

ESPECTRO DE NEUTRONES SECUNDARIOS OBTENIDOS AL BOMBARDEAR UNA MUESTRA DE Fe NATURAL CON NEUTRONES DE 14.1 Mev.

F. Deák

A. Kiss

Universidad "Eötvös Lorand" Budapest VIII Puskin U, 5-7

V. Fajer

A. Mavilio

Instituto de Investigaciones Nucleares. ACC. Managua.
C. Habana. Apartado Postal 6122

ABSTRACT

The neutron spectra after bombarding a natural iron target with 14 MeV neutrons were obtained for 30, 60 and 90 degrees laboratory angles. A time of flight system which

uses the associated alpha particle technique was employed. The double differential cross sections were determined in the energy range 1.5 to 6 MeV. The experimental results were compared with the predictions of the simple evaporation model.

RESUMEN

Espectros de neutrones secundarios obtenidos al bombardear una muestra de Fe natural con neutrones de 14.1 MeV han sido medidos empleando un espectrómetro de tiempo de vuelo que emplea el método de la partícula α asociada. Las secciones doblemente diferenciales han sido obtenidas en el rango energético de 1.5 a 6 MeV para ángulos de 30, 60 y 90 grados en el sistema de laboratorio. Los resultados experimentales fueron comparados con las predicciones del modelo de evaporación simple.

INTRODUCCIÓN

La total comprensión de los espectros de neutrones emitidos en procesos inducidos por neutrones rápidos continúa siendo uno de los problemas más importantes de la física de neutrones. La solución de este problema es importante no sólo desde el punto de vista del desarrollo de la teoría nuclear, sino también para la determinación de las secciones de interacción con neutrones rápidos por modelos nucleares.

Recientemente se han ido acumulando experiencias [1,2], de que el espectro de neutrones emitidos en procesos con neutrones rápidos está considerablemente influido por la contribución de radiación gamma. Esto resulta sorprendente porque sobre la base de resultados experimentales con neutrones lentos, debía esperarse que las probabilidades de emisión de radiación gamma sea muy pequeña en comparación con la probabilidad de emisión del neutrón. Por supuesto, es necesario tener en cuenta el hecho de que sólo unos pocos estados nucleares discretos están disponibles en el último paso de un proceso de desintegración nuclear y que los neutrones con un momento orbital alto se emiten con muy baja probabilidad, por lo que las ideas más simples acerca de la emisión de neutrones y rayos gamma pueden ser modificadas. Además, los procesos de pre-equilibrio pueden también modificar considerablemente las probabilidades de emisión.

El presente trabajo ha sido realizado para contribuir al conocimiento experimental de los espectros de neutrones emitidos en procesos inducidos con neutrones rápidos; una muestra de hierro natural fue seleccionada como núcleo blanco. Se determinaron no sólo las distribuciones energéticas de los espectros de neutrones, sino también se obtuvo información acerca de sus distribuciones angulares. Desde este punto de vista, este experimento complementa el trabajo de Stengl y otros, quienes determinaron el espectro de neutro-

nes en un experimento similar pero asumiendo una distribución angular isotrópica.

EXPERIMENTO Y RESULTADOS

Los espectros de neutrones fueron medidos por un sistema de tiempo de vuelo (fig. 1) el cual emplea la técnica de la partícula alfa asociada [1] . Fue usado el generador de neutrones NG-200 E del tipo Cockroft-Walton con un voltaje de aceleración de 200 KV y una intensidad máxima del haz de deuterones de 1 mA; sin embargo, la corriente del haz se mantuvo en el rango de 1 a 50 μ A debido a que la velocidad de conteo límite en el monitor alfa es alcanzada alrededor del valor de 10^5 partículas/s. El círculo del haz de deuterones en el blanco tuvo un radio de 1 mm y el detector alfa estaba constituido por una fina lámina de centelleante plástico NE-102A, de 0.2 mm de espesor y 1 cm de radio. La distancia desde esta lámina al blanco de tritio fue de 7.6 cm y esto determinó una dispersión en el ángulo Θ de 15 grados.

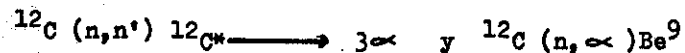
Las dimensiones de la muestra fueron calculadas para evitar correcciones por dispersión múltiple, su geometría consistió en un cono truncado de 1:3 cm de longitud (aproximadamente $\sqrt{4}$). Esta fue colocada a una distancia de 5 cm del blanco, lo cual aseguró que fuera atravesada por todos los neutrones correspondientes al ángulo sólido que subtiende el detector alfa.

Un blindaje de hierro de 60 cm fue empleado para evitar

que los neutrones lleguen al detector directamente desde el blanco de tritio.

La resolución temporal obtenida con un umbral de 0.5 MeV fue de 1.5 ns y fueron empleadas en las mediciones trayectorias de vuelo de 1 y 1.5 m. El espectro de tiempo fue estabilizado con referencia al pico de un generador de pulsos de mercurio colocado en el extremo superior del espectro.

Para calcular la eficiencia del centelleante plástico fue empleado el código de Monte Carlo [3] desarrollado por nuestro Grupo. Este programa considera para la simulación: dispersión elástica en el hidrógeno y el carbono, dispersión inelástica en el carbono y las reacciones



La magnitud del pulso de salida luminoso producido por los protones de retroceso es uno de los aspectos más problemáticos del modelo físico. Para mejorar este aspecto fueron empleados valores de salida luminosa recientemente obtenidos o confirmados. Han sido usados valores tabulados obtenidos de [4] en el rango energético de 20 a 200 KeV y en el rango de 0.2 a 15 MeV fue empleada la siguiente fórmula semi-empírica. [5]

$$I_p = a_1 [1 - \exp (-a_2 E_p^{a_3})] + a_4 E_p, \quad (1)$$

donde: $a_1 = -8$, $a_2 = 0.1$, $a_3 = 0.9$ y $a_4 = 0.95$ en el caso del centelleante plástico NE-102A que usamos en el experimento

con dimensiones de 5 cm de diámetro y 10 cm de altura.

Para la fijación del umbral energético del detector de neutrones se utilizó el pico del espectro Compton en lugar de la mitad de la altura. La ventaja de este método radica en que la localización del pico del espectro Compton es menos sensible que la posición de la mitad de la altura del borde a la resolución energética del detector de centelleo. Se asoció al canal del pico con una energía de electrón igual a 0.95 de la correspondiente al valor máximo de la energía de electrón de Compton.

Los valores de la eficiencia $\mathcal{E}(E)$ fueron calculados en intervalos de 0.5 MeV en el rango energético de 1 a 15 MeV. Los resultados fueron ajustados por

$$\mathcal{E}(E) = (1-T/En) (A_0 + A_1 En + A_2 En^2 + A_3 En^3 + A_4 En^4), \quad (2)$$

donde $T = 0.5$ MeV es el umbral en energía de protón y los valores de los parámetros fueron: $A_0 = 73.38$, $A_1 = -20.75$, $A_2 = 3.32$, $A_3 = -0.24$ y $A_4 = 0.0064$. Se llevó a cabo una determinación experimental de la eficiencia a la energía de 14.1 MeV y el resultado está de acuerdo con las predicciones de Monte Carlo dentro de los errores del cálculo los cuales son menores que el 10%.

El programa ELABGRAF fue usado para la conversión del espectro de tiempo en espectro energético. Este código realiza el suavizamiento del espectro de tiempo tomando diferente número de puntos, fueron seleccionados 15 puntos en nuestros cálculos. Las secciones de interacción diferenciales fueron

medidas en ángulos de 30, 60 y 90° en el sistema de laboratorio. Las secciones diferenciales de interacción para diferentes ángulos se muestran en la Tabla I.

DISCUSIÓN

Los espectros fueron analizados en el marco del modelo de evaporación simple asumiendo la temperatura nuclear constante, la idea básica es mostrada en la fig. 2. La línea sólida representa el espectro energético de los neutrones emitidos en el proceso (n, n') , la línea punteada corresponde a la emisión del segundo neutrón y la línea discontinua muestra la suma de las 2 componentes.

Si nosotros conocemos la forma del espectro de consideraciones teóricas, la comparación de las áreas T(I) y T(II) podrían dar información sobre la competencia neutrón-gramma.

Las secciones de interacción doblemente diferenciales fueron ajustadas por la siguiente ecuación.

$$\frac{d^2 \sigma(E)}{d\Omega dE} dE = E (A \exp(-E/T_1) + B \exp(-E/T_2)) dE, \quad (3)$$

la cual está caracterizada por la temperatura nuclear T_1 para el primer núcleo residual y T_2 para el segundo núcleo residual. Los valores promedios obtenidos fueron:

$$T_1 = 1.86 \pm 0.37 \quad \text{y} \quad T_2 = 0.49 \pm 0.03$$

A partir de la descomposición realizada se determinó el valor absoluto de la sección de interacción $(n, 2n)$. En

la tabla II se muestra la comparación de este valor con datos obtenidos por el método de activación y otras mediciones; la concordancia con otros resultados justifica la validez del empleo de la expresión (3) y la simple descomposición del espectro realizada.

En la fig. 3, se puede apreciar la presencia de anisotropía en los espectros de neutrones, comúnmente se asume isotropía para el rango energético considerado; este efecto debe ser tenido en cuenta para la determinación de secciones eficaces integradas angularmente y para la mejor comprensión de los procesos estudiados. Los resultados a 90° fueron comparados con otros valores experimentales, esto se muestra en la figura 4.

La relación entre el número de los primeros y segundos neutrones bajo el umbral de la reacción $(n, 2n)$ puede ser determinado de la descomposición realizada, el valor promedio de esta relación fue $\eta = 1.17 \pm 0.3$.

Para tener una idea más completa de la competencia neutrón-gramma en la desexcitación del Fe^{56} , desde energías de excitación de 0 a 2 MeV por encima de la energía de enlace del neutrón, se construyó un gráfico (fig. 5) donde se muestra la dependencia de la magnitud K.

$$K = \frac{A \exp(-E/T_1) - B \exp(-E/T_2)}{A \exp(-E/T_1)}$$

y la energía de excitación. Esta magnitud K representa la

relación entre el aporte γ y el aporte total. Puede observarse en la figura 5 los valores obtenidos por Stengl y los obtenidos en nuestro trabajo.

Se observa que para energías de excitación por debajo de la energía de enlace del neutrón (11.2 MeV) el aporte γ es total ($K=1$) tal como se esperaba, para energías de excitación mayores que 11.2 MeV se puede apreciar que compiten los dos modos de desintegración, de manera que en nuestros datos se observa que 1 MeV por encima de dicha energía de enlace existe un 52% del aporte y dicho aporte va disminuyendo hasta que deja de ser significativo, Stengl obtuvo un aporte del 40% para la misma energía de excitación por lo que el presente trabajo, reafirma la presencia de la competencia γ para las energías de excitación estudiadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores reconocen el apoyo del Prof. G. Marx, del Ing. G. Pongrácz y del grupo técnico del laboratorio de Física de Neutrones de la Universidad "Eötvös Lorand" en la realización del presente trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. F. Deák, V. Fajér, S. Gueth, A. Kiss, P.N. Ngoc y J. Kecskeméti, Proc. 2nd Int. Symp. on Neutron Induced Reactions, Smolenice, Bratislava, 1979.
2. G. Stongl, M. Uhl y H. Vonach, Nucl. Phys., A 290, 109. 1977.
3. V. Fajér y L. Alvarez, KFKI-1979-60.
4. C. Renner, N. W. Hill, G. L. Morgan, K. Rush y J. A. Harvey, Nucl. Instr. and Meth., 154, 525, 1978.
5. R. Madey, F. M. Waterman, A. R. Baldwin, J. N. Knudson, J. D. Carlson y J. Rapaport, Nucl. Instr. and Meth., 151, 445, 1978.
6. M. Bormann, H. Neuert y W. Soebel, Handbook on Nuclear Activation Cross-Sections, Technical Report Series No. 156, IAEA, 1974.
7. A. Adams, L. Yoki, Acta Physical of the Academy of Sciences of Hungary, 26, 4, 1969.
8. J. Frehaut, J. Mosinski, CEA-R-4627, 1974.
9. J. Csikai, M. Buczko, Z. Body y A. Demeny, Atomic Energy Review, 7, 4, 1969.
10. Korkal'Chak, K. A. Prokopez, B. Jolmkwost, Yadernaya Fizika, 20, 1096, 1974.
11. R. M. Sackett y J. D. Anderson, Nuclear Physics 77, 241, 1966.
12. J. L. Kammerdierner, UCRL-51232, 1972.

TABLA I

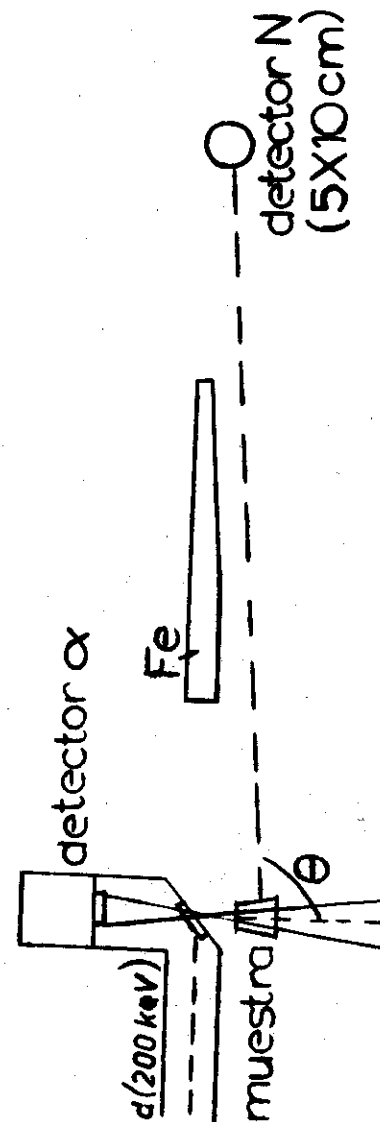
Secciones eficaces doblemente diferenciales (mb/Str. MeV).

Energía (MeV)	90°	60°	30°
1,5	21,4 ± 4,16	17,2 ± 1,23	24 ± 1,39
2	12,8 ± 2,25	17,5 ± 0,66	23,6 ± 1,44
2,5	11,6 ± 0,86	16,7 ± 0,58	21,6 ± 1,32
3	8,40 ± 0,26	14,2 ± 0,55	15,9 ± 0,86
3,5	8,28 ± 0,44	10,7 ± 0,37	15,3 ± 0,83
4	5,71 ± 0,2	9,91 ± 0,36	13,6 ± 0,66
4,5	4,95 ± 0,15	9,39 ± 0,32	13,8 ± 0,66
5	3,64 ± 0,08	7,2 ± 0,30	11,8 ± 0,62
5,5	2,78 ± 0,05	6,6 ± 0,27	9,5 ± 0,59
6	2,15 ± 0,03	5,9 ± 0,25	7,5 ± 0,46

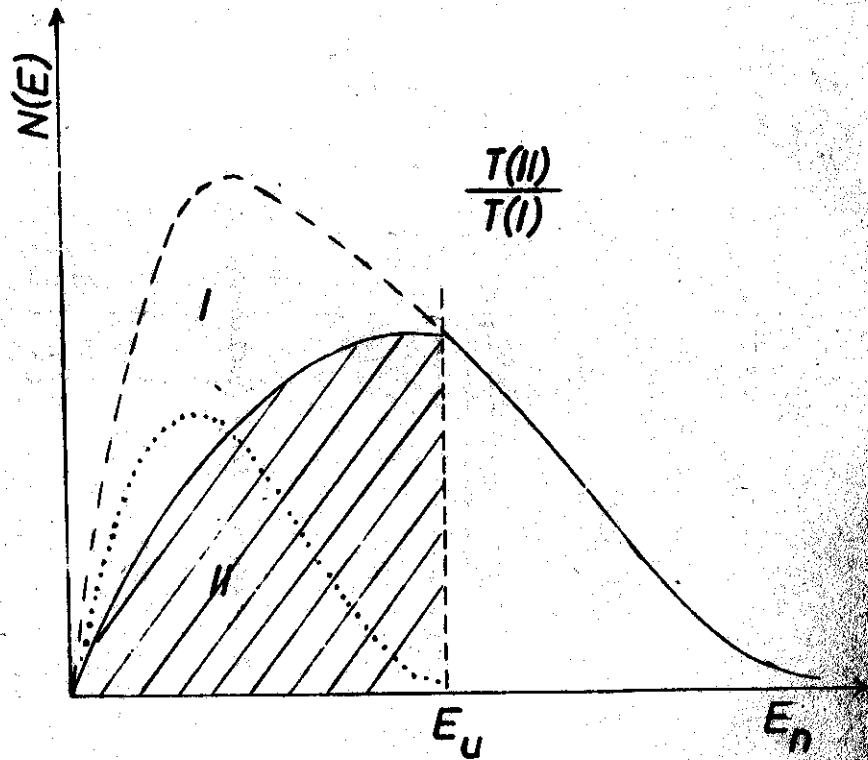
TABLA II

Sección eficaz (n , $2n$) obtenida en este trabajo comparada con los valores de otros autores.

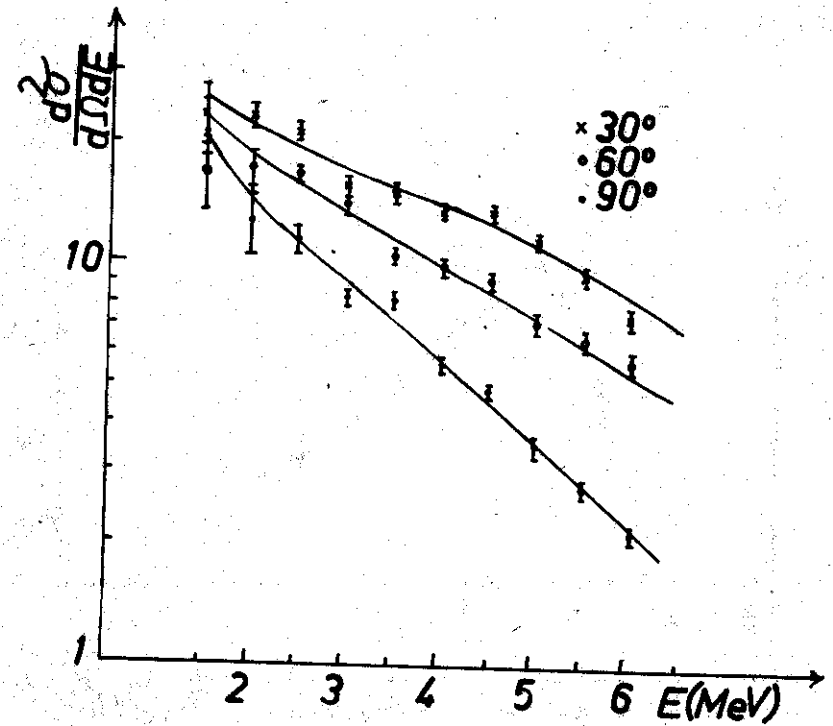
$\bar{V}_{n, 2n}$ (mb)					
Nuestro trabajo	ref. [6]	ref. [7]	ref. [8]	ref. [9]	ref. [10]
418 ± 48	440 ± 90	500 ± 40	420 ± 50	445 ± 40	436



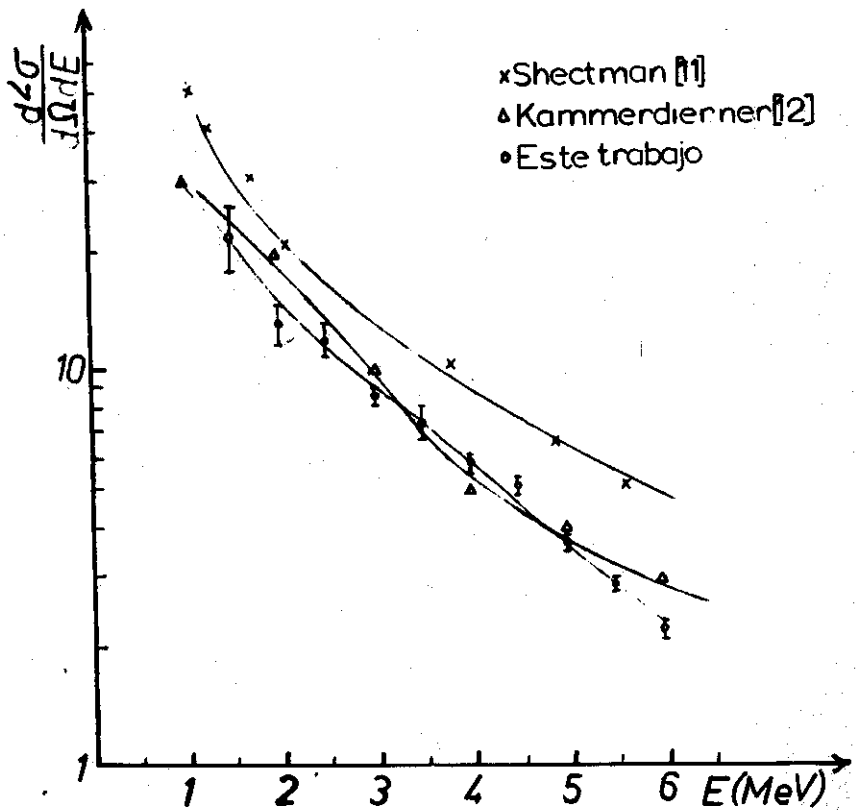
1.- Esquema del experimento.



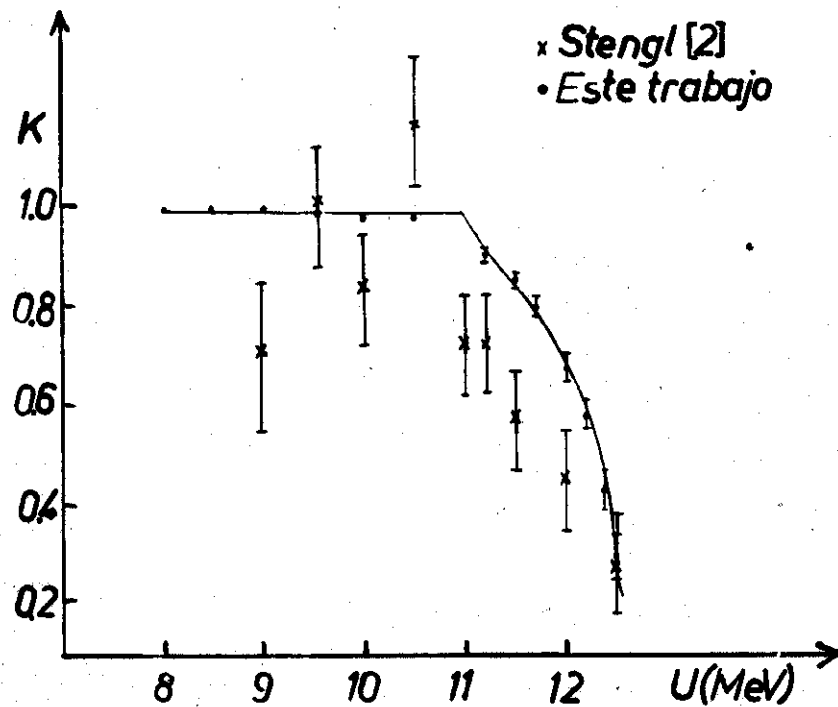
2.- Espectro energético de los primeros y segundos neutrones en la reacción (n, 2n).



3.- Espectros de neutrones para 3 ángulos diferentes.



4.- Secciones eficaces doblemente diferenciales a 90° comparadas con valores reportados por otros autores.



5.- Valores que indican la competencia neutrón-gamma.

UNFOLDING BY THE FAST FOURIER TRANSFORM METHOD

By P. Szabó, on Leave of absence from the Faculty of Natural Sciences, Eötvös Lorand University, Budapest, L. Fuentes Cobas and P. Szabó, On leaves of absence from the Central Research Institute of Physics, Budapest, Faculty of Physics and Mathematics, University of Havana.

ABSTRACT

Very limited use has been made of unfolding in the evaluation of X-ray diffraction peaks, because of its tediousness. It is shown here that unfolding becomes a minute job if one

uses the Fourier transform method together with the so-called "Fast Fourier Transform" algorithm. It is shown that, with this algorithm, the Fourier series becomes the most efficient of all series developments, making superfluous the attempts directed to avoid its use.

RESUMEN

Se ha hecho un uso muy limitado de la deconvolución en la evaluación de picos de difracción de rayos X, por ser muy trabajosa. Se demuestra que la deconvolución resulta muy fácil usando el método de la transformada de Fourier junto con el algoritmo "Fast Fourier Transform". Se demuestra que con este algoritmo la serie de Fourier es la más eficiente de todos los desarrollos en serie, haciendo superfluos los intentos por evitar su uso.

INTRODUCTION

In many instances we encounter in physics that some function \underline{h} is the convolute, or fold, of other two:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y) \cdot g(x-y) dy. \quad (1)$$

This is the case of the line profiles in X-ray diffractometry: the measured profile \underline{h} is the fold of the so-called instrumental profile \underline{g} and of the "physical" broadening function \underline{f} [1]. \underline{g} depends on the setting of the diffractometer, such as the widths of the various slits, and of the spectral distribution of the primary radiation. \underline{f} depends on the state of the specimen, such as crystallite size and disorder.

The information about the specimen is contained in \underline{f} . However, we can measure only the functions \underline{h} , and \underline{g} . The latter is obtained using another suitable specimen in which the "physical" effect we are interested in, is not present. Somehow we must recover the parameters of \underline{f} from those of \underline{h} and \underline{g} .

