

Quasione-dimensional quantum wells

Rolando Pérez-Álvarez. Departamento de Física Teórica, Universidad de La Habana, Cuba

RESUMEN

Se estudian los estados electrónicos y propiedades ópticas de pozos cuánticos cuasiunidimensionales usando la Aproximación de la Función Envolvente en un modelo a una banda. Se deducen las condiciones de contorno que deben satisfacer la función envolvente radial. Se obtiene la ecuación trascendente para los niveles de energía, así como la función de onda normalizada y el confinamiento en la aproximación de banda plana considerando un perfil de masa seccionalmente constante. Obtenemos también una expresión general para el coeficiente de absorción de un cable cuántico. Se reportan las reglas de selección correspondientes. La fórmula así obtenida es aplicada a los casos de sección transversal rectangular y circular, y barrera de potencial infinita. Damos resultados numéricos para el pozo cuántico de $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0,32$).

ABSTRACT

Using the Envelope Function Approximation and a one band model the electronic states and optical properties of quasione-dimensional quantum wells are studied. The boundary conditions to be fulfilled by the radial envelope

functions are deduced. The transcendental equation for the energy levels, the normalised wave functions and the confinement are obtained in the flat band approximation considering a sectionally constant mass profile. We obtain also a general expression for the absorption coefficient of a quantum wire. The corresponding selection rules are reported. The formula just obtained is applied to the cases of rectangular and circular cross section and infinite potential barrier. Numerical results for the GaAs-Al_xGa_{1-x}As (x=0,32) quantum well are given.

1. INTRODUCTION

In the last 15 years the apparition of new experimental techniques has made possible the construction of ultrathin multilayer systems made up by semiconductors /1/. These systems are characterized by the confinement of the carrier motion to a very thin region in one direction, the other two directions remaining free. In this way we obtain a quasitwodimensional (quasi-2D) electronic system.

More recently lower dimensional quantum wells (QW) and superlattices (SL) have been studied. In /2-6/ quasionedimensional (quasi-1D) systems are proposed. In /7-11/ they are constructed and experimentally analized.

These new systems exhibit certain features which make them useful as semiconductor devices. Among them we have that the energy levels, gaps, effective masses and other parameters can be taylored practically. They show negative resistivities, large mobilities, etc. Other interesting physical properties could be expected such as charge instability and Kohn's anomaly.

These successes have stimulated the theoretical study of the electronic states /12-15/, excitonic states /16/, impurity states /17-19/, as well as the electric /20-28/ and optical /29,30/ properties.

In most part of the papers listed here the QW of GaAs-Al_xGa_{1-x}As are studied. Nevertheless in other papers quasi-1D QW based on ultrathin inversion channels of Si-SiO₂ are studied.

Some groups have begun to construct low dimensional systems in the form of ribbons /31/, disks /7,31/ and boxes or drops /9-11/.

In the present paper we pay attention to the electronic states and optical interband properties of quasi-1D QW.

In the second and third sections we analize the electronic states of a cylindrical QW (Fig. 1) in the flat band approximation considering finite potential barriers and sectionally constant effective mass. If the depth of the well is taken infinite the problem is easier and is already solved

/32/. In /6,32/ the problem for the well of finite depth and constant mass is solved. Our results reproduce these particular cases.

In the section 4 the energy levels and the confinement of a GaAs-Al_{0,32}Ga_{0,68}As QW are given as a function of the QW radius.

In section 5 we deduce a general expression for the allowed interband and intraband absorption coefficient of a quantum wire with arbitrary cross section and the selection rules for these transitions are given. This expression is applied in section 6 to the particular cases of rectangular and circular cross sections. The section 7 is devoted to present the numerical results for the absorption coefficient.

Finally, in section 8 we summarize our results and establish some conclusions.

All the calculations are made in the framework of one-band Envelope Function Approximation (EFA).

2. SCHRODINGER EQUATION WITH VARIABLE MASS IN CYLINDRICAL SYMMETRIC SYSTEM

The quantum mechanical model we use is a system in which the effective mass is $m(\rho)$ and the potential is $V(\rho)$. Both functions only depend on the cylindrical variable ρ . The equation for the envelope function is then /33/:

$$\left\{ \frac{1}{2} \hat{p}^2 \cdot \left(\frac{1}{m(\rho)} \hat{p}^2 \right) + V(\rho) \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1)$$

This problem can be solved by separating variables; so:

$$\psi(\rho, \theta, z) = R(\rho) \Theta_n(\theta) z_{k_z}(z) \quad (2)$$

$$\Theta_n(\theta) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{ine} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

$$z_{k_z}(z) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{ik_z z} \quad (4)$$

obtaining for the radial part the equation

$$R''(\rho) + \frac{m(\rho)}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left[\frac{\rho}{m(\rho)} \right] R'(\rho) + \left[k^2 - \frac{n^2}{\rho^2} \right] R(\rho) = 0 \quad (5)$$

$$k^2 = \frac{2m(\rho)}{\hbar^2} (E - V(\rho)) - k_z^2 \quad (6)$$

As usually we take $R(\rho)$ continuous. From (5) it is easy to deduce that its derivative satisfies a condition rather more complex, i.e.:

$$\frac{R'(\rho+)}{m(\rho+)} = \frac{R'(\rho-)}{m(\rho-)} \quad (7)$$

that is: where $m(\rho)$ is continuous $R'(\rho)$ is continuous too; but a jump in $m(\rho)$ will produce a jump in $R'(\rho)$. A similar property is found in layered QW and SL /34,35/ and the deduction is very similar (we integrate equation (5) from $\rho-\epsilon$ to $\rho+\epsilon$ and then take the limit when $\epsilon \rightarrow 0$).

Adequate boundary conditions have to be added to this equation to determine the solutions of physical interest. Particularly if we search for stationary states of the discrete spectrum, it is necessary to impose $R(\rho)$ to be finite for all ρ and $\rho^2 R(\rho)$ to be square integrable in $(0, \infty)$.

Notice that if $m(\rho) = M = \text{const.}$, the longitudinal and radial motions are decoupled and the energy depends on k_z in a simple form:

$$E_{vn}(k_z) = \epsilon_{vn} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2M} \quad (8)$$

where v is the index that labels the levels for a given n . If $m(\rho)$ is not constant, this decoupling is not possible.

3. SECTIONALLY CONSTANT MASS AND POTENTIAL

Let us suppose that

$$V(\rho) = \begin{cases} V_1 & \rho < a \\ V_2 & \rho > a \end{cases} \quad (9)$$

$$m(\rho) = \begin{cases} m_1 & \rho < a \\ m_2 & \rho > a \end{cases} \quad (10)$$

and denote

$$k_j^2 = -k_z^2 = \frac{2m_j}{\hbar^2} (E - V_j) - k_z^2 \quad j=1,2 \quad (11)$$

Then we have that

$$R''(\rho) + \frac{1}{\rho} R'(\rho) + \left[k_j^2 - \frac{n^2}{\rho^2} \right] R(\rho) = 0 \quad (12)$$

with $j=1$ if $\rho < a$ and $j=2$ if $\rho > a$.

This inequalities are obtained in particular if $k_z=0$ and $V_1 < E < V_2$.

Thus we shall obtain a Bessel equation for $\rho < a$ and a Bessel equation of imaginary argument for $\rho > a$ /36/, therefore:

$$R(\rho) = \begin{cases} AJ_n(k_1 \rho) + BN_n(k_1 \rho) \\ CI_n(k_2 \rho) + DK_n(K_2 \rho) \end{cases} \quad (13)$$

with the conditions

$$|R(0)| < \infty \quad (14)$$

$$|R(\infty)| < \infty \quad (15)$$

that implies $B=C=0$.

Applying the matching conditions

$$R(a+) = R(a-) \quad (16)$$

$$\frac{R'(a+)}{m(a+)} = \frac{R'(a-)}{m(a-)} \quad (17)$$

and the normalization of the wave function

$$\int_0^{\infty} d\rho \rho R^2(\rho) = 1 \quad (18)$$

it is not difficult to conclude that the allowed energy values are obtained from the transcendental equation:

$$J_n(k_1 a) K'_n(k_2 a) - \frac{k_1}{k_2} \frac{m_2}{m_1} J'_n(k_1 a) K_n(k_2 a) = 0 \quad (19)$$

while

$$A = \frac{2^{\frac{1}{2}}}{a |J_n(k_1 a)|} \sqrt{\frac{K_{n-1}(k_2 a) K_{n+1}(k_2 a)}{K_n^2(k_2 a)} - \frac{J_{n-1}(k_1 a) J_{n+1}(k_1 a)}{J_n^2(k_1 a)}} \quad (20)$$

$$D = A \frac{J_n(k_1 a)}{K_n(k_2 a)} \quad (21)$$

If the energy level is very close to the top of the well, the argument of K_n and K'_n becomes very small, while the one of J_n and J'_n approaches to

$$x_B = \sqrt{\frac{2m_1}{\hbar^2} (V_2 - V_1) a^2} \quad (22)$$

This consideration allows us to find a transcendental equation whose solution gives the values of a for which a new level with a given n ($n > 1$) appears:

$$J_n(x_B) - \lambda x_B J_{n-1}(x_B) = 0 \quad (23)$$

$$1/\lambda = n \left[1 - \frac{m_1}{m_2} \right] \quad (24)$$

The first roots of this equation can be seen in /36/.

For large a , the use of the asymptotic form of $J_n(x_B)$ allows us to give an explicit expression for the radius:

$$x_{Bvn} = \pi/4 (1 + 2n + 4v) + d_n \quad (25)$$

$$d_n = \arctg\left\{n\left[\frac{m_1}{m_2} - 1\right]\right\} \quad - \pi/2 < d_n < \pi/2 \quad (26)$$

(v labels the different solutions of (23)-(24)).

We calculate also, as an interesting quantity, the probability for the particle to be inside the cylinder in a stationary state. We call this parameter *confinement*, and as a result of the calculation performed we obtained that:

$$C_{vn}(k_z) = \left[\frac{1 - \frac{K_{n+1}(k_2 a) K_{n+1}(k_2 a)}{K_n^2(k_2 a)}}{1 - \frac{J_{n-1}(k_1 a) J_{n+1}(k_1 a)}{J_n^2(k_1 a)}} \right]^{-1} \quad (27)$$

4. NUMERICAL RESULTS

We use the following parameters for the $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ cylindrical QW /37/:

Conduction band (CB)

$$m_1 = 0,0665 m_0$$

$$m_2 = m_1 + 0,0835 \times m_0$$

$$V_2 - V_1 = r \Delta E_g$$

Valence band. Heavy holes (HH)

$$m_1 = 0,45 m_0$$

$$m_2 = m_1 + 0,302 \times m_0$$

$$V_2 - V_1 = (1-r) \Delta E_g$$

Valence band. Light holes (LH)

$$m_1 = 0,08 m_0$$

$$m_2 = m_1 + 0,057 \times m_0$$

$$V_2 - V_1 = (1-r) \Delta E_g$$

Here m_0 is the free electron mass, ΔE_g is the difference between the gaps of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and GaAs (0,4 eV for $x=0,32$), r is the rule for CB offset in between the materials ($r=0,6$ /38/).

In Fig. 2 the results for the energy levels of the bands as a function of the radius of the well are shown. In Fig. 3 the results for the confinement are depicted. In both cases $x=0,32$ and a varies from 0 to $1000a_0$. Obviously, when a is close to zero the EFA does not work any more; we calculate this region in order to control our results.

It is interesting to note that (25)-(26) give the value of α with a maximum error of 10 % with respect to the exact one obtained from (19). The calculation of Bessel functions was made with the polynomial and asymptotic expressions /36/ which guarantee an error less than 10^{-6} .

5. $\alpha(\omega)$ FOR A QUANTUM WIRE WITH ARBITRARY CROSS SECTION

In the frame of envelope function approximation, for a 1D QW the wave function has the form:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{e^{ik_z z}}{(2\pi)^{1/2}} F(\vec{\rho}) u(\vec{r}) \quad (28)$$

where we have written $\vec{r} = (\vec{\rho}, z)$, L_z is the length of the wire, k_z the wave vector along the z axis, F the plane part of the envelope function and u is the periodic part of the Bloch function.

On the other hand, the optical absorption coefficient is equal to:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \sum_{i,f} \frac{1}{m_0} |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) [f(E_i) - f(E_f)] \quad (29)$$

$f(E)$ is the Fermi-Dirac distribution function and the index i (f) denotes the initial (final) state. $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ is the momentum operator and $\vec{e}$ is the polarization vector of the light.

In order to calculate the matrix element of the momentum operator we adopt the form (28) for $\langle \vec{r} | f \rangle$ and $\langle \vec{r} | i \rangle$. Taking into account the rapid variation of u inside the unit cell, whereas F varies slowly, we can make the following approximation:

$$\langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle = \delta k_{zf} k_{zi} \{ \vec{e} \cdot \vec{k}_{if} S_{if} + \delta_{v_i, v_f} \vec{e}_1 \cdot \vec{n}_{if} \} \quad (30)$$

where

$$\vec{k}_{if} = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} d\vec{r} u_f^*(\vec{r}) \vec{p} u_i(\vec{r}) \quad (31)$$

V_0 is the unit cell,

$$S_{if} = \int_S d\vec{\rho} F_f^*(\vec{\rho}) F_i(\vec{\rho}) \quad (32)$$

S is the plane perpendicular to the z axis,

$$\vec{\Pi}_{if} = \int_S d\vec{\rho} \vec{F}_f^*(\vec{\rho}) \hat{p}_1 F_i(\vec{\rho}) \quad (33)$$

$$\vec{p} = (\vec{p}_1, p_z) = (\vec{p}_1, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z})$$

$$\vec{e} = (\vec{e}_1, e_z)$$

and v is the band index.

The first term on the r.h.s. of (30) is associated with interband transition because the second vanishes for $v_i \neq v_f$. Note that in this case the overlap integral S_{if} is the relevant magnitude. The corresponding selection rules are:

- i) $E_f = E_i + \hbar\omega$
- ii) $k_{zf} = k_{zi}$
- iii) $\vec{e} \cdot \vec{k}_{if} \neq 0$
- iv) $S_{if} \neq 0$

The second term on the r.h.s. of (30) is associated with intraband (intersubband) transitions. Now the relevant quantity is the matrix element between envelope functions, $\vec{e} \cdot \vec{\Pi}_{if}$. The selection rules are formulated as follows:

- 1) $E_f = E_i + \hbar\omega$
- 2) $k_{zf} = k_{zi}$
- 3) $\vec{e} \cdot \vec{\Pi}_{if} \neq 0$

In order to obtain $\alpha(\omega)$ we substitute (30)-(33) in (29) and sum over $i=(v_i, k_{zi}, n_i)$ and $f=(v_f, k_{zf}, n_f)$, where n_i (n_f) is the index identifying the plane part of the envelope function for the initial (final) state.

Finally we obtain for the transitions between two bands:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \frac{|\vec{e} \cdot \vec{k}|^2}{m_0} \frac{L_z}{2\pi} \sum_{n_i, n_f} \left| \frac{2|S_{if}|^2}{d(E_f - E_i)} \right|_{k_{zw}} [f(E_i) - f(E_f)] \quad (34)$$

while for the intersubband transitions we have:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \frac{L_z}{2\pi} \sum_{n_i, n_f} \frac{|\vec{e}_1 \cdot \vec{\Pi}_{if}|^2 / m_0}{\left| \frac{d(E_f - E_i)}{dk_z} \right|} [f(E_i) - f(E_f)] \quad (35)$$

In both cases $k_{z\omega}$ is such that

$$(E_f - E_i)_{k_{z\omega}} = \hbar\omega \quad (36)$$

6. RECTANGULAR AND CIRCULAR CROSS SECTION

For the 1D QW with rectangular cross section and infinite potential barriers we have:

$$F(\vec{p}) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin \frac{n_x \pi x}{L_x} \sin \frac{n_y \pi y}{L_y} \quad (37)$$

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} [(n_x/L_x)^2 + (n_y/L_y)^2] + V_i \quad (38)$$

$$n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$$

m^* is the effective mass of the band under consideration.

A simple calculation yields:

$$S_{if} = \delta_{n_{xi}, n_{xf}} \delta_{n_{yi}, n_{yf}} \quad (39)$$

$$\vec{e}_1 \cdot \vec{\Pi}_{if} = -2i \hbar \left[\frac{n_{xf}}{L_x} \delta_{n_{yf}, n_{yi}} e^{i A_{n_{xi}, n_{xf}}} + \frac{n_{yf}}{L_y} \delta_{n_{xi}, n_{xf}} e^{i A_{n_{yi}, n_{yf}}} \right] \quad (40)$$

$A_{pq} = 0$ for $p = q$, while for $p \neq q$ we have:

$$A_{pq} = \frac{p}{p^2 - q^2} [1 - (-1)^{p+q}] \quad (41)$$

Hassan and Spector's results /29/ for the interband absorption coefficient can be obtained directly from (34) and (39):

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \frac{|\vec{e}_1 \cdot \vec{k}|^2}{m_0} \frac{L_z}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu}{2\hbar^2}} \sum_{1, m} \frac{[f(E_i) - f(E_f)]}{\sqrt{\hbar\omega - E_g - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu} \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 \right]}} \quad (42)$$

where μ is the reduced mass and E_g the energy gap between the two bands under consideration.

Now we have the additional selection rules:

iv.a) $\Delta n_x = 0$

iv.b) $\Delta n_y = 0$

3.a) if $e_x = 0$, then $\Delta n_x = 0$ and n_y must change its parity.

3.b) if $e_y = 0$, then $\Delta n_y = 0$ and n_x must change its parity.

For the 1D QW with circular cross section, infinite barrier and radius a , the envelope functions are zero for $\rho > a$, while for $\rho < a$, they have the form:

$$F_{1m}(\rho) = A \frac{e^{ime}}{\sqrt{2\pi}} J_m(k\rho) \quad (43)$$

The energy levels are:

$$-E_{1m}(k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 x_{1m}^2}{2m^* a^2} + V_1 \quad (44)$$

$$m = 0, 1, 2, \dots ; \quad l = 1, 2, 3, \dots$$

$$A = \frac{\sqrt{2}}{a} \frac{1}{[J'_m(ka)]} \quad (45)$$

$$k = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (E_{1m} - k_z^2)} \quad (46)$$

where the energies are measured from the bottom of the well and x_{1m} is the 1-th root of the Bessel function $J_m(x)$.

It is not difficult in this case to obtain the following results:

$$S_{if} = \delta_{m_i, m_f} \delta_{l_i, l_f} \quad (47)$$

$$\frac{|\vec{e}_1 \cdot \vec{\pi}_{if}|^2}{m_0} = \frac{\hbar^2 e}{4m_0 a^2} M_{m_i, m_f} \quad (48)$$

$$B_{m_i, m_i + 1} = ((m_i + 1) I_1 + I_2)^2$$

$$B_{m_i, m_i - 1} = ((m_i - 1) I_1 - I_2)^2$$

and $B_{m_i, m_f} = 0$ otherwise. We have used the notations:

$$I_1 = \int_0^1 dx J_{m_i}(\alpha x) J_{m_f}(\beta x) \quad (49)$$

$$I_2 = \int_0^1 dx x J_{m_i}(\alpha x) \frac{dJ_{m_f}(\beta x)}{dx} \quad (50)$$

$$\alpha = k_i a \quad (51)$$

$$\beta = k_f a \quad (52)$$

From the last expressions we may directly derive the following selection rules:

iv.a) $\Delta m = 0$

iv.b) $\Delta l = 0$

3) $m_f = m_i + 1$ or $m_f = m_i - 1$

Finally, for the absorption coefficient for interband transitions we obtain:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \frac{|\vec{e} \cdot \vec{K}|^2}{m_0} \frac{L_z}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu}{2\hbar^2}} \sum_{1,m} \frac{[f(E_i) - f(E_f)]}{\sqrt{\hbar\omega - E_g - \frac{\hbar^2 x_{1m}^2}{2\mu a^2}}} \quad (53)$$

As in the rectangular case, in order to consider the intraband transitions we should introduce phenomenologically a relaxation parameter /30/. We do not consider this effect.

7. NUMERICAL RESULTS

In Fig. 4 we present the curve $\alpha(\omega)$ associated with the transitions between the conduction band and the heavy hole band for a GaAs cylindrical wire. The conduction band is assumed to be completely empty whereas the valence band is assumed to be full. The corresponding effective masses are $m_c^* = 0,0665m_0$ and $m_v^* = 0,45m_0$, m_0 being the free electron mass. As can be seen from the figure, the curve for the circular cross section is very similar to that for the rectangular cross section /30/. The calculations were carried out for $a/a_0 = 200$, a_0 being the Bohr's radius.

8. CONCLUSIONS

The matching conditions for the cylindrical symmetry are reported for the first time taken into account a position dependent mass.

The transcendental equation for the energy levels of the cylindrical well with finite depth and variable mass is obtained when both functions -potential and mass- are sectionally constant.

The confinement of the charge carriers is also calculated for this case. This magnitude gives a criterion of the validity of the infinite well approach (completely confined states) to calculate the energy levels in the QW.

We report numerical results for a typical and interesting case: a cylinder of GaAs in a $\text{Al}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{As}$ matrix.

As in layered structures, we find significant differences in all the magnitudes calculated when the mass mismatch and/or the finite depth is taken into account for the levels not too close to the bottom of the well.

From Fig. 3 it can be seen that the states are rapidly confined within the well when the radius increases.

These numerical results for typical values of the parameters allow to conclude that the approximation of the infinite well is a good one to study the lowest levels when they are close to the bottom.

The main results of this work concerning the optical properties of quasi 1D systems are the formulae (34)-(35) for the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ and the corresponding selection rules i)-iv) and 1)-3) for the interband and intraband transitions respectively. These formulae may be used to calculate the absorption coefficient of superlattices [12] and QW wires.

Also as a main result, we have given the dependence of $\alpha(\omega)$ for the quantum wire with circular cross section and infinite potential barrier, and the corresponding selection rules. The absorption coefficient for this system has singularities at the photon energies

$$\hbar\omega_{1m} = E_g + \frac{\hbar^2 x_{1m}^2}{2\mu a^2} \quad (54)$$

The optical edge is shifted to higher energies by the amount $\hbar^2 x_{10}^2 / 2\mu a^2$. If we take a square well, the corresponding shift is $\hbar^2 \pi^2 / 2\mu L^2$. This implies that if we made these two wires with the same quantity of material ($\pi a^2 = L^2$) and measured its absorption spectrum, we would find that the edge of the circular wire is shifted $x_{10}^2 / \pi = 1.8$ times with respect to the square one.

In principle the assumption that the carriers are completely confined is not so strong. In sections 2-4 it was shown that the carriers are rapidly confined when we increase the radius of the cylinder. This analysis

may justify the application of our results to practical cases when we study the first absorption singularities.

Different parts of this work have been published /39-41/. A more detailed analysis of the absorption coefficient of a $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum wire will be submitted to publication in the near future.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank the IAEA and UNESCO for hospitality at the ICTP, Trieste, where part of this work was done. He is grateful to V. R. Velasco and F. García-Moliner from the CSIC, Spain, and to C. Trallero-Giner, H. Rodríguez-Coppola and J. López-Gondar from the University of Havana, Cuba, for helpful comments on the manuscript.

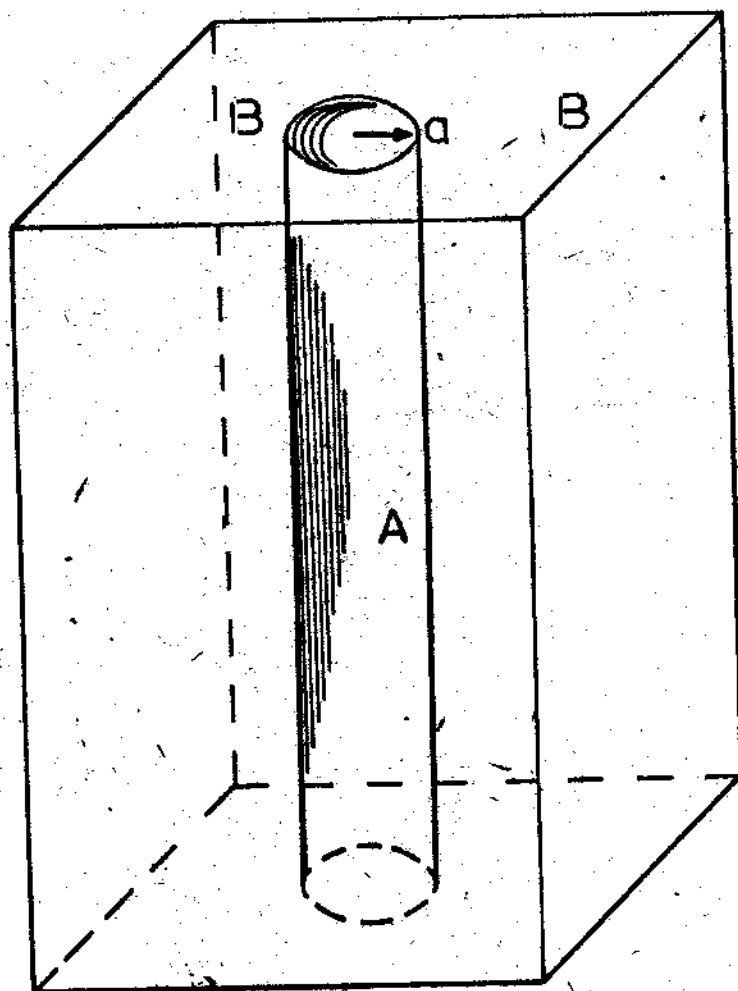


Figure 1. Cylindrical quantum well

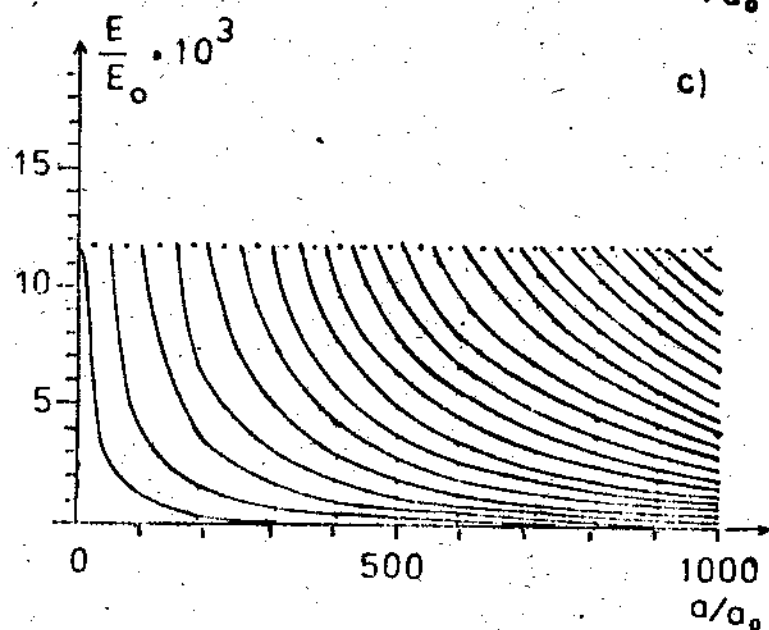
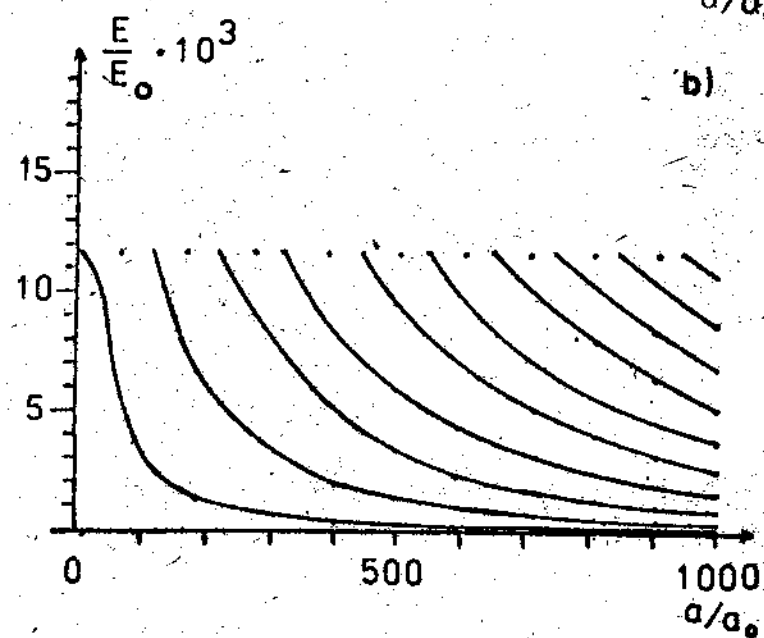
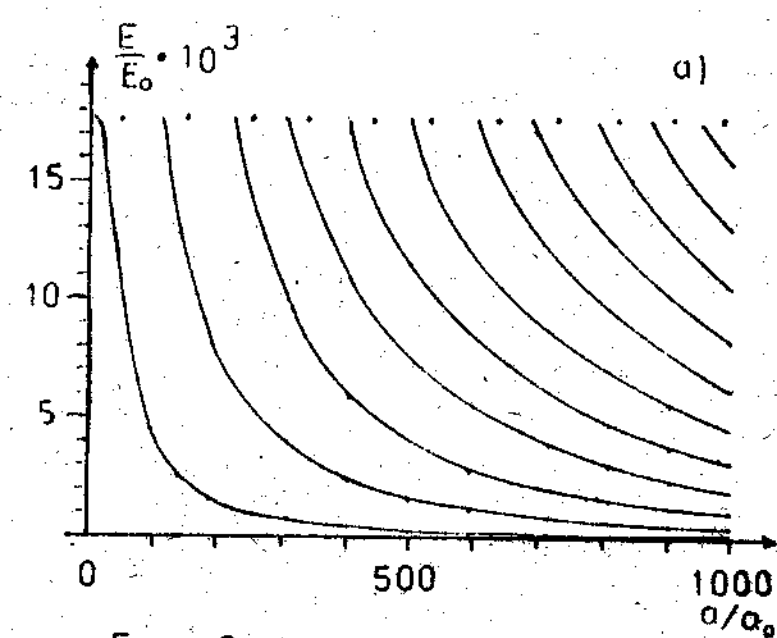


Figure 2. First energy levels ($n=0$) vs radius. We also show with small points the radius of appearance of the $n=1$ levels. $E_0=13,60$ eV=1 Ry, $a_0=0,0529$ nm is the Bohr's radius. a) CB; b) VB light holes; c) VB heavy holes.

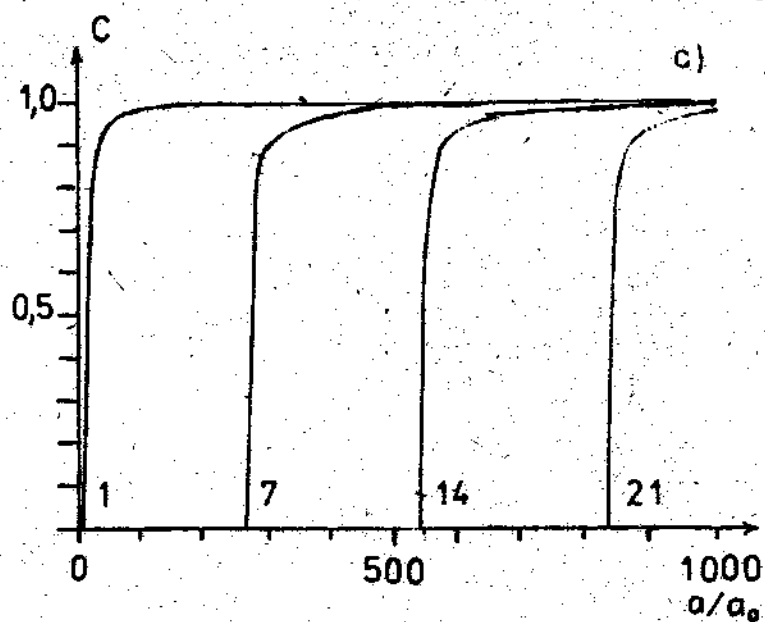
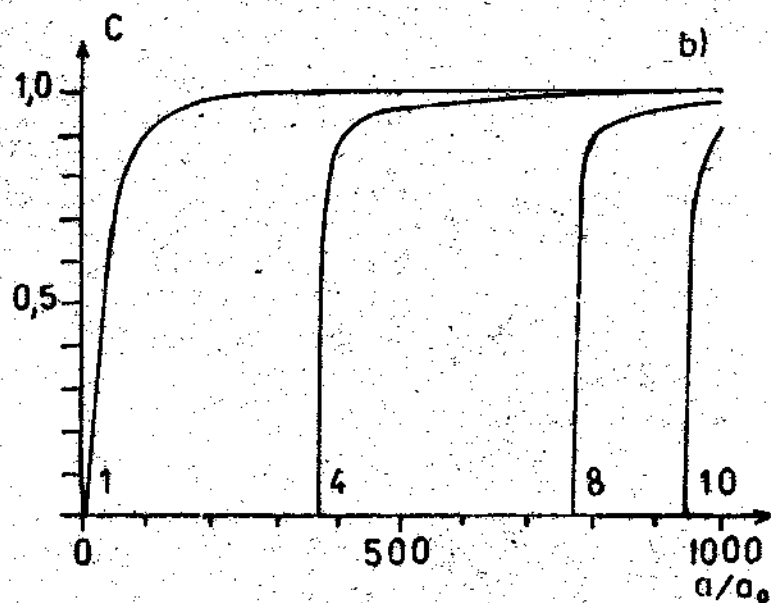
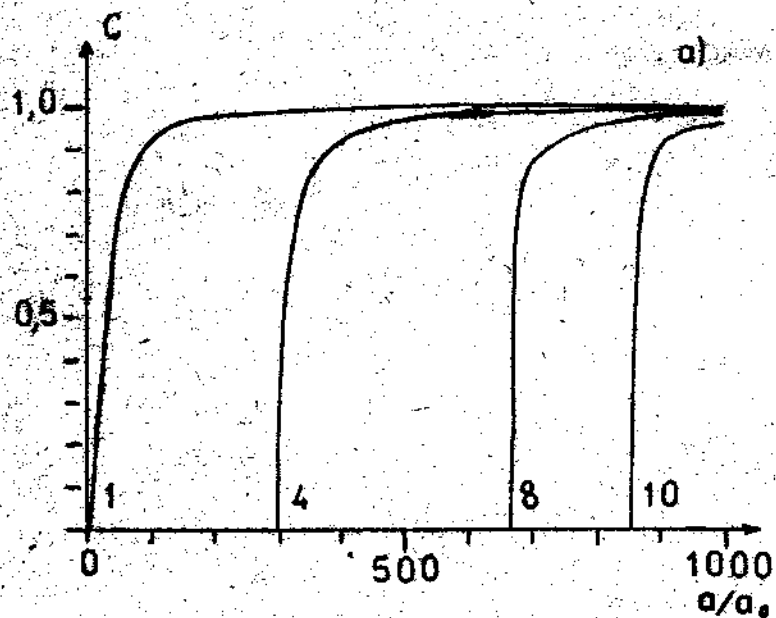


Figure 3. Confinement of some states for the three bands considered. a) CB; b) VB light holes; c) VB heavy holes. The quantum number v is indicated. $n=0$ and $k_z=0$ in all cases.

