.$$

Las constantes ópticas " $n$ " y " $k$ " o " $\epsilon_1$ " y " $\epsilon_2$ " describen el com-

portamiento de la radiación en el medio. Fenomenológicamente este comportamiento esta descripto por " $\epsilon$ " y " $\sigma$ " la relación entre ellas es:

$$(6) \quad n^2 - k^2 = \epsilon_1 = \epsilon$$

$$2nk = \epsilon_2 = 4\pi\sigma/\omega .$$

Calculemos ahora las constantes " $\epsilon_1$ " y " $\epsilon_2$ " a partir de los conocimientos que tenemos de los procesos fundamentales que ocurren en el sólido, pero primero podemos hacer una simplificación más. " $\epsilon_1$ " y " $\epsilon_2$ " son la parte real e imaginaria de  $\tilde{\epsilon}$  que es una función de la variable " $\omega$ " y da la respuesta del medio "D" ante una perturbación externa "E":  $D = \tilde{\epsilon}E$ , esta ecuación obedece las leyes de causalidad. Bajo estas condiciones se puede demostrar ( 27) que " $\epsilon_1$ " y " $\epsilon_2$ " están conectadas por las relaciones de Kramers y Kronig:

$$(7) \quad \epsilon_1(\omega) = 1 + 2/\pi \text{ Val. Prin. } \int_0^\infty \epsilon_2(\omega') \omega' (\omega'^2 - \omega^2)^{-1} d\omega' ;$$

es por lo tanto suficiente calcular " $\epsilon_1$ " (" $\epsilon_2$ ") y luego utilizar la ecuación (7) para obtener " $\epsilon_2$ " (" $\epsilon_1$ ").

Un significado físico plausible para " $\sigma$ ", válido inclusive a altas frecuencias, es:

$$(8) \quad \Delta W = 1/2 \sigma |E_0|^2 ,$$

donde  $\Delta W$  es la pérdida de energía por unidad de tiempo de la onda monocromática en el sólido y  $E_0$  es la amplitud de dicha onda.

Esta pérdida de energía en el rango en que estamos interesados es causada por las transiciones electrónicas desde el estado fundamental a estados excitados de mayor energía y la suosequente disipación de la energía de excitación. Esta disipación de energía es obviamente dada por:

$$(9) \quad \Delta W = \sum_{i,f} (E_f - E_i) W_{i,f} ,$$

donde la suma se extiende a todos los estados del cristal de energía  $E_i$  y  $E_f$  donde  $E_i > E_f$ ,  $W_{i,f}$  es la probabilidad de excitación del estado  $i$  al estado  $f$  por unidad de tiempo.

Esta probabilidad puede ser calculada si conocemos la perturbación del estado fundamental. El Hamiltoniano de perturbación es:

$$(10) \quad H_{int.} = (e/mc) A.p,$$

donde  $p$  es el operador impulso,  $A$  es el potencial vectorial de la onda electromagnética ( $E = -1/c \partial A / \partial t$ ). Este Hamiltoniano puede ser escrito de la siguiente manera explícita:

$$(11) \quad H_{int.} = eA_0/2mc \exp\{i(\omega t - kr)\} \hat{q} \cdot \hat{p},$$

donde  $\hat{q}$  es un versor en la dirección del campo eléctrico de la onda, por lo tanto (29):

$$(12) \quad W_{i,f} = 2\pi/m | \langle f | eA_0/2mc e^{ik \cdot r} \hat{q} \cdot \hat{p} | i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega).$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2), (8) y (12) resulta:

$$(13) \quad \epsilon_2 = 4\pi^2 e^2 / m^2 \omega^2 \sum_{i,f} |\Pi_{if}^q|^2 \delta(E_{fi} - \hbar\omega),$$

donde los elementos de matriz  $\Pi_{if}^q$  están definidos como:

$$(14) \quad \Pi_{if}^q = \langle f | e^{ikr} \hat{q} \cdot \hat{p} | i \rangle.$$

de ecuaciones (13) y (7) resulta:

$$(15) \quad \epsilon_1 = 1 + 8\pi e^2 / m \sum_{i,f} |\Pi_{if}^q|^2 \cdot \{E_{fi}(\omega_{fi}^2 - \omega^2)\}^{-1}.$$

Teniendo en cuenta que para transiciones electrónicas  $k$  es mucho menor que cualquier vector  $K_g$  de la red recíproca (estos vectores son los que describen las funciones de onda del estado fundamental y del estado excitado) resulta que es posible limitarse al caso  $k = 0$  y por lo tanto  $k_i - k_f = 0$ , resulta que los elementos de matriz se reducen a:

$$(16) \quad p_{fi}^q = \langle f | \hat{q} \cdot \hat{p} | i \rangle.$$

Si se define:

$$(17) \quad f_{fi}^q = 2 |p_{fi}^q|^2 / m E_{fi},$$

resulta:

$$(18) \quad \begin{aligned} \epsilon_2(\omega) &= 2\pi^2 e^2 / m \sum_{i,f} f_{if}^q \delta(\omega_{if} - \omega) \\ \epsilon_1(\omega) &= 1 + 4\pi e^2 / m \sum_{i,f} f_{if}^q (\omega_{if}^2 - \omega^2)^{-1} \end{aligned}$$

Ecuación (18) ha sido deducida para el caso especial en que el estado excitado tiene una vida media infinita; es posible introducir una vida media finita  $\tau_{if}$  como una corrección. En el caso en que  $\tau_{if}\omega_{if} \gg 1$  resultan las mismas ecuaciones.

Estas ecuaciones permiten, en principio, determinar las propiedades ópticas de un sólido si las energías  $\omega_{if}$  y los elementos de matriz  $f_{if}^q$  son conocidos. También es posible a partir de mediciones de propiedades ópticas tales como  $R$  (reflectividad) o  $\alpha$  (coeficiente de absorción) y la obtención por medio de las relaciones de Kramers y Kronig de  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ , el adquirir información acerca de los niveles  $\omega_{if}$  y los elementos de matriz  $f_{if}^q$ . Este es fundamentalmente el interés en la medición de propiedades ópticas.

Si queremos comparar los resultados obtenidos experimentalmente con el cálculo de  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  debemos utilizar algún modelo microscópico para describir el estado del cristal que nos permita el cálculo de las energías  $\omega_{if}$  y los elementos de matriz  $f_{if}^q$ .

El espectro de absorción fundamental de los haluros alcalinos fue el primero en ser estudiado y sin embargo todavía hoy estos materiales resultan ser los menos comprendidos en lo que respecta a un conocimiento detallado de la estructura electrónica de los estados excitados. Es suficiente el decir que la primer fórmula utilizada por Hilsch y Pohl en 1930 (2) en la interpretación de sus mediciones es todavía hoy la que predice la energía de las transiciones más precisamente, inclusive teniendo en cuenta que esta fórmula es incorrecta en la forma utilizada.

Como resultado de sus investigaciones del espectro fundamental de absorción de los haluros alcalinos Hilsch y Pohl especularon que el efecto primario en la absorción de un fotón es la transferencia de un electrón de un átomo de halógeno a un átomo alcalino cercano.

Este modelo se apoyaba en dos predicciones correctas; a) Ellos podían calcular razonablemente bien la energía de la transición:

$$(19) \quad h\nu = E_A - E_I + \alpha_M e^2/a,$$

donde  $E_A$  es la afinidad electrónica del halógeno, energía necesaria para remover un electrón de un ión de halógeno,  $E_I$  es la energía de ionización de un átomo alcalino, energía ganada en el retorno de un electrón al ión alcalino vecino,  $\alpha_M$  es la constante de Madelung y  $a$  es la distancia al vecino más próximo.

b) Observaron que los espectros de absorción presentaban en el caso de los bromuros e ioduros picos dobles que eran muy semejantes en todos los materiales medidos manteniendo el halógeno y cambiando el álcali. Esto podía ser explicado como en el caso de las mediciones en moléculas de haluros alcalinos por Frank y colaboradores (30) como debido a dos afinidades distintas en el halógeno, es decir el remover un electrón de la capa completa  $p^6$  del ión de halógeno deja el estado  $p^5$  en una de las dos posibles configuraciones  $^2p_{1/2}$  o  $^2p_{3/2}$  estas configuraciones difieren en energía en un valor  $\lambda = 3/2\xi$  donde  $\xi$  es el parámetro de acoplamiento spin-órbita usual (atómico).

Hoy en día la influencia de la interacción spin-órbita en el espectro de absorción de los haluros alcalinos es una de las características mejor entendidas; este desdoblamiento ha sido observado en todos los bromuros, ioduros y cloruros.

Aunque la fórmula deducida por Hilsch y Pohl concuerda en forma notable con los resultados experimentales (ver Tabla I) es incorrec-

ta. Wolf y Herzfeld ( 31) han deducido la fórmula correcta utilizando este modelo, esta es:

$$(20) \quad h\omega = E_A - E_I + (2\alpha_m - 1)e^2/a$$

donde el término electrostático tiene un origen muy sencillo, una cantidad de energía  $\alpha_m e^2/a$  es necesaria para remover un electrón de la red, la misma cantidad de energía es necesaria para llevarlo a la posición de un ión negativo, sin embargo ahora la red cristalina se encuentra en un estado en que uno de los iones ha perdido su carga y esta carga debe restarse del potencial de Madelung.

Como se puede ver en Tabla I los valores calculados por Wolf y Herzfeld con esta fórmula no predicen la energía de las transiciones tan bien como los calculados por Hilsch y Pohl.

TABLA I

|      | Experim. | Hilsch y Pohl | Wolf y Herzfeld | Klemm |
|------|----------|---------------|-----------------|-------|
| ClNa | 7.96     | 7.66          | 11.51           | 9.7   |
| ClK  | 7.76     | 7.54          | 10.91           | 9.6   |
| ClRb | 7.51     | 7.24          | 10.47           | 9.3   |
| BrNa | 6.68     | 6.98          | 10.63           | 8.7   |
| BrK  | 6.77     | 6.99          | 10.23           | 8.7   |
| BrRb | 6.60     | 6.83          | 9.89            | 8.4   |
| INa  | 5.56     | 5.80          | 9.12            | 7.4   |
| IK   | 5.80     | 6.00          | 9.04            | 7.6   |
| IRb  | 5.70     | 5.86          | 8.78            | 7.4   |

Varios intentos fueron hechos para tratar de mejorar estos resul-

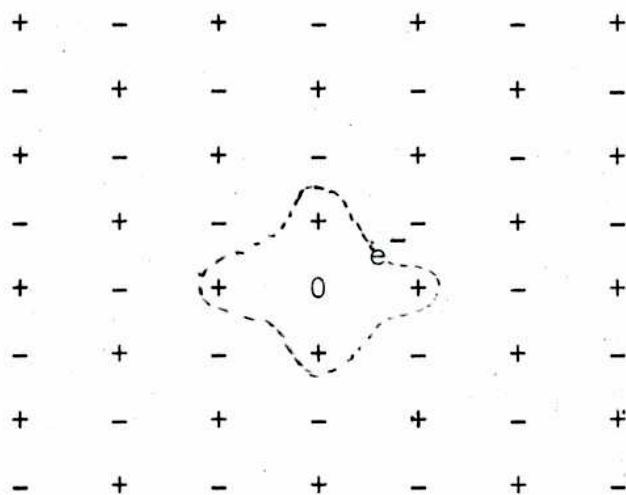
tados; Klemm ( 32) incluyó la energía de polarización producida por la interacción entre los dipolos inducidos por la transferencia del electrón del halógeno al álcali y el electrón mismo; los resultados corregidos por Klemm se hallan en Tabla I; se puede ver que aunque estos valores son mejores que los de Wolf y Herzfeld todavía distan mucho de los de Hilsch y Pohl, inclusive es posible que esta energía de polarización no tenga mucho sentido en un modelo más real del proceso de transferencia del electrón, pues Klemm hace uso del concepto de que el electrón es transferido a un vecino determinado del halógeno lo que crea un dipolo. Como se verá más adelante es probable que la carga en el estado excitado tenga una distribución uniforme sobre todos los vecinos cercanos, lo que produciría en el peor de los casos un cuadrupolo, lo que reduce las correcciones de Klemm.

Matemáticamente se puede considerar que  $(2\alpha_m - 1)$  tiene un valor efectivo ( no el valor computado debido a la simplicidad del modelo) que resulta ser aproximadamente igual a  $\alpha_m$ .

Mott ( 33) y Seitz ( 6) demostraron que el estado creado por la transferencia del electrón del halógeno a un álcali cercano no es un estado estacionario, inclusive sin introducir la simetría de translación de la excitación, la transferencia de un electrón a cualquiera de sus vecinos crea un estado de igual energía; por lo tanto el electrón puede ir de un vecino al otro sin cambiar su energía.

Es fácil visualizar la situación pensando en términos de un excitón de Wannier ( 34) en una red cristalina diatómica: el agujero es centrado en un átomo de una subred y el electrón es descrito en términos del producto de una envolvente de tipo hidrogénico por una combinación de orbitales localizados en la otra subred. Suponiendo que el radio efectivo del electrón es muy pequeño, una situación

está descripta en Figura 1, en la cual el electrón permanece la misma cantidad de tiempo en cada vecino próximo.



Esquema representativo de un excitón en la red

### FIGURA 1

Este excitón puede ser descripto por una función de onda:

$$(21) \quad \Psi = (n+1)^{-1/2} \{ \sum_{i=1}^n |a_i(r)\rangle \}$$

donde las  $a_i(r)$  son funciones de onda localizadas de Wannier o atómicas en cada uno de los vecinos próximos y 0 es un factor de normalización que tiene en cuenta la posible superposición de las funciones  $a_i(r)$ . En este caso la envolvente hidrogénica es una función de tipo "s" truncada. En el caso de los haluros alcalinos es posible que la transferencia del electrón al vecino cercano coloque a éste en el primer estado S libre del ión alcalino formando un átomo alcalino, por ejemplo en ClNa:

$$(22) \quad a_i(r) = \phi_{3S}^{\text{Na}}(r_i - R)$$

Si tratamos el caso de la estructura cúbica de caras centradas el número de vecinos próximos es seis, por lo que habrá seis posibles

combinaciones de las funciones  $a_i$  que tendrán la simetría adecuada. Una de ellas es la dada por la función de la ecuación (21), esta es completamente simétrica y corresponde a un estado de tipo "s", otras tres se transforman ~~de~~ una en otra como funciones de tipo "p" y las dos restantes son funciones de tipo "d". Cuando estas seis funciones correspondientes al electrón son combinadas con las tres funciones de tipo "p" correspondientes al estado del agujero en el halógeno, resultan 18 estados posibles. Entre ellos existen dos estados de simetría P, los que son los de interés pues se puede llegar a ellos por medio de transiciones ópticas ( $\Delta J = 0, \pm 1$ ;  $J = 0, \Delta J = 1$ ).

La carga en este estado tiene una distribución cuadrupolar, no dipolar como en el modelo de transferencia más crudo.

Overhauser( 35) realizó una computación más detallada de los niveles posibles llegando a la conclusión que en los materiales del tipo del ClNa existen cinco tipos de niveles "p" a los que se puede llegar por medio de transiciones ópticas. En el caso de los materiales del tipo del ClCs ( estructura cúbica simple) el número de vecinos próximos aumenta a ocho y por lo tanto el número de estados "p" posibles es seis.

Se realizaron varios cálculos de la energía de excitación utilizando este modelo, Dykman y Tsertsvadze ( 36) computaron una energía de 7.5 ev para el ClNa que se compara favorablemente con una valor experimental de 7.96 ev. a 80°K. Dexter ( 37) probó que existen serias inconsistencias en este modelo ya que las funciones de onda se construyen utilizando funciones de onda localizadas en los iones alcalinos vecinos y sin embargo un cálculo de la distribución de carga utilizando este modelo da que solo un 28% de la carga se halla

ubicada en el halógeno y sus primeros vecinos mientras que el restante 72% esta distribuido en los vecinos más lejanos, lo que implica que sería necesario introducir la contribución de estos vecinos.

Varios otros cálculos han sido llevados a cabo en lo que se podría llamar el " modelo de excitación". En este modelo se utilizan funciones de onda de una partícula para describir el movimiento del electrón alrededor del agujero al que se lo supone localizado en el origen.

El potencial de interacción se supone es:

$$(23) \quad V = - e^2/r.$$

Utilizando este potencial Dexter ( 38) derivó la siguiente función de onda, válida solamente para grandes distancias del agujero:

$$(24) \quad \Psi(r) = F_v(r) g(r),$$

donde  $F_v(r)$  es una función de onda de tipo hidrogénica modificada por la constante dieléctrica del medio, y  $g(r)$  es el estado de Bloch más bajo de la banda de conducción, el cual se supone ocurre a  $K = 0$  en sus cálculos para el ClNa Dexter utilizó los resultados de Tibbs ( 39) para  $g(r)$  y una función de onda de tipo "1s" con un radio efectivo de tres radios de Bohr para  $F_v(r)$ . Con estas funciones encontró energías de excitación de orden cero y elementos de matriz en razonable acuerdo con los resultados experimentales.

Es de notar que debido a que  $g(r)$  es un estado de conducción de un cristal diatómico contiene la contribución de estados de distintos iones y se comporta como una función "4s" cerca del Cl y como una función "3s" cerca del sodio. Parece por lo tanto que en lo que respecta a localización este excitón se comporta como un excitón de Frenkel ya que el 75% de la carga se halla ubicada dentro del volumen

atómico del átomo de cloro. Esto es desconcertante pues en la aproximación de Dexter el radio del excitón es grande.

Muto y colaboradores( 40) computaron la energía de ligadura de este excitón en los álcalis de cloro. Para ello tuvieron en cuenta los detalles del potencial en las cercanías del origen, el potencial utilizado fue:

$$(25) \quad V(r) = -1/\epsilon \int \phi_{3p}(r') / |r - r'| \, dr'^3,$$

utilizaron como  $\epsilon$  la constante dieléctrica de alta frecuencia y introdujeron la masa efectiva del electrón como un parámetro variacional. Los valores que obtuvieron fueron de aproximadamente 1.81 ev y 1.83 ev para el ClNa y el ClK respectivamente. Más recientemente Muto y colaboradores ( 41) extendieron este formalismo para incluir la contribución de las bandas de conducción ( utilizando funciones de Wannier) y obtuvieron un valor de 8.3 ev comparado con un valor experimental de 7.9 ev.

En esta discusión solo se ha tenido en cuenta el estado de Wannier del excitón con n=1, pero es posible que otros estados excitados sean observables en los haluros alcalinos. Existen varias pruebas experimentales de la existencia de estos estados ( 42, 43, 44).

En 1964 Phillips ( 45) llevó a cabo la más completa interpretación del espectro de absorción fundamental de los haluros alcalinos hasta ese momento. Phillips por primera vez señaló la importancia de las transiciones interbandas directas y su contribución al espectro de absorción fundamental. En su análisis separó las transiciones interbandas directas de las transiciones a estados excitónicos.

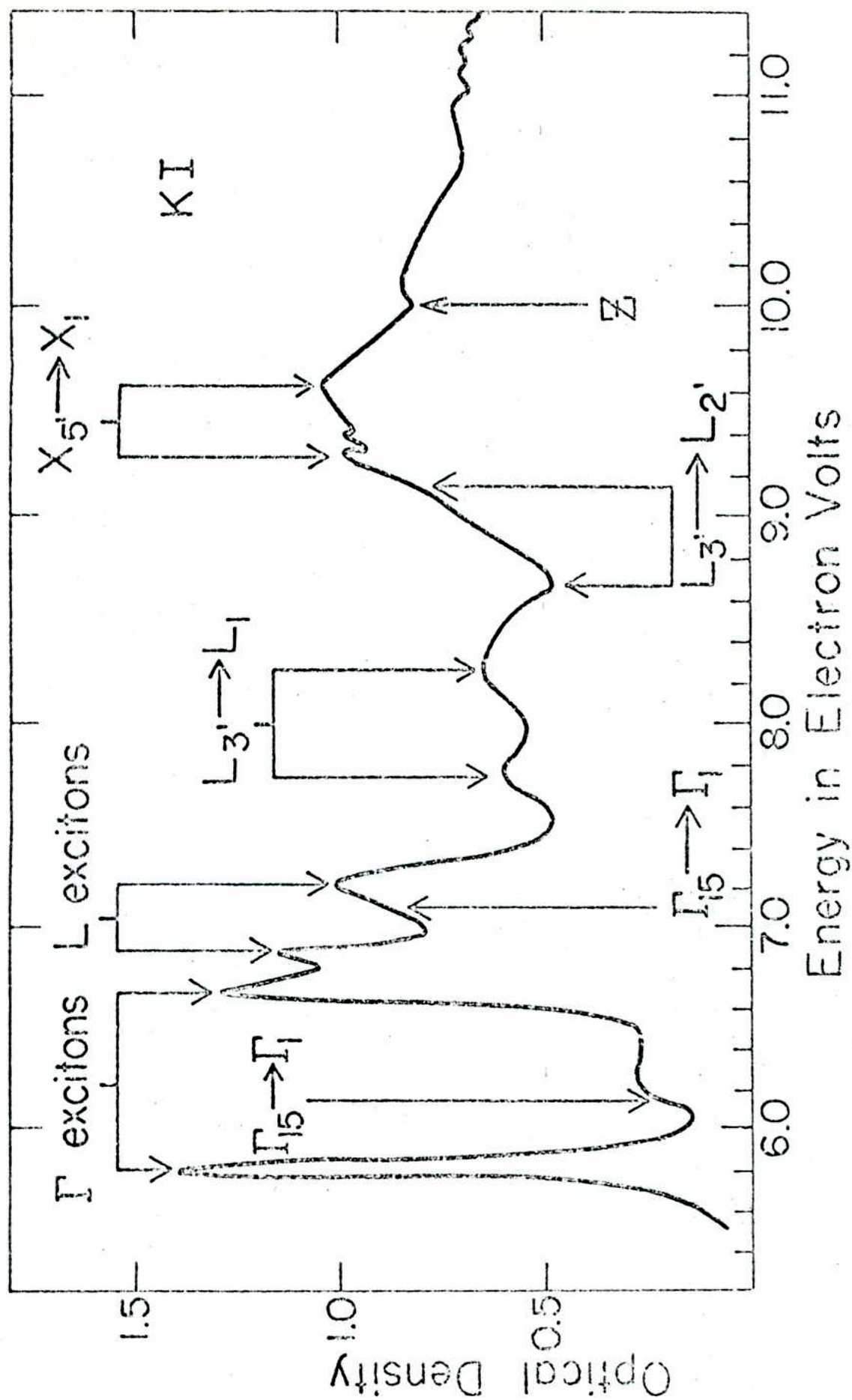
No disponiendo hasta el momento de cálculos adecuados de la estructura de bandas de los haluros alcalinos, se guió en base a la semejanza entre los espectros de absorción de materiales de tipo

IV, III-V y II-VI. En la mayoría de estos materiales existe una transición que en forma y en intensidad es prácticamente invariable de un material al otro, la correspondiente a la transición  $X_4 \rightarrow X_1$  en la estructura del diamante.

Examinando el espectro de absorción de los haluros alcalinos, ( por ejemplo ver figura 2) interpretó la transición a 9.3 ev. y a 9.6 ev en el IK como correspondientes a transiciones  $X_5' \rightarrow X_1$ . La posición de la primera transición interbanda, establecida a partir de mediciones de fotoconductividad ( 5) y procesos de absorción de dos fotones ( 46), fue ubicada a 6.2 ev. y corresponde a una transición entre las bandas de valencia  $\Gamma_{15}$  y de conducción  $\Gamma_1$ . Para comprobar la validez de sus deducciones Phillips utilizó un modelo empírico para obtener las bandas: Como bandas de valencia utilizó las calculadas por Howland ( 47) para el ClK y como bandas de conducción utilizó la aproximación de electrones libres, en esta aproximación las bandas de conducción en el punto L ( K = 111) y X ( K = 100) se hallan a una energía de:

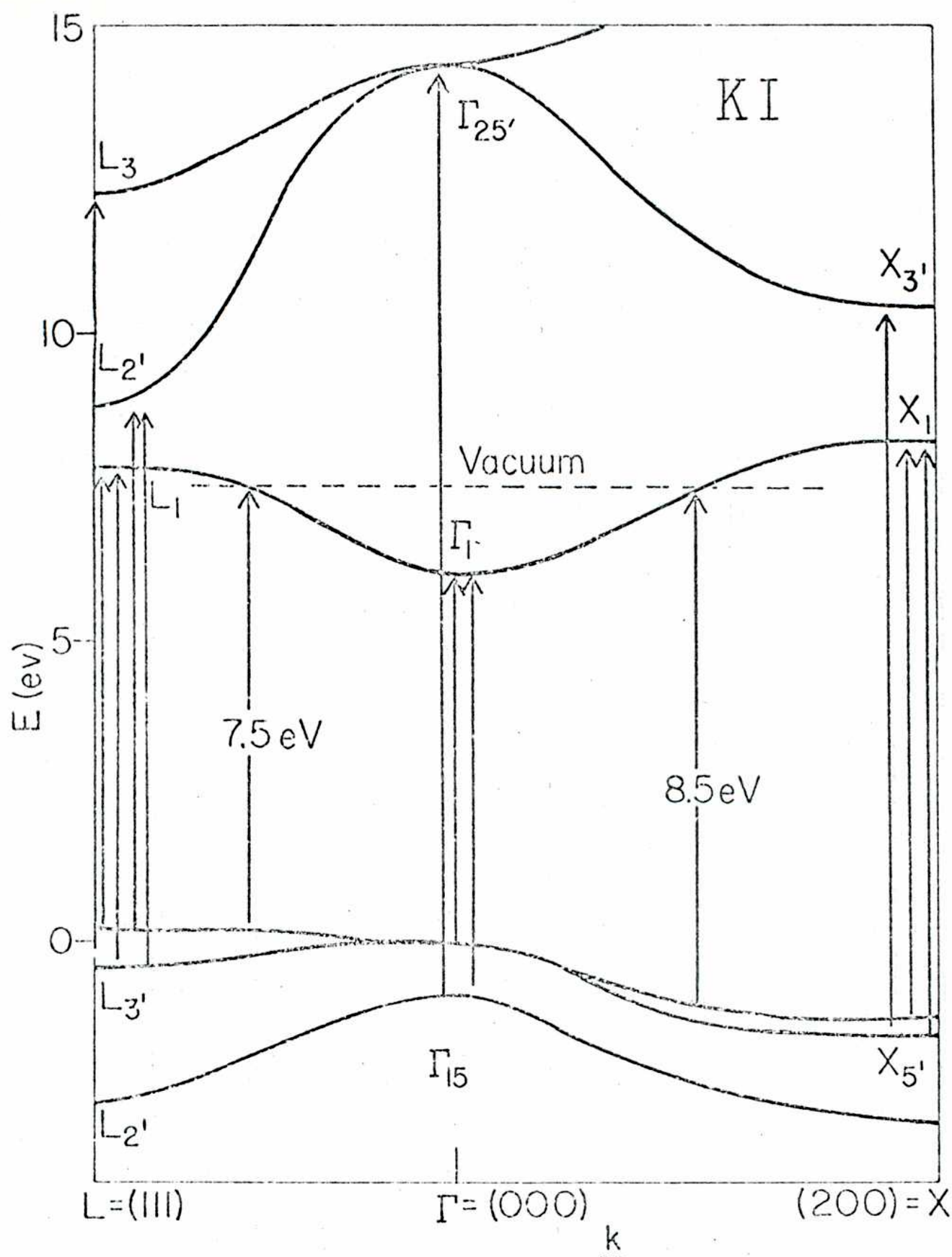
$$(26) \quad E(X) = h^2 / 2m^*a^2 \quad E(L) = 3h^2 / 8m^*a^2$$

por encima del mínimo de la banda de conducción, que ocurre en el punto  $\Gamma$  ( K = 000 ). Es de notar aquí que Phillips utilizó para la masa efectiva  $m^*$  la masa del electrón libre, ya que solo disponía de valores para  $m^*$  en ( K = 000 ). Esto hace que el segundo mínimo de la banda de conducción ocurra en ( K = 111 ). Por otro lado Phillips coloca las bandas de conducción superiores ( bandas formadas de estados de origen atómico "d") aproximadamente 8 ev. por encima de la primera banda de conducción  $\Gamma_1$  \ las bandas así obtenidas se encuentran en figura 3 para el IK. En este material, Phillips identifica las transiciones  $L_3' \rightarrow L_1$ ,  $L_3' \rightarrow L_2'$ ,  $X_5' \rightarrow X_1$ ,  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$  y los correspondientes



Espectro de absorción del KI ( 77°K ) ( 4 ).

FIGURA 2



Bandas de energía del IK (45)

FIGURA 3

estados desdoblados por la interacción spin-órbita. En general se encuentra excelente acuerdo entre esta interpretación y los resultados predichos por el modelo de electrones libres. En lo que respecta a transiciones excitónicas, interpreta las dos primeras transiciones intensas como transiciones correspondientes a estados excitónicos ligados a las bandas de valencia  $\Gamma_1$ , y a la banda de conducción  $\Gamma_1$ , los picos llamados en la figura excitones L corresponden a transiciones excitónicas ligadas a las bandas  $L_3' \rightarrow L_1$ ;  $L_2'$ . Es posible obtener estados excitónicos ligados a la banda de conducción en el punto  $\Gamma$  donde la diferencia de energía tiene un mínimo absoluto, sin embargo existen varias objeciones a la posibilidad de obtener estados ligados a bandas que presentan puntos de ensilladura ( $L$ ). En realidad, estas objeciones se deben al formalismo que se utiliza en el cálculo de estos estados ligados, por ejemplo Duke y Segall (48) han hecho un cálculo en la aproximación de masas efectivas utilizando una singularidad de tipo  $M_1$  ( $M_2$ ) (puntos de ensilladura) y prolongando las bandas al infinito, es esta aproximación lo que hace que no se encuentren estados ligados. Las bandas deben cortarse para algún vector  $K$  del orden del tamaño de la zona de Brillouin. Existen también algunas objeciones de tipo experimental (49) pero en este caso la objeción no es muy clara, por otro lado hoy en día parece haber pruebas experimentales concluyentes de la existencia de estos excitones (50, 51).

En los últimos años se han realizado varios cálculos de la estructura de bandas de los haluros alcalinos, en particular se ha calculado el ClK (52, 53) por el método "APW" y el IK (54) y el ICs (55) por el método "KKR" estos cálculos han modificado en buena parte las suposiciones de Phillips. Primero: la suposición en base

al modelo de electrones libres de. que el más bajo nivel después de  $\Gamma$  ( $K=0$ ) ocurre en L ( $K=111$ ) esta equivocada ya que este mínimo ocurre en la dirección X ( $K=100$ ) y no corresponde a una banda de tipo "s" sino que a una de las bandas superiores de tipo "d". Segundo: la suposición de que los niveles "d" en  $K=0$  se hallaban a casi 8 ev. por encima de  $\Gamma_1$  es también errónea. Estos niveles se hallan a 1.5 ev. en el IK, figura 4, y a menos de 0.3 ev. en el ICs, lo que puede alterar fundamentalmente la interpretación de Phillips.

En 1967 Baldini y Bosacchi (12) realizaron cuidadosas mediciones de reflectividad a incidencia normal de varios haluros alcalinos a 55°K, y la interpretación realizada por ellos se basa en los cálculos de bandas ya citados (53, 54). En la figura 5 se ven los resultados para IK, y su interpretación difiere fundamentalmente en la asignación de los excitones L de Phillips los que ahora se atribuyen a excitones en X. El punto X es un mínimo absoluto y por lo tanto no existen objeciones teóricas a la existencia de estos estados excitónicos.

Por otra parte la mayor resolución de las mediciones actuales (12, 13) ha permitido identificar transiciones a estados excitados del excitón ( $n=2$ ). Una diferencia más fundamental es la identificación del estado desdoblado por la interacción spin-órbita del primer excitón. En el análisis de Phillips éste era el segundo pico en el espectro de absorción, ver figura 2, mientras que en esta interpretación esta transición es identificada como el cuarto pico.

La banda de valencia de los haluros alcalinos (en  $K=0$ ) es de origen atómico "p", y por lo tanto triplemente degenerada, la introducción del spin aumenta la degeneración a seis. Si se tiene en cuenta la interacción spin-órbita la degeneración se rompe en un estado cuatro veces degenerado y un estado doblemente degenerado.

## Bandas de energía del IK ( 54)

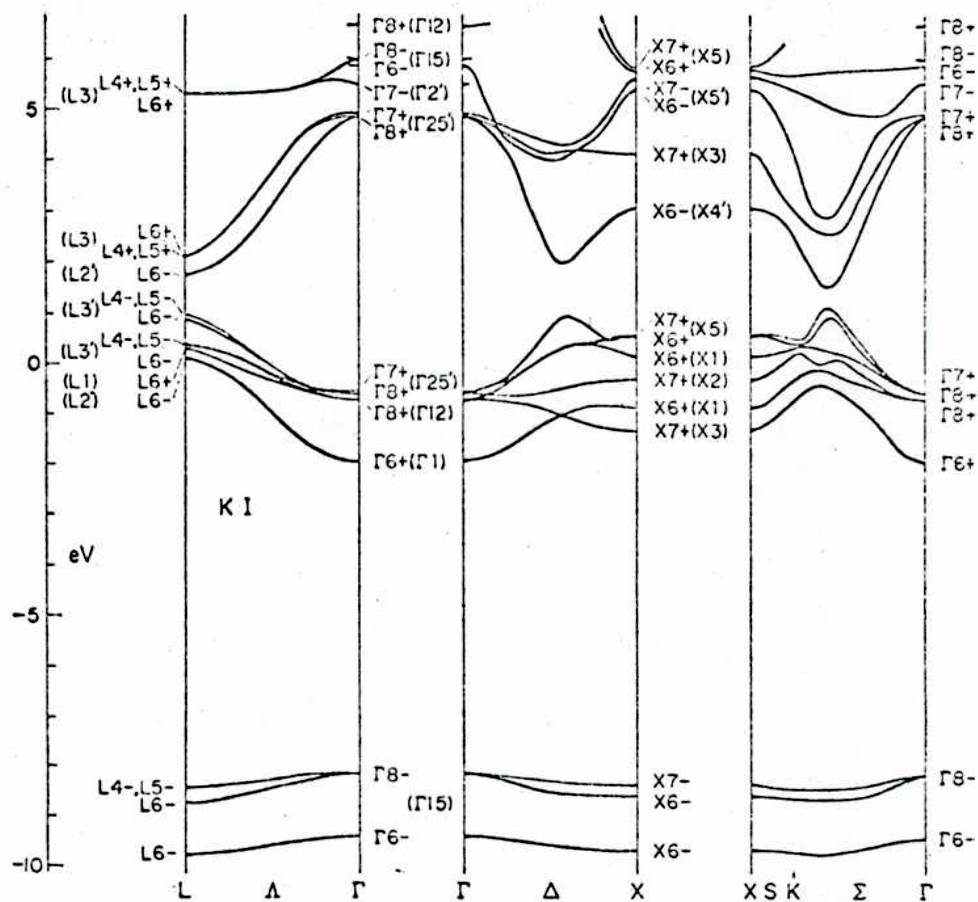
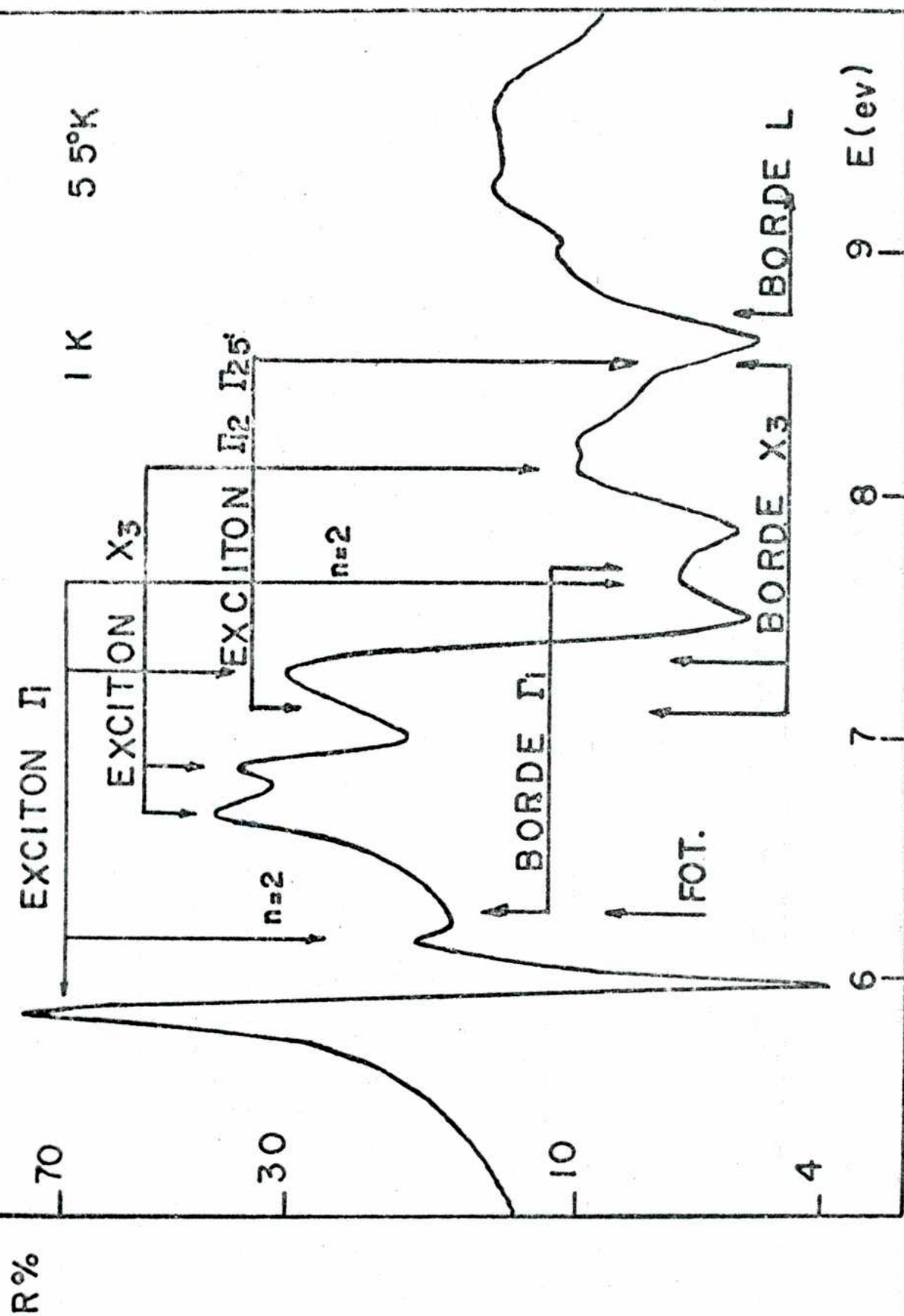


FIGURA 4



Espectro de reflexión del IK ( 55°K ) ( 13 )

La separación entre estas dos bandas puede ser calculada en la aproximación del acoplamiento  $j:j$  teniendo en cuenta la energía de intercambio (exchange) entre el electrón y el agujero, resulta que la separación entre las bandas  $\Gamma_6 - (j = 1/2)$  y  $\Gamma_8 - (j = 3/2)$  es (56):

$$(27) \quad W(j=1/2) - W(j=3/2) = 2(\frac{1}{4}(\Delta - \frac{1}{2}\xi)^2 + \frac{1}{2}\xi^2)^{\frac{1}{2}} > (2)^{\frac{1}{2}} \xi,$$

donde  $\Delta$  es la energía de intercambio, es posible obtener una expresión para  $\Delta W$  en el límite  $\Delta = 0$

$$(28) \quad W(j=1/2) - W(j=3/2) = 3/2 \xi = \lambda,$$

Esta es la expresión para el desdoblamiento  $\lambda$  del estado fundamental del átomo de halógeno por lo que resulta:

$$(29) \quad W(j=1/2) - W(j=3/2) > \sqrt{2} \xi = \sqrt{8/9} \lambda = 0.889 \text{ ev}$$

En la Tabla II se encuentran los valores experimentales para el desdoblamiento de la banda de valencia  $\Gamma_{15}$  en la interpretación de Phillips y en la de Baldini y Bossacchi. Más recientes cálculos de Kunz (57) utilizando las funciones de onda de la banda de valencia dieron valores mayores para  $\Delta W$  que el valor calculado de 0.889 ev. para el iodo, lo que parecería indicar que la interpretación de Phillips fuera incorrecta.

TABLA II

|     | TEORICO      |      | EXPERIMENTAL |          |
|-----|--------------|------|--------------|----------|
|     | W ( mínimo ) | Kunz | Baldini      | Phillips |
| IK  | 0.889        | 1.12 | 1.43         | 0.85     |
| IRb | 0.889        | 1.10 | 1.17         | 0.73     |

El aspecto más notable en la medición de propiedades ópticas de aleaciones de cristales es que es posible describir el comporta-

miento de estas aleaciones clasificándolas en dos tipos distintos: uno de ellos llamado tipo persistente al cual pertenecen los haluros alcalinos en los que han sido mezclados distintos halógenos como  $\text{BrK:ClK}$  ( 15), el segundo tipo llamado de amalgamación al cual pertenecen/ aleaciones de haluros alcalinos en los que ha sido sustituido el álcali como  $\text{ClNa:ClK}$  ( 21) y aleaciones entre semiconductores como  $\text{Ge:Si}$ .

En los casos de las aleaciones pertenecientes al tipo persistente aparecen dos picos en el espectro de absorción que pertenecen a las componentes puras de la aleación, la posición de estos picos varía lentamente con la concentración de la aleación. Por lo tanto aunque el cristal en sí es homogéneo se distinguen en el espectro de absorción los picos desplazados pertenecientes a las dos componentes.

En el caso de las aleaciones pertenecientes al tipo de amalgamación solo una de las transiciones es observada en el espectro de absorción, la posición de esta transición varía linealmente con la concentración desde la posición en ambos materiales puros. En este caso la aleación puede ser considerada como un cristal virtual perfecto.

Onodera y Toyozawa ( 59) han realizado un estudio teórico del comportamiento de las aleaciones. El parametro más importante que determina a qué tipo un cierto sistema pertenece es el cociente entre la diferencia de energías de las transiciones en ambas componentes de la aleación y el ancho de las bandas de energía de las componentes.

Cuando este cociente es grande las bandas se separan en dos, cada una de ellas pertenece aproximadamente a la transición correspondiente en el material puro y por lo tanto aparecen dos picos en el espectro de absorción. Este es el caso de aleaciones de tipo per-

sistente.

En el caso opuesto en que la diferencia de energías es pequeña con respecto al ancho de las bandas de energía las dos bandas se unen para dar origen a una banda única y solo aparece un pico en el espectro de absorción, este caso corresponde al tipo de amalgamación.

El sistema considerado por Onodera y Toyozawa es el de un excitón de Frenkel en una solución sólida binaria con una distribución al azar de los átomos en la red y suponen que la energía de transferencia de los excitones no depende del tipo de átomo en la red.

El método de cálculo está basado en una aproximación. Utiliza la función de Green desarrollada por Yonezawa y Matsubara (60). Consiste esencialmente en un desarrollo en serie de la perturbación en términos de  $\Delta/T$  (donde  $\Delta$  es la diferencia de energía entre las bandas de las dos componentes y  $T$  es el ancho de las bandas) que por lo tanto solo es válido en el límite  $\Delta/T$  pequeño es decir aleaciones de tipo de amalgamación. Para obtener un resultado válido en el límite de persistencia Onodera y Toyozawa realizaron un cálculo válido en el límite  $T = 0$  y lo generalizaron para el caso  $T$  pequeño.

El hamiltoniano utilizado es:

$$(30) \quad H = \sum_n \epsilon_n a_n^* a_n + \sum_{m,n} t_{mn} a_m^* a_n,$$

donde  $a_n$  y  $a_n^*$  representan operadores aniquilación y creación respectivamente de un átomo situado en el punto  $n$  de la red, las energías de excitación toman los valores  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_b$  dependiendo si el átomo  $n$  está situado en la subred A o B,  $t_{mn}$  es la energía de excitación, en el modelo transferencia, del átomo  $m$  al átomo  $n$  la cual se supone depende solamente de la posición relativa de los átomos  $m$  y  $n$  y no del tipo de átomos de que se trate. Los elementos diagonales de  $t_{mn}$  son nulos por definición.

Podemos dividir el Hamiltoniano en dos:

$$H = H_0 + H_1$$

$$(31) \quad H_0 = \sum_n (c_a \epsilon_a + c_b \epsilon_b) a_n^* a_n + \sum_{n,m} t_{mn} a_m^* a_n$$

$$H_1 = \sum_n (\epsilon_n - c_a \epsilon_a - c_b \epsilon_b) a_n^* a_n,$$

donde  $c_a$  y  $c_b$  denotan las concentraciones de los átomos A y B respectivamente.

Utilizando la transformada de Fourier de  $a_n$  y  $t_{mn}$  se obtiene:

$$(32) \quad H_0 = \sum_k (c_a \epsilon_a + c_b \epsilon_b + t_k) b_k^* b_k$$

$$H_1 = \Delta \sum_{k,k'} \rho(k-k') b_k^* b_{k'}$$

$$(33) \quad a_n = (1/N)^{1/2} \sum_k \exp\{-i(k \cdot R_n)\} b_k$$

$$(34) \quad t_{mn} = (1/N)^{1/2} \sum_k \exp\{-ik(R_m - R_n)\} t_k,$$

donde  $\Delta$  es la diferencia entre las energías  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_b$  y

$$(35) \quad \rho(k-k') = (1/N)^{1/2} \sum_n \xi_n \exp\{-i(k-k') \cdot R_n\},$$

$\xi_n$  toma los valores  $c_a$  y  $-c_b$  en los átomos B y A respectivamente.

Se puede ver que si se desprecia  $H_1$ ,  $H_0$  describe un cristal virtual con periodicidad, resultando que  $k$  es un buen número cuántico.

Los autovalores del Hamiltoniano resultan:

$$(36) \quad \epsilon_k = c_a \epsilon_a + c_b \epsilon_b + t_k,$$

los que varían linealmente con la concentración. Si se introduce ahora  $H_1$  como una perturbación se puede hacer un desarrollo en serie de esta perturbación y resulta que el primer término es de orden  $T(\Delta/T)^2$ .

En el caso en que  $\Delta/T$  no sea pequeño resulta que es necesario sumar una serie infinita. Un método para realizar este cálculo fue dado por Yonezawa y Matsubara (60). Para realizar esta suma solo es necesario conocer la densidad de estados del cristal puro.