The most important parameter is the integral breadth of \underline{f} [2] :

$$\beta = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx / f_{\max}, \quad (2)$$

where f_{\max} is the maximum value attained by \underline{f} . But the latter, and thus β , does not follow easily from parameters of \underline{h} and \underline{g} . In order to obtain β without approximations, it is necessary to perform the unfolding of \underline{h} into the known \underline{g} and the unknown \underline{f} . In this way one obtains the entire function \underline{f} , which contains all the information available on it. Afterwards any parameter of \underline{f} , thus also β , can be evaluated.

Until now, unfolding has been thought of as something difficult and time-consuming. Therefore efforts had been made to avoid its use. These efforts were directed to one or other of two objectives:

1/ To give approximate expressions for β , instead of its exact calculation through unfolding. The most useful paper of this approach is that of Jones [3] , who derived an approximate relation between β and the integral breadths of g and h . His approximation consists in the assumption of some definite functional form for f . This approximation does not always prove to be a good one, and in any case it places a bound on the correctness of the determinations.

2/ To choose, and develop the diffraction theory of, such parameters which may be obtained exactly without unfolding. The variance / reduced second moment/ of the profiles would be such a parameter. Namely, the variance of f is simply the variance of h minus the variance of g . But it is difficult to measure variances with the suitable precision, because of the enhanced role of the "tails" of the profiles which are endowed with the greatest relative errors. Recognizing this difficulty, Wilson [4. and 5.] devised the method of the "variance - range function". However, the variance-range function related to f cannot be obtained from those related to h and g by a simple subtraction, analogous to that told for the variances [6.] . This could be done only approxi-

mately, if correction is made for residual curvature etc., but then we lose the advantage of the variance over β .

We will show that unfolding can be made a minute job if one uses the Fourier transform method together with the "Fast Fourier Transform" algorithm [7.; see also 8.]

METHODS OF UNFOLDING

There are several methods for unfolding. The best known are the Fourier transform method [9.] , and the iterative folding method 10. The Fourier transform method is theoretically exact, and it ends up with the result /the function f / whenever the condition of compatibility, described below, is satisfied. The iterative folding method is not exact in principle, because it is not always convergent. The condition of convergence [11.] is rather restrictive, and it seems difficult to be satisfied in practice.

This method has been devised in order to reduce the computer running time, as compared to the Fourier transform method; this would be its sole advantage.

In the meantime, Cooley et al. [7.] devised the Fast Fourier Transform /FFT/ method, which is a more rational algorithm for the calculation of the Fourier coefficients of a function.

This algorithm reduces computer work so drastically that with its use the Fourier transform method becomes superior to

the iterative folding method also in this respect. This should lead to the victorious resurrection of the Fourier transform method.

In the course of the unfolding, it becomes apparent that the functions \underline{h} and \underline{g} must satisfy a "condition of compatibility" for the unfolding to be possible. This condition is of course satisfied whenever \underline{h} is really the fold of \underline{g} and some other function \underline{f} . More restrictively, we will call \underline{h} and \underline{g} compatible only if \underline{f} is non-negative and is different from zero only in a finite range of its argument. These conditions are satisfied by any true diffraction peak profile, which \underline{h} , \underline{g} and \underline{f} are supposed to be. It should be noted that the necessity of the condition of compatibility is not particular to the unfolding: its non-fulfillment would mean a breakdown of diffraction theory.

We will now describe the Fourier transform method of unfolding. Then we will see how the FFT algorithm works and how many operations are needed for unfolding when it is applied. Finally we will compare the last figure with the number of operations needed in the iterative folding method. Thus the superiority of the Fourier transform method, carried out with the FFT algorithm, will be proved.

UNFOLDING BY THE FOURIER TRANSFORM METHOD

Let be \underline{F} , \underline{G} and \underline{H} the Fourier transforms of \underline{f} , \underline{g} and \underline{h} ,

respectively. That is,

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(2\pi i k x) f(x) dx, \quad (3)$$

and analogous relations hold between \underline{G} and \underline{g} , and between \underline{H} and \underline{h} . Here i is the imaginary unit.

To the folding of the functions corresponds the multiplication of their Fourier transforms. That is, to the relation (1) corresponds the transform relation

$$H(k) = F(k) \cdot G(k) \quad (4)$$

Thus, for unfolding, we must simply divide \underline{H} by \underline{G} , thus obtaining \underline{F} , and then perform the inverse Fourier transformation of \underline{F} , thus obtaining \underline{f} .

It is impossible to calculate the transforms for the non-denumerable infinite values of the argument \underline{k} . Let us see how can we arrange to work not with the Fourier transforms, but instead with the Fourier series of our functions, defined for discrete values of \underline{k} .

If the condition of compatibility is satisfied, \underline{f} , \underline{g} and \underline{h} are non-negative, and they are zero beyond a finite range of their argument /after the subtraction of the background from the last two/. If \underline{h} is zero outside the interval (a,b), and \underline{g} is zero outside the interval (c,d), \underline{f} will be zero outside the interval (a-d, b-c), as may be seen by elementa-

ry reasoning. Let L be chosen so that f , g and h be zero outside the interval $(-L, L)$.

We may represent our functions by Fourier series in the interval $(-L, L)$:

$$f(x) = \frac{1}{L} \left[\frac{A_0^f}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(A_n^f \cos \frac{\pi n x}{L} + B_n^f \sin \frac{\pi n x}{L} \right) \right] \quad (5)$$

A_n^f and B_n^f are the Fourier coefficients of f :

$$\left. \begin{aligned} A_n^f &= \int_{-L}^L \frac{\cos \frac{\pi n x}{L}}{L} f(x) dx, \\ B_n^f &= \int_{-L}^L \frac{\sin \frac{\pi n x}{L}}{L} f(x) dx. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Introducing the "complex Fourier coefficients":

$$C_n^f = A_n^f + i B_n^f, \quad (7)$$

it is easily seen that

$$C_n^f = F\left(\frac{n}{2L}\right). \quad (8)$$

Relations analogous to (5), (6), (7) and (8) hold for g and h .

Thus, we have only to calculate the Fourier coefficients of h and g , construct the complex coefficients C_n^h and C_n^g ,

and obtain C_n^f by their division: $C_n^f = C_n^h / C_n^g$. Thus f can be obtained from (7) and (5) in the interval $(-L, L)$. We already know that it is zero outside this interval.

Let us see now what is the relation between the use of the Fourier transform and of the Fourier series for unfolding. As we have seen, they are equivalent if h and g are compatible. The meaning of the use of the Fourier series may be expressed as follows: Let g_0 be the periodic extension of g . This means that g_0 is periodic with the period $2L$, and is equal to g in the interval $(-L, L)$. Analogously, let h_0 be the periodic extension of h . Then, if f is determined by the Fourier series /thus f is not periodic, but is zero outside $(-L, L)$ /, the fold of f and g_0 will be h_0 , as may be seen easily. With the additional condition of being non-negative, it is obtained from this that f is also the unfold of h and g , thus the latter are compatible. The non-negativity of f has already been required explicitly in the condition of compatibility.

We are now going to consider the condition of compatibility. Let us discuss the cases in which it may not be fulfilled.

a/ The case when some of the Fourier coefficients of g , C_n^g , are zero, as in this case we cannot perform the division necessary for obtaining C_n^f .

b/ The case when the Fourier series (5) is not conver-

gent, as in this case \underline{f} cannot be obtained from it. For this not to occur, C_n^f should tend to zero sufficiently rapidly as \underline{n} increases. That is, C_n^h should tend to zero more rapidly than C_n^g .

c/ The case when \underline{f} is negative at some points.

Let us now see how these cases are dealt with in the practice.

Case a/. In almost all practical cases, none of the Fourier coefficients of \underline{g} will be zero. If, by chance, some of them is zero, we simply choose another value for \underline{L} . This is always possible. Namely, the set of values of \underline{L} for which some of the Fourier coefficients of \underline{g} are zero, is at most numerably infinite, whereas the complement of this set, the set of those values of \underline{L} for which none of the Fourier coefficients of \underline{g} is zero, is non-numerable.

Case b/. The functions \underline{g} and \underline{h} are measured with a diffractometer, and thus have some statistical uncertainty in their values. In other words, the measured line profiles contain a "noise function" superimposed upon the "true" line profiles. This noise function has large high-frequency components, thus it may make $C_n^f = C_n^h / C_n^g$ not tend to zero when \underline{n} increases. These high-frequency components should be filtered out, that is \underline{g} and \underline{h} should be smoothed out, for the unfolding. This smoothing out is performed very effectively, and most easily, by truncating the Fourier series of \underline{f} after,

e.g., \underline{m} terms. This is equivalent to making zero all the Fourier coefficients of \underline{h} from the \underline{m} -th on. Note that this truncation is not only a means to keep computer work finite, but is a fundamental experimental necessity.

Case c/. After \underline{f} is calculated, it should be checked by inspection whether it is non-negative. Of course, the noise present in \underline{g} and \underline{h} induces a noise in \underline{f} , and thus the latter may become negative in some points. However, its negative values should be of non-significant magnitude. Otherwise the statistical uncertainty of the measurements of \underline{g} and \underline{h} is to be considered unacceptably high.

THE FFT ALGORITHM

Let us suppose that \underline{f} is given for \underline{N} equi-spaced values of its argument: $x_0 = -L$, x_1 , x_2, \dots , $x_{N-1} = L-d$, in steps of $x_i - x_{i-1} = d$, and that we want to calculate its Fourier coefficients. For convenience, let us rewrite the integrals (6) in complex form:

$$\begin{aligned}
 C_n^f &= A_n^f + i B_n^f = \int_{-L}^L \exp\left(\frac{i\pi n x}{L}\right) f(x) dx = \\
 &= \frac{2L}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \exp\left(\frac{i\pi n x_j}{L}\right) f(x_j) = \frac{2L}{N} \exp\left(\frac{i\pi n x_0}{L}\right) \sum_{j=0}^{N-1} \exp\left(\frac{i\pi n j d}{L}\right) f_j = \\
 &= \frac{2L}{N} (-1)^n \sum_{j=0}^{N-1} w^{nj} f_j, \quad (9)
 \end{aligned}$$

where

$$w = \exp \frac{i \pi d}{L} , \quad (10)$$

and

$$f_j = f(x_j) . \quad (11)$$

Note that $w^N = 1$.

Let us call one complex multiplication and one addition "one operation". Each coefficient C_n^f can be calculated by $2N$ such operations. For the calculation of the first N coefficients / which are just the physically meaningful/, we would need $2N^2$ operations. Let us see how this figure can be reduced. For this, let us suppose that N is even.

In the last sum of (9), we separate the terms with j even from those with j odd:

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{n-1} w^{jn} f_j &= \sum_{k=0}^{\frac{n}{2}-1} w^{2kn} f_{2k} + \sum_{k=0}^{\frac{n}{2}-1} w^{(2k+1)n} f_{(2k+1)} = \\ &= \sum_{k=0}^{\frac{n}{2}-1} w^{2kn} f_{2k} + w^n \sum_{k=0}^{\frac{n}{2}-1} w^{2kn} f_{(2k+1)} . \end{aligned} \quad (12)$$

Let be a the quotient, and m the remainder, in the division of n by $\frac{N}{2}$ /which is an integer/, so that

$$n = a \frac{N}{2} + m . \quad (13)$$

From (10) and (13),

$$w^{2kn} = w^{2k(aN/2+m)} = w^{kaN} w^{2km} = (w^N)^{ka} (w^2)^{km} = (w^2)^{km}, \quad (14)$$

and so from (9) and (12) we finally obtain

$$C_n^f = \frac{2L}{N} \left[(-1)^n \sum_{K=0}^{\frac{N}{2}-1} (W^2)^{Km} f_{2K} + W^n \sum_{K=0}^{\frac{N}{2}-1} (W^2)^{Km} f_{(2K+1)} \right] \quad (15)$$

We have thus succeeded in "splitting up" the Fourier analysis of N terms into two analysis of $N/2$ terms each: the variable m ranges from 0 to $\frac{N}{2}-1$. When $N/2$ is even, each of these analyses can similarly be splitted up into two analyses of $N/4$ terms each, and so on. The greatest reduction will occur when this splitting up can be continued, that is when N is a power of 2. In this case, if p_N means the number of operations needed for a Fourier analysis of N terms, we see from (15) that

$$p_N \leq 2 p_{N/2} + 2N . \quad (16)$$

Taking into account that $p_1 = 0$, we have

$$p_N \leq 2N \log_2 N \quad (17)$$

A counting up in the final algorithm gives N .

$(1 + \frac{1}{2} \log_2 N)$ complex multiplications and $N \log_2 N$ additions, which are equivalent to $N \cdot (4 + 2 \log_2 N)$ multiplications and $N \cdot (2 + 3 \log_2 N)$ additions of real numbers.

The only limitation of this algorithm is that the number of points N must be a power of 2. To satisfy this require-

ment, we fill out the "space" by zeros.

The same algorithm can be used, by exploiting the symmetry between direct and inverse Fourier transformations, to calculate the values of a function if its Fourier coefficients are given.

COMPARISON OF THE TWO UNFOLDING METHODS

Let us first see the number of operations needed for unfolding by the Fourier transform method. We must go through the FFT algorithm three times: twice for calculating the Fourier coefficients of g and h , and once for calculating f from its Fourier coefficients. The work of the complex divisions involved in calculating the C_n^f may be neglected, as seldom will be needed more than 10 coefficients. Summing up, we obtain $6N \cdot (2 + \log_2 N)$ multiplications and $3N \cdot (2 + 3 \log_2 N)$ additions of real numbers.

We now calculate the number of operations needed for unfolding by the iterative folding method. At each iterative step, the main part of the work is the calculation of the fold of two functions, each given in M points; this means $\frac{3}{4} M^2$ multiplications and the same number of additions of real numbers. We will neglect the other operations needed in this method. In the literature [11.] it is reported that satisfactory results are generally obtained after 6 iterations.

Thus we would have to use $\frac{9}{2} M^2$ multiplications and the same number of additions for the unfolding.

The two methods of unfolding should now be compared in respect to the computer running time needed for them; we have already seen that the Fourier transform method is superior in all other respects. Let us suppose that the time needed for one addition is one-fifth of the time needed for one multiplication. In the figure we represented the computer running time for the two methods, expressed in units of the time needed for one multiplication, versus the number of points M in which h and g are given.

For $M < 18$, the computer running time is seen to be very small for both methods. For $M > 18$, the Fourier transform method is faster than the iterative folding method. In the practice, M lies between 50 and 100. Thus we see that the Fourier transform method has become superior to the iterative folding method in all respects.

DISCUSSION

The FFT algorithm calculates all the physically meaningful Fourier coefficients, i.e. the first N ones. If they are not all needed, we may save further computer running time. Furthermore, it can be easily arranged that no extra memory space be needed for the Fourier coefficients, letting them appear in the space originally occupied by the function f .

In order to develop a function, given in N points, into any type of series, we have to calculate its first N coefficients. As the latter are calculated by integrals /sums/ over the significant range of the function, we evidently need a number of operations proportional to N for the calculation of every coefficient. This means a number of operations proportional to N^2 for the N coefficients, the same proportionality as in the "traditional" Fourier series development.

At the same time, the fortunate relationship between the Fourier coefficients, displayed in the description of the FFT algorithm, makes the number of operations needed increase only with $N \log_2 N$, i.e. much more slowly than above. We may thus conclude that, with the FFT algorithm, the Fourier series becomes the most efficient of all series developments.

REFERENCES

1. H.P. Klug and L. E. Alexander: X-ray diffraction procedures. John Wiley, New York (1974).
2. P. Szabó, A. González-Arias and P. Szabó, Acta Cryst. A, 36, 83 (1980).
3. F. W. Jones, Proc. R. Soc. London Ser. A, 166, 16 (1938).
4. A.J.C. Wilson, Proc. Phys. Soc. 80, 286 (1962)
5. A.J.C. Wilson, Proc. Phys. Soc. 81, 41 (1963)

6. P. Szabó, Phys Stat. Sol. B, 68, 421 (1975)
7. E. L. Cooley, P. H. Lewis and A. Welch, IEE Transactions E 12, 58 (1965).
8. G. Dahlquist and Å. Björck: Numerical methods. Prentice-Hall, New Jersey (1974).
9. A. R. Stokes, Proc. Phys. Soc. 61, 382 (1948).
10. S. Ergun, J. Appl. Cryst. 1, 19 (1968).
11. A. F. Jones and D. L. Misell, J. Phys. A, 3, 462 (1970)

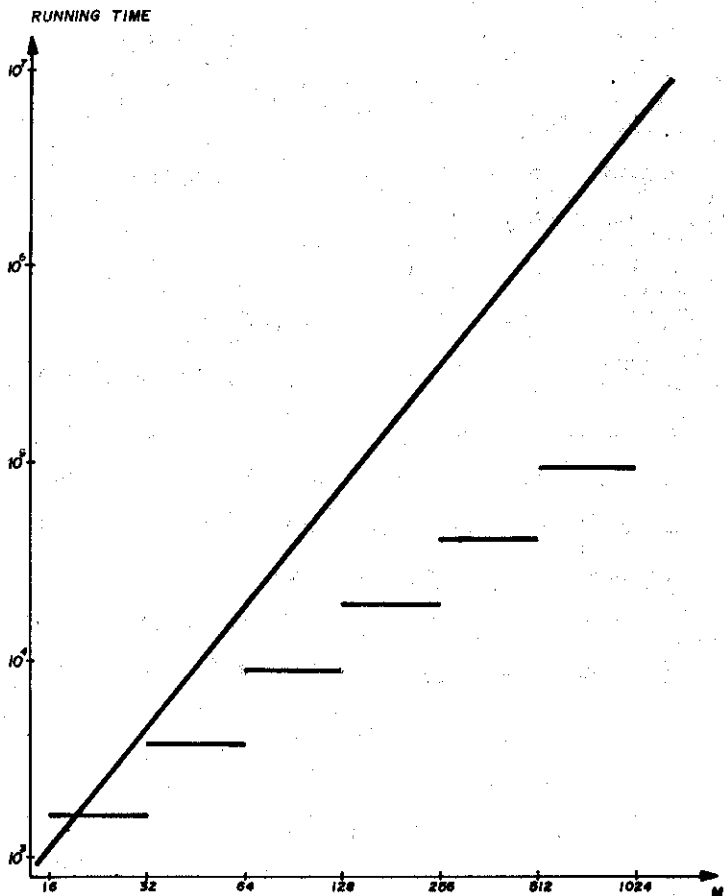


Figure caption

Computer running time needed for unfolding, in units of the time needed for one multiplication, versus the number of points M in which the functions are given. The straight line corresponds to the iterative folding method, and the stepwise function to the Fourier transform method.

IMPERFECCIONES ESTRUCTURALES EN ESPINELAS Y ANÁLISIS DE FOURIER DEL PERFIL DE SUS PICOS DE DRX

L. Fuentes Cobas
P. Szabo'

Facultad de Física-Matemática
Universidad de La Habana

ABSTRACT

Diffraction studies of substitutional disorder in spinels become difficult in important practical cases (for example, in mineral maghemites) because of the simultaneous occurrence of two other types of imperfections, namely: the smallness of crystallites and the non-homogeneous deforma-

tion of unit cells. All three imperfections produce broadening of XRD peaks and consequently in order to permit their characterization from the experimental determination of peak profiles, it becomes necessary to clarify the contribution from each of these factors to broadening.

In the present paper, the Fourier coefficients of the XRD peak profiles for spinels with simultaneous occurrence of the three considered imperfections are obtained. Based on this, a method is proposed for the experimental determination of the mean values of:

- a) Ordered domain size
- b) Crystallite size
- c) cell deformation

RESUMEN

El estudio difractométrico del desorden sustitucional en espinelas se dificulta en casos prácticos de importancia (por ejemplo, en maghemitas minerales) por la presencia simultánea de otros dos tipos de imperfecciones: la pequeñez de las cristalitas y la deformación inhomogénea de las celdas elementales. Las tres imperfecciones producen ensanchamiento de los picos de DRX, de manera que para caracterizarlas es preciso esclarecer primero la contribución de cada una de ellas a dicho ensanchamiento.

El presente trabajo contiene la deducción de los coefi-

cientes de Fourier del perfil de los picos de DRX para el caso de espinelas (y otros cristales cúbicos con alto número de átomos por celda) con las tres imperfecciones simultáneas. Sobre la base de lo anterior se propone un método práctico para determinar, a partir del patrón experimental, los parámetros característicos de los tres tipos de imperfecciones, a saber, los valores medios de:

- a) tamaño de los dominios ordenados.
- b) tamaño de cristalita.
- c) deformación de las celdas.

INTRODUCCIÓN

El estudio difractométrico del desorden sustitucional en espinelas presenta interés por la importancia tecnológica de estos materiales. Este estudio se dificulta en casos prácticos de importancia (por ejemplo, en maghemitas minerales) por la presencia simultánea de otros dos tipos de imperfecciones: la pequeñez de las cristalitas y la deformación heterogénea de las celdas elementales. Las tres imperfecciones producen ensanchamiento de los picos de DRX, por lo que para caracterizarlas es preciso esclarecer primero la contribución de cada una de ellas a dicho ensanchamiento,

El método de analizar las imperfecciones a través de la interpretación directa de los coeficientes de Fourier ha sido introducido por Warren y Averbach [1] para el caso es

pecífico de tamaño pequeño de cristalita y microtensiones en metales.

Para el estudio del desorden sustitucional, por otro lado, ya sea solo o combinado con otras imperfecciones, no se ha aplicado este método. En el tratamiento teórico más exacto del desorden sustitucional, Szabó et al [2] [3] [4] emplean los coeficientes de Fourier de los picos para determinar la naturaleza y el grado de este desorden a través del ancho integral (β) y la varianza, y no mediante la consideración directa de los coeficientes.

A partir de lo expuesto, nos hemos propuesto en el presente trabajo establecer un método de análisis directo de los coeficientes de Fourier para la determinación de imperfecciones simultáneas. El método es aplicable a cristales con alto número de tipos de dominio, como son las espinelas de nuestro interés, tipificadas por el sistema de las maghemitas no estequiométricas.

Un método computacional optimizado para la determinación de los coeficientes de Fourier del perfil experimental de los picos se establece en un artículo que acompaña a éste [5]. En el presente artículo se sobreentiende que los coeficientes de Fourier que se analizan están exentos del efecto "instrumental".

SIGNIFICADO DE LOS COEFICIENTES DE FOURIER PARA EL CASO DE CRISTALES INFINITOS.

En esta sección aplicamos las ideas de Szabó al caso de cristales con un número elevado de tipos de dominios, por ejemplo el de las espinelas de nuestro interés, y las expresamos en el lenguaje de las series de Fourier.

De las ecuaciones (3.8), (5.2b) y (5.2a) de [4], se llega a que, para el caso de cristales virtualmente infinitos, los coeficientes $J(m)$, asociados a los términos de cosenos son:

$$J_{(m)}^{(a)} = \left[\langle |F|^2 \rangle - |\langle F \rangle|^2 \right] e^{-\Lambda m} + |\langle F \rangle|^2 \quad (2.1)$$

$$J_{(m)}^{(b)} = \left[\langle |F|^2 \rangle - |\langle F \rangle|^2 \right] (1 + \Lambda m) e^{-2\Lambda m} + |\langle F \rangle|^2, \quad (2.2)$$

donde los supraíndices (a) y (b) representan, respectivamente, las distribuciones de tamaño de dominios de Landau [6] y de Lifshitz [7]. Los coeficientes $K(m)$ de los términos en senos son nulos. En las ecuaciones (2.1) y (2.2), los significados de los símbolos son los mismos que en [4]

Para las reflexiones fundamentales, los coeficientes se simplifican a lo que sigue:

$$J_{(m)}^{(a)} = J_{(m)}^{(b)} = |\langle F \rangle|^2 = \text{constante} \quad (2.3)$$

porque en estas reflexiones el factor entre corchetes de las ecuaciones (2.1) y (2.2), es mucho menor que $|\langle F \rangle|^2$

Que los coeficientes de Fourier sean constantes respecto de m significa que estos picos tendrían la forma de deltas de Dirac.

Para caracterizar las reflexiones prohibidas o super-reflexiones ($\langle F \rangle = 0$), y en lo sucesivo, introducimos los coeficientes normalizados, esto es, divididos por el coeficiente correspondiente a $m = 0$. Tales coeficientes los denotaremos con tipo cursivo en todo el artículo:

$$f^{(a)}(m) = e^{-\Lambda m} \quad (2.4)$$

$$f^{(b)}(m) = (1 + \Lambda m) e^{-\Lambda m} \quad (2.5)$$

$$\left. \frac{d f^{(a)}(m)}{d m} \right|_{m \rightarrow 0} = \left. \frac{d f^{(b)}(m)}{d m} \right|_{m \rightarrow 0} = -\Lambda \quad (2.6)$$

Los resultados (2.4) a (2.6) valen para cualquier tamaño de dominio dentro del rango de validez de la teoría en [4].

En particular, derivar como continua la función discreta $J(m)$, para establecer (2.6), se justifica porque para cualquier valor típico de Λ ($1/50 \sim 1/100$) las máximas variaciones posibles de esta derivada son del orden del 1%, tanto si m varía en un rango de unas 5 unidades, como si cambiamos de la distribución (a) para la (b).

Si el tamaño de dominio es relativamente grande ($\Lambda \ll 1$), entonces:

$$f^{(a)}(m) = f^{(b)}(m) = 1 - \Lambda m. \quad (2.7)$$

De las ecuaciones (2.4) a (2.7), considerando la dispersión estadística de los coeficientes experimentales $J(m)$, proponemos que para caracterizar nuestro desorden sustitucional se ajusten numericamente estos coeficientes a las relaciones (2.4) y (2.5). La distribución correcta, y su parámetro Λ , serán aquellos que resulten óptimos en un ajuste por mínimos cuadrados. Un estimado inicial para Λ se obtiene, como expresa (2.6), de la pendiente inicial del gráfico $f(m)$ vs m . La realización práctica de las posibilidades consideradas estará condicionada, por supuesto, por la precisión de los coeficientes experimentales.