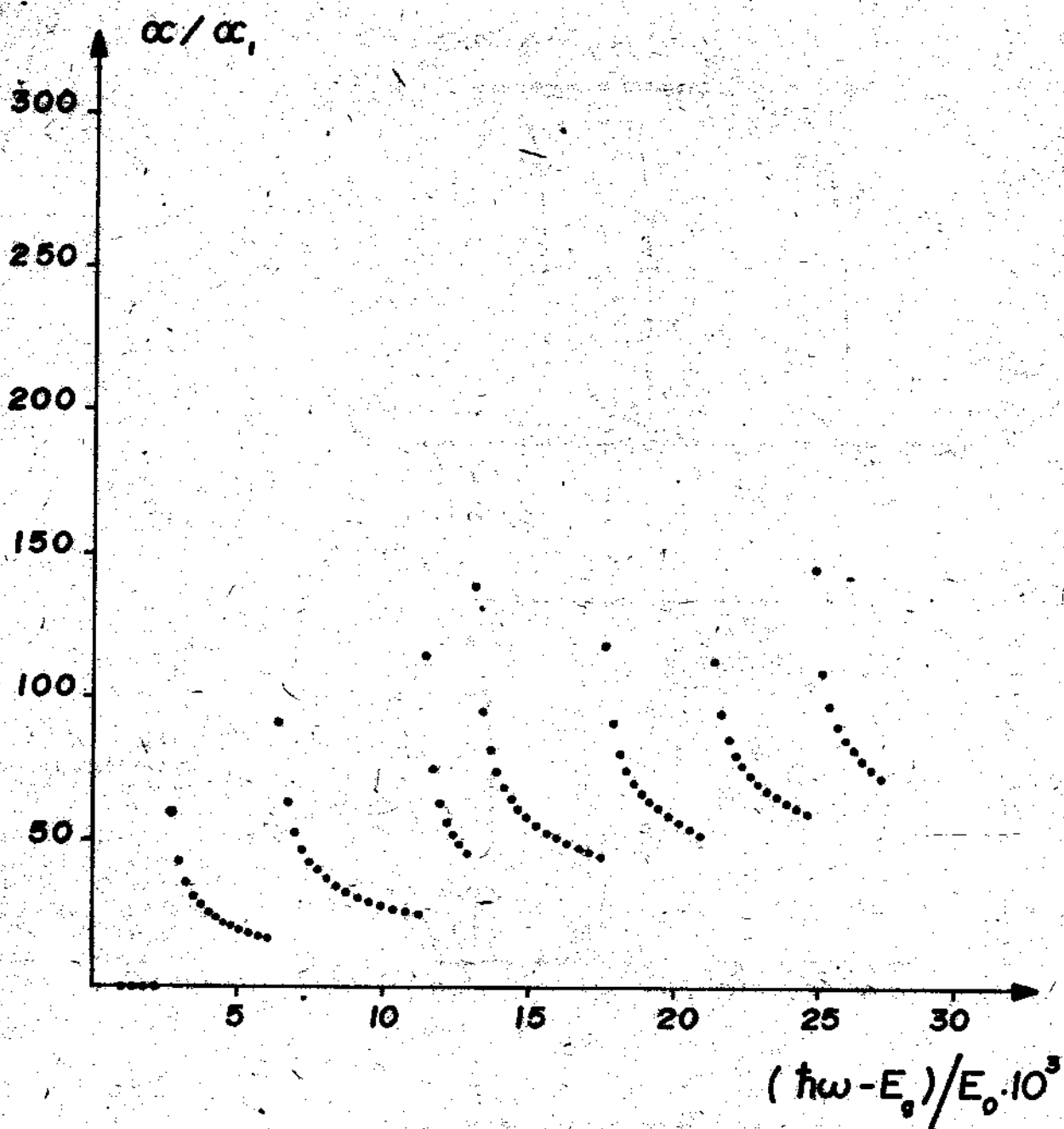


Figure 4. Absorption coefficient associated with the transitions between the conduction and heavy holes band for a QW wire of GaAs with circular cross section and infinite potential barrier, α_1 is the prefactor in the r.h.s. of equation (53) when atomic units are taken.

REFERENCES

1. Esaki, L.
J. de Physique Colloques C5, supplement au numero 2, Tome 45,
C5-3 (1984).
2. Kazarinov, R. F. and R. A. Suris
Soviet Phys. Semic., v. 7, p. 347 (1973).
3. Sakaki, H.
Japn. J. Appl. Phys., v. 19, p. L735 (1980).
4. Bates, R. T.
Bull. Am. Phys. Soc., v. 22, p. 407 (1977).
5. Ferry, D. K.
Physica Status Solidi (b), v. 106, p. 63 (1981).
6. Iafrate, G. J., D. K. Ferry and R. K. Reich
Surf. Sci., v. 113, p. 485 (1982).
7. Holonyak, N. Jr., W. D. Laidig, M. D. Camras, J.J. Coleman and P.D. Dapkus
Appl. Phys. Lett., v. 39, p. 102 (1981).
8. Pettroff, P. M., A. C. Gossard, R. A. Logan and W. Wiegmann
Appl. Phys. Lett., v. 41, p. 635 (1982).
9. Cibert, J., P. M. Pettroff, G. J. Dolan, S. J. Pearton, A. C. Gossard
and J. H. English
Appl. Phys. Lett., v. 49, p. 1275 (1986).
10. Reed, M. A., R. T. Bate, K. Bradshaw, W. M. Duncan, W. R. Frensley,
J. W. Lee and H. D. Shih
J. Vac. Sci. Technol., v. B4, p. 358 (1986).
11. Miyamoto, Y., M. Cao, Y. Shingai, K. Furuya, Y. Suematsu,
K. G. Ravikumar and S. Arai
Japn. J. Appl. Phys., v. 26, p. L225 (1987).
12. Wong, K. B., M. Jaros and J. P. Hagon
Phys. Rev. B, v. 35, p. 2463 (1987).
13. Brum, J. A., G. Bastard, L. L. Chang and L. Esaki
Submitted to publication.
14. Brum, J. A., G. Bastard, L. L. Chang and L. Esaki
Submitted to publication.
15. Lai, W. Y. and S. Das Sarma
Phys. Rev. B, v. 33, p. 8874 (1986).
16. Brown, J.W. and H.N. Spector.
Phys. Rev. B, v. 35, p. 3009 (1987).

17. Lee, J. and H. N. Spector
J. Vac. Sci. Technol., v. B2, p. 16 (1984).
18. Brum, J. A.
Submitted to Solid State Communications.
19. Osorio, F. A. P., M. H. Degani, and O. Hipolito
Submitted to publication.
20. Arora, V. K.
Physica Status Solidi (b), v. 105, p. 707 (1981).
21. Arora, V. K. and M. Prasad
Physica Status Solidi (b), v. 117, p. 127 (1983).
22. Comas, F., C. Trallero-Giner and J. Tutor
Physica Status Solidi (b), v. 139, p. 433 (1987).
23. Comas, F., C. Trallero-Giner, J. Tutor and H. Leon
To be published in Physica B & C.
24. Reich, R. K., R. O. Grondin and D. K. Ferry
Phys Rev. B, v. 27, p. 3483 (1983).
25. Lee, J. and H. N. Spector
J. Appl. Phys., v 54, p. 3921 (1983).
26. Lee, J. and M. O. Vassell
J. Phys. C, v. 17, p. 2525 (1984).
27. Fishman, G.
Phys. Rev. B, v. 34, p. 2394 (1986).
28. Sakaki, H.
J. Vac. Sci. Technol., v. 19, p. 148 (1981).
29. Hassan, H. H. and H. N. Spector
J. Vac. Sci. Technol., v. A3, p. 22 (1985).
30. Hassan, H. H. and H. N. Spector
Phys. Rev. B, v. 33, p. 5456 (1986).
31. Kash, K., A. Scherer, J. M. Worlock, H. G. Craighead and M. C. Tamargo
Appl. Phys. Lett., v. 49, p. 1043 (1986).
32. Galitskii, V. M., B. M. Karnakov and B. I. Kogan
Problems in Quantum Mechanics, Nauka, Moscow (1984), in russian.
33. Van Vliet, C. M. and A. H. Marshak
Phys. Rev. B, v. 29, p. 5960 (1984), and references therein.
34. Kroemer, H. and Zhu Qi-Gao
J. Vac. Sci. Technol., v. 21, p. 551 (1982).

35. Milanovic, M. and D. Tjapkin
Physica Status Solidi (b), v. 110, p. 687 (1982).
36. Abramowitz, M. and I. A. Stegun
Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications Inc., N. Y.
(1972).
37. Xu., Z. Y., V. K. Kreismanis and C. L. Tan
Appl. Phys. Lett., v. 43, p. 415 (1983).
38. Wang, W. I., T. S. Kuan, E. E. Mendez and L. Esaki
Phys. Rev. B, v. 31, p. 6890 (1985).
39. Pérez-Alvarez, R., J. L. Parra-Santiago and P. Pajón-Suárez.
Physica Status Solidi (b), in press.
40. Pérez-Álvarez, R. and P. Pajon-Suárez
ICTP preprint IC/87/196.
41. Pérez-Álvarez, R. and P. Pajon-Suárez
Physica Status Solidi (b), in press.

NOTA: Trabajo presentado en el X SLAFES. (Diciembre de 1987)

Celdas solares de silicio obtenidas por técnicas de capa gruesa

M. Lipinski. Laboratorio de Física del Estado Sólido, Polonia
A. Martel. Facultad de Física. Universidad de La Habana
M. Domański. Laboratorio de Física del Estado Sólido, Polonia

RESUMEN

La tecnología de capa gruesa (TCG) aplicada a la fabricación de celdas solares de silicio ha demostrado ser un método eficaz para disminuir el costo y facilitar la automatización de la producción industrial. Los materiales y productos utilizados en esta tecnología son usualmente de *fabricación propia* o suministrados por firmas occidentales. En este trabajo se exponen las primeras experiencias en la obtención de celdas solares de silicio monocristalino por TCG, usando esencialmente materiales de la industria nacional polaca y se describen los procesos empleados.

ABSTRACT

The thick films Technology (TFT) applied to silicon solar cells manufacture has proved to be an efficient method for diminishing costs and give way to industrial productions automatization.

The chemicals employed in this technology are usually *home made* or imported from western commercial firms.

In the paper are presented the first attempts in obtaining monocrystalline silicon solar cells by TFT employing in the main polish national industry and the used processes are described.

INTRODUCCIÓN

La tecnología de capa gruesa brinda distintas opciones para la realización de los procesos básicos de fabricación de celdas solares de silicio: formación de la juntura, metalización, creación de la barrera posterior y la capa antirreflectante. Esta tecnología se basa en procesos tan sencillos como son el centrifugado, pulverización y las técnicas serigráficas para depositar las emulsiones y/o pastas que luego son quemadas a altas temperaturas para obtener los elementos antes mencionados. La TCG ofrece las ventajas de un bajo costo de procesamiento, la posibilidad de utilizar una cantidad pequeña de equipos y la facilidad de automatizar fácilmente la producción de celdas [1-4].

PARTE TEÓRICA

FORMACIÓN DE LA JUNTURA p-n

En TCG usualmente puede emplearse uno de los tres métodos siguientes para la obtención de la fuente de impurezas:

- a) Uso de óxidos dopados obtenidos a partir de emulsiones de P_2O_5 o B_2O_3 con SiO_2 utilizando sustancias orgánicas como aglutinantes y disolvente [2]. Estas emulsiones suelen depositarse sobre la oblea por métodos de centrifugado o pulverización.
- b) Uso de pastas de P_2O_5 o B_2O_3 en alcohol metílico u otros solventes orgánicos [2-3]. Estas pastas se aplican por métodos serigráficos.
- c) Uso de soluciones sobre la base de compuestos metaloorgánicos de fósforo y titanio que al descomponerse pirolíticamente en P_2O_5 y TiO_2 forman simultáneamente la fuente de impurezas y la capa antirreflectante. Estas emulsiones se aplican por métodos de centrifugado [4].

Los métodos descritos se caracterizan por no formar juntura espúrea en la cara posterior de la oblea. La difusión puede realizarse en hornos de tubo abierto o mejor aún en hornos sin-fin lo cual aumenta la productividad y facilita la automatización del proceso.

FORMACIÓN DE CAPA ANTIRREFLECTANTE

En la TCG las capas antirreflectantes (CAR) usualmente se obtienen mediante la descomposición pirolítica de compuestos metaloorgánicos de titanio [2], [5-6]. La CAR inicialmente se deposita por centrifugado de soluciones o por serigrafía de pastas de estos compuestos. Luego de un proceso de secado a temperatura ambiente, se realiza un tratamiento térmico de descomposición a 200-900 °C. El TiO_2 garantiza un buen acople óptico con el silicio ($n=2$) y puede producir bajas densidades de estados superficiales

en la frontera con el silicio. La utilización de las técnicas enumeradas facilita la obtención de la CAR y disminuye su costo.

FORMACIÓN DE CONTACTOS

La formación de los contactos metálicos es uno de los puntos más ventajosos de la TCG ya que en ella los costosos y difíciles procesos de evaporación y fotolitografía de la tecnología convencional son sustituidos por un sencillo proceso de serigrafía. El proceso de formación de contactos es a su vez una de las etapas más delicadas en dicha tecnología ya que el contacto además de ser óhmico, debe poseer una baja resistencia específica propia y en la interface silicio-contacto, una buena adhesión al silicio, ser fácilmente soldable y en el caso de la rejilla colectora, garantizar una baja penetración del metal en la capa difundida. Estas propiedades se alcanzan en mayor o menor grado por pastas constituidas por una mezcla de:

- Polvos finos de plata y/o aluminio que garantizan la cohesión y conductividad.
- Polvos finos de vidrio que determinan la adhesión al silicio y la cohesión de las partículas metálicas entre sí.
- Compuestos orgánicos que actúan como vehículo y disolvente [7].

También puede adicionarse polvo de titanio, paladio u otros metales para mejorar la adhesión y evitar la corrosión electroquímica [2], [8]. La rejilla metálica puede formarse directamente sobre la capa difundida, aunque los mejores resultados obtienen cuando el proceso se realiza a través de la CAR [3-4].

FORMACIÓN DE LA BARRERA POSTERIOR

La tecnología de capa gruesa también brinda un proceso sencillo para la formación de la barrera de potencial en el contacto posterior para el caso de las celdas $n^+ - p - p^+$. En este caso se aplica por métodos serigráficos una capa de pasta de Al que luego es sometida a un tratamiento térmico a temperaturas de 625-850 °C para producir la aleación del Al y la formación de la capa p^+ . Con este proceso Numoi [3] ha logrado aumentar la corriente de corto circuito y el voltaje a circuito abierto y con ello elevar la eficiencia en un 1,7 %.

PARTE EXPERIMENTAL

DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS

OBLEAS

Silicio monocristalino tipo p crecido por el método de Czochralski, de orientación $\langle 111 \rangle$, resistividad 1 Ohm.cm, de 50 mm de diámetro y 300 mic. de espesor. Estas obleas son producidas por el Centro de Desarrollo y Producción de Materiales Electrónicos UNITRA-CEMAT). El material usado en este trabajo es del tipo considerado *de segunda* por poseer defectos de pulido y crecimiento.

PASTA DE PLATA

Pasta conductiva de plata tipo P-124 con un 74-78 % de Ag también fabricada por la UNITRA-CEMAT.

DOPANTES

Fósforo: Emulsión de fósforo con una relación molar 1,5/1,1 entre P_2O_5 y SiO_2 fabricada por el Instituto de Preparados Técnicos [INTECH]. Polvo de P_2O_5 producido por la firma *Sustancias Químicas de Polonia*.

Boro: Emulsión de boro con una relación molar de 0,5/1,1 entre el B_2O_3 y el SiO_2 , también de la INTECH.

EMULSIÓN DE TITANIO

Para preparar la emulsión de titanio se utilizó ortotitanato de tetra-etilo $C_8H_{20}O_4Ti$ de la firma Merck. Este fue el único producto de importación utilizado.

DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS EMPLEADOS

DEPOSICIÓN DE LOS DOPANTES

Para depositar los dopantes en nuestro trabajo utilizamos el centrifugado. Primeramente se aplicó la emulsión de fósforo a la cara pulida depositando varias gotas de emulsión con la centrifuga en marcha (3000 rpm) Luego de la aplicación se realizó un secado a 150°C en atmósfera de aire. Durante el trabajo con la emulsión de fósforo se estableció que en la forma pura ésta no siempre repite las propiedades de adhesión, uniformidad del espesor y acabado de la superficie. Por esta razón se ensayaron distintas proporciones de emulsión de fósforo y una solución de P_2O_5 1 molar en alcohol etílico. La mayor estabilidad y repetibilidad se logró con una relación 2:1 en volumen. Después de secada la emulsión de fósforo se depositó de manera similar una capa de emulsión de boro en la cara posterior de la oblea. Esta capa fue secada de igual forma que la de fósforo.

DIFUSIÓN

La difusión se llevó a cabo en un horno de tubo abierto a una temperatura de 900 °C. Durante la difusión se barrió el horno con un flujo de nitrógeno de 100 l/hora y uno de oxígeno de 10 l/hora. Las obleas se mantuvieron 5 minutos en la zona de 800 °C con el fin de calentarlas y volatilizar los restos orgánicos de las emulsiones de dopante. Después de transcurrido el tiempo de difusión se sacaron de nuevo a la zona mencionada donde permanecieron 10 minutos, luego fueron lentamente extraídas del horno. Posteriormente se eliminó el VFS y se procedió a medir la resistencia laminar en el centro de la oblea.

FORMACIÓN DE CONTACTOS

Para la rejilla metálica se utilizó pasta P-124. La geometría empleada fue del tipo de árbol [7]. Después de la delineación serigráfica la rejilla se secó a temperatura ambiente durante 10 minutos. En este proceso desaparecen las marcas de la malla y se evapora parcialmente el solvente de la pasta. Luego se realizó un secado en estufa a 200 °C durante 10 minutos en atmósfera de aire. Para la cara posterior se usaron dos capas sucesivas; la primera de pasta P-124 modificada añadiendo un 10 % (en peso con respecto a la plata) de polvo de aluminio. Ambas capas fueron secadas de manera similar a la rejilla. El quemado final de los contactos fue realizado en un horno tipo sin-fin con una temperatura de 600 °C en la zona central. La velocidad de desplazamiento se escogió de modo tal que cada oblea permaneció 15 minutos a esta temperatura. En nuestro trabajo al igual que [7] encontramos que el tratamiento del contacto de la rejilla en HF diluido mejora la característica I-V de la celda. Por esta razón se ensayaron distintos tiempos de ataque en HF:H₂O (1:10) estableciéndose que después de 15 segundos de ataque la resistencia de salida no mejora sustancialmente mientras la adhesión del contacto empeora.

El método de centrifugado produce solapamiento de las zonas n y p en el borde de la oblea. Para eliminar esta zona después de terminados los contactos se realizó un ataque mesa del borde de la oblea. Para ello se empleó una solución de 100 ml de HNO₃ + 6 ml de HF + 40 ml de H₂O y se protegió convenientemente la oblea. En algunos casos se utilizó la desbastación con papel abrasivo en lugar del ataque mesa.

FORMACIÓN DE LA CAPA ANTIRREFLECTANTE

La formación de la CAR constituyó el último paso tecnológico de fabricación de las celdas. Para ello se utilizó una solución 1:7 en volumen de ortotitanato de tetraetilo y alcohol etílico. La velocidad de la centrífuga se ajustó de modo que luego de un secado a 200 °C durante 10 minutos la CAR presenta color azul intenso (royal blue). Durante el proceso de depo-

sición se estableció que debido a la presencia de los contactos, la uniformidad de la CAR empeora si la emulsión se aplica con la centrífuga en marcha. Por ello se procedió a mojar primero la superficie depositando gotas de solución y luego poner en marcha la centrífuga. De esta forma mejora la uniformidad de la capa.

MEDICIONES REALIZADAS

A todas las celdas fabricadas se les midió la característica I-V iluminada bajo condiciones de AM 1,5 en un imitador solar. Eventualmente esta medición se realizó antes y después de la formación de la CAR. También se midió la respuesta espectral (RE) utilizando un monocromador de prisma y una celda calibrada. Las mediciones de I-V iluminada se procesaron mediante un programa analizador [9] que calcula los parámetros eléctricos y de explotación de la celda. Las mediciones de RE se procesaron por un programa (no publicado) que calcula la longitud de difusión de los portadores minoritarios en la base a partir de la dependencia espectral del rendimiento cuántico interno en la zona del infrarrojo cercano [10].

RESULTADOS OBTENIDOS

PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS

En la figura 1 se muestran las características I-V iluminadas de cuatro celdas antes y después de la formación de la CAR. En la Figura 2 aparecen la respuesta espectral de la mejor celda (027) y la de la peor (012). En la tabla I se resumen las condiciones de obtención y principales características de 20 de las celdas confeccionadas.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Si observamos los valores de fotocorriente de la Tabla I, notaremos que ninguno de ellos difiere sustancialmente del valor medio que es 24.5 mA.cm^{-2} . Esto indica que todas las junturas son aproximadamente iguales y que la cantidad de fósforo en las soluciones de proporciones 1:1 y 1:2 es suficiente para garantizar las condiciones de fuente infinita y por tanto es indiferente cual de ellas tomar. Esto se corrobora por los valores, también aproximadamente iguales, de la resistencia laminar de la capa difundida.

Los valores extremos de la fotocorriente se pueden justificar por las diferentes longitudes de difusión en la base: 38 mic. para la peor celda (012) y 87 mic. para la mejor (027). Esta diferencia se manifiesta en la región de ondas largas y se puede apreciar en la Figura 2. Por otro lado los mejores valores de fotocorriente de nuestras celdas (016) y (027) prácticamente coinciden con los mejores valores (27.3 mA.cm^{-2}) obtenidos por otros autores [11] con tecnologías similares en sustratos de 1 Ohm.cm;

mientras que el valor promedio de fotocorriente (24.5 mA/cm^{-2}) de nuestras celdas prácticamente coincide con el valor promedio obtenido en [12] donde también fue usada la TCG y materiales similares.

Si tomamos la columna de voltaje a circuito abierto y la comparamos con los valores obtenidos en [11] ($V_{ca} > 600 \text{ mV}$) veremos que en casi todos los casos el valor para nuestras celdas es ligeramente inferior. Esto puede deberse, al bajo valor de R_p en nuestras celdas (producto, tal vez, de un deficiente ataque de-borde).

Si prestamos atención a las corrientes de recombinación veremos por un lado, que ellas no ejercen una influencia notable en el voltaje de circuito abierto. Esto indica que los valores máximos de esta corriente ($J_r \sim 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$) está por debajo de la zona de influencia de dicha corriente sobre el voltaje de circuito abierto [13]. Por otro lado los valores máximos de la corriente de recombinación están en concordancia con los obtenidos en [14] en condiciones similares a las nuestras y para temperaturas moderadas de quemado de las pastas de contacto. Según estos autores el aumento de J_r se explica por la difusión de las impurezas metálicas en la región superficial y/o por las impurezas contenidas en las pastas.

Si observamos la columna de resistencia serie veremos que los valores de la misma varían notablemente de una celda a otra. Se encuentran tanto valores bajos (40-60 mOhm) como valores muy altos (140-180 mOhm). En la generalidad de los casos son precisamente los altos valores de R_s los que disminuyen la eficiencia real de las celdas. Para convencernos de esto basta comparar los valores reales e ideales del factor de llenado y eficiencia en los casos de alta resistencia serie, veremos que ellos difieren sustancialmente. Los valores pequeños de R_s de nuestras celdas son similares a los obtenidos en [11]. Las fluctuaciones y la presencia de valores altos de R_s indican que el proceso de obtención de contactos aún no está optimizado. Ahora bien la presencia de valores bajos de R_s indica que existe potencialidad de obtención de buenos contactos utilizando los materiales y métodos descritos pero que aún es necesario realizar investigaciones al respecto.

Utilizando las características I-V de la Figura 1 podemos calcular el mejoramiento medio que la CAR aporta a la corriente de corto circuito:

$$100 \times < [I_{cc}(\text{con CAR}) - I_{cc}(\text{sin CAR})] / I_{cc}(\text{sin CAR}) >$$

Este resulta ser del 32,3 %. Este valor es inferior al valor obtenido en [15] (49 %) para una CAR de nitruro de silicio optimizada y obtenida por el método de pulverización catódica reactiva.

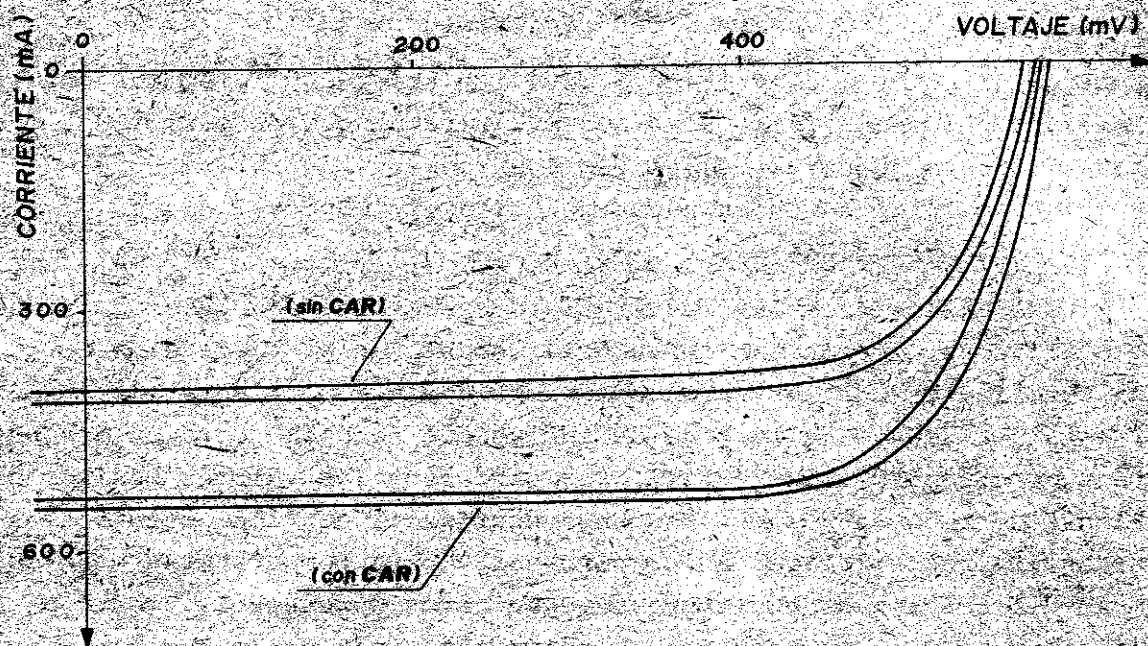


Figura 1. Características i-V iluminadas de celdas con y sin capa antirreflectante

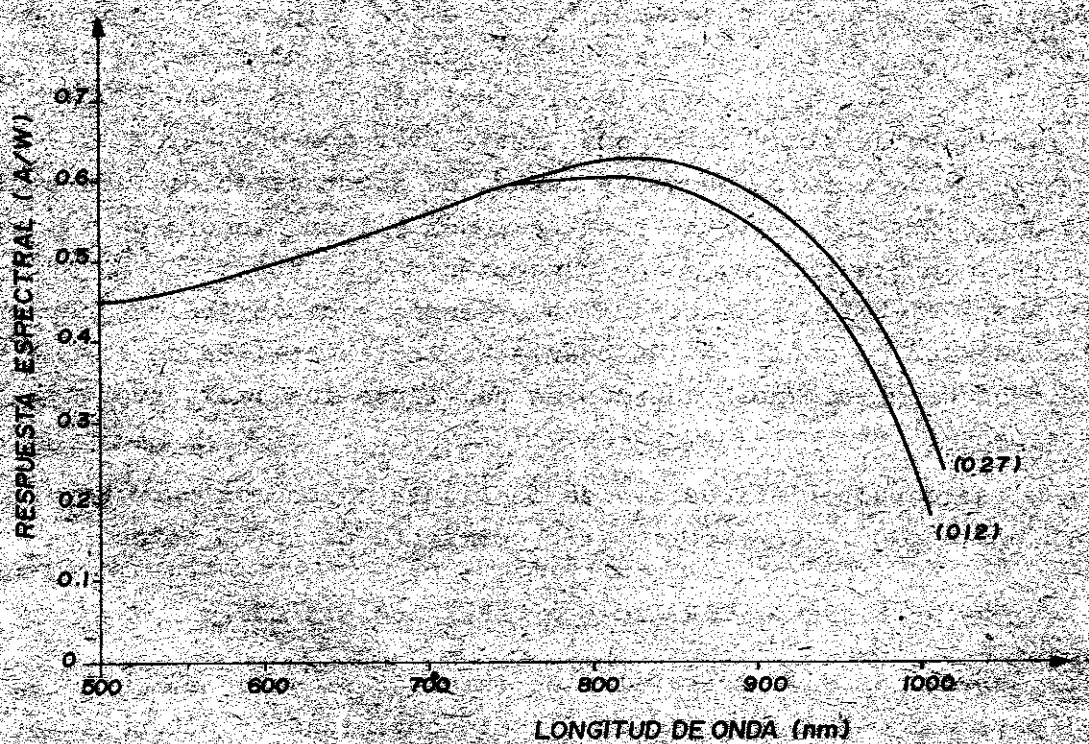


Figura 2. Respuesta espectral de la mejor y peor celda

TABLA I

No	t	C	Rl	Vca	Jl	Jr
-	min	-	Ohm/	mv	mA/cm ²	A/cm ²
002	25	1:1	19.1	584	25.7	$3.5 \cdot 10^{-8}$
004	25	1:1	23.0	580	24.6	$4.4 \cdot 10^{-8}$
005	25	1:1	23.0	580	24.1	$9.4 \cdot 10^{-10}$
006	25	1:1	28.0	575	22.8	$9.4 \cdot 10^{-8}$
007	25	1:1	24.0	568	22.4	$1.4 \cdot 10^{-7}$
008	25	1:1	25.2	580	25.2	$1.6 \cdot 10^{-10}$
009	25	1:1	22.3	570	22.3	$5.0 \cdot 10^{-8}$
010	25	1:1	26.1	575	23.3	$1.1 \cdot 10^{-7}$
012	25	1:1	27.6	570	21.9	$2.5 \cdot 10^{-8}$
013	25	1:1	28.7	588	25.7	$8.1 \cdot 10^{-8}$
014	25	1:1	21.8	600	22.5	$1.5 \cdot 10^{-7}$
016	25	1:1	26.7	580	27.5	$2.0 \cdot 10^{-7}$
017	25	1:1	26.7	580	23.6	$3.7 \cdot 10^{-8}$
025	25	2:1	-	578	25.5	$1.8 \cdot 10^{-7}$
026	25	2:1	-	588	25.6	$1.0 \cdot 10^{-7}$
027	25	2:1	-	585	27.3	$1.0 \cdot 10^{-7}$
042	15	1:1	-	585	26.3	$1.6 \cdot 10^{-7}$
044	15	1:1	25.2	580	24.5	$8.3 \cdot 10^{-8}$
045	15	2:1	27.2	585	25.8	$1.2 \cdot 10^{-7}$
049	15	5:1	22.5	575	22.6	$5.2 \cdot 10^{-8}$

t - tiempo de difusión
 C - composición (emulsión: P_2O_5)
 Rl - resistencia laminar
 Vca - voltaje a circuito abierto
 Jl - densidad de fotocorriente
 Jr - densidad de corriente de recombinación

TABLA I. (continuación)

No	Rs	Rp	Ffr	Ffi	η_r	η_i	Lp
-	mOhm	Ohm	-	-	%	%	mic
002	113	22	0.696	0.808	10.4	12.2	70
004	143	79	0.694	0.804	9.9	11.5	-
005	91	17	0.723	0.822	10.1	11.5	-
006	157	82	0.676	0.785	8.9	10.3	-
007	68	55	0.722	0.773	9.1	9.9	59
008	96	23	0.717	0.822	10.5	12.1	-
009	93	26	0.739	0.801	9.4	10.2	-
010	179	24	0.640	0.799	8.5	10.1	-
012	183	55	0.683	0.809	8.5	10.2	38
013	187	35	0.643	0.788	9.7	12.0	-
014	110	31	0.735	0.826	9.8	11.1	-
016	183	17	0.582	0.757	9.2	12.1	-
017	58	34	0.746	0.808	10.2	11.1	83
025	50	12	0.657	0.758	9.6	11.2	81
026	47	46	0.749	0.781	11.3	11.8	73
027	40	19	0.750	0.783	12.0	12.6	87
042	174	92	0.573	0.760	8.7	11.8	95
044	94	202	0.720	0.789	10.2	11.2	85
045	63	249	0.729	0.775	11.0	11.7	88
049	131	41	0.695	0.800	9.0	10.4	51
Rs - resistencia serie Rp - resistencia paralelo Ff - factor de llenado real Ffi - factor de llenado ideal η_r - eficiencia real η_i - eficiencia ideal Lp - Longitud de difusión							

CONCLUSIONES

- Usando los productos nacionales polacos descritos en este trabajo se pueden confeccionar celdas solares de silicio monocristalino por tecnología de capa gruesa que son similares a las obtenidas por otros autores con esta tecnología.
- Los materiales utilizados para la difusión y los procesos empleados permiten obtener junturas p-n para celdas solares que pueden dar hasta un 12 % de eficiencia.
- Los regímenes utilizados para obtener las capas antirreflectante de TiO_2 pueden producir CAR de propiedades satisfactorias.
- La pasta de plata P-124 y los procesos empleados tienen potencialidad para formar contactos de baja resistencia.
- Aún es necesario investigar el proceso de obtención de los contactos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la técnico A. Burian por la realización de las limpiezas químicas y los ataques de borde, a la Lic. M. García por la revisión del manuscrito, así como a todos aquellos que de una u otra manera ayudaron a la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Taylor, W. E. and N. Mardèsich
Trans. ASME J. Sol. Energy Eng. USA, 102 p. 55 (1980)
- [2] Dubey, G.
Solar Cells, 15 pp 1-25 (1985).
- [3] Check, G. C., R. P. Mertens, R. Van Overstraeten and L. Frison
Transaction on Electron Devices, vol. ED-31 No. 5 pp
602-609 (1984).
- [4] Nunoi, T., N. Nishimura, T. Nammori, H. Sawai and A. Suzuki
J. J. Appl. Phys. Vol. 10, Suppl. 19-2, pp 67-70 (1980).
- [5] Shroeder, H., G. Hass and R. E. Thun (Eds.)
Physics of Thin Films. Academic Press New York, 5, (1968), 87.
- [6] Gribov, B. G., B. I. Kozyrkin en *Deposición de Capas y Recubrimientos Mediante la Descomposición de Compuestos Metalorgánicos*, Edit. Ciencias, Moscú (1981), pp 275-279.
- [7] Lin, H. C., D.P. Spitenhouse and Y. W. Hsuch
Proc. 13 th. Conf. Photovoltaic Specialists, IEE, New York, pp
593-596 (1978).