Toyozawa y Onodera utilizaron una densidad de estados de tipo hemielíptica:

$$(37) \quad \begin{aligned} \rho(E) &= 8/\pi T^2 \sqrt{(T^2/4 - E^2)} && \text{para } |E| < T/2 \\ \rho(E) &= 0 && \text{para } |E| > T/2 \end{aligned}$$

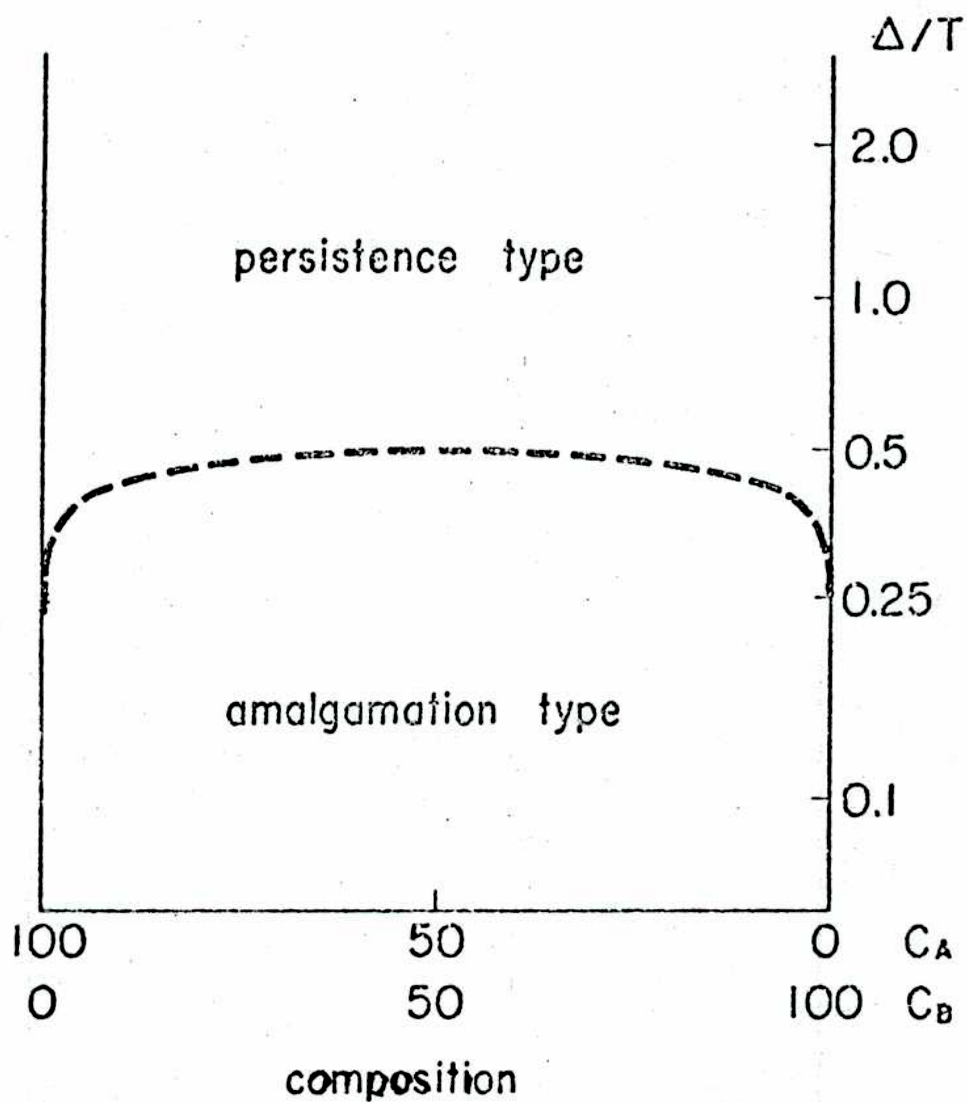
donde  $T$  es un parámetro que da el ancho de banda.

Los resultados de Onodera y Toyozawa pueden ser resumidos de la siguiente manera: El espectro de absorción y la densidad de estados en las aleaciones son una función de la parte imaginaria de la función de Green por ellos calculada. El borde de absorción del cristal, donde la densidad de estados se hace cero está determinado por el valor en que la parte imaginaria de la función de Green se hace cero. El encontrar los ceros de esta función envuelve la solución de una ecuación de cuarto grado cuyos parámetros son solamente  $c_a$ ,  $c_b$  y  $\Delta/T$ .

Resulta que existen dos posibilidades: las cuatro raíces son reales o dos de ellas son reales y dos complejas. El primer caso muestra que la densidad de estados está formada de dos bandas; tipo persistente, mientras que en el segundo caso la densidad de estados da una sola banda; tipo de amalgamación.

Figura 6 resume estos resultados: para  $\Delta/T$  mayor que 0.5 la aleación es de tipo persistente, para  $\Delta/T$  menor que 0.25 la aleación es de tipo de amalgamación, para  $\Delta/T$  entre 0.25 y 0.50 existe una zona intermedia en la cual el cristal se comporta de las dos maneras dependiendo de la concentración de la aleación.

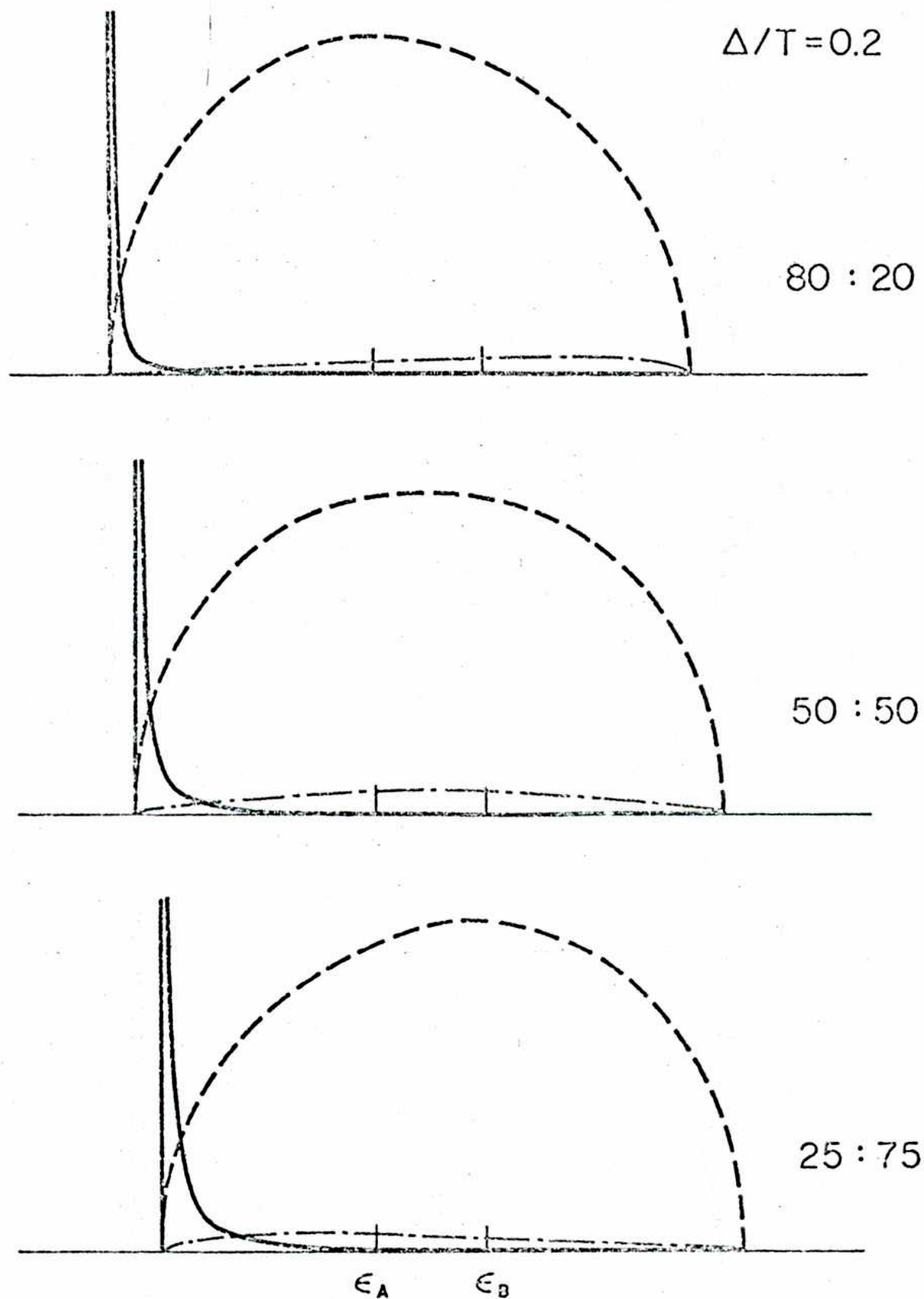
En la figura 7 se encuentran los resultados para un caso típico de amalgamación,  $\Delta/T = 0.2$ , para la densidad de estados y el espectro de absorción. Los resultados son semejantes que los que se obtendrían para un cristal puro, con la diferencia de que el ancho de banda es mucho mayor que  $\Delta$  y que el ancho de los picos es finito, independien-



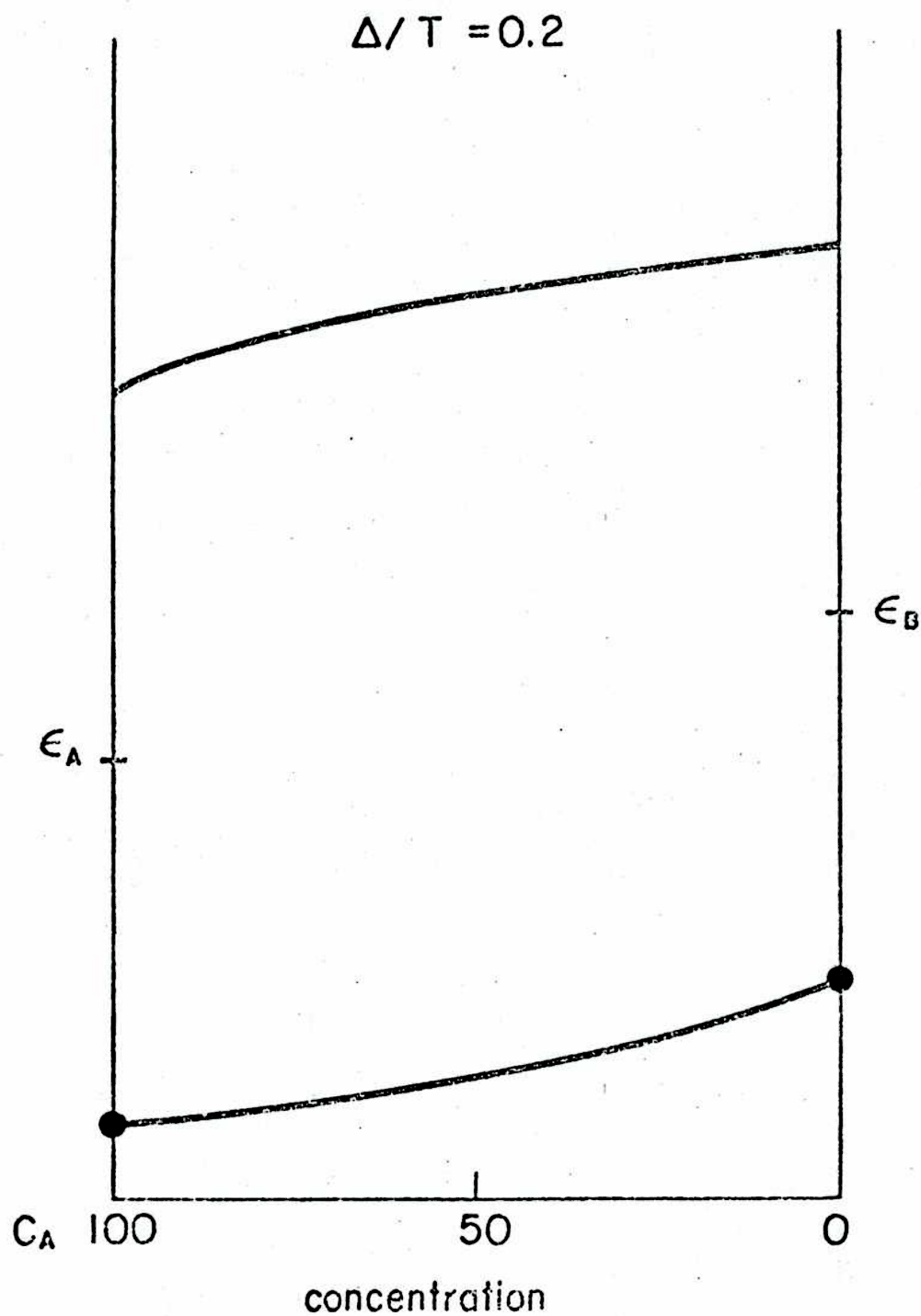
Límite entre los dos tipos de aleaciones en función de la concentración y de  $\Delta/T$  ( 59 ).

FIGURA 6

FIGURA 7



Espectro de absorción ( línea sólida) y densidad de estados ( línea a rayas para una aleación de tipo de amalgamación para diferentes concentraciones ( 59).

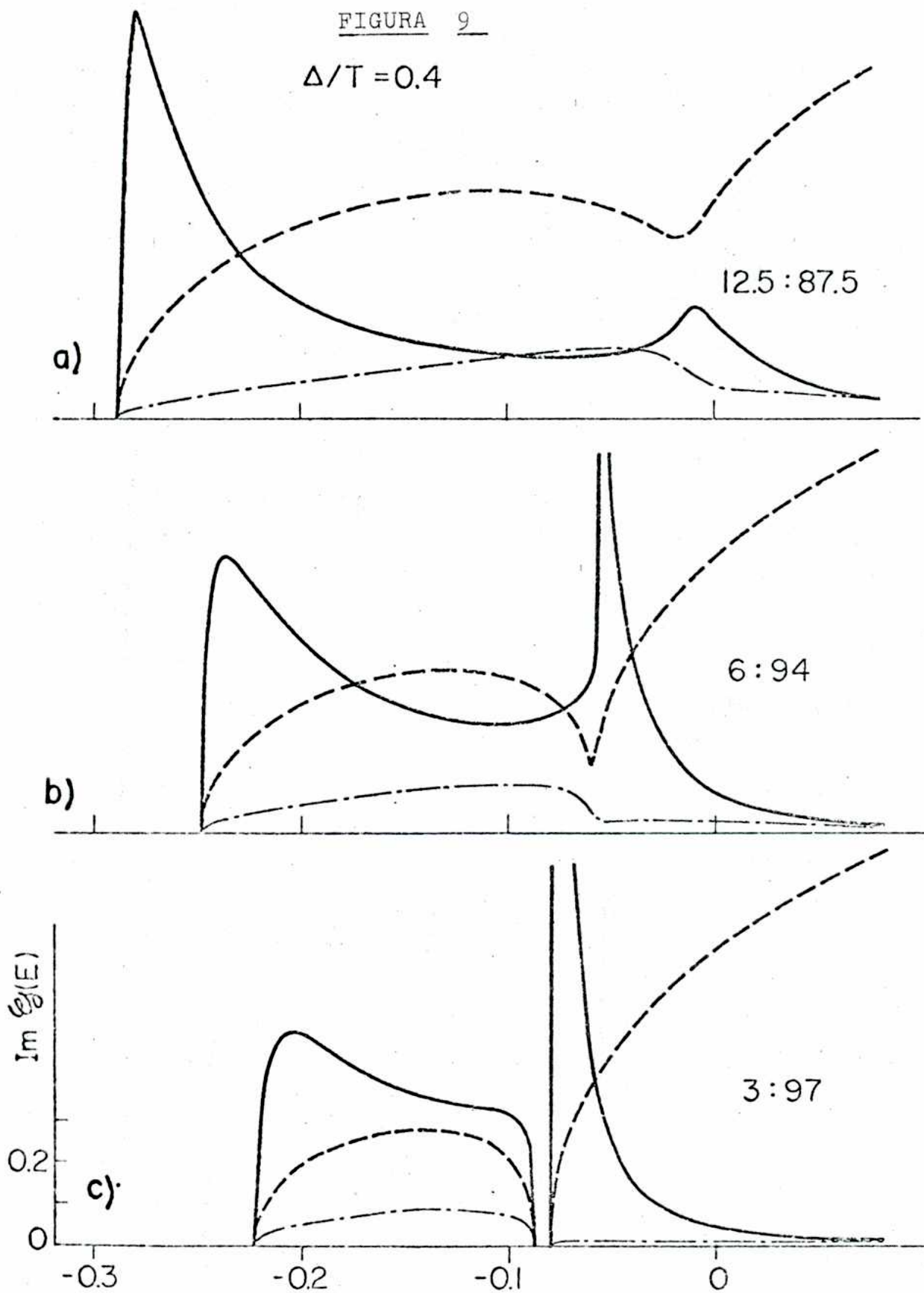


Posición del borde de absorción para una aleación de tipo de amalgamación en función de la concentración ( 59).

FIGURA 8

FIGURA 9

$$\Delta/T = 0.4$$



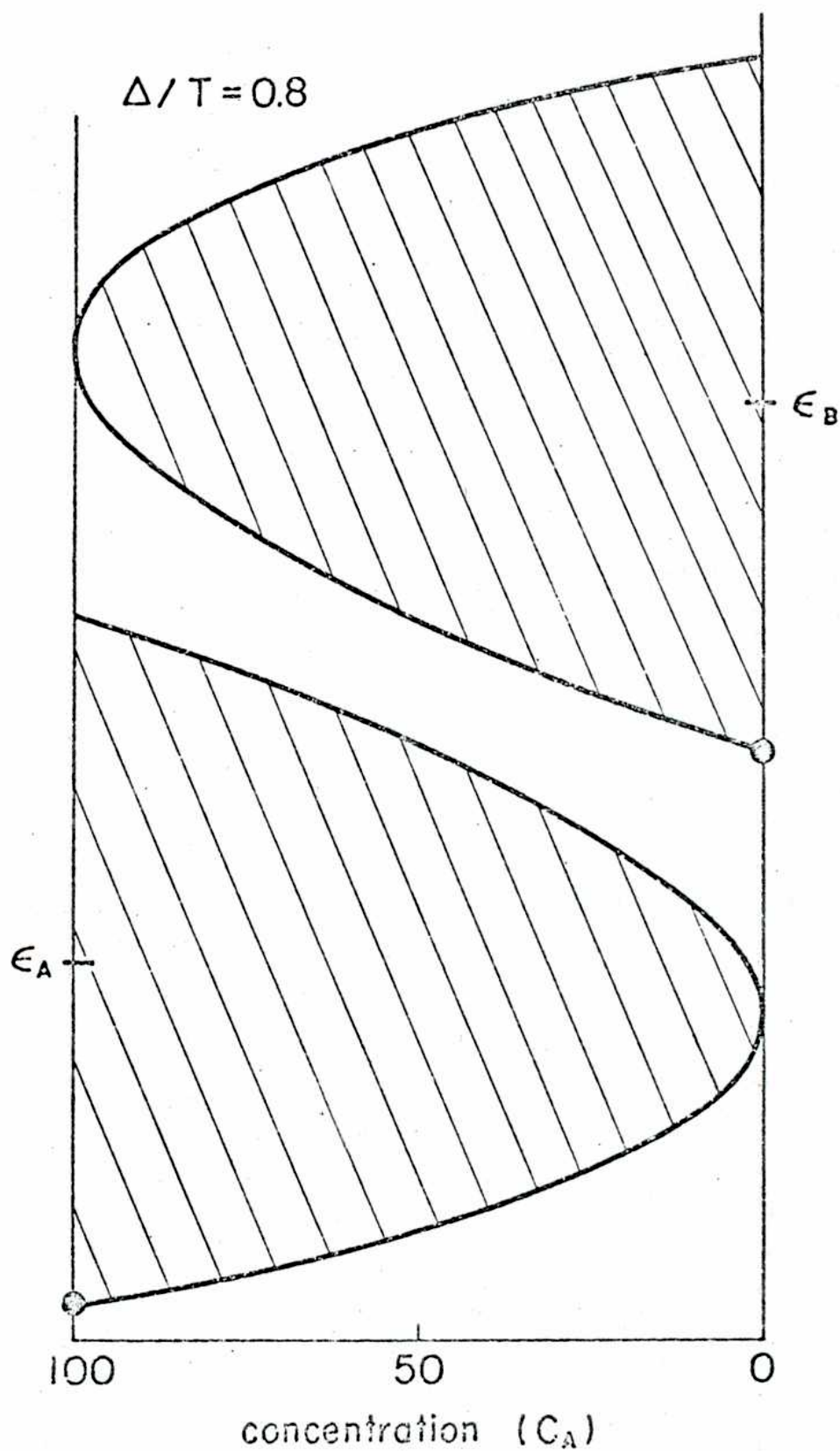
Espectro de absorción (línea sólida) y densidad de estados ( línea a rayas) para una aleación de tipo intermedio, para varias concentraciones ( 59).

temente de procesos de desorden, el cual para un cristal perfecto debería ser nulo.

Figura 8 representa la variación del borde de absorción del cristal mixto con la concentración, la posición del borde es descrita por la curva inferior y varía casi linealmente con la concentración excepto por una pequeña curvatura negativa.

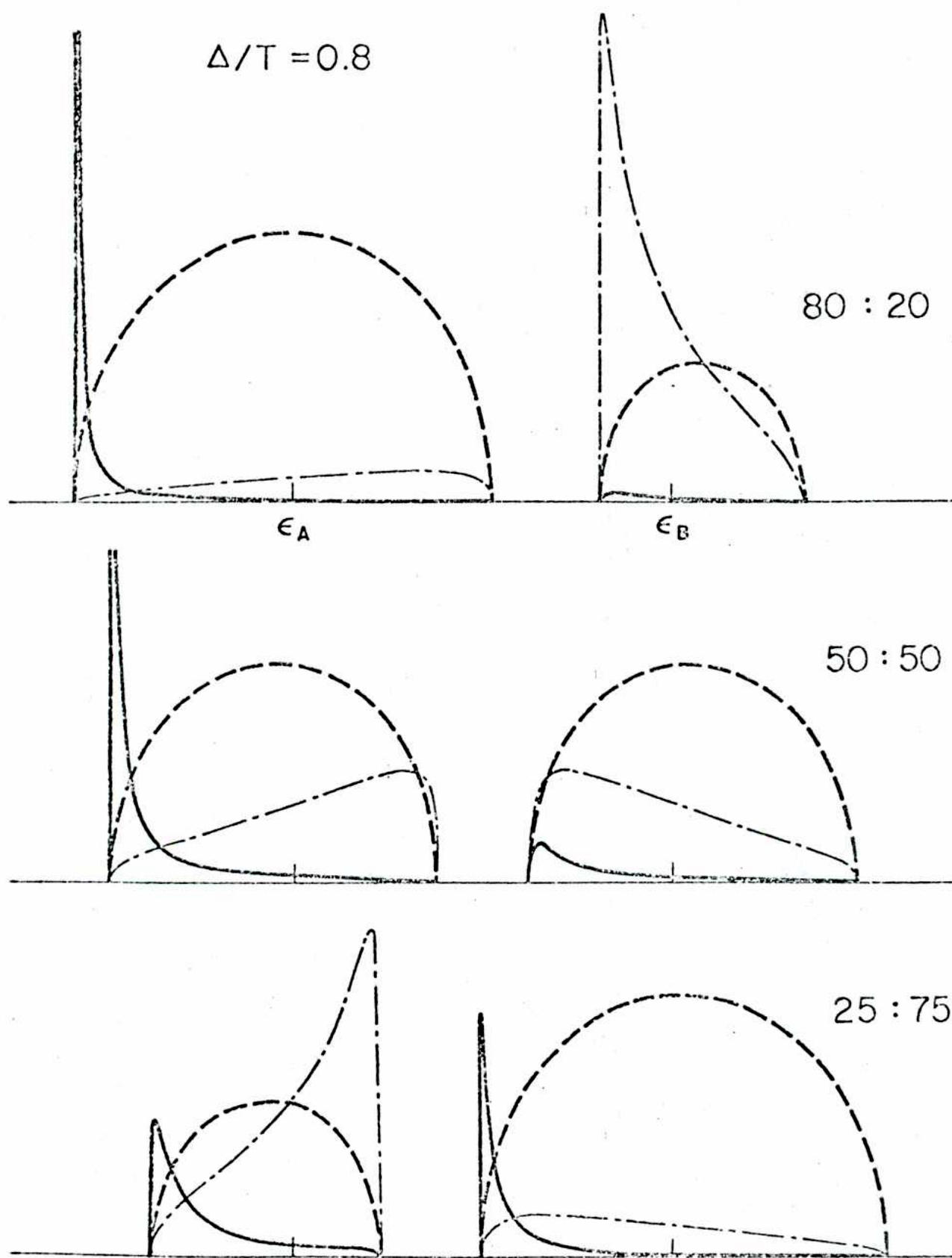
Figura 9 representa la densidad de estados y el espectro de absorción para un caso intermedio,  $\Delta/T = 0.4$ . Cuando la concentración  $c_a$  llega al 5% el tope de la banda de impurezas alcanza la banda fundamental y la curva de la densidad de estados resulta continua. Es de notar en este caso que aun para bajas concentraciones de la impureza, figuras 9b y 9c, la intensidad del pico de absorción de la impureza es superior al de la banda fundamental.

Para valores de  $\Delta/T$  mayores que 0.5 existen dos bandas para todo el rango de concentraciones. Figura 10 muestra la posición de las dos bandas de absorción en función de la concentración para  $\Delta/T = 0.8$  como ejemplo de tipo persistente. La ubicación de las dos bandas converge en el limite de concentración igual a cero a la posición correcta de la impureza aislada. Figura 11 muestra la densidad de estados y el espectro de absorción como función de la energía para tres concentraciones distintas. La densidad de estados integrada de cada banda depende linealmente de la concentración mientras que la intensidad y el ancho de banda dependen en forma no lineal. En todos los casos el pico inferior obtiene mayor intensidad relativa que el superior. Como se puede ver en la figura 11 los picos de absorción ocurren aproximadamente en el borde inferior de las dos bandas, por lo que las curvas inferiores de las dos bandas en figura 10 describen la posición de los picos de absorción en función de la concentración,



Posición del borde de absorción de una aleación de tipo persistente en función de la concentración ( 59).

FIGURA 10



Espectro de absorción (línea sólida) y densidad de estados (línea a rayas) para una aleación de tipo persistente, para varias concentraciones (59).

la que obviamente no varía en forma lineal con la concentración en particular para bajas concentraciones. Además los dos picos no se mueven en forma paralela.

Es importante notar que en sus cálculos Onodera y Toyozawa han despreciado la variación de la constante de la red de la aleación con la concentración, esto en el caso de los haluros alcalinos es muy importante ya que el cambio de la constante de la red, por ejemplo en el caso de la aleación  $\text{BrNa}:\text{BrK}$ , implica un cambio de 0.8 ev. en la energía de Madelung. Debido a ésto es necesario agregar a los cálculos de Onodera y Toyozawa las variaciones en la energía de Madelung con la concentración.

Los picos excitónicos del borde de absorción de los haluros alcalinos son centros de dispersión muy intensos. Como hemos visto los dos excitones asociados con la banda de valencia  $\Gamma_{15}$ , separados por la interacción spin-órbita son responsables de este borde. Estos excitones tienen simetría  $\Gamma_{15}$  (tripletes) pues son transiciones dipolares eléctricas permitidas, y por lo tanto se deben desdoblar en la presencia de una tensión uniaxial. La contribución de este desdoblamiento a la birrefringencia debe ser muy dispersiva en las cercanías del borde de absorción.

Una buena aproximación para estos materiales es el aproximar la constante dieléctrica con una superposición de osciladores centrados en las frecuencias de las transiciones más intensas. En general es suficiente utilizar tres osciladores (centrados en las frecuencias de las dos primeras transiciones excitónicas y uno más a energía superior que toma en cuenta la contribución de las transiciones de altas energías) para dar una descripción precisa de los valores de la constante dieléctrica en la zona por debajo del borde de absor-

ción en que el material es transparente.

$$(38) \quad \epsilon = \epsilon_{\infty} + \sum_i \frac{\omega_{oi} F_i}{\omega_{oi}^2 - \omega^2}.$$

La aplicación de la tensión en general desdoblará la energía de las transiciones excitónicas  $\omega_{oi}$  y también modificará las intensidades  $F_i$ . El cambio en la constante dieléctrica debido a la tensión aplicada es:

$$(39) \quad \Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp} = \sum_i \left\{ \frac{\omega_{oi} (\Delta F_i^{//} - \Delta F_i^{\perp})}{\omega_{oi}^2 - \omega^2} - \frac{2(F_i^{//} - F_i^{\perp})\omega_{oi}^2 \Delta\omega_{oi}}{(\omega_{oi}^2 - \omega^2)^2} \right\}$$

El segundo término en la ecuación 39 es el más importante a medida que uno se aproxima al borde de absorción.

El hamiltoniano de perturbación para un excitón en  $k=0$  en un material cúbico puede ser escrito (61):

$$(40) \quad H = a (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + 3b_{ex} \{ (L_x^2 - 1/3 L^2) + \text{perm. cic.} \} + 1/\sqrt{3} d_{ex} ( \{L_x, L_y\} e_{xy} + \text{perm. cic.} ),$$

donde  $e_{ij}$  representa las componentes del tensor de deformaciones,  $L_i$  es el operador momento angular,  $b_{ex}$  y  $d_{ex}$  son los potenciales de deformación adecuados para el excitón en consideración.

Vamos a tratar dos casos:

a) La tensión en la dirección (100)

$$\begin{aligned} \text{en este caso resulta: } e_{xx} &= S_{11} X \\ e_{yy} &= e_{zz} = S_{12} X \\ e_{xy} &= e_{yz} = e_{zx} = 0, \end{aligned}$$

donde  $S_{11}$  y  $S_{12}$  son las constantes elásticas del material.

El Hamiltoniano resulta:

$$\begin{aligned} H &= \delta E_h + 3/2 \delta E_{001} (L_x^2 - 1/3 L^2) \\ (42) \quad \delta E_h &= a(S_{11} + 2S_{12}) X \\ \delta E_{001} &= 2b_{ex} (S_{11} - S_{12}) X, \end{aligned}$$

donde  $\delta E_h$  es el cambio en la energía de cada excitón debido a la componente hidrostática de la tensión.  $3/2\delta E_{001}$  es el desdoblamiento del excitón debido a la componente uniaxial de la tensión.

b) La tensión en la dirección (111).

en este caso:

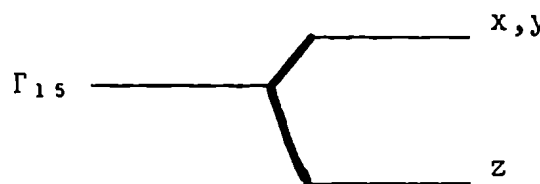
$$(43) \quad \begin{aligned} e_{xx} &= e_{yy} = e_{zz} = (S_{11} + 2S_{12}) X/3 \\ e_{xy} &= e_{yz} = e_{zx} = S_{44} /2 X/3. \end{aligned}$$

El hamiltoniano en este caso es:

$$(44) \quad \begin{aligned} H &= \delta E_h + \delta E_{111} (\{L_x, L_y\} + \{L_y, L_z\} + \{L_z, L_x\}) \\ \delta E_{111} &= d_{ex}/\sqrt{3} S_{44} X. \end{aligned}$$

El problema de diagonalizar este hamiltoniano es simplificado por medio de una rotación de coordenadas que lleva el eje 111 a la dirección 100. Por medio de esta transformación el hamiltoniano (44) se reduce al mismo que en la dirección 100 (42) pero suplantando  $\delta E_{100}$  por  $\delta E_{111}$

Para ambas direcciones de la tensión los excitones se desdoblan en un singlete permitido para polarización paralela y un doblete permitido para polarización perpendicular.



$$\begin{aligned} \Gamma_{15} & \text{ --- } \begin{cases} \text{--- } x,y \\ \text{--- } z \end{cases} \\ & \quad \quad \quad \} SW = 3b_{ex} (S_{11} - S_{12})X \\ & \quad \quad \quad \quad = \sqrt{3}/2 d_{ex} S_{44} X \end{aligned}$$

Para representar la dispersión en la birefringencia se incluye en la suma de la ecuación (39) los primeros dos excitones asociados con la banda de valencia  $\Gamma_{15}$  a  $k=0$ . La contribución de todos los otros excitones es representada en la birefringencia como una constante C, esta suposición es adecuada si las mediciones se realizan lo suficientemente cerca del borde de absorción.

Para poder relacionar el cambio en las intensidades de las transiciones  $\Delta F$  con el desdoblamiento de las mismas  $\delta\omega$ , utilizaremos la aproximación de masas efectivas para excitones (62). Además supondremos que el desdoblamiento de los excitones con la tensión es debido solamente al desdoblamiento de las bandas de valencia. Para esto debemos considerar el desdoblamiento de la energía de intercambio entre el electrón y el agujero y el de la energía de ligadura del excitón despreciables.

El desdoblamiento de la energía de ligadura del excitón puede ser despreciado en la aproximación de masas efectivas pues es la masa del electrón (mucho menor que la del agujero) la que determina la energía de ligadura y esta masa no es desdoblada por la tensión.

Por otra parte es posible despreciar desdoblamientos en la energía de intercambio pues esta energía es muy pequeña. La razón para suponer que esta energía es muy pequeña es que la intensidad de los picos en el espectro de absorción es aproximadamente la que corresponde al caso en que la energía de intercambio es cero. Al menos esto es cierto para materiales como el BrK y el BrRb en que los dos picos excitónicos están bien resueltos.

Para el cálculo de la variación de las intensidades de los picos con la tensión vamos a tener en cuenta el cambio de las funciones de onda de la banda de valencia  $\Gamma_8^-$  y  $\Gamma_6^-$ . La banda  $\Gamma_8^-$  se desdobla en dos bandas  $V_1$  y  $V_2$  y la banda  $\Gamma_6^-$  da una sola banda  $V_3$  para cualquiera de las dos direcciones de la tensión (100) y (111).

Las funciones de onda sin perturbar de estas bandas son:

$$\begin{aligned}
 V_1 &= \sqrt{1/6} \quad |(2Z\uparrow - (X-iY)\uparrow)\rangle = |3/2, 1/2\rangle \\
 (45) \quad V_2 &= \sqrt{1/2} \quad |(X-iY)\uparrow\rangle = |3/2, 3/2\rangle \\
 V_3 &= \sqrt{1/3} \quad |(Z\uparrow - (X-iY)\uparrow)\rangle = |1/2, 1/2\rangle
 \end{aligned}$$

La tensión introduce términos no diagonales en el Hamiltoniano de la ecuación (40) lo que produce una interacción entre las bandas  $V_1$  y  $V_3$ , por lo que aparece un cambio en las funciones de onda de primer orden en la tensión aplicada.

Las funciones de onda en el caso perturbado resultan:

$$\begin{aligned}
 V_1(X) &= |3/2, 1/2\rangle + \sqrt{1/2} \alpha |1/2, 1/2\rangle \\
 (46) \quad V_2(X) &= |3/2, 3/2\rangle \\
 V_3(X) &= |1/2, 1/2\rangle - \sqrt{1/2} \alpha |3/2, 1/2\rangle,
 \end{aligned}$$

donde  $\alpha = \delta\omega/\Delta$ ,  $\delta\omega$  es el desdoblamiento de la banda  $\Gamma_8$ - producido por la tensión y  $\Delta$  es el desdoblamiento de la banda  $\Gamma_1$ , producido por la interacción spin-órbita.

La intensidad de una transición óptica es proporcional al elemento de matriz del momento lineal del electrón entre el estado inicial ( banda de valencia ) y el estado final ( banda de conducción).

Teniendo en cuenta las nuevas funciones de onda, los elementos de matriz resultan modificados en presencia de la tensión de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 F_1'' + \Delta F_1'' &= 2/3 P^2 (1+\alpha) & F_1^\perp + \Delta F_1^\perp &= 1/6 P^2 (1-2\alpha) \\
 (47) \quad F_2'' + \Delta F_2'' &= 0 & F_2^\perp + \Delta F_2^\perp &= 1/2 P^2 \\
 F_3'' + \Delta F_3'' &= 1/3 P^2 (1-2\alpha) & F_3^\perp + \Delta F_3^\perp &= 1/3 P^2 (1+\alpha)
 \end{aligned}$$

$P$  es una constante proporcional al elemento de matriz del impulso entre la banda de conducción y la banda de valencia.

Estas ecuaciones establecen la relación deseada entre el desdoblamiento debido a la tensión y los cambios en las intensidades de las transiciones.

Sustituyendo en las ecuaciones (39) y (47) resulta:

$$(48) \quad \epsilon - \epsilon = C + F \left\{ \frac{\omega_{01} \alpha}{\omega_{01}^2 - \omega^2} - \frac{\omega_{03} \alpha}{\omega_{03}^2 - \omega^2} - \frac{\omega_{01}^2 \delta\omega}{(\omega_{01}^2 - \omega^2)^2} \right\}$$

$$\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = C + \frac{\omega_{01}^2 F \delta\omega}{(\omega_{01}^2 - \omega^2)^2} \left\{ 1 + \frac{\omega_{01}^2 - \omega^2}{\omega_{01} \Delta} \left\{ 1 - \frac{\omega_{01} + \Delta}{\omega_{01} \left\{ 1 + \frac{2\omega_{01} + \Delta^2}{(\omega_{01}^2 - \omega^2)^2} \right\}} \right\} \right\},$$

donde C es una contribución no dispersiva a la birrefringencia debida a los excitones de altas energías,  $\omega_{01}$  es la energía del excitón asociado a la banda  $\Gamma_8^-$  y  $\omega_{03}$  es la energía del excitón asociado a la banda  $\Gamma_6^-$ .

Esta ecuación puede ser escrita de una manera más concisa:

$$(49) \quad \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = C + g(\omega) f(\omega) F \delta\omega,$$

donde:

$$(50) \quad g(\omega) = \frac{\omega_{01}^2}{(\omega_{01}^2 - \omega^2)^2}$$

$$f(\omega) = 1 + \frac{\omega_{01}^2 - \omega^2}{\omega_{01} \Delta} \left\{ 1 - \frac{\omega_{01} + \Delta}{\omega_{01} \left\{ 1 + \frac{2\omega_{01} + \Delta^2}{(\omega_{01}^2 - \omega^2)^2} \right\}} \right\}.$$

En la ecuación (49)  $g(\omega)$  representa la contribución a la dispersión de la birrefringencia debida al desdoblamiento de la banda  $\Gamma_8^-$ .  $f(\omega)$  representa la contribución debida al cambio en las intensidades de las transiciones producido por la tensión.

En el caso en que  $\omega_{01} - \omega \ll \Delta$ , es decir si se realizan las mediciones suficientemente cerca del primer pico excitónico,  $f(\omega) \approx 1$  y toda la contribución a la birrefringencia proviene del desdoblamiento del primer excitón.

Es posible realizar los cálculos del desdoblamiento de las bandas utilizando un Hamiltoniano similar al de la ecuación (40). Es usual utilizar solamente funciones de onda del impulso angular L de-

bido a que el efecto de la tensión en la interacción spin-órbita es muy pequeño.

Bajo las suposiciones utilizadas es sencillo demostrar que la relación entre los distintos potenciales de deformación utilizados en la literatura es:

$$(51) \quad \begin{aligned} -b &= 2 b_{ex} = 4 B \\ -d &= 2 d_{ex} = 4/\sqrt{3} C \end{aligned}$$

Donde  $b_{ex}$  y  $d_{ex}$  son los potenciales de deformación del excitón,  $b$  y  $d$  son los potenciales de deformación de la banda de valencia,  $B$  y  $C$  son otros potenciales de deformación del excitón definidos en forma distinta. ( Kaplyanskií ( 95)).

Dado el carácter fundamentalmente iónico de los haluros alcalinos es posible explicar el origen de los potenciales de deformación de la banda de valencia  $\Gamma_{15}$  como debidos exclusivamente a la anisotropía del potencial de Coulomb de los iones ( potencial de Madelung) inducida por la tensión uniaxial. Para tensiones en la dirección (100) o (111) la anisotropía introducida debe producir un desdoblamiento de las funciones orbitales "p" de la banda de valencia en un doblete y un singlete.

Es intuitivamente obvio que este mecanismo dará signos distintos para los potenciales de deformación en la dirección (100) y (111). Para haluros alcalinos con estructura cúbica de caras centradas ( ClNa) una compresión (100) lleva el vecino (a00) en la dirección del orbital "p(100)" de la banda de valencia. Como el ión alcalino está cargado positivamente la aproximación del mismo producirá una disminución de la energía del orbital "p(100)" con respecto al doblete "p(010) y p(001)". De acuerdo a la ecuación (40) esta disminu-

ción de la energía corresponde a un valor negativo para  $b_{ex}$ . No es evidente como contribuirán los otros vecinos al potencial de deformación, pero es posible que su contribución sea al menos más pequeña que la de los primeros vecinos. Para una compresión a lo largo de la dirección (111) los vecinos más próximos (a00) se alejan del orbital "p(111)", lo que produce una contribución positiva al potencial de deformación  $d_{ex}$ . Los vecinos en la dirección (aaa) evidentemente contribuyen de manera opuesta pero esta contribucion posiblemente sea menor. Es obvio que un razonamiento semejante para los potenciales de deformación de materiales con estructura cúbica simple (ClCs) dará un signo opuesto debido a que los vecinos más próximos se hallan en la dirección (111) y la carga de los vecinos (a00) tiene el mismo signo que el ión (000).

Es posible hacer un cálculo aproximado de los potenciales de deformación de todos los haluros alcalinos haciendo ciertas aproximaciones. Como orbitales "p" se utilizan las funciones de onda del estado fundamental del átomo de halógeno, estas funciones se hallan tabuladas, a partir de un cálculo autoconsistente de Hartree Fock, en las tablas publicadas por Herman y Skillman ( 63), pero evidentemente sería más correcto el utilizar las funciones de onda del ión de halógeno. En lugar de utilizar el potencial del cristal se aproxima este potencial por una carga puntual, del signo adecuado, colocada en la posición de cada ión en la red.

En esta aproximación el cálculo del potencial de deformación para una deformación en la dirección (100) se reduce al cálculo de las siguientes integrales:

$$(52) \quad E_{100}(r) = \int |\psi_{100}|^2 \frac{dr'^3}{(r'^2 + r^2 - 2rr'\cos\theta)^{3/2}}$$

$$E_{001}(r) = \int |\psi_{100}|^2 \frac{dr'^3}{(r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\theta\cos\phi)^{3/2}}$$

Estas integrales tienen en cuenta la interacción coulombiana entre el ión de halógeno colocado en (000) y los iones alcalinos en (r00) o (0r0 y 00r) . Solo es necesario tener en cuenta la interacción con tres de los seis primeros vecinos pues los otros tres contribuyen de la misma manera. Por lo tanto el cambio de energía del orbital "p(100)" debido a la deformación producida por la tensión, teniendo en cuenta solamente la interacción con los primeros vecinos, es:

$$(53) \quad \Delta E = 2 \{E_{100}(r_0) - E_{100}(r_0 - \Delta) + 2(E_{001}(r_0) - E_{001}(r_0 + \Delta/2))\}$$

$$\Delta E = 2 \frac{\partial (E_{100} - E_{001})}{\partial r_0} \Delta ,$$

Donde  $\Delta E$  es el cambio en la energía producido por la deformación. Como ya hemos dicho en este cálculo solo se tiene en cuenta la contribución de los seis primeros vecinos.

Es posible hacer una simplificación más con el propósito de poder realizar un cálculo analítico del potencial de deformación en la dirección (100). Las funciones de onda de Herman y Skillman pueden ser aproximadas por:

$$(54) \quad \psi = \sqrt{(9.1/2\pi)} \sqrt{x^3} \exp\{-3/2x\} \cos\theta .$$

Las integrales de la ecuación (52) pueden ser fácilmente calculadas para una deformación en la dirección (100) teniendo en cuenta la contribución de los primeros vecinos. La contribución de los segundos y terceros vecinos puede ser aproximada distribuyendo la carga de estos vecinos sobre una superficie esférica de radio igual a la distancia de estos vecinos al halógeno centrado en el origen. El efecto de la deformación en la dirección (100) en esta distribu-

ción de cargas es el cambiar la esfera en un elipsoide de revolución ( el cambio en el potencial de esta distribución de cargas es de segundo orden en la deformación). Estas integrales pueden ser fácilmente evaluadas y se obtiene un valor para B de:

$$B = - 0.14 \text{ ev.}$$

Estas integrales para una deformación en la dirección (111) dan origen a integrales elípticas que no pueden ser evaluadas analíticamente, es posible hacer una aproximación más: reemplazar la distribución de cargas asociada con la función de onda del ión de halógeno por un par de cargas puntuales de valor  $-e/2$  colocadas en los puntos en que estas funciones tienen su máximo absoluto ( 0.84 Å del átomo de Br en el BrK ). Esta simplificación aumentará los valores obtenidos para los potenciales de deformación pues aumenta la anisotropía vista por los vecinos, Los resultados obtenidos con esta aproximación se encuentran en la Tabla III. En esta Tabla se especifica la contribución de cada tipo de vecino al valor obtenido para los potenciales de deformación, se han tenido en cuenta  $1^{os}$ ,  $2^{os}$  y  $3^{os}$  vecinos en la estructura cúbica de caras centradas ( para el BrK) y  $1^{os}$  y  $2^{os}$  para la estructura cúbica simple ( para el BrCs).

TABLA III

|      |          |      | B         |       | C         |
|------|----------|------|-----------|-------|-----------|
|      | $1^{os}$ | 91%  |           | 113%  |           |
| BrK  | $2^{os}$ | - 9% | -0.28 ev. | 20%   | 0.33 ev.  |
|      | $3^{os}$ | 18%  |           | - 33% |           |
|      | $1^{os}$ | 49%  |           | 69%   |           |
| BrCs | $2^{os}$ | 51%  | 0.22 ev.  | 31%   | -0.50 ev. |

Como se predijo anteriormente resultan diferentes signos para  $\epsilon$

y C en cada una de las estructuras y para cada uno de ellos ( B o C ) resulta diferente signo en cada estructura.

Es posible realizar este cálculo en forma más correcta utilizando las funciones de onda de Herman y Skillman y el potencial debido a las cargas centradas en las posiciones de los vecinos. Realizando una integración numérica utilizando una computadora, teniendo en cuenta la contribución de los 1<sup>os</sup> , 2<sup>os</sup> y 3<sup>os</sup> vecinos en la estructura cúbica de caras centradas para el BrK , resultan los valores de la Tabla IV para los potenciales de deformación B y C.

TABLA IV

|     |                 |       | B          | C     |          |
|-----|-----------------|-------|------------|-------|----------|
| KBr | 1 <sup>os</sup> | 98%   |            | 112%  |          |
|     | 2 <sup>os</sup> | - 27% | - 0.17 ev. | 21%   | 0.31 ev. |
|     | 3 <sup>os</sup> | 29%   |            | - 33% |          |

Como se había previsto la aproximación de reemplazar la distribución de cargas de la función de onda por las cargas puntuales exageró los resultados.

Es muy posible que este modelo pueda ser utilizado para el cálculo de los potenciales de deformación de otros materiales iónicos, como  $F_2Ca$ , o parcialmente iónicos, como SZn.

### III) EQUIPO EXPERIMENTAL

Dada la diversidad de mediciones efectuadas es algo difícil dar una descripción compacta del equipo utilizado, por lo que vamos a describir el equipo en dos partes: el utilizado en el ultravioleta de vacío ( $\lambda < 2200\text{\AA}$ ), y el utilizado en el ultravioleta ( $\lambda > 2200\text{\AA}$ ). Asimismo vamos a describir en forma independiente el equipo auxiliar, como: reflectómetro, crióstato, modulador, etc..