La fig. 1 resume gráficamente la dependencia de $J(m)$ con m para varios casos.

CRISTALES FINITOS. FLUCTUACIONES DE LOS TAMAÑOS DE LAS CELDAS.

Para caracterizar este caso hemos rederivado los coeficientes de Fourier por un método similar al de Warren y Averbach, pero tomando en cuenta a la manera de Szabó los cambios que la estructura de dominios conlleva para el factor de estructura. Haciendo esto se llega a que la generalización del factor A_m en las ecuaciones (9) y (10) de [1] es:

$$A_m = L(m) J(m) \left\langle \cos 2 \pi n x_m \right\rangle \quad (3.1)$$

donde:

$L(m)$ = número de celdas comunes al cristal y a su "fantasma" separando una distancia m en la dirección del vector de Bragg.

$J(m)$ = promedio de productos de factores de estructura, como en [4] .

n = orden de la reflexión

X_m = deformación de la distancia entre una celda en el origen y otra separada m celdas en la misma columna paralela al vector de Bragg, se expresa en la escala adimensional de m .

Analicemos como obtener información de las variaciones de $L(m)$, $J(m)$ y X_m con m . Comencemos por la situación en que el efecto de las deformaciones de las celdas sea despreciable ($\langle \cos 2\pi n X_m \rangle \cong 1$). Próximamente explicaremos los criterios para establecer si se trata de ese caso. En cuanto a $J(m)$ emplearemos las ecuaciones de la sección anterior, válidas como buena aproximación si el tamaño del cristal no es tan pequeño como para ser comparable con el tamaño de los dominios. El caso en que estos dos tamaños sí sean similares lo consideraremos más adelante. En relación con $L(m)$ resultan aplicables las conclusiones de Bertaut [8], relativas a la dependencia de este coeficiente respecto de la función de distribución de tamaños de cristal, $p(m)$, (fig. 2a). En particular nos interesa la derivada de la función $L(m)$ normalizada ($\mathcal{L}(m)$), evaluada para $m = 0$:

$$\left. \frac{d\mathcal{L}(m)}{dm} \right|_{m \rightarrow 0} = -\frac{1}{L_0} \quad (3.2)$$

siendo L_0 el tamaño medio de cristalita en la dirección del vector de Bragg.

Combinando (3.2) con el resultado anterior (ec (2.3)) de que $\mathcal{J}(m) = 1 = \text{constante}$ para las reflexiones fundamentales, concluimos que de la pendiente inicial del gráfico $\mathcal{Q}(m)$ vs m correspondiente a las reflexiones fundamentales podemos calcular el tamaño medio de cristalita.

Un resultado particular interesante es el que se obtiene en el caso de que el tamaño de cristal paralelo al vector de Bragg, sea constante para la reflexión considerada. En esta situación se tiene $p(m) = \delta(m-L_0)$ y de esto se obtiene $\mathcal{L}(m) = (1 - \frac{m}{L_0})$, que se presenta en la fig. 2b.

Habiendo medido L_0 a través de la ecuación (3.2), es posible analizar los coeficientes $a(m)$ de las superreflexiones, con vistas a hallar el tamaño medio de dominio. Derivando (3.1) se llega a lo siguiente:

$$\left. \frac{da(m)}{dm} \right|_{m \rightarrow 0} = -\frac{1}{L_0} - \frac{1}{M_0} \quad (3.3)$$

de donde establecemos que para hallar M_0 se requiere plotear $a(m)$ vs m , determinar el intercepto K_0 de la pendiente inicial y finalmente calcular M_0 según $M_0 = K_0 L_0 / (L_0 - K_0)$.

Consideremos ahora el factor de deformación

$\langle \cos 2\pi n X_m \rangle$. En el caso de muestras de cerámicas no estaría justificada la suposición, común en metales, de proporcionalidad entre X_m y m .

Las características físicas que suponemos en nuestras variaciones del parámetro reticular son:

- La causa de que el parámetro varíe son las fluctuaciones de composición que puedan ocurrir dentro de un dominio sin llegar a romper la unidad de éste.
- Las posibles variaciones X_m que cumplen (a) son pequeñas, ya que el material es frágil.
- Las variables que describan las fluctuaciones del parámetro reticular han de ser variables aleatorias, fuertemente correlacionadas, de manera que en la vecindad de una celda dilatada sea más probable la existencia de una comprimida.

Por la pequeñez de X_m podemos escribir:

$$\langle \cos 2\pi n X_m \rangle \cong 1 - 2\pi^2 n^2 \langle X_m^2 \rangle \quad (3.4)$$

Para calcular el promedio $\langle X_m^2 \rangle$, expresamos:

$$X_m = \sum_j \xi_j \quad (3.5)$$

siendo ξ_j la deformación de la celda j -ésima. Considerando las variables ξ_j como aleatorias correlacionadas [9], se obtiene para la varianza de la suma en (3.5):

$$\langle X_m^2 \rangle = m \langle \epsilon^2 \rangle + 2 \langle \epsilon^2 \rangle \sum_{m,n} \rho_{mn} \quad (3.6)$$

donde ρ_{mn} = coeficiente de correlación entre las deformaciones asociadas a las celdas m y n ; en nuestro caso

$$\rho_{mn} < 0. \text{ En la ec. (3.6): } \langle \epsilon^2 \rangle \equiv \langle \epsilon_j^2 \rangle = \langle X_1^2 \rangle$$

Según la magnitud de la correlación, así será la dependencia de $\langle X_m^2 \rangle$ con m . En cualquier caso nuestra dependencia será mucho más débil que la ley parabólica $\langle X_m^2 \rangle \propto m^2$ considerada en la deformación plástica de metales [10]

Para nuestros materiales, si no hubiese correlación

($\rho_{mn} = 0$), tendríamos ($\langle X_m^2 \rangle = m \langle \epsilon^2 \rangle$) una dependencia lineal. Por otro lado la correlación puede ser tan fuerte que $X_m^2 \rightarrow$ constante, de manera que el pico se ensanche poco por este efecto.

La fig. 3 resume las posibilidades analizadas.

En la ecuación (3.4) podemos apreciar una característica diferenciadora del factor de deformación: este factor se distingue de los analizados anteriormente en que es proporcional al cuadrado del orden de la reflexión.

Es precisamente esta característica la que emplearemos para esclarecer, en un patrón dado, cual es la contribución al ensanchamiento del tamaño de cristalita y cual la de las deformaciones.

Supongamos que disponemos de los coeficientes de Fourier de varios picos fundamentales, que sean todos órdenes distintos de una misma reflexión. Denotamos a⁽ⁿ⁾_(m) al coeficiente normalizado m del pico de orden n. Ploteemos a⁽ⁿ⁾_(m) vs n² para las diferentes m.

Las fig. 4 y 5 muestran tales gráficos para los casos (a) y (b) de la Fig. 3, suponiendo ℒ(m) según la Fig. 2b. Las funciones a graficar son:

$$a_{(m)}^{(n)} = \left(1 - \frac{m}{L_0}\right) \left(1 - 2\pi^2 n^2 \langle X_m^2 \rangle\right) \quad (3.7)$$

y los casos que presentamos: $\langle X_m^2 \rangle = 0$; $\langle X_m^2 \rangle \cong \text{constante}$.

En estos gráficos los puntos que quedan en una vertical pertenecen a un mismo pico y la distancia entre ellos es constante. Los puntos de m = constante están aproximadamente sobre una recta (mientras valga la aproximación (3.5)). Si $\langle X_m^2 \rangle = 0$ entonces estas rectas son horizontales (este es el criterio anunciado en la pag. 3). Los interceptos en el eje a⁽ⁿ⁾_(m) son los valores de ℒ(m) necesarios para el cálculo de L₀. Midiendo la pendiente de las rectas para n² → 0 y aplicando (3.7) podemos hallar $\langle X_m^2 \rangle$ para cada valor de m. En particular la recta de m = 1 nos permite hallar $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = \langle X_1^2 \rangle^{1/2}$ que es la conocida deformación unitaria, parámetro característico de la deformación en un cristal.

En un caso real, los puntos de la fig. 5 pueden alejarse de una recta, al dejar de cumplirse (3.4) si la deformación es elevada. Por eso la pendiente se debe calcular para n² → 0.

CRISTALES PEQUEÑOS MONODOMINIOS

Este caso es sencillo. Desde el punto de vista del orden-desorden se trata de la situación de máximo orden. El patrón de difracción consistirá de los picos fundamentales y los prohibidos, todos con igual ensanchamiento, excepto por el efecto de la forma de las cristalitas.

Para establecer que la muestra bajo consideración pertenece a este caso se comparan las pendientes iniciales de los gráficos a(m) vs m de un pico fundamental y uno prohibido correspondiente a la familia de planos. Si la diferencia entre estas pendientes es menor que su incertidumbre, entonces el experimento de DRX efectuado no permite separar el tamaño de dominio del de cristal. La pendiente inicial será pues el tamaño de cristal, que se puede considerar como de un solo dominio ordenado.

CONCLUSIONES

Se ha mostrado como la interpretación directa de los coeficientes de Fourier de los picos fundamentales y prohibidos en un patrón de DRX brindan un método alternativo poderoso

para la determinación de las imperfecciones cristalinas en espinelas.

Se han desarrollado algoritmos específicos para la caracterización del orden desorden, la pequeñez del tamaño de cristales y las deformaciones heterogéneas en espinelas con alto número de tipos de dominios.

Algunos casos notables analizados han sido los siguientes:

- Los picos fundamentales son afilados y los superestructurales ensanchados: cristales grandes y parámetro reticular constante; dominios ordenados pequeños.
- Todos los picos fundamentales son ensanchados, aunque menos que los prohibidos: los tres tipos de imperfecciones están presentes.
- Todos los picos son ensanchados igualmente; cristales monodominios pequeños.

En los casos (a) y (c) los tamaños de cristal y dominio se determinan a partir del gráfico $a(m)$ vs m . En el caso (b) se requiere un estudio minucioso también del gráfico $a_m^{(n)}$ vs n^2 para varios órdenes de una reflexión, con vistas a esclarecer la posible contribución de las deformaciones de las celdas.

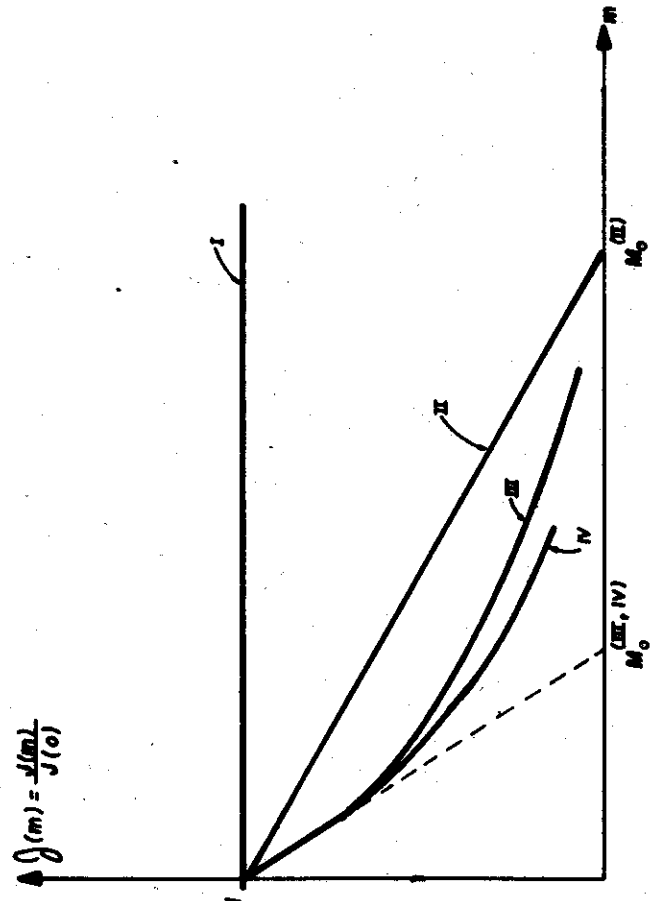


Fig. 1 Dependencia de los coeficientes de Fourier respecto de m . Cristales infinitos. Caso I : reflexión fundamental. Caso II : reflexión prohibida, dominios grandes. Caso III : reflexión prohibida, dominios pequeños distribución (a). Caso IV : reflexión prohibida, dominios pequeños distribución (b). M_0 es el tamaño promedio de los dominios, en la dirección del vector de Bragg. $M_0 = \sqrt{V}$

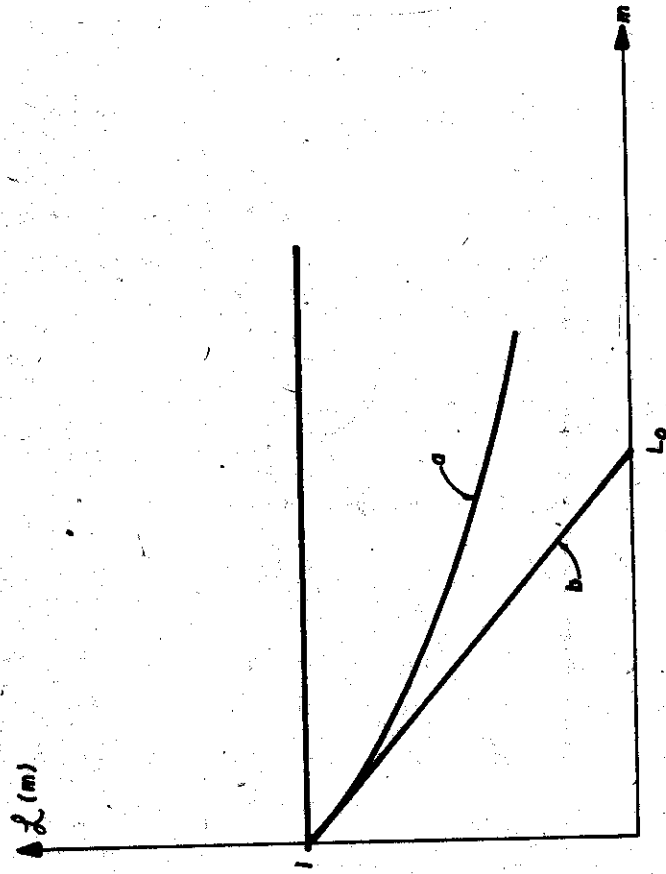


Fig. 2 Dependencia de $C^*(m) = L(m)$ para el caso de reflexiones fundamentales y deformaciones despreciables de las celdas. a) Distribución general de tamaños: $p(m)$. b) Tamaño de cristal constante: $p(m) = \delta(m - l_0)$

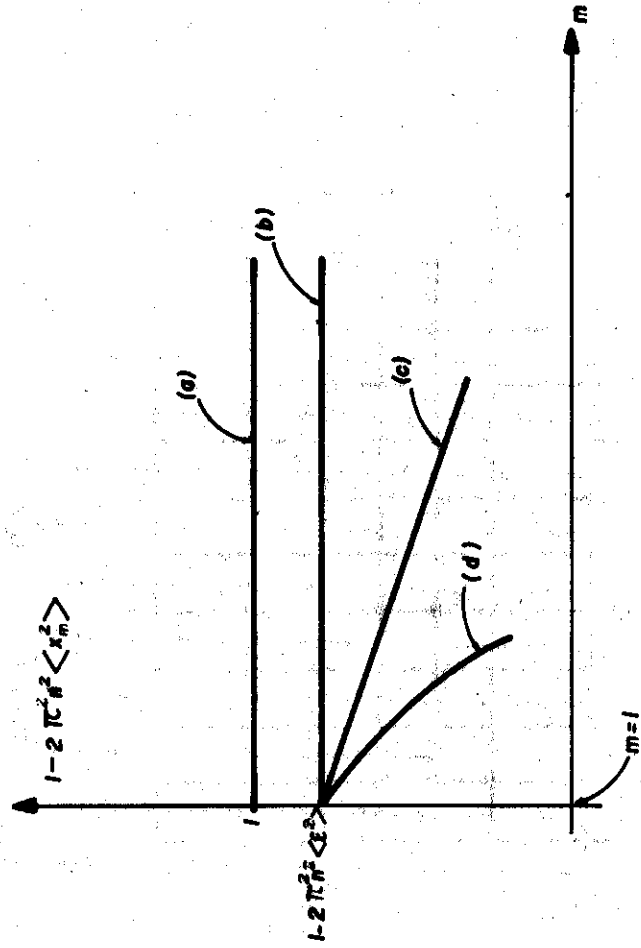


Fig. 3 Factor de deformación. a) Celdas no deformadas. b) Correlación fuerte c) No correlación. d) Deformación plástica en metales.

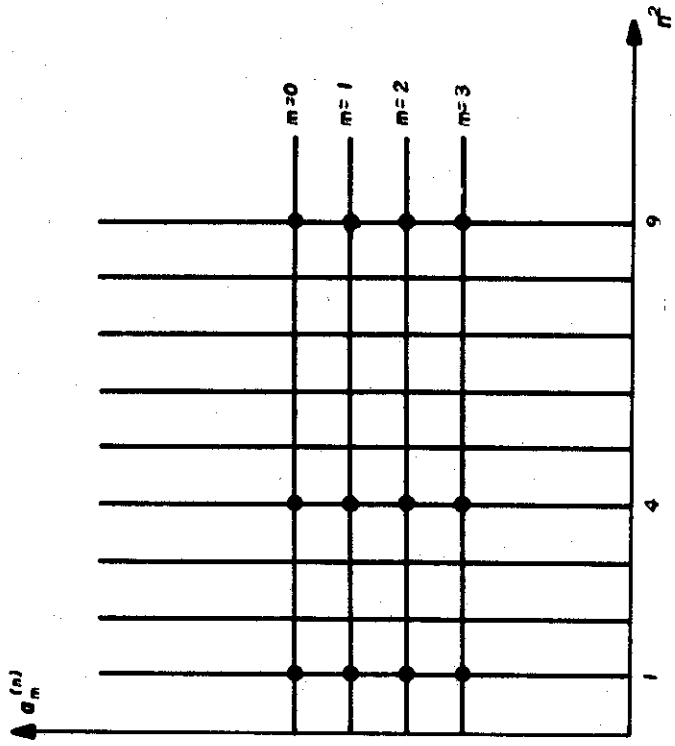


Fig. 4 $\langle X_m^2 \rangle = 0$

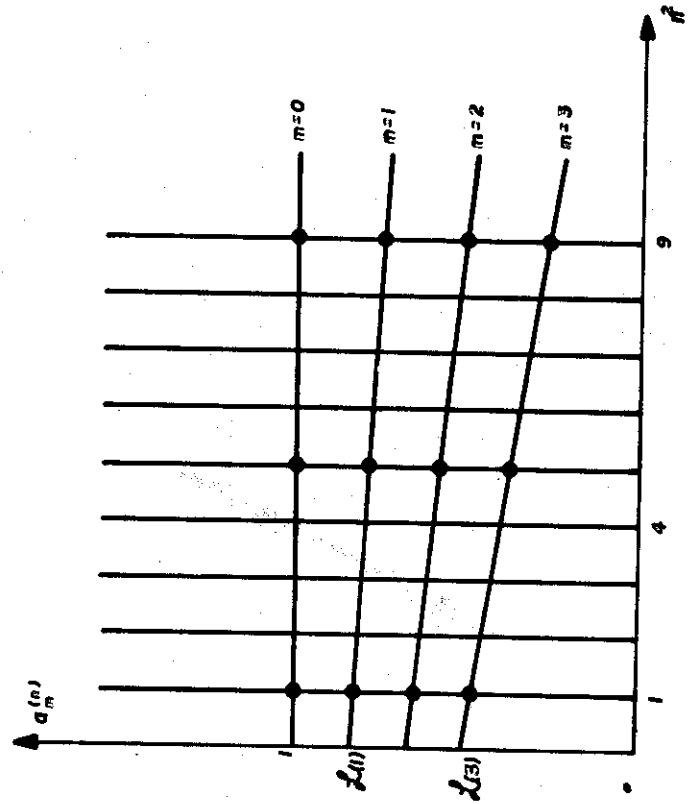


Fig. 5 $\langle X_m^2 \rangle = \text{Constante}$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. E. Warren y B. L. Averbach, *J. App. Phys.*, 21, 595 (1950)
- [2] P. Szabó, *Phys Stat. Sol. (b)* 68, 421 (1975)
- [3] P. Szabó, *Phys. Stat. Sol. (b)* 69, 187 (1975)
- [4] P. Szabó, A. González-Arias y P. Szabó, *Acta Cryst. A* 36, 83 (1980).
- [5] P. Szabó y L. Fuentes-Cobas, *Rev. Soc. Cub. de Fís.*, por publicar.
- [6] L. Landau, *Phys.*, *Z. Sowjet*, 12, 579 (1937)
- [7] E. M. Lifschitz, *Phys. Z. Sowjet*, 12, 624 (1937)
- [8] M. F. Bertaut, *Comptes Rendus* 228, 492 (1949)
- [9] L. Landau y E. M. Lifschitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, pp 345-8 (1970)

PROBABILIDADES DE CONFIGURACIONES EN ALEACIONES
BINARIAS EN LA RED CÚBICA SIMPLE

María E. Montero
José Raig

Dpto. de Física Nuclear
Facultad Física-Matemática
Universidad de La Habana

ABSTRACT

The application of the Ising Model to the short range order in binary alloys is developed, and the second order correlations, using diagrams and Kubo's cumulants for the average of the occupation operators in the perturbed and unperturbed ensembles, are calculated. An operator for generating higher order averages of the lattice point occupations is obtained. The second order correlations for the

distances of the first and the second nearest neighbours of the simple cubic configuration are evaluated, and the obtained results show the trends of complete order or segregation.

RESUMEN

Se presenta la aplicación del Modelo de Ising para el orden cercano en las aleaciones binarias, y se calculan las correlaciones de segundo orden, a través de la utilización de cumulantes de Kubo y grafos para calcular los promedios de los operadores en los ensembles perturbado y no perturbado.

Se obtiene un operador para generar promedios de orden superior en los nodos de la red. Se evalúan las correlaciones de segundo orden para las distancias interatómicas de la primera y segunda esfera de coordinación de una red cúbica simple, respondiendo los resultados a las tendencias de orden o segregación.

INTRODUCCIÓN

El problema de la aplicación de un hamiltoniano apropiado para la descripción del orden cercano en el ferromagnetismo o en aleaciones binarias, puede plantearse a través del modelo de Ising,⁽¹⁾⁽⁴⁾ se utilizan los métodos de la Física Estadística para resolver las probabilidades de configuración, o como es más extendido, las correlaciones de diferentes órdenes entre las posiciones en las diferentes esferas de coordinación en

la red escogida. (5) (6) (7)

Hemos seguido las ideas de Horwitz y Callen⁽²⁾ para la resolución del problema, con la utilización de grafos, cumulantes de Kubo⁽³⁾ y suma de las interacciones correspondientes, obteniéndose funciones autoconsistentes. Además, se obtuvo un operador para generar los promedios de ocupación de orden superior en los nodos de la red, y se aplicó el mismo para calcular los valores de las correlaciones de segundo orden de átomos a la distancia de la primera y segunda esfera de coordinación. Se evaluaron las correlaciones para energías de interacción positivas, respondiendo el modelo adecuadamente a las tendencias de orden o segregación.

Modelo de Ising para la aleación binaria

Los promedios de ocupación en los nodos de la red de un tipo de átomo en una solución sólida binaria A-B se pueden suponer, en caso de desorden, iguales a la concentración del elemento. Nuestro trabajo calcula las diferencias que sufren estas probabilidades de ocupación cuando las energías de interacción a la distancia de diferentes esferas de coordinación se alejan de las del desorden en los pares A-A, A-B y B-B.