- [8] Mattox, D. M.
Thin Solid Films, Vol, 18 p 109 (1980).
- [9] Martel, A.
Poster presentado en el X Simposio Latinoamericano de Física del Estado Sólido. La Habana, Dic. 1987.
- [10] Ashok, B.
Solar Cells, Vol. 14, pp 61-68 (1985).
- [11] Frisson, L., Ph. Lauwers, R. Mertens, R. Van Overstraten and R. Govarest
Electrocomponent Science and Thechnology Vol. 7, pp 107-117 (1980).
- [12] Michel, J., H. Baudry, D. Diquet and G. David
3 rd E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 27-31 October 1980 pp 679-683.
- [13] Martel, A. A., S. M. Aguilera, N. N. Safronova and M. L. García
Cryst. Res. Thechnol. Vol. 20 (9), pp 1261-1269 (1985).
- [14] Famery, K., P. Withey, P. E. Russel, G. Check, R. Mertens and R. Van Overstraten
16 th Photovoltaic Specialists Conference, Sep/Oct. 1982, San Diego, Ca. USA.
- [15] García, M., A. Martel, P. Rodríguez y S. Aguilera
Física y Tecnología de Semiconductores No. 3, México (1984).

NOTA: Trabajo presentado en el X SLAFES (Diciembre de 1987)

Recibido: 17 de mayo de 1988.

Materiales semiconductores sinterizados

O. Vigil, D. Seuret, J. Vidal y V. Venegas. Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados más característicos de las propiedades eléctricas y morfológicas de varios materiales semiconductores preparados a partir de las técnicas de sinterización. Con adecuadas condiciones para la inclusión de impurezas y sinterización es posible obtener materiales semiconductores del tipo CuInSe_2 , CdS , CdSe , así como soluciones sólidas ternarias y cuaternarias, con posibilidades concretas de aplicación en dispositivos opto-electrónicos. Se muestra aquí un panorama general de esta tecnología.

ABSTRACT

This paper deals with the characterization of electrical and morphological properties of semiconductors materials prepared for sinterization techniques. With adequate conditions of added impurities is possible to obtain semiconductors materials such CuInSe_2 , CdS , CdSe and ternary and quaternary solid solutions with realy possibilities of applications in opto-electronics devices. We show in this paper the general possibilities of this technology.

En el campo de los dispositivos opto-electrónicos discretos, gran énfasis se ha hecho en el desarrollo de tecnologías que proporcionen dispositivos relativamente baratos y con características adecuadas para sus aplicaciones. Los materiales semiconductores policristalinos han sido estudiados ampliamente como tecnología alternativa de los monocristales en ciertas aplicaciones. Métodos de deposición baratos han constituido una interesante tecnología para la producción de dispositivos a capas delgadas. Desafortunadamente las capas delgadas obtenidas por estas técnicas tienen tamaño de granos relativamente pequeños, lo cual contribuye a la degradación de los parámetros eléctricos respecto a los monocristales debido a las barreras creadas en la frontera de granos. En otros casos las colas de materiales desechables en la industria electrónica pueden ser recuperadas para la fabricación de dispositivos con tecnologías menos sofisticadas y que pueden dar respuesta a ciertas aplicaciones.

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de los trabajos realizados por nosotros en los procesos de sinterización de materiales semiconductores tales como el CuInSe_2 , CdS , CdSe y algunas soluciones sólidas. En particular, las propiedades electro-ópticas de dispositivos del tipo barrera de Schottky, fotorresistores y heterojunturas, son analizados, sobre la base de algunos de estos materiales.

RESULTADOS EXPERIMENTALES: (CuInSe_2)

El CuInSe_2 es un miembro de la familia Calcopirítica I-III-VI₂. Este material ha recibido notable atención por sus posibilidades como material absorbente en celdas solares a heterojunturas. La combinación del CuInSe_2 con el CdS y el CdZnS es muy adecuada para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Celdas solares del tipo $\text{CuInSe}_2/\text{CdZnS}$ con eficiencia del 11% con un cm^2 de área han sido obtenidas [1]. En formas de capas delgadas varios dispositivos opto-electrónicos han sido fabricados a partir del CuInSe_2 [2-5]. El método de sinterización nos ha permitido obtener policristales con tamaño de grano muy superior a los obtenidos por técnicas de evaporación al vacío.

El CuInSe_2 en forma policristalina se obtiene a partir de la fusión de los elementos constituyentes (Cu : 99.999 %, In y Se : 99,9999 %) pesados en proporción estequiométrica [6]. Después del proceso de fundido, el material es triturado y prensado a una presión entre 3 y 7 ton/cm^2 . A partir del prensado se obtienen tabletas de 10 mm de diámetro y espesores entre 1.5 y 2 mm. Las tabletas así obtenidas son sinterizadas a una temperatura de 780 °C en diferentes períodos de tiempo. La densidad de estas tabletas oscila entre 85 y 90 % del valor teórico reportado. A partir de microfotografía

grafías obtenidas por técnicas de microscopía electrónica de barrido, se ha podido medir tamaños de granos de unas 600 μm . En la Figura 1 se muestra el tamaño de grano de una muestra típica sinterizada de CuInSe_2 . De las mediciones eléctricas se ha determinado que la movilidad, conductividad y concentración de portadores, presentan una dependencia exponencial con la temperatura, típica de materiales policristalinos del tipo:

$$\mu \propto \exp(-q\phi/KT) \quad n \propto \exp(-E_n/KT) \quad \sigma \propto \exp(-E_\sigma/KT)$$

con valores de $q\phi$, E_n y E_σ de 11, 65 y 77 meV respectivamente. Las muestras después del tratamiento térmico presentan conductividad tipo n; sin embargo a partir de esto, muestras con conductividad tipo p pueden ser obtenidas en condiciones de un segundo tratamiento bajo una máxima presión de Se. Valores de resistividad, movilidad y concentración de portadores determinados por mediciones de Efecto Hall para muestras tipo n y p se muestran en la Tabla I. Otros detalles de las características morfológicas y eléctricas pueden ser consultados en la referencia [6]. Dispositivos fotosensibles como diodos Schottky y heterojunturas fotovoltaicas han sido construidos por nosotros a partir del CuInSe_2 sinterizado. Para el diodo Schottky un sustrato con $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $\rho = 50 \Omega \text{ cm}$ fue utilizado mientras que en la fabricación de la heterojuntura fue utilizado un sustrato con $p = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $\rho = 1.2 \Omega \text{ cm}$. Los diodos Schottky se fabricaron a partir de la deposición de una capa de Au de 200 Å, con un área efectiva de $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$, mientras que la heterojuntura fue fabricada mediante la deposición de una capa delgada de CdS resistiva de $6 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$ de espesor, seguida de otra capa de CdS de baja resistividad de $2 \mu\text{m}$ de espesor. Los detalles de la fabricación de ambos dispositivos son reportados en las referencias [7,8]. En las Figuras 2 y 3 se dan las características I-V y respuesta espectral de ambos dispositivos respectivamente. En el caso de la heterojuntura $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ se obtuvo una eficiencia de 6.9 % con $V_{oc} = 300 \text{ mV}$, $J_{sc} = 34 \text{ mA/cm}^2$ y $FF = 44 \%$, bajo una intensidad de iluminación de 60 mW/cm^2 . Para el diodo Schottky, la eficiencia de conversión fue baja ($\sim 2\%$) debido a la existencia de un gran número de estados en la interfase que limitaron la corriente de corto-circuito.

SOLUCIONES SÓLIDAS DEL TIPO $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Soluciones sólidas policristalinas fueron preparadas a partir del fundido de los elementos constituyentes (pesados en proporción estequiométrica) en un ampulla cerrada. Alambre de Cu de 99.999 %, barras de In y Ga, Se granulado y polvos de Te (purificado en atmósfera de H_2) de 99.9999 % de pureza fueron utilizados como elementos de partida. El proceso de sinterización fue el siguiente: granos entre 20-30 μm fueron prensados entre 2.5 y 10 ton/cm². Las tabletas fueron tratadas térmicamente en un rango de tempera-

tura entre 680 y 800 °C, de 5-10 horas en ámpulas de cuarzo. Análisis de fluorescencia de rayos-x- indican poca pérdida de Se en las tabletas.

La dependencia de la resistividad en función del tiempo de sinterización de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$, dopado con Cd es mostrado en la Figura 4. En la Figura 5 se muestra la dependencia de la resistividad en función de la composición para el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Se observa un incremento de la resistividad cuando cambia la composición del CuInSe_2 al CuGaSe_2 . Este experimento fue hecho empleando Cd como elemento dopante. La variación de la resistividad con la composición observada concuerda con la estudiada en materiales monocristalinos. Estudios más detallados [9] demuestran que el tratamiento térmico en atmósfera controlada da la posibilidad de cambiar el tipo de conductividad y los valores de resistividad.

COMPUESTOS II - VI

Compuestos del tipo CdS y CdSe han sido sinterizados por nosotros y evaluados como fotorresistores. Soluciones sólidas del tipo $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ han sido obtenidas y evaluadas como fotorresistores [10,11]. Estas soluciones sólidas pueden ser obtenidas como materiales sinterizados a partir de polvos, mediante la fusión de los compuestos componentes, de compuestos y elementos o de elementos, en proporción estequiométrica. Para la fabricación de los fotorresistores de CdS y CdSe, se partió de polvos de CdS y CdSe (99.999 %). Los polvos fueron dopados con impurezas de Cl y Cu mediante la disolución acuosa de sales de CuSO_4 y NaCl en proporciones diversas (los mejores resultados correspondieron a concentraciones de Cu y Cl de $5 \cdot 10^{-4}$ g y 10^{-2} g por 1 g de CdS y CdSe). La solución es secada a 80 °C durante 8-10 horas y posteriormente los polvos son sometidos a un tratamiento térmico a 800 °C durante una hora en atmósfera de Ar. Los polvos son triturados en un mortero de ágata y pasados por un tamiz de 69 μm con el objetivo de seleccionar los granos.

Los materiales fueron identificados por mediciones de difracción de rayos x, (Cu K α , $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$), obteniéndose una fase simple correspondiente a la estructura hexagonal. En la Figura 6 se muestra un patrón de difracción para los polvos de CdS. Las tabletas son obtenidas (prensando los polvos a 3 ton/cm²) con un espesor de 1 mm y 10 mm de diámetro. Las mediciones de densidad correspondieron al 80 - 85 % y 90 - 93 % del valor teórico para las tabletas de CdS y CdSe respectivamente. Estas tabletas son posteriormente sinterizadas a 950 °C durante una hora en Ar. Un tratamiento adicional en atmósfera de O₂ es realizado a 600 °C durante 40 minutos con el objeto de mejorar las características fotorresistores. Electrodo de In y Sn han sido utilizados por método de deposición al vacío ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr). La resisti-

vidad de las tabletas (medidas por el método de Van der Pauw) varía entre 10^4 - $10^6 \Omega$ -cm, dependiendo del material y de las impurezas añadidas. Las muestras seleccionadas correspondieron a $\rho = 10^6 \Omega$ -cm.

Tabletas de composición variable fueron preparadas a partir de CdSe sinterizado mediante la deposición térmica al vacío de una capa de CdS. La temperatura del sustrato fue mantenida a 200 °C, mientras que el espesor de la capa fue de unas 5 μ m. Las tabletas fueron tratadas térmicamente a 600 °C por dos horas. En la Figura 7 se muestra la dependencia espectral de la fotoconductividad para la composición variable CdS-CdSe y en la Figura 8 la dependencia espectral para el CdS y el CdSe.

Los parámetros fotorresistores de las tabletas obtenidas se muestran en la Tabla II.

CONCLUSIONES

Materiales semiconductores sinterizados pueden ser preparados con características competitivas con otros métodos de obtención de materiales policristalinos. Materiales del tipo CuInSe_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, CdS y CdSe han sido sinterizados y estudiadas sus propiedades eléctricas y electro-ópticas. En particular con estos materiales semiconductores se han preparados algunos dispositivos opto-electrónicos adecuados en la aplicación de detectores de radiación.

Un nuevo tipo de celda solar sinterizada $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ con una eficiencia de conversión del 6.9 % ha sido obtenida, así como fotorresistores sobre la base de CdS y CdSe y mezclas compuestas de CdS-CdSe. Resultados preliminares en la obtención de materiales sinterizados a partir de soluciones sólidas de compuestos calcopiríticos han sido presentados, demostrando la universalidad de este método. En trabajos futuros se presentarán los resultados preliminares en la obtención de silicio policristalino sinterizado y la evaluación de estructuras MIS opto-electrónica con estos materiales.

TABLA I: Valores a temperatura ambiente de las concentraciones de portadores, su movilidad y resistividad a diferentes tiempos de sinterización y segundo tratamiento térmico del CuInSe_2 .

Muestra	Tiempo (h)	n (cm^{-3})	$(\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	ρ ($\Omega\text{-cm}$)	Tiempo (h)	P (cm^{-3})	$(\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	ρ ($\Omega\text{-cm}$)
1	5	$4,7 \cdot 10^{15}$	187	7,09	5	$1,5 \cdot 10^{17}$	7	7,71
2	10	$2,0 \cdot 10^{15}$	196	15,33	5	$1,40 \cdot 10^{17}$	13	3,30
3	15	$1,7 \cdot 10^{15}$	200	18,41	5	$1,30 \cdot 10^{17}$	10,7	4,37

TABLA II: Valores de sensibilidad espectral (S), variación relativa de resistencia a 1000 lux y oscuridad ($\Delta R/\text{RosC}$), tiempo de respuesta (τ_{sub} y τ_{baj}) y pico de la fotocorriente ($\lambda_{\text{máx}}$), típicos de las muestras estudiadas.

Muestra	S ($\mu\text{A}\text{-V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	τ_{sub} (ms)	τ_{baj} (ms)	$\frac{\Delta R}{\text{RosC}} (\%)$ ($\Delta R = \text{RosC} - R_{1000\text{lux}}$)	Pico fotocorriente ($\lambda_{\text{máx}}$) (nm)
CdS	$10^{-2} - 6 \cdot 10^{-3}$	75	710	82	540
CdSe	$5 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-5}$	50	350	85	760
CdS-CdSe	$2 \cdot 10^{-1}$	60	125	88	520-780

Figura 1. Microscopía electrónica de barrido de una muestra policristalina sinterizada de CuInSe_2 .

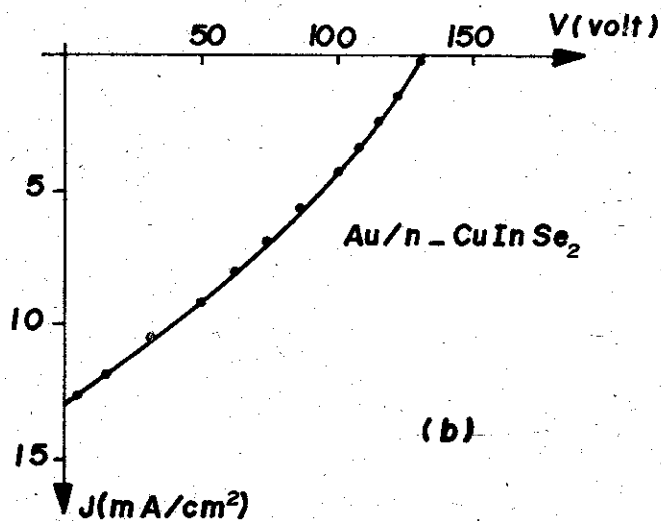
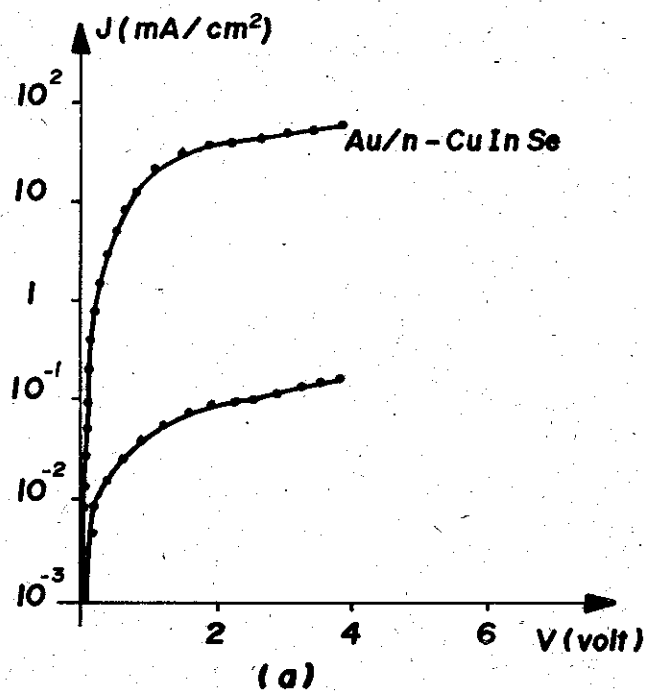
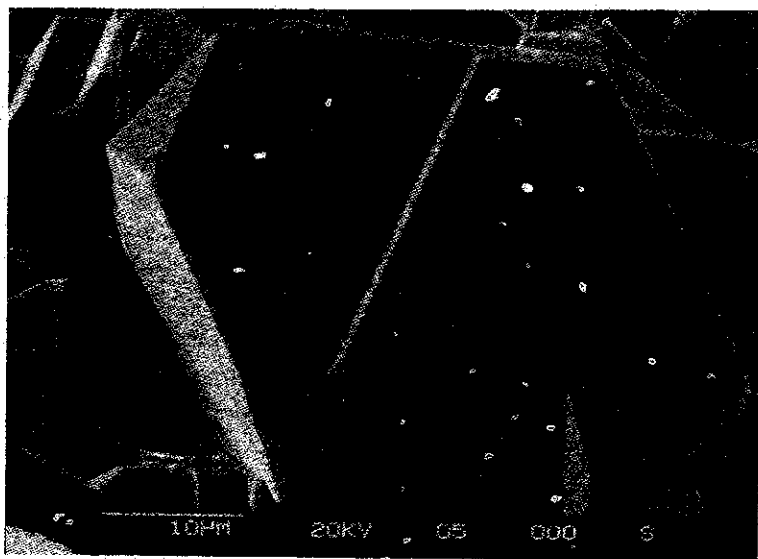


Figura 2. Características I-V en oscuridad y bajo iluminación para dispositivos fabricados con CuInSe_2 sinterizado.
n- CuInSe_2 /Au

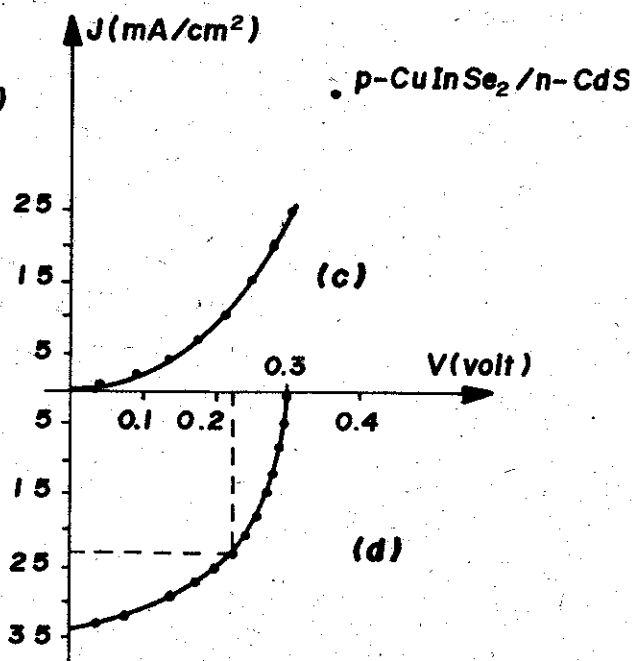
(a) en oscuridad

(b) iluminada.

p- CuInSe_2 /n-CdS

(c) en oscuridad,

(d) iluminada.



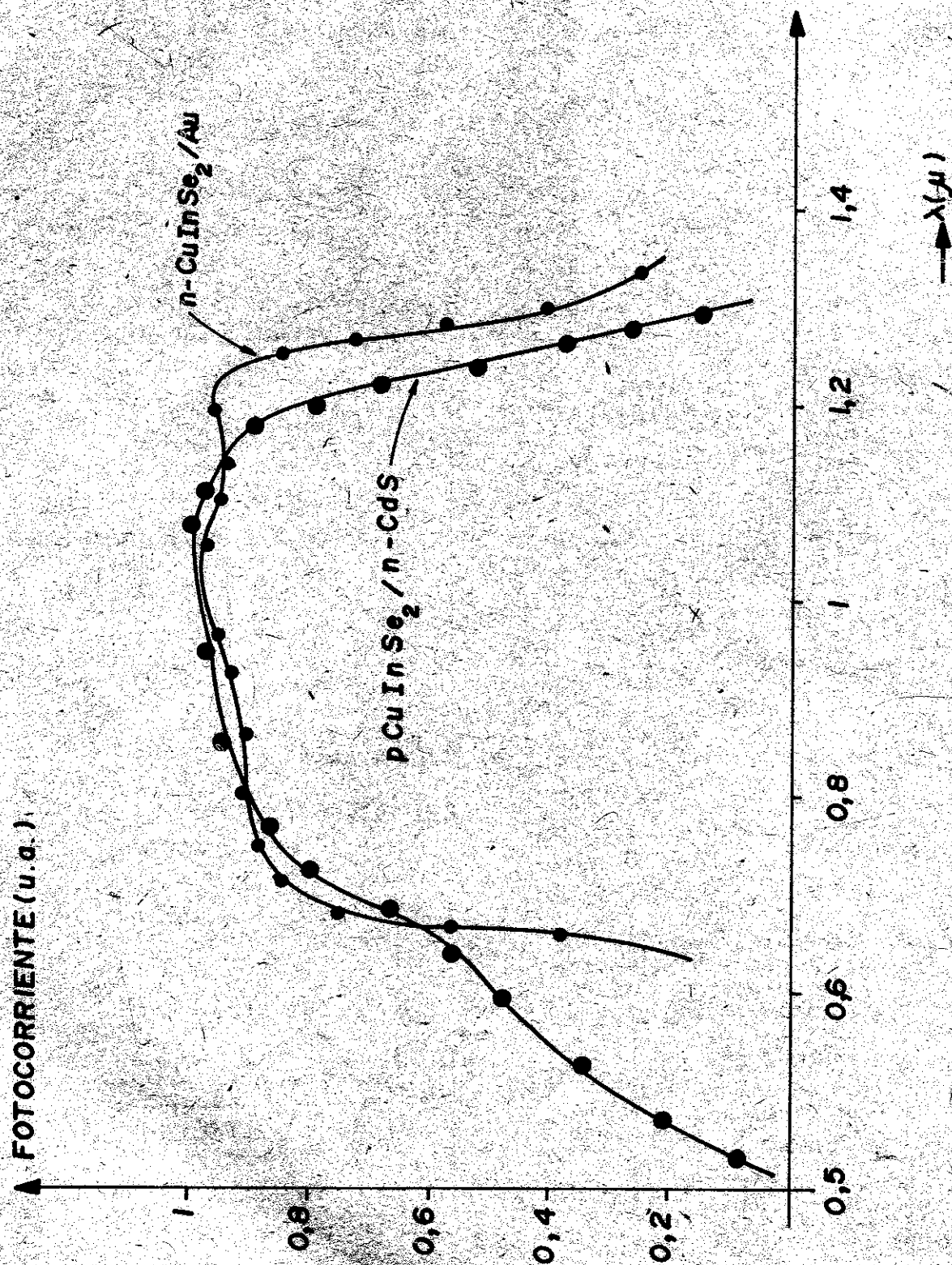


Figura 3. Respuesta espectral en los dispositivos $p\text{-CuInSe}_2/n\text{-CdS}$ y $n\text{-CuInSe}_2/\text{Au}$ a temperatura ambiente. Las curvas fueron obtenidas sin aplicación de voltaje.

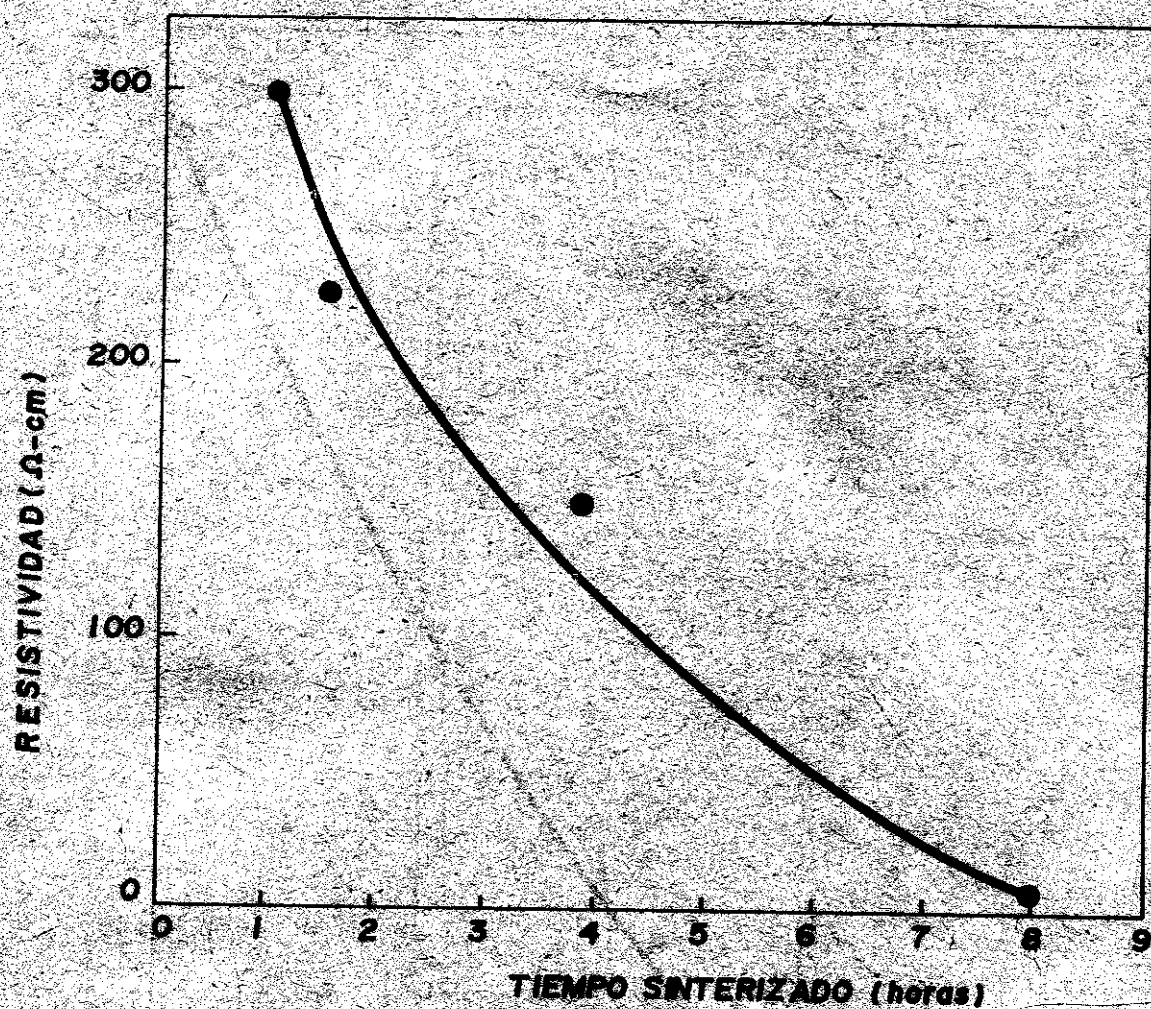


Figura 4. Resistividad en función del tiempo de sinterización para la solución sólida $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$.