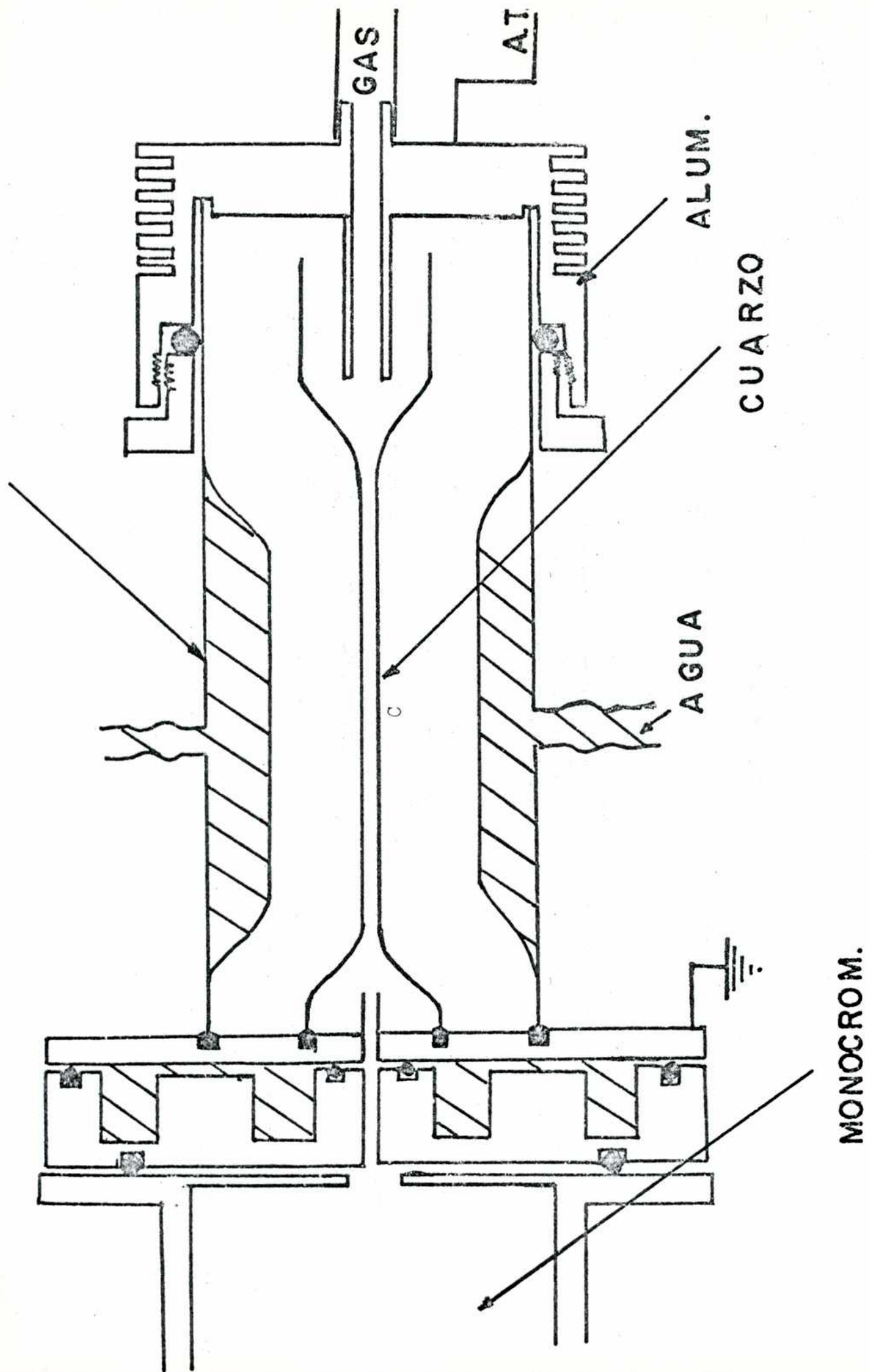
#### A) Ultravioleta de vacío:

1) Monocromador: El monocromador utilizado es un Mc Pherson de un metro de distancia focal modelo 231. Este monocromador tiene un montaje óptico de tipo Seya-Namioka, en este montaje la red de difracción es cóncava y es el único elemento móvil del sistema, las rendijas de entrada y salida se hallan a un ángulo de  $70^{\circ}30'$  con la red y ubicadas sobre el círculo de Rowland ( en este montaje el monocromador se ha'la enfocado para una sola longitud de onda, para longitudes de onda mayores ( menores) ambas rendijas deberían moverse simultáneamente para afuera ( adentro) del círculo de Rowland. Para el ángulo particularmente elegido de  $70^{\circ}30'$ , la variación del enfoque del monocromador resulta muy pequeña en todo el rango, utilizando rendijas verticales de  $35\text{ }\mu$  y 10 mm de alto cambios en la resolución de 0.5 a  $1\text{ }\text{\AA}$  de un extremo al otro del rango del monocromador son típicos para esta distancia focal.

A lo largo de las mediciones se utilizaron distintas redes de difracción : 600 l/mm, 1200 l/mm y 1440 l/mm, estas redes estan recubiertas de una capa evaporada de  $\text{F}_2\text{Mg}$  para aumentar la reflectividad de la capa de aluminio y tambien protegerla, tienen una eficiencia de por lo menos 50% a  $1100\text{ }\text{\AA}$ .

El monocromador tiene incorporado un sistema integral de vacío compuesto de una bomba mecánica de vacío Welch modelo 1393 con una velocidad de bombeo de 450 l/m, una bomba difusora de aceite CVC modelo PMC-720 con una velocidad de 750 l/s, una trampa refrigerada por agua, un medidor de vacío de tipo de descarga con cátodo frío CVC modelo GPH-100A. Este equipo de vacío permite obtener un vacío final en condiciones óptimas de  $10^{-6}$  mm de Hg y con la lámpara en funcionamiento se puede mantener un vacío dinámico de por lo menos  $10^{-3}$  mm de Hg. Las rendijas del monocromador son variables de 10  $\mu$  a 3 mm y pueden ser cambiadas con el sistema en vacío.

2) Fuentes de luz: Inicialmente se utilizó una lámpara comercial de tipo Tanaka (64) operada por una fuente de alta tensión Mc. Pherson modelo 720, esta lámpara puede operar con una variedad de gases, se la ha utilizado con He en la región de 500 a 1100 Å, con H de 1100 a 1650 Å, por encima de 1650 Å se utilizó el continuo del H, en algunos casos se utilizaron otros gases como Neón, Argón, Deuterio, Nitrógeno etc. La presión dinámica de operación de esta lámpara debe ser de por lo menos 1 mm de Hg. si se requiere una buena estabilidad. Como la máxima corriente disponible de la fuente Mc. Pherson es 60 ma. para aumentar la corriente se utilizó una fuente de continua Kinney. Con esta fuente se pueden lograr corrientes de hasta 150 ma. pero debido a la alta temperatura generada en el capilar de la lámpara, sobre todo a bajas presiones de trabajo, las lámparas se funden. Para solucionar este problema se diseñó una nueva lámpara del mismo tipo pero mas fácil de construir pues aunque utiliza un capilar de cuarzo no tiene uniones cuarzo vidrio. En la figura 12 se encuentra el diseño de la lámpara. El capilar "c" esta construido de cuarzo lo que permite altas temperaturas de operación.



Esquema de la lámpara de descarga.

La camisa exterior de la lámpara y el cátodo de la misma se hallan refrigerados por agua o por aire. De esta manera la lámpara puede ser operada con corrientes de 150 ma. por tiempo indefinido y de hasta 300 ma. por períodos cortos de tiempo.

3) Sistemas de detección: Se utilizaron fotomultiplicadoras de diversas características pero todas ellas de respuesta espectral S 11. En los casos en que la corriente oscura es el factor determinante en la elección de las mismas se utilizaron fotomultiplicadoras EMI modelos 6255 S y 9524 S, en otros casos se utilizaron EMI 6255 B.

Debido a que las fotomultiplicadoras no son sensibles a la radiación de longitud de onda más corta de  $1800 \text{ \AA}$ , por la ventana de cuarzo que las recubre, se coloca delante de ellas una pantalla de salicilato de sodio, la cual puede ser ubicada directamente sobre la fotomultiplicadora y esta dentro del sistema de vacío o bien sobre una ventana de cuarzo o pyrex separando la fotomultiplicadora del sistema de vacío. Este material tiene la propiedad de convertir la radiación de longitud de onda más corta de  $3500 \text{ \AA}$  en radiación azul, la eficiencia cuántica es prácticamente constante ( independiente de la longitud de onda) y aproximadamente del 60% para capas recientemente preparadas, pero disminuye con el tiempo ( 65). En ciertas medidas en que la intensidad de la radiación que se quiere medir es muy pequeña ( del orden de la corriente oscura del tubo 3 ma. con una ganancia de  $10^7$  ) se utilizó un crióstato para refrigerar la fotomultiplicadora, este crióstato permite refrigerar la misma hasta temperatura de nitrógeno líquido lo que puede reducir la corriente oscura en por lo menos dos órdenes de magnitud. Las fotomultiplicadoras son alimentadas por una fuente de alta tensión Northeastern Scientific Corp. modelo RE-3002.

El sistema electrónico de detección es de dos tipos: para mediciones de continua se utilizó un microvoltímetro Hewlett-Packard modelo 725 A y un registrador x/t Heathkit modelo 200. En las mediciones de alterna se utilizó un amplificador sintonizado sensible a fase PAR modelo JB5 siendo la señal previamente amplificada por un preamplificador de bajo ruido PAR modelo CR4. La señal de referencia para el amplificador se obtiene de una fotocélula colocada en un lugar adecuado en el sistema de modulación que se utilice. La salida del amplificador sintonizado es enviada al registrador x/t.

#### B) Ultravioleta cercano:

1) Monocromador: se utilizó un monocromador Bausch & Lomb de 0.5 m de distancia focal equipado con una red de 1200 l/mm, tiene una dispersión de 16 Å/mm y una resolución máxima de 5 Å.

2) Fuentes de luz: Se utilizó una lámpara de arco de Xenon con envoltura de cuarzo Osram modelo XBO-450W. Esta lámpara tiene una emisión muy intensa en el ultravioleta por encima de 2500 Å.

3) Sistema de detección: Básicamente el mismo que en el ultravioleta de vacío, excepto que no se utilizaron los recubrimientos de salicilato de sodio pues las fotomultiplicadoras son sensibles a la radiación de longitud de onda mayor de 1800 Å, tampoco se requieren fotomultiplicadoras especiales pues los niveles de luz de que se dispone son muy grandes.

#### C) Equipo auxiliar:

1) Reflectómetro: Para las medidas de reflexión a incidencia normal se utilizó el reflectómetro de la figura 13. La ventaja de este montaje es que se utiliza un solo detector y no es necesario el moverlo.

La guía de luz (light pipe) esta construída de vidrio pyrex de

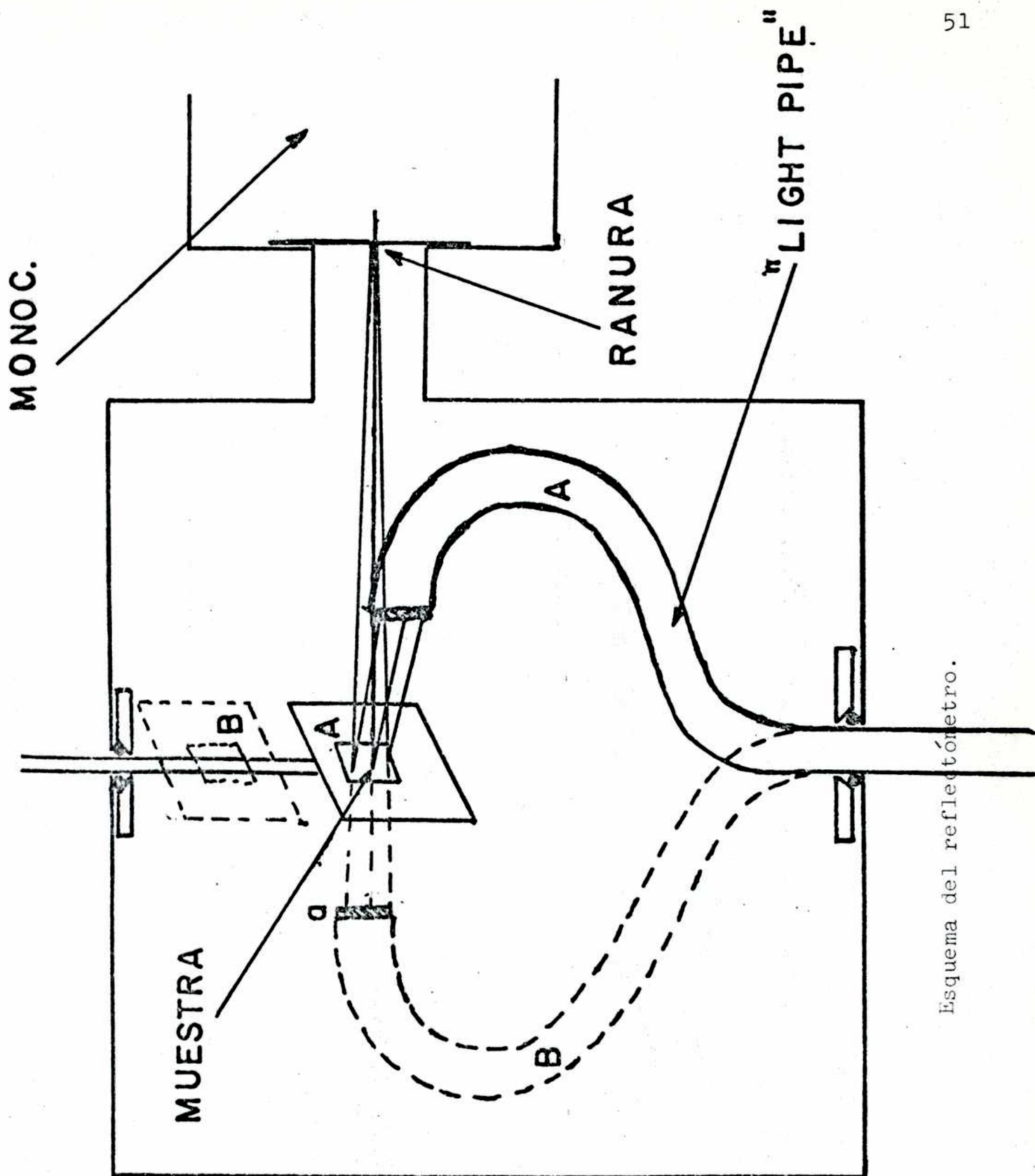


FIGURA 13

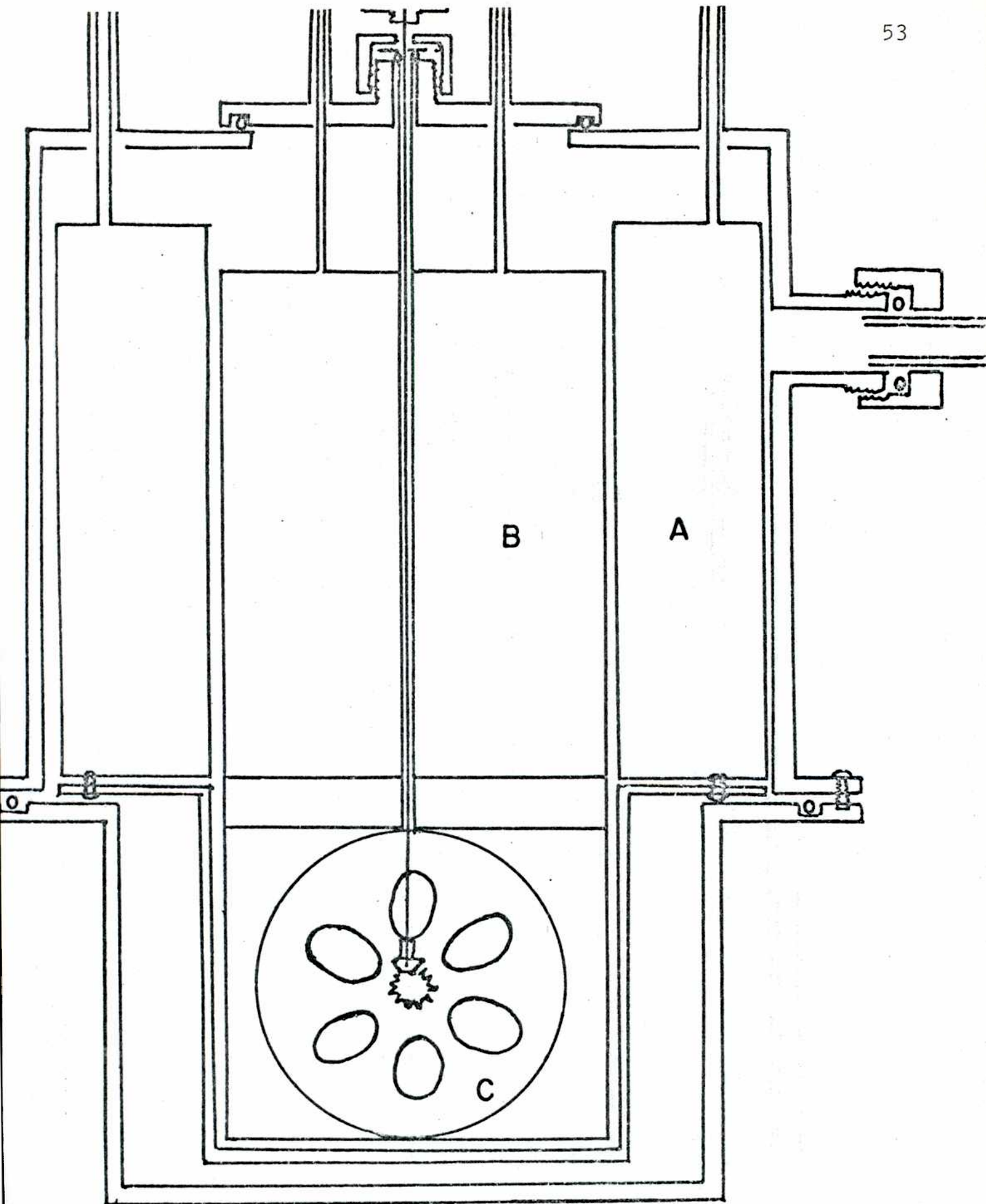
10 mm de espesor. No es necesario el aluminizarla por afuera pues la luz que incide en ella y se refleja en el interior siempre lo hace a un ángulo mayor que el de reflexión total. Ambos extremos de la guía de luz deben ser pulidos cuidadosamente para evitar pérdidas de luz. El extremo "a" debe ser recubierto de salicilato de sodio si se pretende la detección de radiación de longitud de onda menor de  $3000 \text{ \AA}$  (comienzo de la absorción del pyrex).

El procedimiento de medición es el siguiente: La guía de luz y el portamuestras se colocan en la posición A y se mide la luz reflejada en la muestra. Se coloca la guía de luz y el portamuestras en la posición B y se mide la luz incidente, el ángulo de rotación de la guía de luz entre las posiciones A y B es de  $180^\circ$  menos el ángulo al que se este midiendo la reflexión. Si se tiene cuidado en utilizar una muestra de dimensiones adecuadas y un haz de luz no mayor que las dimensiones de la guía de luz es posible realizar mediciones absolutas de reflectividad, sin necesidad de calibración alguna.

2) Crióstato: La mayoría de las mediciones de absorción fueron realizadas a bajas temperaturas utilizando el crióstato de la figura 14, este crióstato es utilizable hasta temperaturas de helio líquido. Consta de dos recipientes A para nitrógeno líquido y B para helio líquido con una capacidad de 2 l y 0.8 l respectivamente.

La ruedecilla C permite acomodar hasta seis muestras simultáneamente las que pueden ser rotadas y colocadas alternadamente en frente de la ventana de medición, tal que el intercambio de esas muestras puede hacerse con el sistema enfriado inclusive.

Las ventanas del crióstato son de FLi. Las muestras estan sujetas a la ruedecilla C por medio de algún barniz conductor como por ejemplo G.E. 7031.



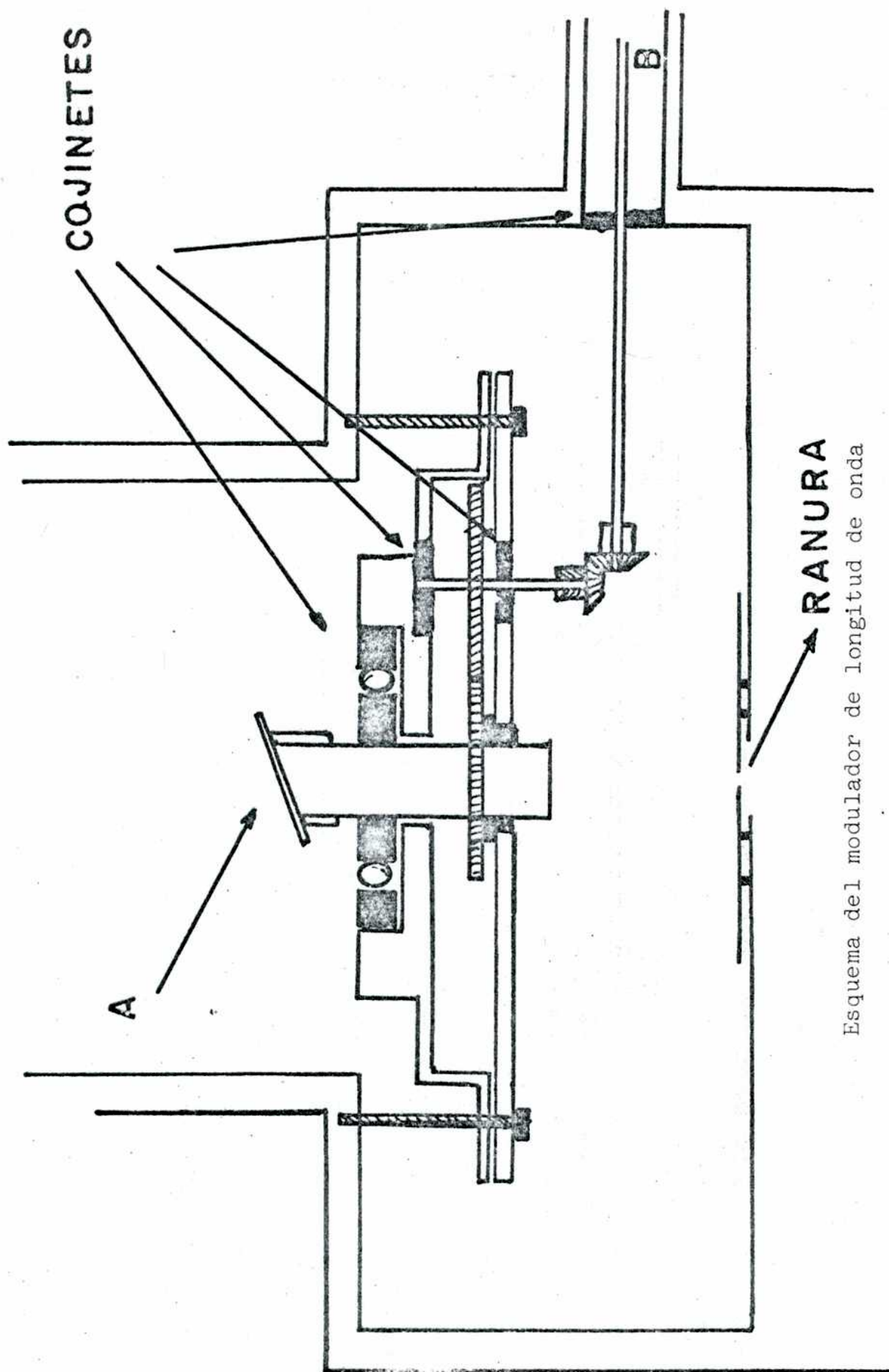
Esquema del crióstato.

3) Modulador de longitud de onda: Este aparato fue construido con el propósito de obtener la derivada del espectro, ya sea de reflexión o de absorción, con respecto a la longitud de onda, un esquema del mismo se halla en figura 15.

La modulación es producida por la placa de FLi "A" la cual rota en frente del haz de luz produciendo una desviación del mismo, lo que es equivalente a un corrimiento lateral de la ranura de entrada. La distancia que el haz de luz es desplazado depende del ancho de la placa de FLi y del ángulo de la misma con el haz de luz, este ángulo no debe hacerse demasiado grande si no quiere perderse mucha luz por reflexión en el FLi. La dispersión de la red de difracción da la amplitud de modulación. Se ha utilizado una red de 600 l/mm que tiene una dispersión de  $16 \text{ Å/mm}$  y una placa de FLi de 1 mm de espesor con lo que se obtiene una modulación de  $1 \text{ Å}$  para  $10^\circ$ ,  $2 \text{ Å}$  para  $20^\circ$ , y  $4 \text{ Å}$  para  $30^\circ$ .

La rotación de la placa de FLi produce además un desplazamiento del haz en el plano vertical lo que puede producir una modulación en la intensidad de la luz. Esta modulación estará desfasada en  $90^\circ$  con la modulación en longitud de onda pero de cualquier manera es un efecto que sería deseable eliminar y que puede ser muy disminuido utilizando una rendija de salida más pequeña ( en longitud ) que la de entrada y asegurandose de tener una iluminación bien uniforme de la ranura de entrada.

El problema mas grave que se plantea en la instalación del modulador es que no hay lugar para la instalación del motor en la parte evacuable del monocromador. Por lo tanto es necesario poner el motor fuera y utilizar alguna transmisión a través del sistema de vacío.



Esquema del modulador de longitud de onda

FIGURA 15

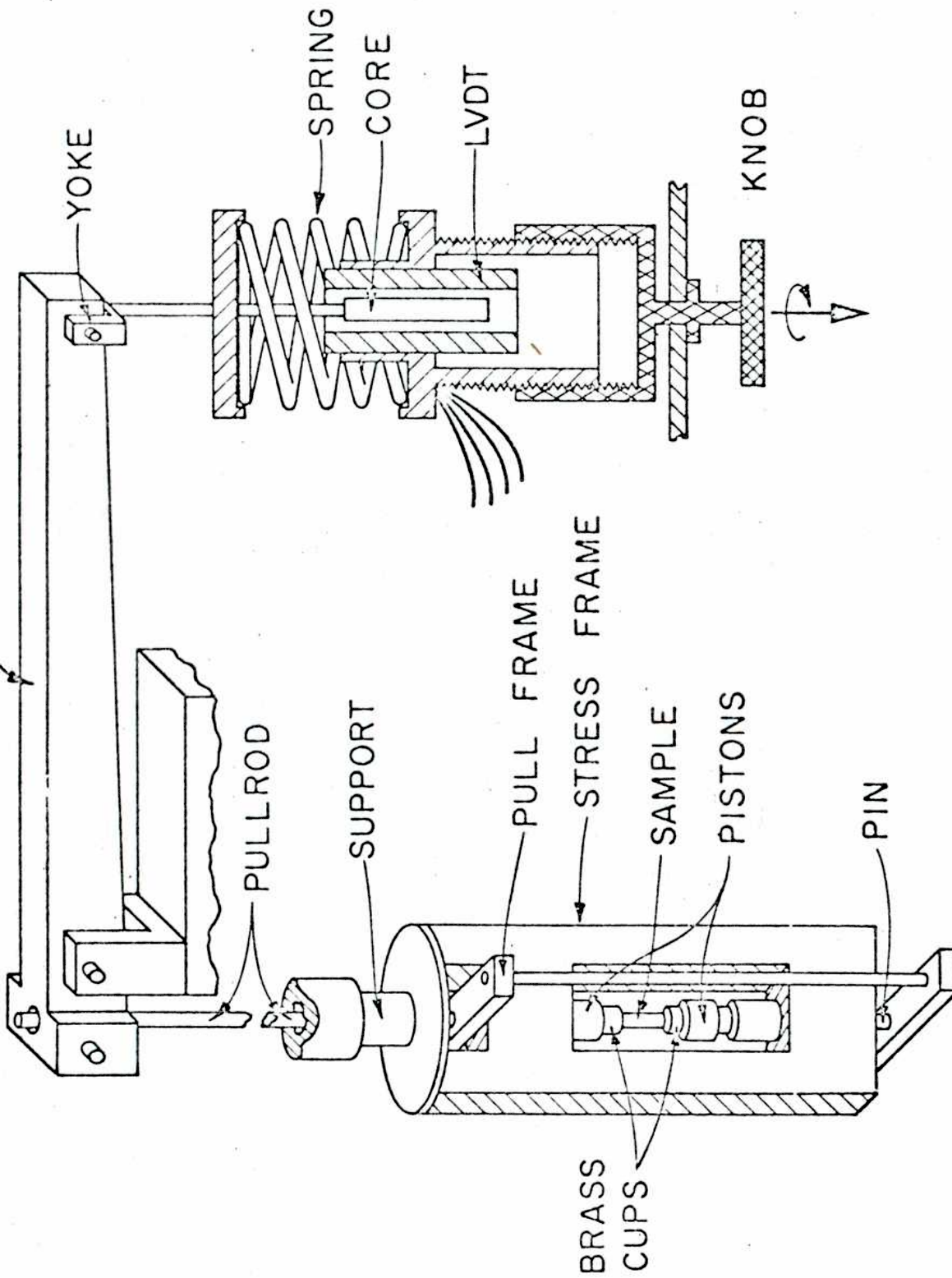
Esta transmisión fue hecha en principio por medio de un acoplamiento magnético. Un imán es fijo al eje del motor, el cual se coloca en el exterior del equipo de vacío, al rotar este imán arrastra una pieza magnetizada que esta ubicada dentro del sistema de vacío, la que esta acoplada al eje "B" de la figura 15. El ajuste entre el imán y la placa magnetica es muy crítico dado que es necesario que la distancia entre ambas piezas no sea mayor de 1 mm. y entre ambas se debe colocar una placa que sella el vacío.

Este sistema tiene algunos inconvenientes debido a que el ajuste entre el imán y la pieza magnética no es rígido, el sistema produce una señal muy ruidosa y a veces debido a que se desacopla momentáneamente aparecen cambios de fase de  $180^\circ$ .

Para solucionar este problema se instaló una transmisión mecánica directa entre el motor y el modulador y para evitar pérdidas de vacío se colocaron dos o'rings en el eje de transmisión separados por una cámara, que es evacuada por un sistema independiente. Con este sistema se han obtenido señales muy estables, pero es necesario cambiar los o'rings cada 15 días de funcionamiento.

4) Tensionador: Un esquema del mismo se encuentra en figura 16. Los extremos de la muestra son cementados con epoxi a las piezas de bronce "brass cups", se colocan luego dentro de los pistones de acero inoxidable "pistons", los cuales han sido maquinados de manera que deslizan en forma muy ajustada en el marco "stress frame".

El pistón inferior es móvil, las varillas "pull frame" comunican a este pistón un esfuerzo hacia arriba lo que produce la compresión de la muestra. La varilla "pull rod" que transmite la tensión esta unida a una palanca "lever arm", el otro extremo de la palanca, que es diez veces más largo, esta unido a un extremo de un resorte "spring"



Esquema del tensionador

FIGURA 16

por medio de una conexión en forma de T " yoke" montada sobre cojinetes. La tensión es aplicada girando la manivela "knob" lo que produce un estiramiento del resorte. La tensión en el resorte es medida por medio del desplazamiento del mismo. Dentro del resorte se halla montado un transformador diferencial variable lineal "LVDT" Schaevitz ( 66), otro transformador equivalente esta montado fuera del aparato conectado junto con el primero como dos ramas de un puente de alterna, circuito de la figura 17. El desequilibrio del puente es medido por un voltímetro de alterna y compensado con la variación del segundo transformador el que se halla montado sobre un micrómetro para medirle el desplazamiento. La calibración de la tensión del resorte con respecto al desplazamiento es hecha previamente colgando pesas del extremo del resorte para obtener la constante del mismo.

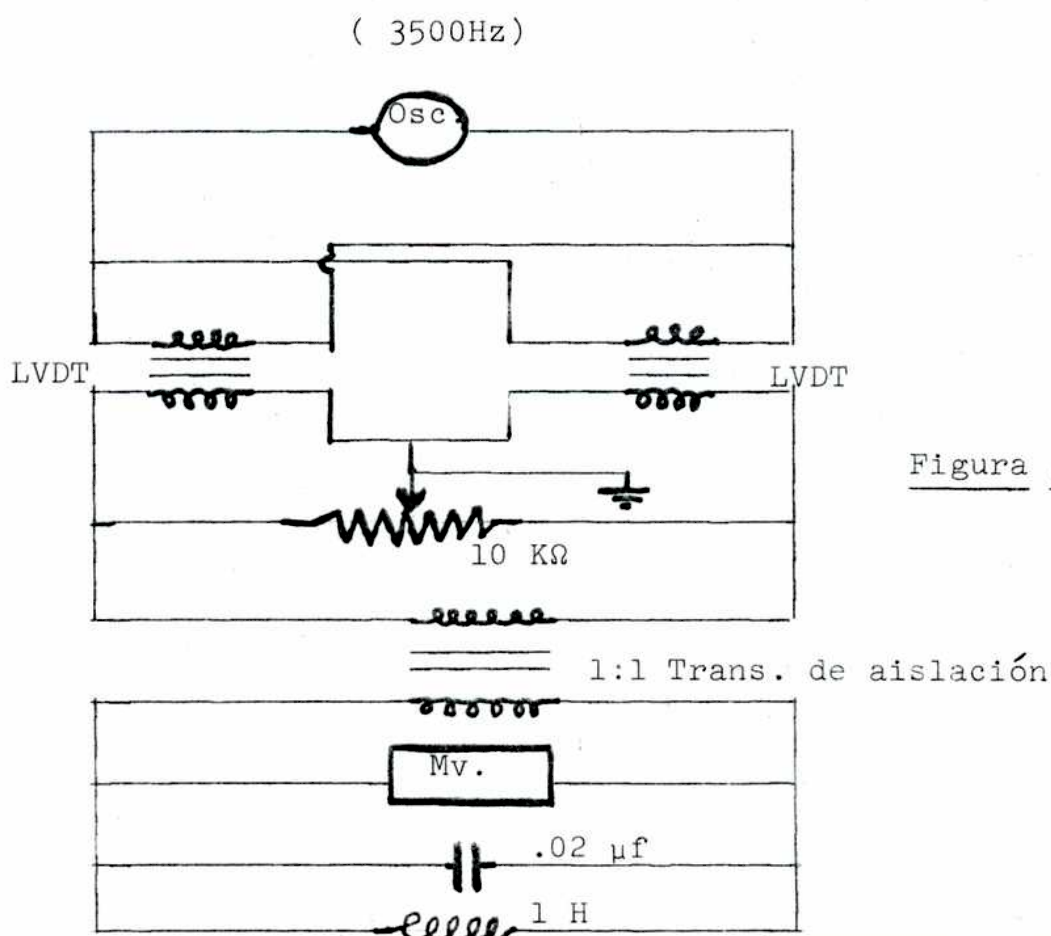


Figura 17

#### IV) MUESTRAS

A lo largo de las mediciones se utilizaron dos clases de muestras; monocristales y películas evaporadas, las que serán descriptas por separado.

##### A) Monocristales:

La mayoría de los monocristales utilizados fueron adquiridos en The Semi Elements Corp. ( 67) y The Harshaw Chemical Co. ( 68)

En el caso en que los materiales sean clivables, las piezas adquiridas son clivadas a las dimensiones adecuadas para las mediciones de interés. El BrCs y el ICs que no clivan a temperatura ambiente y son muy difíciles de clivar inclusive a muy bajas temperaturas, son utilizados de una manera distinta. Se los corta con una sierra metálica sinfín utilizando como abrasivo agua, y son luego pulidos.

El proceso de pulido se realiza en varias etapas; primero se realiza un pulido grueso sobre un paño humedecido en agua. Esto produce superficies relativamente bastante planas pero no brillantes. Se hace luego un pulido fino utilizando polvo de alúmina de  $1\mu$  disuelto en alcohol. Este pulido deja las superficies bien lisas pero no con un brillo suficiente como para realizar mediciones de reflectividad.

Los monocristales pueden ser luego atacados químicamente utilizando una solución de : 1 parte de ácido acético, 1 parte de ácido fluorhídrico, y  $10^{-4}$  partes de fluoruro férrico ( 69, 70) de esta manera se pueden obtener superficies suficientemente brillantes como para llevar a cabo mediciones de reflectividad.

En el caso en que sea necesario utilizar cristales de una orientación determinada y estas direcciones no son planos de clivaje, los

cristales son orientados por medio de la obtención de fotografías de Laue por reflexión. Para ello los cristales son montados en un goniómetro que permite una orientación tridimensional, se toman luego fotografías y se ajusta la posición del cristal hasta obtener la orientación requerida, se los corta luego a las dimensiones deseadas montados sobre el goniómetro.

#### B) Películas evaporadas:

La razón fundamental en la utilización de películas evaporadas es la imposibilidad de realizar mediciones de absorción por encima del borde de absorción fundamental en monocristales debido a que el coeficiente de absorción es, en muchos casos, mayor que  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  ( 71, 72). Los haluros alcalinos tienen además la ventaja de ser fácilmente evaporables y con algunas precauciones es posible obtener películas epitaxiales.

El termino " epitaxial" fue introducido por Royer ( 73) en 1928 para describir el fenómeno "del crecimiento orientado de un material sobre otro".

Se han realizado extensivos estudios del fenómeno epitaxial en los haluros alcalinos, ya sea por evaporación sobre si mismos o sobre mica, calcita o metales. Una revisión muy extensa puede ser vista en referencia ( 74).

La evaporación de las películas delgadas se realizó en un evaporador que consta de una bomba mecánica de vacío Edwards modelo ES 35 de 35 l/m de velocidad de bombeo, una bomba de difusión de aceite Edwards modelo EO 2, de una velocidad de 100 l/s, una trampa de nitrógeno líquido Edwards modelo LTNM2. El vacío es controlado por un medidor de descarga de cátodo frio sensible hasta  $10^{-7} \text{ mm}$  de Hg, CVC modelo GPH-100 A. El evaporador en si esta construido sobre una pla-

tina de acero inoxidable, consta de un gran numero de electrodos lo que permite la utilización simultánea de varios de ser necesario. También cuenta con varios pasantes rotatorios que se utilizan para interrumpir la evaporación en el momento adecuado. Montado dentro del evaporador esta un monitor de espesor de películas evaporadas Edwards modelo FTM 1 que consiste en un cristal de cuarzo, parte de un circuito oscilante, cuya frecuencia de oscilación varia al depositarse sobre el mismo material durante la evaporación. Tiene una sensibilidad de 6 A de OSi y un rango de 6  $\mu$  del mismo material. El funcionamiento es muy eficaz y sencillo ya que la lectura del microamperímetro, calibrado en cambio de frecuencia, es proporcional al espesor de la película evaporada, siendo la constante de proporcionalidad la densidad del material evaporado. La única precaución que se debe tomar es que el ángulo sólido entre la muestra y el filamento y entre el monitor y el filamento sea el mismo, en caso contrario es necesario una calibración previa.

Con el evaporador bien limpio y la trampa de nitrógeno líquido en funcionamiento el evaporador tiene un vacío final de  $5 \times 10^{-7}$  mm de Hg. luego de más de seis horas de bombeo. Las evaporaciones se realizan en cualquier momento en que el vacío sea mejor de  $5 \times 10^{-6}$  mm de Hg.. Esto implica algo más de dos horas de bombeo si el equipo no ha estado durante largo tiempo sometido a la humedad ambiente.

En general se utilizán filamentos de tungsteno dentro de los cuales se colocan pequeños crisoles de cuarzo. Para ciertos materiales como el FLi que parecen atacar al cuarzo a altas temperaturas se utilizaron navecillas de molibdeno o tantalio.

El material a ser evaporado se lo adquiere comercialmente en forma de polvo de pureza analítica. Para las mediciones de propiedades óp-

ticas, al menos para las transiciones electrónicas fundamentales no es muy importante el contar con muestras de alta pureza.

Para la evaporación de aleaciones el procedimiento que se utiliza es el siguiente: 1º se prepara una mezcla de la concentración de cada material deseada, 2º se funde la mezcla en un crisol de cuarzo y se la ~~agita~~ ~~hasta~~ ~~obtener~~ una solución, 3º se la deja enfriar y se la muele en un mortero de ágata o porcelana, 4º se evapora el polvo así obtenido.

Las propiedades ópticas de películas evaporadas no depende fuertemente del grado de monocristalinidad de las películas por lo que es innecesario el utilizar películas epitaxiales. Solamente se requiere que las películas obtenidas tengan un aspecto mas o menos brillante y esto depende fundamentalmente de factores tales como: vacío en el sistema, limpieza del sustrato sobre el que se evapora, y en pequeña medida de la velocidad de evaporación. En general velocidades muy altas, mayores de 500 Å/seg., no son aconsejables.

Para la medición de aleaciones se utilizaron siempre películas evaporadas. Para las mediciones de absorción el sustrato que se utiliza debe ser transparente en la región en que se quiere medir y el espesor de las películas no debe ser muy grande, ya que en el ultravioleta de vacío es difícil medir densidades ópticas mayores de 2. Esto significa en general películas mas finas de 600 Å. Los sustratos que se utilizaron fueron: ClNa, ClK, BrK, etc. Para las mediciones de reflexión el sustrato que se utiliza puede ser cualquiera y el espesor de las películas debe ser lo suficiente grueso para que la reflexión en el sustrato no sea visible, en general algo más de 2000 Å es suficiente.

El utilizar como sustratos monocristales recién clivados tiene

la ventaja de eliminar una de las causas de la obtención de películas defectuosas, pero para mediciones por debajo de  $1650 \text{ \AA}$  solo se puede utilizar FLi o  $\text{F}_2\text{Ca}$ , el primero de estos materiales es clivable fácilmente, pero el costo de utilizar un nuevo sustrato para cada muestra es prohibitivo, por lo que deben usarse varias veces y esto implica el limpiarlos y atacarlos químicamente cada vez antes de evaporar. Otro material que se puede utilizar hasta  $1500 \text{ \AA}$  si se lo consigue de una pureza especial es el zafiro. Este es un material ideal dado que no es fácilmente dañable por su dureza y la alta conductividad térmica lo hace inmejorable para mediciones a bajas temperaturas. Se debe tener cuidado sin embargo con la gran diferencia en dilataciones térmicas entre el zafiro y los haluros alcalinos lo que a bajas temperaturas puede introducir efectos indeseables.

El único factor a determinar en estas películas es la concentración de las mismas, la que en muchos casos es muy diferente de la concentración nominal de la aleación original. La concentración es determinada por medio de la medición de la constante de la red de las películas determinada por medio de difracción de rayos X. Para obtener la concentración a partir de la constante de la red se utiliza la ley de Vegard (75).

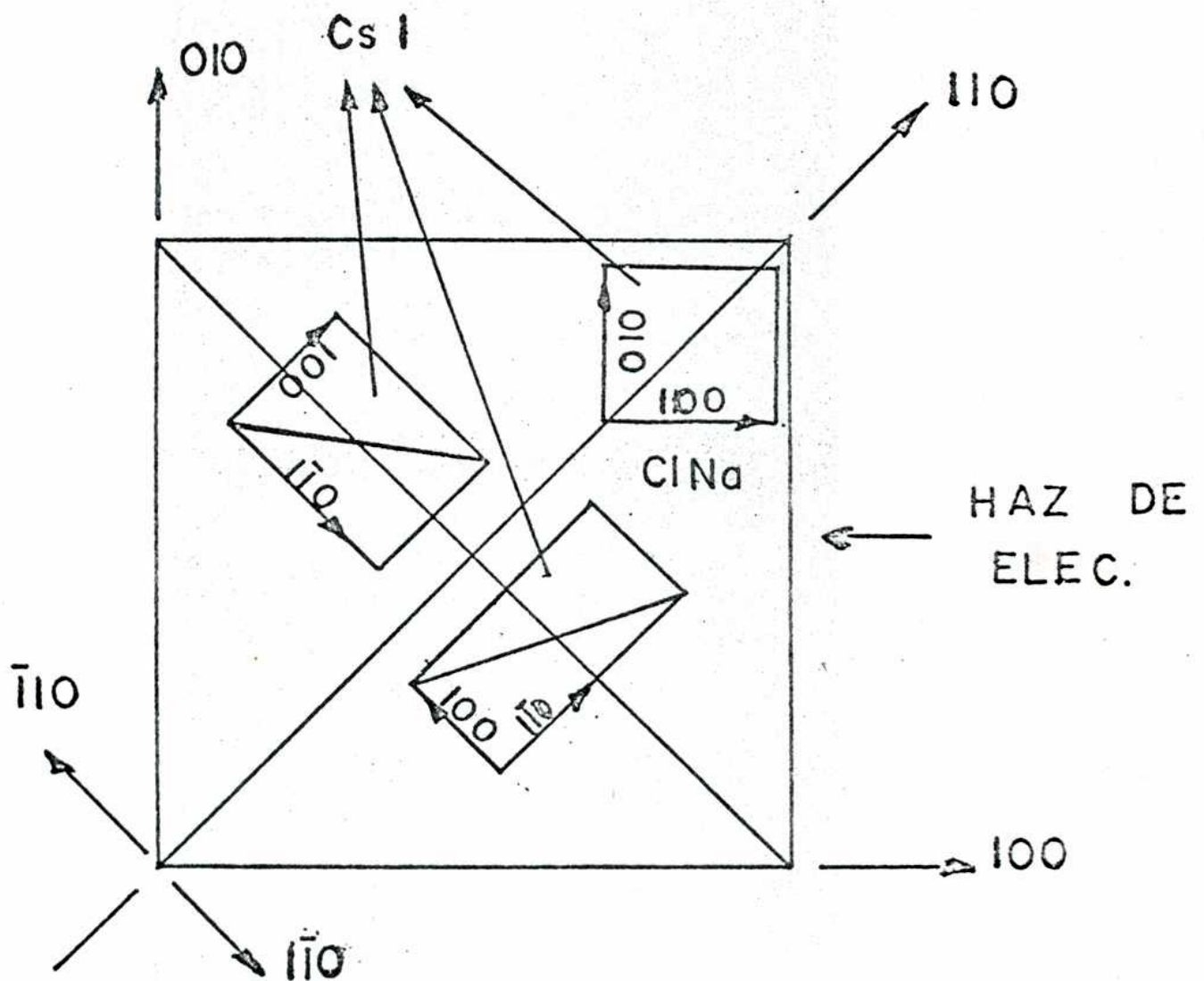
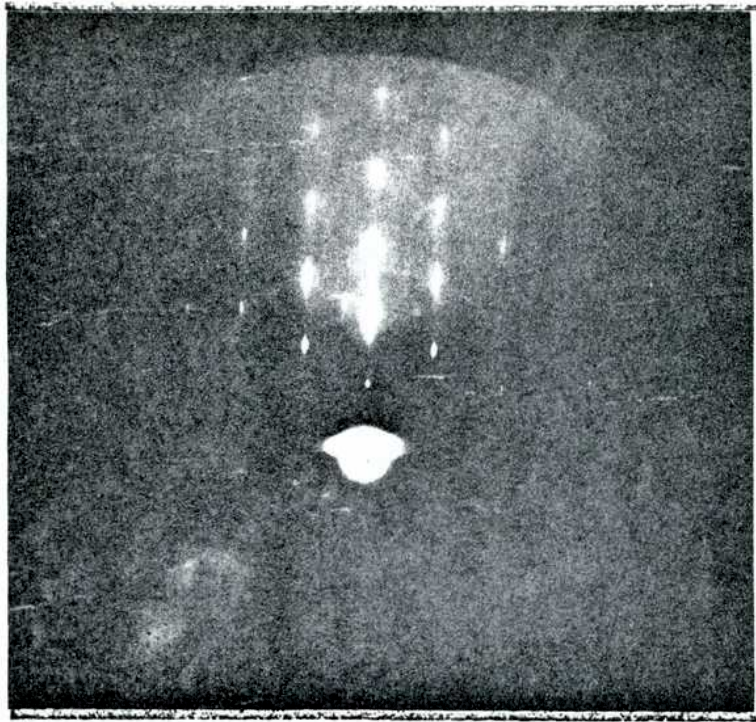
Como detalle de interés se puede destacar que las películas en la mayoría de los casos se obtienen orientadas en la misma dirección del sustrato con la excepción de los casos en que la constante de la red del sustrato es mucho mayor que la de la película, en este caso la dirección (100) de la película y sustrato coinciden, pero la dirección (001) del sustrato coincide con la dirección (011) de la película.

Esto mismo ocurre en la deposición de materiales con la estructura del ClCs.

Las películas evaporadas sobre sustratos de  $\text{FLi}$  y  $\text{F}_2\text{Ca}$  que no contienen ningún eje principal en la superficie resultan policristalinas, lo mismo ocurre con las muestras evaporadas sobre zafiro, pero en este caso las películas presentan una estructura de fibras, la dirección (100) resulta perpendicular a la superficie del sustrato no estando los otros dos ejes determinados, aun con sustratos de zafiro orientados.

Para las mediciones de compresión diferencial se realizaron estudios extensivos sobre las películas con el propósito de comprobar la orientación y el estado cristalino de las mismas, para ello las películas fueron inspeccionadas por difracción de electrones, los resultados obtenidos coinciden con los de rayos X ya mencionados.

En el estudio de la obtención de películas de haluros de cesio con la estructura del cloruro de sodio se realizó también un cuidadoso estudio por difracción de electrones. Figura 18 es una fotografía de los resultados obtenidos en la evaporación de ICs sobre  $\text{ClNa}$  en ella se puede ver que las películas obtenidas son monocristalinas y que se encuentran en dos orientaciones cúbica simple y una orientación cúbica de caras centradas, estos resultados coinciden con los obtenidos por Schultz ( 76).



Fotografía de difracción de electrones de una película evaporada de ICs sobre un sustrato de ClNa y análisis de la misma.

V) RESULTADOS EXPERIMENTALES

## A) Piezobirrefringencia

### 1) Introducción:

Las primeras mediciones de los coeficientes piezo-ópticos ( ver apéndice) de los haluros alcalinos fueron realizadas por Pockels ( 77) en 1889, estas mediciones fueron llevadas a cabo solamente para la longitud de onda del doblete del sodio (  $\lambda = 5890 \text{ \AA}$  ) por lo que no se obtuvo información acerca de la dependencia espectral de estos coeficientes. Esta longitud de onda, sin embargo, está muy lejos de cualquier centro dispersivo en los haluros alcalinos y por lo tanto se debe esperar que la dispersión de estos coeficientes, de existir, sea muy pequeña.