Si designamos por $\chi_i = 1$ la ocupación del nodo i ésimo por un átomo A y $\chi_i^* = 1$ para cuando está ocupado por B, y cero en los casos contrarios, la probabilidad de ocupación simultáneamente por átomos del mismo tipo de dos o más nodos de la

red, depende de la energía de interacción entre los átomos a la distancia que se hallen y se relacionan con los promedios de productos de χ_i : $\overline{\delta_\mu \delta_\nu}$, $\overline{\delta_\mu \delta_\nu \delta_\tau}$, etc.

que se pueden calcular por métodos de la Física Estadística, como sigue:

El hamiltoniano de interacción en la forma de Ising será:

$$\mathcal{H}_N = E_0 - \lambda \sum_{i=1}^N \chi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^N V_{ij} \chi_i \chi_j \quad (1)$$

donde E_0 es la energía de interacción de todos los nodos ocupados por átomos B, λ es el potencial químico y V_{ij} es la diferencia de energía de interacción entre los pares idénticos A-A, B-B y los A-B, que se puede expresar como:

$$V_{ij} = \sum_{K=1}^{\infty} a_{ij}^{(K)} w^{(K)} \quad (2)$$

$$w^{(K)} = \epsilon_{AA}^{(K)} + \epsilon_{BB}^{(K)} - 2\epsilon_{AB}^{(K)}$$

$$a_{ij}^{(K)} = \begin{cases} 1 & \text{Si } i \text{ es vecino de } j \text{ en la esfera } K\text{-ésima} \\ 0 & \text{Si no lo es.} \end{cases}$$

La suma de gran canónica no perturbada es:

$$\boxed{H}_0(\beta, N) = \sum_{\{\chi_i\} \in \sqrt{N}} e^{-\beta E_0} e^{\beta \sum_{i=1}^N \lambda_i \chi_i} \quad (3)$$

donde $\beta = (KT)^{-1}$, con la interpretación acostumbrada, y \sqrt{N} es el ensemble de todas las posibles configuraciones del cristal. En el hamiltoniano hemos introducido λ_i como potencial químico propio de cada nodo, alteración que

no tiene consecuencias termodinámicas. La suma perturbada es:

$$\boxed{H}(\beta, N) = \sum_{\{\chi_i\} \in \sqrt{N}} e^{-\beta E_0} e^{\beta \sum_{i=1}^N \lambda_i \chi_i} e^{-\beta V_N} \quad (4)$$

donde $V_N = \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^N V_{ij} \chi_i \chi_j$ es la perturbación

El valor medio de un operador \hat{O} en el ensemble no perturbado es:

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\sum_{\{\chi_i\} \in \sqrt{N}} e^{-\beta E_0} e^{\beta \sum_{i=1}^N \lambda_i \chi_i} \hat{O}}{\boxed{H}_0(\beta, N)} \quad (5)$$

y el promedio perturbado es:

$$\overline{\hat{O}} = \frac{\sum_{\{\chi_i\} \in \sqrt{N}} e^{-\beta E_0} e^{\beta \sum_{i=1}^N \lambda_i \chi_i} \hat{O} e^{-\beta V_N}}{\boxed{H}(\beta, N)} \quad (6)$$

de modo que resulta:

$$\boxed{H}(\beta, N) = \boxed{H}_0(\beta, N) \langle e^{-\beta V_N} \rangle \quad (7)$$

$$y \quad \overline{\hat{O}} = \frac{\langle \hat{O} e^{-\beta V_N} \rangle}{\langle e^{-\beta V_N} \rangle} \quad (8)$$

Con estas formulaciones, una de las magnitudes que nos interesa,

$$\bar{\gamma}_\mu = \frac{\sum_{\{\gamma_i\} \in \mathcal{V}^N} \gamma_\mu e^{-\beta E_0} e^{\beta \sum \lambda_i \gamma_i} e^{-\beta V_N}}{[H](\beta, N)} \quad (9)$$

es el promedio perturbado de ocupación del nodo μ por un átomo A, y se puede expresar a través del ensemble no perturbado por:

$$\bar{\gamma}_\mu = \frac{\langle \gamma_\mu e^{-\beta V_N} \rangle}{\langle e^{-\beta V_N} \rangle} \quad (10)$$

Desarrollo perturbacional de $\langle e^{-\beta V_N} \rangle$

Aparece como una expresión importante para nuestros desarrollos el promedio no perturbado de la exponencial de la perturbación, que se puede expresar por:

$$\langle e^{-\beta V_N} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \langle V_N^n \rangle \quad (11)$$

Horwitz y Callen⁽²⁾ señalan que se puede desarrollar

$$\langle V_N \rangle = \sum_G B(G) \quad \text{donde } G \text{ es un grafo de } n \text{ ramas}$$

$$B(G) = \frac{1}{n(G)} \sum_{l=1}^{r(G)} M_l [r_l(G)] \quad (12)$$

para lo cual:

$n(G)$ = nro. de operaciones de simetría de G

$M_l [r_l(G)]$ = cumulante de orden r_l (G) asociado al vértice i ésimo del grafo, con γ_i como variable aleatoria

$r(G)$ = nro. de ramas incidentes en el nodo i ésimo

$\mathcal{V}(G)$ = nro. de vértices del grafo

$\Sigma(G)$ = sumatoria no restringida sobre el producto contraído de los n factores V_{ij} asociados a las ramas del grafo.

Se pueden comprobar propiedades de las $B(G)$ respecto de si el grafo es conexo o no conexo, y aplicándolas se puede designar:

$$U(G) = (-\beta)^n B(G)$$

$$\langle e^{-\beta V_N} \rangle = \exp \left[\sum_G U(G) \right] \quad (13)$$

y la suma se hace sobre los grafos conexos solamente.

En nuestros cálculos, se halló una aproximación de la suma $\sum_G U(G)$ consistente en la suma parcial de los árboles, y se obtuvo la función $A(\alpha)$ con la utilización de la función autoconsistente,

$$\Lambda_i(1) = \frac{\langle \gamma_i \exp \alpha \sum_j V_{ij} \gamma_j \rangle}{\langle \exp \alpha \sum_j V_{ij} \gamma_j \rangle} \quad (14)$$

$$\gamma_i = \sum_{j=1}^N V_{ij} \Lambda_j(1), \quad \alpha = -\beta$$

obteniéndose:

$$\sum_G U(G) \cong A(\alpha) = \sum_{l=1}^N \ln \langle \exp \alpha \sum_i V_{ij} \gamma_j \rangle - \frac{\alpha}{2} \sum_{i,j=1}^N V_{ij} \Lambda_i(1) \Lambda_j(1) \quad (15)$$

Recordando la forma de generar cumulantes:

$$\ln \langle e^{x_i \delta_i} \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x_i^n}{n!} M_i(n) \quad (16)$$

$$M_i(n) = \frac{\partial^n}{\partial x_i^n} \ln \langle e^{x_i \delta_i} \rangle \Big|_{x_i=0}$$

$$M_i(1) = \frac{\langle \delta_i e^{x_i \delta_i} \rangle}{\langle e^{x_i \delta_i} \rangle} \Big|_{x_i=0} = \langle \delta_i \rangle$$

$$M_i(2) = \langle \delta_i^2 \rangle - \langle \delta_i \rangle^2, \text{ etc.}$$

se puede probar que $A(\alpha)$ cumple la aproximación descrita, de modo que:

$$\langle e^{-\beta V_N} \rangle \cong \exp A(\alpha) \quad (17)$$

Promedios de los productos de δ con la exponencial de la perturbación.

Investigando la forma de obtener los promedios

δ_μ y $\delta_\mu \delta_\nu$ se llega a expresar una forma general de $B(G)$ que incluye la posibilidad de asignar una "marca" cuando en el vértice del grafo se promedia el operador

δ_μ, δ_ν , etc, de modo que sobre el vértice marcado no se suma, pero si se cuenta la incidencia. Así

$$\langle \delta_\mu e^{-\beta V_N} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} \langle \delta_\mu V_N^n \rangle$$

$$\langle \delta_\mu \rangle = M_\mu(1) = B(\overset{\mu}{\leftarrow}) \quad (18)$$

$$\langle \delta_\mu V_N \rangle = \sum_{j=1}^N V_{\mu j} M_j(1) M_\mu(2) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N V_{ij} M_i(1) M_j(1) M_\mu(1)$$

$$\text{etc.} = B(\overset{\mu}{\leftarrow}) + B(\overset{\mu}{\leftarrow})$$

Cuando se suma y se factoriza según (18) se prueba que

$$\langle \delta_\mu e^{-\beta V_N} \rangle = \left[B(\overset{\mu}{\leftarrow}) + \alpha B(\overset{\mu}{\leftarrow}) + \alpha^2 B(\overset{\mu}{\leftarrow}) + \dots \right] \exp \sum_G U(G) \quad (19)$$

y por lo tanto de (10) que $\bar{\gamma}_\mu = B(\overset{\mu}{\leftarrow}) + \alpha B(\overset{\mu}{\leftarrow}) + \alpha^2 B(\overset{\mu}{\leftarrow}) + \dots$

Además se puede probar por desarrollos en serie de potencias de α que esta serie es igual a $\bar{\gamma}_\mu = \Lambda_\mu(1)$ (20)

en la aproximación de los árboles.

Por otra parte,

$$\langle \delta_\mu \delta_\nu e^{-\beta V_N} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} \langle \delta_\mu \delta_\nu V_N^n \rangle$$

$$\langle \delta_\mu \delta_\nu \rangle = M_\mu(1) M_\nu(1) = B(\overset{\mu}{\leftarrow}) \overset{\nu}{\leftarrow}$$

$$\langle \delta_\mu \delta_\nu V_N \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N V_{ij} M_i(1) M_j(1) M_\mu(1) M_\nu(1) +$$

$$+ \sum_{j=1}^N V_{\mu j} M_j(1) M_\mu(2) M_\nu(1) + \quad (21)$$

$$+ \sum_{j=1}^N V_{\nu j} M_j(1) M_\nu(2) M_\mu(1) + V_{\mu\nu} M_\mu(2) M_\nu(2)$$

$$= B(\overset{\mu}{\leftarrow}) \overset{\nu}{\leftarrow} + B(\overset{\mu}{\leftarrow}) \overset{\nu}{\leftarrow} + B(\overset{\mu}{\leftarrow}) \overset{\nu}{\leftarrow} + B(\overset{\mu}{\leftarrow}) \overset{\nu}{\leftarrow}$$

y si se suma se obtiene un resultado igual a (19), llegán-

dose a la conclusión final de que

$$\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu} = \overline{\gamma_\nu \gamma_\mu} + \alpha B(\overline{\gamma_\nu \gamma_\mu}) + \alpha^2 B(\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu}) + \dots \quad (22)$$

$$+ \alpha^2 B(\overline{\gamma_\nu \gamma_\mu}) + \alpha^2 B(\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu}) + \dots$$

y para $\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu \gamma_\zeta} = \overline{\gamma_\mu \gamma_\nu \gamma_\zeta} + (\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu} - \overline{\gamma_\nu \gamma_\mu}) \overline{\gamma_\zeta} +$

$$+ (\overline{\gamma_\mu \gamma_\zeta} - \overline{\gamma_\zeta \gamma_\mu}) \overline{\gamma_\nu} + (\overline{\gamma_\nu \gamma_\zeta} - \overline{\gamma_\zeta \gamma_\nu}) \overline{\gamma_\mu} + \dots \quad (23)$$

$$+ \alpha^2 B(\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu \gamma_\zeta}) + \alpha^2 B(\overline{\gamma_\nu \gamma_\zeta \gamma_\mu}) + \alpha^2 B(\overline{\gamma_\zeta \gamma_\mu \gamma_\nu}) + \dots$$

la serie en α no factorizable en (22) y (23) se obtiene derivando parcialmente respecto de $\lambda_\mu, \lambda_\nu, \dots$ la suma gran canónica perturbada. Se obtienen las expresiones

$$\frac{\partial \ln \overline{H}(\beta, N)}{\partial \lambda_\mu} = \beta \overline{\gamma_\mu} = \beta \langle \gamma_\mu \rangle + \frac{\partial}{\partial \lambda_\mu} \sum_G U(G) \quad (24)$$

y por carácter transitivo, si $\theta_i = \beta \lambda_i$ se convierte en

$$\overline{\gamma_\mu} = \langle \gamma_\mu \rangle + \frac{\partial}{\partial \theta_\mu} \sum_G U(G) \quad (25)$$

así como

$$\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu} = \overline{\gamma_\mu} \overline{\gamma_\nu} + \frac{\partial^2}{\partial \theta_\nu \partial \theta_\mu} \sum_G U(G)$$

$$\begin{aligned} \overline{\gamma_\mu \gamma_\nu \gamma_\zeta} &= \overline{\gamma_\mu} \overline{\gamma_\nu} \overline{\gamma_\zeta} + (\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu} - \overline{\gamma_\nu \gamma_\mu}) \overline{\gamma_\zeta} + (\overline{\gamma_\mu \gamma_\zeta} - \overline{\gamma_\zeta \gamma_\mu}) \overline{\gamma_\nu} + \\ &+ (\overline{\gamma_\nu \gamma_\zeta} - \overline{\gamma_\zeta \gamma_\nu}) \overline{\gamma_\mu} + \frac{\partial^3}{\partial \theta_\zeta \partial \theta_\nu \partial \theta_\mu} \sum_G U(G) \end{aligned} \quad (26)$$

identificándose la serie en α de (22) y (23) con las derivadas de $\sum_G U(G)$.

Como $\langle \gamma_\mu \rangle$ depende exclusivamente de θ_μ , puede obtenerse de los desarrollos que

$$\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu} = (\overline{\gamma_\nu} + \frac{\partial}{\partial \theta_\nu}) \overline{\gamma_\mu} \quad (27)$$

y el operador entre paréntesis tiene la propiedad de generar promedios perturbados de los operadores de ocupación γ_i del orden superior al promedio sobre el que se aplica, resultando por lo tanto que en general,

$$\overline{\prod_{i=1}^n \gamma_i} = \prod_{i=1}^{n-1} (\overline{\gamma_i} + \frac{\partial}{\partial \theta_i}) \overline{\gamma_n} \quad (28)$$

los desarrollos anteriores permiten introducir los conocidos coeficientes de correlación mediante las siguientes relaciones

$$\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu} = \overline{\gamma_\mu} \overline{\gamma_\nu} + C_2(\mu, \nu)$$

$$\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu \gamma_\xi} = \overline{\gamma_\mu} \overline{\gamma_\nu} \overline{\gamma_\xi} + \overline{\gamma_\mu} C_2(\nu, \xi) + \overline{\gamma_\nu} C_2(\mu, \xi) + \overline{\gamma_\xi} C_2(\mu, \nu) + C_3(\mu, \nu, \xi) \quad (29)$$

de modo que

$$C_n(\alpha_1, \dots, \alpha_n) = \frac{\partial^n}{\partial \theta_1 \dots \partial \theta_n} \sum_{\mathcal{G}} U(\mathcal{G}) \quad (30)$$

Aplicación del cálculo de las derivadas de $\langle e^{-\beta V_N} \rangle$ con la aproximación de los árboles de Cayley.

Para calcular los coeficientes de correlación de segundo orden, utilizamos la aproximación de los árboles de Cayley para el cálculo del promedio de la exponencial de la perturbación, y utilizando las propiedades de Λ respecto de la derivación con Θ_i se obtiene

$$\overline{\gamma_\mu \gamma_\nu} = (\Lambda_\nu(1) + \frac{\partial}{\partial \theta_\nu}) \Lambda_\mu(1)$$

$$= \Lambda_\mu(1) \Lambda_\nu(1) + \Lambda_\mu(2) U_{\mu\nu} \Lambda_\nu(2) \quad (31)$$

$$U_{\mu\nu} = \langle V_{\mu\nu} + \alpha^2 \sum_i^N V_{\mu i} \Lambda_i(2) V_{i\nu} + \alpha^3 \sum_{i,j}^N V_{\mu i} \Lambda_i(2) \Lambda_j(2) V_{i,j} V_{j\nu} + \dots \rangle \quad (32)$$

y entonces la segunda derivada de $\sum_{\mathcal{G}} U(\mathcal{G})$ de (26) se corres

ponde con el segundo término de (32).

En este momento se suprime la diferenciación establecida para las λ_i , es decir, se hace $\lambda_i = \lambda_j \forall i$ y entonces

$$C_2(\nu, \mu) = U_{\mu\nu} \Lambda^2(2) \quad (33)$$

En el cálculo de $U_{\mu\nu}$ se utiliza la transformada de Fourier del potencial V_{ij} , obteniéndose finalmente

$$C_2(\nu, \mu) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu)} \frac{\Lambda^2(2) V(\vec{q})}{1 - \alpha \Lambda(2) V(\vec{q})} \quad (34)$$

donde $V(\vec{q})$ es la transformada y \vec{q} son los vectores de la red recíproca del cristal en cuestión.

Resultados para las correlaciones $C_2(\mu, \nu)$

Con estos elementos se evaluaron las correlaciones para átomos A (soluto) a la distancia de la primera o segunda esfera de coordinación. La comprobación se hizo con una calculadora digital programable Texas Instrument SR-56. Se evaluó en una red cúbica simple de 10.10.10 átomos. El método de cálculo se facilita para obtener los valores de

$$b_i = \frac{C_2^{(i)}(\mu, \nu)}{\Lambda(2)} \quad (35)$$

$$f_i = \alpha \Lambda(2) w^{(i)} = \frac{\Lambda(2) w^{(i)}}{kT}$$

donde el índice i en ambos indica a que distancia de coordinación están los átomos μ y ν , y kT es el conocido expo-

nente de Boltzman.

La interpretación de las correlaciones $C_2(\mu, \nu)$ conduce a que sus valores negativos indiquen la tendencia a ordenarse de A y B (es decir, B se rodea preferiblemente de A a la distancia de esa esfera) y los positivos la tendencia a la segregación de A con A y B con B.

La variable f_i indica la fortaleza de la energía de interacción $w(i)$ conjuntamente con la concentración derivada del valor $\Lambda(2)$, pues se considera en nuestra aproximación $\bar{y}_\mu = \Lambda(1) = C_A$. Fue necesario establecer que $|6f_1 + 12f_2| \leq 1$ para obtener correlaciones menores que 1. De ese modo la evaluación, que se refleja en los gráficos, implica las variaciones posibles de $\Lambda(2)$ de 0,16 ($\Rightarrow \Lambda(1)=0,20$) a $\Lambda(2) = 0,04$ para $\langle W \rangle = -1$, o disminución de la energía de interacción, desde ser equivalente a la agitación térmica hasta cero, (indiferencia entre la colocación de un átomo A o B a esa distancia, respecto a la energía de interacción) para concentración constante.

Los gráficos 1 y 2 son equivalentes para b_1 , reflejando f_1 ó f_2 como parámetros, e indican que la tendencia al orden aumenta sensiblemente a la distancia de la primera esfera para el aumento de f_1 y disminuye ligeramente para el crecimiento de f_2 .

Los gráficos 3 y 4 lo son para b_2 , e indican que el ordenamiento a la distancia de la segunda esfera es más sensi-

ble a f_2 que a f_1 , pero de modo menos drástico que la primera esfera; es señalable que si la interacción f_2 es muy pequeña, llega a invertirse el efecto, es decir, del ordenamiento se pasa a la segregación, a medida que es más intensa la interacción en la primera esfera. Esto indica mayor ordenamiento general, pues así cuando A se rodea de B a la primera esfera, tiende a rodearse de A en la segunda, secuencia que de continuarse implicaría orden lejano.

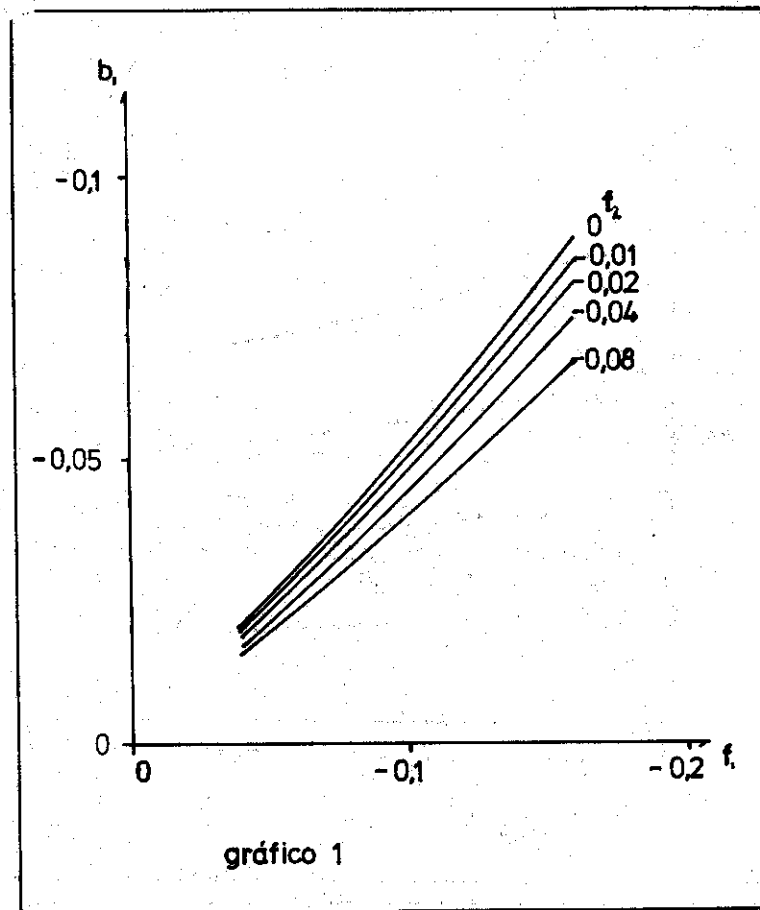
CONCLUSIONES

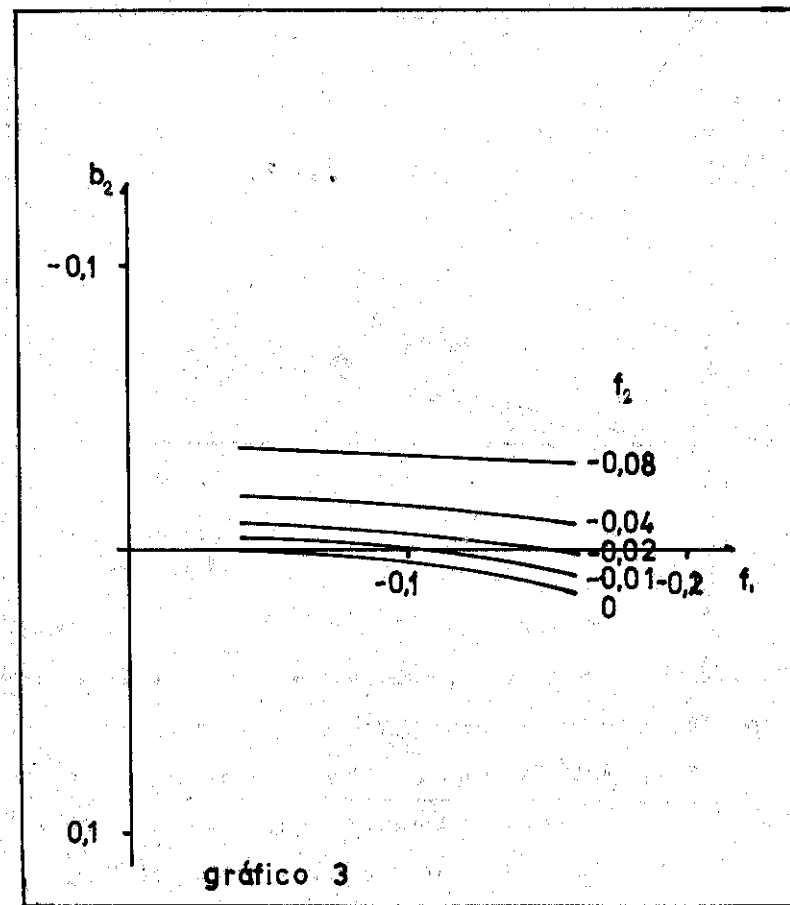
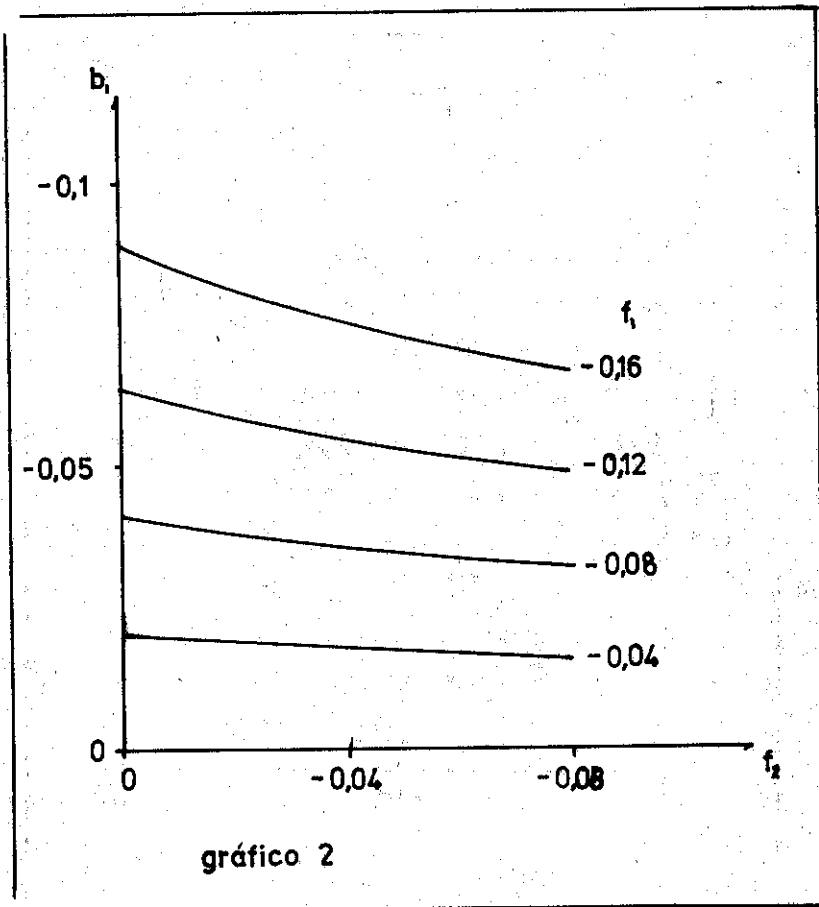
- Mediante los desarrollos de los promedios $\langle e^{-\beta V_N} \rangle$, $\langle y_\mu e^{-\beta V_N} \rangle$, $\langle y_\mu y_\nu e^{-\beta V_N} \rangle$, etc, a través de productos de cumulantes y V_{ij} apropiados, se obtiene la función autoconsistente $\Lambda(n)$, y $A(\infty)$ para la aproximación en que se suman los árboles de Cayley conexos.
- Paralelamente se obtiene un operador diferencial que al actuar sobre el promedio perturbado \bar{y}_μ genera promedios de orden superior en los operadores de ocupación.
- Aplicando el operador sobre los resultados de la aproximación de los árboles, se obtiene un método de cálculo que necesita de la transformada de Fourier de la interacción, en el espacio recíproco de la red que nos interesa.
- Se calculan las correlaciones de segundo orden y se evalúan para determinadas zonas de concentración e intensidad de interacción, obteniéndose resultados satisfactorios

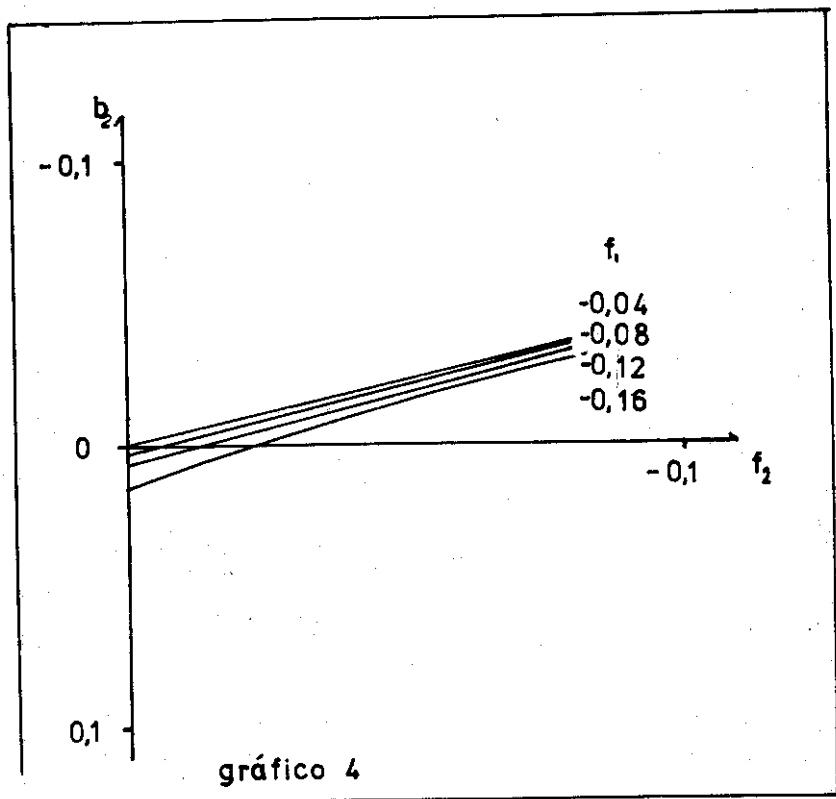
para la descripción del orden cercano en la aleación binaria.