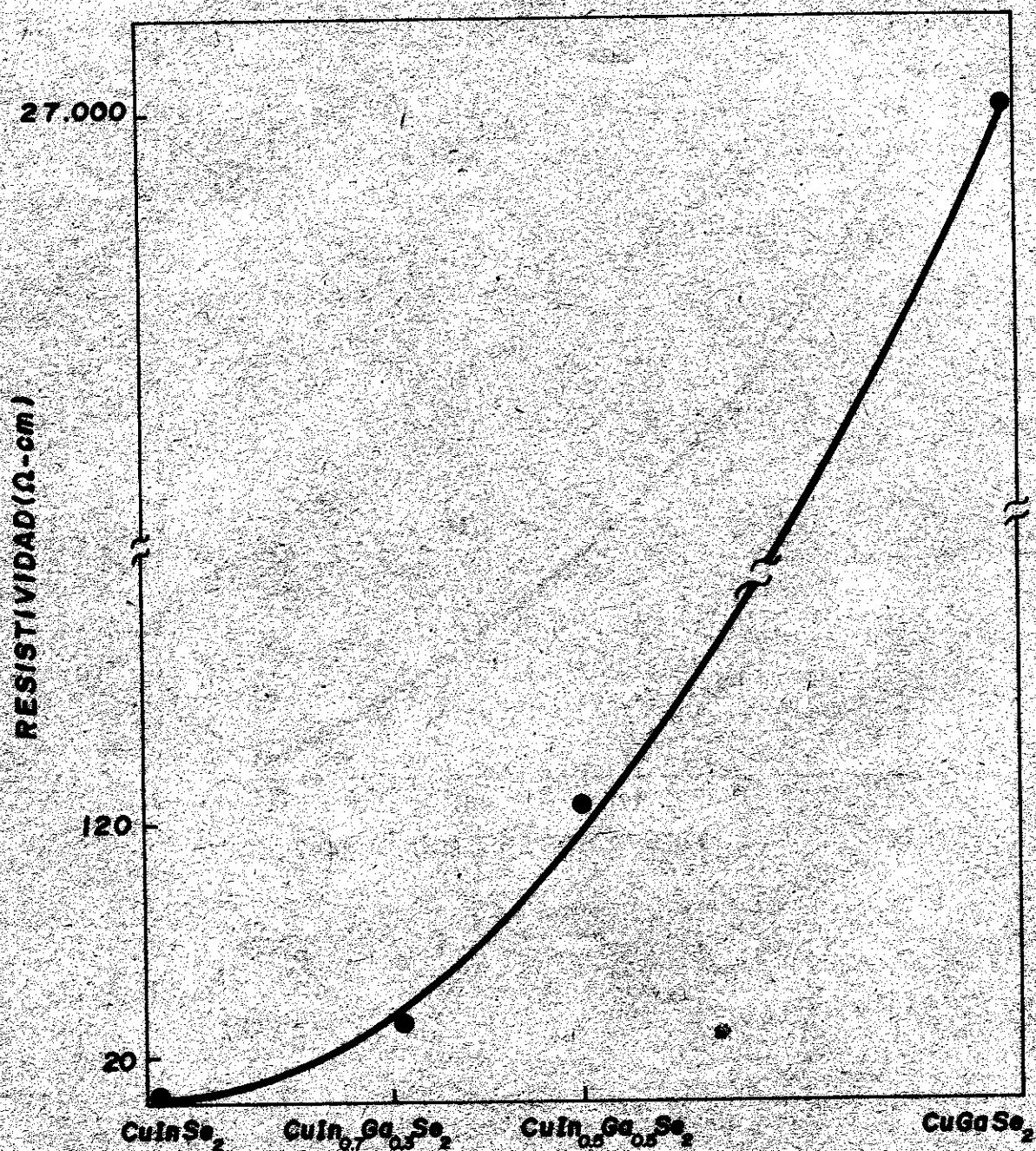


Figura 5. Resistividad contra composición para el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.
($T = 800^\circ\text{C}$, $t = 8$ horas bajo presión de Cd)

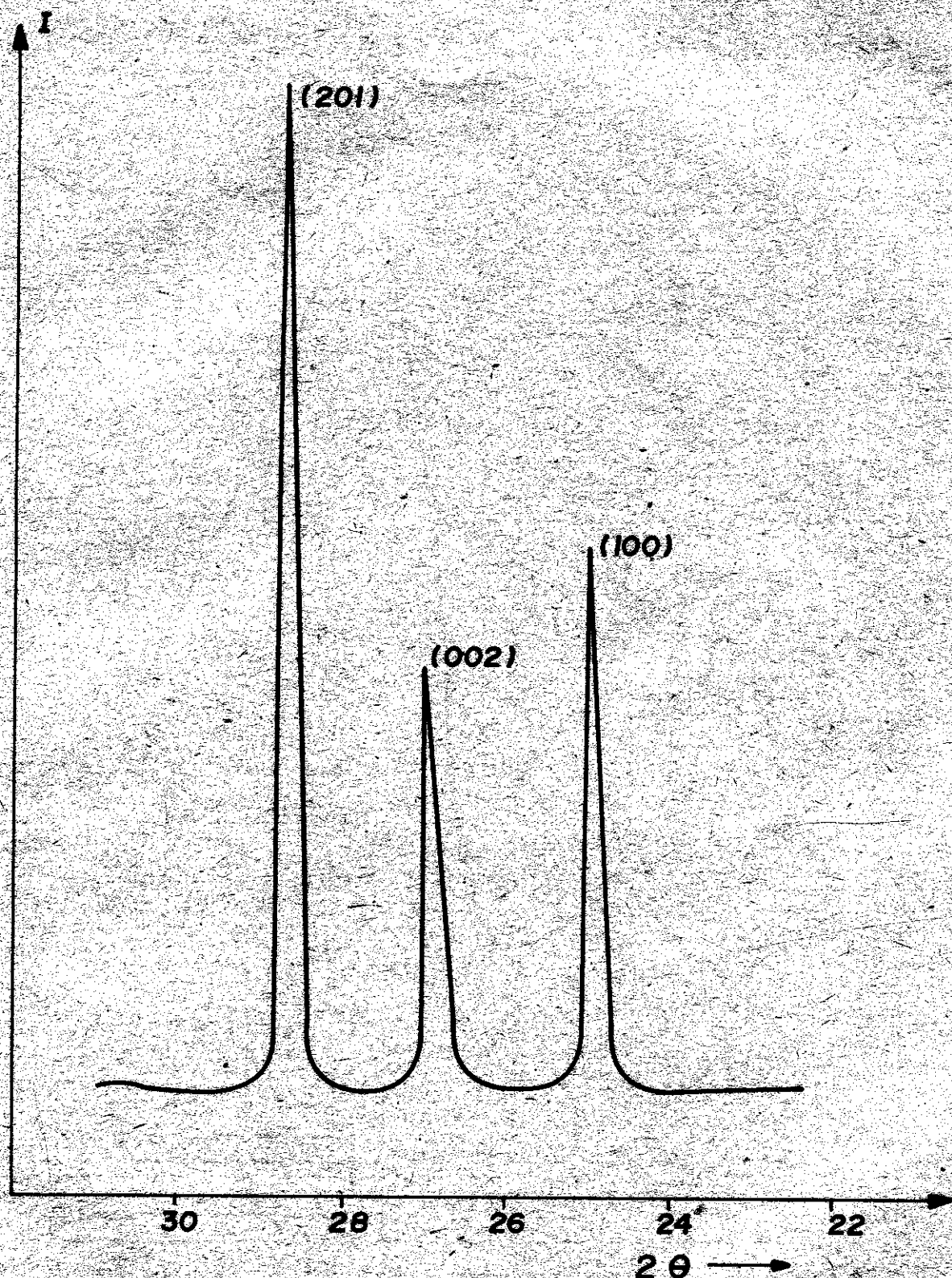


FIG. 6

Figura 6. Patrón de difracción de rayos-x para polvos tratados térmicamente de CdS.

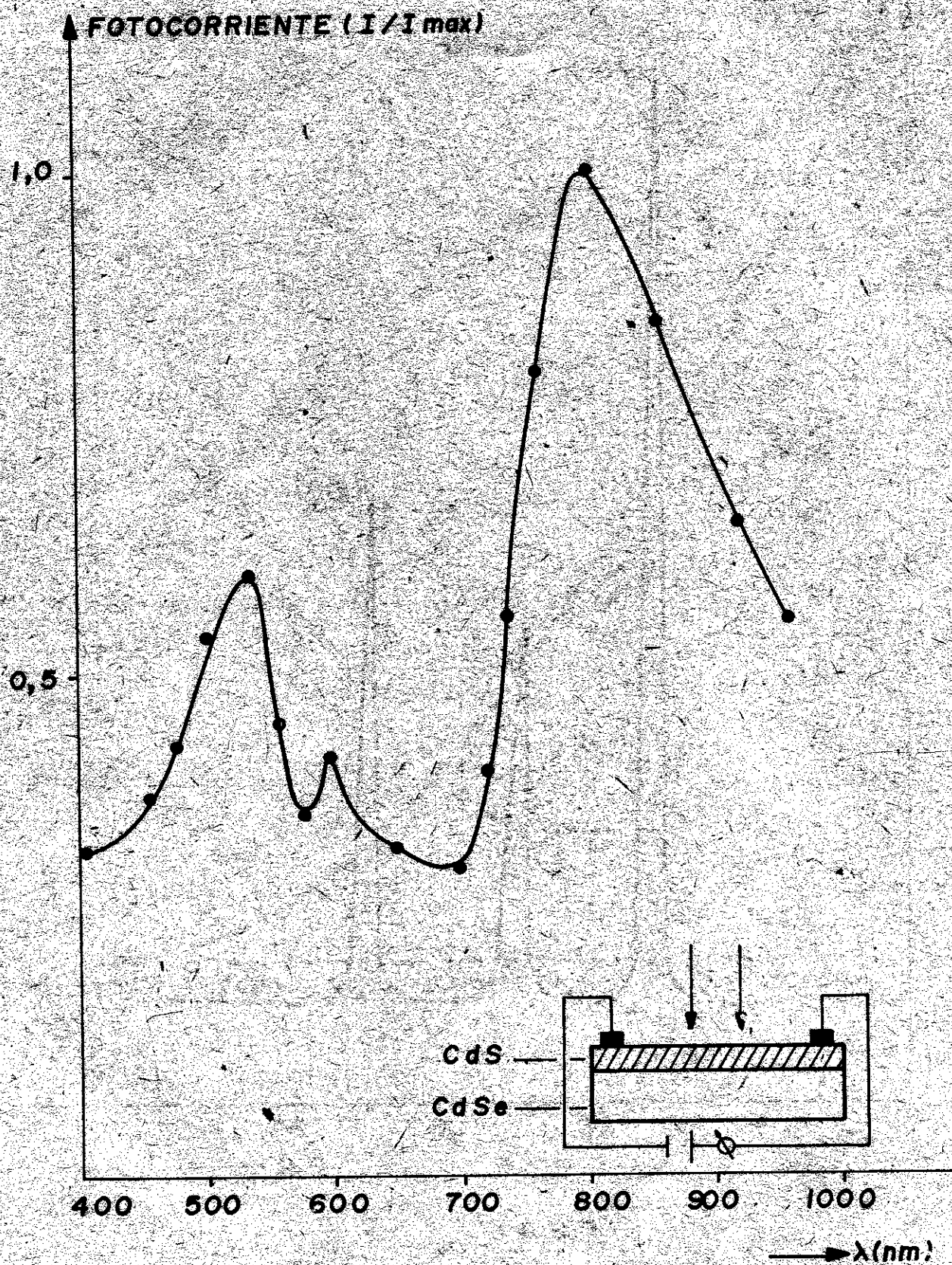


Figura 7. Respuesta espectral de la fotoconductividad para el sistema CdS - CdSe.

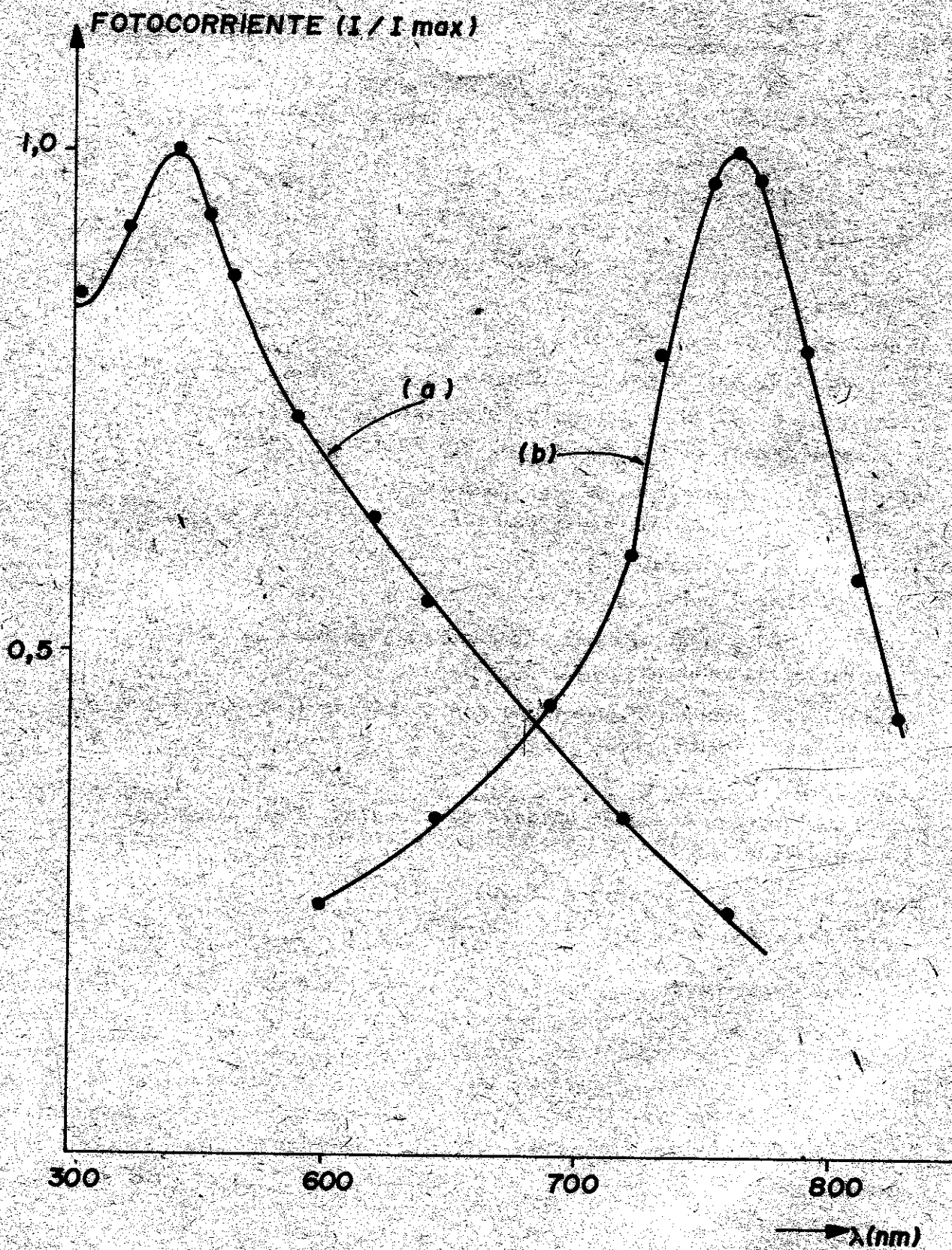


Figura 8. Respuesta espectral fotoconductiva para las tabletas sintetizadas de CdS (a) y CdSe (b).

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Mickelsen, R. A., W. S. Chen, Y. R. Hsiao and V. E. Lowe
IEEE Photovoltaic Specialist Conference (1981) p 800.
- 2 Haupt, H. and K. Hess.
Inst. Phys. Conf. Ser. 35 (1977) 5.
- 3 Kasmerski, L. L.
5th Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, Cagliari
1982.
- 4 Romeo, N.
Japan J. Appl. Phys. 19, Suppl. 19-3 (1980) 5.
- 5 Mickelsen, R. A., W. S. Chen, Y. R. Hsiao and V. E. Lowe
IEEE Trans. Electron Device. ED - 31 (1984) 542.
- 6 Gombia, E., F. Leccabue, C. Salviati and D. Seuret
J of Cryst. Growth 65 (1983) 270.
- 7 Leccabue, F., D. Seuret and O. Vigil
App. Phys. Lett. 46 (9) (1985) 853.
- 8 Vigil, O., D. Seuret, F. Leccabue and L. Hernández
Materials Letters 6, (3) (1987) 85.
- 9 Vidal, J., D. Seuret, F. Leccabue and C. Pelosi (por publicar)
en Materials Letters (1988).
- 10 Nikolov, P., A. Ivanov
Complementos Academia Búlgara de Ciencias, Tomo 21, No. 2,
(1968) 103.
- 11 Mochizuki, K., H. Onodera, K. Iwaki
Phys. Stat. Sol. (a) 89 (1985) 673.

Estudio Mössbauer y magnético de aleaciones intermetálicas de Nd-Fe-Al-B para imanes permanentes

J. L. Sánchez Llamazares, S. Díaz Castañón, S. García García,
N. Suárez Almodovar y T. Rodríguez Esber

Laboratorio de Magnetismo, Instituto de Materiales y Reactivos para la
Electrónica (I.M.R.E.), Universidad de La Habana

RESUMEN

Las fases magnéticas presentes en el sistema $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_8\text{B}_8$ para $0.0 \leq x \leq 0.20$, han sido estudiadas mediante el Análisis Termomagnético y Espectroscopía Mössbauer. La presencia del boruro NdFe_4B_4 se detecta en todo el rango de composición.

Se reportan y discuten los espectros Mössbauer, estos sugieren una sustitución no preferencial del Al en los seis sitios cristalográficos del Fe. El campo de anisotropía, la magnetización de saturación y la temperatura de Curie decrecen con el contenido de Al. Se reporta la obtención de imanes permanentes sinterizados en el sistema Nd-Fe-Al-B con las siguientes propiedades: $(\text{BH})_{\text{máx}} = 180 \text{ MGOe}$, $iH_c = 808 \text{ kA/m}$, $B_r = 1.01 \text{ T}$, $bH_c = 637 \text{ kA/m}$

$$\text{y } \frac{1}{B_r} \frac{\Delta B}{\Delta T} = 0.17 \% / ^\circ\text{C}, \rho = 7400 \text{ kg/m}^3.$$

ABSTRACT

The magnetic phases of the $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_8\text{B}_8$ permanent magnet alloys for $0.0 \leq x \leq 0.20$ has been studied by means of thermomagnetic analysis and Mössbauer spectroscopy. The presence of the paramagnetic boride NdFe_4B_4 is

detected in the whole range. The Mössbauer spectra for $0.0 \leq x \leq 0.20$ are reported and discussed; a non preferential occupancy of Al atoms over the different cationic sites is suggested. The anisotropy field, intrinsic saturation magnetization and Curie temperature decrease with the Al content. Sintered magnets in the Nd-Fe-Al-B with the following magnetic properties are reported: $(BH)_{\text{máx}} = 180 \text{ MGOe}$, $B_r = 1.01 \text{ T}$, $iH_c = 808 \text{ kA/m}$, $bH_c = 637 \text{ kA/m}$, $\frac{1}{B_r} \frac{\Delta B}{\Delta T} = 0.17 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ and $\rho = 7400 \text{ kg/m}^3$.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los imanes permanentes más utilizados comercialmente se clasifican en tres grandes grupos: las aleaciones tipo ALNICO, las ferritas hexagonales, y los compuestos intermetálicos a base de tierras raras y elementos del grupo de transición, en especial Co y Fe.

En 1984 Sagawa y colaboradores /1/ reporta la obtención de imanes permanentes sinterizados en el sistema ternario Nd-Fe-B que batieron todos los records precedentes de propiedades magnéticas estáticas a temperatura ambiente. La aparición del Nd-Fe-B ha acaparado la atención de los investigadores y la industria no sólo por sus excepcionales propiedades, sino porque a diferencia de los magnetos de Sm-Co las materias primas para su elaboración son abundantes y relativamente baratas, además, la tecnología pulvimetalúrgica de obtención está bien establecida a escala industrial de modo que se prevé que en los próximos años estos materiales puedan irrumpir en el campo de algunas aplicaciones masivas de los imanes permanentes.

Las propiedades magnéticas de estas aleaciones están determinadas por el compuesto intermetálico ternario de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (fase 2:14:1). Este presenta estructura tetragonal y combina una alta magnetización de saturación y anisotropía magnetocristalina, su temperatura de Curie (T_c) es de 312°C . Su desventaja esencial respecto a otras aleaciones está relacionada con que el coeficiente de variación de la remanencia con la temperatura ($\frac{1}{B_r} \frac{\Delta B}{\Delta T}$) es relativamente alto. Mejoramientos en este sentido se han logrado por las siguientes vías: a) Sustitución de parte del Fe por Co, lo que aumenta notablemente la T_c ; b) Adición de elementos que aumenten la fuerza coercitiva.

Los imanes permanentes sinterizados presentan propiedades óptimas para la composición $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, la que está enriquecida en Nd y B respecto al compuesto estequiométrico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. La microestructura de los fundidos y sinterizados con esta composición muestra la existencia de tres fases, las que han sido identificadas mediante microscopía electrónica y microanálisis de RX como: el compuesto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ libre de defectos cristalinos /2/; una fase tetragonal rica en B, de composición $\text{Nd}_{1,109}\text{Fe}_4\text{B}_4$ con

una alta densidad de defectos cristalinos; y un eutéctico rico en Nd de composición aproximada 85-90 % át. de Nd, 3-5 % át. de Fe y trazas de B /3, 4/.

En la práctica, los imanes permanentes basados en el sistema Nd-Fe-B son policristales sinterizados de hasta 5 y 6 elementos cuya microestructura presenta varias fases. Una de las sustituciones de mayor interés es la de pequeñas cantidades de Fe por Al, lo que introduce un aumento notable de la fuerza coercitiva y facilita el proceso de obtención /5,6,7/. El presente trabajo está dedicado a la obtención y caracterización magnética de aleaciones intermetálicas e imanes sinterizados en el sistema $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76}\text{B}_8$ para $0.0 \leq x \leq 0.20$.

2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

2.1. PREPARACIÓN DE FUNDIDOS Y SINTERIZADOS EN EL SISTEMA $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76}\text{B}_8$

Mediante la técnica del Horno de Arco se prepararon aleaciones de composición química NdFe_4B_4 y $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76}\text{B}_8$ con $0.0 \leq x \leq 0.20$, utilizándose como atmósfera protectora Argón. La pureza de los componentes de partida fue: Nd 99.99 %; Fe 99.95 %; Al 99.999 % y B 99.0 %. Las pérdidas por volatilización en Nd fueron compensadas mediante la adición en exceso de este elemento. Con el objetivo de estudiar el efecto de la sustitución del Aluminio en la composición de fases magnéticas y las propiedades magnéticas de estas aleaciones se estudiaron aleaciones fundidas (*as-cast*) las que en algunos casos fueron posteriormente homogeneizadas durante 15 días a 900 °C en atmósfera de argón.

Para la preparación de sinterizados se utilizaron botones fundidos de composición $x = 0.0, 0.04$ y 0.08 , en el estado *as-cast*. La trituración se llevó a cabo en dos etapas: manualmente en un mortero de ágata y con posterioridad en molino vibratorio de bolas de acero. El polvo obtenido fue secado, orientado con pulsos de campo y posteriormente prensado isostáticamente. Los tratamientos térmicos de sinterización y post-sinterización tuvieron una duración de una hora cada uno a temperaturas de 1100 °C y 625 °C respectivamente.

2.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

Para conocer la composición de fases magnéticas en los fundidos y sinterizados, así como determinar la temperatura de Curie se empleó el Análisis Termomagnético (TMA). Las mediciones se efectuaron en un analizador termomagnético construido en el laboratorio con un campo magnético externo de 5 kA/m. Los termomagnétogramas expresan la permeabilidad inicial (μ_0) en unidades arbitrarias en función de la temperatura.

La determinación del lazo de histéresis para las muestras sinterizadas se efectuó en un magnetómetro vibracional con un campo de saturación de 1.93 T. El campo de anisotropía (H_A) fue medido mediante la técnica de *Singular Point Detection* /8/. La determinación del momento magnético por unidad de masa (σ_s) fue hecha en un magnetómetro de impulsos con un campo máximo aplicado de 15 T.

Los espectros Mössbauer se obtuvieron en un espectrómetro ELSCINT AME-30A en modo de transmisión y régimen de aceleración constante. Se utilizó una fuente radioactiva de 925 mBq para una densidad superficial de Fe de 0.1 kg/m².

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES. DISCUSIÓN

3.1. ESTUDIO DE FUNDIDOS EN EL SISTEMA Nd-Fe-Al-B

En el rango de composición $0,0 < x < 0,08$ la curva de permeabilidad inicial (μ_0) en función de la temperatura permanece prácticamente constante, experimentando una única y rápida caída a T_c , lo que evidencia la monofasidad de estas muestras desde el punto de vista magnético. Sin embargo, para los fundidos con mayor contenido de Al ($0,10 < x < 0,15$) la situación cambia (ver la Fig. 1); detectándose la presencia de una segunda fase magnética (M1) de $T_c = 170^\circ\text{C}$, cuya cantidad se incrementa con el aumento del contenido de Al. Esta segunda fase coexiste con el compuesto tetragonal $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$. Es interesante destacar que en aleaciones de Nd-Fe-Co-B se ha detectado también en determinado rango de composición la presencia de una segunda fase con $T_c = 190^\circ\text{C}$ que coexiste con el compuesto intermetálico $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$; esta ha sido identificada como Nd-Co-B /2,9/. Nuestros resultados sugieren que en el sistema Nd-Fe-Al-B ocurre una situación similar.

La dependencia de T_c vs. x para el compuesto intermetálico $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ aparece en la Fig. 2. Nótese que para las muestras *as-cast* T_c decrece linealmente con el incremento de la sustitución de Al, mientras que las muestras bifásicas ($0,10 \leq x \leq 0,15$) una vez homogeneizadas disminuyen considerablemente su T_c ; lo que refleja la incorporación adicional del Al después del tratamiento térmico prolongado.

Los espectros Mössbauer tanto para las aleaciones *as-cast* como homogeneizadas en el rango $0,0 \leq x \leq 0,08$ no presentan diferencias significativas; estos aparecen en la Fig. 3 junto con el espectro característico del boruro paramagnético NdFe_4B_4 (Fig. 3a). Este último se obtuvo para saber si se encontraba aún presente, o si la contribución paramagnética que aparece en los espectros junto a la fase 2:14:1 pertenece a un nuevo compuesto paramagnético con algún contenido de Al. Los valores del desdoblamiento cuadrupolar y corrimiento isomérico (relativos al Fe) fueron de 0.57 mm/s y 0.028 mm/s respectivamente. Los espectros característicos para las composiciones

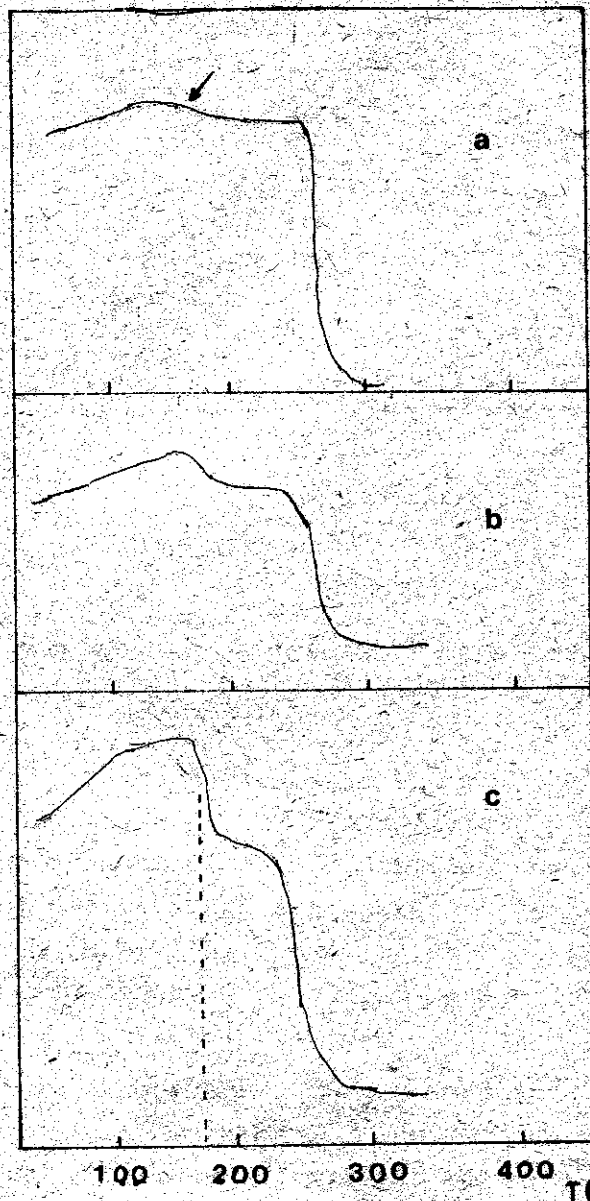


Figura 1. Termomagnétogramas para muestras *as-cast* en el sistema



a) $x = 0.10$,

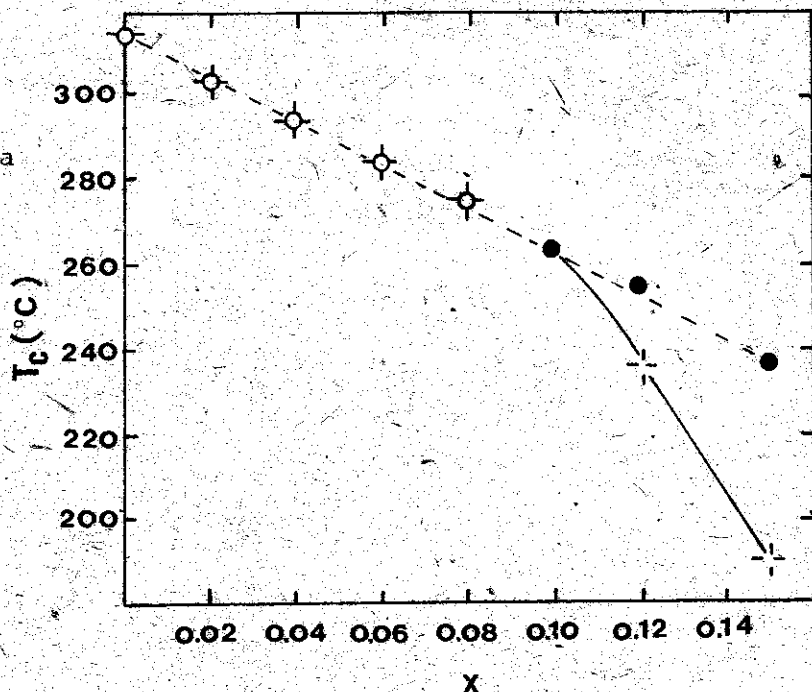
b) $x = 0.12$,

c) $x = 0.15$.

$0,0 \leq x \leq 0,08$ (Fig. 3b a 3f) muestran el rápido debilitamiento de los campos magnéticos hiperfinos para todos los sitios cristalográficos, incluso desde los dopajes más ligeros. A pesar del fuerte solapamiento de las líneas de absorción que hace imposible seguir la variación de los campos hiperfinos para cada subred en función del contenido de Al, es posible obtener una valiosa información cualitativa de los espectros: a) en todos los casos está presente el doblete central del compuesto paramagnético NdFe_4B_4 , además, la cantidad de esta fase se incrementa con x . No se detectan otras fases no magnéticas, no obstante, no se puede excluir la posibilidad de que pueda existir algún otro compuesto no magnético de Al que no contenga Fe no detectable mediante el TMA y la espectroscopía Mössbauer; b) el rápido debilitamiento de los campos hiperfinos y la reducción de las intensidades de todas las subredes sugiere que los átomos de Al no exhiben una marcada preferencia por uno de los seis sitios cristalográficos del Fe en la celda elemental.

Figura 2. Temperatura de Curie en función del contenido de Al para el sistema $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_7\text{B}_8$

- (o) muestras *as-cast* mono-fásicas magnéticamente,
- (●) muestras *as-cast* bifásicas magnéticamente,
- (+) muestras homogeneizadas.



La Figura 4 muestra los espectros para las muestras homogeneizadas en el rango $0.10 \leq x \leq 0.15$. Las líneas de absorción están fuertemente solapadas, pero el debilitamiento del campo hiperfino promedio con el incremento del contenido de Al es evidente y mayor que el obtenido para los fundidos lo que evidencia que el compuesto 2:14:1 incorpora Al cuando la fase M1 es reabsorbida con el tratamiento térmico, la disminución de T_c en ese rango avala también esta afirmación.

El espectro Mössbauer y TMA correspondientes a $x=0.20$ aparecen en la Fig. 5; tanto para las muestras *as-cast* como homogeneizadas, la única fase magnética que se detecta es M1 (Fig. 5a), esto sugiere que el límite de solubilidad del Al está para $0.15 < x < 0.20$. El espectro (Fig. 5b), muestra el doblete del compuesto NdFe_4B_4 y una ancha contribución magnética que asignamos a M1; para caracterizar esta fase se requeriría la determinación del espectro a bajas temperaturas para reducir la relajación magnética y el fuerte solapamiento de las líneas.

3.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE SINTERIZADOS EN EL SISTEMA Nd-Fe-Al-B

Un estudio del tamaño de partícula en función del tiempo de molida para polvos hecho mediante la microscopía electrónica de barrido reveló que no existen diferencias significativas entre la de 2 y 3 horas; esto permite reducir el tiempo y con ello la oxidación durante el proceso. Las micrografías muestran también la existencia de poblaciones de partículas grandes (8 μm) mezcladas con partículas pequeñas (2 μm) lo que puede atribuirse a no contar con un método de trituration grueso apropiado. La existencia de distintas poblaciones de partículas puede influir en que la orientación de estas no sea uniforme; si tenemos en cuenta el volumen de cada partícula,

las grandes sufrirán un torque mayor que las pequeñas y por tanto, se orientarán mejor que estas. Luego la existencia de estas inhomogeneidades además del bajo campo de pulsos aplicado constituyen factores a considerar en la orientación no óptima de los polvos.

El TMA es una valiosa técnica de control en el proceso de obtención de los sinterizados a base de estas aleaciones. La Fig. 6a muestra los termomagnetogramas de la aleación fundida y el sinterizado obtenido a partir de esta en un proceso óptimo. Sin embargo, cuando no se controla adecuadamente

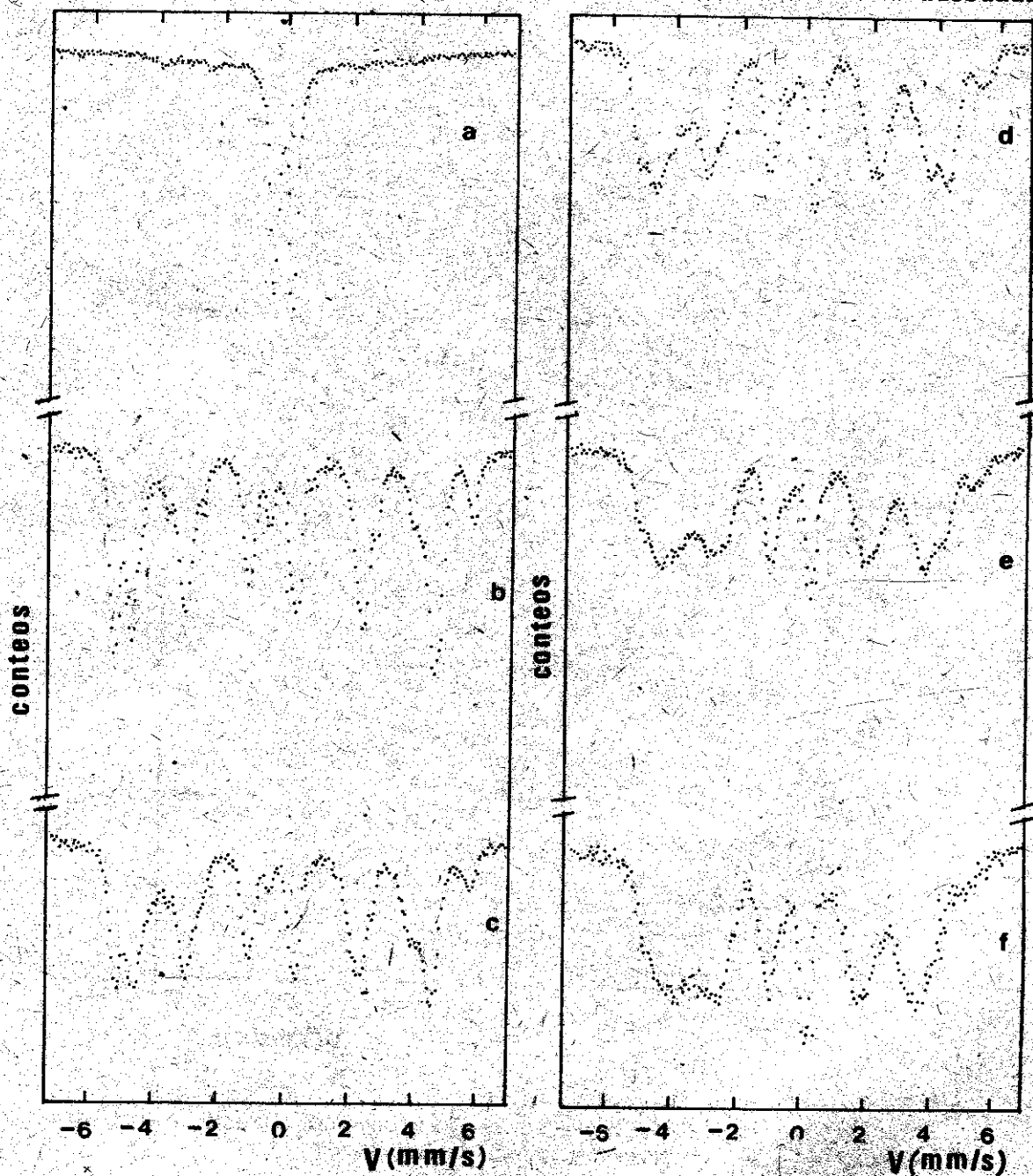


Figura 3. Espectros Mössbauer para a) NdFe_4B_8 y la serie $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76}\text{B}_8$; b) $x = 0.0$; c) $x = 0.02$; d) $x = 0.04$; e) $x = 0.06$ y f) $x = 0.08$

la oxidación durante el proceso, el termomagnetograma arroja la presencia de Fe como fase mayoritaria ($T_c = 770^\circ\text{C}$, Fig.6b).