Mueller ( 78) trató de explicar la parte no dispersiva de los coeficientes piezo-ópticos en términos del cambio en la polarizabilidad de los átomos componentes del cristal y la anisotropía del potencial de Coulomb y del campo interno de Lorentz producida por la tensión. Este modelo explicó exitosamente los signos de los coeficientes piezo-ópticos de los haluros alcalinos medidos por Burstein y Smith ( 79).

Srinivasan ( 80) midió la dependencia espectral de los coeficientes piezo-ópticos en los haluros de potasio. Aunque en algunas de estas mediciones Srinivasan no se aproximó suficientemente al borde, tanto como lo permite la transparencia de los materiales,

observó una dispersión considerable en el ultravioleta en la vecindad del borde de absorción.

Srinivasan explicó sus resultados introduciendo un término dispersivo en la constante de polarizabilidad elástica " $\lambda$ " utilizada por Mueller. Esta dispersión fue comparada con la dispersión de un oscilador armónico cuya energía es desdoblada y cuya intensidad es

modificada por la tensión ( 81). Srinivasan no realizó ningún intento de relacionar el cambio en la intensidad de los picos con el desdoblamiento de los mismos y por lo tanto no pudo determinar los potenciales de deformación de los haluros alcalinos.

Esta determinación es de importancia debido a la imposibilidad de observar el desdoblamiento de estos picos directamente pues para la tensión necesaria el material se deforma plásticamente, las mediciones recientes de piezoreflectancia de Gerhardt y Mohler ( 23) en BrK y IK requieren confirmación de la ausencia de deformación plástica en la superficie.

## 2) Técnicas experimentales:

Los materiales utilizados fueron adquiridos en The Semi Elements Inc. ( 67), las muestras de IK, IRb, BrK y BrRb fueron preparadas por clivaje para las mediciones con la tensión en la dirección (100) y cortadas con sierra y mecánicamente pulidas para tensiones en la dirección (110) y (111). Las muestras de BrCs y de ICs las que no son posibles de clivar fueron orientadas por rayos X con una precisión de  $3^\circ$ , y luego cortadas y pulidas. Es necesario el realizar un pulido muy cuidadoso por que rugosidades de la muestra despolarizan la luz.

Las muestras utilizadas fueron de aproximadamente 15mm en la dirección de la tensión, 7 mm en la dirección de propagación de la luz y 5 mm en la dirección perpendicular.

La tensión se aplicó a las muestras con el aparato descrito en la parte III,C.

Las muestras fueron colocadas entre prismas de Glan-Thompson colocados en forma paralela o perpendicular entre sí pero con el plano de polarización de los mismos a  $45^\circ$  con la dirección de la tensión.

El sistema óptico utilizado fue descrito en parte III,B. La luz fue modulada por un interruptor mecánico construido de lucite con el propósito de eliminar la luz dispersa, el uso de este interruptor fue indispensable para mediciones por debajo de  $2500 \text{ \AA}$ , por que la luz dispersa ( principalmente visible) puede dar valores erróneos para la birrefringencia en el ultravioleta.

La luz transmitida a través de la muestra y los polarizadores cruzados ( paralelos) fue registrada en función de la tensión aplicada por medio de un registrador x/y. La abcisa del registrador mide el desequilibrio producido en el puente por la variación de la tensión ( circuito de la figura 17). Este desequilibrio es proporcional a la tensión.

Las mayores tensiones aplicadas a las muestras fueron del orden de  $5 \times 10^7 \text{ dinas/cm}^2$ , cercanas al límite de deformación plástica de los haluros alcalinos. La tensión es conocida con una precisión de aproximadamente 4%, la reproducibilidad de las medidas fue utilizado como criterio de la ausencia de deformación plástica en las muestras.

El signo de la birrefringencia fue determinado en el visible por comparación con una lámina cuarto de onda cuyos eje rápido y lento son conocidos. La determinación de los coeficientes piezo-ópticos fue realizada graficando las tensiones para las cuales ocurren máximos y mínimos en la luz transmitida ( cambios de fase de  $n\pi$ , donde n es un entero, en función del índice n). En el rango de tensiones aplicadas el cambio de fase es lineal con la tensión y la pendiente de estas rectas da los coeficientes piezo-ópticos. El efecto de tensiones residuales es eliminado automáticamente por medio de este procedimiento.

### 3) Resultados y discusión:

Nuestras mediciones dan como información el cambio de fase entre la luz polarizada paralela y perpendicular a la dirección de la tensión. Este cambio de fase es:

$$\Delta = 2\pi t / \lambda \Delta n = 2\pi t / \lambda ( n_{\parallel} - n_{\perp} ) ,$$

donde  $t$  es el espesor de la muestra,  $\lambda$  la longitud de onda de la luz,  $n_{\parallel}$  y  $n_{\perp}$  los índices de refracción para la luz polarizada paralela y perpendicular a la dirección de la tensión.

El cambio en la constante dieléctrica es:

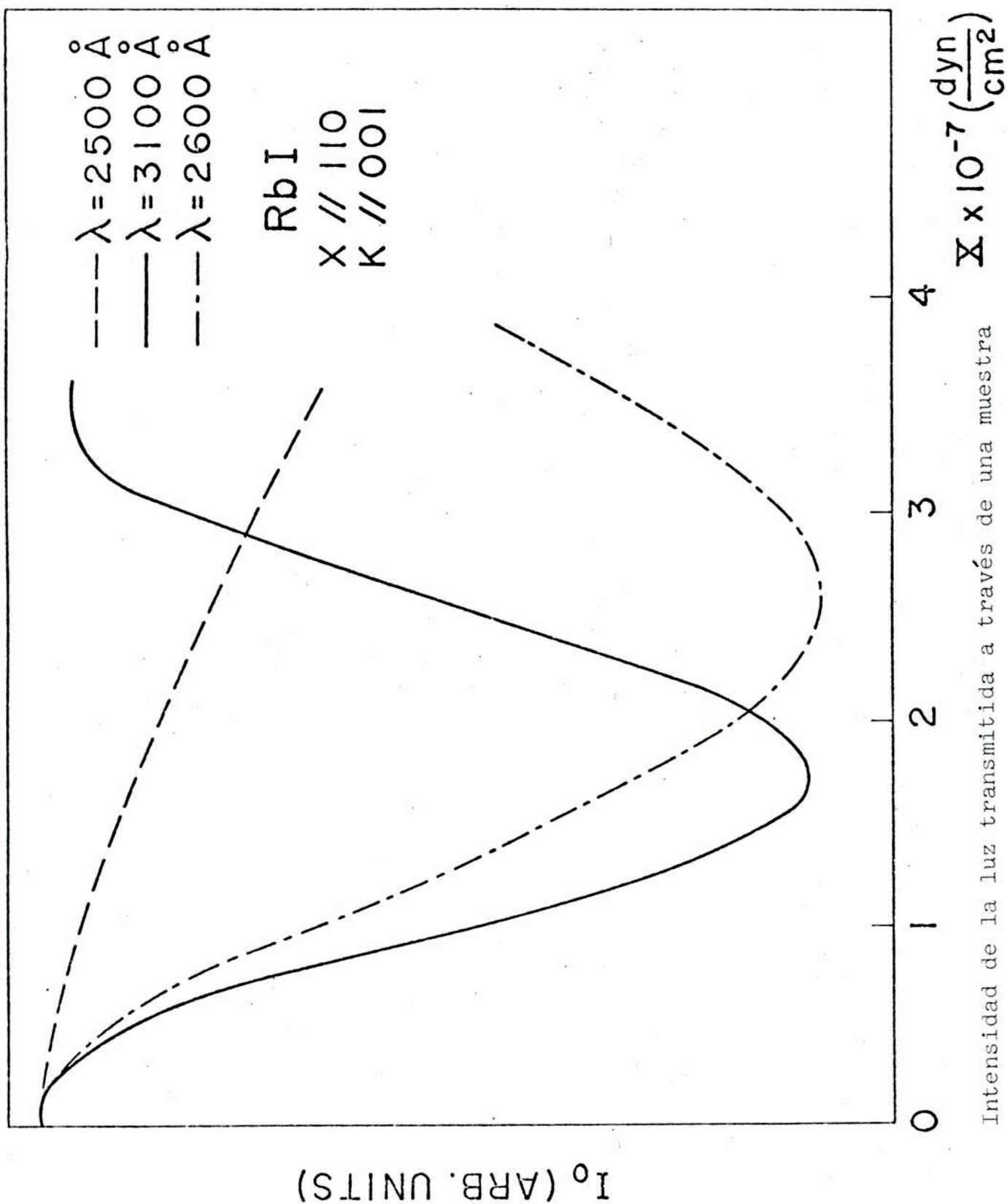
$$\Delta \epsilon_{ij} = Q_{ijkl} X_{kl}.$$

Solamente  $Q_{1212}$  y  $Q_{1111} - Q_{1122}$  pueden ser determinados a partir de mediciones de piezobirrefringencia.

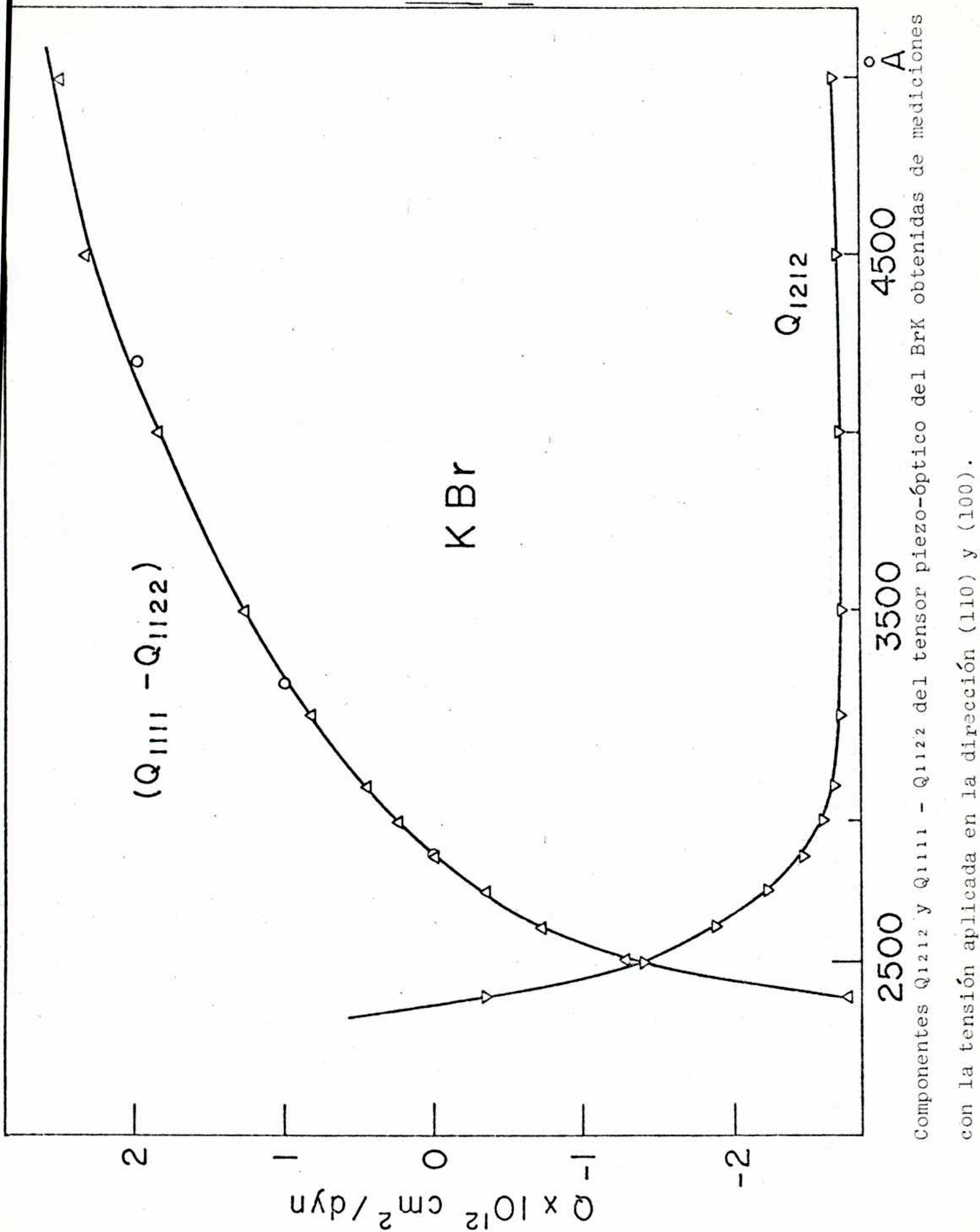
Figura 19 muestra los resultados experimentales así como se obtienen del registrador, es decir la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra y los polarizadores paralelos en función de la tensión aplicada. Estos mismos resultados, pero corridos en fase, pueden ser obtenidos con los polarizadores cruzados. Los resultados de la figura 19 corresponden a una muestra de IRb, con la tensión aplicada en la dirección (110). Las curvas para las tres longitudes de onda diferentes muestran la gran dispersión de la birrefringencia en las proximidades del borde de absorción. La longitud de onda del primer excitón en este material es  $2390 \text{ \AA}$ .

En figura 20 se representan las componentes  $Q_{1111} - Q_{1122}$  y  $Q_{1212}$  del tensor piezo-óptico del BrK como función de la tensión. Los círculos en la figura 20 representan valores previamente obtenidos por Srinivasan para  $Q_{1111} - Q_{1122}$ . Si bien estas mediciones no se acercan suficientemente al borde de absorción el acuerdo en la zona de superposición es excelente. Figura 21 representa los resultados

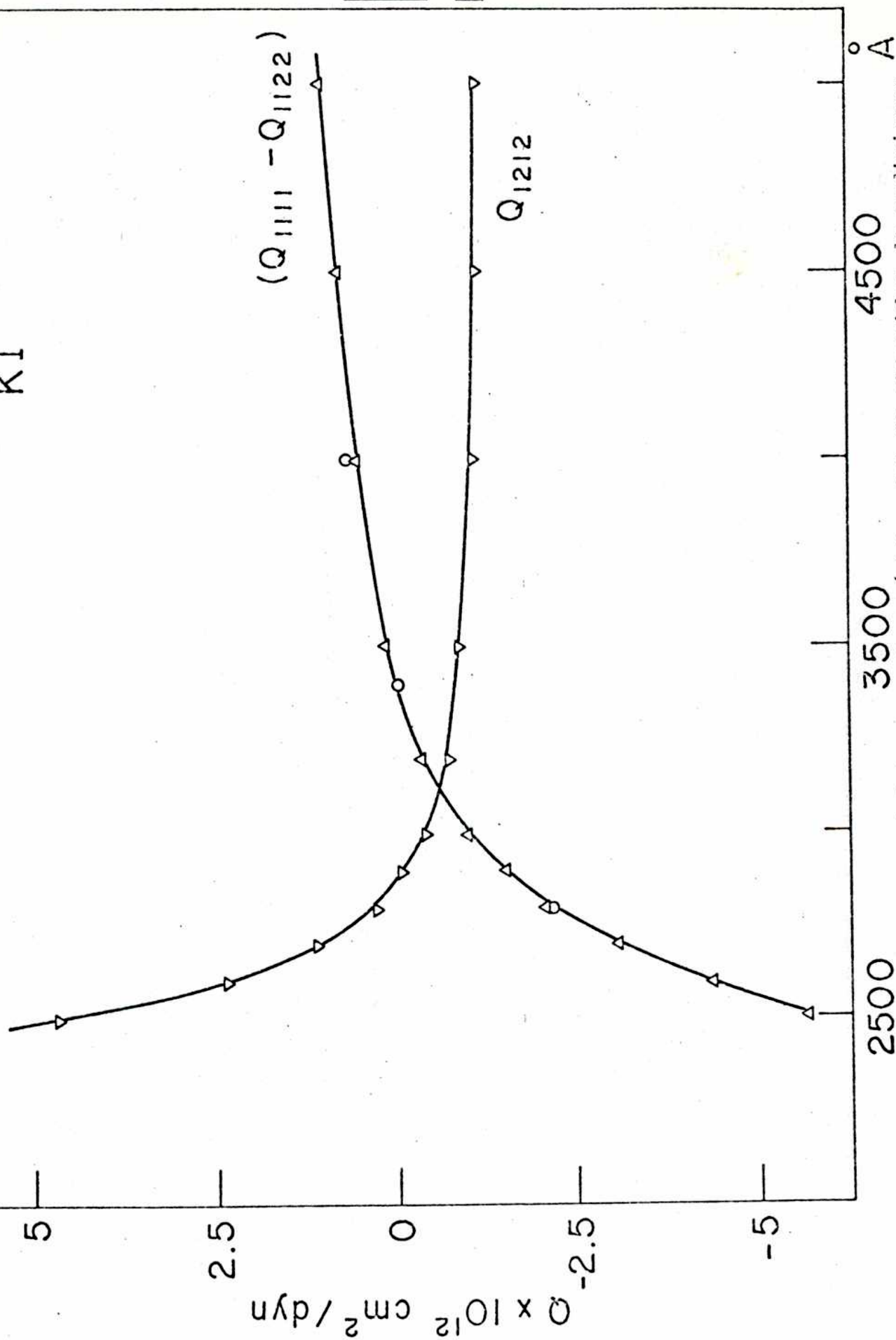
FIGURA 19



Intensidad de la luz transmitida a través de una muestra de IRb y polarizadores paralelos, con la tensión aplicada en la dirección (110) en función de la tensión.



KI



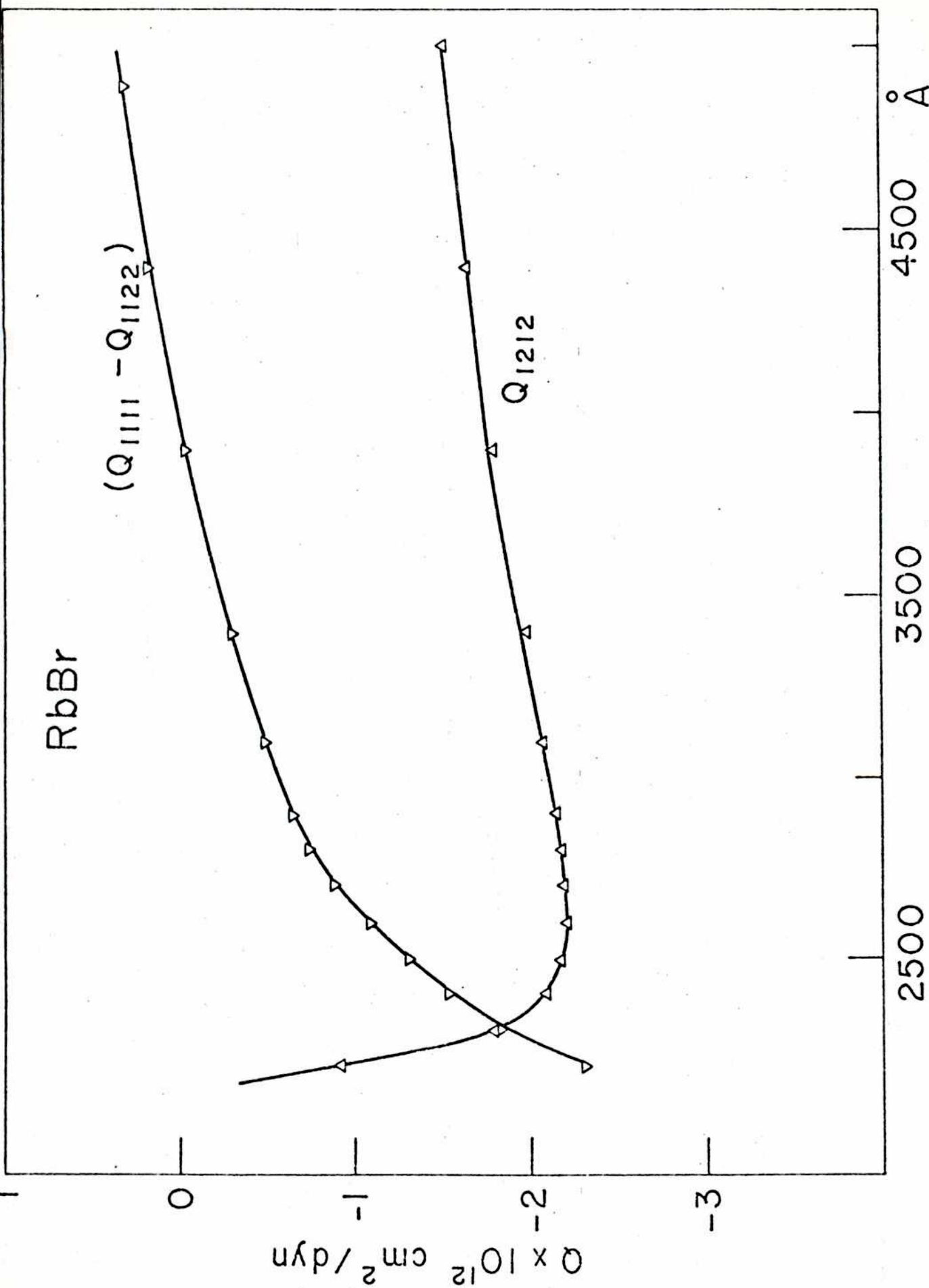
Componentes  $Q_{1212}$  y  $Q_{1111} - Q_{1122}$  del tensor piezo-óptico del KI obtenidas de mediciones con la tensión aplicada en la dirección (110) y (100).

obtenidos para el IK en este caso los resultados concuerdan muy bien con las mediciones de Srinivasan.

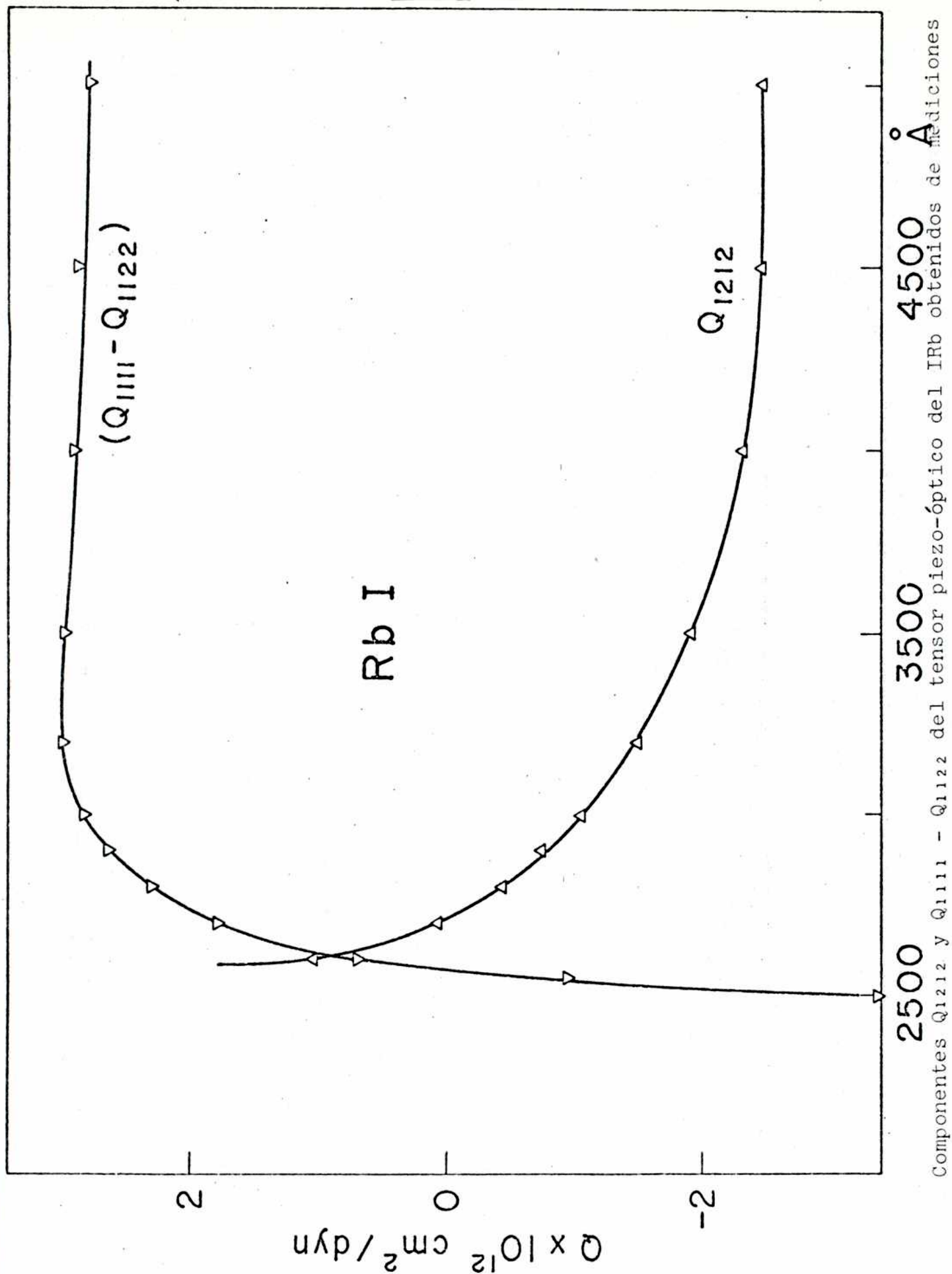
Figuras 22 y 23 representan los resultados para BrRb y IRb, materiales en los que se ha medido piezobirrefringencia por primera vez. En todos los casos las componentes del tensor piezo-óptico, o lo que es lo mismo, los potenciales de deformación, tienen distinto signo para tensiones en la dirección (100) y (110) en las cercanías del borde de absorción. Asimismo para todos estos materiales las componentes del tensor piezo-óptico cambian de signo al aproximarse al borde de absorción. Es interesante notar aquí el posible interés tecnológico que puede tener el máximo en el valor absoluto de la retardación " $\Delta$ " que en algunos materiales es muy ancho, en la fabricación de láminas cuarto de onda de retardación constante en un amplio rango.

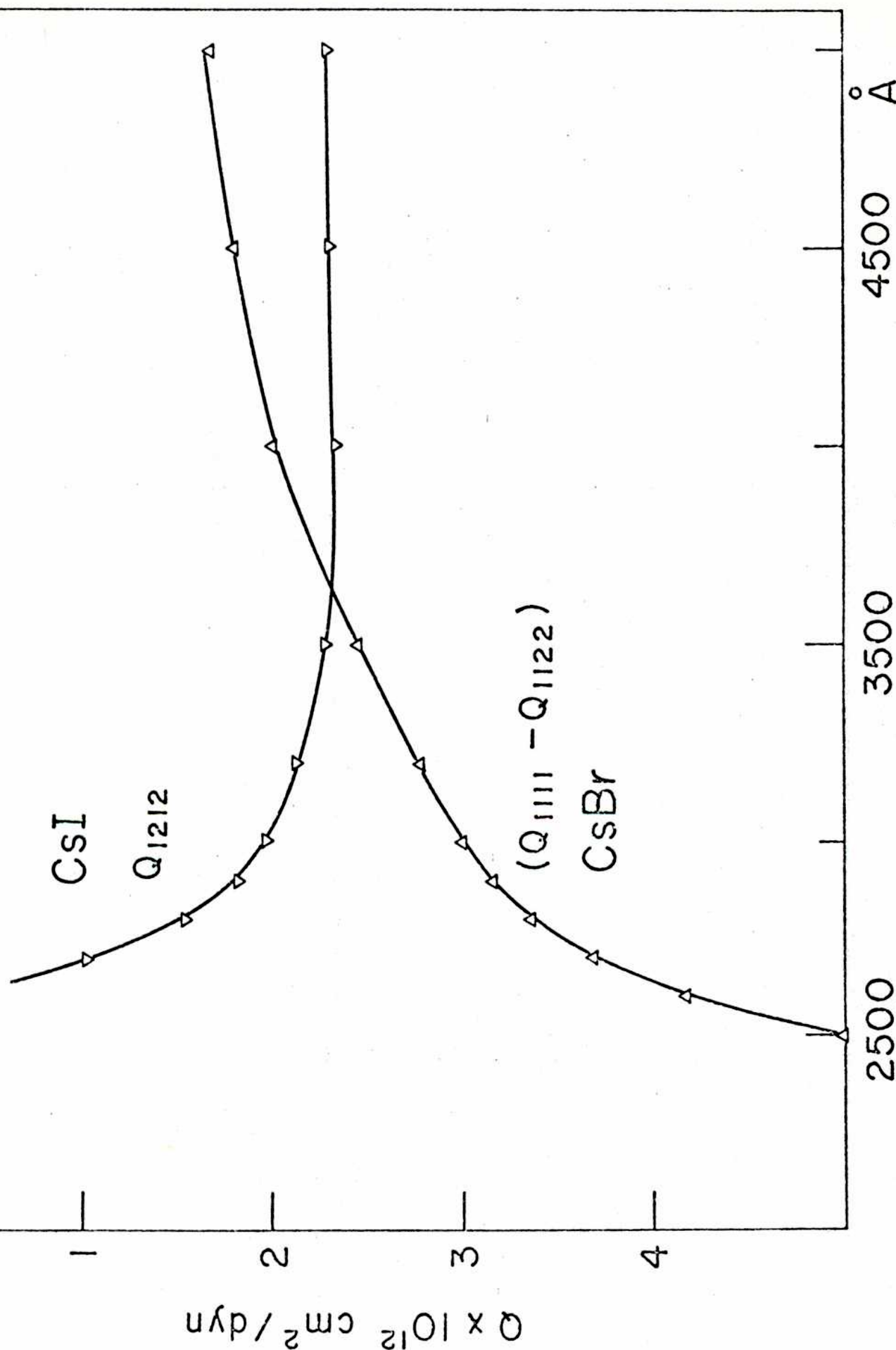
Figura 24 representa las componentes del tensor piezo-óptico  $Q_{1212}$  del ICs y  $Q_{1111} - Q_{1122}$  del BrCs. La falta de muestras de las características adecuadas impidió la realización de las mediciones de  $Q_{1212}$  del BrCs y  $Q_{1111} - Q_{1122}$  del ICs. Sin embargo la similaridad de un dado coeficiente piezo-óptico para todos los materiales con estructura cúbica de caras centradas medidos sugiere que no se deben esperar cambios básicos en los coeficientes no medidos de los materiales con estructura cúbica simple.

En la figura 24 es posible notar que, a diferencia de los otros materiales medidos, no ocurre el cambio de signo en  $Q_{1111} - Q_{1122}$  en el BrCs. Si bien este cambio tampoco ocurre en la misma figura para  $Q_{1212}$  del ICs es evidente por extrapolación que de ser posible extender el rango de medición más cerca del borde de absorción, el cambio de signo eventualmente ocurrirá.



Componentes  $Q_{1212}$  y  $Q_{1111} - Q_{1122}$  del tensor piezo-óptico del BrRb obtenidas de mediciones con la tensión aplicada en la dirección (110) y (100).





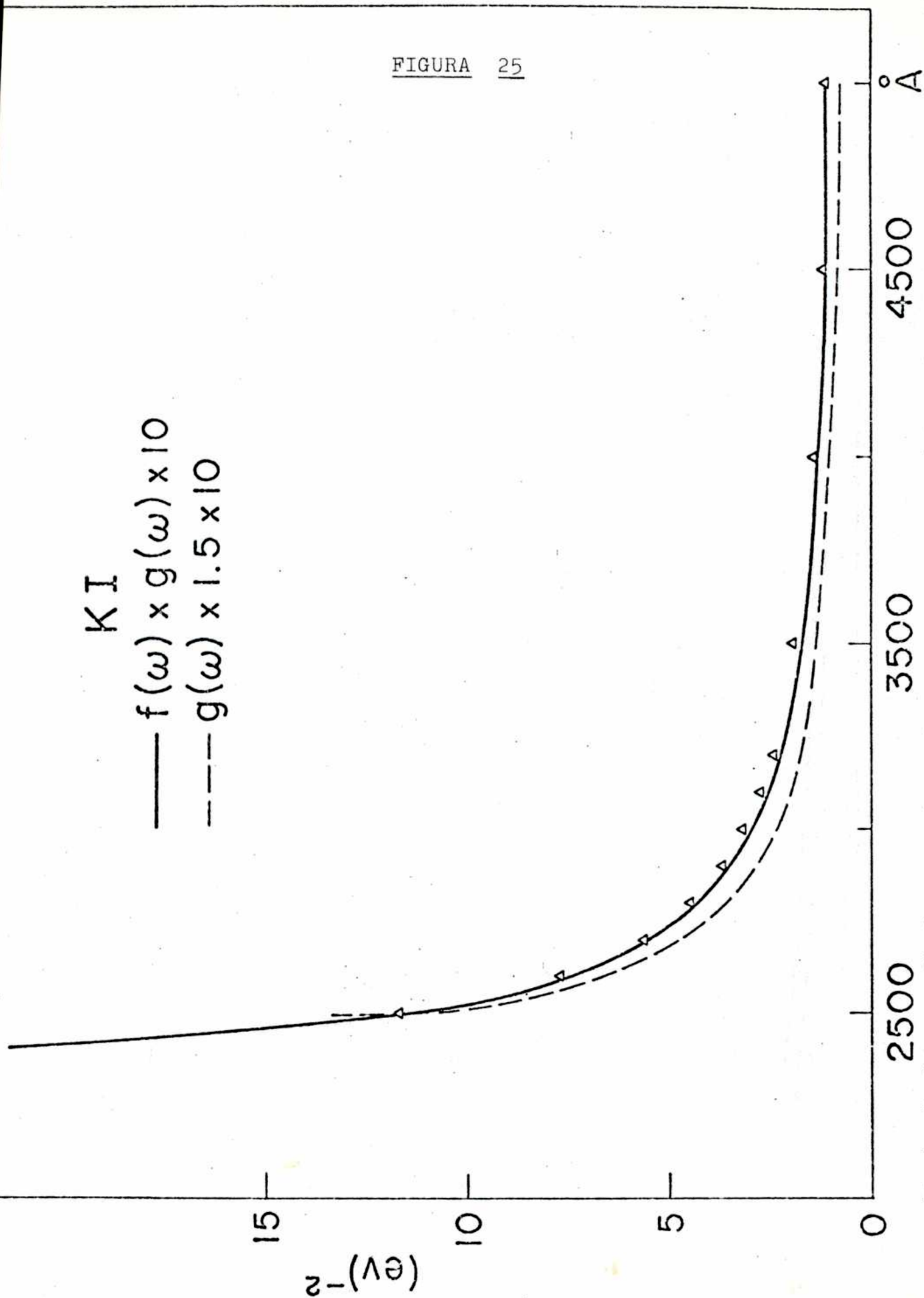
Componentes  $Q_{1212}$  y  $Q_{1111} - Q_{1122}$  del tensor piezo-óptico del ICs y del BrCs respectivamente obtenidas de mediciones con la tensión aplicada en la dirección (111) y (100) respectivamente

El cambio de signo de un dado coeficiente piezo-óptico, ya sea  $Q_{1212}$  o  $Q_{1111} - Q_{1122}$ , para las dos estructuras cristalinas diferentes, y el signo opuesto para ambos coeficientes en los materiales de una dada estructura en la vecindad del borde de absorción pueden ser explicados en función de los signos obtenidos para los potenciales de deformación, parte II.

El procedimiento utilizado para la obtención de los potenciales de deformación a partir de los resultados experimentales es ilustrado en figura 25 para el IK y en figura 26 para el BrRb. Los resultados experimentales deben ser ajustados a la ecuación ( 49, parte II) Este ajuste se logra por medio de dos parámetros variables: la constante C y la constante de proporcionalidad  $F\delta\omega$  que multiplica las funciones  $f(\omega)$   $g(\omega)$ . De esta última constante de proporcionalidad es posible obtener  $\delta\omega$  y de aquí los potenciales de deformación si se conoce F.

Figuras 25 y 26 muestran el ajuste obtenido, luego de sustraer la constante C, a las funciones  $f(\omega)$   $g(\omega)$ . En ambas figuras se incluye el ajuste que se logra a la función  $g(\omega)$  únicamente, lo que significa el despreciar el cambio de intensidades de las transiciones con la tensión,  $f \approx 1$ . En la región en que se han realizado las mediciones el ajuste no se altera demasiado por el hecho de tomar  $f = \text{const.}$  el ajuste es prácticamente el mismo en figura 26 y algo peor en figura 25. El efecto de despreciar completamente el cambio en las intensidades  $f \approx 1$ , es el de alterar los valores de los potenciales de deformación. Este cambio es menor en el IK que en BrK debido a que el primero tiene un desdoblamiento spin-órbita mayor y por lo tanto la mezcla entre las dos bandas de valencia es menor. Siendo esta mezcla la que produce el cambio en las intensidades. La diferencia en los poten-

FIGURA 25



RbBr

—  $f(\omega) \times g(\omega) \times 10^2$

---  $g(\omega) \times 2 \times 10^2$

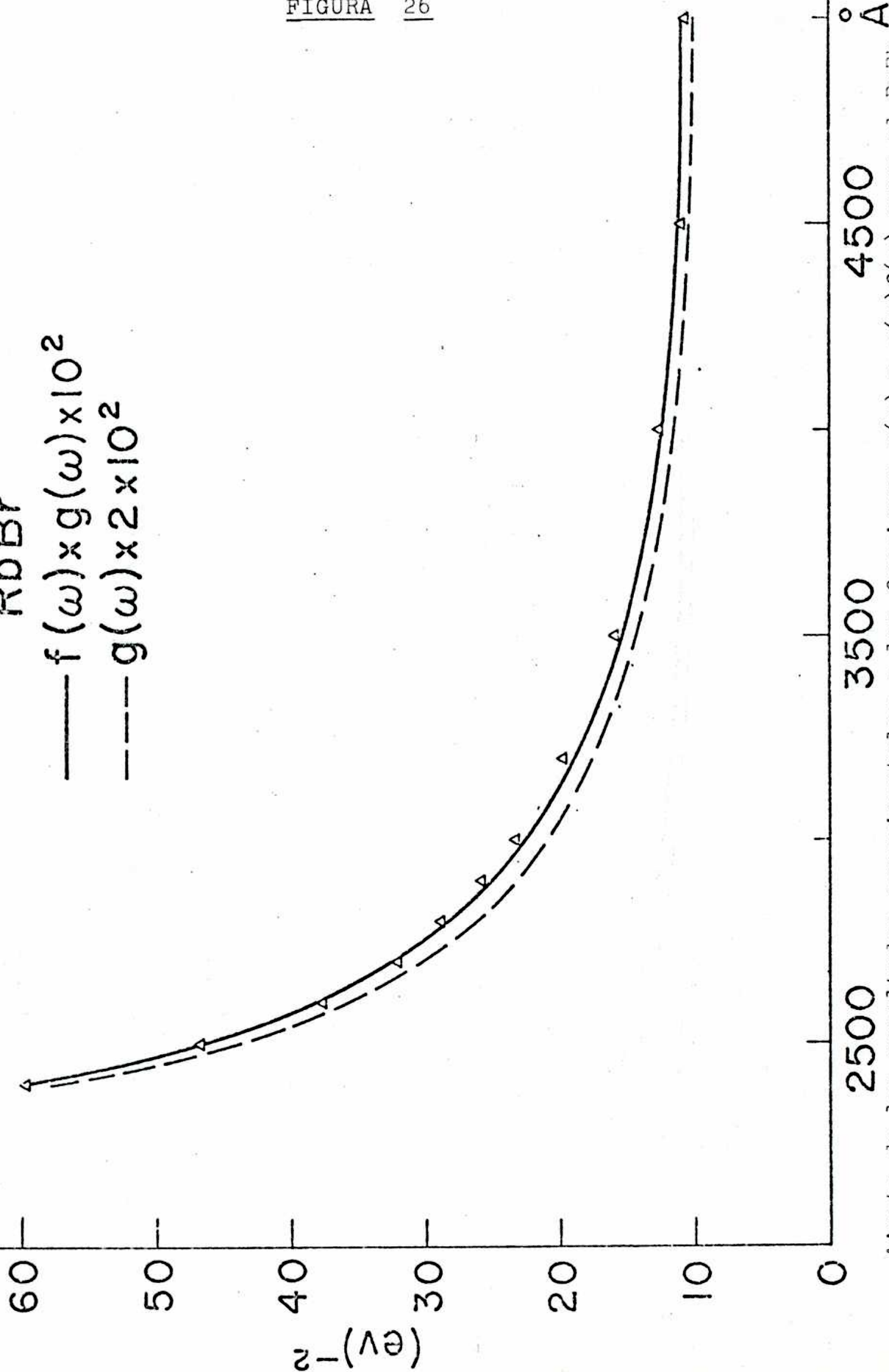


FIGURA 26

ciales de deformación introducida al tomar  $f=1$ , un factor de 2 en el BrRb y de 1.5 en el IK, impone un límite superior al error asociado a la teoría utilizada.

Debido a que a bajas temperaturas estos excitones se afinan considerablemente (4) es posible llevar a cabo estas mediciones a bajas temperaturas y acercarse mucho más al borde de absorción que a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones el efecto del cambio en las intensidades en la determinación de los potenciales de deformación sería reducido considerablemente.

Como se describió en la página anterior, para la determinación de los potenciales de deformación es necesario el conocimiento de las intensidades  $F$ . El desconocimiento de las mismas es una de las fuentes de error más grandes en la determinación de estos potenciales. Las intensidades han sido obtenidas para el BrK y el IK por medio del ajuste de la constante dieléctrica de un oscilador simple a las constantes ópticas de estos materiales obtenidas por Phillip y Ehrenreich (10). Para el BrRb y el IRb se hizo el mismo ajuste a los valores obtenidos por T. Blum (82). Para los haluros de cesio se midió la reflectividad a incidencia normal de películas evaporadas y se obtuvo las intensidades del análisis de Kramers y Kronig de los resultados.

Estas intensidades junto con otros parámetros utilizados en la determinación de los potenciales de deformación ( constantes elásticas, desdoblamiento spin-órbita, energía de los excitones, etc.) se hallan detallados en Tabla I. La incertidumbre en la determinación de  $F$  se estima menor del 20%, dentro de este error todas las intensidades en Tabla I resultan iguales.

Los potenciales del primer excitón  $\Gamma_1$ , B y C junto con los correspondientes a la banda de valencia b y d obtenidos por el procedi-

miento descripto se hallan en Tabla II. En esta tabla también se encuentran los valores obtenidos por Gerhardt y Mohler ( 23) ( entre paréntesis, con asteriscos) a partir de mediciones de piezoreflectancia.

TABLA I

|      | $10^{12} S_{11} \frac{\text{cm}^2}{\text{din.}}$ | $10^{12} S_{12} \frac{\text{cm}^2}{\text{din.}}$ | $10^{12} S_{44} \frac{\text{cm}^2}{\text{din.}}$ | $\omega_{01}(\text{ev})$ | $\Delta(\text{ev})$ | $F(\text{ev})$    |
|------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------|---------------------|-------------------|
| BrK  | 3.04 <sup>a</sup>                                | -.435 <sup>a</sup>                               | 19.8 <sup>a</sup>                                | 6.82                     | 0.58                | 1.0 <sup>c</sup>  |
| BrRb | 3.31 <sup>b</sup>                                | -.45 <sup>b</sup>                                | 26 <sup>b</sup>                                  | 6.44                     | 0.50                | 1.1 <sup>d</sup>  |
| BrCs | 3.72 <sup>b</sup>                                | -.84 <sup>b</sup>                                | 13.3 <sup>b</sup>                                | 6.58                     | 0.60                | 1.3               |
| IK   | 3.92 <sup>a</sup>                                | -.54 <sup>a</sup>                                | 23.8 <sup>a</sup>                                | 5.60                     | 1.20                | 1.05 <sup>c</sup> |
| IRb  | 4.12 <sup>b</sup>                                | -.57 <sup>b</sup>                                | 36.2 <sup>b</sup>                                | 5.53                     | 1.07                | 1.15 <sup>d</sup> |
| ICs  | 4.60 <sup>b</sup>                                | -.95 <sup>b</sup>                                | 15.8 <sup>b</sup>                                | 5.63                     | 1.12                | 1.2               |

a H.B. Huntington, Solid State Physics, Vol 7. editado por F. Seitz y D. Turnbull

b K. Rienitz, Physical Review 123, 615, (1961).

c Referencia (10)

d Referencia (82)

El acuerdo con los valores de Gerhardt y Mohler para C es bueno en el BrK y aceptable en el IK ( el análisis realizado por Gerhardt y Mohler no fue tan detallado en el IK como en el BrK). Los valores de B obtenidos por estos autores estan en total desacuerdo con los valores que se han obtenido aquí; inclusive los signos resultan opuestos . Si bien la razón de esta discrepancia no es conocida, es fácil especular que deformación plástica o resquebrajamiento de la superficie a lo largo de planos de clivaje pueden haber ocurrido en las mediciones de Gerhardt y Mohler, ya que estas mediciones fueron rea-

# POTENCIALES DE DEFORMACION

|       | K Br             | Rb Br  | Cs Br | K I              | Rb I   | Cs I  |
|-------|------------------|--------|-------|------------------|--------|-------|
| B(ev) | -0.20<br>(0.05)* | -0.20  | 0.25  | -0.11<br>(0.04)* | -0.12  |       |
| C(ev) | 0.15<br>(0.22)*  | 0.13   | —     | 0.19<br>(0.49)*  | 0.15   | -0.19 |
| b(ev) | 0.80             | 0.80   | -1.00 | 0.45             | 0.47   | —     |
| d(ev) | -0.35            | -0.295 | —     | -0.43            | -0.355 | 0.435 |

TABLA II

lizadas doblando las muestras.

En resumen se puede decir que se ha comprobado que los potenciales de deformación para tensiones en la dirección (100) y (111) tienen signo opuesto en todos los haluros alcalinos medidos, y un dado potencial de deformación toma valores opuestos en las estructuras cúbica simple y cúbica de caras centradas.

Los signos y órdenes de magnitud de estos potenciales de deformación pueden ser explicados en términos del modelo desarrollado en parte II, el que atribuye el desdoblamiento con la tensión al efecto del potencial de Madelung del cristal deformado en las funciones de onda de tipo "p" de la banda de valencia. Se puede ver que los resultados obtenidos en Tabla III y IV, parte II coinciden muy bien con los resultados experimentales de piezobirrefringencia.

Es de esperar que este mismo modelo pueda ser utilizado para el cálculo de potenciales de deformación de otros materiales iónicos o parcialmente iónicos como  $F_2Ca$  y  $SZn$ , para la blenda en particular es de esperarse que el efecto del potencial de Madelung sea el de aumentar el cociente d/b con respecto a los materiales isoelectrónicos del tipo del Ge; estos efectos parecen existir para los pocos materiales de esta familia cuyos potenciales de deformación se conocen.

#### Apéndice:

Con el propósito de clarificar la nomenclatura existente en la literatura, resumiremos en este apéndice las varias definiciones existentes de las constantes piezo-ópticas.

Hemos definido el cambio en la constante dieléctrica  $\epsilon_{ij}$  en función de la tensión aplicada  $X_{ij}$  como:

$$\Delta \epsilon_{ij} = Q_{ijkl} X_{kl}$$

hemos llamado  $Q_{ijkl}$  tensor piezo-óptico. Esta definición difiere de la usada por Pockels ( 77) y Nye ( 83) que es:

$$\Delta B_{ij} = \Pi_{ijkl} X_{kl} ,$$

donde  $B_{ijkl}$  es el tensor inverso de la constante dieléctrica. La relación entre estos dos tensores  $\vec{Q}$  y  $\vec{\Pi}$  es( para materiales cúbicos);

$$Q_{ijkl} = - n^4 \Pi_{ijkl} .$$

Srinivasan usó los coeficientes piezo-ópticos  $C$ , definidos como:

$$\Delta n = C X ,$$

donde  $X$  es la tensión aplicada. La relación entre  $C$  y las componentes de  $\vec{Q}$  para un material cúbico son:

$$\text{Tensión (100) } C = 1/2n ( Q_{1111} - Q_{1122} )$$

$$\text{Tensión (111) } C = 1/2n ( Q_{1212} ) .$$

Nye y Mueller ( 78) utilizan otro tensor distinto cuyas componentes  $P_{ijrs}$  son llamadas constantes elasto-ópticas y están relacionadas con el tensor  $\vec{\Pi}$  por medio de:

$$\Pi_{ijkl} = P_{ijrs} S_{rskl} .$$

donde  $S_{rskl}$  es el tensor elástico que relaciona las deformaciones  $e_{ij}$  con las tensiones  $X_k$ :

$$e_{ij} = S_{ijkl} X_{kl} .$$

## B) Soluciones sólidas:

### 1) Técnicas experimentales:

En Tabla I se describen los sistemas estudiados, tipos de muestras utilizados, método por el cual se realizaron las mediciones y temperatura a la cual se realizaron.