BIBLIOGRAFÍA

1. E. Ising, Z. Physik 31, 253 (1925)
2. G. Horwitz and H. B. Callen, Phys. Rev. 124, 1757 (1961)
3. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 17, 1100, (1962)
4. J. J. Roig, Tesis de Candidato en Ciencias Físico-Matemáticas, Moscú, (1974)
5. Referencias generales: L. D. Landau y E. M. Lifschitz, Statistical Physics, Vol. 5 Course of Theoretical Physics, Pergamon Press, Oxford, 1969, pp. 424-454. T. L. Hill, Statistical Mechanics, Mc Graw Hill Book Company, New York, 1956, pp. 286-353.
6. L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944) B. Kaufman, Phys. Rev. 76, 1236 (1949) M. Kac, J. C. Ward, Phys. Rev. 88, 1332 (1952). N. V. Vdovichenko, Soviet Physics JETP 21, 350 (1965).
7. W. L. Bragg, E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. (London) A145, 699 (1934); A151, 540 (1935)







ESTADOS DE GAP-NULO E INVERSIÓN DE BANDAS EN SUPER-REDES

M. de Dios
Rolando Pérez
Dpto. de Física Teórica
Universidad de La Habana

ABSTRACT

The superlattice energy spectrum reconstruction when the periodic potential amplitude V_0 increases is studied through the Kane simplified two band model and the Kronig-Penney square potential model. The appearance of Zero-gap states and the symmetry of the Bloch functions are taken into consideration.

It is shown that when V_0 increases, for a given value of the quasi-impulse transverse component module K_0 , the valence and conduction bands touch and then separate exchanging their symmetry, i.e. the band inversion phenomenon is shown.

RESUMEN

Utilizando el modelo simplificado de dos bandas de Kane y el modelo de potenciales cuadrados de Kronig-Penney se estudia la reconstrucción del espectro energético de super-redes a medida que la amplitud V_0 del potencial periódico aumenta.

Se analiza la aparición de estados de gap directo nulo y las propiedades de simetría de las funciones de Bloch.

Se demuestra que a medida que V_0 aumenta y, para cada valor K_0 del módulo de la componente transversal del cuasi-impulso, las bandas de valencia y conducción se acercan hasta tocarse y después se alejan intercambiando sus simetrías, es decir, se demuestra el fenómeno de inversión de bandas.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha prestado gran atención al estudio de la estructura de banda de super-redes. Entre las características interesantes de la estructura de banda de tales sistemas se encuentran la existencia de minizonas [1-2] y la posibilidad de cambio de topología de la superficie de Fermi [3]. No obstante esto, aún restan algunas otras propiedades interesantes por investigar. Una de ellas se refiere a las características de la estructura de banda de super-redes, creadas en un mismo semiconductor de gap E_g , cuando la amplitud V_0 del potencial periódico es del orden de $\frac{1}{2}E_g$. Super-redes con tales características se pueden obtener por una variación periódica de impurezas donoras y aceptoras [4-5]

o por la aplicación de una onda longitudinal de sonido de gran intensidad a un semiconductor. En el primer caso se necesita un semiconductor que admita un nivel alto de impurezas, que el gap sea relativamente estrecho y que la constante dieléctrica no sea muy grande. Uno de tales semiconductores es el InSb. En el segundo caso solamente se exige que el gap del semiconductor sea suficientemente estrecho y que el material sea bastante puro.

Pocos han sido los trabajos dedicados a analizar la estructura de banda de super-redes para las cuales $V_0 \sim \frac{1}{2}E_g$, la mayoría de los que existen se limitan a una descripción cuasi-clásica cualitativa del problema. [4-6]

En un trabajo reciente [7] se demostró, utilizando el modelo simplificado de dos bandas de Kane y el modelo de potenciales cuadrados de la Fig.1, que cuando V_0 es igual o mayor que un cierto valor $V_c \sim \frac{1}{2}E_g$, al cual se denominó potencial crítico, todos los estados de la super-red son estados de gap-nulo. En los marcos de este modelo aún restan algunas propiedades interesantes por analizar. Especial interés representa estudiar en detalle la reconstrucción del espectro energético a medida que V_0 aumenta y analizar las propiedades de simetría de las funciones de Bloch. Estas cuestiones serán analizadas en el presente trabajo.

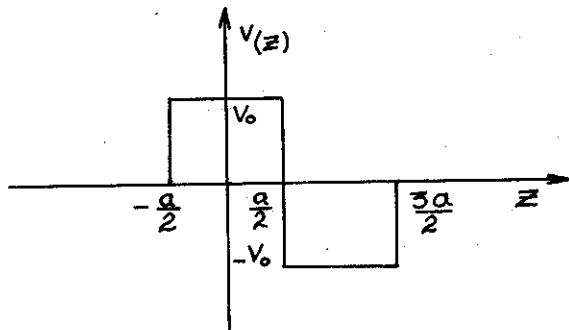


Fig. 1.

ECUACIÓN DEL MOVIMIENTO

Como el período de la super-red se supone mucho mayor que la constante a_0 de la red del semiconductor simple y E_g es relativamente pequeño (sólo consideraremos semiconductores de gap estrecho), puede satisfacer simultáneamente la condición $V_0 \sim \frac{1}{2} E_g$ y que el potencial periódico de la super-red varíe poco en distancias del orden de a_0 . Esto permite aplicar el método de masa efectiva para obtener información acerca de las propiedades de la estructura de banda de la super-red. El número de bandas del semiconductor simple que es necesario tener en cuenta cuando $V_0 \sim \frac{1}{2} E_g$ depende de la estructura de banda de dicho semiconductor. En el presente trabajo utilizaremos el modelo simplificado de dos bandas de Kane y tomaremos como modelo de potencial periódico el de la Fig. 1. Este modelo es simple y permite un análisis analítico detallado de los estados electrónicos de la super-red.

Tomaremos como operador de la energía cinética del electrón en el modelo simplificado de dos bandas de Kane a [8]:

$$\hat{T} = \begin{array}{c|c} \frac{1}{2} E_g & 0 \\ \hline 0 & \frac{1}{2} E_g \end{array} \begin{array}{c|c} P\hat{K}_- & iP\hat{K}_z \\ \hline iP\hat{K}_z & P\hat{K}_+ \end{array} \begin{array}{c|c} -\frac{1}{2} E_g & 0 \\ \hline P\hat{K}_+ & -iP\hat{K}_z \end{array} \begin{array}{c|c} P\hat{K}_- & iP\hat{K}_z \\ \hline -iP\hat{K}_z & P\hat{K}_- \end{array} \begin{array}{c|c} 0 & -\frac{1}{2} E_g \\ \hline -iP\hat{K}_z & P\hat{K}_- \end{array} \begin{array}{c|c} 0 & -\frac{1}{2} E_g \\ \hline 0 & -\frac{1}{2} E_g \end{array} \quad (1),$$

donde $\hat{K} = -i \nabla$; $\hat{K}_\pm = \hat{K}_x \pm i \hat{K}_y$; P es un parámetro del orden de 10^{-8} eV-cm. El operador \hat{T} coincide, en forma, con el operador de la energía cinética de la ecuación relativista de Dirac y, sólo se distingue de este último en los valores de los parámetros P y E_g .

De esta forma, la ecuación de masa efectiva toma la forma:

$$\hat{H}_0(\vec{r}) F(\vec{r}) = \left[\hat{T} + V(z) I \right] F(\vec{r}) = E F(\vec{r}) \quad (2)$$

donde $V(z)$ es el potencial periódico de la Fig. 1, I la matriz unidad de 4×4 ; E la energía y $F(\vec{r})$ la función de onda.

Como en (2) el potencial depende sólo de z , las componentes transversales del cuasi-impulso k_x y k_y se conservan. Esto permite proponer como solución de (2) a $F(\vec{r}) = \Phi(z) \exp(i(xk_x + yk_y))$. La función $\Phi(z)$ satisface el sistema de ecuaciones (2) sustituyendo \hat{k}_x por k_x , \hat{k}_y por k_y y $\hat{k}_z = -i \frac{d}{dz}$.

Si ahora se realiza la transformación unitaria $\Phi(z) = U\hat{\Phi}(z)$, donde $U = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix}$, $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ y $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, y se nota que el operador $\hat{K} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_y \end{pmatrix} k_x + \begin{pmatrix} \sigma_y & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix} k_y$ conmuta con $U\hat{H}_0U^\dagger$ (lo cual permite escoger las autofunciones de este último operador y de \hat{K} comunes), el sistema de cuatro ecuaciones diferenciales para $\hat{\Phi}(z)$ se lleva a dos pares de ecuaciones diferenciales idénticos de la forma:

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2}E_g + V(z) & PK + iP\hat{k}_z \\ PK - iP\hat{k}_z & -\frac{1}{2}E_g + V(z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{bmatrix} \quad (3)$$

donde $K = \pm \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ son los autovalores de \hat{K} y $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$

Aún es posible simplificar el sistema de ecuaciones (3) mediante la transformación unitaria

$$\Psi(z) = \frac{1}{N^2} \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(E_g + E_{eff}) & PK \\ -PK & \frac{1}{2}(E_g + E_{eff}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Por medio de esta transformación la ecuación (3) toma la forma:

$$\hat{H}(z)\Psi(z) = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}E_{eff} + V(z) & iP\hat{k}_z \\ -iP\hat{k}_z & -\frac{1}{2}E_{eff} + V(z) \end{bmatrix} \Psi(z) = E\Psi(z) \quad (5)$$

donde $\frac{1}{2}E_{eff} = \sqrt{(\frac{1}{2}E_g)^2 + P^2K^2}$ y $N = \sqrt{\frac{1}{4}(E_g + E_{eff})^2 + P^2K^2}$

La ecuación del movimiento en la forma (5) no sólo es más conveniente para el cálculo, sino también para discutir las propiedades de simetría de las funciones de Bloch. Nótese que matemáticamente no hay diferencia entre los casos $K = 0$ y $K \neq 0$. Además, para cada K , $E_{eff}(K)$ se puede considerar como un gap efectivo.

RELACIÓN DE DISPERSIÓN. FUNCIONES DE BLOCH

Para obtener la relación de dispersión y las funciones de onda, tomaremos el origen de coordenada z en el centro de una de las barreras (ver figura 1). Esto implica inmediatamente que $V(-z) = V(z)$.

La función $\Psi(z)$ debe satisfacer las siguientes condiciones:

(1) continua en todo el espacio y (2) $\Psi(z+2a) = \exp(2iak)\Psi(z)$ siendo k la componente del cuasi-impulso según el eje de la super-red.

Como es conocido [9] los estados electrónicos y las bandas de energía se pueden clasificar de acuerdo a las propiedades de simetría de $\hat{H}(z)$. Si en (5) se tiene en cuenta que $V(-z) = V(z)$ es fácil comprobar que $\sigma_z \hat{H}(-z) \sigma_z = \hat{H}(z)$, donde $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. Es decir, $\hat{H}(z)$ es invariante ante inversión. Esto implica que si $\Psi(z)$ es autofunción de \hat{H} correspondiente al autovalor E , entonces $\hat{I}\Psi(z) = \sigma_z \Psi(-z)$ es también autofunción correspondiente al mismo autovalor. Nótese

que $\hat{H}(-z) \neq \hat{H}(z)$. Todo esto significa que los estados de Bloch con cuasi-impulso en el centro y en los límites de la zona de Brillouin de la super-red, se pueden clasificar en pares o impares.

Para resolver (5) utilizaremos el método matricial [10], el cual fue utilizado por Babakhanyan y Kononets [11], para estudiar la estructura de banda y las propiedades de simetría de las funciones de Bloch en el modelo de canalización planar con potencial de Kronig-Penney y ley de dispersión parabólica.

Si $\Psi(0) = \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}$, la solución general de (5) para $|z| \leq a/2$ se puede escribir de la forma

$$\Psi(z) = A\Psi_+(z) + B\Psi_-(z) = M_1(z)\Psi(0) \quad (6)$$

$$\text{donde } \Psi_+(z) = \begin{bmatrix} \cos k_1 z \\ i\gamma_1 \text{Sen} k_1 z \end{bmatrix}, \Psi_-(z) = \begin{bmatrix} i\text{Sen} k_1 z \\ \cos k_1 z \end{bmatrix}, M_1(z) = \begin{bmatrix} \cos k_1 z & \frac{i}{\gamma_1} \text{Sen} k_1 z \\ i\gamma_1 \text{Sen} k_1 z & \cos k_1 z \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$\gamma_1 = \frac{P(k)(E - \nu - 1)}{iak_1}; ak_1 = P(k)\sqrt{(E - \nu - 1)(E - \nu + 1)}; P(k) = \frac{aE_{\text{eff}}}{2P_0}$$

$$E = E/\frac{1}{2}E_{\text{eff}}; \nu = V_0/\frac{1}{2}E_{\text{eff}}$$

Nótese que $\Psi_{\pm}(z)$ son las soluciones pares e impares de (5) para $|z| \leq a/2$.

La solución para $\frac{a}{2} \leq z \leq \frac{3a}{2}$ se puede escribir de la siguiente forma

$$\Psi(z) = M_2(z - \frac{a}{2}) \Psi(\frac{a}{2}) \quad (8)$$

donde $M_2(z - \frac{a}{2})$ se obtiene de $M_1(z)$, sustituyendo k_1 por $k_2 = P(k)\sqrt{(E + \nu + 1)(E + \nu - 1)}/a$, γ_1 por $\gamma_2 = P(k)(E + \nu - 1)/iak_2$ y z por $z - \frac{a}{2}$. (9)

Las relaciones (6) y (8) son prácticamente idénticas a las correspondientes de Smith [10]. Sólo se diferencian en la forma en que entran los parámetros del problema en esas relaciones. Esto permite escribir inmediatamente la relación de dispersión y la relación entre las constantes A y B. La primera se puede representar de las siguientes formas

$$\text{sen}^2 ak = -q(\epsilon) \tau(\epsilon) \quad (10)$$

$$\text{cos}^2 ak = p(\epsilon) S(\epsilon) \quad (11)$$

donde

$$p(\epsilon) = \cos \frac{ak_1}{2} \cos \frac{ak_2}{2} - \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \frac{\text{Sen} \frac{ak_1}{2}}{2} \frac{\text{Sen} \frac{ak_2}{2}}{2}$$

$$S(\epsilon) = \cos \frac{ak_1}{2} \cos \frac{ak_2}{2} - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{\text{Sen} \frac{ak_1}{2}}{2} \frac{\text{Sen} \frac{ak_2}{2}}{2} \quad (12)$$

$$\tau(\epsilon) = i\gamma_1 \frac{\text{Sen} \frac{ak_1}{2}}{2} \cos \frac{ak_2}{2} + i\gamma_2 \cos \frac{ak_1}{2} \frac{\text{Sen} \frac{ak_2}{2}}{2}$$

$$q(\epsilon) = \frac{i}{\gamma_1} \frac{\text{Sen} \frac{ak_1}{2}}{2} \cos \frac{ak_2}{2} + \frac{i}{\gamma_2} \cos \frac{ak_1}{2} \frac{\text{Sen} \frac{ak_2}{2}}{2}$$

Las funciones de onda se pueden escribir de las dos si

guientes formas:

$$\Psi(z) = \begin{cases} A \left[\Psi_+(z) + \frac{i \text{Sen} zak}{2S q} \Psi_-(z) \right] \text{ para } |z| \leq \frac{a}{2} \\ A \left[p \left(1 + \frac{i \text{Sen} zak}{2S p} \right) \bar{\Psi}_+(z) + \tau \left(1 + \frac{\text{Sen} zak}{2T q} \right) \bar{\Psi}_-(z) \right] \frac{a}{2} \leq z \leq \frac{3a}{2} \end{cases} \quad (13)$$

$$\psi(z) = \begin{cases} B \left[\frac{i \text{Senzak}}{2\tau p} \psi_+(z) + \psi_-(z) \right] & \text{para } |z| \leq \frac{a}{2} \\ B \left[q \left(1 + \frac{i \text{Senzak}}{2\tau q} \right) \bar{\psi}_+(z) + S \left(1 + \frac{i \text{Senzak}}{2S p} \right) \bar{\psi}_-(z) \right] & \text{para } \frac{a}{2} \leq z \leq \frac{3a}{2} \end{cases} \quad (14)$$

donde $\bar{\psi}_\pm(z)$ se obtiene de $\psi_\pm(z)$ sustituyendo k_1 por k_2 , γ_1 por γ_2 y z por $(z - a)$. A y B son constantes de normalización. Como fue señalado por Babakhanyan y Kononets [11], la forma (13) es útil cuando se analiza el caso $\tau=0$ y la forma (14) para el caso $q=0$.

Las ecuaciones (13) y (14) determinan las funciones de onda en una celda simple elemental del lattice directo. Las funciones de onda en otras celdas elementales se determinan por la condición de Bloch.

$$\psi(x+2na) = \exp(i2nak) \psi(x) \quad n=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (15)$$

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Como se observa en (10), (11), (13) y (14) las funciones p , q , r y S entran explícitamente en las expresiones para las funciones de onda y la relación de dispersión. Este hecho permitirá vincular las propiedades de simetría de las funciones de Bloch con la relación de dispersión.

De (7) y (9) sigue inmediatamente que $k_1(-\epsilon) = k_2(\epsilon)$ y que $\gamma_1(-\epsilon) = 1/\gamma_2(\epsilon)$. Esto implica que

$$p(-\epsilon) = p(\epsilon); S(-\epsilon) = S(\epsilon); r(-\epsilon) = q(\epsilon) \quad (16)$$

Utilizando estas relaciones y (10) u (11) se deduce que el espectro energético posee simetría especular, es decir, invariante ante el cambio de ϵ por $-\epsilon$. Esto implica que la banda de valencia ($\epsilon \leq 0$) y de conducción ($\epsilon \geq 0$) sólo pueden tocarse para $\epsilon = 0$. Esta situación corresponde a estados de gap-directo-nulo.

La existencia de tales estados fue establecida recientemente en [7]. Si se hace $\epsilon=0$ en (10) u (11) se obtiene que dichos estados sólo pueden ocurrir para $k=0$ y para los siguientes valores de V_0 :

$$V_n(k) = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{eff}}{2} \right)^2 + p^2 \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2} \quad n=1, 2, \dots \quad (17)$$

Matemáticamente la expresión (17) da, para cada K , una secuencia infinita de valores de V_0 para los cuales las bandas de valencia y conducción se tocan en el punto $(k, K) = (0, K)$. Pero como consideramos que V_0 sólo puede alcanzar valores máximos del orden de $\frac{1}{2} \epsilon_g$, limitaremos el análisis al caso $n=1$. De (17) se observa que $V_1(k)$ es una función continua y creciente de K , cuyo valor mínimo V_c se

alcanza para $K = 0$. Por tanto, para $V_0 \geq V_c$ todos los estados de la super-red son estados de gap-directo-nulo.

Analicemos ahora como se reconstruye el espectro a medida que V_0 aumenta. En el plano $K = K_0$ el esquema de bandas para $V_0 = 0$ se ilustra en la Fig. 2 (a). Estos gráficos no están hechos a escala. Como es conocido (ver, por ejemplo, [9]), la función $E = E(k, k_0)$ alcanza sus valores extremos en el centro y en los bordes de la zona de Brillouin. De (10) sigue que en el centro de la zona estos valores son los ceros de $r(\epsilon)$ y $q(\epsilon)$ y en los bordes de la zona los ceros de $p(\epsilon)$ y $s(\epsilon)$. Nótese que según (16) los ceros de $q(\epsilon)$ se obtienen de los de $r(\epsilon)$ y viceversa.

Los ceros de $r(\epsilon)$ para $\mathcal{V} = 0$ son

$$\epsilon_0^{(+)} = 1; \quad \epsilon_n^{(\pm)} = \pm \sqrt{1 + \left(\frac{n\pi}{p(k)}\right)^2} = \pm \epsilon_n^0 \quad n=1, 2, \dots \quad (18)$$

Estas raíces con signo menos son las raíces de $q(\epsilon)$. Nótese que $\epsilon_n^{(\pm)}$ para $n \neq 0$ son raíces comunes a r y q . Esto está determinado por el hecho que el espectro energético, para esos valores de la energía, es degenerado. Esta de generación no ocurre para la primera banda de conducción, $\epsilon_0^{(+)} = 1$, ni para la correspondiente de valencia, $\epsilon_1^{(-)} = -1$. En lo adelante, cuando hablemos de bandas de valencia y de conducción nos referiremos a estas últimas bandas.

De (12) sigue que las raíces de $r(\epsilon)$ para valores de

ϵ en las proximidades de los valores (18) y para $\mathcal{V} \ll 1$

$$\text{son } \bar{\epsilon}_n^{(\pm)} \approx \pm \epsilon_n^0 \mp \frac{(-1)^n \mathcal{V}^2}{(\epsilon_n^0 \mp 1)} \quad n=1, 2, \dots$$

$$\bar{\epsilon}_0^{(+)} \approx 1 - \frac{1}{6} \rho(k_0) \mathcal{V}^2 \quad (19)$$

Como $\epsilon_n^0 > 1$ de (19) se deduce lo siguiente: (1) para n impar las raíces positivas se desplazan hacia arriba y las negativas hacia abajo; (2) para n par ocurre lo contrario; (3) el fondo de la banda de conducción se desplaza hacia abajo y el tope de la banda de valencia hacia arriba: el gap disminuye.

Las raíces positivas de $r(\epsilon)$ y $q(\epsilon)$ son respectivamente $\bar{\epsilon}_n^{(+)}$ y $-\bar{\epsilon}_n^{(-)}$, las cuales coinciden para $\mathcal{V} = 0$ si $n \neq 0$. Para $\mathcal{V} \ll 1$ ambas se desplazan en el mismo sentido, pero el desplazamiento de $\bar{\epsilon}_n^{(+)}$ es mayor que el de $-\bar{\epsilon}_n^{(-)}$. Si se señalan por Γ_n^+ y Γ_n^- los puntos que corresponden a las raíces de r y q respectivamente, se obtiene la representación gráfica de la Fig. 2 (b).

Así, a medida que V_0 aumenta la tendencia de las bandas de valencia y conducción es acercarse y se tocan por primera vez en el centro de la zona, para $V_0 = V_c$. Si V_0 continua aumentando, dichas bandas se separan en el centro de la zona, pero se continuarán tocando sobre una circunferencia cuyo radio crece con V_0 y l_0 determina la relación (17).

De (12) también sigue que los ceros de r y q para $E \approx 0$ y $v \approx v_c(k_0)$ son respectivamente

$$\bar{E}_0^{(+)} \approx (v_c(k_0) - v) / v_c(k_0); \quad -\bar{E}_0^{(+)} \approx (v - v_c(k_0)) / v_c(k_0) \quad (20)$$

donde $v_c(k_0) = v_1(k_0) / \frac{1}{2} \epsilon_{eff}$. Así, las bandas de valencia y conducción intercambian las características de sus ceros

$$\begin{array}{c} \boxed{0}^+ \longrightarrow \boxed{0}^- \\ \longleftarrow \end{array} \text{ cuando } (v_c(k_0) - v) \text{ cambia de signo.}$$

Más adelante, de (11) sigue que cuando $k = 0$, $p(\epsilon)$ y $S(\epsilon)$ son diferentes de cero. Solamente $r(\epsilon)$ o $q(\epsilon)$ se

anulan. En general, los ceros de estas últimas funciones son diferentes; algunos de ellos coinciden solamente cuando hay degeneración. Por ejemplo, para $v = 0$ y $v = v_c(k_0)$. De (13) y (14) se observa (en el caso no degenerado) que para $k = 0$ si $r = 0$ y $q \neq 0$ la función de onda es par. Para $q = 0$ y $r \neq 0$ la función de onda es impar. Así, los estados \boxed{n}^+ y \boxed{n}^- corresponden a estados pares e impares respectivamente.