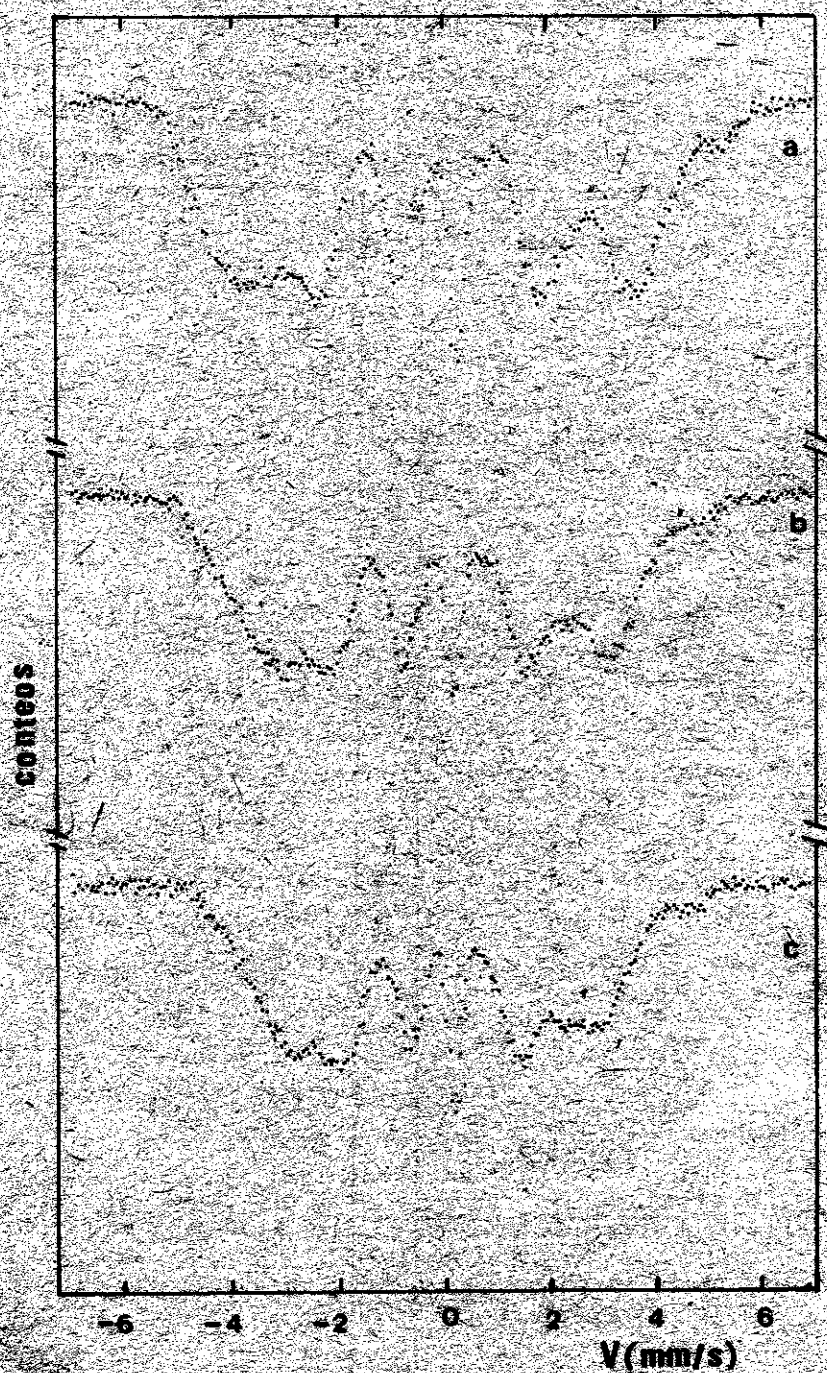


Figura 4. Espectros Mössbauer para muestras homogeneizadas de la serie $\text{Nd}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_8$:
a) $x = 0.10$; b) $x = 0.12$;
c) $x = 0.15$.

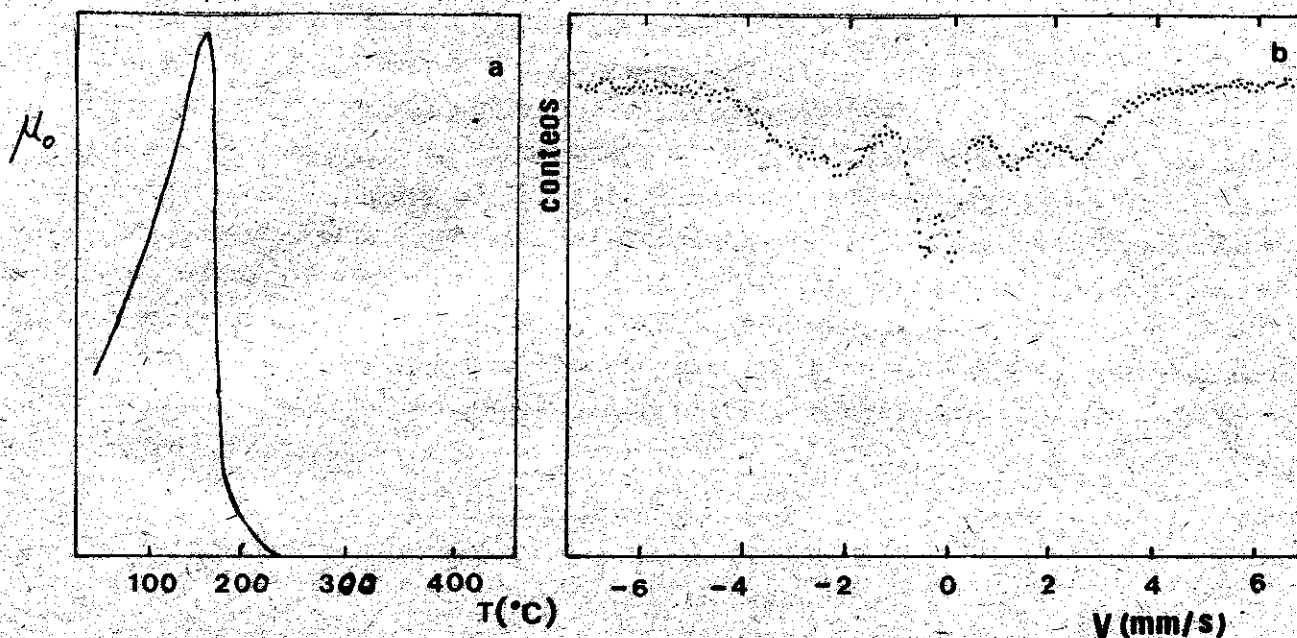
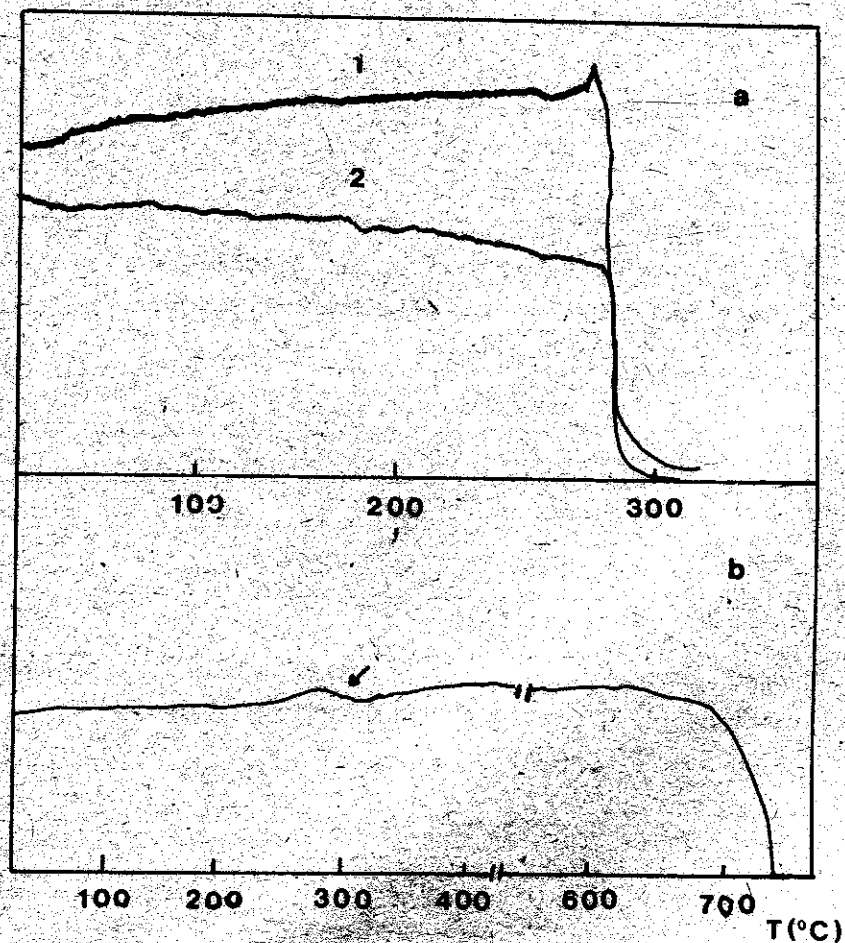


Figura 5. a) Termomagnetograma y b) Espectro Mössbauer para muestras homogeneizadas con $X' = 0.20$.

Figura 6. Termomagnetograma para la composición $X' = 0.04$;

- a1) *as-cast*,
- a2) sinterizado;
- b) sinterizado con un alto grado de oxidación



En la Tabla I aparecen los valores de H_A y σ_s para $0,0 < x < 0,08$; como se observa, ambas magnitudes disminuyen con la incorporación de Al en el sistema, lo que coincide con lo reportado por otros autores [10,11], sin embargo, iH_c aumenta notablemente. La formación de pequeños precipitados dentro de la matriz que formen sitios de anclaje para las paredes de dominio como ocurre en los imanes permanentes sinterizados de (Nd,Dy)-Fe-B con adición de Niobio, puede ser el origen de este incremento. La segregación de M1 es una evidencia experimental de que la adición de Al introduce cambios en la microestructura. Para una aseveración precisa sobre este aspecto se requiere de una detallada investigación microestructural mediante microscopía electrónica y microanálisis de RX.

TABLA I. Campo de Anisotropía, momento magnético por unidad de masa y fuerza coercitiva en función de la composición ($0,0 \leq x \leq 0,08$).

	X=0.0	X=0.04	X=0.08
H_A (T)	86.4	81.8	76.5
σ_s (A-m ² /kg)	148	141	137
iH_c (kA/m)	374	916	1075

Las propiedades magnéticas de tres sinterizados con $X = 0,04$ compactados diferentes presiones aparecen reportados en la tabla II.

TABLA II. Propiedades magnéticas de sinterizados con $X = 0,04$ en función de la presión aplicada.

Presión (ton/cm ²)	Br (T)	iH_c (kA/m)	(BH) _{máx.} (kJ/m ³)	σ_r/σ_s
2.6	1.014	808	180	0.92
3.2	0.94	796	144	0.91
3.7	0.86	796	120	0.87

Tanto B_r , $(BH)_{\max}$, como el cociente σ_r/σ_s disminuyen con el aumento de la presión, esto puede estar provocado por una presión excesiva que de lugar a la desorientación de las partículas. Como se ve la fuerza coercitiva es muy elevada y permanece prácticamente constante; no obstante, sus valores están ligeramente por debajo de lo reportado en /6/. Para presiones de $2,6 \text{ ton/cm}^2$ el cociente σ_r/σ_s es de 0,92; esto puede ser resultado de una orientación insuficiente de las partículas del polvo debido principalmente a que el campo de pulsos utilizado es un orden inferior al necesario /12/. Si se tuviera un sinterizado con una orientación perfecta ($\sigma_r/\sigma_s = 1$) tendríamos un $B_r = 1.05 \text{ T}$, lo que implicaría un $(BH)_{\max}$ límite dado por la relación $B_r^2/4$ de 202 kJ/m^3 ; lo que está en buena concordancia con lo reportado por otros autores para esta composición /6/.

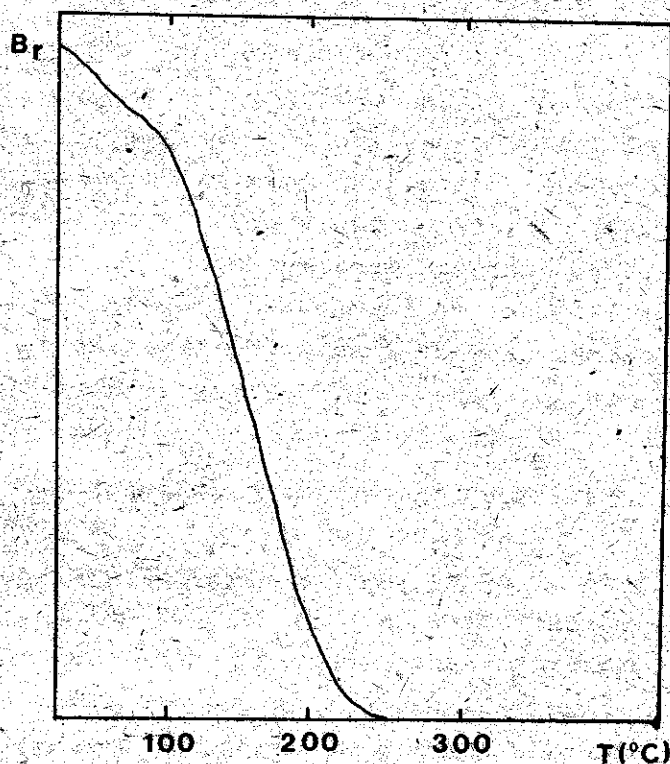


Figura 7. Inducción Remanente en unidades arbitrarias en función de la temperatura para $X = 0.04$.

El valor del coeficiente de variación de la remanencia con la temperatura para nuestros materiales fue $0,17 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$. Resulta interesante observar, cómo la remanencia se hace cero antes de que se alcance la temperatura de Curie (Fig. 7). Un comportamiento similar es observado en estos materiales para la dependencia de H_c con la temperatura /13/.

4. CONCLUSIONES

Los principales resultados obtenidos en el presente trabajo son los siguientes:

1- Se desarrolló un procedimiento a escala de laboratorio para la obtención de imanes permanentes sinterizados sobre la base de Nd-Fe-Al-B con buenos resultados. Sobre la base del mismo se obtuvieron imanes que presentan las siguientes propiedades; $iH_c = 808 \text{ KA/m}$, $bH_c = 637 \text{ KA/m}$, $Br = 1.014 \text{ T}$, $(BH)_{\max} = 180 \text{ KJ/m}^3$, $\rho = 7400 \text{ Kg/m}^3$, $\frac{1}{Br} \frac{\Delta B}{\Delta T} = 0.17 \text{ \% / } ^\circ\text{C}$. Para la optimización del Br se requiere mejorar la orientación de los polvos con campos de pulsos del orden de los 10 T y una trituration gruesa más homogénea. Un incremento de la iH_c se debe lograr con una adecuada microestructura.

2- Se estudió el efecto de la sustitución del Al en la composición de fases magnéticas y la temperatura de Curie en aleaciones de $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76}\text{B}_8$ para $0,0 \leq x \leq 0,20$. En el rango de sustitución estudiado el análisis termomagnético revela la presencia en muestras *as-cast* de una segunda fase de $T_c = 170^\circ\text{C}$ para $0,10 \leq x \leq 0,15$; esta no había sido reportada con anterioridad. La T_c de la fase tetragonal decrece linealmente con el incremento de x en muestras *as-cast*. Un tratamiento de homogenización durante 15 días a 900°C produjo la absorción de esta segunda fase y un cambio de pendiente en la curva T_c vs. x en dicho rango. Para $x = 0,20$ M1 es la única fase magnética presente.

3- Se reportan los espectros Mössbauer a temperatura ambiente para aleaciones $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76}\text{B}_8$. Estos muestran una reducción sistemática de las intensidades de las líneas de todas las subredes así como un fuerte solapamiento entre ellas que se incrementa con la adición del Al. Los campos magnéticos hiperfinos muestran también una reducción sistemática. No se detecta la presencia de fases paramagnéticas que contengan Al y Fe. En todos los casos se encontró el doblete correspondiente al compuesto intermetálico paramagnético NdFe_4B_4 . El análisis cualitativo de los cambios que experimentan los espectros con la composición sugieren una sustitución no selectiva de los átomos del Al en los distintos sitios cristalográficos que ocupa el Fe en la estructura cristalina del compuesto tetragonal 2:14:1.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Sagawa, M., S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura
J. Appl. Phys. 55, 2083, (1984).
2. Fidler, J.
IEEE Trans. Mag. MAG-21 No. 5, 1955, (1985).
3. Fidler, J., P. Skalicky, F. Rothwarf
Mikrochimica Acta (Wien) Suppl. 11, 371 (1985).

4. Sagawa, M., S. Fujimura, H. Yamamoto, K. Hiraga
IEEE Trans. Magn. MAG-20, 1584 (1984).
5. Zhang, M., D. Ma, X. Jiang, S. Liu,
Proc. Eighth Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications,
Edited by K. J. Strnart, Dayton Ohio, 546, (1985).
6. Maocai, Z., M. Denqing, J. Xiuling, L. Shiqiang
Proc. Eighth Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications,
Edited by K. J. Strnart, Dayton Ohio, 541, (1985).
7. Mizoguchi, T., I. Sakai, K. Inomata
Appl. Phys. Lett., 48, 1309, (1987).
8. Asti, G., S. Rinaldi
J. Appl. Phys., 45, 3600, (1974).
9. Arai, S., T. Shibata
IEEE Trans. Magn. MAG-21, 1952, (1985).
10. Burzo, E., A. T. Pedziwiat, W. E. Wallace
Solid State Commun., 61, 57, (1987).
11. Abache, C., H. Oesterreicher
J. Appl. Phys. 60, 1114, (1986).
12. Buschow, K. H. J.
Material Science Reports, Vol.1, (1986).
13. Hirose, S., K. Tokuhara, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura and
M. Sagawa
J. Magn. Mater. 61, 363, (1986).

NOTA: Presentado en el X SLAFES (Diciembre de 1987).

Determinación precisa de los parámetros cristalográficos de la sacarosa pura y con impurezas usando difracción de Rayos X

Santiago Ameneiro, ICINAZ; Fabio Fajardo, ACC; Denys Simón, Comité Estatal de Estadísticas, Ángel Dago, CENIC; Ramón Pomés, ACC y Manuel Wong, ICINAZ

RESUMEN

En este trabajo reportamos las variaciones de los parámetros de la celda unitaria de cristales de sacarosa crecidos a partir de soluciones con impurezas de NaCl, KCl, CaCl₂ y CaSO₄ (25000 ppm) y con sobresaturaciones de 0,035 a 50°C.

Las mediciones se realizaron en un difractómetro automático de polvos y los picos fueron registrados discretamente con una precisión de 0,005° y con un tiempo de conteo que garantiza un error estadístico menor que el 1 %. El cálculo de los parámetros y sus errores se realizó usando un programa diseñado anteriormente por los autores.

Se encontraron diferencias significativas en los parámetros b de las celdas unitarias de los cristales crecidos en presencia de los cuatro tipos de impurezas en las soluciones. Estas diferencias reflejan cambios en el empaquetamiento de las moléculas de sacarosa lo que se explica por cambios en la efectividad de los grupos OH de éstas para formar enlaces de hidrógeno entre las moléculas debido a la presencia de estas sales.

ABSTRACT

In this work we report the changes of the unit cell parameters of sucrose crystals grown from solutions with NaCl, KCl, CaCl₂ and CaSO₄. Crystals were grown from solutions with supersaturation of 0,035, temperature of 50 °C and without stirring. Salt concentration in sucrose solutions was in every case 25000 ppm.

Measurements were made in an automatic powder diffractometer and the peaks were registered discretely with a precision of 0,005° and a counting time that guarantee a statistical error smaller than 1 %. The computation of the parameters and the errors were done automatically using a program made by the authors.

We found significant differences in the b parameters of unit cells of crystals grown from the four types of impure sucrose solutions used compared with the respective parameters of the crystals grown from pure sucrose solutions. This differences involve changes in the packing of sucrose molecules in the crystals; this is explained by the changes in the effectiveness of OH groups of sucrose molecules to form hydrogen bonds on account of the presence of these impurities in the sucrose solutions.

INTRODUCCIÓN

En anteriores trabajos /1-3/ se han reportado los resultados encontrados del efecto que sobre la velocidad de crecimiento de monocristales de sacarosa ejercen distintas sales inorgánicas de sodio, potasio y calcio presentes en la solución a partir de la cual crecen.

Estos resultados pueden resumirse en que la presencia de estas sales disminuye la velocidad de crecimiento de los cristales de sacarosa, siendo mayor este efecto a medida que aumentaba la concentración de las mismas.

Se planteó entonces como hipótesis, que este efecto se producía debido a la interacción de los iones que forman la sal con los grupos polares OH de las moléculas de sacarosa, restándole efectividad a los mismos para la formación de los enlaces de hidrógeno entre las distintas moléculas, dificultando así la formación del cristal.

En busca de evidencias que confirmen esta hipótesis, nos propusimos como objetivo, en el presente trabajo, la determinación precisa de los parámetros cristalográficos de la celda unitaria de los cristales crecidos a partir de soluciones que contienen NaCl, CaCl₂, KCl y CaSO₄ y de cristales crecidos a partir de solución pura y compararlos entre sí, ya que los cambios estructurales en los cristales están asociados a cambios energéticos en los mismos, los cuales son reflejo de las condiciones en que tuvo lugar el crecimiento.

Los cristales de sacarosa utilizados en el experimento fueron crecidos bajo las siguientes condiciones:

1. Sobresaturación de la solución igual a 0,035 donde la sobresaturación está definida por la relación $(C - C_0)/C_0$, en la cual C es el % de sacarosa en la solución sobresaturada y C_0 es el % de sacarosa en la solución saturada.
2. La temperatura a la cual se realizó el crecimiento fue de 50 °C.
3. Los cristales fueron crecidos sin agitación de la solución, lo que corresponde a una velocidad relativa cristal-solución prácticamente nula.
4. Las concentraciones de impurezas utilizadas fueron: 25000 ppm de NaCl, KCl, CaCl_2 y CaSO_4 .

En la determinación precisa de los parámetros cristalográficos de la celda elemental para cualquier simetría, Cernohorsky /4/ demostró que el error en el cálculo de éstos depende del ángulo θ del máximo de difracción, del error $\Delta\theta$ con que se mide dicho ángulo, de los índices de Miller (hkl) del máximo, así como de la exactitud con que se conoce la longitud de onda empleada en el experimento y que podemos representar como:

$$\Delta a \equiv f(\theta_i, \Delta\theta_i, h_i k_i l_i, \Delta\lambda)$$

En la determinación de la posición de la línea (θ_i), se utilizan generalmente dos criterios: la posición del máximo y la del centro de gravedad del perfil de la línea /5/. La elección de una u otra forma depende de las características del patrón de difracción obtenido en el experimento. Cuando el perfil del máximo es lo suficientemente estrecho, ambos criterios de medición pueden ser utilizados indistintamente, siendo más útil la posición del máximo por su simplicidad. En el presente trabajo la posición de la línea fue determinada mediante la posición del máximo debido a la calidad del patrón de difracción obtenido.

Es conocido la existencia de diferentes fuentes de errores sistemáticos, cuyas causas son físicas, geométricas e instrumentales del experimento /6/. Los autores en el trabajo /7/ demuestran que la acción sobre la posición del máximo de difracción de los diferentes errores sistemáticos presentes en el método difractométrico es comparable con la corrección introducida mediante el uso de un patrón externo, estando la diferencia dentro del error experimental de medición. En la corrección de las mediciones de los máximos de difracción para los diferentes cristales de sacarosa estudiados se utilizó en calidad de patrón externo NaCl tomado de un bloque monocristalino al que se le conocía el parámetro de la red con un error relativo de 3 partes por 100000.

Es imprescindible la selección adecuada de los máximos de difracción para el cálculo preciso de los parámetros de la celda elemental de forma que los índices de Miller correspondan a los más sensibles a éstos para la simetría del cristal estudiado, conjugado a su vez con la calidad del máximo de difracción (máximo intenso y bien definido para ángulos θ grandes).

Por ejemplo, para un sistema ortogonal (ver Gráfico 1) se representa el plano (601) en los ejes a, c y en línea de trazos las posiciones de los planos (601)' y (601)" si los parámetros c y a variaran la mitad respectivamente.

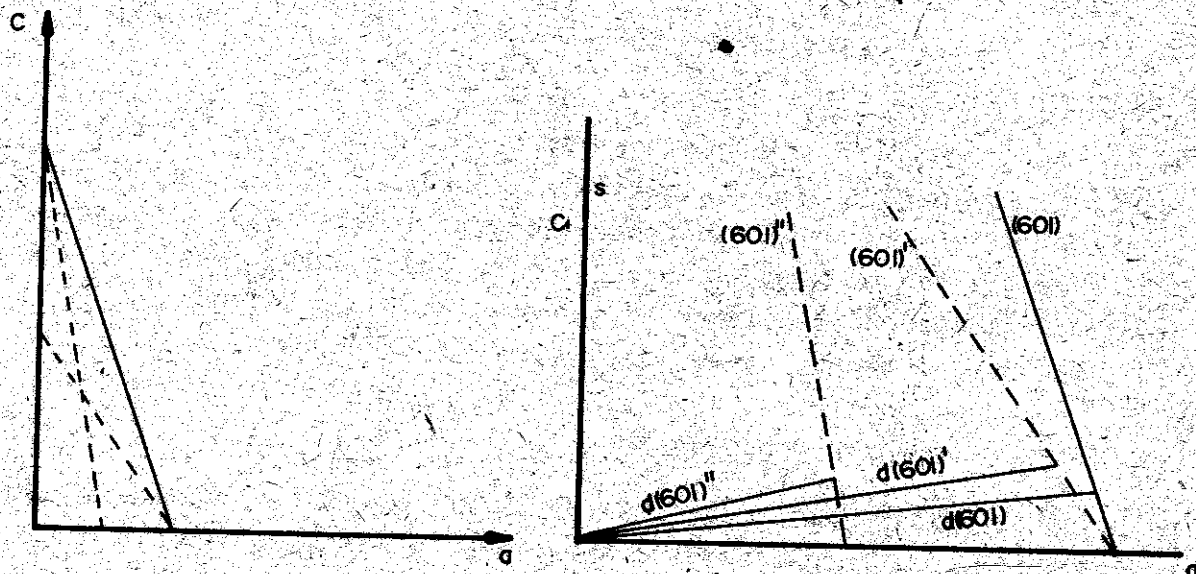


GRAFICO 1

Es evidente que los índices del plano analizado es más sensible al parámetro a que al parámetro c . Generalizando esta idea se propone en /8/ criterios de selección para todas las simetrías, siendo específicamente para el sistema monoclinico el siguiente criterio de selección:

Para el parámetro a : $kb^* \ll ha^* \gg lc^*$

" " " $b: ha^* \ll kb^* \gg lc^*$

" " " $c: ha^* \ll lc^* \gg kb^*$

" " " $\beta: h, l$ mínimos, k máximo y $ha^* \gg lc^*$

donde a^*, b^*, c^* son los parámetros recíprocos.

Los parámetros se calculan partiendo de la solución del sistema de ecuaciones que se obtiene de la forma cuadrática del sistema monoclinico:

$$\frac{1}{d_1^2} = Ah_1^2 + Bk_1^2 + Cl_1^2 - Eh_1l_1$$

$$A = \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} ; B = \frac{1}{b^2} ; C = \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta} ; E = \frac{2 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

Para la evaluación de los errores se diferencian las expresiones que se obtienen de la solución del sistema. Para el valor del error final se toma como criterio la ley de la adición de los errores casuales independientes de la forma:

$$\Delta A = \frac{\sum_{i \neq j \neq s \neq t}^4 \left| \Delta \left(\frac{1}{d_i^2} \right) \right| \begin{vmatrix} k_j^2 & l_j^2 & h_j l_j \\ k_s^2 & l_s^2 & h_s l_s \\ k_t^2 & l_t^2 & h_t l_t \end{vmatrix}}{\delta}$$

$$\delta = \begin{vmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & h_1 l_1 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & h_2 l_2 \\ h_3^2 & k_3^2 & l_3^2 & h_3 l_3 \\ h_4^2 & k_4^2 & l_4^2 & h_4 l_4 \end{vmatrix}$$

De forma similar se calculan ΔB , ΔC y ΔE . Y los errores son:

$$\Delta a = a \left(\left| \frac{\Delta A}{2A} \right| + \left| \cot \beta \cdot \Delta B \right| \right)$$

$$\Delta b = b \left(\left| \frac{\Delta B}{2B} \right| \right)$$

$$\Delta c = c \left(\left| \frac{\Delta C}{2C} \right| + \left| \cot \beta \cdot \Delta B \right| \right)$$

$$\Delta \beta = \cot \beta \left(\left| \frac{\Delta E}{E} \right| + \left| \frac{\Delta A}{2A} \right| + \left| \frac{\Delta C}{2C} \right| \right)$$

En el trabajo /9/ se propone un sistema ortonormalizado de cálculo preciso de los parámetros cristalográficos basado en estas ideas.

Para la elección de los máximos de difracción con los índices de Miller que cumplieran las exigencias de selección ya discutidas, se procedió a la asignación de índices de los máximos presentes en el patrón obtenido experimentalmente mediante la comparación con el patrón teórico calculado con el programa *SIMULATION* /10/, instrumentado por los autores en la computadora EC-1022, utilizándose como datos de entrada las coordenadas de las posiciones de los átomos del cristal de sacarosa pura, que fueron calculados por Hansen en el trabajo /10/ de refinamiento de esta estructura donde se reporta un valor final del factor R igual a 0,025. Los

máximos seleccionados que mejor satisfacen las exigencias pedidas en el patrón de difracción son: (241), (513), (502) y (214).

Las mediciones se realizaron en un difractómetro automático de polvos TUR-M62, con radiación K_{α} -Fe filtrada (λ_{α}) = 1,93728 Å registrándose el perfil de los picos mediante el registro discreto (por puntos) con una precisión de $\Delta\theta = 0,005^{\circ}$ con tiempo de conteo que garantiza un error estadístico menor del 1 % y un campo difraccional de $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0,303 \text{ Å}^{-1}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los parámetros precisos de los cristales crecidos en presencia de las diferentes impurezas.

TABLA 1. Parámetros de la celda elemental de cristales crecidos a partir de soluciones en presencia de las distintas impurezas (entre paréntesis el error en la última cifra)

Conc. de impurezas	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	V (Å ³)
0	10,8656 (8)	8,6986 (4)	7,7586 (6)	102,948 (5)	714,66 (8)
25000 ppm NaCl	10,8644 (8)	8,7025 (4)	7,7583 (6)	102,958 (5)	714,81 (8)
25000 ppm KCl	10,8631 (8)	8,7038 (4)	7,7615 (6)	102,954 (5)	715,17 (8)
25000 ppm CaCl ₂	10,8628 (8)	8,7014 (4)	7,7591 (6)	102,945 (5)	714,76 (8)
25000 ppm CaSO ₄	10,8658 (8)	8,7005 (4)	7,7586 (6)	102,967 (5)	714,80 (8)

Es criterio común en las determinaciones cristalográficas que cuando la diferencia entre los parámetros análogos de las celdas unitarias es mayor o igual que dos veces el error, que se acepte que las diferencias encontradas entre ellos sean significativas. Siguiendo este criterio observamos que existen diferencias significativas entre los parámetros *b* de las celdas unitarias de los cristales crecidos en las cuatro soluciones impuras con respecto a igual parámetro de los cristales crecidos en solución pura, como se observa en la Tabla 2.