TABLA I

| SISTEMA   | METODO    | TEMPERATURA | MUESTRAS   | SUSTRATO          |
|-----------|-----------|-------------|------------|-------------------|
| BrK:IK    | Reflexión | Ambiente    | Evaporadas | BrK               |
| BrK:ClK   | Reflexión | Ambiente    | Evaporadas | ClK               |
| BrNa:ClNa | Reflexión | Ambiente    | Evaporadas | ClNa              |
| BrRb:IRb  | Absorción | 80°K        | Evaporadas | F <sub>2</sub> Ca |
| BrCs:ICs  | Absorción | 80°K        | Evaporadas | Zafiro            |
| ClK:ClNa  | Reflexión | Ambiente    | Evaporadas | ClNa              |
| ClLi:ClNa | Reflexión | Ambiente    | Evaporadas | ClNa              |

Todas las mediciones se realizaron con el equipo descrito en la parte III,A. Para las mediciones a bajas temperaturas se utilizó el crióstato descrito en la parte III,C.

Los haluros alcalinos forman soluciones sólidas bajo ciertas condiciones: es necesario que las constantes de la red de los dos materiales que se pretenden disolver no difieran mucho. Experimentalmente se comprueba ( 16) que si la desviación porcentual entre las constantes de la red de las dos componentes " $\delta$ " es menor del 6% los dos materiales son completamente miscibles a temperatura ambiente, para " $\delta$ " entre 6% y 13% son parcialmente miscibles a temperatura ambiente, para " $\delta$ " mayor del 13% los dos materiales no son miscibles a temperatura ambiente.

Es posible extender el rango de miscibilidad de un dado sistema

por medio de: a) aumentar la temperatura de preparación de la solución, b) evaporar sobre un sustrato que tenga una estructura cristalina adecuada y una constante de red intermedia entre las dos componentes, la solución que así se obtiene es generalmente inestable pero el tiempo en que esta solución llega al estado de equilibrio depende de varios factores; en particular de que las muestras se conserven en un lugar bien seco, mejor aun en vacío. En estas condiciones es posible el mantener este equilibrio por un período prolongado de tiempo.

En la Tabla II se encuentran los valores de  $\delta$  y el rango de concentración en que los sistemas resultan miscibles. Estos valores corresponden a los resultados experimentales para las muestras evaporadas y no para soluciones en equilibrio: como se puede ver sólo los sistemas BrK:ClK y BrNa:ClNa son completamente miscibles.

TABLA II

| SISTEMA   | " $\delta$ " | RANGO DE SOLUBILIDAD |         |
|-----------|--------------|----------------------|---------|
| BrK:IK    | 7%           | 40% BrK              | 40% IK  |
| BrK:ClK   | 4.7%         | Completamente        |         |
| BrNa:ClNa | 5.5%         | Completamente        |         |
| BrRb:IRb  | 6.5%         | 43% BrRb             | 30% IRb |
| BrCs:ICs  | 6.1%         | 15% BrCs             | 30% ICs |
| ClNa:ClK  | 10.3%        | 30% ClNa             | 40% ClK |
| ClNa:ClLi | 9.1%         | Desconocido          |         |

La razón por la cual el rango de solubilidad de sistemas como BrCs:ICs y BrRb:IRb que tienen " $\delta$ " de 6.1% y 6.5% respectivamente es menor que el del sistema ClNa:ClK que tiene un " $\delta$ " de 10.3% es atribui-

do a los sustratos que se utilizan ya que los dos primeros sistemas se evaporan sobre sustratos de diferente estructura cristalina, lo que no favorece la obtención de la solución, mientras que el último sistema se evapora sobre un sustrato de una de las componentes. De haberse utilizado sustratos monocristalinos de BrCs y BrRb posiblemente se hubiera extendido el rango de solubilidad de los dos sistemas considerablemente.

## 2) Resultados:

### a) Sistema ClK:BrK

Este sistema ha sido estudiado por Mahr (15) en 1961 y recientemente por Murata y Nakai (19). Nuestras mediciones difieren de las realizadas por Mahr en que han sido realizadas por reflexión y no por absorción. Las mediciones de Murata y Nakai fueron realizadas posteriormente por absorción y a bajas temperaturas.

Los resultados obtenidos son cualitativamente los mismos que los de Mahr, es decir: el doblete del BrK correspondiente a los excitones asociados a las transiciones  $\Gamma_8^-$ ,  $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$  se mueve linealmente con la concentración, pero ambos picos no lo hacen en forma paralela, sino que el desdoblamiento disminuye. Para una concentración de ClK del 50% este desdoblamiento ha disminuído en un 10%. El doblete asociado a las mismas transiciones en el ClK,  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1^*$ , también varía linealmente con la concentración pero en forma más lenta que el del BrK.

La posición del excitón de mayor energía en el ClK (9.55 ev.) posiblemente asociado a una transición  $X_5' \rightarrow X_3$  (13), varía lineal-

\* Se utiliza la notación correspondiente al grupo simple si el desdoblamiento debido a la interacción spin-órbita no es resoluble en el espectro.

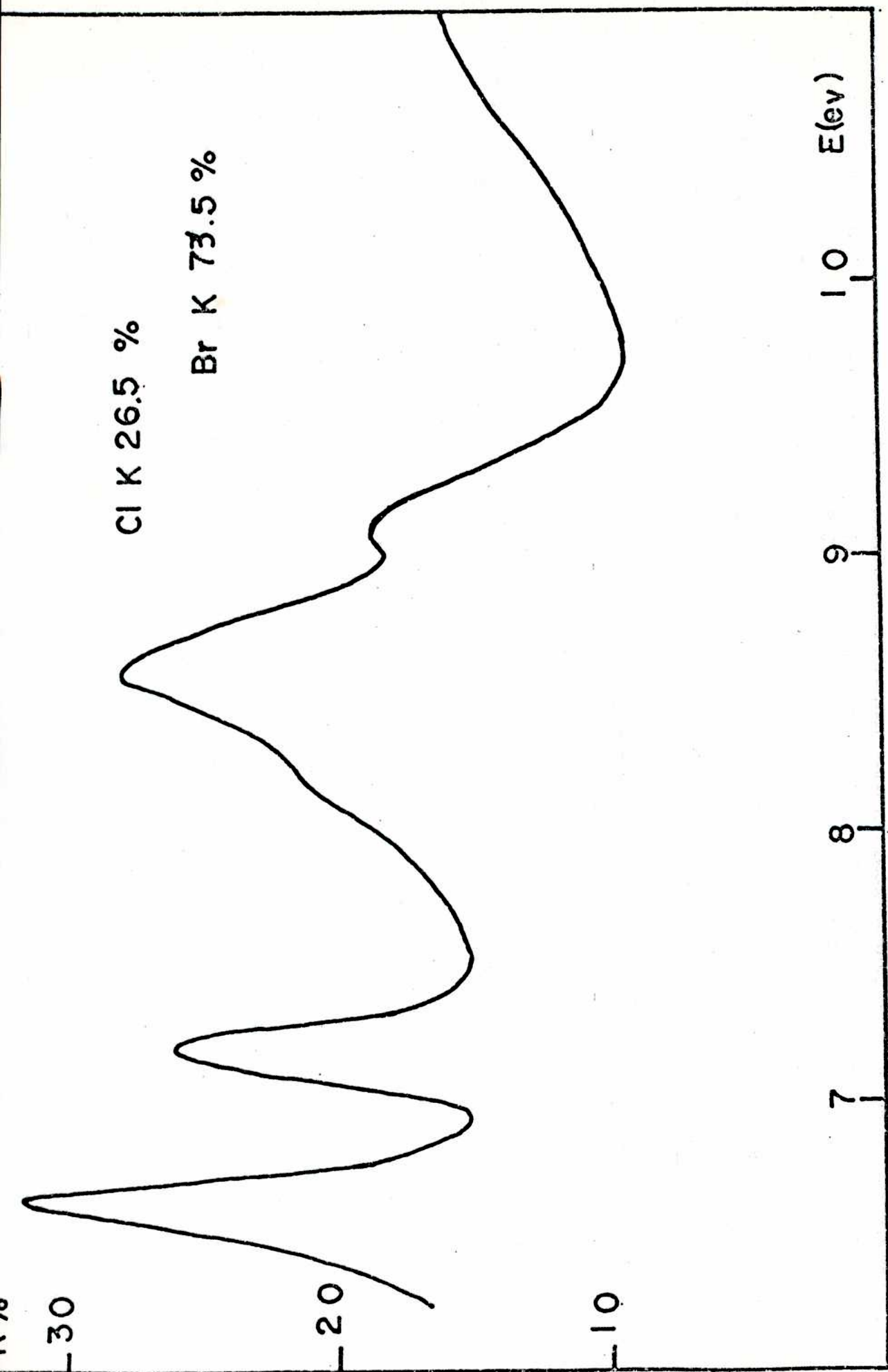
mente con la concentración y de la misma manera que los excitones  $\Gamma$  del BrK. El excitón equivalente en el BrK es insensible a la presencia del ClK, resultado similar a los obtenidos por Mahr pero en contradicción con los resultados de Murata y Nakai.

Las figuras 27 y 28 representan espectros de reflexión típicos para este sistema de aleaciones, para concentraciones de ( ClK 26.5% : BrK 73.5% ) y ( ClK 61% : BrK 39% ) respectivamente. La figura 29 muestra la posición del excitón asociado a  $X_5' \rightarrow X_3$  en el ClK, la intensidad relativa de los picos ha sido ajustada para poder representarlos. Figura 30 representa la posición de todas las transiciones estudiadas en este sistema como función de la concentración

En Tabla III se encuentra un resumen de los resultados experimentales con la posición de cada transición para todas las concentraciones medidas.

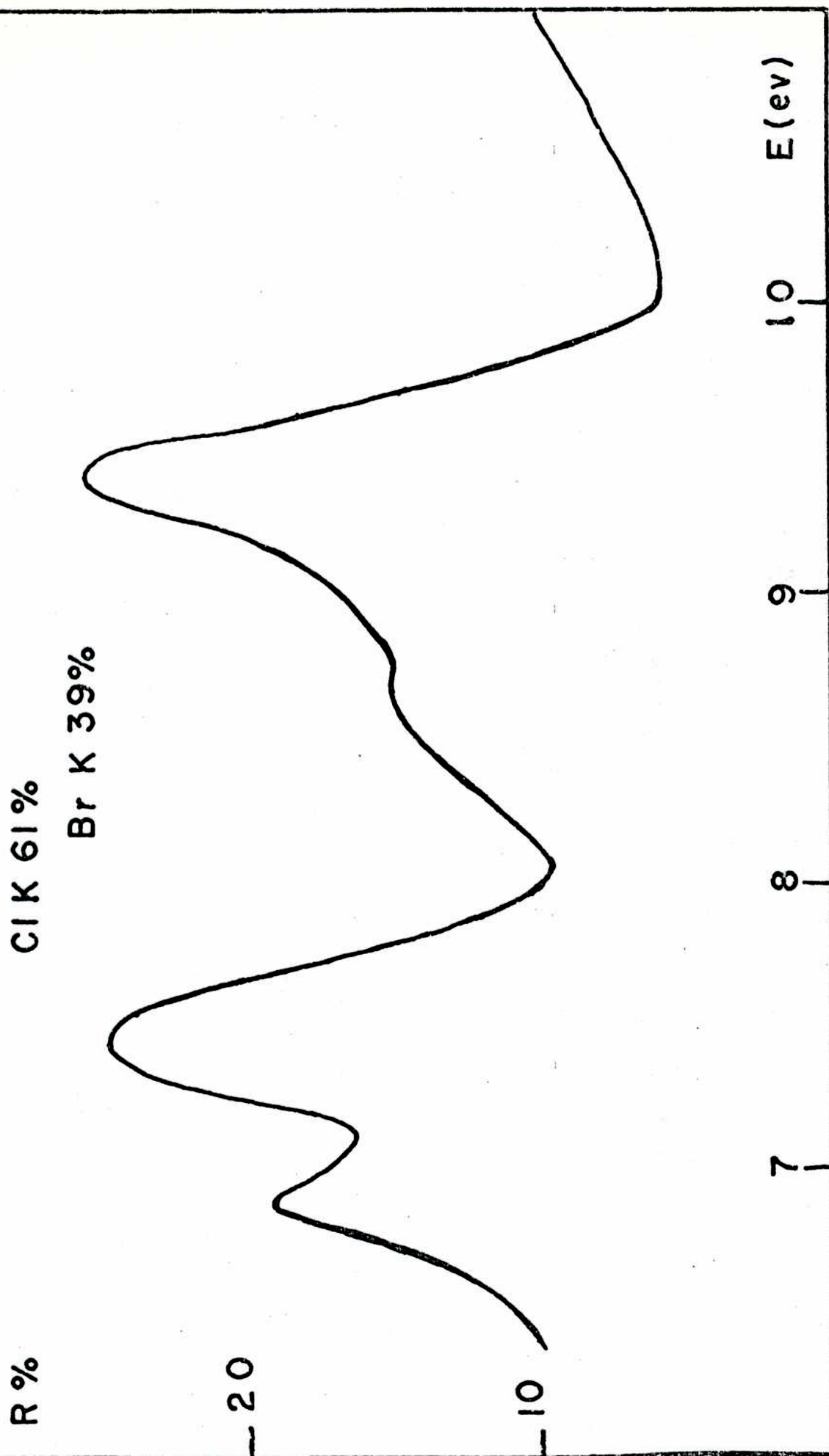
TABLA III

| Concentración |      | Energía de las transiciones ( ev.) |                                    |                        |                                   |                                   |
|---------------|------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| ClK           | BrK  | $X_5' \rightarrow X_3$             | $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ | $X_5' \rightarrow X_3$ | $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +$ | $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$ |
| 100           | 0    | 9.56                               | 7.68                               |                        |                                   |                                   |
| 90            | 10   | 9.46                               | 7.66                               |                        |                                   |                                   |
| 83            | 17   | 9.50                               | 7.64                               |                        |                                   |                                   |
| 70            | 30   | 9.45                               | 7.56                               |                        |                                   | 7.05                              |
| 65            | 35   | 9.43                               | 7.55                               |                        |                                   | 6.94                              |
| 61            | 39   | 9.40                               |                                    | 8.64                   |                                   | 6.90                              |
| 55            | 45   | 9.30                               |                                    | 8.60                   | 7.38                              | 6.90                              |
| 48.6          | 51.4 | 9.34                               |                                    | 8.60                   | 7.34                              | 6.78                              |
| 35            | 65   | 9.27                               |                                    | 8.60                   | 7.27                              | 6.76                              |
| 26.4          | 73.6 | 9.12                               |                                    | 8.58                   | 7.21                              | 6.65                              |
| 17            | 83   |                                    |                                    | 8.60                   | 7.20                              | 6.62                              |
| 0             | 100  |                                    |                                    | 8.60                   | 7.11                              | 6.56                              |



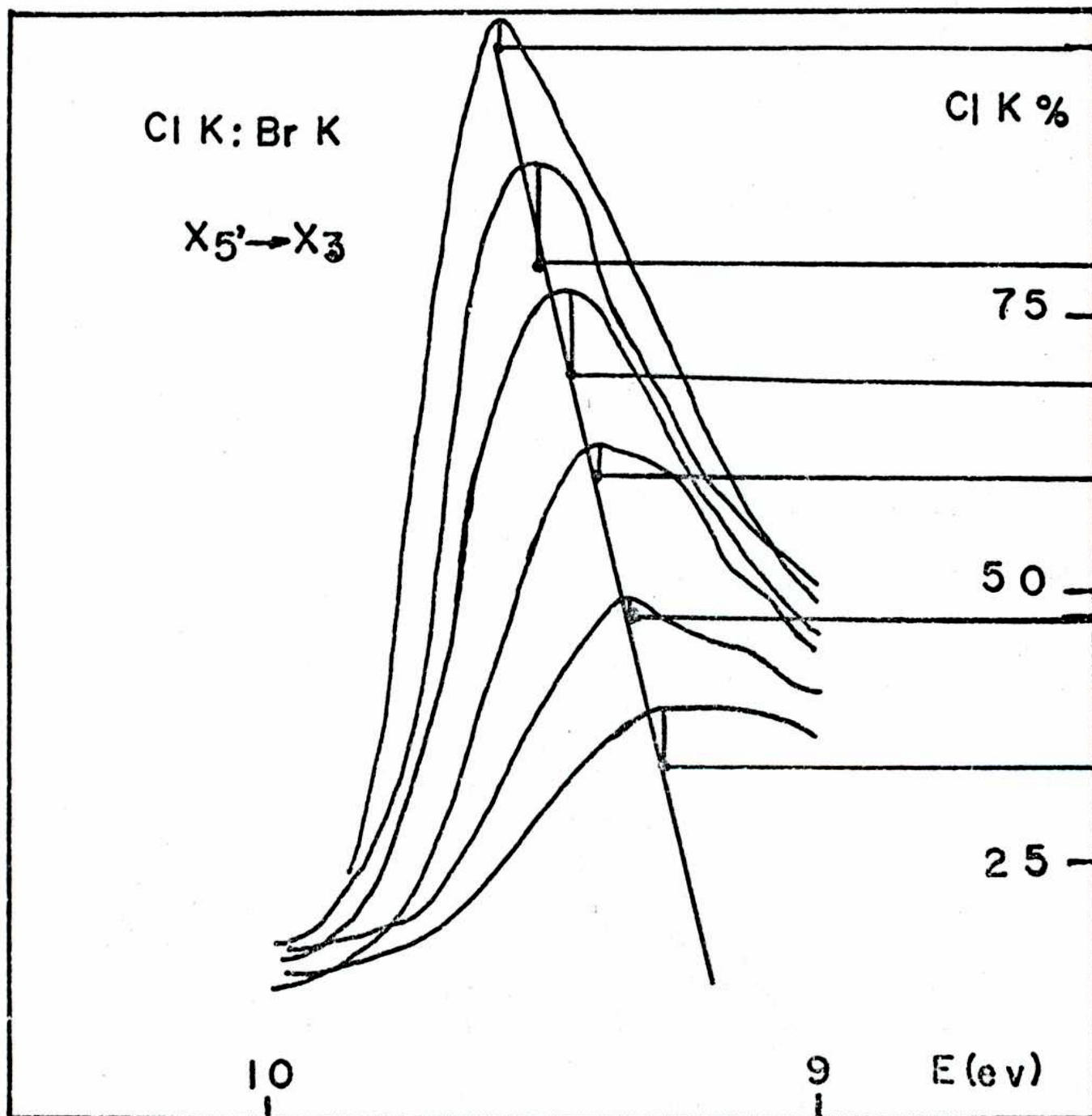
Espectro de reflexión de una muestra de ClK 26.5% : BrK 73.5% (300°K)

FIGURA 27

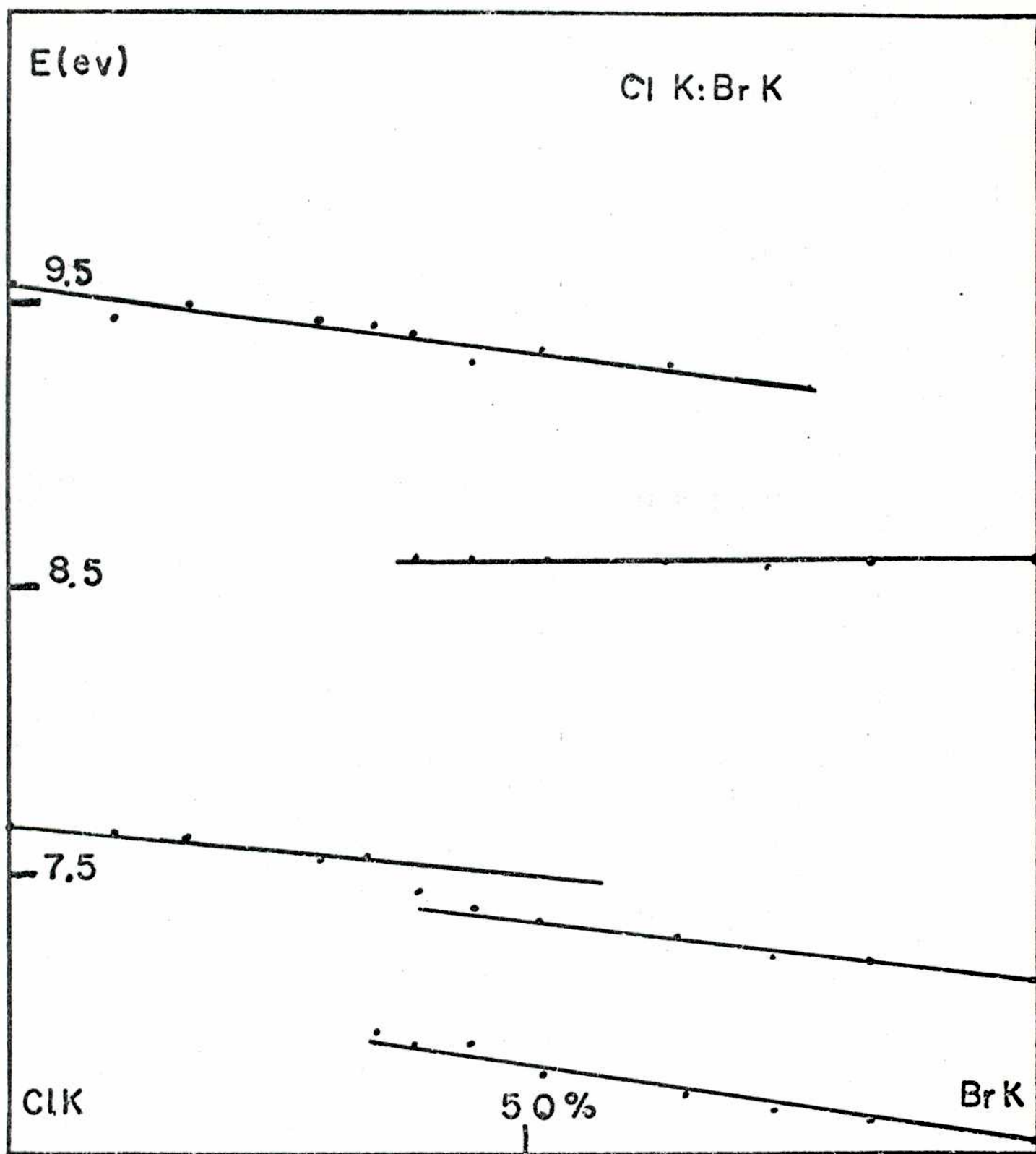


Espectro de reflexión de una muestra de CLK 61% : BrK 39% ( 300°K)

FIGURA 28



Posición de la transición  $X_{5'} \rightarrow X_3$  del ClK en función de la concentración en la aleación con el BrK ( 300°K)



Energía de las transiciones estudiadas en el sistema  $\text{ClK}:\text{BrK}$  en función de la concentración

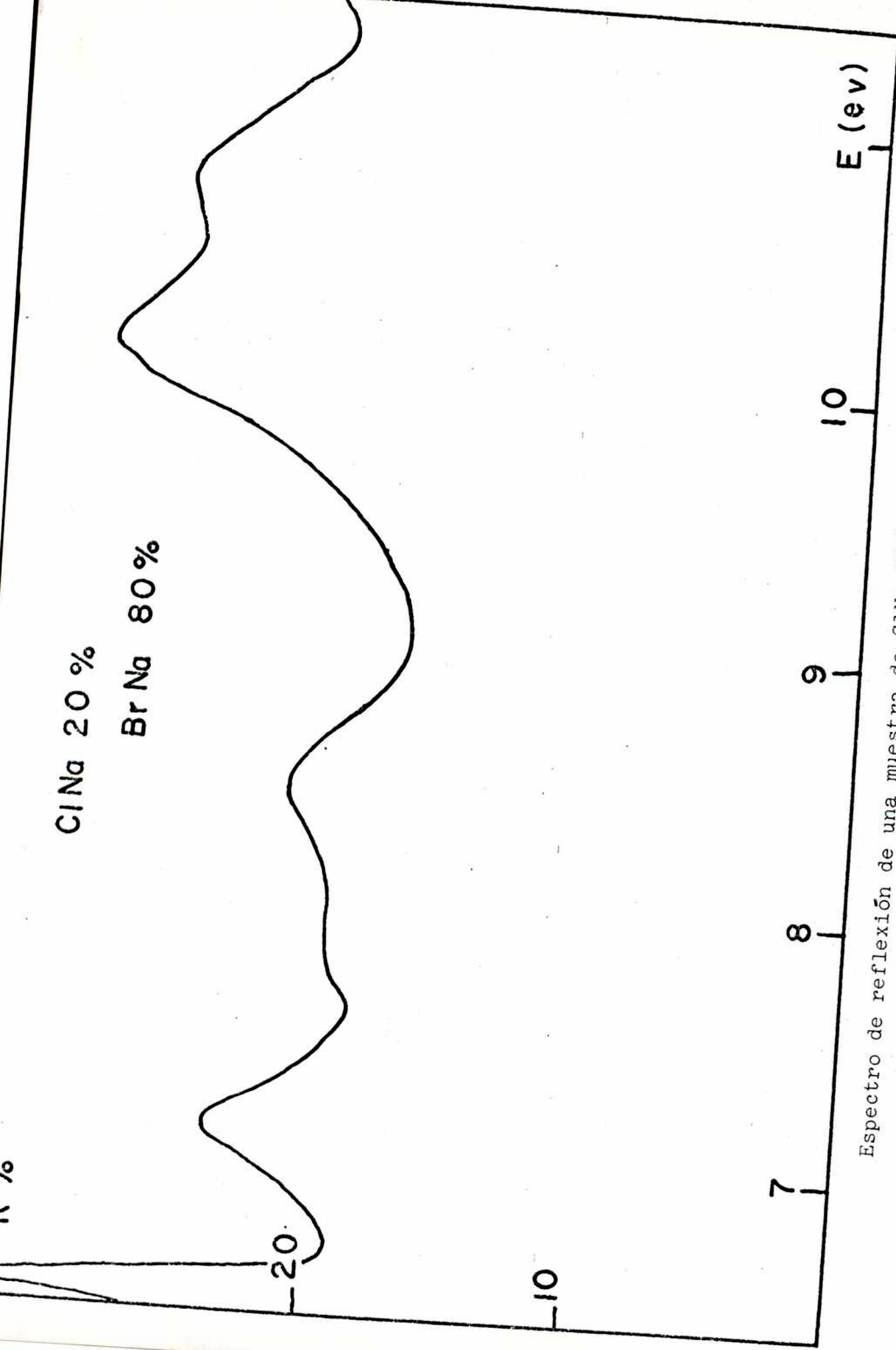
## B) Sistema ClNa:BrNa

Este sistema ha sido estudiado por primera vez y los resultados son muy semejantes a los del sistema ClK:BrK. La posición de las transiciones excitónicas asociadas con  $\Gamma_8-\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6+$  en el BrNa varían linealmente con la concentración y el desdoblamiento se mantiene constante en todo el rango.

El excitón asociado a  $X_5' \rightarrow X_1$  en el BrNa también varía linealmente pero aproximadamente dos veces más rápido. Los excitones asociados con  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$  en el ClNa varían linealmente con la concentración así como el asociado a  $X_5' \rightarrow X_1$ . También en el ClNa este último excitón varía dos veces más rápido.

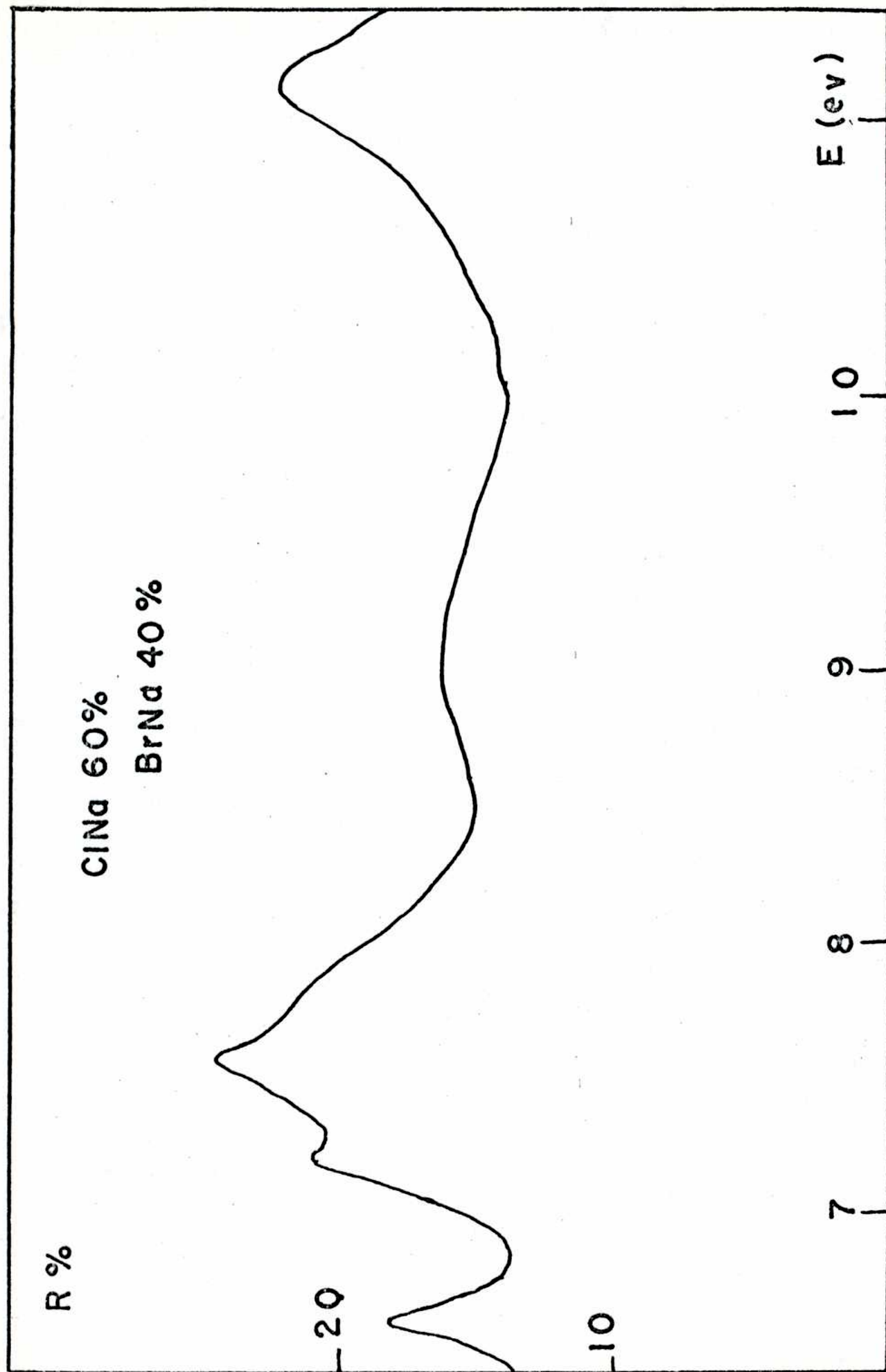
TABLA IV

| Concentración |      | Energía de las transiciones ( ev.) |                                    |                                   |                                   |                        |
|---------------|------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| ClNa          | BrNa | $X_5' \rightarrow X_1$             | $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ | $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +$ | $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$ | $X_5' \rightarrow X_1$ |
| 100           | 0    | 11.40                              | 7.77                               |                                   |                                   |                        |
| 89            | 11   | 11.30                              | 7.72                               |                                   |                                   |                        |
| 81            | 19   | 11.18                              | 7.68                               |                                   |                                   |                        |
| 71            | 29   | 11.12                              | 7.59                               | 7.24                              | 6.65                              |                        |
| 60            | 40   | 11.08                              | 7.56                               | 7.21                              | 6.61                              |                        |
| 51            | 49   | 10.96                              | 7.54                               | 7.18                              | 6.80                              | 8.65                   |
| 32            | 68   |                                    |                                    | 7.10                              | 6.52                              |                        |
| 20            | 80   | 10.69?                             |                                    | 7.06                              | 6.50                              | 8.42                   |
| 11            | 89   |                                    |                                    | 7.05                              | 6.48                              |                        |
| 5             | 95   |                                    |                                    | 7.06                              | 6.47                              | 8.34                   |
| 0             | 100  |                                    |                                    | 7.02                              | 6.45                              | 8.30                   |

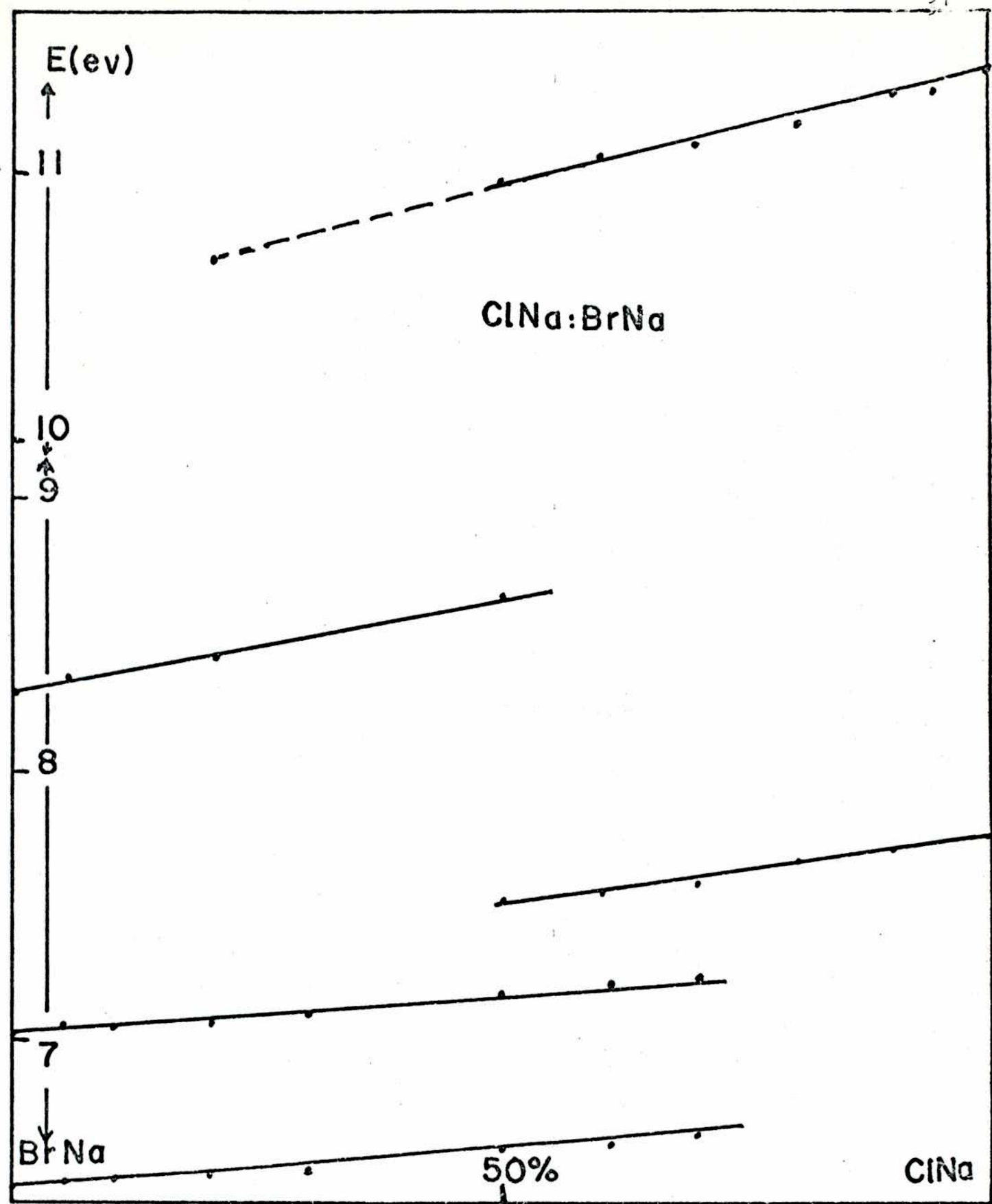


Espectro de reflexión de una muestra de ClNa 20% :BrNa 80% ( 300°K )

FIGURA 31



Espectro de reflexión de una muestra de C1Na 60% : BrNa 40% ( 300°K )



Energía de las transiciones estudiadas del sistema  $\text{ClNa:BrNa}$  en función de la concentración (  $300^\circ\text{K}$  )

Figuras 31 y 32 representan espectros de reflexión típicos de estas aleaciones para concentraciones de ( ClNa 20% : BrNa 80% ) y ( ClNa 60% : BrNa 40% ) respectivamente. Figura 33 representa la posición de las transiciones estudiadas en función de la concentración y en Tabla IV se halla un resumen de las mediciones efectuadas con la posición de las transiciones para todas las concentraciones estudiadas.

### c) Sistema BrK:IK

Este sistema no ha sido estudiado previamente. Como se ve de la Tabla II el sistema no es completamente miscible. Los resultados obtenidos son completamente distintos a los de los sistemas ya estudiados.

Las transiciones asociadas a  $\Gamma_8^-$ ,  $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$  en el BrK son insensibles a la concentración de IK, quizás se pueda decir que la posición varía cuadráticamente con la concentración, pero sería necesario tener valores para concentraciones por encima del 40%. El pico de energía superior ( 8.56 ev. ) asociado con  $X_5' \rightarrow X_3$  ( 12 ) varía muy lentamente. Con respecto al IK: la asociada con  $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$  parece variar cuadráticamente con la concentración, asumiendo la asignación de Onodera y Okazaki ( 54 ) el excitón asociado a  $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$  también varía cuadráticamente con la concentración y la separación entre ambos varía muy lentamente, 4% para una concentración de BrK del 40%. Los excitones asociados con  $X_5' \rightarrow X_3$  parecen ser insensibles a la presencia del BrK. Las transiciones de mayor energía en el IK ( 8.2 ev. y 9.52 ev. ), probablemente asociadas con transiciones en la dirección 111 (L), varían cuadráticamente con la concentración, sobre todo la a 9.52 ev. que varía cuatro a cinco veces más rápido que las otras transiciones.

IK 78%  
BrK 22%

R %

10

5

6

7

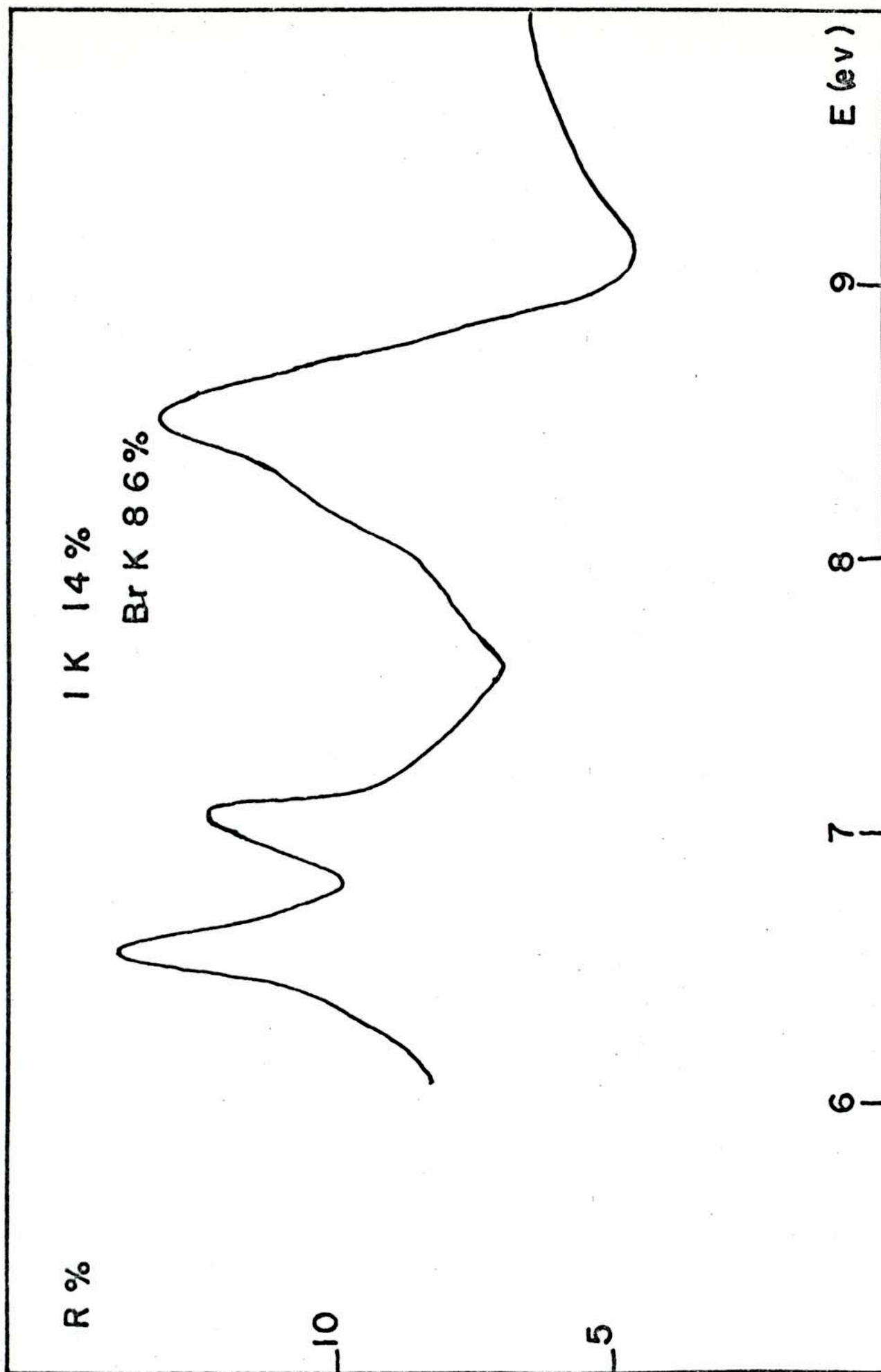
8

9

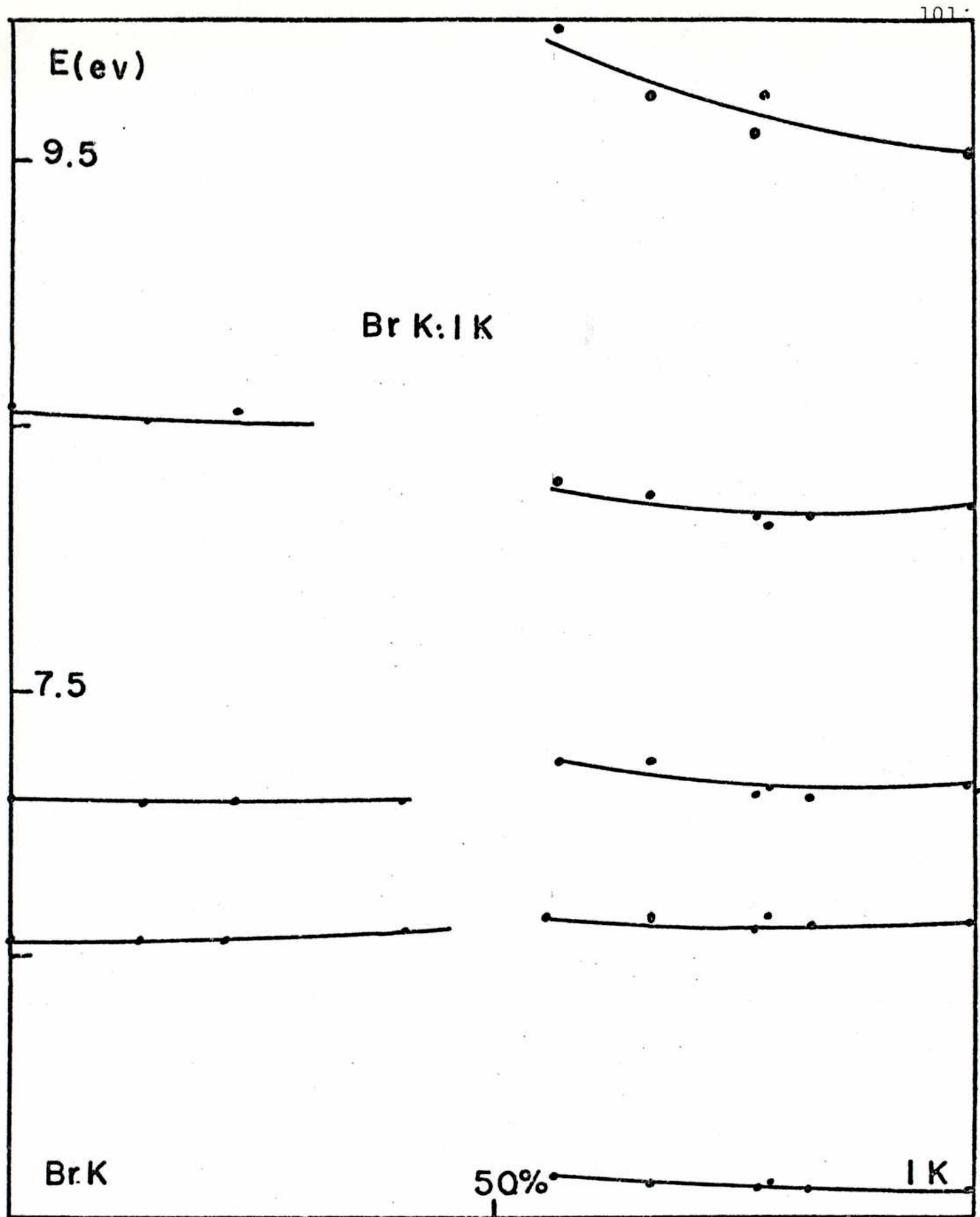
E (ev)

Espectro de reflexión de una muestra de IK 78% : BrK 22% ( 300°K )

FIGURA 34



Espectro de reflexión de una muestra de IK 14% :BrK 86% ( 300°K )



Energía de las transiciones estudiadas del sistema IK:BrK en función de la concentración ( 300°K )

Figuras 34 y 35 representan espectros de reflexión típicos para concentraciones de ( IK 78% : BrK 22% ) y ( IK 14% : BrK 86% ) respectivamente. Figura 36 representa la posición de las transiciones estudiadas en función de la concentración, y en Tabla V se halla un resumen de las mediciones efectuadas con la posición de las transiciones estudiadas en función de la concentración.

TABLA V

| Concentración |     | Energía de las transiciones ( ev. ) |                                   |                                   |                        |                                   |                                   |              |
|---------------|-----|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| BrK           | IK  | $X_5' \rightarrow X_3$              | $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +$ | $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$ | $X_5' \rightarrow X_3$ | $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$ | $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +$ | Excitones L? |
| 100           | 0   | 8.56                                | 7.10                              | 6.55                              |                        |                                   |                                   |              |
| 86            | 14  | 8.50                                | 7.07                              | 6.55                              |                        |                                   |                                   |              |
| 77            | 23  | 8.55                                | 7.10                              | 6.56                              |                        |                                   |                                   |              |
| 60            | 40  |                                     | 7.10                              | 6.60                              |                        |                                   |                                   |              |
| 43            | 57  |                                     |                                   |                                   | 6.65                   | 5.65                              | 7.25                              | 8.30 10.0    |
| 33            | 67  |                                     |                                   |                                   | 6.65                   | 5.62                              | 7.25                              | 8.25 9.75    |
| 22            | 78  |                                     |                                   |                                   | 6.60                   | 5.62                              | 7.20                              | 8.15 9.60    |
| 21            | 79  |                                     |                                   |                                   | 6.65                   | 5.65                              | 7.15                              | 8.12 9.75    |
| 17            | 83  |                                     |                                   |                                   | 6.62                   | 5.60                              | 7.10                              | 8.15         |
| 0             | 100 |                                     |                                   |                                   | 6.62                   | 5.61                              | 7.15                              | 8.20 9.55    |

#### d) Sistema BrRb:IRb

Este sistema ha sido estudiado por primera vez; no es completamente miscible. El hecho de haber efectuado las mediciones a temperatura de nitrógeno líquido permite una mayor resolución en la ubicación de las transiciones.