El resultado (20) implica que las bandas de valencia y conducción intercambian sus simetrías cuando $(v_c - v)$ cambia de signo, es decir, ocurre el fenómeno de inversión de bandas.

Resultados análogos se obtienen para los bordes de la zona. Si representamos por H_n^+ y H_n^- los estados pares e impares respectivamente para $k = \pm \pi/2a$, entonces se obtiene el esquema de la Fig. 2 (b). Este gráfico correspon-

de al caso $v < v_c$. Estados de gap-nulo también pueden aparecer por contacto entre otras bandas [12], pero los mismos aparecen para valores de v relativamente mayores que v_c y no serán considerados aquí. Bajo esta suposición, el esquema de banda para $v > v_c$ se diferencia del caso $v < v_c$ en que las bandas de valencia y conducción intercambian sus simetrías. Los resultados anteriores son válidos en cada plano $K = \text{const.}$

CONCLUSIONES

En los marcos del modelo simple utilizado se demuestra la existencia de un rango continuo de V_0 , para el cual todos los estados de la super-red son estados de gap-directo-nulo. También se demuestra el fenómeno de inversión de bandas. Para la observación de estos fenómenos son necesarias temperaturas relativamente bajas.

De (17) se observa que $v_c > \frac{1}{2} \epsilon g$. Esto significa, desde un punto de vista cuasiclásico, que el máximo del borde de la banda de valencia es mayor que el mínimo del borde de la banda de conducción. Esto permite transferencia de electrones de la banda de valencia a la de conducción y, por tanto, aparecerá un potencial de apantallamiento. Este potencial no debe destruir la periodicidad del potencial no apantallado. Por esto, por V_0 entenderemos la amplitud del potencial efectivo.

Estados de gap-nulo son posibles de estudiar en super-redes creadas con dos semiconductores diferentes (heteroestructuras). En este caso también es necesario que el máximo del borde de la banda de valencia sea mayor que el mínimo del borde de la banda de conducción. Esto, al parecer, ocurre en super-redes InAs-GaSb [13].

Para tener una medida del valor que V_c puede tomar escogamos, por ejemplo, $a = \pi \times 10^{-6} \text{ cm}$; $P = 10^{-8} \text{ eV cm}$; $\frac{1}{2} \epsilon_g = 10^{-2} \text{ eV}$. Entonces (17) da $V_c = \sqrt{2} \cdot 10^{-2} \text{ eV} \approx \frac{1}{2} \epsilon_g$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. W. Keldysh, *Fiz. Tverdogo Tela*, 6, 2265 (1962).
- [2] L. Esaki and R. Tsu, *IBM J. Res. Dev.*, 14, 61 (1970).
- [3] N. B. Brandt, E. R. Ioon, S. M. Chudinov y H.D. Yakovlev, *Pisma v Zh. Eksperim Theoret Fiz.*, 15, 204 (1972).
- [4] G. H. Döhler, *J. Vac. Sci Technol.*, 16, 851 (1979).
- [5] G. H. Döhler, and K. Ploog, *Prog. Crystal Growth Character.*, 2, 145 (1979).
- [6] Yu A. Romanov, *Fiz. Tsv. Poluprovodn*, 5, 1434 (1971).
- [7] Melquiades de Dios L, Rolando Pérez A. y J.L. Gondar, *Rev. Cubana de Física*, 1, 107 (1981).
- [8] A. G. Aronov y G. E. Pikus, *Zh. Eksperim. Theoret. Fiz.* 51, 281 (1966).

- [9] H. Jones, *The Theory of Brillouin Zones and Electronic states in Crystals*. North-Holland Publishing Co-Amsterdam, Second Printing, 1962.
- [10] R.A. Smith, *Wave Mechanics of Crystalline Solids*, London: Chapman and Hall, 1961.
- [11] E. A. Babakhanyan and Yu. V. Kononets, *Phys. Stat. Sol (b)*, 98, 95 (1980).
- [12] Shi-Tron Lin and Jan Smith, *Am. J. Phys*, 48, 193 (1980)
- [13] G.A. Sai-Halasz and L. Esaki, *Phys Rev. B*, 18, 2812 (1978).

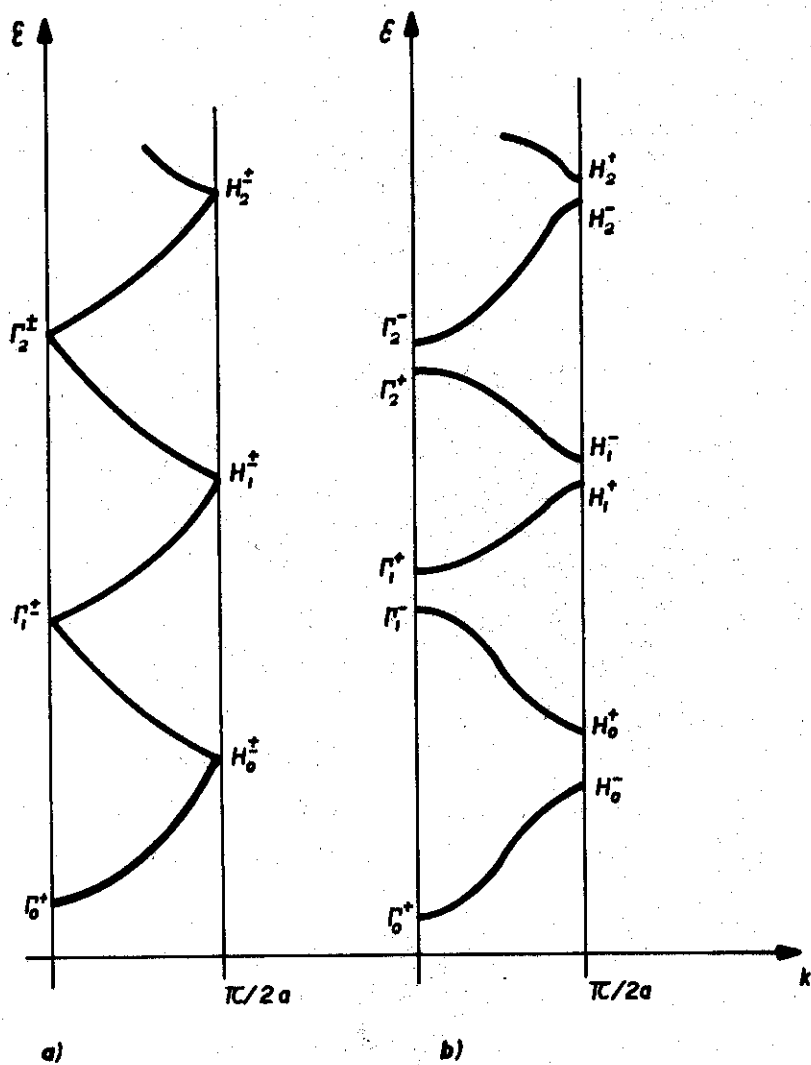


FIG. 2

OBTENCIÓN DE HETEROJUNTURAS A CAPAS DELGADAS PARA CELDAS SOLARES

O. Vigil

A. Fornés

LIEES Facultad Física-Matemática
Universidad de La Habana

ABSTRACT

After an introduction about the more important physical parameters to be taken in account in the selection of the materials to be used in heterojunction devices construction we describe the two methods employed in our laboratory to obtain thin films: thermal evaporation in vacuum and chemical spray.

We report some of the initial outcomings of our work and the perspectives which thin film solar cells offer, based on the results obtained by other authors.

RESUMEN

Después de una introducción acerca de los parámetros físicos más importantes a tener en cuenta en la selección de los materiales a utilizar en la fabricación de dispositivos a heterojunturas, se describen los dos métodos usados en nuestro laboratorio en la obtención de capas delgadas: la evaporación térmica al vacío y el método de pulverización química reactiva (spray).

Se presentan algunos resultados preliminares de los trabajos realizados en nuestro laboratorio, así como las perspectivas que ofrecen las celdas solares construidas a capas delgadas, de acuerdo con los resultados obtenidos por otros investigadores.

INTRODUCCIÓN

La posibilidad de utilizar las celdas solares en la conversión de energía solar en eléctrica para fines terrestres, requiere como es conocido, la solución de dos aspectos fundamentales: la obtención de dispositivos con una eficiencia no menor del 10% y con un costo de producción por debajo de 0,5\$/Watt. En este sentido las celdas solares construidas a capas delgadas a bajo costo constituyen una de las tenden-

cias más investigadas en la actualidad [1,2]

Las celdas solares a capas delgadas se basan fundamentalmente en la preparación de una heterojuntura; dispositivo que consta de dos materiales semiconductores diferentes, de los cuales uno de ellos debe tener una banda prohibida en el entorno de 1,4 eV, valor para el cual se obtiene la máxima eficiencia en la conversión fotovoltaica.

Este material debe ser de transición directa (de esta forma la longitud de absorción $1/\alpha$ es relativamente pequeña garantizándose una mayor absorción de la luz en la capa), debe ser preferentemente tipo p (ya que al ser los electrones los portadores minoritarios se garantiza una mayor longitud de difusión) y además debe tener una resistividad del orden de $1 \Omega\text{-cm}$ o menor, para evitar efectos de resistencia en serie en el dispositivo). Debido a que los procesos de absorción de la luz ocurren fundamentalmente en este material, el mismo es frecuentemente denominado "absorbente".

El segundo material debe poseer un valor de la banda prohibida igual o mayor a 2,4 eV, debe ser también de transición directa, su resistividad debe estar por debajo de $1 \Omega\text{-cm}$ y por supuesto debe ser de conductividad tipo n. Además, debe poseer una alta transparencia para energías luminosas por debajo del valor de su banda prohibida. Esta última característica justifica la denominación dada a este material de "ventana".

Conjuntamente a estas condiciones particulares, el absorbente y la ventana deben poseer las siguientes características generales: desacople reticular no mayor del 1%, (para evitar un aumento excesivo en la concentración de estados en la "interfase"); coeficientes de expansión térmica similares (ya que una diferencia notable en este parámetro introduce defectos estructurales en la celda, así como tensiones en los materiales), la afinidad electrónica del material absorbente debe ser menor o igual a la del material ventana y la función trabajo del material tipo p debe ser mayor o igual que la del tipo n (estas condiciones se relacionan directamente con la existencia de discontinuidades en las bandas de conducción de los dos materiales, que afectan los procesos de difusión de los electrones).

Una capa delgada construida para fines de conversión fotovoltaica debe tener un espesor no muy superior a los cinco micrómetros de manera que con este espesor y con un coeficiente de absorción relativamente grande pueda lograrse una absorción del 90% de la luz incidente. Estos requisitos reducen el número de materiales potencialmente utilizables como absorbentes y ventanas; los materiales que puedan cumplir los requerimientos de materiales absorbentes son: Cu_2S , GaAs , CdTe , Si (amorfo), Zn_3P_2 , Cu_2Te , CuInSe_2 , CuInS_2 , $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.

Como materiales ventanas se destacan el CdS y el $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$.

Otros factores a tener en cuenta en el dispositivo final son:

Contactos transparentes: El contacto debe tener una transparencia óptica del 90% y tener las características eléctricas necesarias para minimizar la resistencia en serie del dispositivo.

Los materiales más utilizados son el SnO_2 el ITO (óxido de estaño-indio) y los llamados contactos abiertos en forma de rejilla.

Encapsulados. El objetivo fundamental del encapsulado es la protección de la celda solar del medio ambiente. Este material debe ser ópticamente transparente y capaz de minimizar las pérdidas por reflexión.

Las técnicas de obtención de capas delgadas son variadas, pudiendo ser obtenidas éstas por métodos químicos y físicos [3] . En este trabajo presentamos los resultados preliminares en la obtención de capas delgadas por los métodos de evaporación térmica al vacío y pulverización química reactiva, así como los resultados más sobresalientes en la fabricación de celdas solares o capa delgada obtenidos por otros autores.

CRECIMIENTO DE CAPAS DELGADAS

Los métodos de obtención de capas delgadas por deposición al vacío de basan en las siguientes técnicas: evaporación simple del compuesto con o sin "dopante" [4] , evaporación con fuentes múltiples [5,6] y evaporación rápida [7,8] .

En la figura 1 se muestra un diagrama esquemático de un equipo típico de evaporación.

Los elementos básicos a tener en cuenta en un proceso de evaporación son los siguientes: Textura y temperatura del sustrato, velocidad de evaporación, relación entre las velocidades de evaporación de los elementos separados (en el caso de fuentes múltiples) y temperatura de la fuente.

Estos parámetros determinan entre otros aspectos, el número de nucleaciones y la distribución estadística de su orientación y por lo tanto las dimensiones del grano de la capa, así como su orientación cristalográfica.

El método de "spray" se basa en la pulverización, sobre un sustrato caliente de una solución, generalmente acuosa, que contiene sales solubles de las sustancias que se quieren obtener. La pulverización se produce empleando como gas portador del líquido, O_2 , CO_2 , Ar, N_2 o simplemente aire en dependencia del resultado esperado [9,10] .

La calidad de la capa obtenida depende fundamentalmente de los siguientes factores: temperatura del sustrato, velo-

cidad de vaporización del líquido, tamaño de las gotas vaporizadas y distancia entre el vaporizador y el sustrato caliente.

Un esquema del montaje experimental típico, se muestra en la figura 2.

Características de las capas obtenidas por ambos métodos:

CdS: La estructura de la capa es hexagonal con el eje C orientado perpendicularmente al sustrato crecido. En el caso del método de evaporación al vacío, estas capas se obtienen con temperaturas del sustrato entre 200 y 250°C.

En nuestro laboratorio se han obtenido capas delgadas de CdS mediante las técnicas de evaporación simple (con y sin dopante) y evaporación rápida (con dopante). En la tabla I se resume los resultados obtenidos por ambos métodos y en la figura 3 se muestra el espectro de transmisión de las capas obtenidas por los dos métodos con espesores de 1 μ m aproximadamente. Aunque estas técnicas ofrecen resultados satisfactorios, el método de múltiples fuentes (Cd, S e In) asegura resultados más repetibles, obteniéndose capas con resistividades del orden de $10^{-3} \Omega$ -cm y transparencias superior al 90% [11] .

En las figuras 4 y 5 se muestran los resultados de las curvas de transmitancia y absorción óptica en capas de CdS obtenidas por nosotros mediante el método de pulverización qui

mica reactiva para un espesor de aproximadamente 9 μm , con una temperatura del sustrato de 422°C . De estas figuras se concluye que los resultados obtenidos son satisfactorios.

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$: Aunque nosotros no hemos trabajado con este material, el mismo ha sido obtenido con buenos resultados por ambos métodos. Mediante el método de múltiples fuentes (Zn, Cd, S, In) han sido obtenidas capas delgadas con resistividad de $2 \Omega\text{-cm}$ y movilidad de $20 \text{ cm}^2\text{-V}^{-1}\text{-seg}^{-1}$ para $X = 0,3$ [12], mientras que capas delgadas del compuesto partiendo de la evaporación por fuentes separadas de Zn, S y CdS, han sido obtenidas con una resistividad de $15 \Omega\text{-cm}$ para $X = 0,15$ [13] .

Por el método de "spray" han sido obtenidas capas delgadas de $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ con resistividad de $6,9 \Omega\text{-cm}$ para $X = 0,19$ mediante un proceso de tratamiento térmico en atmósfera de H_2 [14] .

CdTe : Entre los materiales absorbentes más utilizados sobre sale el CdTe . Este material es particularmente interesante debido a que su banda prohibida es $1,45 \text{ eV}$, valor muy cercano al óptimo para la conversión fotovoltaica. Este material puede ser de conductividad p y n.

En la tabla II se muestran los resultados obtenidos en nuestro laboratorio para las capas CdTe crecidas por evaporación rápida y simple, comparados con los resultados obtenidos por el método de múltiples fuentes [15]

Para todos los métodos empleados, como se muestra en la tabla II, se hace necesario el adecuado control del "dopage" para mejorar las características de las capas.

Con un ulterior control de los parámetros de crecimiento, el método de evaporación rápida ofrece una mayor repetibilidad, lo cual justifica el hecho de que haya sido este el método más aplicado en la obtención de capas delgadas de este compuesto [1] .

Los materiales del tipo $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ se caracterizan por tener un gap variable entre $1,1$ y $1,7 \text{ eV}$, obteniéndose con conductividad tipo p con baja resistividad, lo cual garantiza el empleo de los mismos como absorbentes. Las técnicas más utilizadas en la obtención de capas delgadas por evaporación térmica al vacío son la coevaporación y la evaporación rápida. Capas de CuInSe_2 ($X = 1$) han sido obtenidas mediante la coevaporación de Se y el compuesto desde fuentes independientes [16] , con resistividades en el rango de $100\text{-}500 \Omega\text{-cm}$, movilidades entre $1\text{-}8 \text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ - seg}^{-1}$ y dimensiones de grano de aproximadamente $0,5\text{-}0,6 \mu\text{m}$.

Nosotros hemos empleado el método de evaporación rápida para la obtención de capas delgadas de CuInSe_2 con resistividades en el rango de $0,4\text{-}10 \Omega\text{-cm}$ y movilidades del orden de $10 \text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ - seg}^{-1}$. En la figura 6 se muestra la dependencia de la conductividad en la temperatura, la cual corresponde a una función del tipo $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/kT)$ característica de un mecanismo de dispersión por frontera de

grano en capas delgadas policristalinas. El valor de E_g correspondió a 0,23 eV. Estos resultados concuerdan con los reportados por Kazmerski en capas delgadas de CuInSe_2 obtenidas por coevaporación [17], evidenciándose que este mecanismo es típico de las capas delgadas independientemente del método de obtención [18].

Capas delgadas de $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (con $x = 0,5$ y $0,7$) han sido obtenidas por nosotros utilizando técnicas de evaporación rápida [7,8]. Los mejores resultados se obtuvieron para temperaturas del sustrato entre 200 y 250°C. El valor de la banda prohibida para las dos composiciones correspondió a la de los monocristales respectivos ($E_g = 1,29$ eV para $x = 0,5$ y $E_g = 1,36$ eV para $x = 0,7$), como se muestra en la figura 7.

Todas las capas fueron de conductividad tipo p con valores de resistividad entre 1 y 100 $\Omega\text{-cm}$ y movilidades entre 1-2 $\text{cm}^2\text{-V}^{-1}\text{-seg}^{-1}$. Estos resultados indican que el método de evaporación rápida se hace aconsejable para la obtención de compuestos del tipo $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.

Recientemente ha sido desarrollado un método de gran perspectiva para la obtención de capas delgadas con dimensiones de grano mayor a 1 μm [19,20], el cual consiste en la deposición de materiales semiconductores sobre una capa delgada metálica, la cual se mantiene a una temperatura ligeramente por debajo de su punto de fusión. Esta técnica per-

mite la utilización de sustratos amorfos de bajo costo y la obtención al mismo tiempo de capas delgadas con dimensiones de grano grande.

El método ha sido empleado por N. Romeo en capas de CdS , CdTe , Zn_3P_2 , $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ y $\text{CuGaSe}_x\text{Te}_{1-x}$; obteniéndose dimensiones de grano del orden de 6,4 y 2 μm respectivamente.

Capas delgadas de CuInSe_2 , CuInSe_2 y $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ han sido obtenidas por el método de spray con resultados preliminares satisfactorios, lo cual demuestra la validez de este método en la obtención de diversos materiales utilizables en la conversión fotovoltaica [21,22].

PERSPECTIVAS DE LAS CELDAS SOLARES A CAPAS DELGADAS

Como hemos señalado en la introducción, la posibilidad de obtener celdas solares a bajo costo y eficiencia razonables es uno de los aspectos de mayor importancia en la utilización masiva de las celdas solares. En este sentido las celdas solares construidas a capas delgadas constituyen una interesantísima alternativa.

Uno de los mayores esfuerzos a realizar es la obtención de celdas solares a capas delgadas con alta eficiencia. En la tabla III se presentan los mejores resultados obtenidos hasta el momento, utilizando capas delgadas.

En la tabla IV se presentaron los costos proyectados para estos tipos de sistemas, de acuerdo con un análisis de pre-

cio para los materiales usados en la fabricación de celdas solares a capas delgadas [29] .

CONCLUSIONES

Hemos presentado de una manera muy sucinta las propiedades más generales de los sistemas fotovoltaicos a capas delgadas. Una valoración real de cuales de estos sistemas podrán establecerse definitivamente como una tecnología alternativa en la conversión de energía solar en eléctrica, puede ser en estos momentos precipitada; no obstante esto, no existe la menor duda de que las celdas solares a capas delgadas tendrán un sitio destacado en este esfuerzo colectivo. Se hace necesario resolver en algunos casos problemas relativos a la degradación, en otros a la abundancia relativa de los materiales y, en general, evaluar las tecnologías que puedan ser utilizadas en la fabricación masiva de estos dispositivos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F.A. Shirland and P. Rai Choudhury, Rep. Prog. Phys 41 (1978) 1839.
- [2] O. Vigil y D. Sauret. Primer Simposio de la Sociedad Cubana de Física (1981). "Conversión de energía solar en eléctrica para uso terrestre".
- [3] L. Tarricone "Technique Fisiche di crescita del film sottili. Instituto de Física. Parma (Italy) (1976) (Reporte interno).
- [4] A.L. Fahrenbruch, J. of Cryst. Growth, 31 (1977), 74.
- [5] N. Romeo, G. Sberveglieri and L. Tarricone, Thin Solid Films 43 (1977) L 15.
- [6] L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari and G. A. Samborn, J. Appl. Phys. 46 (1975) 4865.
- [7] A. Nur Salad, N. Romeo, G. Sberveglieri, O. Vigil and L. Zanotti, Mat. Chem. 4 (1979) 121.
- [8] N. Romeo, V. Canevari, G. Sterveglieri, O. Vigil and L. Zanotti, Solar Energy Materials 3 (1980) 367.
- [9] J. C. Mamfacier and L. Szepessy, Mat. Res. Buel 14 (1979) 109.
- [10] J. Aranovich, A. Ortiz, R. Bube, J. Vac. Sci. Technol 16 (1979) 994
- [11] N. Romeo, Materials Chemistry 4 (1979) 571
- [12] N. Romeo, G. Sterveglieri and L. Tarricone, App. Phys. Lett. 32 (1978), 807

- [13] T. L. Hench and R. B. Hall, 2o European Community Solar Energy Conference Berlin (1979) Editado por Van Overstraeten and W. Palz (D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1979), pag. 379
- [14] T. A. Chynoweth and R. H. Bube, J. Appl. Phys, 51 (1980) 1844
- [15] N. Romeo, G. Sterveglieri, L. Tarricone and J. Vidal, Thin Solid Films 64 (1979) 1
- [16] L. L. Kazmerski, F. R. White, M. S Ayagari, Y. J. Juang and R.P. Patterson, J. Vacuum Sci. Technol 14 (1977) 65
- [17] L. L. Kazmerski, M. S. Aryagari, F.W. White and G-A Sanborn, J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 139.
- [18] R. L. Petritz, Phy. Rev. 104 (1956) 1508
- [19] N. Romeo. International Conference Solar Energy. Milano (1979) Italy
- [20] N. Romeo. Comunicación Privada
- [21] B. R. Pamplin Prog. Crystal Growth Charact. 1 (1979) 395
- [22] A. M. Barnett, J. A. Bragagnolo, R. R. Hall, J. E. Phillips and J. D Meakin, 13o. Photovoltaic Specialists Conference (1978) 419
- [23] M. Uda, H. Taniguchi, M. Yoshida and T. Yamashita, Jap. J. App. Phys. 17 (1978) 585
- [24] S. Y. Yin, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, J. Appl.