TABLA 2. Diferencia entre los parámetros de la celda elemental de los cristales crecidos con impurezas respecto a los crecidos en solución pura (entre paréntesis el error en la última cifra)

Conc. de impurezas	$\Delta a \times 10^{-4} \text{ Å}$	$\Delta b \times 10^{-4} \text{ Å}$	$\Delta c \times 10^{-4} \text{ Å}$	$\Delta \beta^{\circ} \times 10^{-3}$	$\Delta V \times 10^{-2} \text{ Å}^3$
25000 ppm NaCl	- 12 (16)	39 (9)	- 3 (12)	10 (10)	15 (16)
25000 ppm KCl	- 25 (16)	52 (9)	29 (12)	6 (10)	51 (16)
25000 ppm CaCl ₂	- 28 (16)	28 (9)	5 (12)	- 3 (10)	10 (16)
25000 ppm CaSO ₄	2 (16)	19 (9)	0 (12)	19 (10)	14 (16)

En un cristal, el valor de los parámetros de la celda unitaria está determinado por el grado de empaquetamiento de los iones, átomos o moléculas que lo forman. En el caso de los cristales de sacarosa el empaquetamiento de las moléculas está determinado por los enlaces de hidrógeno que se forman, los cuales son 7 por cada unidad asimétrica incluyendo 2 intramoleculares.

Ya que los parámetros de la celda unitaria dependen del grado de empaquetamiento de las moléculas en el cristal, y que éste a su vez depende de los enlaces de hidrógeno existentes, podemos deducir que las variaciones encontradas en los parámetros de la celda se deben a variaciones en la orientación y energía de los enlaces de hidrógeno existentes.

Cualquier variación en la disposición espacial de las moléculas está asociada a una variación de la energía del cristal y, por tanto a una variación en el trabajo de formación del mismo. Esta variación se debe a la existencia de factores que alteran las condiciones de crecimiento del cristal. En nuestro caso el único factor diferente que existe en el crecimiento de los distintos cristales es la presencia o ausencia de impurezas en las soluciones a partir de las cuales crecieron.

De esta forma, la presencia de estas impurezas en las soluciones implica una alteración en la formación de los enlaces de hidrógeno y por ende a una alteración en la efectividad de los grupos polares OH de formar este tipo de enlaces.

CONCLUSIONES

Se encontraron diferencias significativas entre los parámetros b de los cristales crecidos en presencia de NaCl, KCl, CaCl₂ y CaSO₄ e igual parámetro de los cristales crecidos a partir de soluciones puras de sacarosa. Estas diferencias implican variaciones en el grado de empaquetamiento de las moléculas en el cristal lo que se explica por la alteración de la efectividad de los grupos OH de las moléculas de sacarosa de formar puentes de hidrógeno entre sí debido a la presencia de estas impurezas.

BIBLIOGRAFÍA

- / 1/ Ameneiro, S.
Rev. Cubana de Física, IV(1), 1984.
- / 2/ Ameneiro, S. y R. Pomés
Notas de Física, UNAM, 6(2), 1983.
- / 3/ Ameneiro, S.; M. Wong y R. Pomés
Rev. Cubana de Física, V(2), 1985.
- / 4/ Cernohorsky, M.
Prace Brnenske Zaklad. CSAV, 31(2), 1959.

- / 5/ Taylor, J.; M. Mack y W. Parrish
Acta Cryst., 17, 1229, 1964.
- / 6/ Jeiker, D.M. y L.S. Zevin
Rentgenoskaiia Difraktsiia, Fizmatizd, Moscú, 1963.
- / 7/ Durruthy, G., F. Fajardo y R. Pomés
Revista Cubana de Física (en imprenta).
- / 8/ Afonina, G.G.; S.K. Filatov y V.A. Frank-Kamenetskii
Kristallografiia, 17, 214, 1972.
- / 9/ Durruthy, G.; F. Fajardo y R. Pomés
Rev. Cubana de Física, 1(2), 1981.
- / 10/ Hanson, J.C.; L.C. Sisko y L.L. Jansen
Acta Cryst., B29, 797, 1973.
- / 11/ Brown, G.M. y H.A. Levy
Science, 141(6), 1963.

Estados localizados de tipo solitones en la teoría de transiciones de fase bajo la acción de un campo externo constante

Jorge A. González, Universidad de Camagüey

RESUMEN

Se investiga la ecuación diferencial no lineal de Guinzburg-Landau para las transiciones de fase con la presencia de un campo externo efectivo. Se obtienen las condiciones necesarias para que la ecuación tenga soluciones de tipo solitón. Se halla la solución exacta que describe un bell-solitón. Este se forma cuando el campo externo efectivo es desigual de cero. Se estudian las características del bell-solitón. Se calcula la energía y se investiga la estabilidad.

ABSTRACT

The non-linear differential equation of Guinzburg and Landau is investigated for the phase transitions in an effective external field.

The necessary conditions which give rise to solutions of the soliton type are obtained.

The exact solution that describes a bell soliton is found. It exists when the external field is not equal to zero. Its characteristics are studied; the energy is calculated, the stability is investigated.

En la física estadística moderna las transiciones de fase ocupan un lugar importante. Las transiciones de fase de primer tipo se caracterizan por la creación de determinadas formaciones localizadas de la nueva fase dentro de la anterior. La energía y otras características del sistema sufren un salto escalonado.

A la investigación de las propiedades de estas formaciones se han dedicado varios trabajos teóricos y experimentales [1-9]. Dentro de ellos una especial atención merecen los trabajos basados en la teoría fenomenológica de Landau [10].

En el presente artículo se partirá del formalismo de la teoría del campo tomando como base la lagrangiana:

$$L = D \left\{ \frac{1}{2C^2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^2 - \frac{1}{2} |\vec{\nabla} \varphi|^2 + \frac{\alpha'}{2} \varphi^2 + \frac{\gamma'}{3} \varphi^3 + \frac{\beta'}{4} \varphi^4 - h' \varphi + R \right\} \quad (1)$$

Aquí D , C , α' , γ' , β' son constantes respecto a las coordenadas y al tiempo y dependen de las características físicas específicas del sistema.

$$R = h' \varphi_{(\infty)} - \frac{\alpha'}{2} \varphi_{(\infty)}^2 - \frac{\gamma'}{3} \varphi_{(\infty)}^3 - \frac{\beta'}{4} \varphi_{(\infty)}^4$$

φ es la función del campo que va a jugar el papel de parámetro de orden para describir la transición de fase.

h' es el campo externo.

La lagrangiana (1) cuando $h = \gamma = 0$ representa el modelo de Guinzburg Landau, también conocido como modelo de Higgs. Representemos (1) como:

$$L = D \left\{ \frac{1}{2C^2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^2 - \frac{1}{2} |\vec{\nabla} \varphi|^2 - U(\varphi) \right\} \quad (2)$$

En este modelo $U(\varphi)$ posee un máximo y dos mínimos. Precisamente entre esos dos estados estables se supone que ocurre la transición de fase.

Si consideramos $\alpha\gamma' = 0, h'$ constante, entonces los mínimos de $U(\varphi)$ son asimétricos (uno es más alto que el otro) y la probabilidad de los estados es diferente.

La transición entre estos estados es de primer tipo.

Esta teoría es aplicable a las transiciones de fase termodinámica con temperatura crítica finita.

En cada caso el parámetro de orden φ y los coeficientes de la ecuación pueden tener diferente sentido.

Por ejemplo, en la transición de fase vapor-líquido φ juega el papel de la densidad, $U(\varphi)$ es la energía libre del sistema en función de la

densidad y el campo externo h' es proporcional a la presión [5] (Los coeficientes α' , γ' , β' dependen de la temperatura).

Al analizar las transiciones estructurales en cuerpos sólidos ϕ representa el desplazamiento de los átomos de su posición de equilibrio en el cristal, mientras $U(\phi)$ es el potencial en el cual ellos se mueven debido a la interacción mutua [11].

Si estudiamos las transiciones en ferromagnéticos ϕ sería el momento magnético $U(\phi)$ la energía libre, h un campo magnético externo [10].

El trabajo está distribuido de la siguiente forma:

En la primera parte se hará una investigación cualitativa de la ecuación para mostrar qué tipos de soluciones tiene.

Nos van a interesar principalmente soluciones localizadas que pueden describir formaciones interfásicas.

Luego se estudiará la función-solución y se le dará una interpretación física. Se calculará la energía de la formación y se investigará su estabilidad.

ESTADOS LOCALIZADOS

De la lagrangiana (1) se deduce la siguiente ecuación:

$$\Delta\phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} + \alpha' \phi + \gamma' \phi^2 + \beta' \phi^3 = h' \quad (3)$$

Vamos a considerar que el sistema es cuasiunidimensional (ϕ va a depender sólo de la coordenada x' y el tiempo t):

$$\frac{\partial^2 \phi}{x'^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} + \alpha' \phi + \gamma' \phi^2 + \beta' \phi^3 = h \quad (4)$$

Nos interesan soluciones que se desplazan a lo largo del eje X' con una velocidad constante v . Por eso introducimos el argumento $x = x' - vt$

La ecuación (4) toma la forma:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} + \alpha \phi + \gamma \phi^2 + \beta \phi^3 = h \quad (5)$$

$$\text{Donde } \alpha = \frac{\alpha'}{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \quad \gamma = \frac{\gamma'}{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \quad \beta = \frac{\beta'}{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \quad h = \frac{h'}{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

La ecuación (5) será investigada con ayuda de los métodos de la teoría cualitativa de ecuaciones diferenciales.

Los puntos críticos (ver [9] y [11]) en el plano de fase $\left(\frac{d\phi}{dx}, \phi\right)$ están dados por las siguientes condiciones

$$\frac{d\phi}{dx} = 0$$

$$\alpha\phi + \gamma\phi^2 + \beta\phi^3 = h$$

(6)

Podemos transformar la ecuación cúbica (6) con la sustitución

$$\phi = y - \frac{\gamma}{3\beta}$$

y obtenemos

$$y^3 - py + q = 0$$

$$p = -\frac{\alpha}{\beta} + \frac{\gamma^2}{3\beta^2}, \quad q = \frac{2\gamma^3}{27\beta^3} - \frac{\alpha\gamma}{3\beta^2} - \frac{h}{\beta}$$

(7)

Las raíces de la ecuación (7) se expresan por las fórmulas

$$y_1 = \sqrt[3]{\frac{1}{3}} (u + v)$$

$$y_2 = -\frac{1}{6} (u + v) - \frac{\sqrt{3}}{6} (u - v) i$$

$$y_3 = -\frac{1}{6} (u + v) + \frac{\sqrt{3}}{6} (u - v) i$$

(8)

donde

$$u = \sqrt[3]{-\frac{27}{2} q + \frac{3}{2} \sqrt{27 q^2 - 4 p^3}}$$

$$v = \sqrt[3]{-\frac{27}{2} q - \frac{3}{2} \sqrt{27 q^2 - 4 p^3}}$$

La ecuación (5) posee soluciones localizadas si en el plano de fase

$\left(\frac{d\phi}{dx}, \phi\right)$ existen tres puntos críticos.

Por ejemplo dos puntos de ensilladura y un centro.

En los trabajos [9] y [11] del autor se da una explicación detallada de este aspecto.

Y bien, para que existan tres puntos críticos es necesario que la ecuación cúbica (7) tenga tres raíces, que se cumple cuando

$$\frac{q^3}{4} - \frac{p^3}{27} < 0$$

(9)

Esto es equivalente al hecho de que el potencial $u(\phi)$ en (2) posee dos mínimos y un máximo.

La condición (9) determina el intervalo de valores de h que permiten la existencia de soluciones localizadas:

$$h_2 < h < h_1$$

$$h_{1,2} = \frac{2}{27} \frac{\gamma^3}{\beta^2} - \frac{\alpha\gamma}{3\beta} \pm \sqrt{\frac{4}{27} \beta^2 \left(-\frac{\alpha}{\beta} + \frac{\gamma^2}{3\beta^2} \right)^3} \quad (10)$$

En adelante tomaremos $\alpha > 0$, $\beta < 0$ que se corresponden con la teoría de Landau inicial.

Si $h = 0$ la condición (9) siempre se cumple.

Cuando $\gamma = 0$, $h \neq 0$. Es necesario $h^2 < -\frac{4}{27} \frac{\alpha^3}{\beta}$.

Es decir existe un valor crítico $h_L^2 = -\frac{4}{27} \frac{\alpha^3}{\beta}$ que si $|h| > |h_L|$ entonces no existen soluciones localizadas.

Cuando $\gamma = 0$ y $h^2 \ll -\frac{4}{27} \frac{\alpha^3}{\beta}$, las raíces de (7) se pueden aproximar hasta el primer orden con respecto a h :

$$y_1 \approx \frac{h}{\alpha}, \quad y_2 \approx \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} - \frac{h}{2\alpha}, \quad y_3 \approx -\sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} - \frac{h}{2\alpha} \quad (11)$$

Realizando el cambio de variable $\phi = \psi - \frac{\gamma}{3\beta}$ en (5) obtenemos

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - p\beta\psi + \beta\psi^3 = -\beta q \quad (12)$$

Este resultado permite ver que la presencia del miembro $\gamma\phi^2$ en la ecuación es equivalente a la creación de cierto campo externo efectivo

$$h_{ef} = h + \frac{\alpha\gamma}{3\beta} - \frac{2\gamma^3}{27\beta^2} = -\beta q \quad (13)$$

y a la reestructuración de las constantes α y β .

Multipliquemos la ecuación (5) por $\frac{d\phi}{dx}$ e integremos una vez con respecto a dx .

$$\text{Resulta } \frac{1}{2} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 + \frac{\alpha}{2} \phi^2 + \frac{\gamma}{3} \phi^3 + \frac{\beta}{4} \phi^4 = h\phi + A$$

$A = \text{const.}$

De aquí fácilmente se calcula la primera integral de la ecuación.

$$x - x_0 = \frac{d\phi}{\sqrt{A + h\phi - \frac{\alpha}{2}\phi^2 - \frac{\gamma}{3}\phi^3 - \frac{\beta}{4}\phi^4}}$$

Esta integral contiene todas las soluciones de la ecuación.

Las soluciones que describen estados localizados se dan por la expresión.

$$\phi = \frac{2\sqrt{2P} (P - 3y^2)}{(P - y^2)e^k + Pe^{-k} + 2y\sqrt{2P}} + y - \frac{y}{3\beta} \quad (14)$$

donde

$$K = \sqrt{\beta(P - 3y^2)} (X - X_0), \quad X_0 = \text{const}$$

(Ver (7) y (8)).

La magnitud Y es una de las raíces de la ecuación cúbica (7). Cuando $q > 0$, $Y = Y_2$, cuando $q_3 < 0$, $Y = Y_3$.

La solución (14) se puede comprobar con una simple sustitución en (5).

Si $q \neq 0$ el gráfico de la función (14) tiene forma de campana con una asíntota horizontal que coincide para $X \rightarrow \infty$ y $X \rightarrow -\infty$. Cuando $q > 0$ la campana está invertida.

Este tipo de soluciones con estas características recibe el nombre inglés de bell-soliton (Figura 1).

El extremo (mínimo cuando $q > 0$) del bell-soliton se expresa por la fórmula.

$$\phi_m = \sqrt{2(P - y^2)} - y \quad (15)$$

Mientras que $\phi \rightarrow y - \frac{y}{3\beta}$ cuando $x \rightarrow \pm \infty$.

Sea $q = 0$. Entonces $Y = -Y_3 = Y_2 = \sqrt{P}$ (Vea (7) y (8)).

La solución (14) se convierte en la conocida

$$\phi = \sqrt{P} \tanh \sqrt{-\frac{\beta P}{2}} (X - X_0) - \frac{y}{3\beta} \quad (16)$$

En este caso el gráfico de la función-solución tiene forma de escalón con diferente comportamiento asintótico en $+\infty$, $-\infty$ (Figura 2).

$$\phi \rightarrow \sqrt{P} - \frac{y}{3\beta}, \quad X \rightarrow \infty$$

$$\phi \rightarrow -\sqrt{P} - \frac{y}{3\beta}, \quad X \rightarrow -\infty$$

Las soluciones con estas características se llaman kink-soliton.

Una buena recopilación de trabajos sobre estos solitones se puede encontrar en [12].

La función

$$\phi = -\sqrt{P} \tanh \sqrt{-\frac{\beta P}{2}} (X - X_0) - \frac{y}{3\beta} \quad (17)$$

También es solución de (5) cuando $q = 0$.

Su gráfico sería un escalón con sentido contrario al representado en la Figura 2.

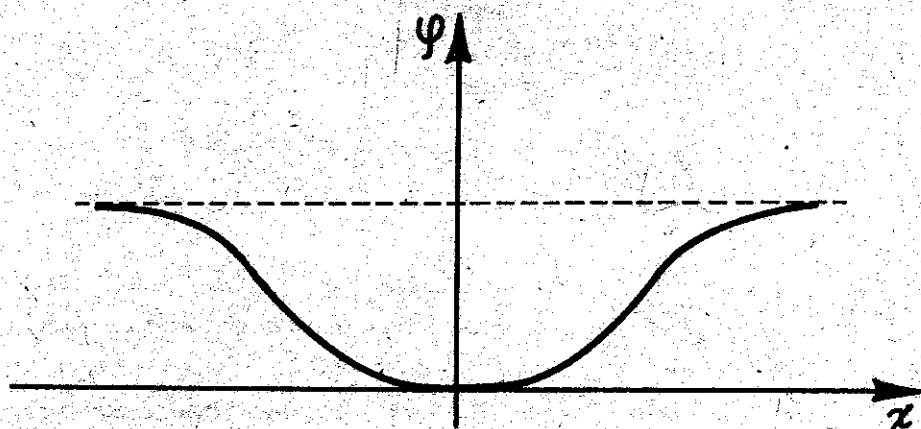


FIG. 4 Gráfico de la solución de la ecuación (5) para el caso $q > 0$ (Bell - Solitón)

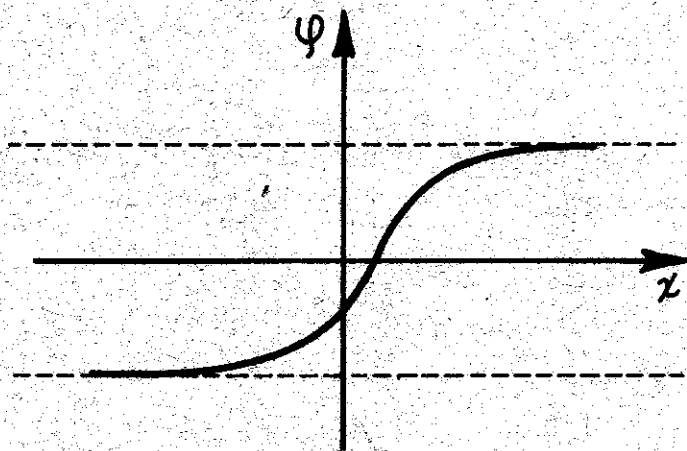


FIG. 2 Gráfico de la solución de la ecuación (5) en el caso $q = 0$ (Kink - Solitón)

A esta solución se le llama antikink-solitón.

Ahora, observemos la solución (14) calculada en este trabajo. Su forma es de dos escalones con sentido opuesto.

Podemos interpretarla como un estado ligado de dos kinks (un kink y un antikink).

Es decir, describe una doble barrera que aísla un intervalo que se encuentra en una fase del espacio exterior que se encuentra en otra fase.

La distancia entre los dos kinks es inversamente proporcional a q (al campo externo efectivo).

Es necesario aclarar que se toma como distancia entre ellos o la distancia entre los dos puntos de inflexión de la función.

Cuando $q = 0$ la distancia entre los kink-solitones es infinita y como es natural podemos ver sólo a uno de ellos.

A medida que q aumenta disminuye la distancia y aumenta la deformación estructural de los kink-solitones. Esto se debe a la interacción entre ellos.

Este proceso se puede observar en la Figura 3. Los gráficos están hechos cualitativamente y siempre se ha tomado la constante X_0 (la cual surge debido a la invariancia translacional de la ecuación) de tal forma que el mínimo se encuentre sobre el eje de coordenadas vertical.

Considerando la lagrangiana (1) la función de Hamilton será

$$H = D \left\{ \frac{1}{2c^2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} |\vec{\nabla} \varphi|^2 + u(\varphi) \right\}$$

La energía de la formación localizada que se está estudiando puede ser calculada como

$$\epsilon = \int_{-\infty}^{\infty} H \cdot dx \quad (18)$$

Con el aumento del campo externo efectivo y por supuesto con la disminución de la distancia entre los kink-solitones decrece la energía.

Cuando q toma su valor crítico $q_c^2 = \frac{4}{27} p^3$ los solitones kink y antikink se aniquilan y la solución se convierte en una recta (la energía se hace cero) $\varphi = \sqrt{\frac{p}{3}} - \frac{\gamma}{3\beta}$ (ver Figura 3).

Para hacer menos engorrosos los cálculos tomemos

$$h^2 \ll -\frac{4}{27} - \frac{\alpha^3}{\beta}, \quad \gamma = 0$$

(El resultado (12) nos dice que cualitativamente esto no cambia nada).

En una primera aproximación con respecto a h :

$$\epsilon = 2D \left\{ \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(-\frac{\alpha\sqrt{\alpha}}{\beta} \right) - \frac{2h}{\sqrt{-2\beta}} - \frac{2}{3} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{-2\beta}} - \frac{\sqrt{2}h}{\sqrt{\alpha}} \right) \sqrt{\frac{2h}{\alpha} \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}} \right\} \quad (19)$$

El valor de la energía del kink es bien conocido

$$\epsilon_{\text{kink}} = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(-\frac{\alpha\sqrt{\alpha}}{\beta} \right) D$$

Y por tanto

$$\epsilon_{\text{bell}} = 2 \epsilon_{\text{kink}} - f^*(h) \quad (20)$$

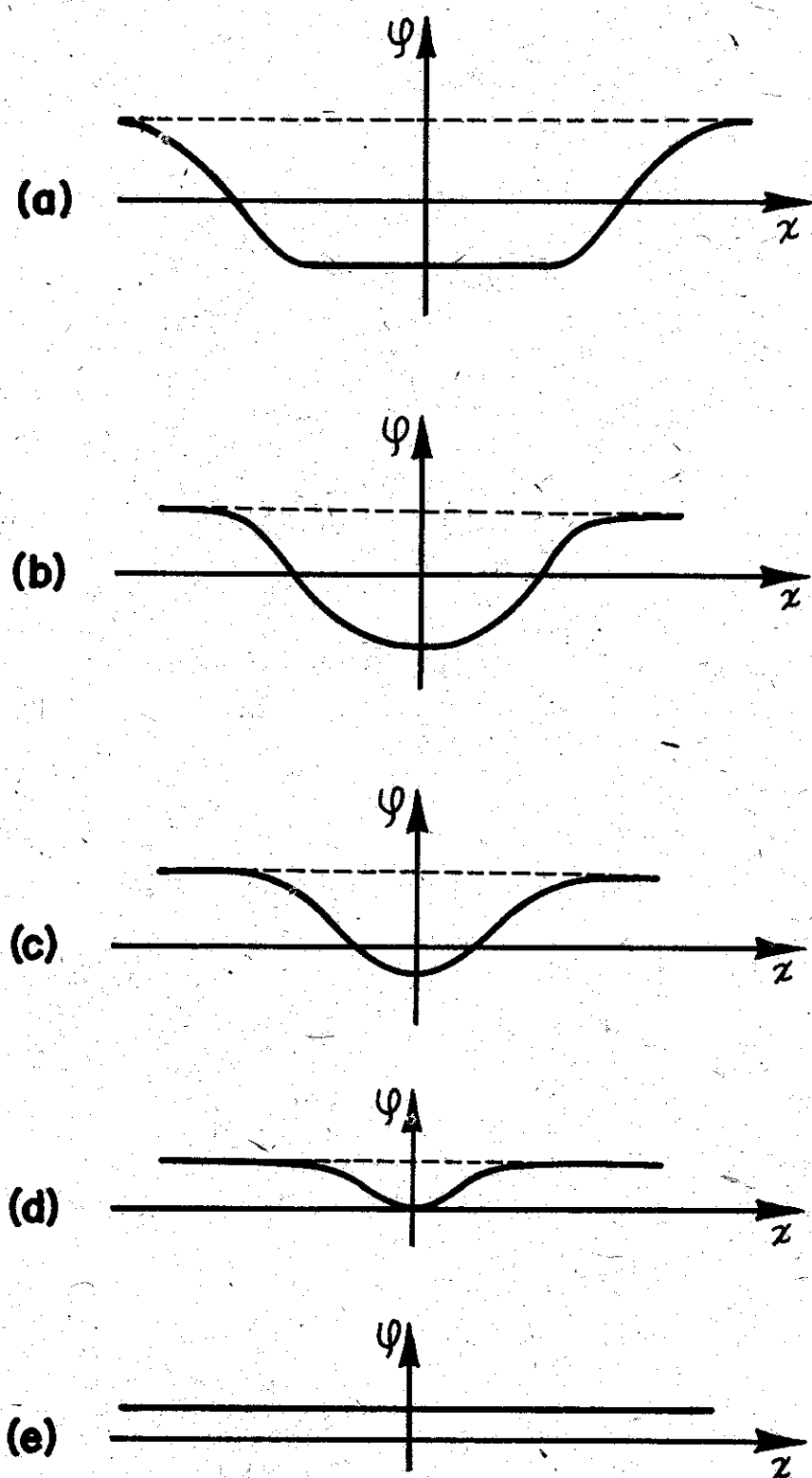


FIG. 3 A medida que aumenta q disminuye la distancia entre los kinks y aumenta la deformación estructural de los mismos.

Es decir $\varepsilon_{\text{bell}} \leq 2\varepsilon_{\text{kink}}$

Cuando el campo externo es cero podemos interpretar la solución como un kink y un antikink a una distancia infinita uno del otro.

ESTABILIDAD DEL SOLITÓN

Investigaremos la estabilidad de la solución encontrada por el método tradicional [12] que se basa en el estudio de la evolución de pequeñas perturbaciones alrededor de la solución de tipo solitón encontrada φ_s .

De esta forma tenemos el siguiente problema:

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \alpha \varphi + \beta \varphi^3 = h \quad (21)$$

$$\varphi = \varphi_s + \bar{\varphi}$$

donde $|\bar{\varphi}| \ll |\varphi_s|$

Para $\bar{\varphi}$ obtenemos la siguiente ecuación linealizada

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial x^2} + \alpha \bar{\varphi} + 3\beta \varphi_s \bar{\varphi} = 0 \quad (22)$$

Separando las variables buscamos la solución como

$$\bar{\varphi} = f(x) e^{\lambda t}$$

donde f satisface la ecuación

$$-\frac{d^2 f}{dx^2} - (\alpha + 3\beta \varphi_s) f = -\frac{\lambda^2}{c^2} f \equiv E f \quad (23)$$

El problema se ha reducido a encontrar las funciones y valores propios de un operador diferencial lineal. La ecuación (23) tiene incluso la misma forma de la ecuación de Schrodinger φ_s satisface la ecuación

$$\frac{d^2 \varphi_s}{dx^2} + \alpha \varphi_s + \beta \varphi_s^3 = h \quad (24)$$

Derivando (24) con respecto a x resulta

$$\frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{d\varphi_s}{dx} \right) + (\alpha + 3\beta \varphi_s^2) \frac{d\varphi_s}{dx} = 0 \quad (25)$$

Y es fácil ver que $f = \frac{d\varphi_s}{dx}$ es solución de la ecuación (23) cuando $\lambda = 0$.

El modo cero encontrado existe debido a la simetría de traslación de la ecuación.

Cuando $h \neq 0$ ϕ_s es un bell-soliton, por lo tanto $\frac{d\phi_s}{dx}$ tiene un cero y debe existir un estado cuya solución no tiene ceros con menor energía.

$$\text{Es decir con } E \equiv -\frac{\lambda^2}{c^2} < 0$$

Esto significa que existe un estado cuyo valor propio es positivo lo que hace inestable la solución.

En el modelo de Higgs ($h = 0$) el kink es estable (Ver [12]).

El bell-soliton obtenido aquí resulta inestable. Sin embargo es de esperar que si se presentan fuertes perturbaciones transversales (dependen de la coordenada y), estos destruyan la inestabilidad como ocurre con el bell-soliton de la ecuación de Klein-Gordon cuya estabilidad fue investigada por Makhankov en [12].

Independientemente de esto incluso las formaciones inestables tienen gran importancia en la descripción de los sistemas físicos estudiados y su aporte depende del tiempo de vida de las mismas.

CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvo la solución exacta (14) de la ecuación de Guinzburg-Landau en presencia de un campo externo efectivo (4), la cual describe estados localizados durante transiciones de fase.

Estas soluciones se identifican con formaciones en las cuales cierta parte del espacio se encuentra en una fase y el resto en otra fase.

La desigualdad (10) determina la condición necesaria entre los parámetros de la ecuación para que exista este tipo de soluciones.

En el artículo se hace un estudio completo de las características de la solución: si el campo externo efectivo es igual a cero la solución es del tipo kink-soliton. Inmediatamente que el campo externo efectivo se hace diferente de cero la solución es un bell-soliton. Esta última describe una doble barrera interfásica.

El bell-soliton que se forma también se puede analizar como un estado ligado de un kink y un antikink.

La distancia entre los kinks y la energía del estado ligado disminuyen cuando aumenta el campo externo.

En la Figura 3 se observa cómo aumenta la deformación estructural de los kinks a medida que se acercan. Esto se debe a la interacción entre ellos. El campo externo puede servir de medida de la interacción.

La energía del soliton se expresa por la fórmula (19).

Resulta que la energía del bell-soliton es menor que la energía de dos kinks tomados separadamente. La energía de enlace $\Delta\epsilon = 2\epsilon_{\text{kink}} - \epsilon_{\text{bell}}$ es una función del campo externo efectivo.

Esta energía se irradia al formarse un bell de dos kinks. Makhankov en [12] analiza la interacción entre un kink y un antikink dentro de los marcos del modelo de Higgs ($\hbar = 0$). El estado inicial que él examina es el siguiente.

$$\phi_{\text{in}}(x,0) = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} \left\{ \tanh h \left[\sqrt{\frac{\alpha}{2}} (x' - V \cdot t - X_0) \right] - \tanh h \left[\sqrt{\frac{\alpha}{2}} (x' + V \cdot t + X_0) \right] - 1 \right\} \quad (26)$$

que cualitativamente tiene la misma forma de nuestro bell-soliton.

La función (26), sin embargo, no es una solución exacta de la ecuación de Higgs. Makhankov calcula la energía en dependencia de la distancia entre los kinks y su comportamiento coincide con el aquí obtenido cualitativamente. A este estado ligado se le da el nombre de bión.

Makhankov estudia la evolución del bión por medio de computadoras.

Sería interesante examinar la evolución del bell-soliton (14) utilizando la ecuación (4).

Aquí se llegó al resultado que el bell-soliton (14) es inestable con respecto a perturbaciones longitudinales. Esto debe conducir a que el bell-soliton evolucione hacia un estado estacionario estable: el mínimo absoluto del potencial.

En la teoría de transiciones de fase esto se interpretaría de la siguiente forma: inicialmente se forma una zona finita que posee una nueva fase dentro de la vieja fase. Luego esta zona se iría extendiendo hasta ocupar todo el espacio, desapareciendo la vieja fase.

Aquí hemos analizado la ecuación en forma general ya que para cualquier tipo de transición las características analizadas son similares. Es decir estamos ante fenómenos universales. Para concretar podemos poner el siguiente ejemplo.

En las transiciones estructurales en cuerpos sólidos los kink-solitones describen las paredes de dominio interfásicas. De esta forma el Cell-soliton sería una doble pared (un estado ligado de una pared y una *anti-pared*). Este estado de equilibrio existe debido a la compensación de la fuerza de atracción entre el kink y el antikink y el campo externo que trata de separarlos.

Al estudiar la dependencia de que de la distancia entre las paredes interfásicas podemos conocer cómo se comporta el potencial de interacción entre ellas. Este comportamiento se pudiera verificar experimentalmente.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece el análisis de los resultados y los comentarios críticos del profesor V. Oleynik de la Universidad de Odessa, URSS. También fueron muy útiles las discusiones del trabajo en las cuales participaron Alejandro Cabo y Augusto González del IMACC, Academia de Ciencias de Cuba.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Bruce, A. y R. Kauly
Transiciones de fase estructurales, Moscú, Mir., 1984.
- (2) Pikin, S.A.
Transiciones estructurales en cristales líquidos. Moscú, Nauka, 1981.
- (3) Patashinsky, A.Z. y V.L. Pokrovsky
Teoría de fluctuaciones en las transiciones de fase, Moscú, Nauka, 1975.
- (4) Coleman, S.
Destino del falso vacío. Teoría semiclásica Physical Review D Vol. 15, No. 10, 1977.
- (5) Patashinsky, A.Z. y B.I. Shumilo
Teoría de la nucleación en transiciones de fase de primer tipo. Preprint del Instituto de Física Nuclear. Academia de Ciencias, URSS, Novosibirsk, 1979.
- (6) Skripov, V.P.
Líquido metaestable. Moscú, Nauka, 1972.
- (7) Kidiarov, B.I.
Cinemática de la formación de cristales en la fase líquida. Novosibirsk, Nauka, 1979.
- (8) González, J.A.
Particularidades de la nucleación durante transiciones de fase de primer tipo en un campo externo. Trabajo de diploma. Universidad de Odessa. URSS. Presentado en el forum científico de la Universidad de Odessa, 1984.
- (9) González, J.A.
Soluciones exactas de la ecuación no lineal del campo en la teoría de sexto orden y superior. Trabajo presentado en el III Simposio de la Sociedad Cubana de Física, Santiago de Cuba, 1985. En prensa de la Revista Cubana de Física.
- (10) Landau, L.D. e I.M. Lifshits
Física Estadística. Parte 1, Moscú, Nauka, 1976.