Los excitones asociados a  $\Gamma_8-$ ,  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_6 +$  en el IRb se mueven linealmente con la concentración y en forma paralela. Los asociados

con  $X_6^-$ ,  $X_7^- \rightarrow X_7^+$  también se mueven en forma lineal y paralelos a los anteriores. La transición  $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$ , la cual es resoluble a bajas temperaturas, se mueve linealmente con la concentración pero más rápido. Las transiciones señaladas como " $n_2$ " y " $n_3$ " parecen corresponder a estados excitados, con  $n=2$  y  $3$ , de wannier del excitón asociado a  $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$ , estos estados han sido observados previamente en los haluros alcalinos en impurezas (43) y recientemente en mediciones de gran resolución en los materiales puros (13).

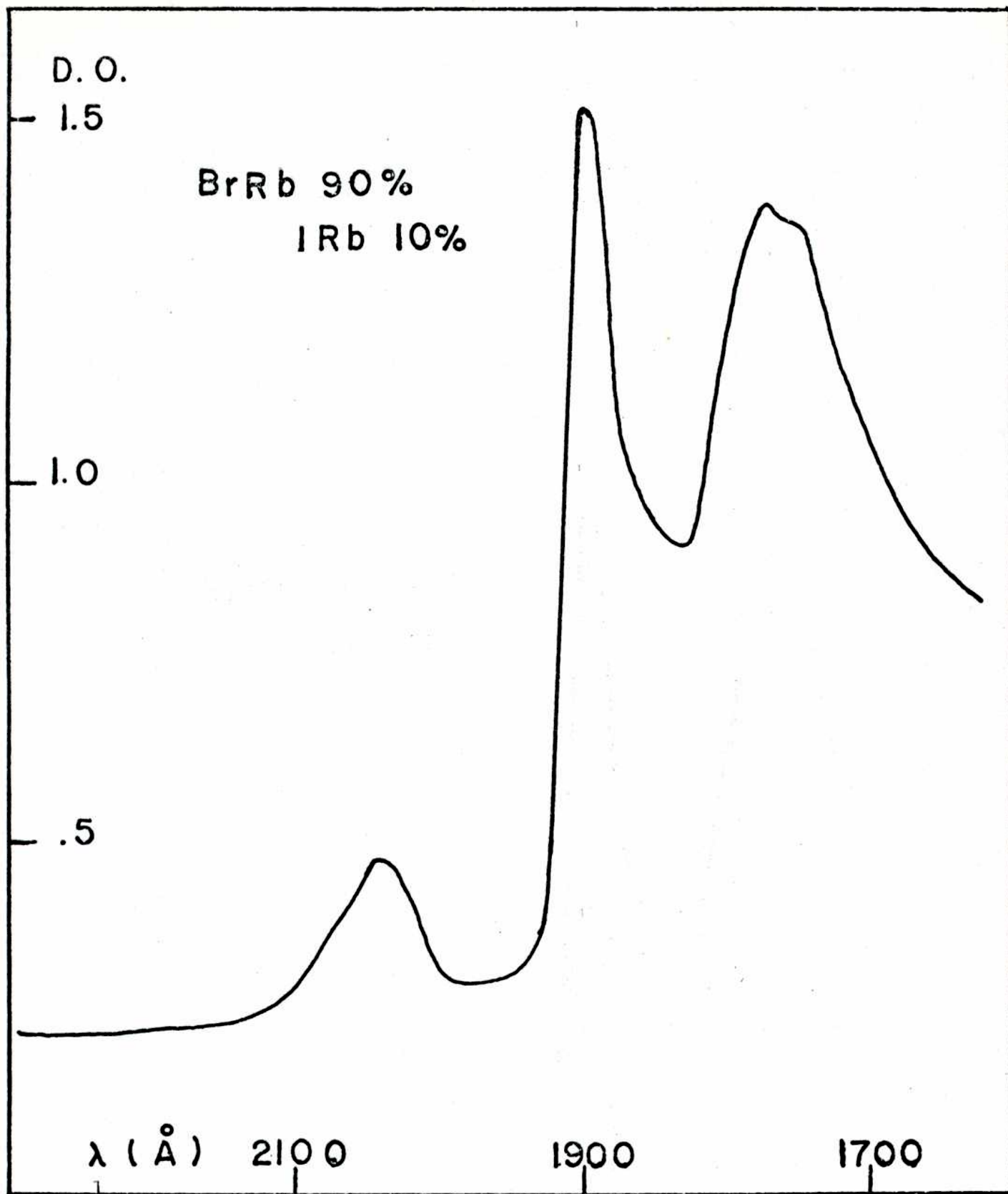
El pico correspondiente al excitón asociado a  $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$  en el IRb es visible del otro lado del gap de inmiscibilidad. De este otro lado la variación de este pico con la concentración no es lineal sino que es cuadrática con la curvatura opuesta a la usual (59)

Con respecto a las transiciones excitónicas asociadas a  $\Gamma_8^-$ ,  $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$  en el BrRb varían en forma lineal con la concentración, pero la introducción del IRb en el sistema desdobra el pico asociado a  $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$ . Es posible que la interacción entre estos dos picos sea la razón de la gran diferencia de pendientes que se encuentra entre la posición de las transiciones  $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$  y  $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$ , las que usualmente son muy semejantes en todos los sistemas.

Figuras 37, 38 y 39 representan espectros de absorción típicos de este sistema para concentraciones de ( BrRb 90% : IRb 10% ), ( BrRb 71% : IRb 29% ) y ( BrRb 4.5% : IRb 95.5% ) respectivamente. Figura 40 representa la posición de las transiciones estudiadas en función de la concentración. En Tabla VI se halla un resumen de las mediciones con la posición de las transiciones para todas las aleaciones medidas.

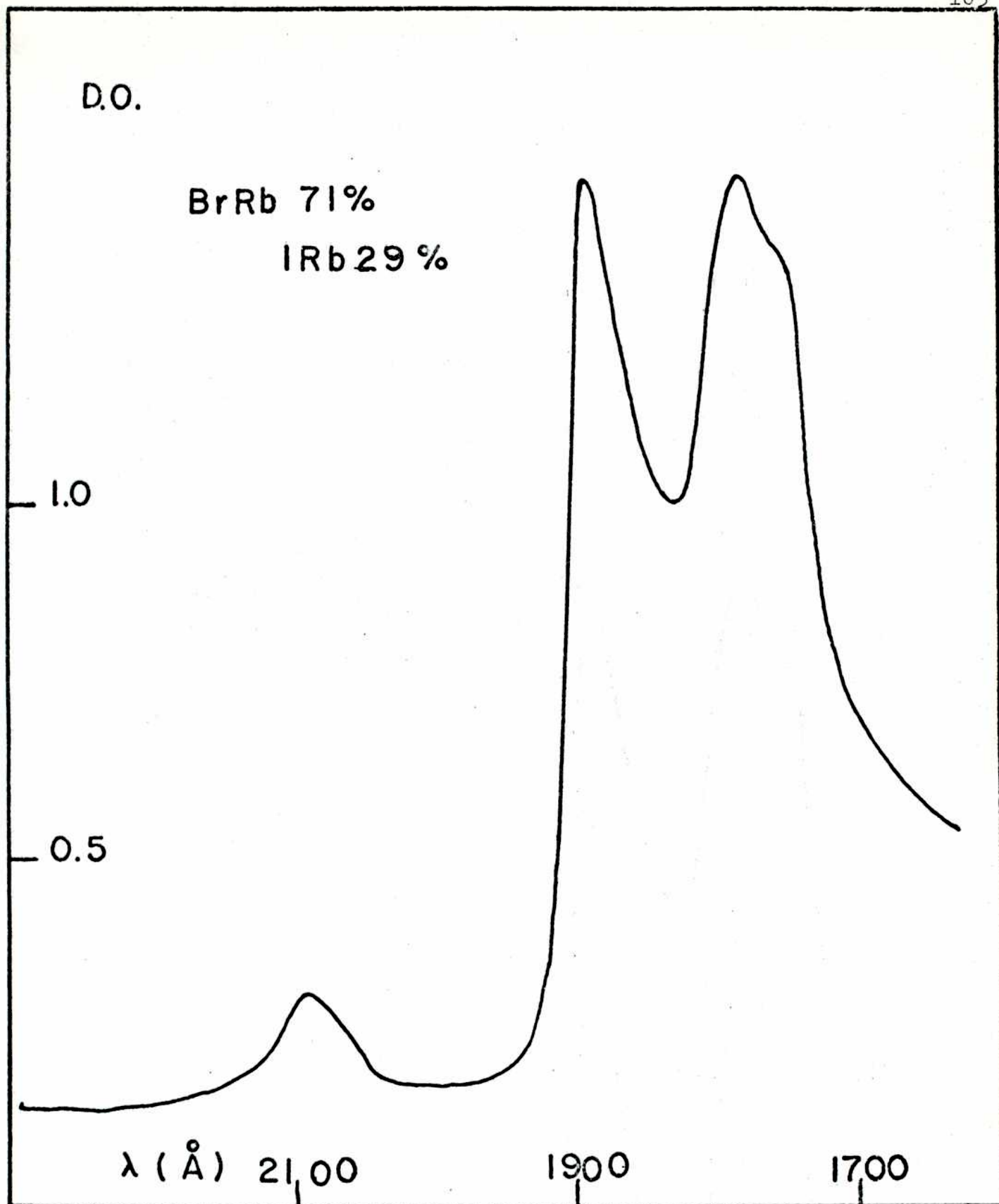
#### e) Sistema BrCs:ICs

Este sistema, al igual que el anterior, no es completamente mis-



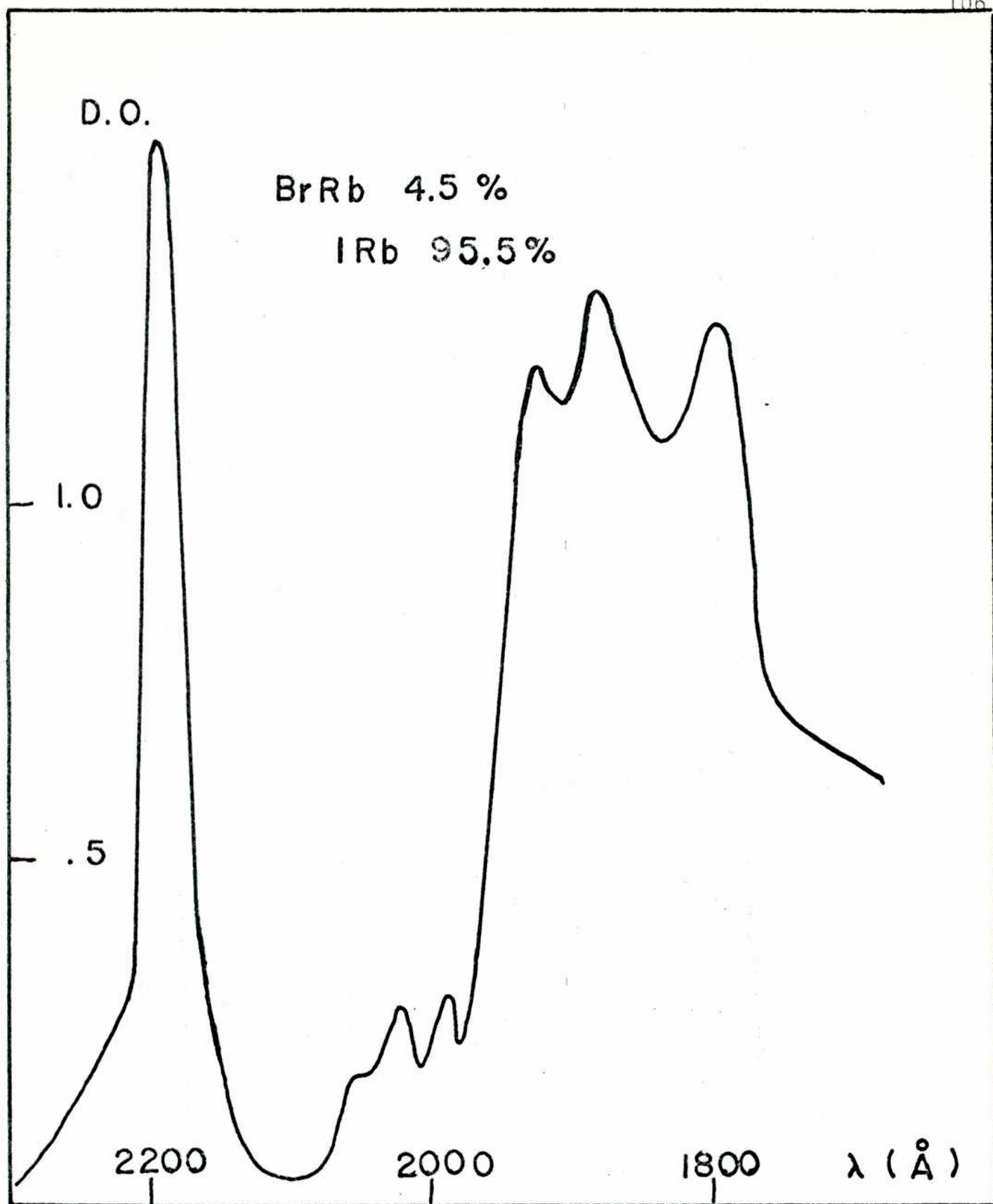
Densidad óptica de una muestra de IRb 10% : BrRb 90% ( 80°K )

FIGURA 37



Densidad óptica de una muestra de IRb 29% : BrRb 71% ( 80°K )

FIGURA 38



Densidad óptica de una muestra de IRb 95.5% : BrRb 4.5% ( 80°K )

E(ev)

FIGURA 40

IRb: Br Rb

7

6.5

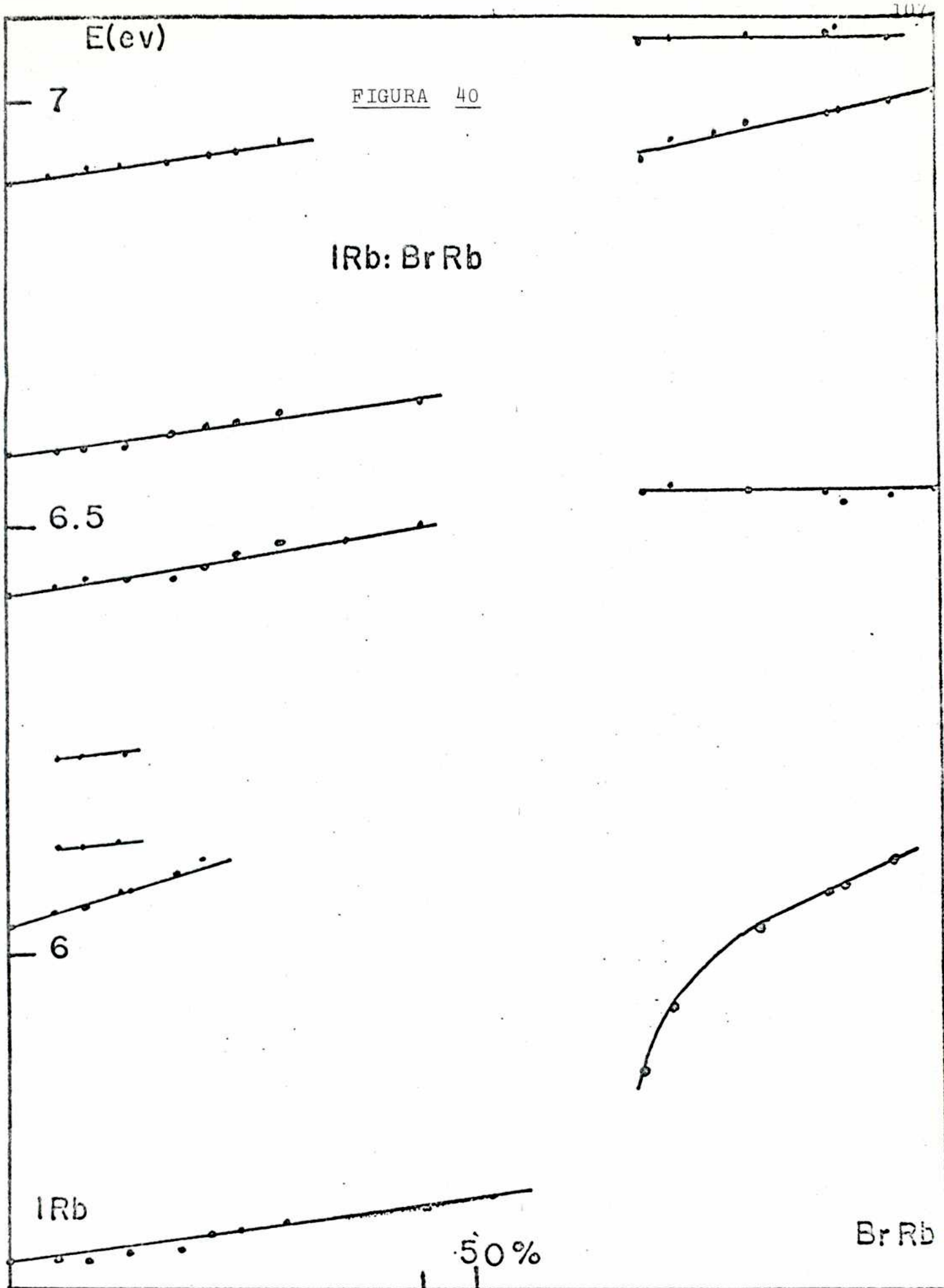
6

IRb

50%

Br Rb

Energía de las transiciones estudiadas en el sistema BrRb:IRb ( 80°K)



cible y el rango de solubilidad es muy pequeño, posiblemente debido a los sustratos de zafiro utilizados. Este sistema ha sido estudiado por primera vez.

TABLA VI

| Concentración |      | Energía de las transiciones ( ev.) |                                   |                                   |       |                         |                         |                                   |
|---------------|------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| IRb           | BrRb | $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$  | $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$ | $n_2$                             | $n_3$ | $X_7 \rightarrow X_7 +$ | $X_6 \rightarrow X_7 +$ | $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +$ |
| 100           | 0    | 5.642                              | 6.036                             |                                   |       | 6.420                   | 6.588                   | 6.906                             |
| 95.5          | 4.5  | 5.643                              | 6.050                             | 6.124                             | 6.231 | 6.434                   | 6.590                   | 6.913                             |
| 92            | 8    | 5.645                              | 6.053                             | 6.126                             | 6.234 | 6.442                   | 6.594                   | 6.912                             |
| 87.4          | 12.6 | 5.653                              | 6.074                             | 6.140                             | 6.237 | 6.442                   | 6.601                   | 6.925                             |
| 82            | 18   | 5.656                              | 6.094                             |                                   |       | 6.445                   | 6.611                   | 6.926                             |
| 79.3          | 20.7 | 5.668                              | 6.113                             |                                   |       | 6.457                   | 6.621                   | 6.931                             |
| 75.9          | 24.1 | 5.673                              |                                   |                                   |       | 6.466                   | 6.626                   | 6.935                             |
| 71            | 29   | 5.685                              |                                   |                                   |       | 6.484                   | 6.638                   | 6.955                             |
| 56            | 44   | 5.697                              |                                   |                                   |       | 6.507                   | 6.648                   |                                   |
| 49            | 51   | 5.697                              |                                   |                                   |       |                         |                         |                                   |
|               |      | $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$  |                                   | $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +$ |       |                         |                         |                                   |
| 32            | 68   | 5.859                              | 6.544                             | 6.927                             | 7.068 |                         |                         |                                   |
| 29            | 71   | 5.930                              | 6.550                             | 6.958                             | 7.081 |                         |                         |                                   |
| 21            | 79   | 6.027                              | 6.546                             | 6.975                             | 7.083 |                         |                         |                                   |
| 12.5          | 87.5 | 6.072                              | 6.545                             | 6.985                             | 7.087 |                         |                         |                                   |
| 10            | 90   | 6.076                              | 6.532                             | 6.989                             | 7.095 |                         |                         |                                   |
| 5.1           | 94.9 | 6.109                              | 6.540                             | 7.001                             | 7.074 |                         |                         |                                   |
| 0             | 100  |                                    | 6.545                             |                                   | 7.007 |                         |                         |                                   |

Las transiciones estudiadas corresponden a los excitones asociados con  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$  y  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8 +$  en el ICs a ambos lados del gap de inmiscibi-

lidad. Esta última transición tiene estructura ya que está compuesta de dos picos, pero en estas mediciones la estructura sólo es resuelta para altas concentraciones de ICs.

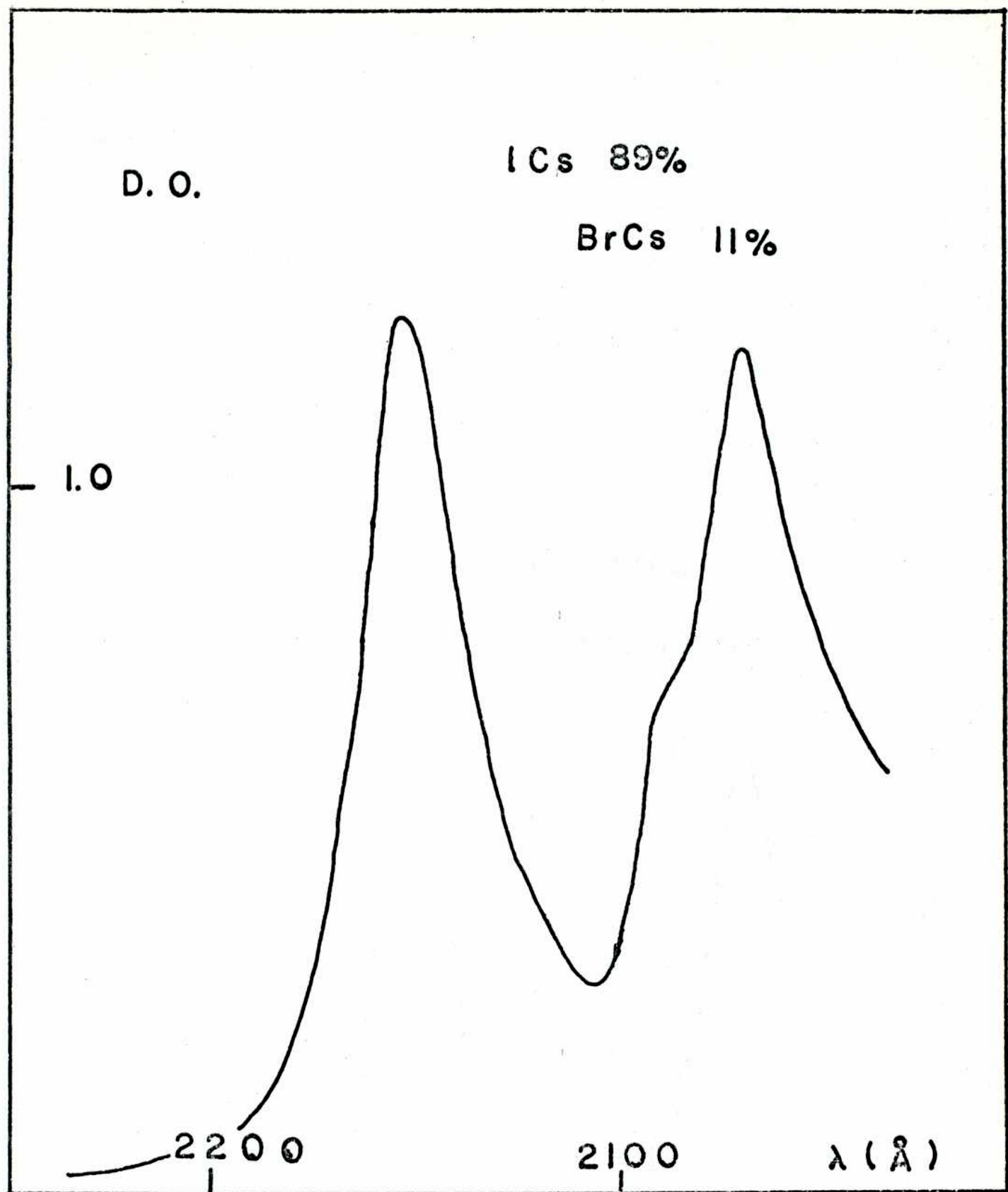
Las dos transiciones varían linealmente a ambos lados del gap de Inmiscibilidad, los valores correspondientes a las aleaciones con BrCs 67% y 57%, las que no se mantiene sobre la recta, posiblemente se deban a que las aleaciones se han desgregado en las dos componentes de equilibrio y por lo tanto la posición de estos picos correspondería aproximadamente a un 70% de BrCs.

Si bien la posición de estas transiciones varía linealmente con la concentración, la prolongación de estas rectas a través del gap de Inmiscibilidad da origen a una discontinuidad.

TABLA VII

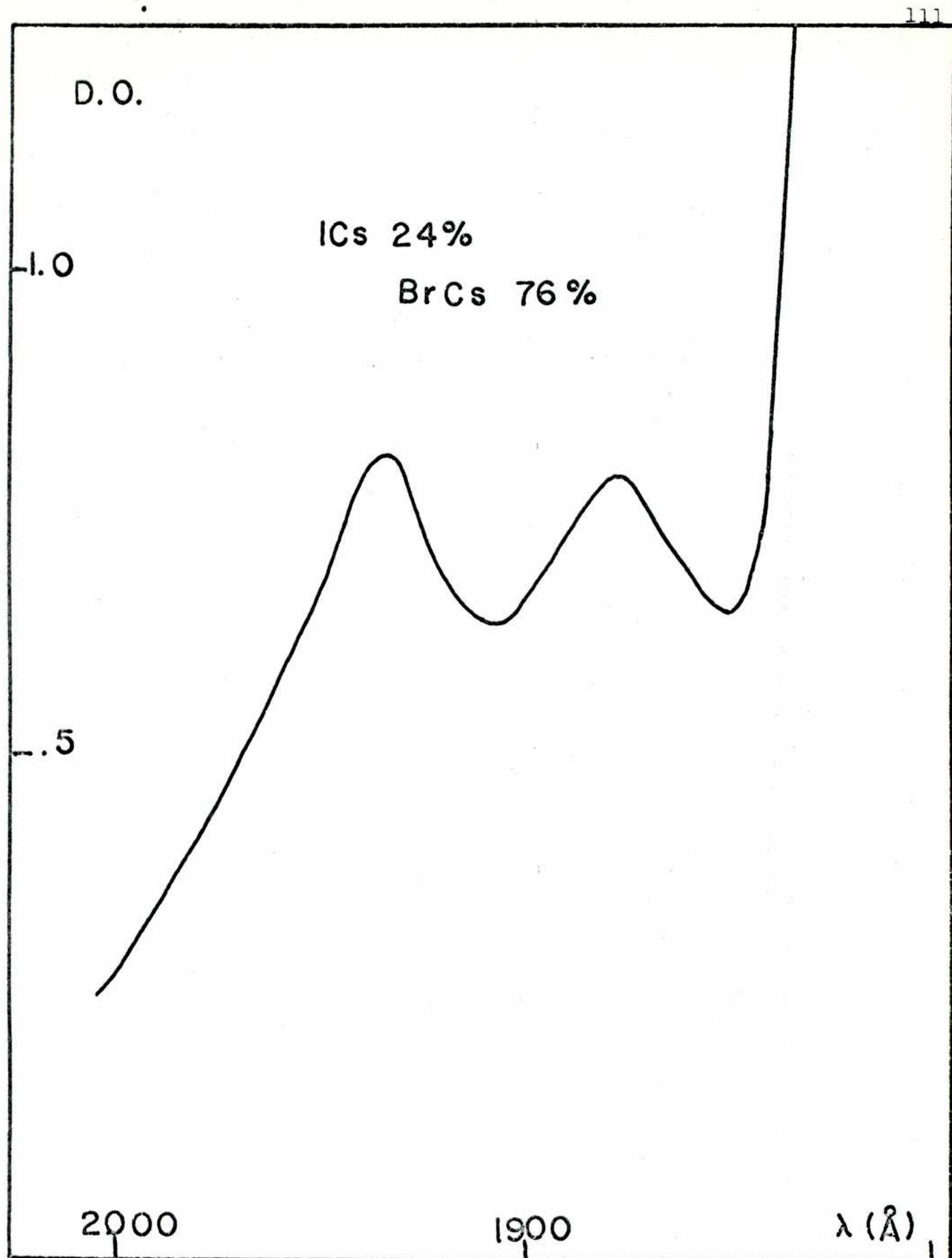
| Concentración |     | Energía de las transiciones ( ev.) |                                   |       |
|---------------|-----|------------------------------------|-----------------------------------|-------|
| BrCs          | ICs | $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$  | $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8 +$ |       |
| 99            | 1   | 6.441                              | 6.631                             |       |
| 95            | 5   | 6.435                              | 6.625                             |       |
| 87            | 13  | 6.423                              | 6.618                             |       |
| 81            | 19  | 6.411                              | 6.605                             |       |
| 76            | 24  | 6.408                              | 6.600                             |       |
| 67            | 33  | 6.400                              | 6.594                             |       |
| 57            | 43  | 6.396                              | 6.593                             |       |
| 11            | 89  | 5.757                              | 5.933                             | 5.993 |
| 8             | 92  | 5.746                              | 5.928                             | 5.989 |
| 4             | 96  | 5.734                              | 5.923                             | 5.982 |
| 0             | 100 | 5.732                              | 5.911                             | 5.970 |

Para verificar si esta discontinuidad se debe al no cumplimiento



Densidad óptica de una muestra de BrCs 11% : ICs 89% ( 80°K )

FIGURA 41



Densidad óptica de una muestra de ICs 24% : BrCs 76% ( 80°K )

to de la ley de Vegard para aleaciones no completamente miscibles, se verificó esta ley a ambos lados del gap de inmiscibilidad, midiendo la constante de la red de polvos de aleación conocida, se comprobó que la extensión de esta ley a materiales no completamente miscibles es posible y que la prolongación de la misma en el gap de inmiscibilidad no es discontinua.

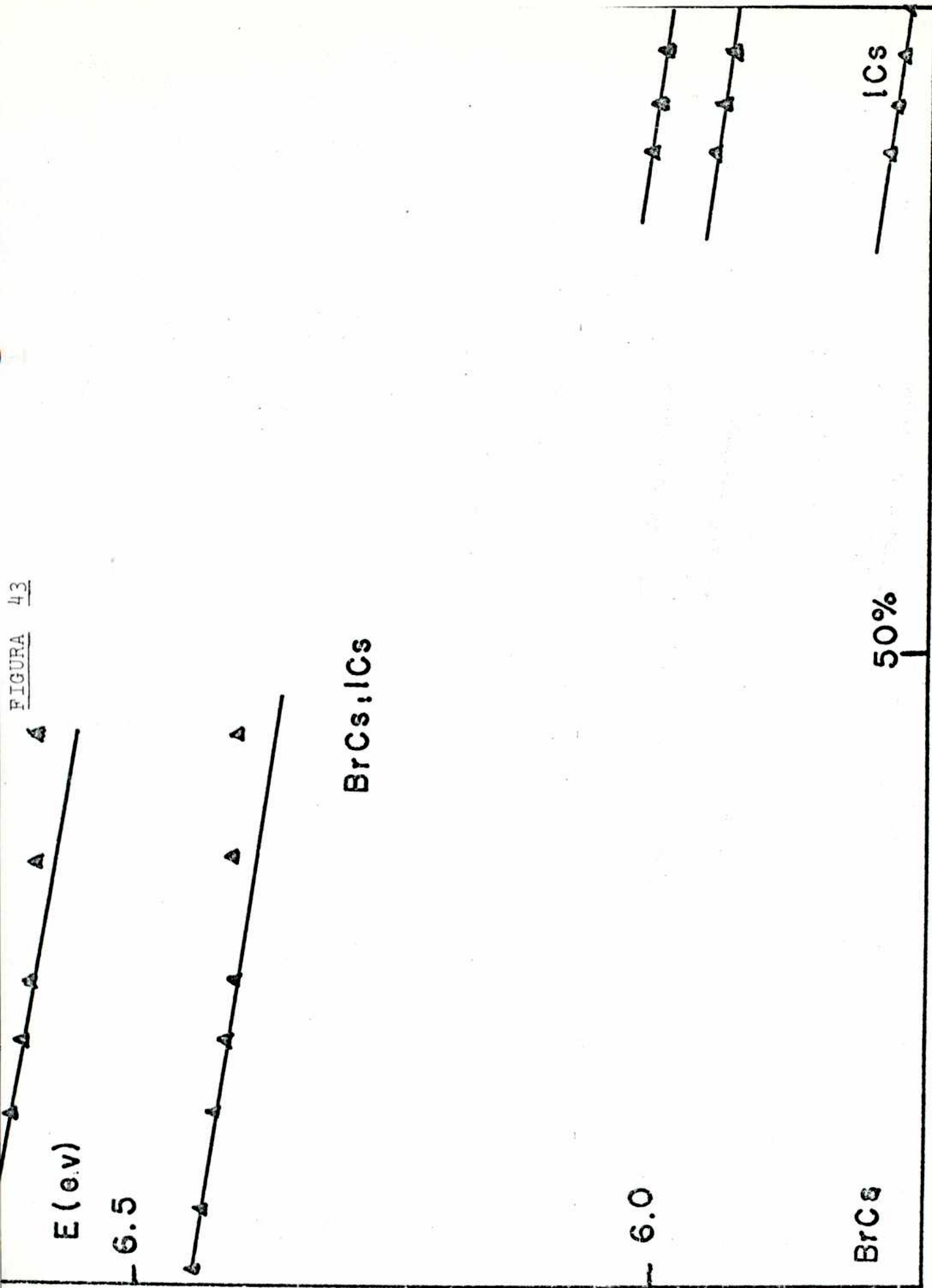
Figuras 41 y 42 representan espectros de absorción típicos de este sistema para concentraciones de ( BrCs 11% : ICs 89% ) y ( BrCs 76% : ICs 24% ) respectivamente. Para poder determinar la posición de las transiciones del ICs en muestras con concentración de ICs menor del 20% fue necesario preparar películas muy gruesas, con una densidad óptica para el primer excitón del BrCs de más de 2.5. Figura 43 representa la posición de las transiciones estudiadas como función de la concentración. En Tabla VII se halla un resumen de las mediciones con la posición de las transiciones para todas las concentraciones medidas.

#### f) Sistema ClNa:ClK

Este sistema ha sido estudiado por Nakai y colaboradores( 21) pero sólo para concentraciones menores del 20%. En este sistema, a diferencia de los otros estudiados, los iones de halógeno son los mismos en todo el cristal y se cambian los iones alcalinos.

Esto tiene una influencia muy distinta en alguna de las transiciones que se estudian, ya que muchas de ellas se hallan asociadas a bandas de energía que están formadas fundamentalmente de niveles de energía atómicos de los halógenos.

Las transiciones excitónicas asociadas a  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$  en ambos materiales dan origen a una sola transición que varía en forma cuadrática de un material puro hasta el otro.



Energía de las transiciones estudiadas en el sistema BrCs:ICs en función de la concentración ( 80°K

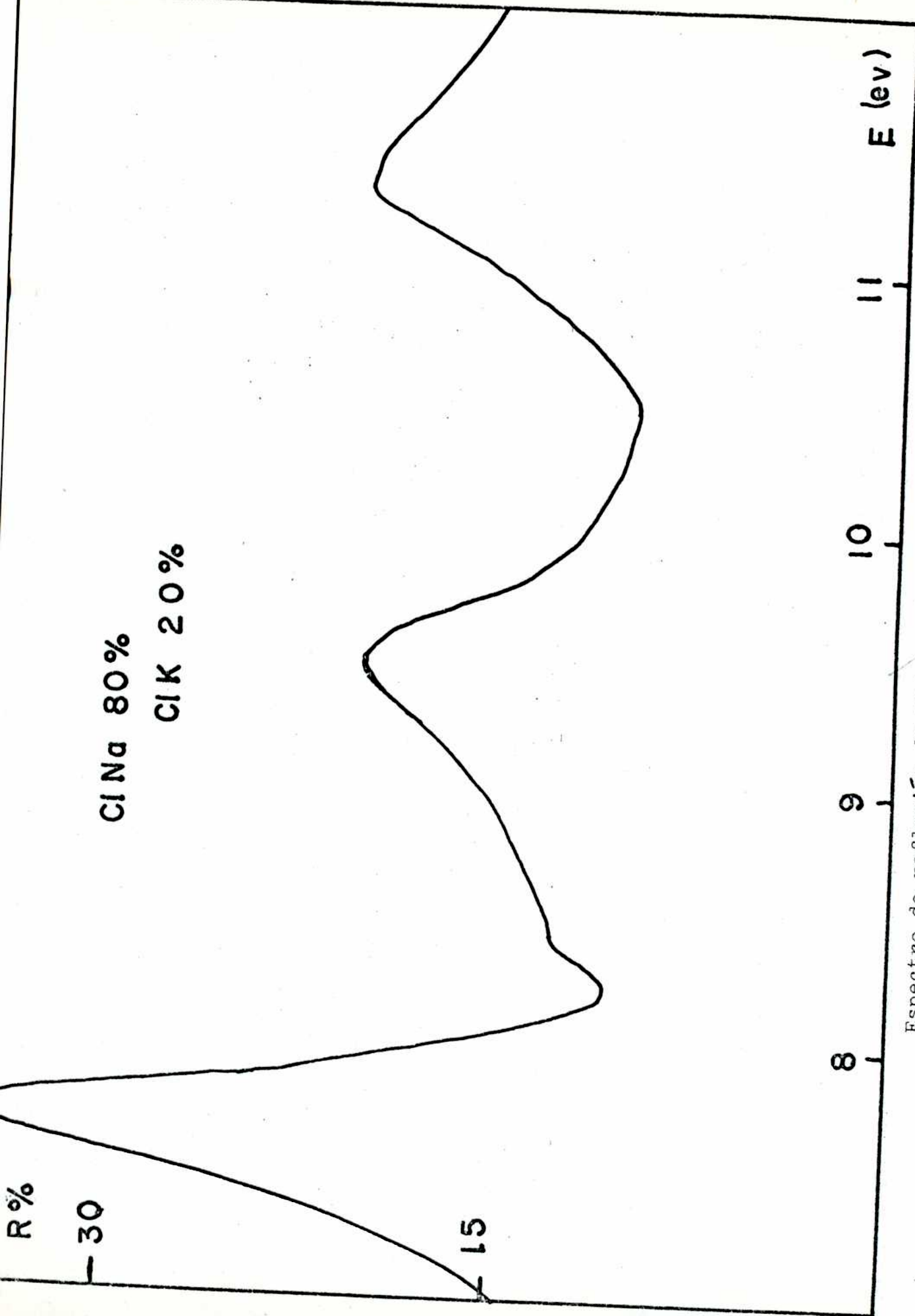
La transición banda a banda  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ , la cual es perfectamente resoluble en este sistema, varía de la misma manera que el excitón asociado a ella.

Las otras transiciones estudiadas presentan un comportamiento más complejo; el excitón asociado a  $X_5' \rightarrow X_3$  en el ClK varía en forma cuadrática y con la misma curvatura que el anterior hasta una concentración de ClK del 30%, más allá este pico no es resuelto. La transición correspondiente en el ClNa se encuentra a una energía muy distinta, posiblemente porque la banda  $X_3$  esta formada a partir de estados "d" del halógeno y del álcali y la mezcla de este último alterará la energía de esta transición, ya que estos niveles "d" en el Na se hallan a energía muy diferente que los del K. Posiblemente esta transición en el ClNa corresponda a la que se encuentra a 11.4 ev., pero la dispersión en la ubicación de esta transición es muy grande y no se puede decir nada acerca del comportamiento de este pico.

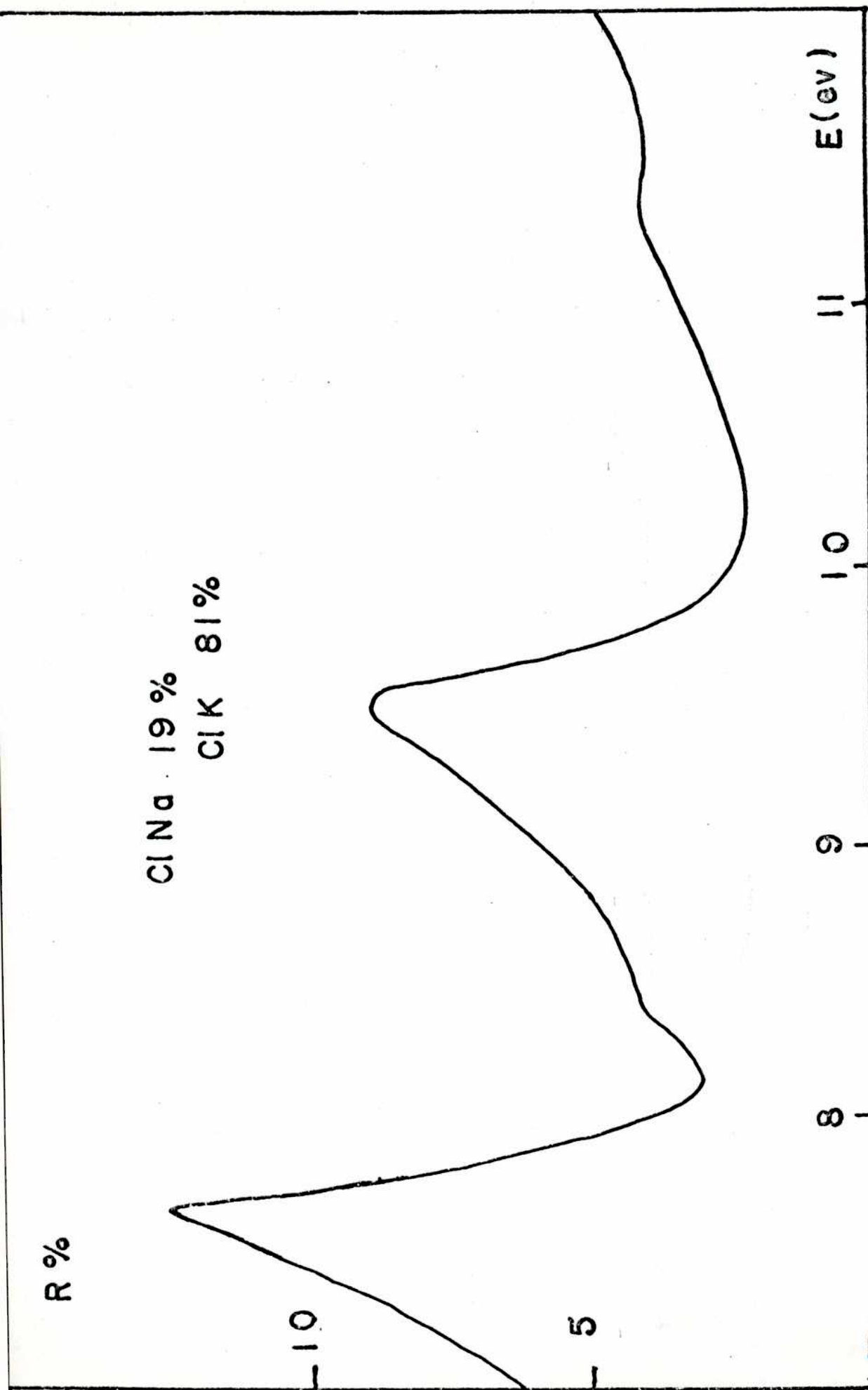
TABLA VIII

| Concentración |     | Energía de las transiciones ( ev.) |                         |                        |                                    |                                    |
|---------------|-----|------------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| ClNa          | ClK | $X_5' \rightarrow X_3?$            | $X_5' \rightarrow X_1?$ | $X_5' \rightarrow X_3$ | $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ | $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ |
| 100           | 0   | 11.40                              | 9.85                    |                        | 8.44                               | 7.77                               |
| 91            | 9   | 11.40                              | 9.62                    |                        | 8.40                               | 7.72                               |
| 80            | 20  | 11.30                              | 9.47                    |                        | 8.32                               | 7.70                               |
| 70            | 30  | 11.40                              |                         | 9.55                   | 8.36                               | 7.70                               |
| 61            | 39  | 11.45                              |                         | 9.50                   | 8.32                               | 7.65                               |
| 30            | 70  |                                    |                         | 9.50                   | 8.33                               | 7.66                               |
| 19            | 81  |                                    |                         | 9.50                   | 8.35                               | 7.67                               |
| 10            | 90  |                                    |                         | 9.55                   | 8.37                               | 7.67                               |
| 00            | 100 |                                    |                         | 9.55                   | 8.36                               | 7.68                               |

Figuras 44 y 45 representan espectros de reflexión típicos de

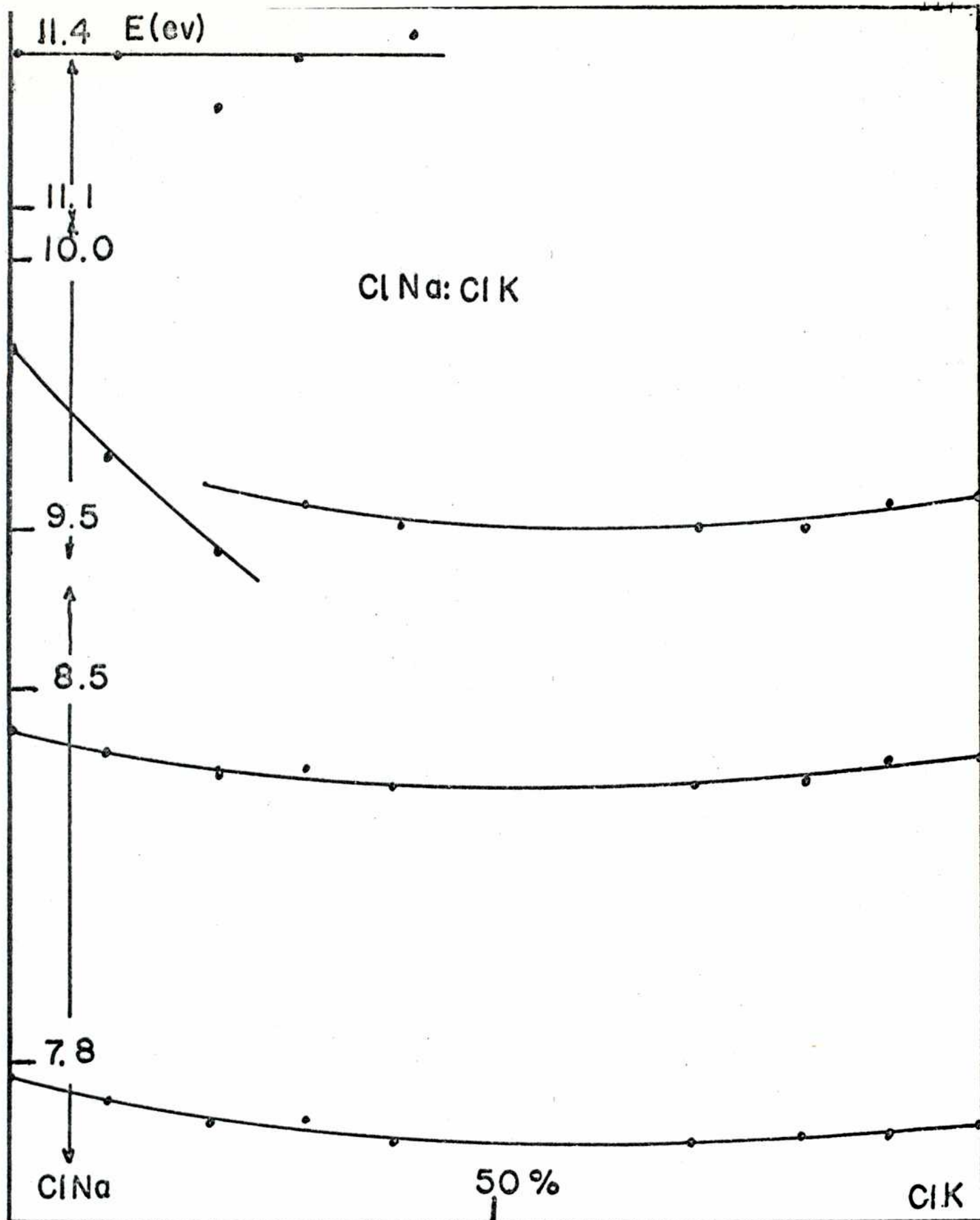


Espectro de reflexión de una muestra de ClNa 80% : ClK 20% ( 300°K )



Espectro de reflexión de una muestra de ClNa 19% : ClK 81% ( 300°K )

FIGURA 45



Energía de las transiciones estudiadas del sistema ClNa:ClK ( 300°K)

estas aleaciones para concentraciones de ( ClNa 80% : ClK 20%) y ( ClNa 19% : ClK 81% ) respectivamente. La figura 46 representa la posición de las transiciones estudiadas en función de la concentración.