- Phys. 49 (1978) 1294
- [25] T. L. Hench and R. B. Hall, Photovoltaic Solar Energy Conference (1979)
- [26] L. L. Kazmerski Ternary Coumpounds, Inst. Phys. Conference, Series 35 (1977) 217
- [27] J. L. Shay, S. Wagner, M. Bettini, K. Bachman and E. Buehler, IEEE Transations on Electron Devices Ed-24 (1977) 483
- [28] J. Lebrun, 8o Photovoltaic Specialists Conference (1970) 33
- [29] A. M. Barnett, Photovoltaic Solar Energy Conference (1979)
- [30] F. Heng, G. Fishman, Appl. Phys Dettters 35 (1979) 3

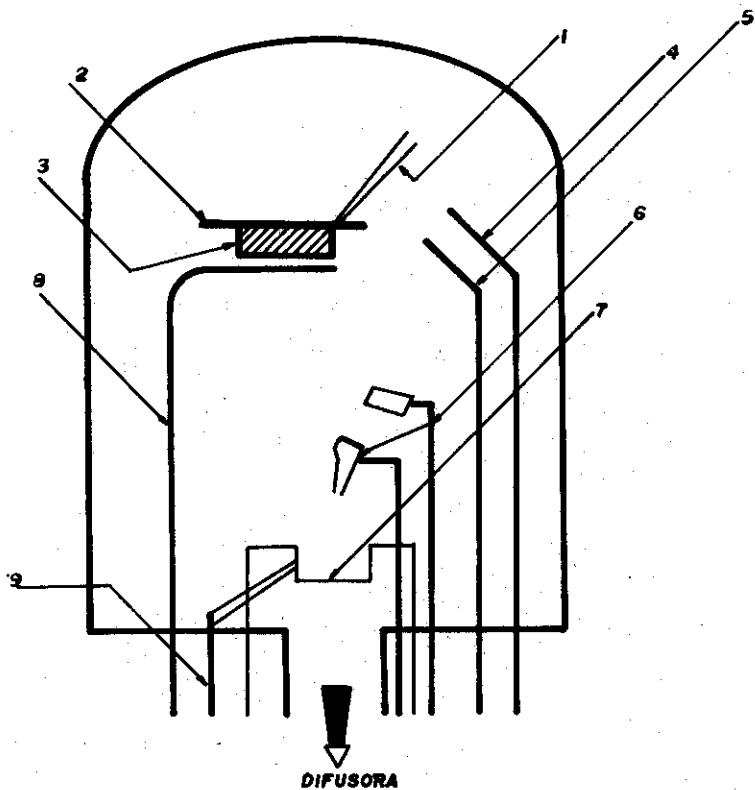


FIG. 1 Equipo de vacío utilizado en la deposición de capas delgadas semiconductoras (representación esquemática)

1. Termopar (Control temp. del sustrato)
2. Calentador del sustrato
3. Sustrato
4. Cuarzo (medidor velocidad de evaporación)
5. Obturador
6. Contenedores de granos (flash)
7. Fuentes de evaporación
8. Obturador
9. Termopares (temp. de las fuentes)

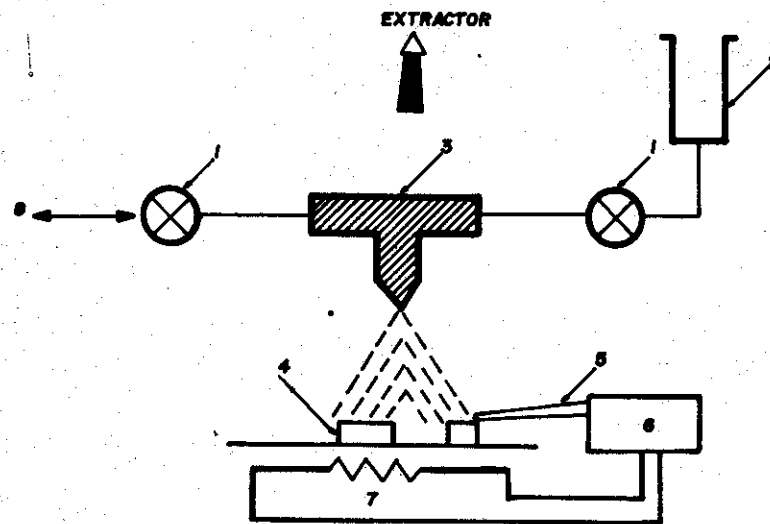


FIG. 2 Representación esquemática del equipo de pulverización química reactiva.

1. Válvulas
2. Recipiente con la solución
3. Pulverizador
4. Sustratos
5. Termopar
6. Control de temperatura
7. Horno
8. Gases

FIG. 3 Espectro de tramitancia de las capas delgadas de CdS
 a) Evaporación simple
 b) Evaporación rápida (flash)

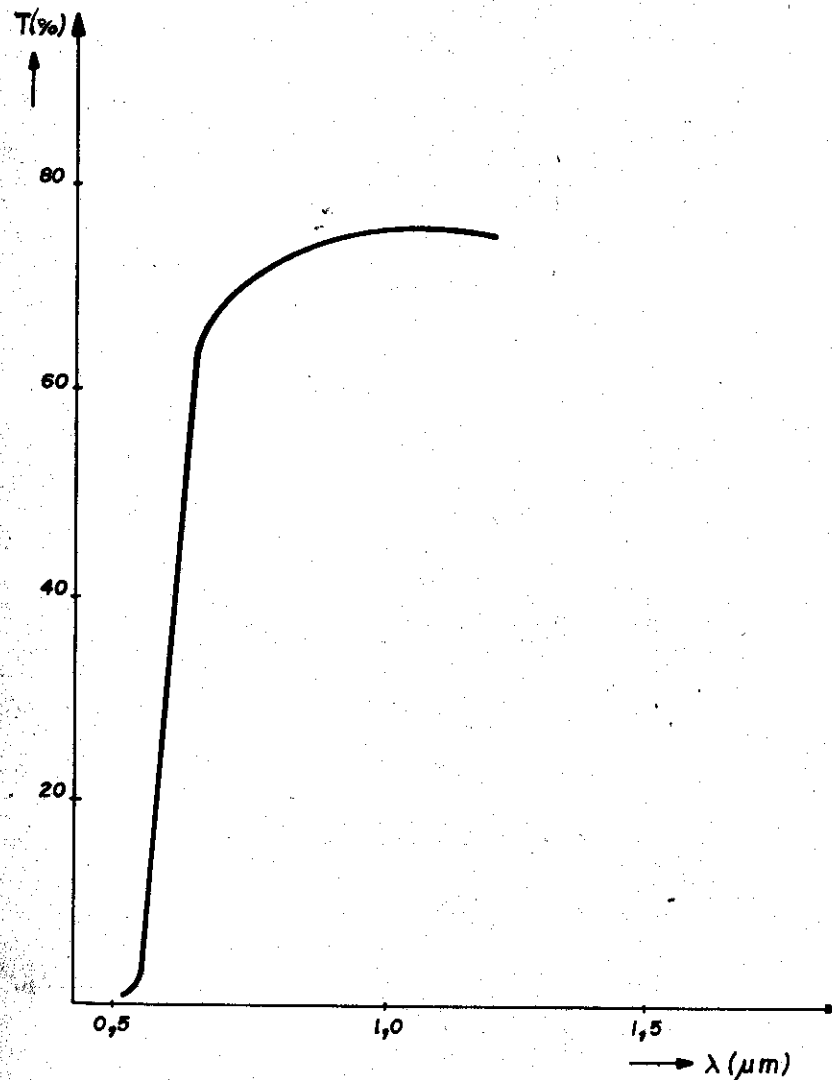
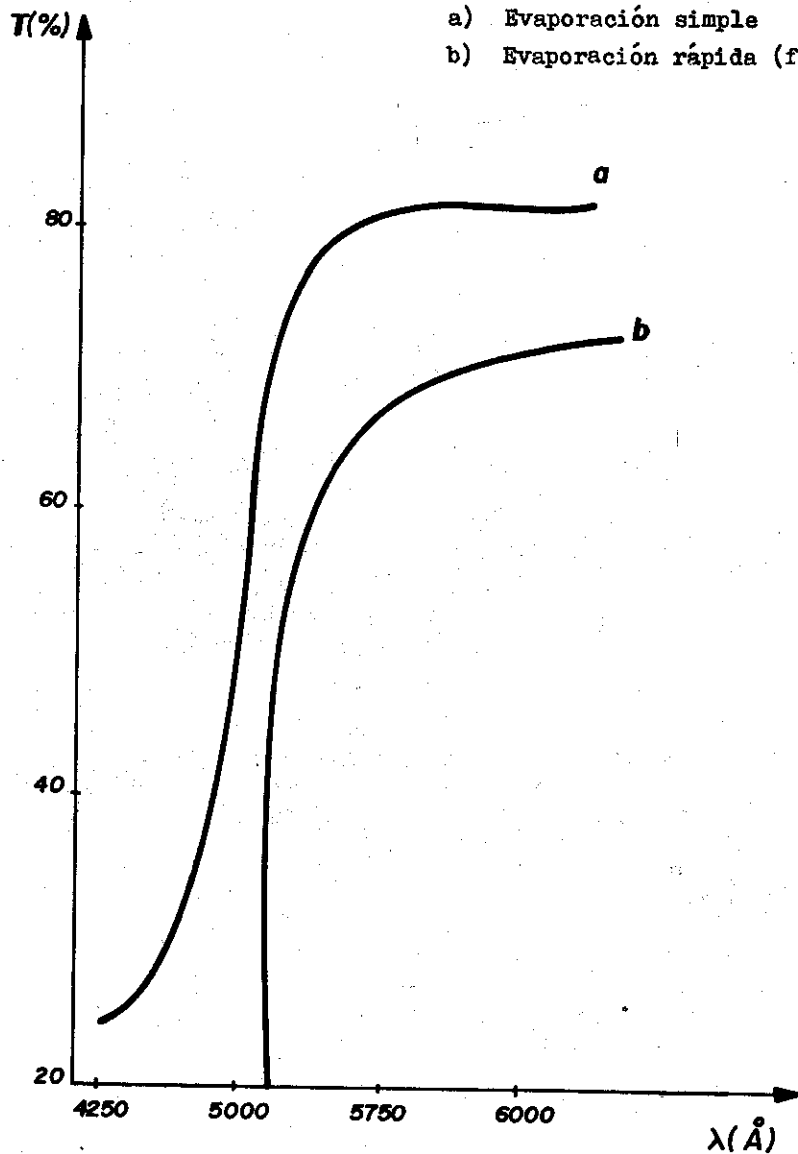


FIG. 4 Curva de tramitancia de una capa delgada de CdS obtenida por el método de pulverización química reactiva.

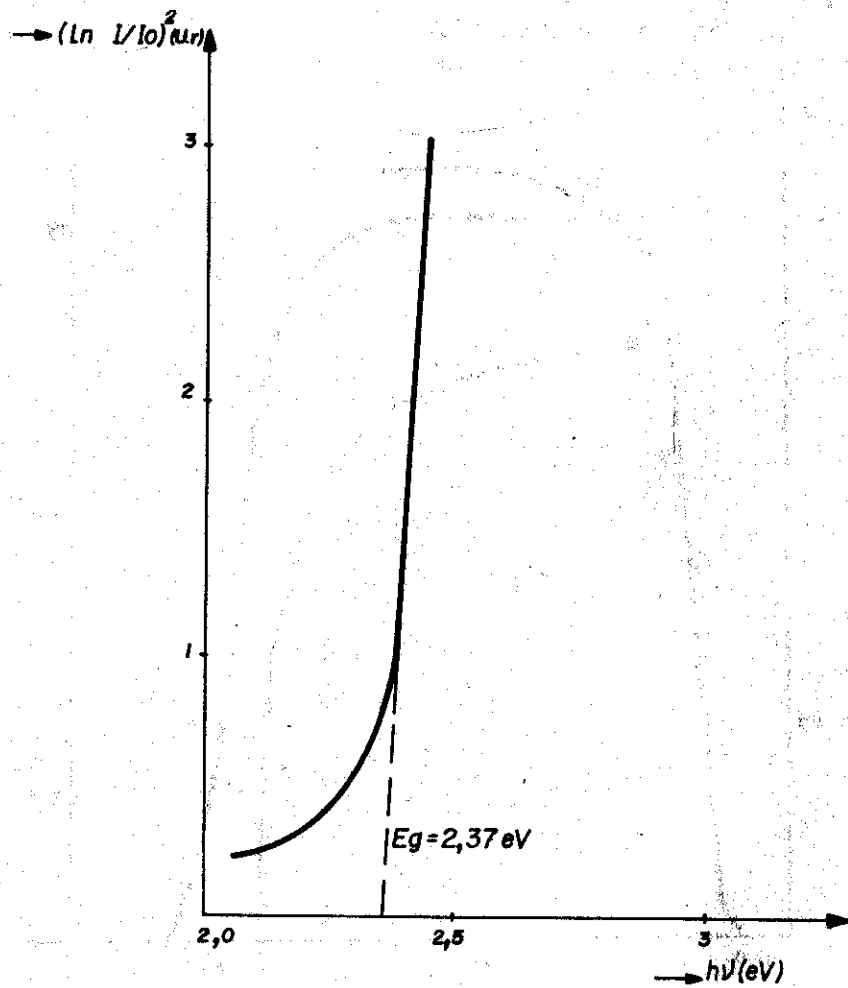


FIG. 5 Espectro de absorción en capas de CdS obtenidas por pulverización química reactiva.

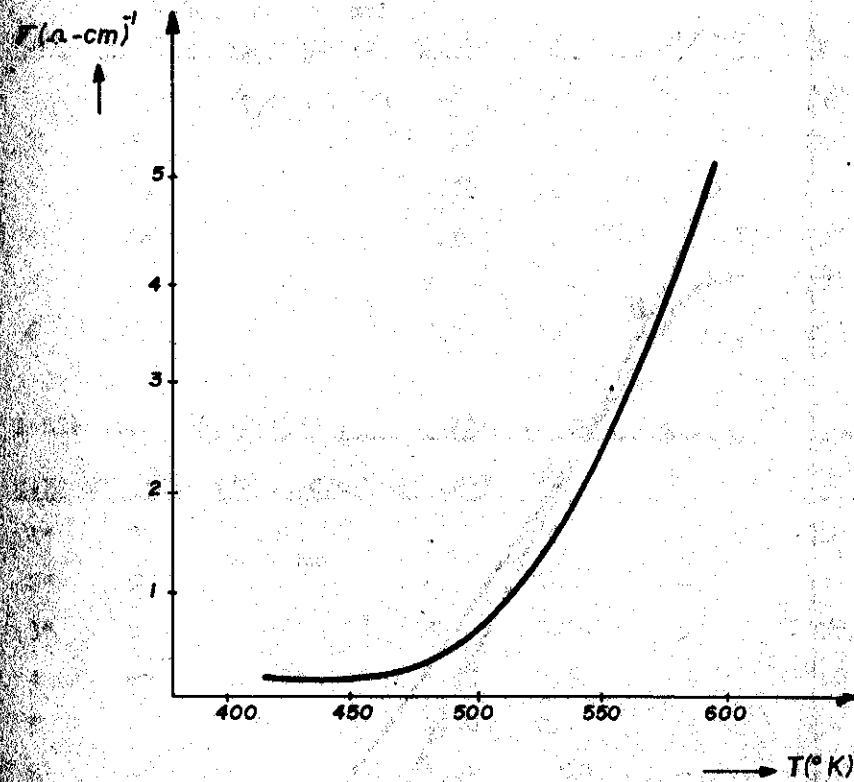


FIG. 6 Variación de α con la temperatura para una capa de CuInSe_2 .

$(\ln I/I_0) (u.r)$

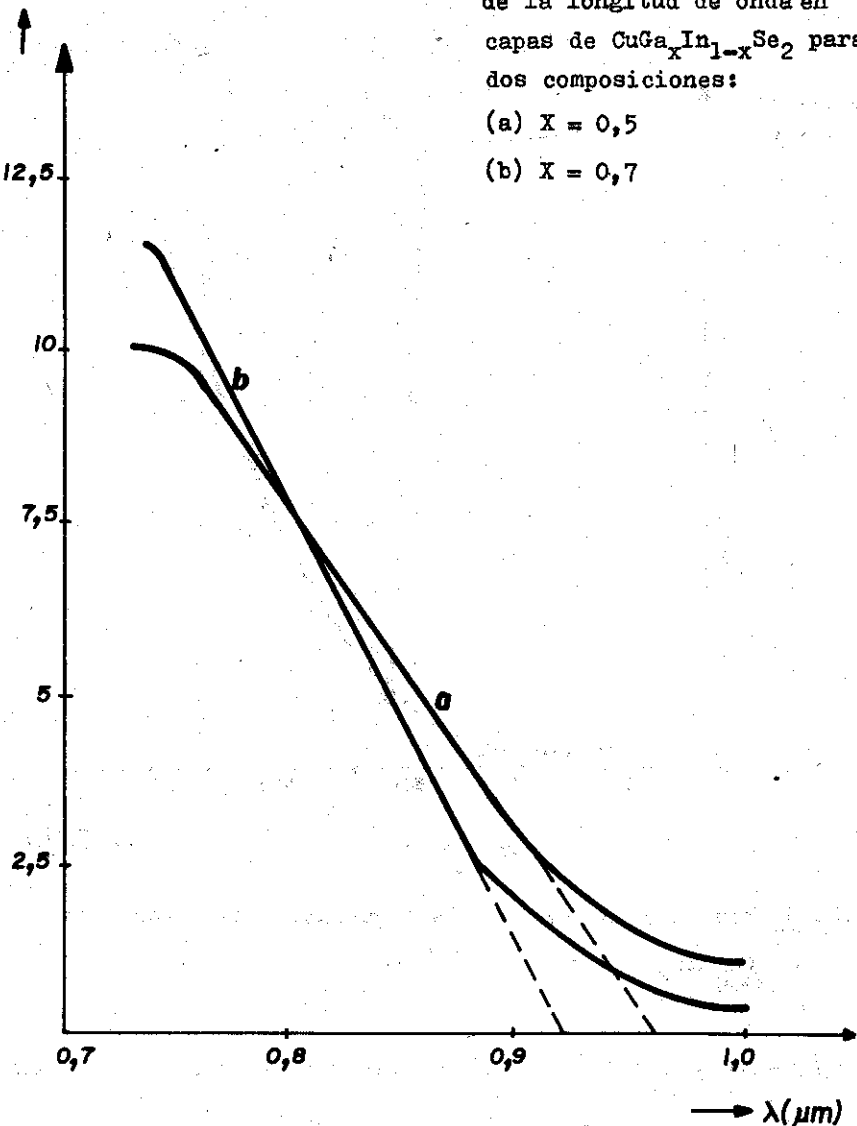


FIG. 7 Absorción óptica en función de la longitud de onda en capas de $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ para dos composiciones:

(a) $X = 0,5$

(b) $X = 0,7$

TABLA I. PROPIEDADES DE LAS CAPAS DE CdS OBTENIDAS EN NUESTRO LABORATORIO.

CAPA	DOPANTE	EVAPORACIÓN	E_g (eV)	ρ (Ω -cm)	μ (cm^2-v^{-1} -s ⁻¹)	T_S
1	-	Simple	2,39	1,9	-	200
2	-	"	2,50	20	-	200
3	In	"	2,40	$1,3 \cdot 10^{-2}$	-	220
4	In	"	2,47	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,12	200
5	In	Rápida	2,39	-	-	250
6	In	"	2,40	10^{-2}	0,3	250

TABLA II. PROPIEDADES DE LAS CAPAS DE CdTe (tipo p)

CAPA	DOPANTE	EVAPORACIÓN	E_g (eV)	ρ	μ	T_S
1*	Sb	Múltiple fuentes	-	10^4	-	250
2*	Sb	"	-	0,3	-	250
3*	Sb	"	-	$3 \cdot 10^{-2}$	3	250
4	-	Simple	1,42	0,5	-	230
5	-	"	1,40	0,75	-	230
6	-	Rápida	1,42	10	-	230
7	-	"	1,42	7	-	230

* REFERENCIA 15

TABLA III. RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE CAPAS DELGADAS EN LA CONSTRUCCIÓN DE CELDAS SOLARES.

<u>CELDA</u>	<u>V_{ca}</u> <u>(volts)</u>	<u>J_{cc}</u> <u>(mA/cm²)</u>	<u>FACTOR</u> <u>DE</u> <u>LLENADO</u>	<u>η</u> <u>(%)</u>	<u>REFE-</u> <u>REN-</u> <u>CIA</u>	<u>ILUMI-</u> <u>NACION</u> <u>(m W/cm²)</u>
Cu ₂ S/CdS	0,52	21,8	0,71	9,15	23	88
CdTe/CdS	0,75	14	0,58	8,7	24	70
CdTe/ZnCdS	0,79	12,7	0,64	8	25	82
Cu ₂ S/NnCdS	0,58	15,6	0,72	7,81	26	83
CuInSe ₂ /CdS	0,49	25	0,54	6,6	27	100
InP/CdS	0,46	13,5	0,68	5,7	28	74
Cu ₂ Te/CdTe	0,59	13	0,63	4,8	29	100
Sn O ₂ /Si	0,62	29,1	0,69	12,6	30	100

TABLA IV. COSTO ESTIMADO DE LAS CELDAS SOLARES A CAPAS DELGADAS [29]

<u>CELDA</u>	<u>ESPESOR (μm)</u>	<u>COSTO DE MATERIA-</u> <u>LES (\$/Watt)</u>	<u>COSTO DE</u> <u>CONSTRUC-</u> <u>CIÓN(\$/Watt)</u>
Cu ₂ S/CdS	5	0,01	0,20
Cu ₂ S/ZnCdS	5	0,01	0,20
CdTe/CdS	5	0,03	0,22
Cu ₂ Te/CdTe	5	0,03	0,22
CuInSe ₂ /CdS	5	0,20	0,39
InP/CdS	5	0,30	0,49

ESTUDIO DEL ENLACE DE HIDRÓGENO EN LA FUROINA CRISTALINA

N. Sánchez
F. Fajardo
O. Calderón
R. Pomés

Facultad de Química Facultad de Física Matemática
Universidad de Oriente

ABSTRACT

The existence of a hydrogen double bond between two neighbouring molecules forming dimers, is determined in a crystal of furoin $C_{10}H_8O_4$, from the interatomic distances, determined by x-rays diffraction.

The hydrogen bounds are characterized from the following

interatomic distances and bond angles:

H_3-O_3'	$2,09 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$
$O_2 \dots O_3'$	$2,868 \pm 0,004 \text{ \AA}^\circ$
O_2-H_3	$0,87 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$
$C_7-O_2-H_3$	$113,5^\circ \pm 2,5^\circ$
$O_3 \dots H_3-O_2$	$150,6 \pm 2,9^\circ$

The results are compared with those obtained by infrared spectroscopy in others aggregation states.

RESUMEN

Se determina en un monocristal de Furoina, $C_{10}H_8O_4$, la existencia de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas, formando dímeros, a partir de las distancias interatómicas determinadas por difracción de rayos X.

Los enlaces de hidrógeno se caracterizan por las distancias interatómicas y los ángulos de enlace siguientes:

$H_3 \dots O_3'$	$2,09 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$
$O_2 \dots O_3'$	$2,868 \pm 0,004 \text{ \AA}^\circ$
O_2-H_3	$0,87 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$
$C_7-O_2-H_3$	$113,5^\circ \pm 2,5^\circ$
$O_3 \dots H_3-O_2$	$150,6 \pm 2,9^\circ$

Se comparan los resultados obtenidos con los obtenidos por espectroscopia infrarroja en otros estados de agregación.

INTRODUCCIÓN

El enlace de hidrógeno intramolecular que presenta la furoina en soluciones diluidas en tetracloruro de carbono se ha estudiado a través de la banda de absorción de la vibración de valencia del grupo hidroxilo (1). De igual forma Subrahmanyam y Rao (2) analizaron la influencia de diversos solventes sobre este enlace intramolecular a través de las bandas de absorción de la vibración de valencia de los grupos hidroxílico y cetónico.

Los espectros infrarrojos en estado sólido de la furoina, presentan en la región correspondiente a la vibración de valencia del hidroxilo una absorción con dos máximos definidos. Igual comportamiento presenta el espectro infrarrojo de la benzoina en estado sólido, achacándose la existencia de esas bandas a la presencia de enlaces de hidrógeno del tipo intramolecular e intermolecular (3). En el gráfico No. 1 se muestra los espectros de absorción infrarroja en la región de valencia del hidroxilo de la furoina en solución diluida de tetracloruro de carbono y en estado sólido en pastilla de KBr.

Tanto la solución de tetracloruro de carbono como la pastilla de KBr prensada, constituyen soluciones en las que está presente un medio difusor que pueda alterar en sus características y su fortaleza los enlaces de hidrógeno del compuesto.

Un punto de partida importante para iniciar un estudio de la influencia del estado de agregación sobre la naturaleza y la fortaleza de los enlaces de hidrógeno es la determinación de los mismos en un monocristal del compuesto puro usando para ello los datos que oferta el estudio estructural por difracción de rayos X obtenidos en un trabajo anterior (4).

El objetivo del presente trabajo es pues, efectuar el estudio de los enlaces de hidrógeno en un monocristal de furoina por difracción de rayos X con vista a su comparación con el efectuado por espectroscopía infrarroja en otros estados de agregación.

DESARROLLO

La furoina utilizada fue sintetizada por el método propuesto por Hartman y Dickey (5).

En la determinación de la estructura cristalina de la furoina (4) se empleó un difractómetro manual de rayos X efectuándose sobre un monocristal del compuesto en forma de prisma de dimensiones 0,25x0,3x0,3 mm; hallándose que el mismo poseía simonía monoclinica, grupo espacial $P2_1/C$; así como que la célula elemental contiene cuatro moléculas de $C_{10}H_8O_4$ con parámetros $a=10,57 \pm 0,01$; $b=16,48 \pm 0,01$, $c=5,56 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\gamma = 110,32 \pm 0,05$, $Z=4$. La estructura fue refinada por el método de los mínimos cuadrados hasta

un valor de $R=3,7\%$.

El gráfico No. 2 corresponde a la proyección axonométrica de una molécula según la estructura obtenida.

La existencia y fortaleza de un enlace de hidrógeno están dadas, entre otras cosas, por la distancia del átomo de hidrógeno a los diferentes puntos de la molécula misma (para el caso de las intramoleculares) o de otra molécula (para el caso de las intermoleculares) con capacidad para formación de tales enlaces. De esta forma, mientras menor sea la distancia existente más fuerte será el enlace de hidrógeno y mayor será la probabilidad de su existencia.

Para la evaluación de los posibles enlaces del tipo intramolecular se consideraron las distancias interatómicas entre el hidrógeno del grupo hidroxilo (H_3) con el oxígeno del grupo carbonilo (O_3), con la nube Π de los anillos (midiendo la distancia mínima posible con los átomos de carbono, C_1 y C_2 de ambos anillos) y con los átomos de oxígeno de los anillos furánicos, (O_1 y O_4) aunque esta posibilidad se podía descartar desde el principio por la carga parcial positiva que tienen ambos átomos debido a la delocalización electrónica de sus electrones "p" en la nube del anillo.