(11) González, J.A.

Kink-solitones durante transiciones de fase con parámetros de orden que interactúan. Enviado a la Revista Cubana de Física para su publicación, 1985.

(12) Makhankov, V.G.

Solitones en sistemas no integrables. Phys. Report, Vol. 35, Pág. 1, 1978.

(13) Makhankov, V.G.

Solitones y experimentos numéricos. Fizika elementarnykh chastits i atomnoye yadro, Vol. 14, Moscú, 1981.

Estructuras de derivados nitro en posición 1 y 3 de metilindolizinas

O. Au.; V.A. Tafeenko y L.A. Aslanov
Universidad de Oriente, Universidad Estatal de Moscú

RESUMEN

Se determinan las estructuras cristalinas de 2-metil-3-nitroindolizina (I), 2,8-dimetil-3-nitroindolizina (II), 2-metil-1-nitroindolizina (III), y 2,8-dimetil-1-nitroindolizina (IV) por métodos directos y refinados con valores R de 0,042 (I y II), 0,033 (III) y 0,074 (IV) para 1 113, 991, 826 y 2 181 reflexiones respectivamente. Todos los compuestos son monoclinicos. El compuesto IV tiene dos moléculas cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica.

ABSTRACT

The crystal structures of 2-methyl-3-nitroindolizine (I), 2,8-dimethyl-3-nitroindolizine (II), 2-methyl-1-nitroindolizine (III) and 2,8-dimethyl-1-nitroindolizine (IV) have been determined by direct methods and refined to R values of 0,042 (I y II), 0,033 (III) and 0,074 (IV) for 1 113, 991, 826 and 2 181 reflections. All compounds are monoclinic. Compound IV has two crystallographically independent molecules in the asymmetric unit.

INTRODUCCIÓN

La indolizina (Figura 1) y sus derivados son compuestos que, aparte de su interés académico en cuanto a su síntesis y propiedades, tienen interés práctico por sus propiedades farmacológicas¹, usos como agentes fotográficos² o por ser intermediarios de productos con estas propiedades.

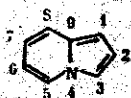


Figura 1.

La indolizina presenta todas las reacciones de los compuestos aromáticos, entre ellas la sustitución electrofílica. En la indolizina y en la indolizina sustituida, la sustitución electrofílica parece depender de los reaccionantes y de las condiciones experimentales. Ejemplo de ello es la nitración³.

Los nitro derivados en posición 6 y 8 de la indolizina han sido estudiados por rayos X y sus estructuras cristalinas han sido determinadas⁴. Sin embargo, los derivados nitro en posición 1 y 3 no han sido estudiados todavía por rayos X, aunque si han sido estudiados por espectroscopía de masa⁵ y recientemente se ha determinado su facilidad de protonación en ácidos fuertes⁶.

El objetivo del presente trabajo es la determinación de las estructuras de 2-metil-3-nitroindolizina (I), 2,8-dimetil-3-nitroindolizina (II), 2-metil-1-nitroindolizina (III) y 2,8-dimetil-1-nitroindolizina (IV) por medio de los rayos X y relacionar los datos de las mismas con los resultados obtenidos previamente para compuestos similares.

PARTE EXPERIMENTAL

Los compuestos I-IV se obtuvieron por reacción de 2-metilindolizina o 2,8-dimetilindolizina con ácido nítrico y ácido sulfúrico⁷. Los nitro isómeros se separan por cromatografía de columna. Anal. calc. para $C_9H_8O_2N_2$ (I y III): C 61,39; H 4,58; O 18,16; N 15,90. Encontrado: C 61,59; H 4,52; N 16,25 para III y C 61,10; H 4,49; N 16,40 para I. Anal. calc. para $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (II y IV): C 63,15; H 5,30; O 16,82; N 14,73. Encontrado: C 63,2; H 5,30 para II y C 63,5; H 5,40 para IV.

Se utilizaron cristales apropiados para el estudio por rayos X. El examen preliminar y la recolección de los datos se realizó en un difractómetro automático CAD-4 equipado con monocromador de grafito y radiación Mo K α .

Las constantes de la celda y la matriz de orientación para la recolección de los datos se obtuvieron a partir de 25 reflexiones.

Los grupos espaciales se determinaron a partir de las extinciones sistemáticas ($h01$, $1=2n$; $0k0$, $k=2n$ para I; $h01$, $h=2n$; $0k0$, $k=2n$ para II; $h01$, $h+1=2n$; $0k0$, $k=2n$ para III y IV). Para el compuesto II las posiciones equivalentes del grupo espacial $P2_1/a$, una disposición alternativa de $P2_1/c$, son $\frac{1}{2}(x,y,z)$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -z$.

Un resumen de los datos de los cristales se dan en la Tabla I.

TABLA I

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE LOS COMPUESTOS I-IV

Compuesto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	z	Grupo Espacial
I	7,486(2)	16,008(3)	7,858(2)	119,03(2)	4	P2 ₁ /c
II	7,028(2)	14,006(3)	9,149(1)	97,50(2)	4	P2 ₁ /a
III	14,010(3)	4,689(2)	14,095(3)	118,59(1)	4	P2 ₁ /n
IV	7,445(2)	33,383(5)	7,755(2)	107,44(3)	4	P2 ₁ /n

Las intensidades se midieron a 293 K usando barrido ω (h:-8 a 8, k:0 a 19, l:0 a 9 para I; h:-8 a 8, k:0 a 17, l:0 a 11 para II; h:-16 a 16, k:0 a 5, l:0 a 16 para III; h:-8 a 8, k:0 a 39, l:0 a 9 para IV). Se midieron 1 113(I), 991(II), 826(III) a 2 181(IV) reflexiones independientes diferentes de cero. No se observó variación significativa de las intensidades de las reflexiones utilizadas como estándar. Se realizó corrección de Lorentz-polarización y no fue necesario realizar corrección por la absorción.

Las estructuras se determinaron por métodos directos⁸. Los átomos diferentes de hidrógeno fueron localizados en mapas E y fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno fueron localizados mediante síntesis diferenciales de Fourier y sus posiciones y parámetros térmicos fueron refinados isotrópicamente.

Los factores atómicos se tomaron de International Tables for X-Ray Crystallography⁹. El último ciclo de refinamiento incluyó 150 (I y III), 167 (II) y 333 (IV) parámetros. Los factores obtenidos fueron $R=0,042$ y $R_w=0,043$ para I, $R=0,042$ y $R_w=0,039$ para II, $R=0,034$ y $R_w=0,033$ para III, $R=0,074$ y $R_w=0,067$ para IV.

Todos los cálculos se realizaron utilizando el paquete de programas SDP¹⁰.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las coordenadas de los átomos se listan en las Tablas II, III, IV y V. Los átomos de hidrógeno están numerados según el átomo de carbono al que están unidos. Las Figuras 2, 3, 4 y 5 muestran vistas perspectivas de las moléculas I-IV.

Las Figuras 6, 7, 8 y 9 muestran las distancias y ángulos de enlace de los compuestos I-IV.

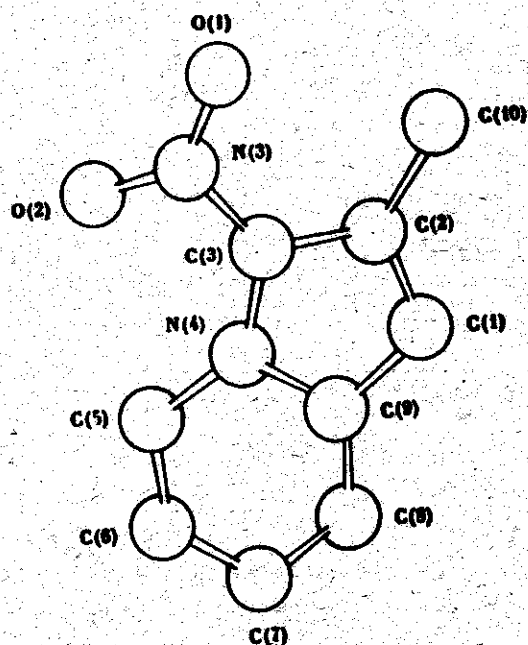


Figura 2

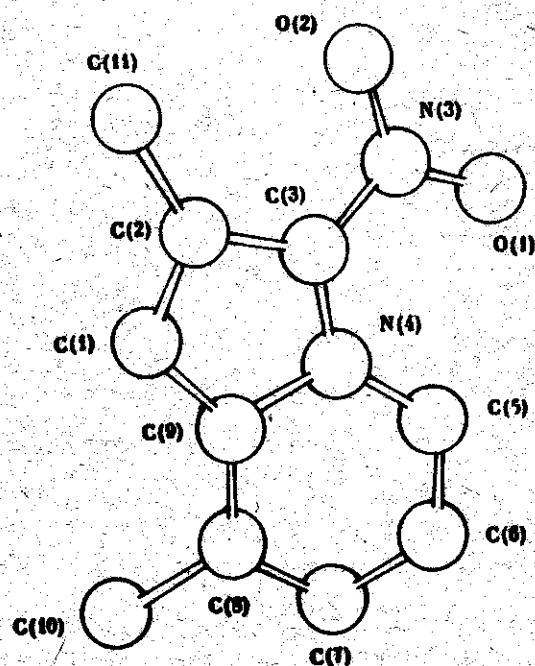


Figura 3

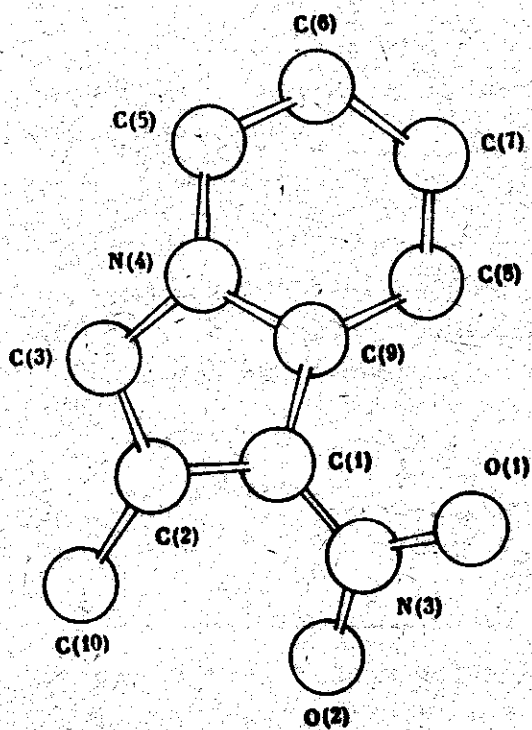


Figura 4

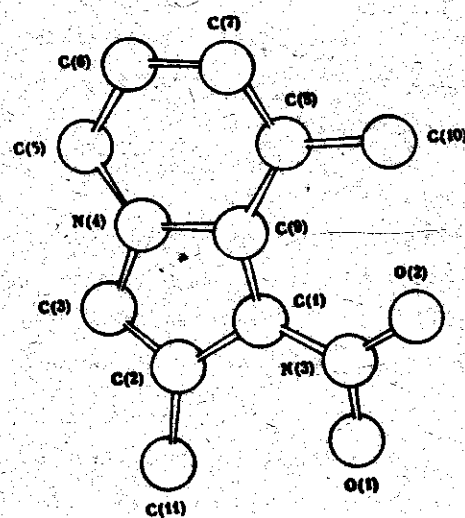


Figura 5

Figura 2. Vista perspectiva de la molécula I.

Figura 3. Vista perspectiva de la molécula II.

Figura 4. Vista perspectiva de la molécula III.

Figura 5. Vista perspectiva de la molécula IV.

TABLA II

COORDENADAS ATÓMICAS DEL COMPUESTO I, CON DESVIACIONES ESTÁNDAR ENTRE PARENTESIS

	x	y	z	B _{eq} /B _{iso}
O(1)	0,2977(3)	-0,1863(1)	0,9038(3)	5,80(6)
O(2)	0,0780(3)	-0,1038(1)	0,6806(3)	5,87(6)
N(3)	0,2133(3)	-0,1176(1)	0,8506(3)	2,95(4)
N(4)	0,1910(3)	0,0258(1)	0,9448(3)	4,17(6)
C(1)	0,4445(4)	0,0226(2)	1,2563(3)	3,49(6)
C(2)	0,4328(3)	-0,0559(2)	1,1827(3)	3,17(5)
C(3)	0,2762(3)	-0,0540(2)	0,9881(3)	3,05(5)
C(5)	0,0341(4)	0,0601(2)	0,7767(4)	3,87(6)
C(6)	-0,0181(4)	0,1409(2)	0,7785(4)	4,58(7)
C(7)	0,0814(4)	0,1901(2)	0,9452(4)	4,88(7)
C(8)	0,2366(4)	0,1572(2)	1,1097(4)	4,34(7)
C(9)	0,2959(4)	0,0734(2)	1,1131(3)	3,24(6)
C(10)	0,5595(4)	-0,1297(2)	1,2910(4)	4,53(7)
H(1)	0,526(3)	0,039(2)	1,385(3)	3,9(6)
H(5)	-0,014(4)	0,025(2)	0,662(3)	5,7(7)
H(6)	-0,126(4)	0,166(2)	0,658(4)	4,9(7)
H(7)	0,041(4)	0,248(2)	0,950(4)	6,4(8)
H(8)	0,299(4)	0,188(2)	1,228(4)	6,0(8)
H(101)	0,632(4)	-0,157(2)	1,222(4)	6,4(8)
H(102)	0,472(4)	-0,174(2)	1,307(4)	8,1(11)
H(103)	0,656(5)	-0,117(2)	1,422(4)	4,9(7)

TABLA III

COORDENADAS ATÓMICAS DEL COMPUESTO II, CON DESVIACIONES ESTÁNDAR ENTRE PARENTESIS

	x	y	z	B _{eq} /B _{iso}
O(1)	0,5843(4)	0,4265(2)	0,3873(3)	5,22(6)
O(2)	0,5312(4)	0,3200(2)	0,2146(3)	5,50(6)
N(3)	0,5712(4)	0,3421(2)	0,3464(3)	3,85(6)
N(4)	0,6492(3)	0,2850(2)	0,5991(3)	2,87(5)
C(1)	0,6479(4)	0,1266(2)	0,5559(4)	3,10(6)
C(2)	0,6009(4)	0,1700(2)	0,4219(3)	3,02(6)
C(3)	0,6013(4)	0,2689(2)	0,4483(3)	3,06(6)
C(5)	0,6671(5)	0,3681(2)	0,6808(4)	3,76(7)
C(6)	0,7167(5)	0,3614(2)	0,8277(4)	4,17(8)
C(7)	0,7487(5)	0,2728(3)	0,8983(4)	4,03(7)
C(8)	0,7286(4)	0,1899(2)	0,8202(3)	3,40(7)

(Cont. Tabla III)

COORDENADAS ATÓMICAS DEL COMPUESTO II, CON DESVIACIONES ESTÁNDAR ENTRE
PARENTESIS

C(9)	0,6778(4)	0,1961(2)	0,6663(3)	2,87(6)
C(10)	0,7523(5)	0,0935(2)	0,8901(4)	4,36(8)
C(11)	0,5621(5)	0,1200(3)	0,2773(4)	4,16(6)
H(1)	0,662(4)	0,059(2)	0,572(3)	0,6(6)
H(5)	0,638(4)	0,429(2)	0,625(3)	2,0(7)
H(6)	0,724(4)	0,421(2)	0,883(3)	1,4(7)
H(7)	0,783(4)	0,270(2)	1,002(4)	2,0(7)
H(101)	0,633(5)	0,065(2)	0,909(4)	3,6(9)
H(102)	0,815(4)	0,045(2)	0,834(4)	2,7(8)
H(103)	0,828(4)	0,094(2)	0,980(4)	3,0(9)
H(111)	0,437(5)	0,128(2)	0,232(4)	3,1(9)
H(112)	0,579(5)	0,048(2)	0,287(4)	3,8(9)
H(113)	0,648(5)	0,141(3)	0,205(4)	5(1)

TABLA IV

COORDENADAS ATÓMICAS DEL COMPUESTO III, CON DESVIACIONES ESTÁNDAR ENTRE
PARENTESIS

	x	y	z	B _{eq} /B _{iso}
O(1)	0,4821(1)	-0,2073(5)	0,6798(2)	5,63(6)
O(2)	0,3881(2)	-0,4715(5)	0,7318(2)	5,35(6)
N(3)	0,3936(2)	-0,2905(5)	0,6703(2)	3,90(6)
N(4)	0,1842(1)	0,0625(5)	0,4408(1)	3,08(5)
C(1)	0,2970(2)	-0,1794(6)	0,5866(2)	3,06(6)
C(2)	0,1889(2)	-0,2527(6)	0,5629(2)	3,01(6)
C(3)	0,1215(2)	-0,1028(6)	0,4730(2)	3,28(6)
C(5)	0,1474(2)	0,2473(7)	0,3548(2)	3,87(7)
C(6)	0,2214(2)	0,3943(7)	0,3382(2)	4,46(7)
C(7)	0,3337(2)	0,3545(7)	0,4068(2)	4,54(7)
C(8)	0,3701(2)	0,1709(6)	0,4921(2)	3,89(7)
C(9)	0,2939(2)	0,0194(6)	0,5109(2)	3,08(6)
C(10)	0,1525(2)	-0,4510(7)	0,6225(2)	4,01(7)
H(3)	0,037(2)	-0,097(5)	0,429(2)	3,7(6)
H(5)	0,060(2)	0,256(6)	0,305(2)	4,4(6)
H(6)	0,194(2)	0,518(6)	0,277(2)	5,4(7)
H(7)	0,389(2)	0,455(6)	0,393(2)	5,5(7)
H(8)	0,449(2)	0,139(5)	0,544(2)	4,2(6)
H(101)	0,178(2)	-0,400(6)	0,696(2)	4,4(6)
H(102)	0,174(2)	-0,646(6)	0,622(2)	4,8(7)
H(103)	0,065(2)	-0,443(7)	0,588(2)	6,6(8)

TABLA V
COORDENADAS ATÓMICAS DEL COMPUESTO IV, CON DESVIACIONES ESTÁNDAR ENTRE
PARENTESIS

	x	y	z	B _{eq} /B _{iso}
O(1)	1,0772(6)	0,1920(1)	1,0527(6)	7,0(1)
O(1')	0,5890(6)	-0,0603(1)	0,9039(5)	6,5(1)
O(2)	1,018(1)	0,1426(2)	1,1910(7)	14,7(2)
O(2')	0,525(1)	-0,1183(2)	0,8047(6)	15,2(2)
N(3)	1,0180(6)	0,1583(1)	1,0495(6)	5,4(1)
N(3')	0,5688(6)	-0,0955(1)	0,9306(5)	4,7(1)
N(4')	0,6340(5)	-0,1482(1)	1,3490(4)	3,42(8)
N(4)	0,7920(5)	0,0948(1)	0,6718(5)	3,74(8)
C(1')	0,6047(6)	-0,1104(1)	1,1076(5)	3,19(9)
C(1)	0,9335(6)	0,1388(1)	0,8845(6)	3,5(1)
C(2')	0,6872(6)	-0,0866(1)	1,2628(6)	3,6(1)
C(2)	0,8976(6)	0,1579(1)	0,7144(6)	4,1(1)
C(3')	0,7032(7)	-0,1104(1)	1,4063(6)	4,1(1)
C(3)	0,8115(7)	0,1307(2)	0,5893(6)	4,6(1)
C(5')	0,6273(7)	-0,1803(2)	1,4579(6)	4,3(1)
C(5)	0,7129(7)	0,0601(2)	0,5873(6)	4,6(1)
C(6')	0,5566(7)	-0,2151(1)	1,3819(6)	4,5(1)
C(6)	0,7080(7)	0,0278(1)	0,6881(7)	4,5(1)
C(7')	0,4888(6)	-0,2182(1)	1,1937(6)	4,1(1)
C(7)	0,7815(7)	0,0300(1)	0,8764(6)	4,2(1)
C(8')	0,4942(6)	-0,1870(1)	1,0806(6)	3,6(1)
C(8)	0,8621(6)	0,0639(1)	0,9651(6)	3,6(1)
C(9')	0,5712(5)	-0,1496(1)	1,1603(5)	3,11(9)
C(9)	0,8675(6)	0,0987(1)	0,8594(6)	3,31(9)
C(10')	0,4218(9)	-0,1941(2)	0,8812(7)	5,9(1)
C(10)	0,9464(9)	0,0623(2)	1,1682(7)	5,7(1)
C(11')	0,7541(7)	-0,0438(1)	1,2757(7)	4,7(1)
C(11)	0,9418(8)	0,2002(2)	0,6723(8)	5,7(1)
H(3)	0,258(5)	0,369(1)	0,965(1)	4(1)
H(5)	0,333(6)	0,940(1)	0,541(6)	5(1)
H(6)	0,347(6)	-0,003(1)	0,368(5)	4(1)
H(7)	0,723(5)	0,507(1)	0,558(5)	3,8(9)
H(101)	0,562(8)	0,533(2)	0,289(7)	9(2)
H(102)	0,916(7)	0,933(2)	0,799(7)	8(1)
H(103)	0,385(7)	0,422(2)	0,718(7)	7(1)
H(111)	0,427(7)	0,708(2)	0,776(7)	8(2)
H(112)	0,868(8)	0,222(2)	0,735(8)	10(2)
H(113)	0,410(7)	0,295(2)	0,050(7)	8(2)
H(111')	0,859(7)	0,476(1)	0,286(6)	7(1)
H(112')	0,650(7)	0,461(2)	0,292(7)	7(1)
H(113')	0,690(7)	0,465(2)	0,099(7)	7(1)
H(3')	0,755(6)	0,396(1)	0,971(6)	5(1)
H(5')	0,331(6)	0,177(1)	0,420(5)	4(1)
H(6')	0,947(6)	0,263(1)	0,040(6)	5(1)
H(7')	0,068(6)	0,257(1)	0,365(5)	3,9(9)
H(101')	0,841(5)	0,678(1)	0,339(4)	3,0(8)
H(102')	0,017(7)	0,691(2)	0,307(7)	8(1)
H(103')	0,853(8)	0,723(2)	0,353(8)	9(2)

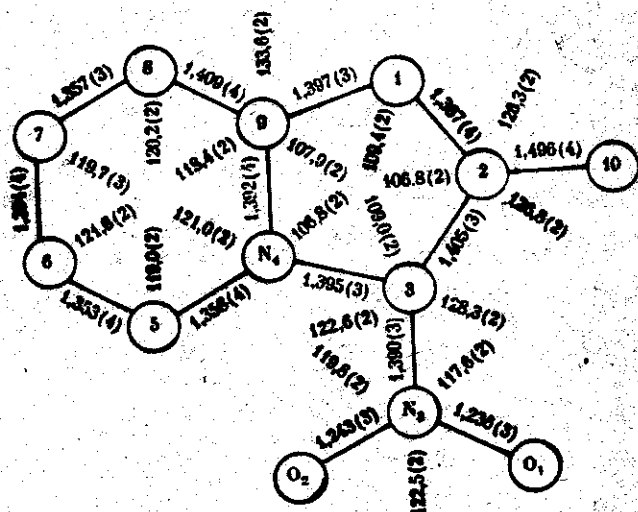


Figura 6

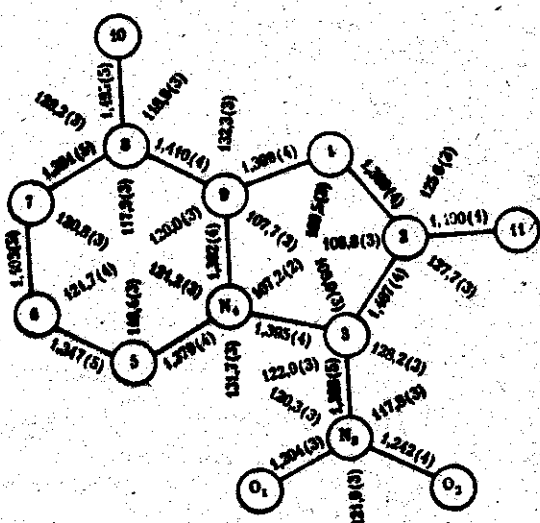


Figura 7

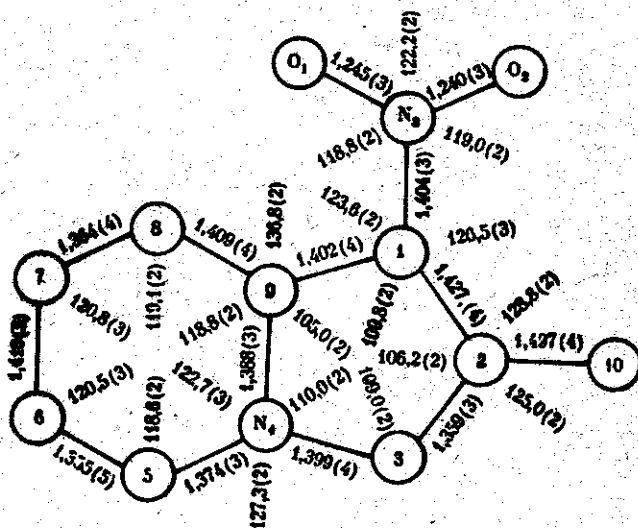


Figura 8

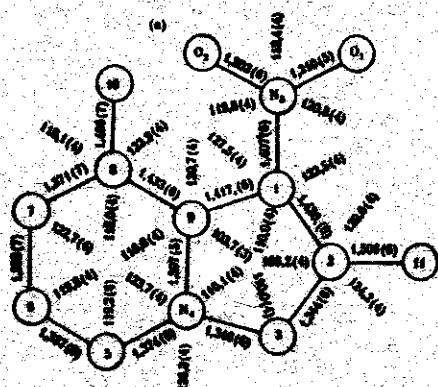
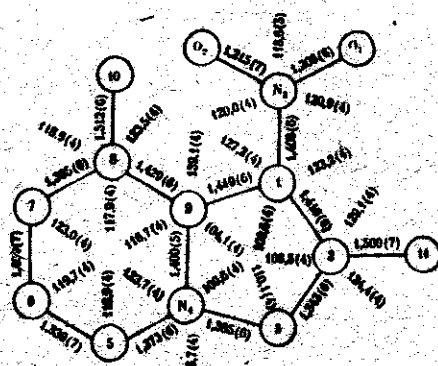


Figura 9

Figura 6. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de I

Figura 7. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de II

Figura 8. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de III

Figura 9. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace, (a) para la molécula A y (b) para la molécula B de IV

De los cuatro compuestos estudiados, IV tiene dos moléculas A y B cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. Las distancias y ángulos de enlace muestran una buena correspondencia (Figura 9), siendo la desviación media de 0,003 Å y 0,3° respectivamente.

Los anillos indolizínicos de I-IV son planos. Las desviaciones de los átomos de los planos mínimo cuadrados ($0,9145x + 0,2793y - 0,2929z - 3,7766 = 0$ para I; $0,9917x + 0,0431y - 0,1210z - 3,3283 = 0$ para II; $0,3268x - 0,7449y - 0,5817z + 3,5320 = 0$ para III y $0,9541x - 0,2928y - 0,0628z - 2,9057 = 0$ para IV) no son mayores de 0,014 Å.

Los grupos nitro son prácticamente coplanares con el anillo indolizínico. Los ángulos entre ellos es de 3° (I); 2,9° (II); 2° (III) y 8,9° (IV). Esta coplanaridad del grupo nitro y el núcleo indolizínico favorece la interacción de este sustituyente con el anillo principal.

Los enlaces N(nitro)-C(indolizina) están entre 1,383-1,407 Å, es decir mucho menores que las encontradas anteriormente⁴ para los enlaces de los grupos nitro en posición 6 u 8 (1,42-1,450 Å). Esto es indicativo del mayor carácter de doble enlace N(nitro)-C(indolizina) para los compuestos I-IV, en que los grupos nitro se encuentran en posición 1 ó 3.

Las distancias de enlace en el anillo indolizínico para diferentes nitro derivados de la indolizina, muestra las mayores diferencias en el anillo de cinco miembros (Tabla VI). Para los compuestos V-VIII, en los cuales el grupo nitro está unido al anillo de 6 miembros, los enlaces C(9)-C(1) y C(2)-C(3) tienen valores característicos de dobles enlaces.

TABLA VI

— DISTANCIAS DE ENLACE DEL ANILLO INDOLIZÍNICO EN NITROINDOLIZINAS —

Comp.	1-2	2-3	3-N ₆	N ₆ -5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-1	N ₆ -9	Literatura
I	1,367	1,405	1,395	1,385	1,353	1,394	1,357	1,409	1,397	1,392	Este trabajo
II	1,369	1,407	1,395	1,379	1,347	1,403	1,361	1,410	1,399	1,392	" "
III	1,427	1,359	1,399	1,374	1,355	1,410	1,364	1,409	1,402	1,388	" "
IV*	1,416	1,343	1,385	1,373	1,339	1,400	1,365	1,429	1,419	1,400	" "
	1,420	1,344	1,348	1,374	1,377	1,398	1,371	1,433	1,417	1,397	" "
V	1,427	1,376	1,384	1,369	1,347	1,425	1,355	1,421	1,354	1,422	4

* dos moléculas independientes en la unidad asimétrica.

(Cont. Tabla IV) DISTANCIAS DE ENLACE DEL ANILLO INDOLIZÍNICO EN NITROINDOLIZINAS											
Comp.	1-2	2-3	3-N ₄	N ₄ -5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-1	N ₄ -9	Literatura
VI	1,427	1,390	1,352	1,395	1,346	1,402	1,381	1,421	1,375	1,419	4
VII	1,44	1,37	1,41	1,38	1,40	1,41	1,39	1,44	1,34	1,42	4
VIII	1,44	1,37	1,38	1,43	1,40	1,41	1,34	1,46	1,37	1,42	4

V: 2-fenil-6-nitroindolizina
VI: 2-fenil-8-nitroindolizina
VII: 2-fenil-5-butilamino-8-nitroindolizina
VIII: 2-fenil-5-piperidino-8-nitroindolizina

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran una situación diferente para los compuestos I-IV, en que el grupo nitro está unido al anillo de 5 miembros.

En el caso de los compuestos I y II, el grupo nitro está en posición 3. En ellos, las distancias C(9)-C(1) y C(2)-C(3) son mucho mayores que las que se presentan en V-VIII e indican un mayor carácter de enlace sencillo de éstos en I y II. Por otro lado, las distancias C(1)-C(2) son mucho menores que las correspondientes en V-VIII, significando un mayor carácter de doble enlace del mismo en I-II.

Todo lo anterior evidencia la mayor contribución de las formas canónicas con separación de las cargas para los derivados nitro en posición 3, que para el compuesto I se puede formular como aparece en la Figura 10.

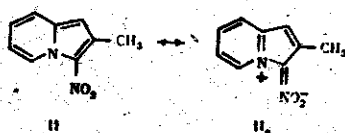


Figura 10

En el caso de los compuestos III y IV, el grupo nitro está en posición 1. En ellos, la distancia C(9)-C(1) es mayor que la correspondiente en V-VIII, e indica un mayor carácter de enlace sencillo del mismo en III y IV. Pero las distancias C(1)-C(2) y C(2)-C(3) son similares a las encontradas en V-VIII, e indican enlaces sencillos y dobles respectivamente. Esto significa en el caso de los compuestos III y IV, en que el grupo nitro está en posición 1, la mayor contribución de las formas canónicas con separación de las cargas que para el compuesto III se puede formular como aparece en la Figura 11.

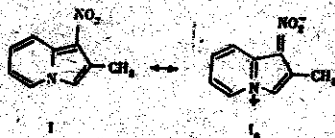


Figura 11.

AGRADECIMIENTOS

A E.V. Babaev por el suministro de los monocristales y las discusiones sobre el tema.

BIBLIOGRAFÍA

1. Hirosawa, T.
Proc. Japan. Pharmacol. Soc. 12, 218, 1938.
2. Brooker, L.G.S.
U.S. Patent 2, 409, 612.
3. Hickman, J.A. y D.G. Wibberley
J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, N.23, 2954, 1972.
4. Tafeenko, V.A. y L.A. Aslanov
Zhur. Strukt. Jim, 21(6), 69, 1980.
5. Bobrovskii, S.I.; E.V. Babaev; Yu.G. Bundel
Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim, 26(2), 222, 1985.
6. Bobrovskii, S.I.; E.V. Babaev; Yu.G. Bundel
Zh. Org. Khim. 21(3), 673, 1985.
7. Borrows, E.T.; D.O. Holland y J. Kenyon
J. Chem. Soc., Part. II, 1077, 1946.
8. Germain, G.; P. Main y M.M. Woolfson
Acta Cryst., A27, 368, 1971.
9. International Tables for X Ray Crystallography, Vol. IV, Birmingham:
Kynoch Press, 1974.
10. Frenz, B.A.
Enraf-Nonius Structure Determination Package, 1978.

Caracterización de heteroestructuras de AlGaAs con capas submicrónicas (10^{-1} - 10^{-2} μ m) obtenidas por epitaxia desde fase líquida

E. Purón, J. García y A. Serra, Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica, Universidad de La Habana

RESUMEN

En el trabajo se presentan los métodos para conocer el contenido de aluminio y los espesores de capa de una estructura multicapa sobre la base de AlGaAs/GaAs con zona activa submicrónica (10^{-1} - 10^{-2} μ m). Se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de doble cristal (DC) para el análisis de dicha estructura, esta última para obtener el contenido de aluminio.