En la Tabla VIII se halla un resumen de las mediciones con la posición de las transiciones para todas las aleaciones medidas.

#### g) Sistema ClNa:ClLi

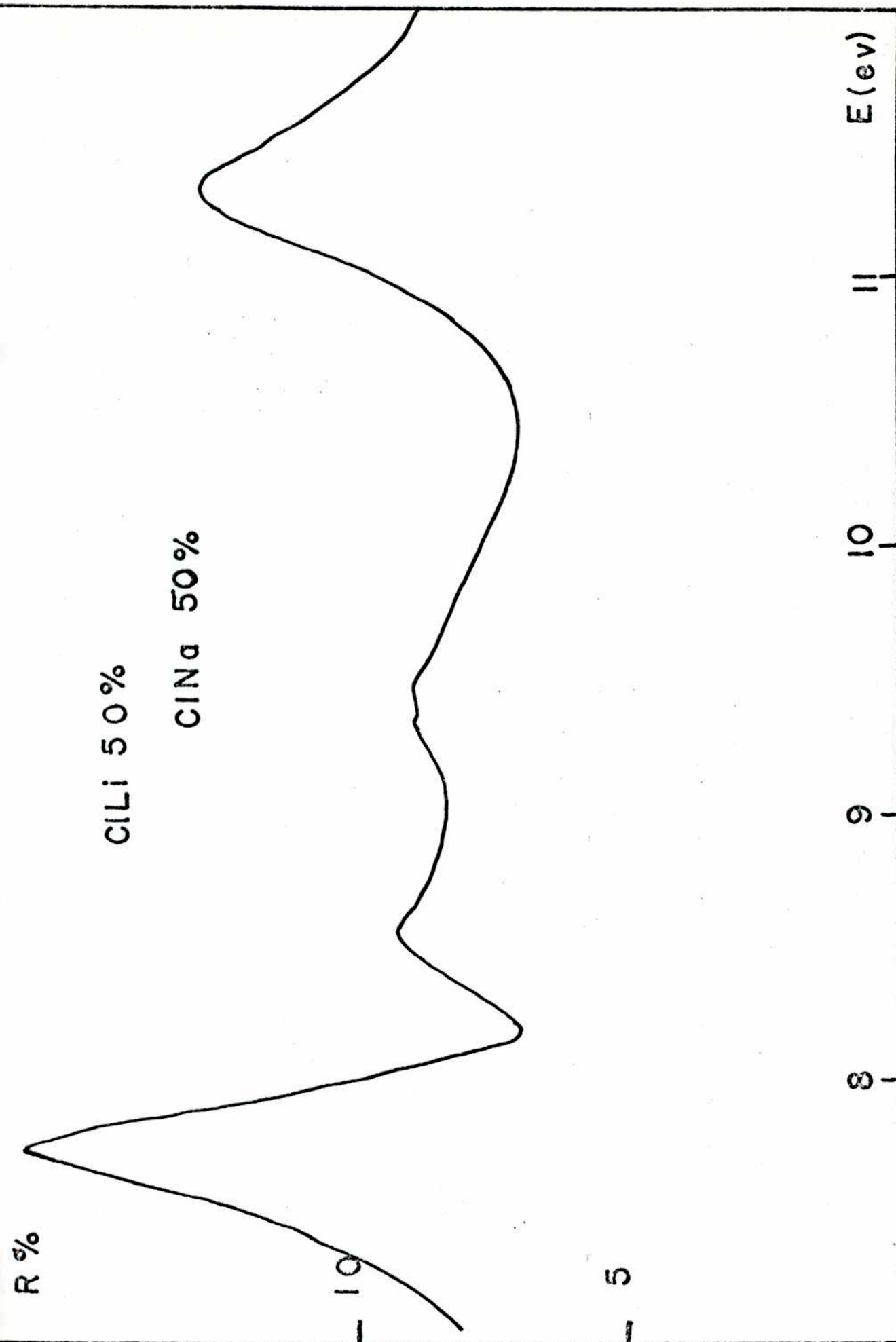
Este sistema ha sido estudiado por primera vez. No ha sido posible determinar la concentración de las aleaciones posteriormente a las mediciones ópticas por lo que las concentraciones que se citan corresponden a la concentración nominal de la solución que se evapora.

El espectro de absorción del ClLi y del ClNa son muy distintos ( 4), y no se tiene hasta el momento ninguna información sobre la estructura de bandas del ClLi. El Li no contiene los niveles atómicos "d" ( estos niveles se hallan desocupadas) de otros metales alcalinos, por lo que posiblemente la estructura de bandas del ClLi sea muy distinta a la de los otros haluros alcalinos.

En general se ve que todas las transiciones varían en forma continua y casi lineal. Solo se ha podido estudiar en todo el rango la que posiblemente sea la transición  $X_5 \rightarrow X_3$  en el ClNa, por lo que la estructura a 11.56 ev. en el ClLi correspondería a esta transición.

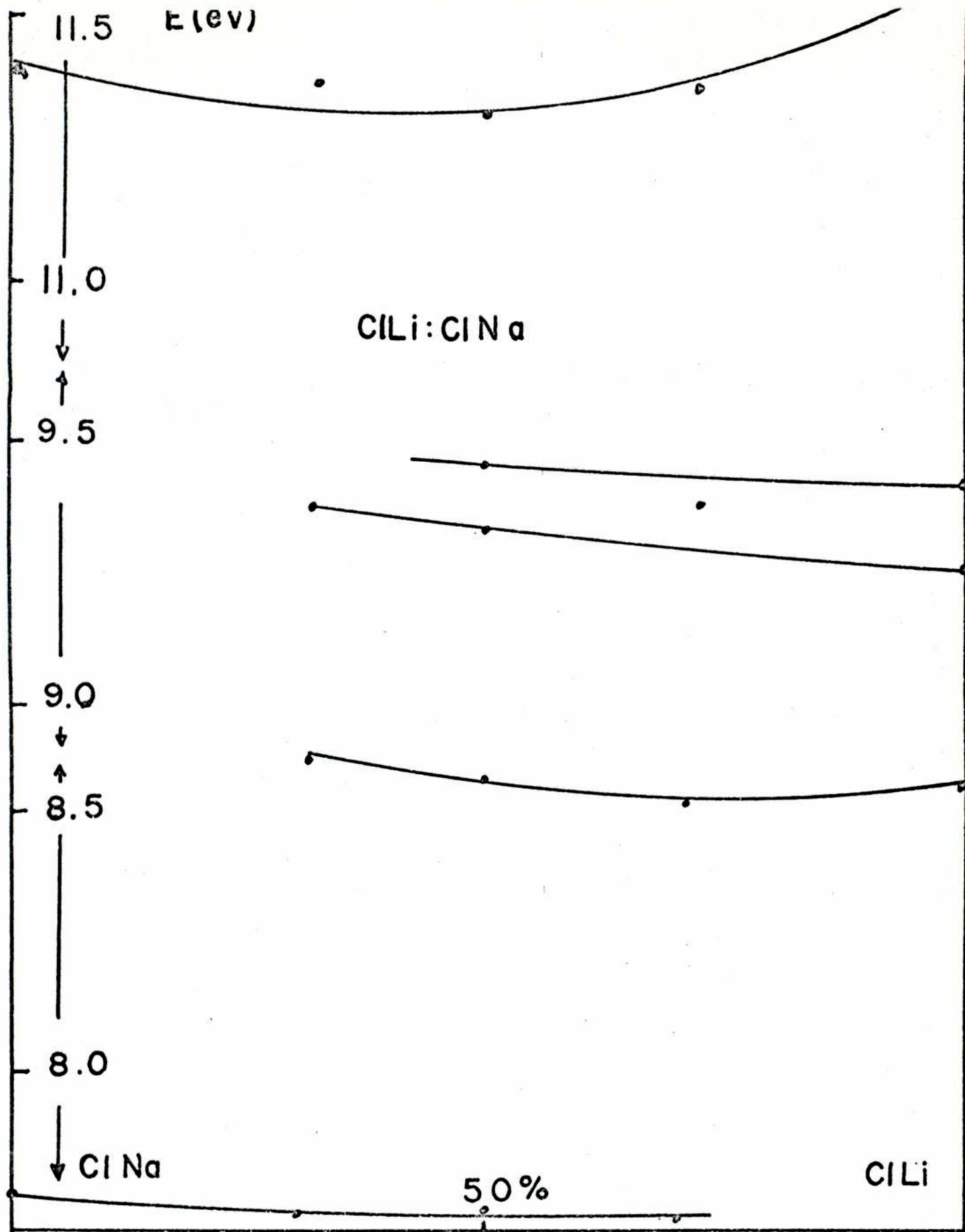
La posición de las transiciones para la concentración del 50% posiblemente sea ficticia pues el sistema no es completamente miscible.

La figura 47 representa un espectro de absorción típico de este sistema para concentración de ( ClLi 50% : ClNa 50% ). La figura 48 representa la posición de las transiciones estudiadas en función de la concentración. En la Tabla IX se halla un resumen de las mediciones con la posición de las transiciones para todas las aleaciones medidas.



Espectro de reflexión de una muestra de ClLi 50% : ClNa 50% ( 300°K )

FIGURA 47



Energía de las transiciones estudiadas en el sistema ClNa:ClLi ( 300°K)

TABLA IX

| Concentración |      | Energía de las transiciones ( ev.) |                                    |                                    |           |
|---------------|------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------|
| ClNa          | ClLi | $X_5 \rightarrow X_3$              | $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ | $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ | ?         |
| 100           | 0    | 11.40                              | 7.77                               |                                    |           |
| 70            | 30   | 11.38                              | 7.73                               | 8.60                               | 9.38      |
| 50            | 50   | 11.32                              | 7.75                               | 8.57                               | 9.34 9.46 |
| 30            | 70   | 11.37                              | 7.72                               | 8.52                               | 9.38      |
| 0             | 100  | 11.56                              |                                    | 8.55                               | 9.26 9.42 |

## 3) Discusión:

El primer intento de interpretación del comportamiento de las aleaciones de haluros alcalinos fue emprendido por Mahr ( 15) utilizando el modelo de transferencia ya sea en su versión original ( 1) o en sus formas más sofisticadas ( 31, 32). Como ya se ha visto en parte II, este modelo falla en la predicción de las energías de transición, inclusive en la de los primeros picos excitónicos y para poder ajustar los valores predichos por el modelo a los resultados experimentales es necesario utilizar una constante de Madelung empírica.

Según este modelo la energía de la primera transición en los haluros alcalinos es:

$$h\nu = A - I + ( 2\alpha - 1 ) e^2 / d + \text{Correc.},$$

donde A es la afinidad electrónica del halógeno, I es la energía de ionización del álcali,  $\alpha$  la constante de Madelung y d la constante de la red del cristal. Al variar la concentración de la aleación varía la constante de la red ( ley de Vegard ), como este cambio es pequeño comparado con la constante de la red  $\Delta r \ll d$  resulta:

$$\Delta(h\nu) = - (2\alpha - 1)e^2/r \Delta r/r.$$

$\Delta r$  es proporcional a la concentración:

$$\Delta r = K C_a,$$

donde  $C_a$  es la concentración de la componente A de la aleación; de estas dos ecuaciones resulta:

$$\Delta(h\nu) = K e^2 (2\alpha - 1) C_a / r_b^2,$$

donde  $r_b$  es la constante de la red de la componente B.

Por lo tanto la posición de los picos debe variar en forma lineal con la concentración, lo que en primera aproximación es más o menos correcto para todas las transiciones.

El valor de la pendiente es:

$$\Delta(h\nu)/\Delta(C_a) = K e^2 (2\alpha - 1)/r_b^2,$$

si tomamos como ejemplo el sistema ClK:BrK resulta:

$$\Delta(h\nu)/\Delta(C_a) = .11 (2\alpha - 1) \text{ ev. .}$$

El valor de la constante de Madelung en la estructura del ClNa es 1.747 por lo que

$$\Delta(h\nu)/\Delta(C_a) = .275 \text{ ev..}$$

Si comparamos este valor con los resultados experimentales para este sistema:

|                            | $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$ | $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +$ | $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_6 +$ | $X_5' \rightarrow X_3$ |
|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| $\Delta(h\nu)/\Delta(C_a)$ | 0.54                              | 0.44                              | 0.36                                 | 0.44                   |

resulta que las pendientes aunque del orden de magnitud adecuado son muy grandes, más aun si se tiene en cuenta que la constante de Madelung " $\alpha$ " empírica necesaria para lograr un buen acuerdo en la energía del primer pico de absorción de los materiales puros es aun

más chica (  $\alpha = 1.3$  ).

Si tratamos de introducir los resultados de Onodera y Toyozawa ( 59) debemos primero separar las aleaciones en los dos tipos: de "persistencia" y de "amalgamación".

Al primer tipo pertenecen la mayoría de las transiciones del sistema ClNa:ClK pues como se ha dicho previamente las bandas de valencia de los haluros alcalinos están fuertemente localizadas en los halógenos. El cambiar el álcali sólo afecta a las bandas de conducción y como éstas son muy anchas, los espectros correspondientes en general pertenecerán al tipo de amalgamación.

El primer excitón de este material está formado por un agujero en la banda de valencia casi libre de la influencia de la aleación y un electrón en la banda de conducción. Este excitón pertenece al tipo de amalgamación ya que:

$$\Delta = (E(\Gamma_8-) - E(\Gamma_6+))\{\text{ClNa}\} - (E(\Gamma_8-) - E(\Gamma_6+))\{\text{ClK}\} \approx .1 \text{ ev.}$$

$$T \approx 2 \text{ ev, .}$$

donde T es el ancho de la banda de conducción.

En el caso de transiciones pertenecientes al tipo de amalgamación el modelo del cristal virtual funciona bien. La solución de este modelo da bandas que se mueven linealmente con la concentración. Perturbaciones de segundo orden debidas a las fluctuaciones del potencial, desviaciones del modelo del cristal virtual, dan origen a un cambio pequeño en la energía comparado con T y proporcional a  $C_a(1 - C_a)$  lo que produce la curvatura de la posición de las transiciones con la concentración; para este tipo de aleaciones, Figura 8 predice la variación de los picos de absorción con la concentración en las aleaciones. Se puede ver que esta variación coincide cua-

litativamente muy bien con la variación del excitón asociado a  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$  en el sistema ClNa:ClK, figura 46. Como ya hemos dicho las transiciones superiores en este sistema corresponden a transiciones a niveles formados de niveles atómicos "d" de los álcalis. Como estos niveles se hallan a una energía muy diferente en ambas componentes (13) y (54), el análisis realizado no es válido para ellas y probablemente estas transiciones correspondan al tipo de persistencia, ya que  $\Delta > T$ .

El sistema ClLi:ClNa no está claro a qué tipo pertenece debido a la falta de información sobre la estructura de bandas del ClLi y se lo tratará como perteneciente al tipo persistente.

En el caso de las transiciones pertenecientes al tipo persistente, por ejemplo las transiciones del sistema ClK:BrK, debido a que la energía de transferencia del agujero entre los iones de Br y Cl es muy pequeña, las bandas de valencia del Br y del Cl persisten en la aleación, y como estas bandas son muy angostas es razonable considerar los excitones localizados en cada ion de halógeno. Por lo tanto el modelo de Onodera y Toyozawa se aplica muy bien en lo que respecta al efecto de la aleación en los primeros picos excitónicos asociados a  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$  y  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +$ . En la aleación se deben ver los dos picos correspondientes a las dos transiciones en los materiales puros variando la posición de estas transiciones en función de la concentración según los resultados de la figura 10.

Este modelo tiene varios inconvenientes. Se consideró que la energía de transferencia es la misma para las dos componentes de la aleación. Si se supone que esta energía es distinta para cada componente, en la fórmula 31, parte II, aparecerán términos tales como:

$$H = Ca ( 1 - Ca ) ( 2t_k^{ab} - t_k^{aa} - t_k^{bb} )$$

lo que producirá una curvatura en la posición de las transiciones en función de la concentración. Esta curvatura podrá ser negativa o positiva según que la energía de transferencia desde el ión de Cl al de Br " $t_k^{ab}$ " sea menor o mayor que el promedio de la energías de transferencia entre átomos de Cl y de Br " $(t_k^{aa} + t_k^{bb})/2$ ". Este efecto podría justificar la curvatura negativa de la transición  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$  en el IRb, figura 40.

Por otra parte, y lo que es más importante, este modelo no tiene en cuenta el cambio en la constante de la red del cristal con la concentración. Este efecto puede no ser muy importante para aleaciones no iónicas, como Ge:Si ( 58) por ejemplo, pero para los haluros alcalinos el cambio en la constante de la red produce un cambio en la energía de Madelung muy grande. En algunas aleaciones el cambio puede ser de hasta 0.8 ev. por lo que es necesario introducir en la explicación del comportamiento de los picos con la concentración el cambio de la energía de Madelung.

Este efecto en los haluros alcalinos es del mismo orden que los tratados por Onodera y Toyozawa. Por lo tanto este modelo sirve fundamentalmente para explicar las desviaciones de las transiciones del comportamiento lineal previsto por el modelo de transferencia y también la falta de paralelismo en la variación con la concentración de transiciones equivalentes en ambas componentes de un sistema.

Queda todavía un punto que no está suficientemente claro; que es la justificación de la discontinuidad de algunas transiciones a ambos lados del gap de inmiscibilidad en aleaciones no completamente miscibles. Por ejemplo en el sistema ICs:BrCs, figura 43, también las medidas de Mahr ( 17) en aleaciones de IK:ClK ( utilizando concentracio-

nes de IK del orden de  $10^{-2}\%$  resulta que la posición de las transiciones asociadas al IK se hallan a una energía mucho mayor que la prevista por el modelo de transferencia.

Una explicación posible es que el modelo de Onodera y Toyozawa no contempla en forma correcta el comportamiento de aleaciones parcialmente miscibles. En sistemas parcialmente miscibles es mucho más probable que en los completamente solubles, que se formen aglomeraciones alrededor de un átomo, por ejemplo de I, de otros átomos semejantes. Estas aglomeraciones deben ser lo suficientemente pequeñas como para no destruir la solución ( no ser detectadas por los rayos X ). Estas aglomeraciones darán origen a estados localizados, independientes de K, que no son contemplados en el modelo de Onodera y Toyozawa. La posición de estos niveles no estaría directamente relacionada con la posición de los picos correspondientes a las transiciones en el material puro. Al menos es posible decir que la posición seguramente no variaría linealmente con la concentración, por lo que no se debe esperar continuidad a través del gap de inmiscibilidad.

No es evidente la utilidad del estudio de las aleaciones en la identificación de transiciones en los materiales puros.

Nakai y colaboradores ( 20 ) han utilizado el criterio de que muy probablemente las transiciones asociadas al desdoblamiento spin-órbita de la banda de valencia (  $\Gamma_8-, \Gamma_6- \rightarrow \Gamma_6+$  ) se mueven en forma paralela. En base a este criterio estos autores identifican la transición  $\Gamma_6- \rightarrow \Gamma_6+$  en el IRb. De los resultados obtenidos aquí se puede decir que este criterio no es absoluto ya que transiciones identificadas como  $\Gamma_8-, \Gamma_6- \rightarrow \Gamma_6+$  en el BrK no se mueven en forma paralela en la aleación de este material con el ClK. lo mismo ocurre en otras aleaciones. Por otro lado este criterio, si se lo aplica a algunos sistemas

como  $\text{BrNa}:\text{ClNa}$ , predice correctamente la asignación de estos excitones en el  $\text{BrNa}$ .

En el caso de transiciones pertenecientes al tipo de amalgamación la continuidad de una transición desde un material puro hasta el otro parecería ser un criterio mejor en la identificación de transiciones equivalentes en las dos componentes.

### C) Haluros de cesio con estructura cúbica de caras centradas

#### 1) Introducción:

Los haluros de cesio, excluyendo el fluoruro, cristalizan en la estructura cúbica simple (CS). Es posible obtener estos materiales con estructura cúbica de caras centradas (CCC) pero sólo a altas temperaturas es esta estructura estable.

El espectro de absorción de los haluros de cesio en el estructura CS fue medido por primera vez por Hilsch y Pohl ( 1) en 1929, en 1960 Ebby, Teegarden y Dutton ( 4) extendieron estas mediciones y en particular obtuvieron dos espectros de absorción distintos para el ClCs. Estos dos espectros fueron atribuidos por estos autores al ClCs cristalizado en las dos estructuras CS y CCC. La razón para llegar a esta conclusión fue que el material al que se le atribuía estructura CCC, luego de ser templado a temperatura ambiente, presentaba un espectro de absorción correspondiente al del material sobre sustratos de zafiro, el cual se lo consideraba de estructura CS.

La razón del logro de películas con estructura CCC era el efecto epitaxial producido por los sustratos de FLi ( estructura CCC) sobre el material que se va depositando.

A los restantes haluros de cesio se los ha obtenido con estructura CCC por deposición en vacío sobre sustratos de cloruro de sodio, pero sólo para capas muy finas: después de un cierto espesor el material recrystaliza en su estructura estable.

#### 2) Técnicas experimentales:

Las muestras de BrCs y de ICs fueron preparadas por evaporación en vacío sobre sustratos de zafiro y de cloruro de sodio. Las películas obtenidas fueron estudiadas cuidadosamente por medio de difracción de rayos X y de electrones. De estos estudios se obtuvieron las siguien-

tes conclusiones:

- a) Las películas evaporadas sobre zafiro tienen estructura cristalina CS y la dirección (100) de estas películas coincide con la perpendicular a la superficie del sustrato.
- b) Las películas evaporadas sobre sustratos de cloruro de sodio presentan simultáneamente dos estructuras distintas: Estructura CS ( la dirección (110) de esta estructura coincide con la perpendicular a la superficie del sustrato y la dirección (001) con las direcciones (011) o (0 $\bar{1}$ 1) del sustrato. La constante de la red obtenida es la normal para estos materiales en la estructura cúbica simple) y estructura CCC ( esta fase está orientada con los ejes paralelos a los del sustrato, resultado coincidente con los de Schultz ( 76). )

La constante de la red para los materiales en la estructura CCC es 7.58 Å para el ICs y 7.26 Å para el BrCs.

Las mediciones de reflectividad fueron realizadas a temperatura ambiente utilizando el equipo descrito en parte III,A.

### 3) Resultados y discusión:

En la figura 49a se presenta el espectro de reflexión de las muestras de BrCs, línea punteada para la muestra con estructura CS y línea sólida para la muestra de estructura CS+CCC.

El espectro correspondiente al material en la estructura CS coincide con las mediciones realizadas por absorción por Ebby, Teegarden y Dutton ( 4) los picos C y D corresponden a las transiciones excitónicas asociadas con  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6+$  y  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6+$ , el pico E corresponde posiblemente a la transición asociada con  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_{12}$ , según cálculos de bandas realizados recientemente ( 55). La transición asociada con  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_{12}$  no es resuelta a temperatura ambiente pues se halla superpuesta a la transición  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6+$  ( D ), este doblete es resuelto a bajas

temperaturas ( 4), ( 42), ( 11).

El espectro de reflexión del BrCs con estructura cristalina correspondiente a la mezcla de estructuras CS y CCC presenta nuevamente los picos C, D, y E a aproximadamente las mismas energías, además aparecen dos nuevos picos A y B los que son atribuídos a la fase con estructura CCC. El pico A a 5.94 ev. es atribuido al excitón asociado con  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6^+$  y el B a 6.45 ev. al exciton  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6^+$ .

Las transiciones asociadas a la banda de conducción  $\Gamma_{12}$ , no aparecen en la estructura CCC pues estas bandas en esta estructura se hallan a más de 1 ev. por encima de la banda  $\Gamma_1$  y, por lo tanto, la primera transición a esta banda,  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_{12}$  se debería encontrar a por lo menos 7 ev. Esta transición puede estar disimulada debajo del pico D.

En la figura 49b se encuentran representados los espectros de reflexión del ICs con estructura CS, línea punteada, y con estructura CS+CCC, línea sólida. El espectro correspondiente a la estructura CS presenta los picos B y E que han sido atribuídos a las transiciones asociadas con  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6^+$  y  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6^+$  respectivamente ( 55); los picos C y F están asociados con  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_{12}$  y  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_{12}$  respectivamente.

El espectro correspondiente al material con estructura CS+CCC presenta nuevamente los picos B, C, E; y F, correspondientes a la fase con estructura CS y, además los picos A a 5.28 ev. y D a 6.75 ev., los que son atribuídos a transiciones asociadas con  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6^+$  y  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6^+$  respectivamente en la estructura CCC.

Por la misma razón que en el BrCs la transición  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_{12}$  no aparece en la estructura CCC pues está por lo menos a 1 ev. por encima de la transición  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6^+$  ( 54), lo que colocaría esta transición

REFLECTIVITY

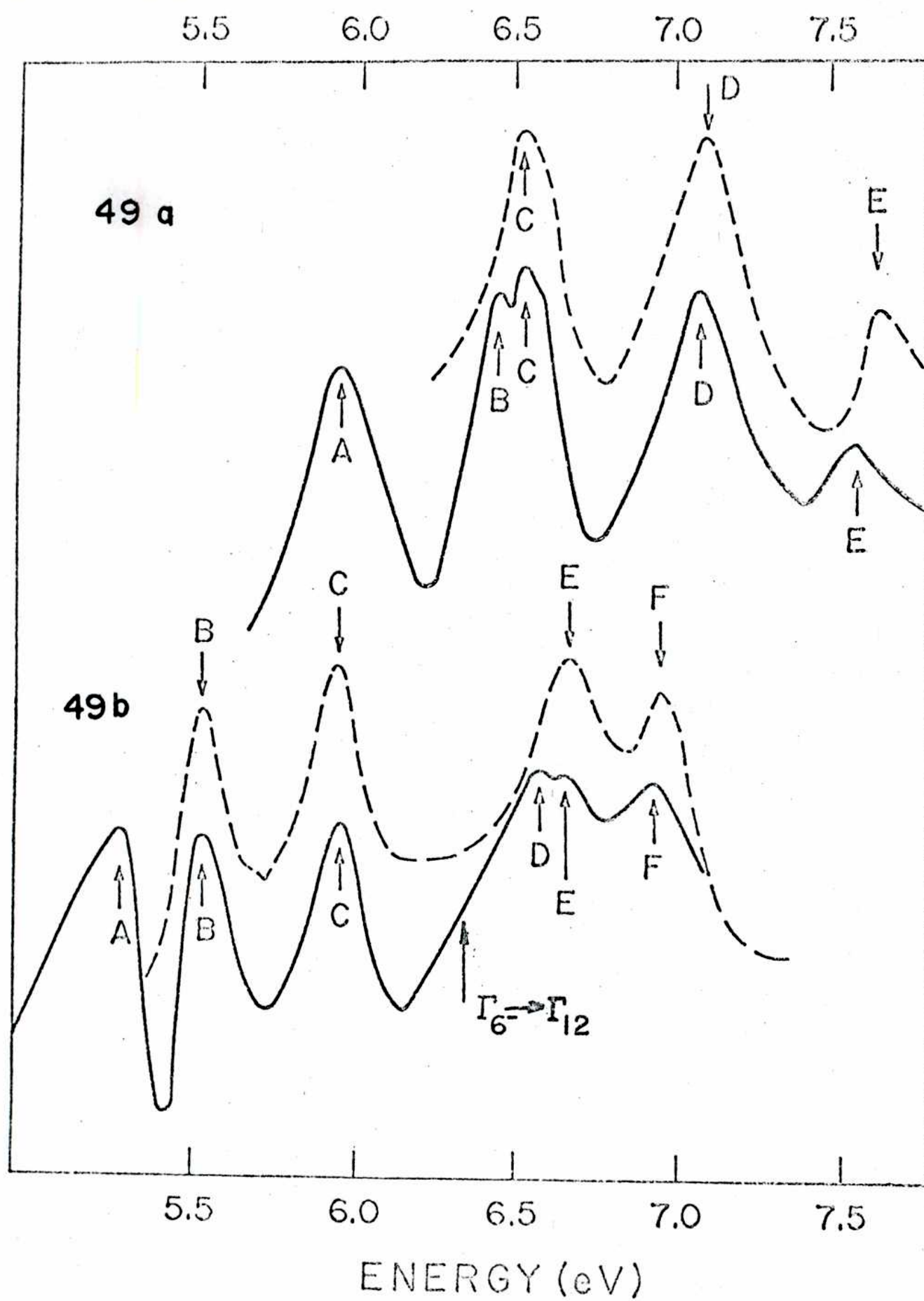


FIGURA 49

a aproximadamente 6.3 ev., en la posición marcada en la figura.

Con respecto al desdoblamiento de la banda  $\Gamma_{15}$  ( $\Gamma_8-:\Gamma_6-$ ) debido a la interacción spin-órbita, se obtienen los siguientes valores para las dos estructuras:

| $\Delta E(\Gamma_8-:\Gamma_6-)$ | ICs      | BrCs     |
|---------------------------------|----------|----------|
| CCC                             | 1.29 ev. | 0.51 ev. |
| CS                              | 1.13 ev. | 0.54 ev. |

Para el BrCs el cambio es muy pequeño entre ambas estructuras, 5%, y el valor de 0.51 ev. para la estructura CCC coincide con el valor obtenido para los otros bromuros de estructura CCC, Tabla I.

En el ICs el cambio es mucho mayor, 15%, pero el valor de 1.29 ev. en la estructura CCC esta mucho más de acuerdo con este desdoblamiento en los otros ioduros de estructura CCC.

$\Delta E(\Gamma_8-:\Gamma_6-)$  TABLA I

|      |          |
|------|----------|
| BrNa | 0.52 ev. |
| BrK  | 0.49 ev. |
| BrRb | 0.48 ev. |
| INa  | 1.20 ev. |
| IK   | 1.35 ev. |
| IRb  | 1.27 ev. |

## D) Compresión diferencial

### 1) Introducción:

Existen varias maneras de determinar los potenciales de deformación a partir de mediciones ópticas. El método más sencillo y a la vez más confiable es el de efectuar mediciones de reflectividad de muestras sometidas a tensiones uniaxiales. El inconveniente de este método es que los haluros alcalinos se deforman plásticamente para deformaciones mayores de  $10^{-4}$ , lo que significa desdoblamiento no mayores de 0.001 ev. que no son resolubles inclusive a bajas temperaturas. Otra manera de determinar los potenciales de deformación es por intermedio de mediciones de piezobirrefringencia, parte V,A. Otro método utilizado en la determinación de potenciales de deformación es el de mediciones de reflectividad o absorción de muestras sometidas a tensiones aplicadas por medio de la compresión diferencial de la muestra por el sustrato a bajas temperaturas.

Zwerdling y colaboradores ( 84) observaron un desdoblamiento en el excitón directo en Ge en mediciones de transmisión a temperatura de helio líquido. Este desdoblamiento fue interpretado por Macfarlane y colaboradores ( 85) como debido al desdoblamiento de la banda de valencia producido por la tensión en la muestra dada la diferencia de dilataciones térmicas del sustrato ( vidrio) y la muestra.

A partir de estas mediciones Kleiner y Roth ( 86) determinaron el cociente entre los potenciales de deformación hidrostáticos y uniaxiales del excitón en Ge. La dificultad en la determinación de los valores absolutos de los potenciales de deformación se debe al desconocimiento de la tensión aplicada a la muestra.

### 2) Teoría:

El análisis del efecto de la tensión en los niveles de energía del material es similar al realizado en los estudios de piezobirrefringencia.

Si consideramos el efecto de la tensión en los excitones asociados a las bandas de valencia  $\Gamma_8-$ ,  $\Gamma_6-$  y la banda de conducción  $\Gamma_1-$ , por las mismas razones que las aducidas en parte II, podemos considerar el efecto de la tensión en las bandas de valencia como el único efecto de importancia en el desdoblamiento de la energía de los excitones, despreciando el efecto de la tensión en la energía de ligadura del excitón y en la energía de intercambio entre el electrón y el agujero.

El efecto de la tensión en las bandas de valencia puede ser descrito convenientemente por el hamiltoniano siguiente:

$$H = -a \sum_i e_{ii} - 3b( \{L_i^2 - 1/3L^2\}e_{ii} + \text{perm. cic.}) + d F( e_{ij}, L_i ),$$

donde  $a$  es la diferencia entre los potenciales hidrostáticos de deformación de las bandas  $\Gamma_{15}$  y  $\Gamma_1$ ,  $b$  es el potencial de deformación de la banda  $\Gamma_{15}$  para tensiones en la dirección (100),  $e_{ij}$  las componentes del tensor de deformación,  $L_i$  las componentes del operador impulso angular,  $d$  el potencial de deformación de la banda  $\Gamma_{15}$  para tensiones en la dirección (111), y  $F( e_{ij}, L_i )$  es una función del tensor de deformación y del operador impulso angular cuya forma solo interesa para tensiones en la dirección (111) (ver parte II).

Para la geometría utilizada en las mediciones el tensor de deformación tiene la forma:

$$e = \epsilon \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2S_{12}/(S_{11}+S_{12}) \end{vmatrix}$$

donde  $\epsilon$  esta determinado por la dilatación térmica diferencial entre la muestra y el sustrato.

Este tensor puede ser descompuesto en sus componentes hidrostáticas y uniaxiales:

$$\epsilon_h = 2/3 \epsilon \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \frac{S_{11}+2S_{12}}{S_{11}+S_{12}} \quad \epsilon_u = 1/3 \epsilon \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{vmatrix} \frac{S_{11}-S_{12}}{S_{11}+S_{12}}$$

Para estos valores del tensor de deformación el Hamiltoniano se reduce a:

$$H = -2a \epsilon \left( \frac{S_{11}+2S_{12}}{S_{11}+S_{12}} \right) + 3b \epsilon (L_z^2 - L^2/3) \left( \frac{S_{11}-S_{12}}{S_{11}+S_{12}} \right).$$

Si consideramos el efecto de esta perturbación sobre las bandas  $\Gamma_8$ - y  $\Gamma_6$ - resulta que la banda  $\Gamma_8$ - es desdoblada, siendo el desdoblamiento:

$$\delta E_{100} = 2 b \epsilon \left( \frac{S_{11}-S_{12}}{S_{11}+S_{12}} \right),$$

la banda  $\Gamma_6$ - no es afectada por la tensión en primer orden. El efecto de la componente hidrostática de la tensión sobre ambas bandas es un corrimiento:

$$\delta E_h = 2 a \epsilon \left( \frac{S_{11}+2S_{12}}{S_{11}+S_{12}} \right),$$

en el caso de no poder determinar la tensión aplicada a la muestra, el cociente entre ambos potenciales de deformación resulta ser independiente de la tensión aplicada:

$$a/b = \delta E_h / \delta E_{100} \left( \frac{S_{11}-S_{12}}{S_{11}+2S_{12}} \right).$$

### 3) Técnicas experimentales:

Las mediciones fueron realizadas por absorción a bajas tempera-

turas, utilizando el equipo descripto en parte III, A y C. Las muestras fueron preparadas por evaporación en vacío sobre sustratos de zafiro y de  $F_2Ca$ . Las películas resultan orientadas con la dirección (100) perpendicular a la superficie del sustrato, según resultados de difracción de rayos X.

El espesor de las muestras es uno de los factores más importantes en la obtención de tensiones uniformes en las mismas. Para muestras más gruesas de aproximadamente 200 Å no se obtienen desdoblamientos apreciables, posiblemente debido a que la tensión resulta aplicada sólo a una sección muy angosta de la muestra muy cerca del sustrato.

De las muestras del espesor adecuado sólo una de cada cinco presenta efectos apreciables. Posiblemente debido a que en ciertos casos las películas se desprenden del sustrato (la humedad es un factor muy importante en este efecto). La tensión en las muestras es muy difícil de determinar y es probablemente no uniforme. Es posible estimar la tensión máxima aplicada a la muestra en el caso en que la distribución sea uniforme, si se conocen los coeficientes de dilatación térmica " $\alpha$ " de los materiales medidos.

TABLA I

Coeficientes de dilatación térmica " $\alpha$ " ( cm/cm  $^{\circ}K$ ) ( 85)

|         |                     |        |                     |
|---------|---------------------|--------|---------------------|
| IK      | $35 \times 10^{-6}$ | BrK    | $37 \times 10^{-6}$ |
| $F_2Ca$ | $20 \times 10^{-6}$ | Zafiro | $5 \times 10^{-6}$  |

La temperatura de evaporación de las películas puede estimarse en aproximadamente 350 $^{\circ}K$ , la temperatura de las muestras durante las mediciones fueron de aproximadamente 80 $^{\circ}K$  y 65 $^{\circ}K$ , a partir de estos valores es posible determinar la deformación máxima en cada caso.

#### 4) Resultados y discusión:

Se han medido muestras de BrCs, BrK, IRb, IK, solo para el IK se

ha llevado a cabo un estudio cuidadoso, para las otras muestras sólo hay resultados para un pequeño número de muestras.

Figura 50 representa el espectro de absorción de una muestra de BrK a  $65^{\circ}\text{K}$  evaporada sobre un sustrato de zafiro. Se puede ver que el excitón asociado a las transiciones entre las bandas  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$  se ha desdoblado en dos picos a  $1869.5 \text{ \AA}$  y  $1844.1 \text{ \AA}$ , el excitón asociado a  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +$  no se desdobla como predice la teoría. Asimismo ambos picos se hallan desplazados con respecto a su posición en la muestra sin tensión:  $\delta E_h(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +) = 0.078 \text{ ev.}$  y  $\delta E_h(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +) = 0.095 \text{ ev.}$

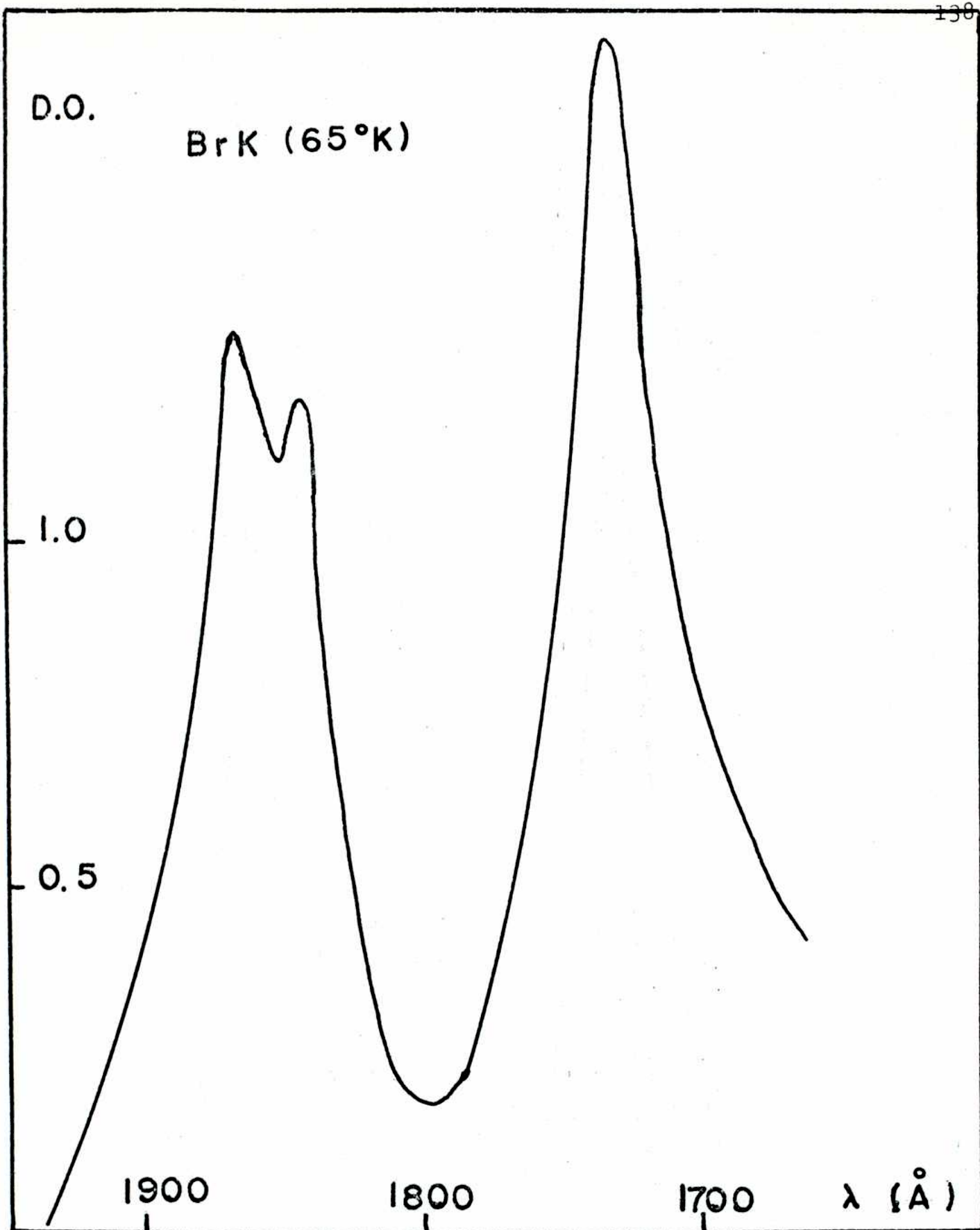
Figura 51 representa el espectro de absorción de una muestra de BrCs a  $80^{\circ}\text{K}$  evaporada sobre un sustrato de zafiro. El excitón asociado a  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$  se halla desdoblado, siendo este desdoblamiento de  $0.058 \text{ ev.}$ , el segundo y tercer picos correspondiente a las transiciones  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_{12}$  no se desdobla, el cuarto pico asociado a  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +$  tampoco se desdobla. El corrimiento hidrostático de los picos es:

$\delta E_h(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +) = 0.047 \text{ ev.}$ ,  $\delta E_h(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_{12}) = 0.041 \text{ ev.}$ ,  $\delta E_h(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +) = 0.049 \text{ ev.}$

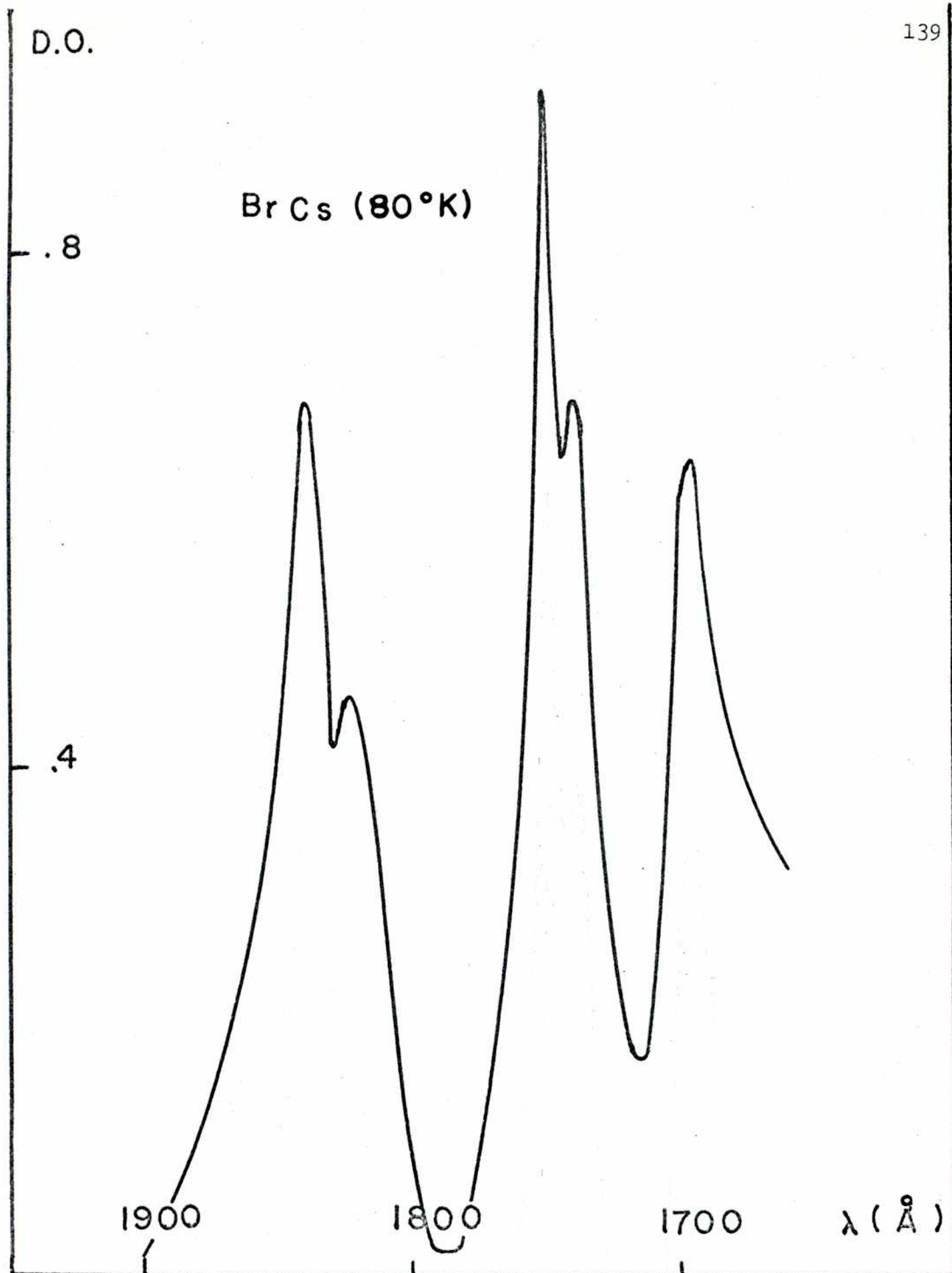
Figura 52 representa el espectro de absorción de una muestra de IK a  $65^{\circ}\text{K}$  evaporada sobre un sustrato de zafiro. El primer pico asociado a la transición  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$  se ha desdoblado  $0.055 \text{ ev.}$  Las transiciones asociadas a  $X_7 \rightarrow X_7 +$ ,  $X_6 \rightarrow X_7 +$ , y  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +$  no se desdoblan, el corrimiento hidrostático de estas transiciones es:  $\delta E_h(\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +) = 0.052 \text{ ev.}$ ,  $\delta E_h(X_7 \rightarrow X_7 +) = 0.150 \text{ ev.}$ ,  $\delta E_h(X_6 \rightarrow X_7 +) = 0.038 \text{ ev.}$ ,  $\delta E_h(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 +) = 0.058 \text{ ev.}$

A partir de estos resultados se puede obtener la relación a/b para las transiciones excitónicas  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$  en estos materiales:

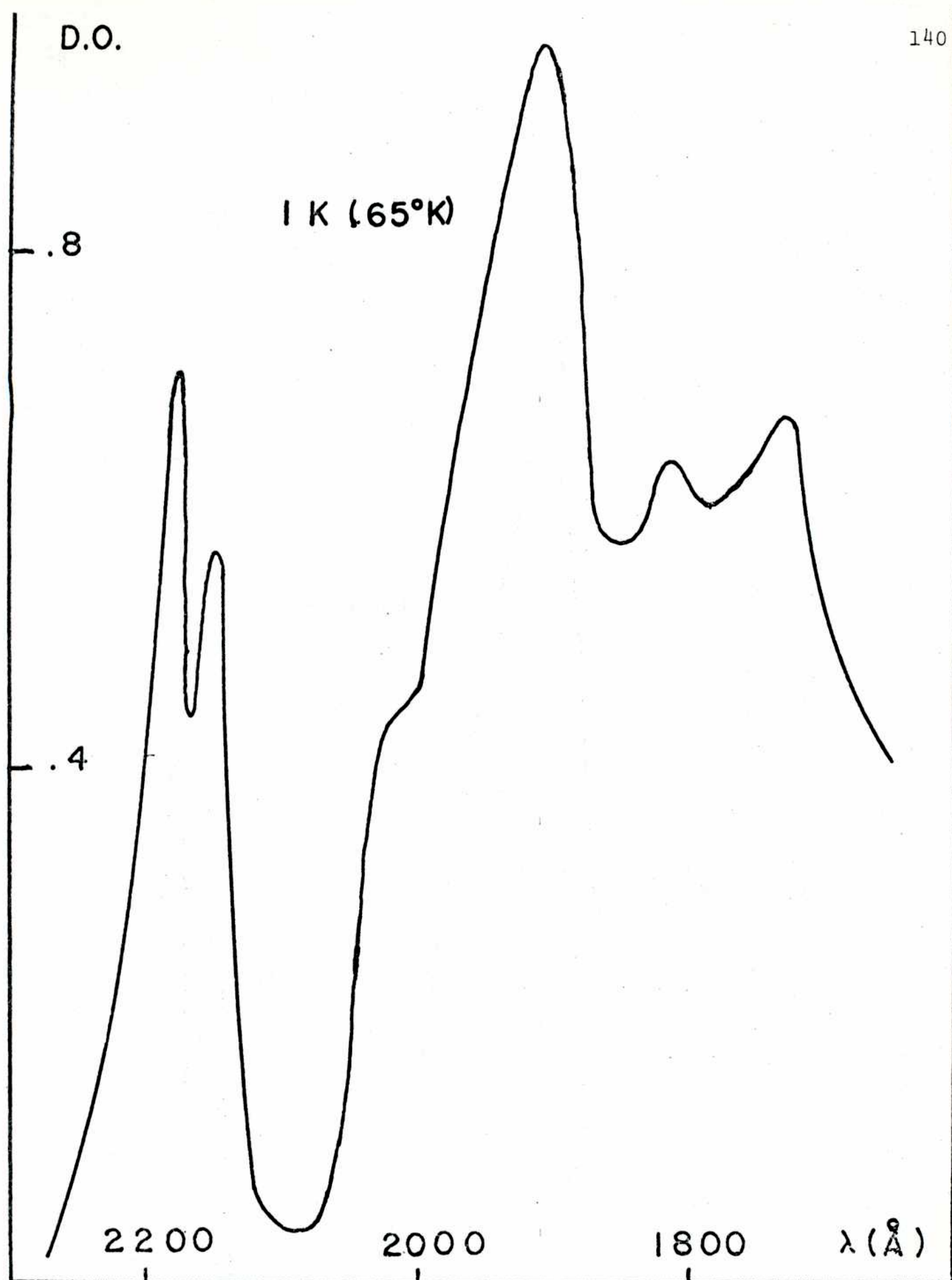
|      | IK   | IRb  | BrK  | BrCs |
|------|------|------|------|------|
| a/b  | 2.20 | 0.95 | 1.37 | 1.25 |
| a/b* | 5.2  |      | 2.7  |      |



Densidad óptica de una muestra de BrK a 65°K sometida a tensión



Densidad óptica de una muestra de BrCs a 80°K sometida a tensión



Densidad óptica de una muestra de IK a 65 K sometida a tensión.