ABSTRACT

Methods for characterizing Al content and layers thickness of a multilayer device with submicronic active layer in AlGaAs/GaAs are presented. Scanning Electron Microscope (SEM) and Double Crystal (DC) techniques were used for the characterization of the samples. The Al content was determined by Double-Crystal techniques.

Las características de una serie de dispositivos semiconductores han mejorado notablemente debido a la obtención de heteroestructuras con capas epitaxiales submicrónicas. Así por ejemplo, se han obtenido por epitaxia de haces moleculares (MBE) y por epitaxia desde fase gaseosa utilizando

compuestos organometálicos (MOCVD) capas con gran reproducibilidad de heteroestructuras de AlGaAs con espesores menores de 10^{-1} μm [1,2]. Heteroestructuras en el sistema GaInAsP con espesores entre 10^{-1} - 10^{-2} μm obtenidas por epitaxia desde fase líquida (LPE) han sido reportadas en [3,4].

Para crecer con precisión la heteroestructura de AlGaAs para obtener láser de confinamiento separado con espesor de capa activa entre 10^{-1} - 10^{-2} μm se utilizó el método en el cual el fundido permanece sobre el sustrato durante el crecimiento de la multicapa y la composición de la fase líquida se cambia usando una parte del fundido de obtención de la estructura para forzar el desplazamiento del fundido anterior en un bote de tipo pistón [5]. En este método una capa fina del fundido precedente (2 en la Figura 1) permanece cerca de la superficie del sustrato (1 en la Figura 1) cuando una porción de la mezcla es remplazada por otra.

Dado que la distribución de composición en la fase líquida se hace de forma secuencial por difusión, debe cristalizar una capa de transición con espesor tal, que depende de la sobresaturación en el fundido y del contenido de Al del fundido siguiente. Durante el proceso de crecimiento la temperatura varía entre 550 - 400 °C. Las posibilidades de utilizar el método de LPE a bajas temperaturas para fabricar láser de heterojuntura en el sistema de AlGaAs con confinamiento separado (LCS) se demuestra en [6], donde tales láser son obtenidos con región activa 0,02 μm y con densidad de corriente umbral de 230 A/cm² (300 °K) en muestras de cuatro caras clivadas.

Para obtener las estructuras antes mencionadas con espesores entre 0,01 - 0,02 μm de espesor de capa activa, la capa de transición debe ser menor de 0,005 μm , esto se asegura por ejemplo, retirando el sustrato de la solución y después mojando con otro nuevo fundido. De esta forma fueron producidos los láser reportados en [3,4]. Sin embargo, esto no puede ser utilizado para la obtención de los LCS en el sistema AlGaAs a causa de la presencia de una capa de óxido en la superficie del fundido y en la capa, de ahí que en este caso el bote de pistón tenga ventajas determinantes. En [7] se reporta que para $T < 550$ °C es posible fabricar heteroestructuras de AlGaAs con espesores de capa menores de 100 - 200 Å.

Para estudiar la distribución de la composición en los LCS con espesor de capa activa submicrónica obtenida por LPE a bajas temperaturas ($T < 550$ °C) se fabricaron estructuras multicapas con un espesor total de 0,2 - 0,3 μm .

El perfil de esta estructura se muestra en la Figura 2 obtenida por microscopía de barrido en un Jeol JSM-50A Scanning Microscope, donde puede verse el espesor de las capas, pero este método se sabe que es preciso para capas mayores que 10^{-1} μm . Para estudiar heteroestructuras con capas de espesores entre 10^{-1} - 10^{-2} μm se utiliza un método que mide la razón de la

diferencia en la fotoemisión de electrones en las discontinuidades o salto en la absorción de Rayos X [8], así en la Figura 3 se muestra la distribución de la concentración de AlAs sobre el espesor de una multicapa con una región de gap estrecho de GaAs de 150 Å. El mínimo espesor para la capa de transición en estas estructuras es de 30 - 40 Å.

Con las técnicas anteriores se ha podido determinar el espesor de las capas crecidas pero no su contenido de Al, para ello se empleó la difracción de Rayos X con el empleo de la técnica del doble cristal.

Puesto que el AlAs y GaAs tienen parámetros de red muy semejantes, estos han sido considerados como materiales ideales para heteroepitaxia.

Cuando se crecen capas epitaxiales de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre un sustrato de GaAs, la red de estas está deformada debido a la no correspondencia entre los parámetros de dichas redes, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4. Aquí $a_c^\perp$ y $a_c^\parallel$ son los parámetros de la red de la capa epitaxial perpendicular y paralela a la superficie del sustrato. Entonces las variaciones $\Delta a_c^\parallel$ (donde $\Delta a_c^\parallel = a_c^\parallel - a_s^\parallel$) y $\Delta a_c^\perp$ (donde $\Delta a_c^\perp = a_c^\perp - a_s^\perp$) pueden ser obtenidas de la relación de tetragonalidad mostrada para la red de la capa dada en [10] como sigue:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{h^2 + k^2 + l^2} \left[(h^2 + k^2) \frac{\Delta a_c^\parallel}{a_s} + l^2 \frac{\Delta a_c^\perp}{a_s} \right] \quad (1)$$

donde: (h,k,l) son los índices de Miller de la reflexión en cuestión
 $\Delta d/d$ es la diferencia entre el espacio de la red de la capa y sustrato.

El análisis realizado con el empleo de la técnica de espectrometría a doble cristal se hizo en un equipo con la disposición (+,-), utilizando la reflexión K α Cu de los planos (004) de un cristal de Ge libre de dislocaciones.

La gráfica que se muestra en la Figura 5 fue obtenida para reflexiones (004) en la disposición simétrica. En [9] se obtiene que para este caso

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \omega}{\tan \theta} \quad (2)$$

donde: $\Delta \omega$ es la diferencia angular entre el pico de la capa y el sustrato, en radianes.

θ es el ángulo de Bragg para la reflexión (004) de la muestra.

De la ecuación (1) y (2) se obtiene para la reflexión (004)

$$\frac{\Delta a_c^\perp}{a_s} = \frac{\Delta \omega}{\tan \theta}$$

Los resultados se presentan en la Tabla 1. Si se tiene en cuenta que para el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ se reporta como comportamiento característico que $(\Delta a_{\perp} / a_s) \gg (\Delta a_{\parallel} / a_s)$ [10], se puede suponer que las dos capas epitaxiales están deformadas tetragonalmente debido a las tensiones en la interfase, reduciendo casi a cero las dislocaciones de no correspondencia.

Para encontrar el por ciento de Al de cada capa es necesario encontrar un valor $\Delta a/a$ relajado que de acuerdo con [11] para el GaAs es

$$(\Delta a/a)_{\text{relaj}} = -0,526 (\Delta a_c^{\perp} / a_s)$$

Aplicando la ley de Vegard para estos valores calculados se pudo encontrar el por ciento de Al de cada capa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Una representación esquemática del dispositivo donde se presenta la distribución de las capas heteroepitaxiales haciéndose referencia al contenido de Al se muestra en la Figura 6.

De lo anterior se ve que se obtuvieron estructuras multicapas por el método de epitaxia líquida con zona activa de espesor submicrónico ($10^{-1} - 10^{-2} \mu\text{m}$) y que se han caracterizado en cuanto a espesor y contenido de aluminio utilizando microscopía de barrido y la técnica de espectroscopía de doble cristal, ya que el contenido de aluminio no fue posible determinarlo con microscopía de sonda ya que ella no es sensible cuando de capas tan finas se trata.

Este trabajo ha sido posible gracias a los convenios de colaboración con el Instituto Físico Químico IOFFE de Leningrado.

Tabla. I

RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS MEDICIONES SOBRE LA CURVA DE LA FIGURA 5.

CAPA	$\Delta\omega$	$\left(\frac{\Delta a_c^{\perp}}{a}\right)_s$	$\left(\frac{\Delta a_c^{\perp}}{a}\right)_{\text{RELAX}}$	X (%)
I	219"	1.63×10^{-3}	8.60×10^{-4}	61
II	59"	4.46×10^{-4}	2.34×10^{-4}	16

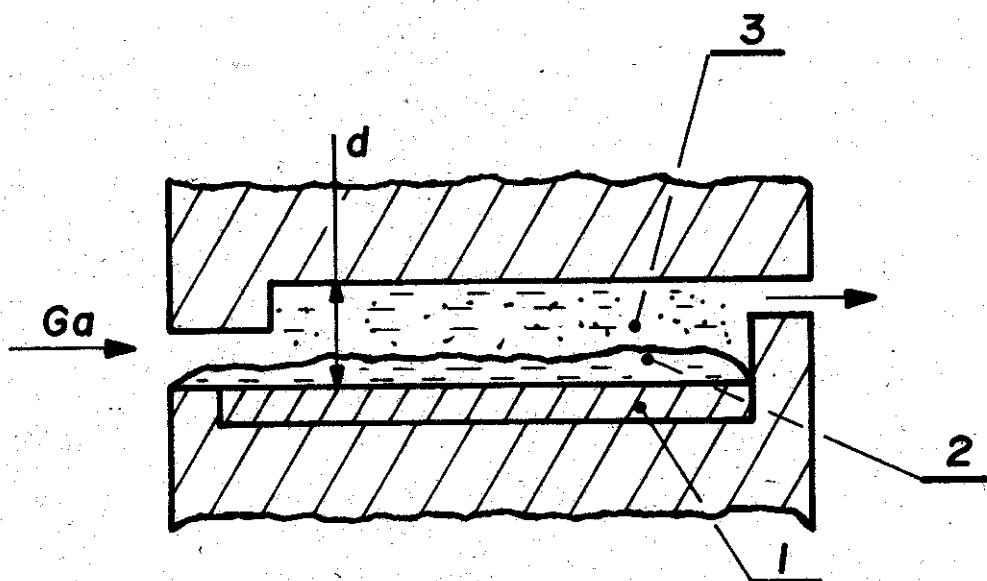


FIG. 1 — DIAGRAMA ESQUEMATICO DE LAS POSICIONES RELATIVAS DEL SUSTRATO (1) FUNDIDO REMANENTE (2) Y FUNDIDO QUE REEMPLAZA (3).

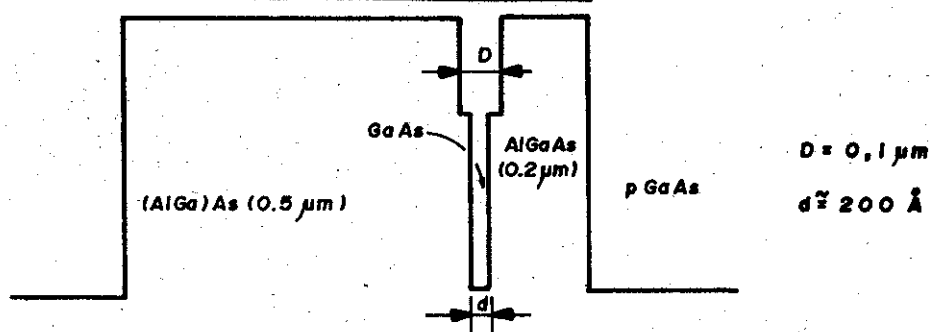
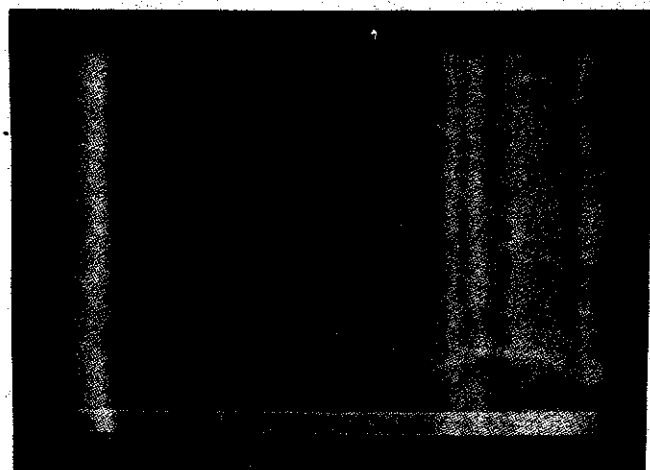


FIG. 2— PERFIL Y FOTOGRAFIA SCANNING ($\times 50\,000$) DEL LCS DONDE SE PUEDE MEDIR EL ESPESOR DE CAPA DE LA ZONA ACTIVA ($d \sim 200 \text{ \AA}$) OBTENIDA EN UN MICROSCOPIO Jeol JSM 50 A SCANNING MICROSCOPE. MUESTRA ATACADA.

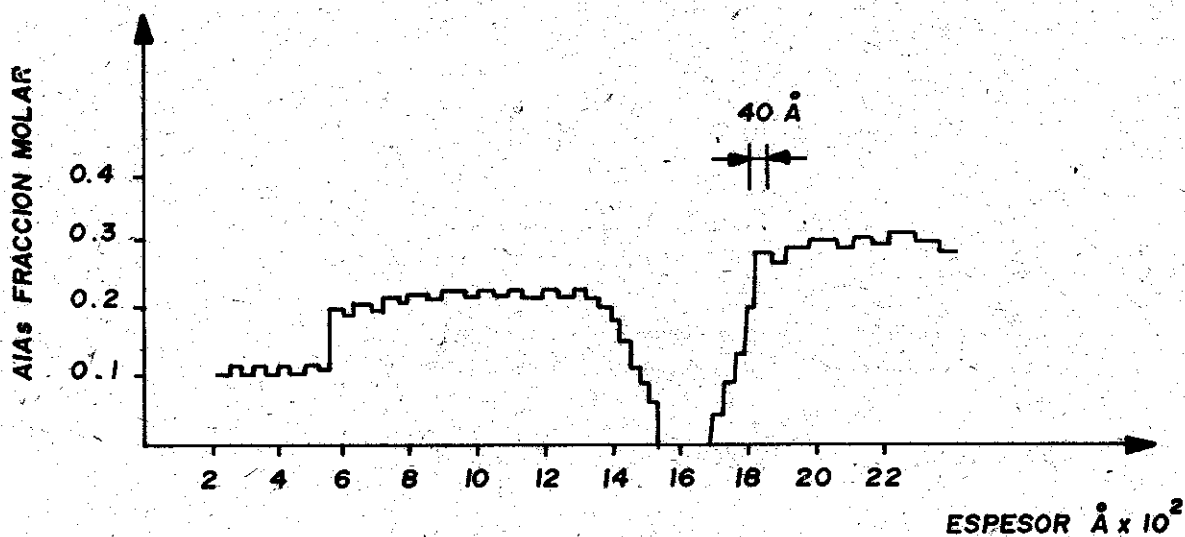


FIG. 3_ MEDICION DE ESPESOR DE CAPA BASADO EN LA RELACION ENTRE LAS DISTINTAS FOTOEMISIONES (Σ) DE LOS ELECTRONES EN EL SALTO DE ÁBSORCION DE LA RADIACION DE R-X [8]

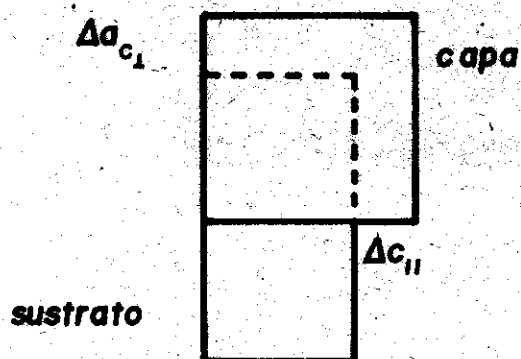


FIG.4 _ REPRESENTACION DE LA DEFORMACION DE LA RED DE LA CAPA CON REFERENCIA AL SUSTRATO.

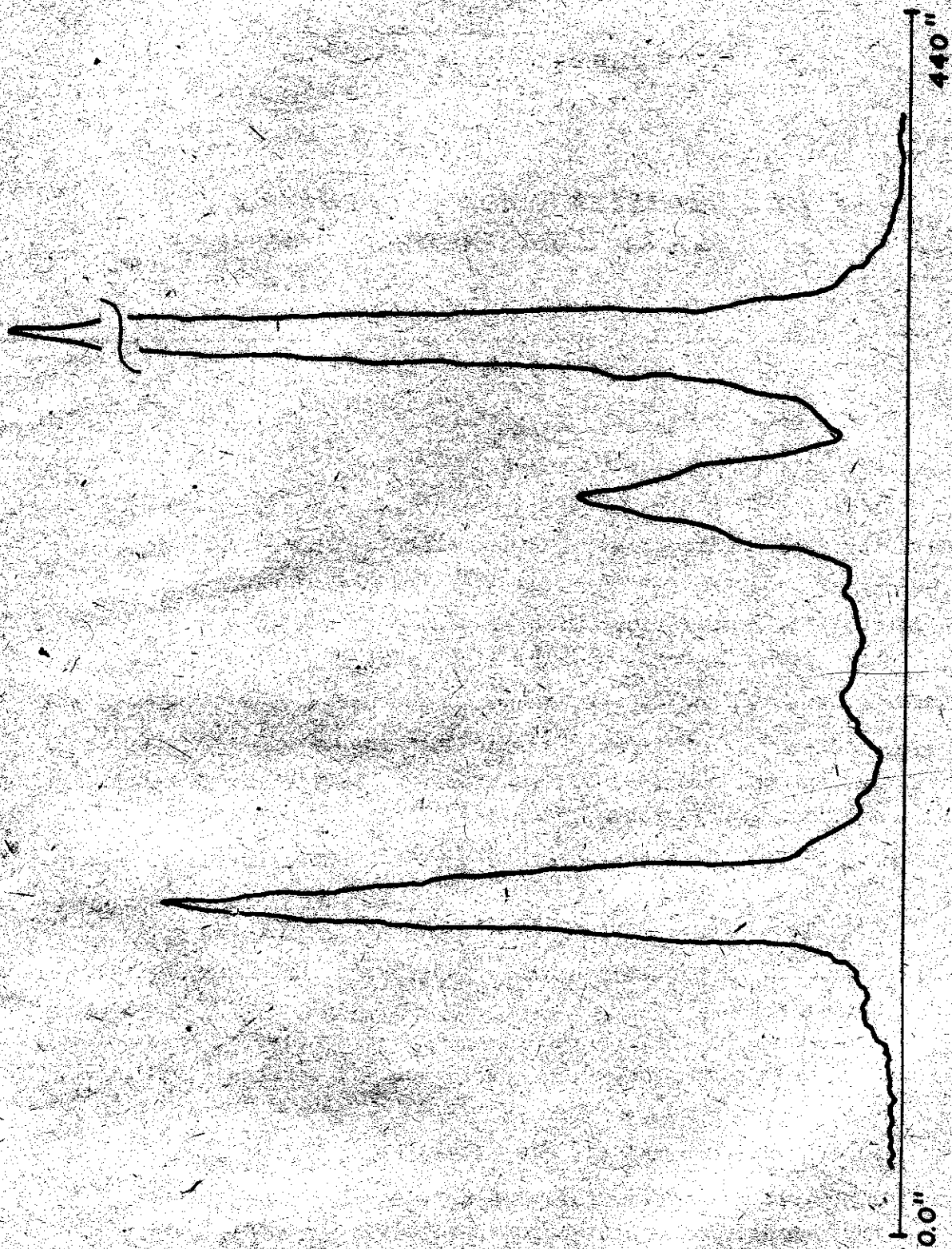
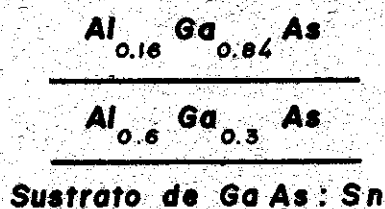


FIG.5 - ESPECTRO DE EMISION DE R-X POR LA TECNICA DE DOBLE
CRISTAL..



**FIG. 6_ REPRESENTACION ESQUEMATICA
DE LAS CAPAS HETEROEPITAXIALES.**

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tsang, W.T.
Appl. Phys. Lett., 40, 217, (1982).
- [2] Kasement, D.; C. Hong; W.B. Patee
Appl. Phys. Lett., 41, 912, (1982).
- [3] Garbuzov, D.; I. Arsentiev; L. Vavilova; A. Tikunov y E. Tulashvich
Fiz. Tekh. Poluprovdn., 19, 136, (1985).
- [4] Alferov, Zh.; D. Garbuzov; I. Arsentiev y L. Vavilova
Fiz. Tekh. Poluprovdn., 19, 1108, (1985).
- [5] Alferov, Zh.; V. Andreev; S. Konnikov; V. Larionov y B. Pushny
Krist. und Tech., 11, 1013, (1976).
- [6] Alferov, Zh., V. Andreev; O. Iventieva; V. Larionov y V. Rummyantsev
Fiz. Tekh. Poluprovdn., 20, 381, (1986).
- [7] Andreev, V.; O. Iventieva; S. Konnikov; K. Pogrebetskii; E. Puron;
O. Sulima y N. Faleev
Sov. Tech. Phys. Lett., 12, 217, (1986).
- [8] Lantratov, V.; L. Pogrebetskii; I. Tagirov; S. Thoshkov; V. Schemelev y
A. Baubellu
Proceedings of the Fourteenth All-Union Conference on X-Ray and
Electron Spectroscopy (en ruso), Vol. 1, Irkutsk (1984), p. 132.
- [9] Bartels, W.J. y W. Nijman
J. of Crys. Growth, 44, 518, (1978).
- [10] Ishida, L.; I. Matsui; T. Kamejima e I. Sauma
Phys. Stat. Sol. (a), 31, 255, (1975).
- [11] Hornstra, J. y W.J. Bartels
J. of Crys. Growth, 44, 313, (1978).

Coeficiente de absorción en pozos cuánticos cilíndricos

Pedro Pajón Suárez, Instituto Superior Pedagógico *Enrique José Varona*
Rolando Pérez Álvarez, Universidad de La Habana

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados numéricos para el coeficiente de absorción de un QW cuasi 1D de GaAs, a partir de la teoría desarrollada previamente. Se encuentran discrepancias con los valores reportados por otros autores y se discute al respecto.

ABSTRACT

Absorption coefficient in a quasi one dimensional (Q1D) GaAs system is calculated from the previous theory developed by the authors. Numerical results are shown. Some discrepancies to the results reported in other papers are remarked; discussion about this is done.

INTRODUCCIÓN

Los sistemas cuasiunidimensionales (cuasi 1D) y cuasibidimensionales (cuasi 2D) a semiconductores vienen siendo crecientemente estudiados en los últimos años debido a sus promisorias posibilidades de uso en la Electrónica submicrónica [1-3].

Entre ambos tipos de sistemas, los cuasi 2D han sido ya bastante investigados, a diferencia de los cuasi 1D, cuyo estudio recién comienza.

En los trabajos [4-5] se analiza el problema de la reconstrucción del espectro de pozos cuánticos (QW) 1D a partir de un esquema de autoconsistencia. Aunque el potencial obtenido no resulta seccionalmente constante, esta aproximación se usa en todos los trabajos en que se calculan propiedades eléctricas [6] y ópticas [7-10] por su simplicidad y porque su consideración debe conllevar a los mismos resultados cualitativos. En todos ellos el pozo cuántico cuasi 1D se modela por una región de potencial y masa efectiva constantes y sección transversal rectangular o circular, cuyo exterior es inaccesible para el portador.

En un trabajo anterior [11] presentamos los cálculos relativos a la reconstrucción del espectro para el caso de sección transversal circular, pero con valores finitos del potencial y la masa efectiva fuera del cilindro. Se obtuvo que los resultados difieren ostensiblemente desde el punto de vista cuantitativo cuando se permite en el cálculo que el portador no se confine completamente en el QW.

En [12] presentamos la teoría para el coeficiente de absorción de sistemas cuasi 1D, las reglas de selección correspondientes y un análisis numérico preliminar.

En el presente trabajo, hacemos una discusión un tanto más detallada, de los resultados numéricos para el coeficiente de absorción de un QW cuasi 1D de GaAs, comparándolos con los reportados en [8].

COEFICIENTE DE ABSORCIÓN PARA UN QW QUASI 1D

Utilizando la teoría desarrollada en [12] y empleando la misma nomenclatura, se obtiene para el coeficiente de absorción en un pozo de sección transversal cuadrada:

$$\alpha = \alpha_1 \frac{CR}{\hbar\omega} \sum_{n,l} \left[\frac{\hbar\omega - E_g}{R} - \frac{\pi^2(n^2 + l^2)}{(\mu/m_0)(L/a_0)^2} \right]^{-1/2}$$

donde $\alpha_1 = \beta |\vec{e} \cdot \vec{p}|^2$, ($\beta = 10^{45} \text{ g}^{-1} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), μ es la masa reducida entre las bandas de conducción y valencia, R la unidad de energía (Rydberg), a_0 el radio de Bohr, y CR una constante que depende de las características particulares del pozo (el área de la sección transversal A , el índice de refracción n_r y de μ).

$$CR = 1.749518 \frac{R}{n_r} \frac{a_0^2}{A} \sqrt{\frac{\mu}{m_0}}$$

Análogamente, para el pozo de simetría cilíndrica y bordes infinitos se obtiene:

$$\alpha = \alpha_1 \frac{CR}{\hbar\omega} \sum_{m,l} \left[\frac{\hbar\omega - E_g}{R} - \frac{X_{lm}^2}{(\mu/m_0)(a/a_0)^2} \right]^{-1/2}$$

donde X_{1m} es la raíz 1-ésima de la función de Bessel de orden m y a es el radio del cilindro.

RESULTADOS NUMÉRICOS

Usando los parámetros característicos del GaAs para el caso de un pozo de sección transversal cuadrada de 200 Å de lado y uno de sección circular de idéntica área, ($L^2 = \pi a^2$) se obtuvieron los valores de α normalizados en el rango de energías desde 1.4 eV hasta 1.9 eV.

En las Figuras 1 y 2 se muestran las curvas de α/α_1 y α/α_b (α_b : Coeficiente de absorción del masivo) asociadas con las transiciones entre la banda de conducción y la de valencia, tanto para los huecos pesados como para los ligeros en el pozo de sección transversal cuadrada, asumiendo que la primera está totalmente vacía y la segunda completamente llena.

En las Figuras 3 y 4 se muestran curvas análogas a las dos primeras pero, para el pozo de sección transversal circular.

Nótese que en ambos casos la forma de las curvas es similar así como el número de singularidades, teniendo mayor peso en el coeficiente de absorción el aporte de los huecos pesados.

En las Figuras mostradas (numerando a partir del origen de coordenadas) las singularidades correspondientes a los huecos ligeros en el pozo rectangular son la 2, 5, 8, 10, 13 y 17, las restantes están asociadas a los huecos pesados.

Por su parte para el pozo circular se asocia a los ligeros las singularidades 2, 4, 8, 10, 13 y 16.

CONCLUSIONES

Comparando nuestros resultados con los reportados en [8] observamos que la ecuación que allí se presenta para el cálculo de α no contiene en su denominador ni el índice de refracción del material que constituye el cilindro, ni la frecuencia de la onda incidente, magnitudes que aparecen al desarrollar la teoría general para el cálculo del coeficiente de absorción [12]. Además, la ecuación dada para α en [8] no está en correspondencia con la gráfica que presentan para α/α_1 .

A su vez, la misma presenta tres diferencias esenciales con las reportadas en nuestro trabajo, a saber:

- La forma general de las curvas
- La posición de las singularidades
- La cantidad de singularidades.

En particular, un cálculo sencillo evidencia la ausencia de tres singularidades en el rango de energías ploteadas en la Figura 2 de [8].

Finalmente nos parece interesante destacar que se obtuvieron gráficas análogas para pozos rectangulares y circulares de 500 Å, 1000 Å, 5000 Å y 10000 Å evidenciándose en ambos casos que el coeficiente de absorción del pozo tiende al masivo cuando el área de la sección transversal de este tiende a infinito.

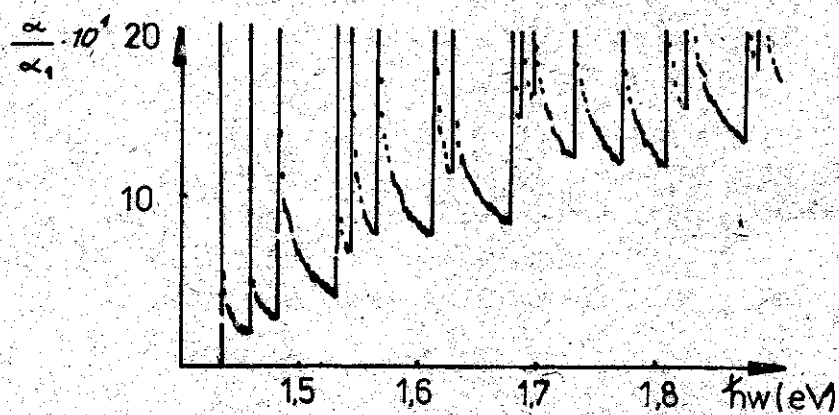


Figura 1.

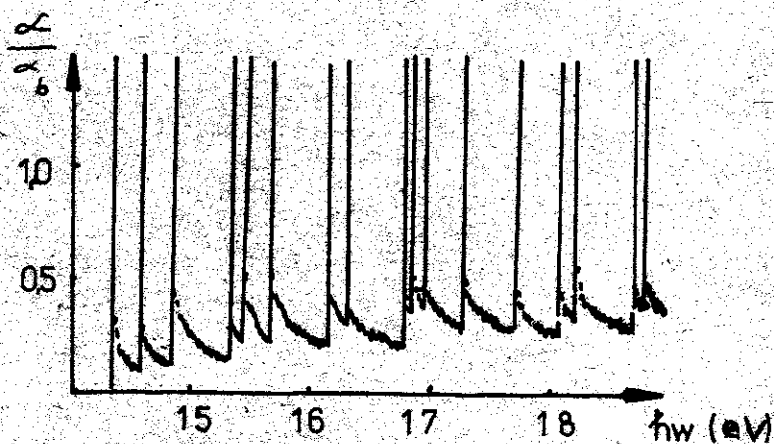


Figura 2.

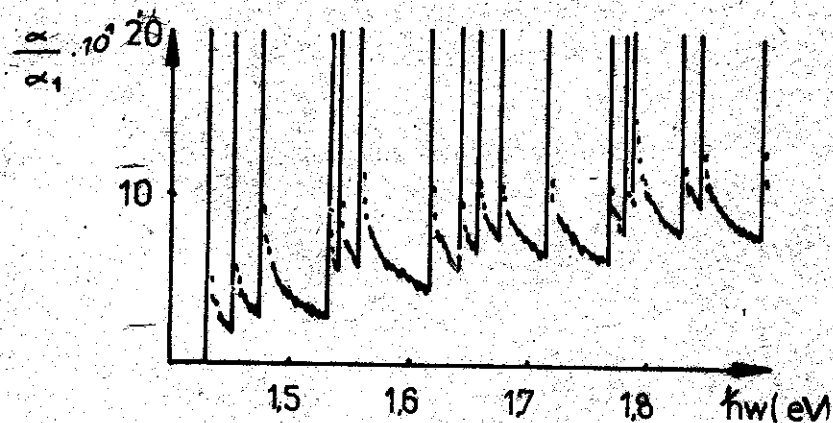


Figura 3.

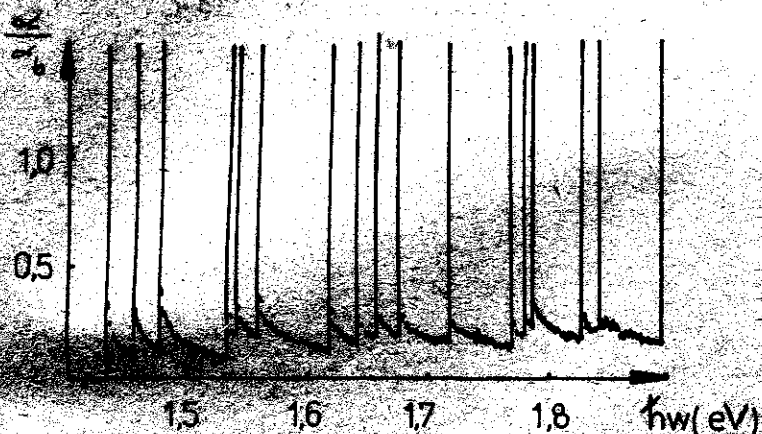


Figura 4.

BIBLIOGRAFÍA

1. Esaki, L.
J. de Physique Colloq. 5, c5-3 (1984).
2. Chang, L.L. y E. Méndez
Quantum Well and Superlattices, cap. 5, Pergamon Press (1985).
3. Dios Leyva, M. de
Taller Int. de Física del Est. Sólido, Machurrucutu, Cuba 1986.
4. Brum, J.A.; G. Bastard; L.L. Chang y L. Esaki.
Second Int. Conf. on Superlattices, Microstructures and Microdevices,
(a ser publicado en Superlattices and Microestructures).
5. Brum, J.A.; G. Bastard; L.L. Chang y L. Esaki
Comunicación privada a ser publicada próximamente.
6. Lee, J. y M. Spector
J. Appl. Phys., 54,7,3921 (1983).
7. Adamska, H. and M. Spector
J. Appl. Phys, 56,4,1123 (1984).
8. Hassan, H. y M. Spector
J. Vac. Sci. & Technol. A3 (1), Jan/feb (1985).
9. Adamska, H. y M. Spector
J. Appl. Phys. 59,2,619 (1986).
10. Hassan, H. y M. Spector
Phys. Rev. B33,8,5456 (1986).
11. Pérez, R.; J.L. Parra y P. Pajón
Physica Status Solidi (b) 144,639 (1987).
12. Pérez, R. y P. Pajón
Optical Absorption Coefficient in Cylindrical Quantum Well, ICTP
preprint, IC/87/196 1987.