Los valores obtenidos resultan aproximadamente dos veces más pequeños que los obtenidos por otros métodos.

Si calculamos ahora el valor absoluto de  $b$  suponiendo una distribución uniforme de la tensión en la muestra:

$$b = \frac{\delta E_{100}}{2 \epsilon} \frac{S_{11}+S_{12}}{S_{11}-S_{12}} = \frac{\delta E_{100}}{2 \Delta \alpha \Delta T} \frac{S_{11}+S_{12}}{S_{11}-S_{12}}$$

resulta:

|              | IK   | IRb  | BrK  | BrCs |
|--------------|------|------|------|------|
| $b$ ( ev.)   | 1.51 | 2.3  | 3.2  | 2.2  |
| $b^*$ ( ev.) | 0.45 | 0.47 | 0.80 | 1.0  |

Comparando con los resultados de piezobirrefringencia los valores obtenidos para  $b$  son aproximadamente dos a cuatro veces más grandes.

La teoría predice que el corrimiento hidrostático de los excitones asociados a  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6^+$  y  $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$  debe ser el mismo. Este podría ser un buen criterio para identificar la transición asociada a  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6^+$  en algunos de estos materiales

En el BrK en que estas transiciones están bien identificadas el corrimiento hidrostático es de 0.78 y 0.95 ev. respectivamente. Para el BrCs si se adopta la identificación de Baldini y Teegarden ( 11) , los corrimientos resultan de 0.047 y 0.049 ev. respectivamente en perfecto acuerdo. Para el IK como hemos visto la identificación de la transición  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6^+$  no es definitiva. Estos resultados parecen favorecer el cuarto pico ya que con esta selección los corrimientos resultan de 0.052 y 0.058 ev. respectivamente.

\* Valores obtenidos a partir de los resultados de las mediciones de piezobirrefringencia (" $b$ ") y las mediciones de piezoreflexión de Gerhardt y Mohler ( 23) (" $a$ ").

La gran diferencia ( 0.031 ev. y 0.150 ev. ) entre los corrimientos hidrostáticos de las transiciones  $X_{7-} \rightarrow X_{7+}$  y  $X_{6-} \rightarrow X_{7+}$  ( asignación de Onodera y Okazaki)( 54) sugiere que esta última asignación es incorrecta y que posiblemente esta transición esté asociada a  $X_{7-} \rightarrow X_{6+}$ .

Esta interpretación justificaría la gran diferencia entre los potenciales de deformación hidrostáticos ya que ahora las transiciones serían desde la misma banda de valencia a dos bandas de conducción de distinto origen "s" y "d", y no hay motivos para que los potenciales de deformación de estas dos bandas de conducción sean iguales.

Todavía queda por aclarar cuál es el motivo de la gran diferencia entre los potenciales de deformación encontrados por este método y los obtenidos a partir de las mediciones de piezobirrefringencia.

Esta discrepancia parecería indicar de que existe algo incorrecto en este análisis. En principio estos cálculos sólo son válidos en primer orden con la tensión y se han despreciado términos del orden de  $\delta E_{100}/\Delta_{so}$ , donde  $\Delta_{so}$  es el desdoblamiento debido a la interacción spin-órbita de la banda de valencia. Estos términos son del orden de 10% en los ioduros y del 20% en los bromuros.

El introducir esta corrección disminuirá los valores de los potenciales de deformación obtenidos, pero no lo suficiente como para lograr un acuerdo con las otras mediciones.

Por otro lado se plantea el problema de si estos materiales, aun en la forma de capas evaporadas muy delgadas, pueden soportar tensiones uniaxiales tan grandes como las aplicadas en estas mediciones. Quizás sea posible resolver estas cuestiones si se consigue aplicar la tensión de una forma gradual y controlada. Por ejemplo; podría probarse de efectuar mediciones de reflectividad de muestras evaporadas de estos materiales sobre sustratos de Si aplicando tensión en forma me-

cánica, el Si puede soportar deformaciones de hasta  $10^{-2}$ , el estudio del espectro de reflexión en función de la tensión aplicada pudiera dar información sobre la tensión que las muestras pueden soportar sin deformarse plásticamente o desprenderse del sustrato. También informará si el material soporta de la misma manera la componente hidrostática de la tensión que las componentes uniaxiales, lo que muy probablemente no sea cierto y sea la razón por la que se encuentra tan grande discrepancia entre los valores de  $a/b$  obtenidos por diferentes métodos.

### E) Modulación de longitud de onda

#### 1) Introducción:

La obtención de la derivada de espectros ópticos con respecto a la longitud de onda ha atraído considerable interés principalmente en el campo de espectroscopía molecular ( 88), ( 89), ( 90) pues la estructura de multipletes es más fácilmente resuelta en la derivada del espectro que en el espectro original. La mayoría de los sistemas utilizados para la obtención de la derivada constan de equipos digitales o analógicos que derivan con respecto al tiempo el espectro que se va midiendo mientras la longitud de onda es variada en forma uniforme con el tiempo. Estos sistemas carecen de la característica fundamental de los sistemas de modulación con detección sensible a fase, ya que no rechazan el ruido superpuesto a la señal y por lo tanto no mejoran la relación señal ruido.

Se han utilizado varios sistemas para la modulación de la longitud de onda ( 91), (92), ( 93). Estos sistemas utilizan la vibración de la ranura de entrada o salida o, equivalentemente, la vibración de un espejo colocado dentro del monocromador. La magnitud que se mide por estos métodos es la derivada de la intensidad I, ya sea reflejada o transmitida, con respecto al desplazamiento lateral de la rendija "x", por lo que la derivada del espectro con respecto a la longitud de onda o la frecuencia resulta:

$$\frac{dI}{d\lambda} = \frac{dx}{d\lambda} \frac{dI}{dx}$$

$$\frac{dI}{d\omega} = -2\pi c/\omega^2 \frac{dx}{d\lambda} \frac{dI}{dx}$$

En general la dispersión del monocromador "dλ/dx" es conocida

por lo que la derivada del espectro es fácilmente obtenible a partir de la magnitud que se mide " $dI/dx$ ".

Se han diseñado dos sistemas para la modulación de la longitud de onda que no involucran vibraciones mecánicas, uno de ellos propuesto por Drews ( 94), utiliza el desplazamiento lateral del haz de luz al atravesar una placa transparente de caras paralelas colocada a un ángulo de incidencia distinto de cero; la modulación del desplazamiento del haz producido por la vibración de esta placa alrededor de un eje perpendicular al haz de luz es utilizada para la modulación de la longitud de onda.

Otro sistema posible es el que utiliza la rotación de una placa, ubicada a un ángulo de incidencia  $\theta$  con respecto al haz de luz, alrededor de un eje coincidente con el haz de luz. De esta manera se obtiene un desplazamiento lateral " $x$ " del haz de luz que es una función sinusoidal del tiempo y cuya amplitud " $x_0$ " depende del índice de refracción de la placa utilizada, del espesor de la misma y del ángulo que esta forme con el haz de luz:

$$x_0 = d \sin \theta \left( 1 - \frac{\cos \theta}{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right),$$

donde  $n$  es el índice de refracción,  $d$  el espesor de la placa y  $\theta$  el ángulo entre la dirección del haz de luz y la perpendicular a la placa.

En las experiencias ya sean de transmisión o de reflexión la magnitud que se mide  $I$  es el producto de varias variables dependientes de la longitud de onda:

$$I = I_0(\lambda) S(\lambda) R(\lambda),$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la fuente de luz por la transmitancia del equipo óptico utilizado,  $S$  la sensibilidad espectral del detec-

tor y  $R$  la reflectividad de la muestra ( o en el caso de las mediciones por absorción, la transmitancia de la misma).

La modulación de la longitud de onda afecta a estas tres variables:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta I_o}{I_o} + \frac{\Delta R}{R},$$

por lo que:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta I}{I} - \left( \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta I_o}{I_o} \right).$$

Es decir que la magnitud que se mide " $\Delta I/I$ " no es solamente la derivada logarítmica de la reflectividad " $\Delta R/R$ " que se desea obtener sino que aparecen correcciones debidas a estructura en la distribución espectral de la fuente de luz " $I_o$ " y en la sensibilidad del equipo de detección " $S$ " lo que puede producir señales espúreas.

Es posible, en principio, el eliminar estas correcciones utilizando, por ejemplo, un espectrómetro de doble haz. Sin embargo pequeñas desviaciones de un perfecto balance en ambos caminos ópticos darán origen a señales espúreas si la estructura en  $I_o$  ó  $S$  es grande.

Veamos ahora los errores introducidos en la derivada debido a la amplitud finita de modulación: Si suponemos que la frecuencia de la luz a la salida del monocromador está dada por:

$$\omega = \omega_0 + \Delta\omega \cos \Omega t,$$

donde  $\Delta\omega$  es la amplitud de la modulación y  $\Omega$  la frecuencia de la modulación. La señal recibida en el detector en una medida de reflectividad es:

$$\begin{aligned} I(\omega) &= R(\omega) \times I_o(\omega) = \\ &= R(\omega_0 + \Delta\omega \cos \Omega t) I_o(\omega_0 + \Delta\omega \cos \Omega t) \end{aligned}$$

Si por el momento se supone que  $I_0$  no tiene estructura, es decir  $I_0(\omega) = \text{cte.}$ , resulta para  $R(\omega)$  expandiendo en serie:

$$R(\omega) = R(\omega_0) + \frac{\partial R}{\partial \omega} \Delta \omega \cos \Omega t + 1/2 \frac{\partial^2 R}{\partial \omega^2} (\Delta \omega \cos \Omega t)^2$$

$$R(\omega) = R(\omega_0) + 1/4 \frac{\partial^2 R}{\partial \omega^2} \Delta \omega^2 + \left\{ \frac{\partial R}{\partial \omega} + 1/8 \frac{\partial^3 R}{\partial \omega^3} \Delta \omega^2 \right\} \Delta \omega \cos \Omega t$$

$$R(\omega) = R(\omega_0) + 1/4 \frac{\partial^2 R}{\partial \omega^2} (\Delta \omega)^2 + \theta(\Delta \omega^2) + \left\{ \frac{\partial R}{\partial \omega} + 1/8 \frac{\partial^3 R}{\partial \omega^3} (\Delta \omega^2) \right\} \Delta \omega \cos \Omega t + \\ + \left\{ 1/4 \frac{\partial^2 R}{\partial \omega^2} + \dots \right\} \Delta \omega \cos 2\Omega t + \text{Términos en } \cos n\Omega t.$$

La cantidad que se mide experimentalmente es el cociente de la modulación de  $R$  a la frecuencia  $\Omega$ , y la parte de  $R$  independiente de  $t$ , por lo tanto, si llamamos  $R'$ ,  $R''$ , y  $R'''$  a las derivadas primera, segunda y tercera de  $R$  con respecto a  $\omega$  evaluadas en  $\omega = \omega_0$ , resulta:

$$\frac{R(\Omega)}{\langle R \rangle} = \frac{R'}{R} \left( 1 + \left\{ \frac{R'''}{8R'} - \frac{R''}{4R} \right\} \Delta \omega^2 \right) \Delta \omega.$$

La información que estamos interesados en extraer es  $R'/R$  por lo que es necesario hacer la cantidad  $\Delta \omega$  lo más pequeña posible de manera que la corrección que introducen las derivadas segunda y tercera de la modulación sea despreciable.

Consideremos ahora la corrección a introducir debido al ancho finito de la radiación proveniente del espectrómetro. Si suponemos que el ancho de la banda es  $2\delta\omega$ , que la radiación está centrada a la frecuencia  $\omega_0$  y la distribución espectral es uniforme. La cantidad que se mide es:

$$\frac{\Delta R(\omega)}{\langle R \rangle} = \frac{\int_{\omega_0 - \delta\omega}^{\omega_0 + \delta\omega} R'(\omega) d\omega}{\int_{\omega_0 - \delta\omega}^{\omega_0 + \delta\omega} R(\omega) d\omega} = \frac{R(\omega_0 + \delta\omega) - R(\omega_0 - \delta\omega)}{\{ \int R d\omega \}_{\omega_0 + \delta\omega} - \{ \int R d\omega \}_{\omega_0 - \delta\omega}}$$

$$\frac{\Delta R(\Omega)}{\langle R \rangle} = \frac{R' + 1/6 R''' (\delta\omega^2) + O(\delta\omega^2)}{R + 1/6 R'' (\delta\omega^2) + O(\delta\omega^2)}$$

$$\frac{\Delta R(\Omega)}{\langle R \rangle} = \frac{R'}{R} \left\{ 1 + 1/6 \left( \frac{R'''}{R'} - \frac{R''}{R} \right) (\delta\omega^2) \right\}$$

Por lo tanto el ancho de banda finito del espectrómetro introduce una corrección del mismo tipo que la debida a la amplitud finita de modulación que se utiliza.

## 2) Técnicas experimentales:

El sistema elegido para la modulación es el que utiliza la rotación de una placa transparente, colocada a un ángulo de incidencia  $\theta$  con el haz de luz, alrededor de un eje coincidente con dicho haz

En la parte III, C ha sido descripta la construcción del modulador. La figura 53 ilustra el funcionamiento del mismo. Se puede ver que el haz de luz al atravesar la placa de espesor "t" sufre una desviación lateral " $\Delta x$ " igual a:

$$\Delta x = t \operatorname{sen} \theta \left( 1 - \frac{\cos \theta}{(n^2 - \operatorname{sen}^2 \theta)^{1/2}} \right)$$

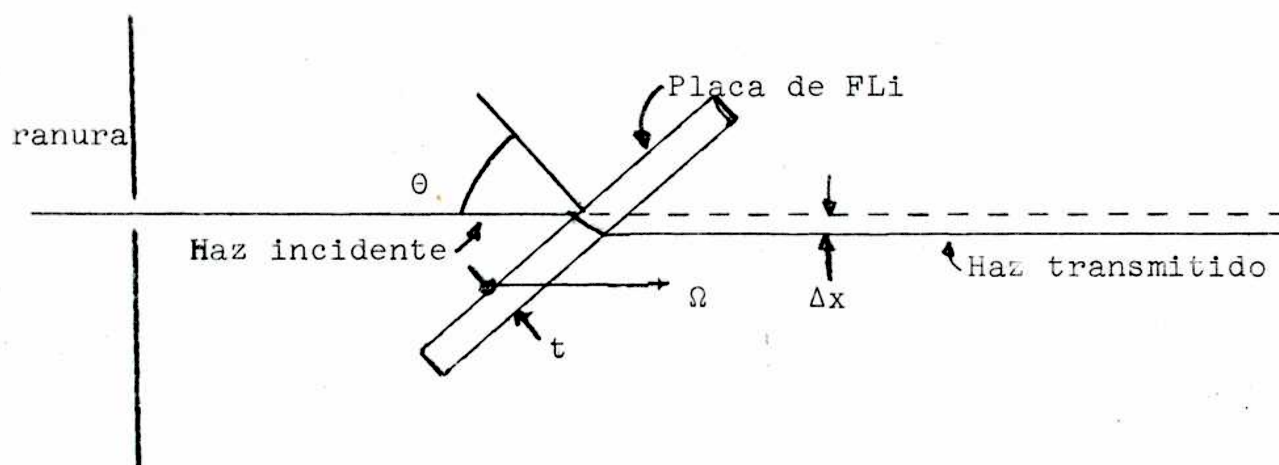


FIGURA 53

La amplitud de modulación  $\Delta\lambda$  es :

$$\Delta\lambda = \frac{d\lambda}{dx} \Delta x,$$

donde  $d\lambda/dx$  es la dispersión del monocromador,  $16 \text{ Å/mm}$  con la red de  $600 \text{ l/mm}$ .

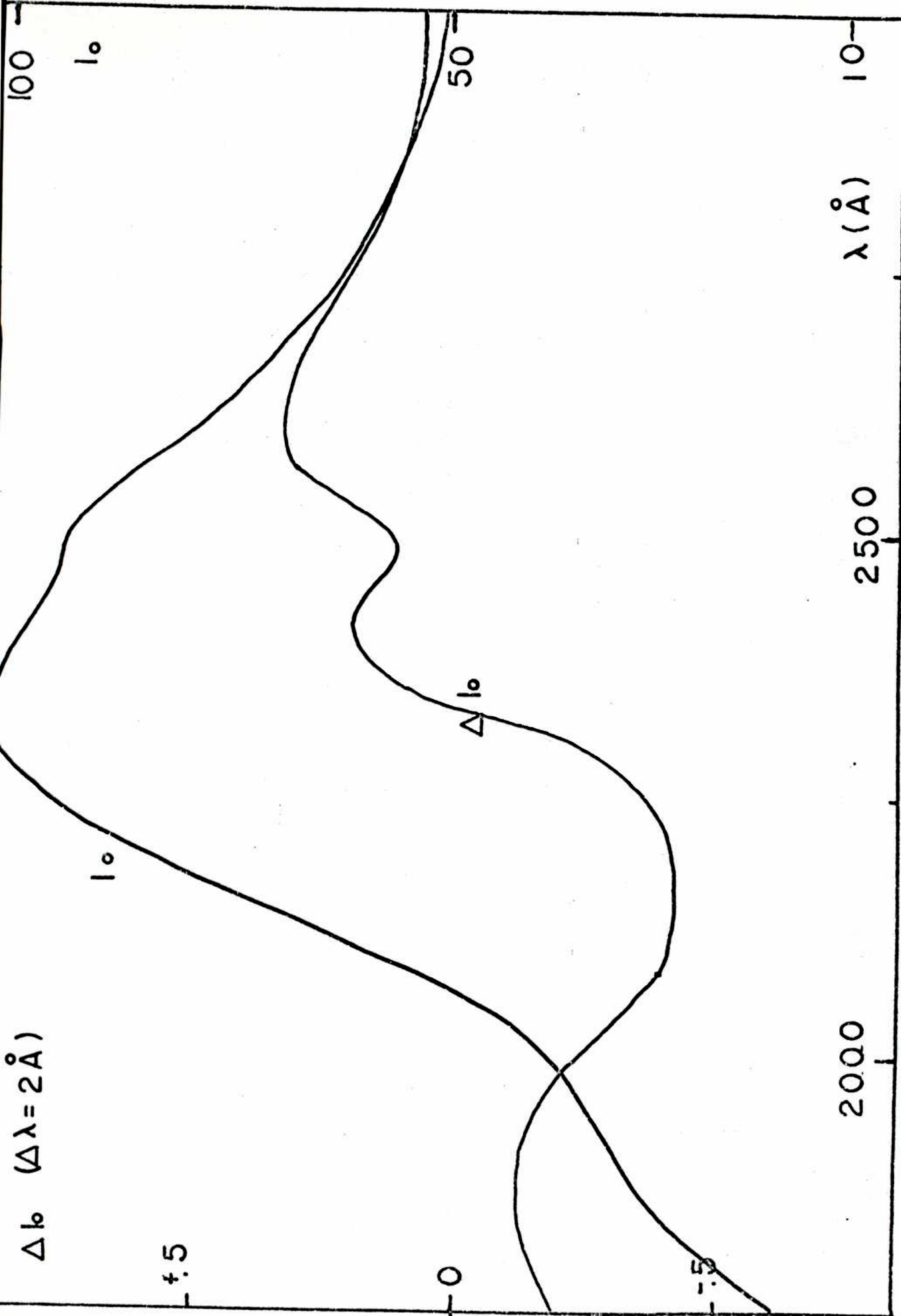
Es conveniente utilizar algún material que tenga un índice de refracción con la menor dispersión posible en el rango que se lo va a utilizar. El FLI es una buena elección ya que el índice de refracción es prácticamente constante hasta  $2300 \text{ Å}$  y varía muy lentamente hasta más allá de  $1500 \text{ Å}$ .

El ángulo  $\theta$  puede ser alterado arbitrariamente en <sup>orden</sup> de variar la amplitud de modulación. Se han utilizado ángulos de  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ , y  $35^\circ$  para los cuales la amplitud de modulación resulta ( utilizando una placa de un mm de espesor ):

$$\Delta\lambda = 1 \text{ Å}, 2 \text{ Å}, \text{ y } 4 \text{ Å} \text{ respectivamente.}$$

Con respecto a las correcciones a introducir debido a la sensibilidad de la fotomultiplicadora y la distribución espectral de la intensidad de la fuente de luz, se ve que es posible eliminar la contribución del primer término si se utilizan fotomultiplicadoras recubiertas de salicilato de sodio, ya que la sensibilidad espectral de este sistema es prácticamente constante, pues la eficiencia cuántica del salicilato de sodio lo es ( 65 ).

La distribución espectral de la fuente de luz no ha sido corregida. Se utilizó una fuente de hidrógeno, descrita en parte III, A. El espectro de esta lámpara ( con las ventanas del crióstato superpuestas ) se halla en figura 54, se ve que si bien no es constante la estructura que presenta es muy ancha. En la misma figura se halla representada la derivada de la intensidad con respecto a la longitud de on-



Intensidad de la lámpara de hidrógeno en función de la longitud de onda y derivada de la misma con respecto a la longitud de onda ( $\Delta \lambda = 2 \text{\AA}$ )

da utilizando una modulación de 2 Å. Nuevamente el espectro presenta mucha estructura pero ésta es muy ancha, aproximadamente 200 Å, por lo que el sistema resulta utilizable al menos para la medición de estructura asociada a excitones. Los que tienen un ancho a bajas temperaturas de alrededor de 30 Å.

### 3) Resultados:

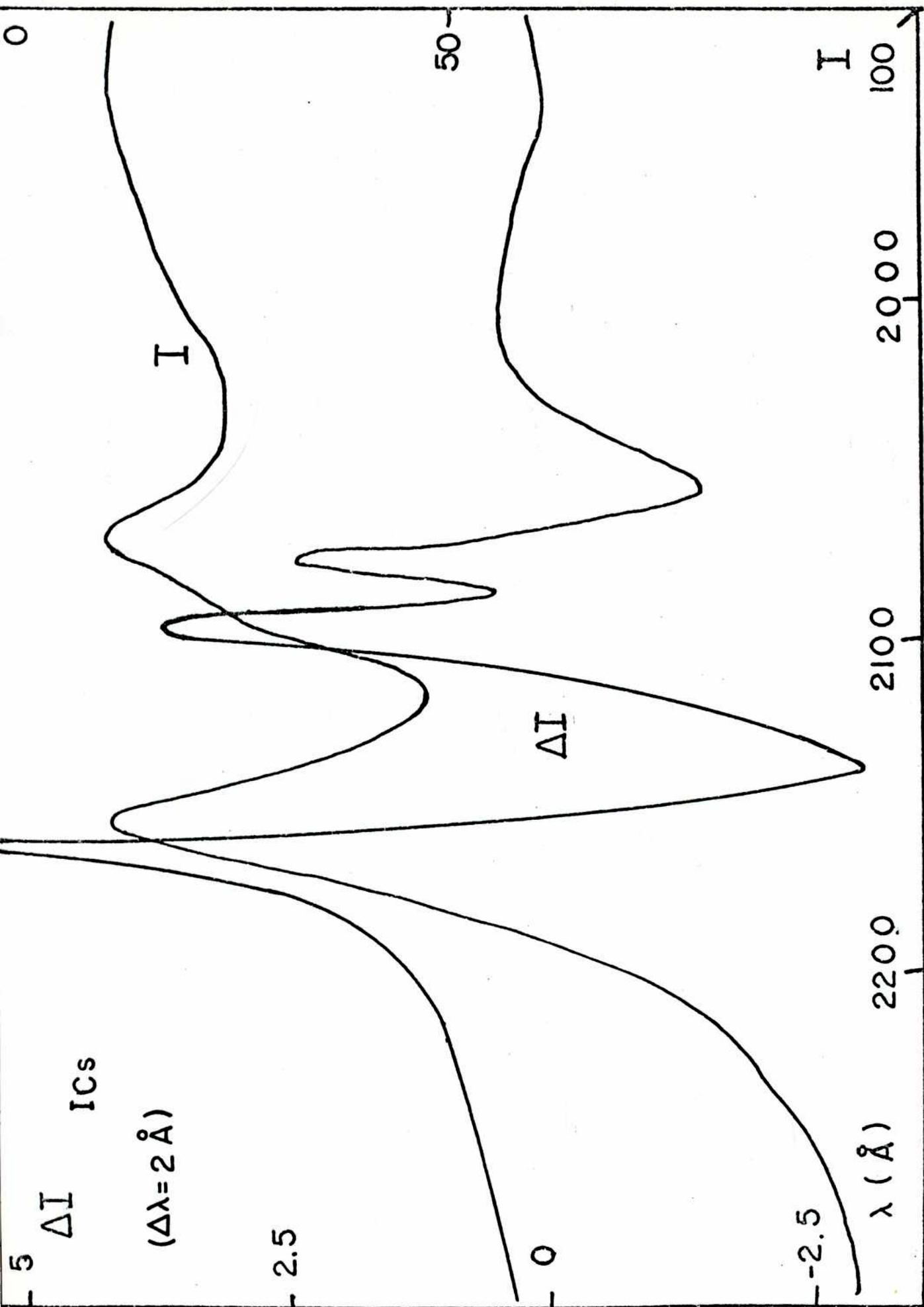
Se presentan aquí algunos de los resultados obtenidos con este sistema con el propósito de comprobar las ventajas que representan estas mediciones con respecto a las convencionales.

Figura 55 representa el espectro de absorción de una muestra de ICs a temperatura de nitrógeno líquido. Se puede ver que el segundo pico correspondiente a las transiciones  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8 +$  (55) no se halla resuelto. En la misma figura se halla representada la derivada de este espectro con respecto a la longitud de onda para una modulación de 2 Å. Se ve que el doblete se ha resuelto completamente. Comparando con los resultados de la figura 54, se comprueba que la contribución de la estructura de la lámpara es menor del 2% en los picos.

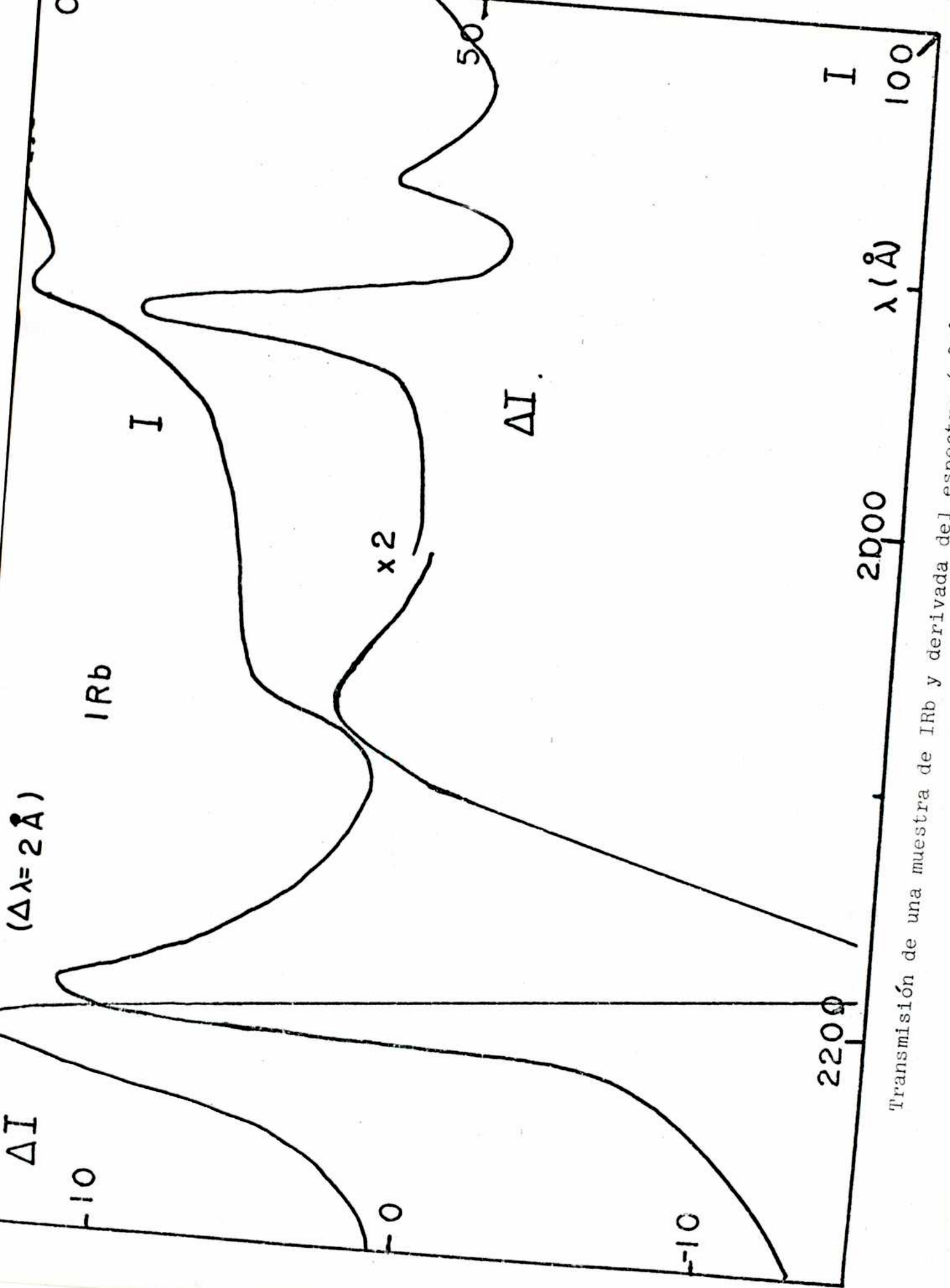
En figura 56 se presenta el espectro de absorción de una muestra de IRb a 80K. Debido a imperfecciones en la muestra, y posiblemente a que es muy gruesa, solo es posible resolver los dos primeros picos. Los otros se hallan enmascarados debajo del ruido de la señal.

En la derivada del espectro, representada en la misma figura, los dos primeros picos aparecen mejor definidos. Además el punto de inflexión en el espectro de absorción correspondiente a la transición banda a banda  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 +$  aparece en la derivada como un pico bien definido. Es posible también distinguir estructura a energía superior a la del segundo pico.

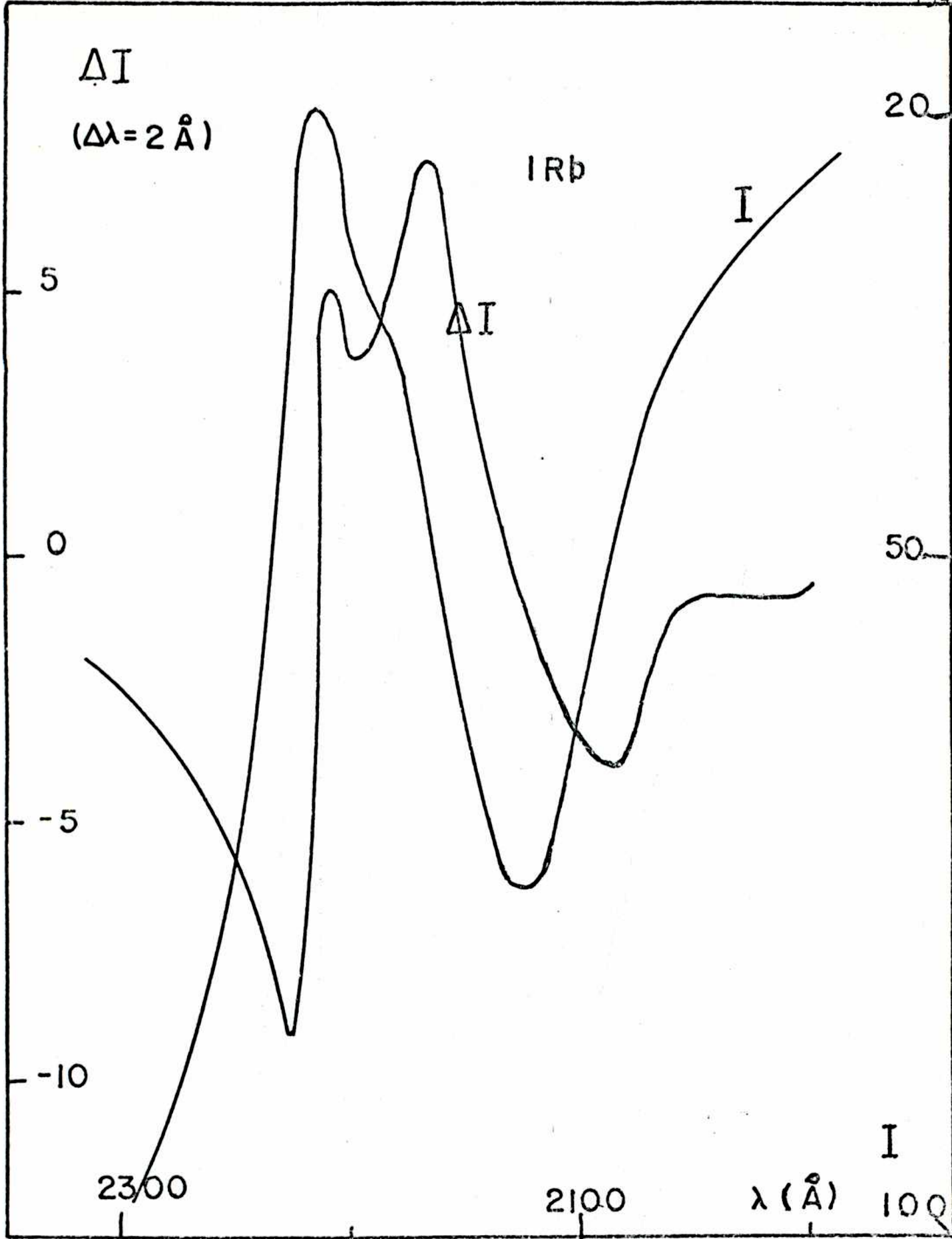
La figura 57 representa el espectro de absorción de una muestra



Transmisión de una muestra de ICs y derivada del espectro ( 80°K )



Transmisión de una muestra de IRb y derivada del espectro ( 80°K)



Transmisión de una muestra de IRb sometida a tensión y derivada del espectro

de IRb evaporada sobre zafiro a temperatura de nitrógeno líquido. La diferente dilatación térmica del zafiro produce una compresión en el IRb lo que desdobra la primer transición excitónica de este material ( ver parte V, D). Este desdoblamiento no esta completamente resuelto en el espectro de absorción pero sí lo está en la derivada del espectro.

Se comprueba de los resultados obtenidos que la ventaja de la utilización de la derivada del espectro reside fundamentalmente en la más alta resolución, lo que permite la ubicación precisa de transiciones que no son bien resueltas en el espectro convencional. Por otra parte, como cualquier otro método de modulación y detección sensible a fase, mejora considerablemente la relación señal/ruído con respecto a las mediciones de continua convencionales, en particular en el ultravioleta de vacío donde no se dispone de fuentes intensas y la corriente oscura es a veces una de las limitaciones.

En el caso en que se quiera medir estructura muy débil o muy ancha es esencial ~~ex~~ eliminar las señales espúreas introducidas por la modulación de la luz incidente, por ejemplo utilizando un sistema de doble haz. Si esto es muy dificultoso, es evidentemente mejor el recurrir a algún otro método de modulación.

## VI) CONCLUSIONES

Se ha desarrollado una técnica que permite la medición de potenciales de deformación del borde de absorción de materiales que se deforman plásticamente por medio de la medición de la dispersión de la piezobirrefringencia en la vecindad del borde de absorción.

Para los haluros alcalinos estudiados se ha demostrado, parte V,A, que los potenciales de deformación para tensiones en la dirección (100) y (111) tienen signo opuesto en todos los materiales y que un dado potencial de deformación tiene distinto signo en cada una de las estructuras cristalinas, cúbica simple y cúbica de caras centradas.

Los signos y magnitudes obtenidos experimentalmente para los potenciales de deformación han sido explicados en base a un modelo que atribuye el desdoblamiento con la tensión al efecto del potencial anisotrópico de Madelung del cristal deformado en las funciones de onda de tipo "p" de la banda de valencia.

El comportamiento de las transiciones electrónicas en las aleaciones sólidas de haluros alcalinos no pudo ser explicado con el modelo desarrollado por Onodera y Toyozawa, parte II. Es necesario introducir las correcciones debidas a las variaciones del potencial de Madelung con la concentración y posiblemente también sea necesario utilizar una energía de transferencia distinta para cada clase de átomos, parte V,B.

Los espectros de reflexión de los haluros de cesio con estructura cúbica de caras centradas, Parte V,C, parecen contradecir las conclusiones de Onodera (55) de que la proximidad de la segunda banda de conducción  $\Gamma_{1,2}$  de tipo "d" a la banda de conducción  $\Gamma_1$  es debida al cesio y no a la estructura cristalina de los haluros de cesio.

A partir de los resultados experimentales, la distancia entre las bandas  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_{12}$  en los haluros de cesio con estructura cúbica de caras centradas parece ser del mismo orden que en los haluros de potasio y rubidio, por lo que la cercanía de estas dos bandas en los haluros de cesio con estructura cúbica simple se debería a la estructura cristalina y no al cesio, en contradicción con la suposición de Onodera.

La utilización del modulador de longitud de onda en el ultravioleta de vacío, parte V,E, permite obtener una mayor resolución de la que se obtiene en las mediciones convencionales de reflexión o transmisión.

VII) REFERENCIAS

- 1) R. Hilsch y R. W. Pohl, Z. Physik 57, 145, (1929).
- 2) R. Hilsch y R. W. Pohl, Z. Physik 59, 812, (1930).
- 3) E. Schneider y H. M. O'Bryan, Physical Review 51, 293, (1937).
- 4) J. Ebby, K. Teegarden y D. Dutton, Physical Review 116, 1099, (1959).
- 5) E. Taft y H. Philipp, J. Physics and Chemistry of Solids 3, 1, (1957).
- 6) F. Seitz, "Modern theory of solids", Mc. Graw Hill Co. Inc., New York, (1940).
- 7) N. Mott y R. Gurney, "Electronic procces in ionic crystals", Oxford University Press, London, (1948).
- 8) K. Teegarden, U. S. Air Force, Technical note, AFOSRTN-59-303, (1959).
- 9) T. Timusk y W. Martienssen, Physical Review 131, 1656, (1962).
- 10) H. Phillip y H. Ehrenreich, Physical Review 131, 2016, (1963).
- 11) K. Teegarden y G. Baldini, Physical Review 155, 896, (1967).
- 12) G. Baldini y G. Bossacchi, Physical Review 166, 863, (1968).
- 13) D. Roessler y W. Walker, Physical Review 166, 599, (1968).
- 14) A. Smakula, Z. Physik 45, 1, (1927).
- 15) H. Mahr, Physical Review 122, 1464, (1961).
- 16) A. Tobolsky, Journal of Chemical Physics 10, 187, (1941).

- 17) H. Mahr, Physical Review 125, 1510, (1962).
- 18) A. Gavini, R. Susmman y M. Cardona, Bulletin of the A.P.S. 11, 85, (1966).
- 19) T. Murata y N. Nakai, J. of the Physical Society of Japan 23, 904, (1967).
- 20) Y. Nakai, T. Murata y K. Nakamura, J. of the Physical Society of Japan 18, 1481, (1963).
- 21) K. Nakamura, J. of the Physical Society of Japan 22, 511, (1967).
- 22) A. Gavini y M. Cardona, Bulletin of the A.P.S. 12, 316, (1967).
- 23) U. Gerhardt y E. Mohler, Physica STatu Solidi 18, K45, (1966).
- 24) J.J. Hall, Physical Review 128, 68, (1962).
- 25) F. Pollak y M. Cardona, Physical Review, a ser publicado.
- 26) E. Palik, D. Mitchell y J. Zemel, Physical Review 135 A, 763, (1964).
- 27) L. Landau y F. Lifshitz, "Electrodynamics of contonuous media", Pergamon Press, LOnon, (1960).
- 28) L. Landau y F. Lifshitz, "Quantum mechanics, non relativistic theory", Pergamon Press, London, (1958).
- 29) J. Tauc, Progress in Semiconductors 9, (1965).
- 30) J. Franck, H. Kuhn y G. Rollefson, Z. Physik 43, 155, (1927).
- 31) K. L. Wolf y K. F. Herzfeld, Handbuch der Physik 20, 632, Berlin 1928.

- 32) W. Klemn, Z. Physik 82, 529, (1933).
- 33) N. F. Mott, Trans. Faraday Society 34, 500, (1938).
- 34) R. Knox, Solid State Physics, supp 5, (1963).
- 35) A. Overhauser, Physical Review 101, 1702, (1956).
- 36) I. Dikman y A. Tsertsuadze, Soviet Physics J.E.T.P. 7, 910, (1958).
- 37) D. Dexter, Physical Review 108, 707, (1957).
- 38) D. Dexter, Physical Review 83, 435, (1951).
- 39) S. R. Tibbs, Trans. Faraday Society 35, 1471, (1939).
- 40) T. Muto y H. Okuno, J. of the Physical Society of Japan 11, 633, (1956).
- 41) T. Muto, Progress Theoretical Physics, supp. 12, 3, Kyoto, (1959).
- 42) F. Fischer y R. Hilsch, Nachr. Akad. Wiss. Goettingen, II, Math-Physik, 8, 241, (1959).
- 43) G. Baldini y K. Teegarden, J. of the Physics and Chemistry of Solids 27, 943, (1966).
- 44) G. Baldini, Physical Review 137 A, 508, (1965).
- 45) J. C. Phillips, Physical Review 136 A, 1705, (1964); Physical Review 136 A, 1721, (1964).
- 46) J. Hopfield, J. Worlock y K. Park, Physical Review Letters 11, 414, (1963).

- 47) L. Howland, Physical Review 109, 1927, (1958).
- 48) C. Dike y B. Segall, Physical Review Letters 17, 19, (1966).
- 49) D. Beaglehole, Physical Review Letters 15, 551, (1965).
- 50) M. Cardona, Proceedings of the International Conference of the Physics of Semiconductors, Paris, (1964).
- 51) G. Baldini, Physical Review 128, 1562, (1962).
- 52) P. de Cicco, Physical Review 153, 931, (1967).
- 53) S. Oyama y T. Miyakawa, J. of the Physical Society of Japan 21, 868, (1966).
- 54) Y. Onodera y M. Okazaki, J. of the Physical Society of Japan 21, 2229, (1966).
- 55) Y. Onodera, Technical Report of the Institute of Solid State Physics, vol. 297, Ser. A, Japan.
- 56) R. Knox y N. Inchauspe, Physical Review 116, 1093, (1959).
- 57) B. Kunz, Physical Review 159, 738, (1967).
- 58) J. Tauc y A. Abraham, J. of the Physics and Chemistry of Solids 20, 190, (1961).
- 59) Y. Onodera y Y. Toyozawa, J. of the Physical Society of Japan 24, 341, (1968).
- 60) F. Yonezawa y T. Matsubara, Progress Theoretical Physics 35, 357, (1966).

- 61) G. Picus y G. Bir, Soviet Physics Solid State 1, 136, (1959);  
1, 1502, (1960).
- 62) R. J. Elliot, Physical Review 108, 1384, (1957).
- 63) F. Herman y S. Skillman, "Atomic structure calculations", Prentice Hall Inc., (1963).
- 64) Y. Tanaka, A. Jursa y F. Le Blanc, J. of the Optical Society of America 48, 304, (1963).
- 65) K. Watanabe y E. Inn, J. of the Optical Society of America 43, 32, (1953).
- 66) F. H. Pollak, Physical Review 138 A, 618, (1965).
- 67) Semi Elements Inc., Saxonburg, Pennsylvania.
- 68) The Harshaw Chemical Co., Cleveland, Ohio.
- 69) J. Gilman y W. Jhonston, J. of Applied Physics 27, 1018, (1956).
- 70) J. Gilman y W. Jhonston, J. of Applied Physics 30, 687, (1959).
- 71) T. Tomiki, J. of the Physical Society of Japan 23, 1280, (1967).
- 72) T. Tomiki, J. of the Physical Society of Japan 22, 463, (1967).
- 73) L. Roger, Bull. Soc. Franc. 51, 7, (1928).
- 74) D. W. Pashley, Advances in Physics 5, 173, (1956).
- 75) L. Vegard, Z. Physik 5, 17, (1921).
- 76) L. Schultz, Acta Crystallographica 4, 487, (1951).

- 77) F. Pockels, Annalen der Physik 37, 51, Leipz., (1889).
- 78) H. Mueller, Physical Review 47, 947, (1935).
- 79) E. Burstein y P. Smith, Physical Review 74, 1880, (1948).
- 80) R. Srinivasan, Z Physik 155, 281, (1959).
- 81) S. Ramaseshan y V Sivaramakrishnan, Current Science 8, 246, (1956).
- 82) T. H. Blum, Master of Science Thesis, The University of Rochester, New York, (1966).
- 83) J. Nye, "Physical properties of crystals" Oxford University Press, London, (1957).
- 84) S. Zwerdling, B. Lax, L. Roth y K. Button, Physical Review Letters 4, 173, (1960).
- 85) G. Macfarlane, T. Mc. Lean, J. Quarrington y V. Roberts, Physical Review Letters 2, 252, (1959).
- 86) W. Kleiner y L. Roth, Physical Review Letters 2, 234, (1959).
- 87) G. Leibfried y W. Ludwig, Solid State Physics 12, (1961).
- 88) A. Collier y C. Singleton, J.. of Applied Chemistry 6, 495, (1956).
- 89) E. Olson y C. Alway, Annal. Chem. 32, 370, (1960).
- 90) T. Pensler, Review of Scientific Instruments 33, 274, (1957).
- 91) G. Bonfiglioli y P. Brovotto, Applied Optics 3, 1417, (1964).
- 92) I. Baslev, Physical Review 143, 636, (1966).

- 93) I. Baslev, J. of the Physical Society of Japan, supp 21, 101, (1966)
- 94) A. Drews, Bulletin of the A.P.S. 12, 384, (1967).
- 95) A. A. Kaplyanskii, Optics and Spectroscopy Soviet Physics 16, 557,  
( 1964).