Las distancias encontradas se reflejan en la tabla No. 1

TABLA #1

$H_3 \dots O_3$	$3,470 \pm 0,037 \text{ \AA}$
$H_3 \dots O_1$	$> 3,6 \text{ \AA}$

$H_3 \dots O_4$	$3,480 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$
$H_3 \dots C_1$	$> 3,6 \text{ \AA}^\circ$
$H_3 \dots C_2$	$2,843 \pm 0,035 \text{ \AA}^\circ$

En la evaluación del enlace intermolecular se consideró la distancia entre el hidrógeno del grupo hidroxilo de una molécula (H_3) a los mismos puntos considerados para el enlace de hidrógeno intramolecular y al oxígeno del grupo hidroxilo en otra molécula vecina.

Las distancias encontradas se reflejan en la tabla No. 2.

TABLA #2

$H_3 \dots O_3'$	$2,097 \pm 0,037 \text{ \AA}^\circ$
$H_3 \dots O_1'$	$> 3,6 \text{ \AA}^\circ$
$H_3 \dots O_4'$	$> 3,6 \text{ \AA}^\circ$
$H_3 \dots O_2'$	$2,26 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$
$H_3 \dots C_1'$	$> 3,6 \text{ \AA}^\circ$
$H_3 \dots C_2'$	$> 3,6 \text{ \AA}^\circ$

Las distancias halladas permiten establecer la existencia de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas entre los grupos hidroxilo y carbonilo, guardando además correspondencia con este hecho otras distancias determinadas tales como el enlace O_2-H_3 , $0,87 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$ y entre el oxígeno del hidroxilo y del grupo carbonilo, $O_2 \dots O_3'$, $2,868 \pm 0,004 \text{ \AA}^\circ$. Estas distancias son cercanas a las reportadas

por Sokolov (6) para enlaces de hidrógeno débiles.

Este tipo de enlace de hidrógeno ha sido reportado en otras estructuras orgánicas similares (7).

Los valores encontrados para los ángulos de estos puentes de hidrógeno son

$C_7-O_2-H_3$	$113,5^\circ \pm 2,5^\circ$
$O_3 \dots H_3-O_2$	$150,6 \pm 2,9^\circ$

Estos valores son cercanos a los reportados por Smolin, Shepelev y Pomés (8) en un reciente trabajo.

De acuerdo con los resultados anteriores se propone que a lo largo del cristal se enlazan las moléculas por puente de hidrógeno formando una columna infinita, lo cual explica la morfología externa del cristal, y que entre las moléculas vecinas existe una débil atracción de Van Der Waals (ver gráfico No.3).

Los dos enlaces de hidrógeno presentan iguales características, resultado éste que permite proponer que en las muestras de disoluciones sólidas en KBr estudiado por espectroscopía infrarroja se ha producido modificación de la estructura cristalina.

CONCLUSIÓN

1. En un monocristal de furoina, $C_{10}H_8O_4$, de simonía monoclinica y grupo espacial $P2_1/C$ y cuya estructura fue determinada por difracción de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas caracterizadas por las siguientes dis

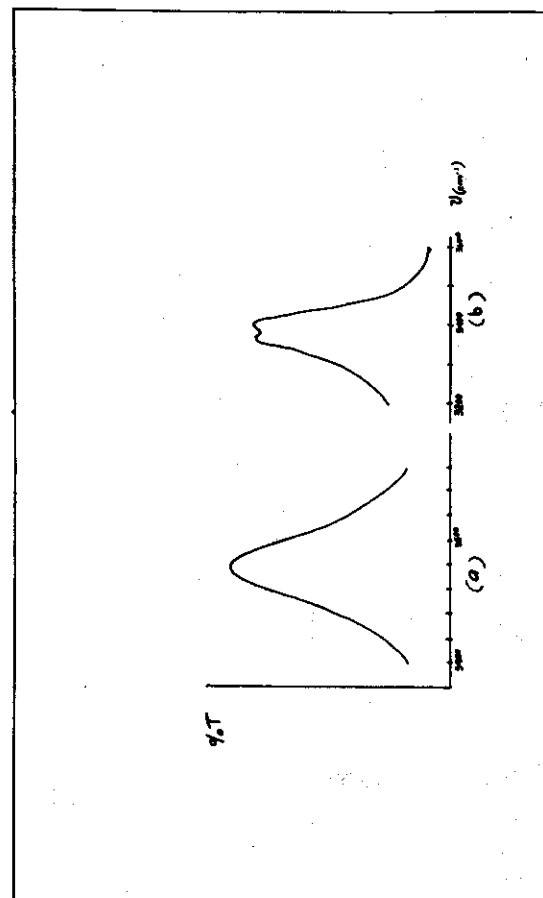
tancias interatómicas y ángulos de enlace.

$H_3 \cdots O_3'$	$2,09 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$
$O_2 \cdots O_3'$	$2,868 \pm 0,004 \text{ \AA}^\circ$
$O_2 \text{---} H_3$	$0,87 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$
$C_7 \text{---} O_2 \text{---} H_3$	$113,5^\circ \pm 2,5^\circ$
$O_3 \cdots H_3 \text{---} O_2$	$150,6 \pm 2,9^\circ$

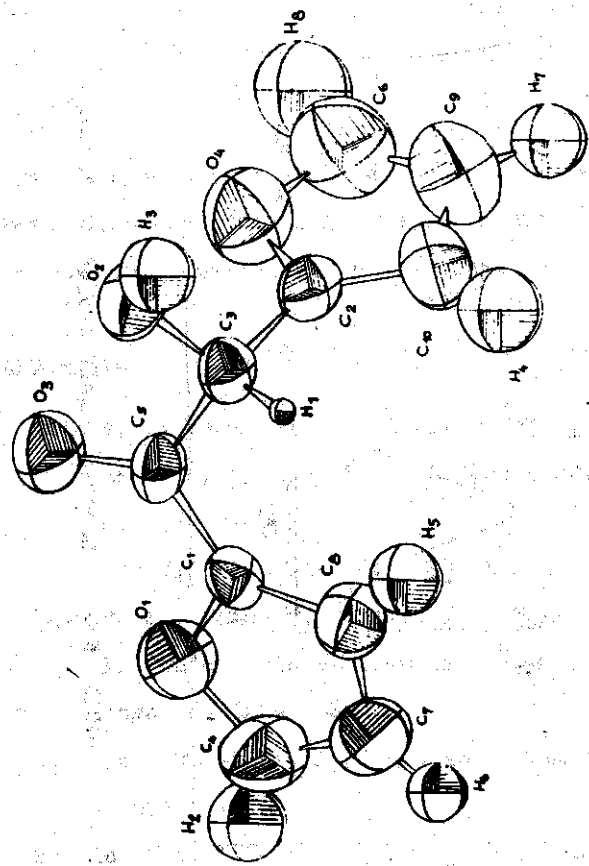
2. En las disoluciones sólidas de la furoina en KBr, de acuerdo a los espectros infrarrojos se aprecia que ocurre modificación de la estructura cristalina.

BIBLIOGRAFÍA

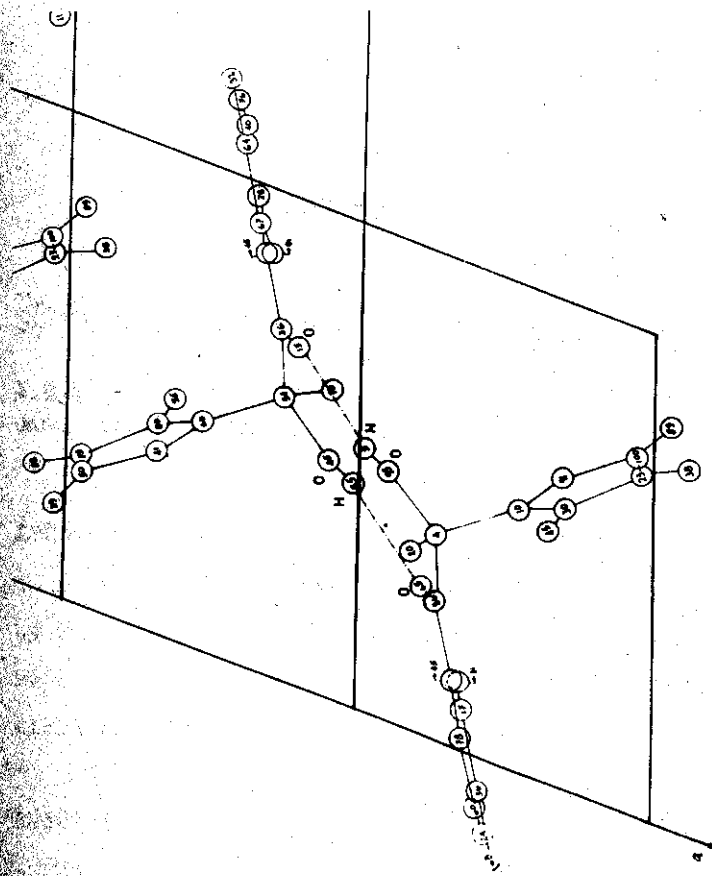
- 1.- Luttke, W, Marsen, H. Z. Elektrochem 57, 680-9 (1953)
- 2.- Subrahmanyam, B, Rao, Proc. Indian Acad. Sci Seta 1974, 80 (2), 97-101
- 3.- Korobkov V.S. Zh. Fiz. Khim 38 (6), 1458-63 (1964)
- 4.- Fajardo F., Pomés R., Smolin Yu., Shepelev Yu Resúmenes IX Conferencia de Química, Pág. 90. Univ. de Ote. Stgo. de Cuba 1980
- 5.- Hartman W.W, Dickey J.B., J. Am. Chem. Soc., 55, 1228 (1933).
- 6.- Sokolov N.D, Nekotorie poproci Teori Bodorodnoi sviazi, Izd. Nauka, Moskva, 1964
- 7.- Bokii G.B, Kristalójimia, Izd. Nauka, Moskva, 1971
- 8.- Smolin Yu. I. Shepelev Yu. F, Pomés R., Uspieji Jimii Silikatov Leningrad, 1978.



GRAF. No. 1 Espectros infrarrojos de Furoina.



GRAF. No. 2 Proyección axonométrica de la furoina.



GRAF. No. 3 Proyección a lo largo del eje z de una celda elemental de la furoina y de una molécula de la celda elemental vecina señalándose las fuentes de hidrógeno entre ambas.

SÍNTESIS DE MUESTRAS ORDENADAS DE LiFe_5O_8

A. González Arias
Universidad de La Habana

ABSTRACT

Ordered and disordered samples of LiFe_5O_8 were sintered by the reactive method and characterized by means of Moessbauer spectroscopy, X-Ray diffraction and Thermal Differential Analysis.

RESUMEN

Muestras ordenadas de LiFe_5O_8 fueron sinterizadas por el método reactivo y caracterizadas mediante espectroscopía Moessbauer, difracción de rayos X y Análisis Térmico Diferencial.

La ferrita de litio, LiFe_5O_8 , es un material ferrimagnético que ha sido objeto de bastante interés en los últimos años /1, 2, 3 /, debido a que posee propiedades muy atractivas: entre ellas: alta temperatura de Curie, ciclo de histéresis cuadrado y gran resistividad eléctrica. Posee, además, una transición cristalina del tipo orden-desorden alrededor de los 750°C , donde la estructura cúbica centrada en las caras, característica de las espinelas pasa a una estructura cúbica simple, estable por debajo de los 750°C , originada por el ordenamiento de los iones Li^+ y Fe^{3+} en los intersticios octaédricos en relación 1:3. El grupo de simetría es P4_33 (o P4_13) /4/.

Muestras de ferrita de litio han sido sintetizadas en nuestro laboratorio, con el fin de hacer estudios posteriores de la transición orden-desorden mediante difracción de rayos X. La síntesis se llevo a cabo por el método de síntesis reactiva /5/, a partir del carbonato de litio y el Fe_2O_3 mezclados en proporción estequiométrica, según la reacción:



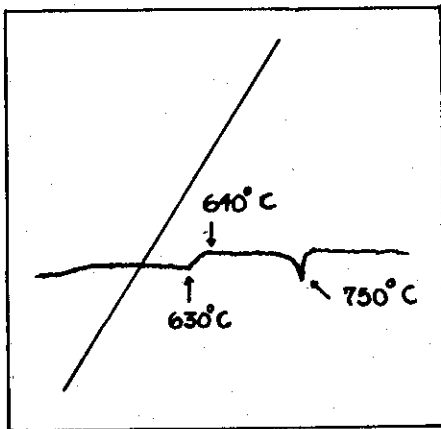
Se prepararon alrededor de 200 gramos de mezcla, con el fin de reducir la posibilidad de errores en la estequiometría debidos a la pesada. El material fue triturado durante 24 horas en un molino de bolas por vía húmeda, utilizando

etanol, y posteriormente recibió un tratamiento térmico previo durante 4 horas a 700°C , tras lo cual fue sometido nuevamente a la trituración en el molino, primero seco y después por vía húmeda. Las muestras se prensaron en forma de pastillas de 1 cm de diámetro y unos 2 mm de espesor, a una presión de dos toneladas. La sinterización final se llevó a cabo a la temperatura de 1150°C durante 3 horas, con flujo de oxígeno generado por una celda electroquímica, sin tomar precauciones especiales para eliminar el vapor de agua. Se utilizó un horno vertical comercial y crisol de platino, con las pastillas sumergidas en los polvos del material triturado, para garantizar la homogeneidad de la atmósfera durante la sinterización y evitar efectos de superficie. Se sintetizaron alrededor de 10 pastillas en cada hornada.

Dejando enfriar el horno lentamente, manteniendo el flujo de oxígeno, fue posible obtener muestras de LiFe_5O_8 ordenadas a la temperatura ambiente. Aunque la literatura recomienda llevar a cabo el templado en nitrógeno líquido, fue posible obtener el material en estado desordenado calentando las pastillas hasta una temperatura de 950°C y dejándolas caer posteriormente en un recipiente con aceite de linaza a la temperatura ambiente. El material desordenado presenta un tono más oscuro que el material ordenado, y regresa muy rápidamente al orden y color original cuando se eleva la temperatura. No fue posible obtener muestras desordenadas uti-

lizando agua en vez de aceite como enfriamiento durante el temple, manteniendo igual el resto de los parámetros: no hemos logrado encontrar una explicación satisfactoria para este comportamiento.

Las muestras fueron caracterizadas por espectrometría Moessbauer /6/, difracción de rayos X /7/, y Análisis Térmico Diferencial. Los espectros Moessbauer de las muestras ordenadas y desordenadas no muestran diferencias significativas, y coinciden con los reportados en la literatura: los patrones de difracción de las muestras ordenadas y desordenadas obtenidos con $\text{FeK}\alpha/\text{Mn}$ permiten distinguir perfectamente las superreflexiones características del material ordenado. No se observaron diferencias con las distancias interplanares reportadas en el ASTM, ni tampoco variaciones en el parámetro de la red (8.34 \AA) entre el material ordenado y desordenado.



En la figura aparece la reproducción del termograma de una muestra ordenada, obtenida con un equipo que ya ha sido descrito en otra ocasión /8/. A pesar de que este equipo no fue diseñado para estudiar variaciones en el calor específico de los materiales es posible observar, además del pequeño pico que caracteriza la transición orden-desorden a los 750°C , un pequeño efecto térmico alrededor de los 640°C característico del punto de Curie de la ferrita de litio.

Esta temperatura varía ligeramente en dependencia del grado de cristalinidad de la muestra particular analizada /1/. Los resultados obtenidos en el termograma sugieren que el ATD (o la Calorimetría Diferencial de Barrido /9/) pueden ser utilizados para caracterizar transiciones en las ferritas de forma sencilla y rápida.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Mishra R.K. et al.: J. American Ceramic Soc., vol 61, 3-4, 121, 1978
- 2.- Mukthar J.H. Al, Fitzgerald A.G.: Inorg. Nucl. Chem. Letters, vol 15, 171, 1979
- 3.- Marais A. et al., IEEE Transactions on Magnetics, vol. Mag-11, No. 5, 1975.
- 4.- Braun, P.B., Nature, vol. 170, No. 4339, 1123, Dic. 1952

- 5.- Paulus M., en "Preparative Methods of Solid State Chemistry", Hagenmüller P., Editor: Academic Press, 1972
- 6.- Colaboración de S. García, Dpto. Metales, Fac. Físico-Matemática, UH.
- 7.- Colaboración del Dpto. de Espectrometría del CNIC, La Habana
- 8.- Alzola A. et al., Ciencias, serie 3, Química: No. 36, 1975 (UH)
- 9.- Oswald H. R.; Dubler E.; Reviews on Analytical Chemistry, Euroanalysis II, Budapest, 1975. Akadémiai Kiadó, Budapest., 191, 1977.

FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS ESTADÍSTICOS DEL CONCEPTO DE ENTROPÍA

R. Roque Malherbe

Centro Nacional de Investigaciones Científicas

ABSTRACT

The subject of the present paper is the discussion of the importance of some statistico-thermodynamical concepts, fundamentally: entropy, in the foundation of general laws such as: the causality principle and some philosophical categories as: progress, development, etc. Allowing the translation to physical language of these terms, made more exact its employ in philosophical literature.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es: el señalar la importancia que tienen los conceptos termodinámico-estadísticos, fundamentalmente, el de entropía, en la fundamentación de leyes generales, como el principio de causalidad y filosóficos como los de progreso, desarrollo, etc., permitiendo ésto la traducción, al lenguaje físico, de estos términos utilizados ampliamente por la filosofía ayudando así a darles una especificación mayor gracias al carácter exacto de esta ciencia.

RECuento HISTÓRICO

La hipótesis cinético molecular tiene sus raíces en Lucrecio, Gassendi Bernoulli, Lomonosov, etc. aunque su formulación exacta proviene de Joule (1851) el cual se basó en la hipótesis de Herapath, (1821) sobre el movimiento de traslación de las moléculas; con ella Joule explica las características de los gases ideales y hace consideraciones sobre el calor, su transmisión, etc.

Posteriormente Clausius (1857) obtiene teóricamente las leyes de los gases ideales, la relación entre la velocidad media cuadrática y la temperatura e introduce el concepto de recorrido libre medio. En 1859 Maxwell emplea el método estadístico en el estudio de los gases obteniendo su famosa ley de las velocidades, etc.

Por su parte Boltzman (1872) crea las bases de la mecá-

nica estadística, con su teorema H, la introducción de la expresión estadística para la entropía ($S = k \ln \Omega$) y la ecuación cinética que lleva su nombre etc. (lo cual le valió fuertes críticas de Mach, Ostwald, Poincare y Zermelo por basarse en la hipótesis atómica por un lado y por contradecir la reversibilidad de las leyes de la mecánica por otro). Sin embargo la formulación más fructífera de la Termodinámica estadística fue dada por Gibbs alrededor de 1900 introduciéndose un método de gran generalidad con ayuda del concepto (esencialmente estadístico) de "ensemble". Este método fue complementado por Tolman con la introducción del postulado de iguales probabilidades a priori el cual tiene un inmenso valor heurístico.

CONCEPTO DE ESTADO

Todo sistema cuántico, se encuentra en uno de los estados de un conjunto determinado, compatible con las leyes de la mecánica cuántica, siendo estos estados una característica esencial del sistema. De esta forma definimos un Microestado del sistema, como el estado cuántico particular en que se encuentra el SISTEMA. Ahora existe una clase de estados de gran importancia llamados estados estacionarios, los cuales tienen la característica de que en ellos la energía tiene un valor determinado. Estos estados son propios de los sistemas aislados donde se cumple, la ecuación estacionaria de

Schroedinger siendo cada estado, con una energía E_n determinada, denominado: Nivel de Energía.

CONCEPTO DE MACROESTADO

Cuando el sistema tratado tiene un número de partículas muy grande N ($\sim 10^{18}$ - 10^{23} partículas, o más) entonces el estado estará descrito por $3N$ números cuánticos más las coordenadas de espín siendo esto imposible de describir de forma exacta por lo incomensurable de la magnitud de parámetros. Sin embargo con ayuda de los postulados de la termodinámica y algunos conceptos estadísticos simples, es posible describir estos sistemas de FORMA MACROSCÓPICA, con ayuda de algunos parámetros macroscópicos internos al sistema, como la temperatura, la energía, la densidad, la presión, etc. y algunos parámetros externos al sistema como el volumen, y los campos externos en que están inmersas las partículas que componen el sistema. Así, si conocemos por ejemplo: el volumen que ocupa en el espacio el sistema que está aislado, así como las interacciones internas y el intervalo de energía $E_0 < E < E_0 + \delta E$ en que este sistema se encuentra, podemos establecer en principio el conjunto de niveles de energía del sistema que puedan ser ocupados por él sin contradecir las leyes de la mecánica cuántica y la especificación macroscópica que tenemos del sistema. O sea, de acuerdo con la ecuación estacionaria de Schroedinger tendremos un con-

junto de niveles de energía los cuales son compatibles con lo que sabemos sobre el sistema.

Ahora de esos son posibles aquellos que cumplen con la condición $E_0 < E < E_0 + \delta E$. El número de estos microestados que son compatibles con la descripción macroscópica se llama: Número de estados accesibles y su orden de magnitud en un sistema de partículas es de: 10^N ($\Omega \sim (10^N)$) de esta forma llamaremos estado MACROSCÓPICO al especificado por el conocimiento de los parámetros externos al sistema y el rango de energía $E_0 < E < E_0 + \delta E$. El número de estados accesibles Ω como se vio es inmenso (10^N) lo cual hace posible la utilización de los conceptos estadísticos. Veamos como:

TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

El postulado básico que utilizamos es el de igual probabilidad a priori el cual se define de la siguiente forma: Si un sistema aislado está en equilibrio, se encontrará con igual probabilidad en cualquiera de los estados accesibles al sistema. Donde la probabilidad, de encontrarse en un estado se define de la forma, o sea:

$\frac{\# \text{ DE CASOS FAVORABLES}}{\# \text{ DE CASOS POSIBLES}} = \text{Probabilidad de ocupación del nivel de energía.}$

Definamos seguidamente la entropía y veamos su propiedad más destacada.

LA ENTROPÍA Y SU LEY DE CRECIMIENTO (4)

Sea un sistema aislado y en desequilibrio con Ω estados accesibles $i = 1, 2, \dots, \Omega$ siendo P_i la probabilidad del sistema de encontrarse en el estado i y A_{ij} , la probabilidad de transición de un estado "i" a "j". Como el sistema está en desequilibrio: $P_i = P_i(t)$ o sea dependiente de t . En este caso puede demostrarse que si se cumple la condición de que $A_{ij} = A_{ji}$ (o sea que la probabilidad de transición, de "i" a "j" la misma de "j" a "i") la función:

$$H = \sum_{n=1}^{\Omega} P_n \ln P_n \quad \text{decrecerá continuamente,}$$

Ahora se sabe que existe una ley general de la naturaleza que dice que la Entropía (S) de todos los sistemas aislados realizables en la naturaleza no decrece jamás, ella aumenta o en último caso se queda constante (5). Así si definimos de forma estadística a la entropía como $S = -k H$ (donde k es la constante de Boltzman esta función tendrá la propiedad de crecer continuamente pues H siempre decrece así:

$$S = -k \sum_{n=1}^{\Omega} P_n \ln P_n \quad \text{Definición estadística de entropía}$$

Ahora si el sistema está en equilibrio de acuerdo al principio de igual probabilidad a priori $P_n = 1/\Omega$ y entonces:

$$S = k \sum_{n=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \ln \Omega$$

Que es otra definición de entropía que puede extenderse no sólo a estados de equilibrio, y la cual está relacionada directamente con el número de estados accesibles al sistema: Para concluir diremos: que son consistentes con las leyes de la termodinámica y que la forma en que se han expresado nos permitirá relacionar la entropía con la información:

ENTROPÍA E INFORMACIÓN

Como vimos, en la termodinámica estadística la entropía es una característica del sistema, que depende de la información que tengamos sobre el (sistema) (pues como sabemos Ω depende de la especificación macroscópica que tengamos del sistema), y de forma general podemos decir que la entropía es una medida de el grado de indeterminación de un problema o del conocimiento de un sistema, que cuando todas las probabilidades son iguales (lo cual implica la máxima indeterminación, lo cual como sabemos corresponde al estado de equilibrio) entonces S es máxima (pues ley del crecimiento de la entropía dice que ésta es máxima para el estado de equilibrio). Sin embargo cuando $P_1=1$ para $i=1$ entonces de la definición $S = -k \sum_{n=1}^{\Omega} P_n \ln P_n$ tendremos que $S = 0$ (pues $(\ln 1=0)$ o sea que S es mínima, lo cual corresponde a

la máxima especificación. Con un ejemplo se entenderá mejor. Si tenemos en un baile máscaras a cuatro muchachas sentadas esperando a que las saquen a bailar nos da lo mismo cualquiera pues no sabemos cual es la que nos gusta. (hecho equiprobable de máxima entropía, máxima indeterminación)

Ahora si se les quita la máscara bailaremos con la que más nos gusta gracias a que la indeterminación desapareció debido a la formación recibida ($P_1 = 1, P_i = 0 \quad (i \neq 1)$) máxima especificación, o sea la información disminuye la indeterminación.

Veamos ahora un experimento mental donde entropía e información coinciden en valor absoluto. Si pasamos una mezcla de dos gases A y B ionizados por un campo magnético, esta mezcla se separa en el componente A y el componente B, se puede demostrar fácilmente que la variación de entropía de este proceso es: $\Delta S = -kN \ln 2$ donde $N = N_A + N_B$ es el número de moléculas de A y B respectivamente o sea $\Delta S = -k \ln 2^N$. Ahora si este proceso de separación lo hiciera un ser consciente tal que pudiera tomar las moléculas y preguntar es "A" y echarlas en dos cajas de acuerdo a la respuesta "sí o no" necesitaría N unidades "sí o no" para separarlas pues haría tantas preguntas como moléculas hay en la mezcla; de esta forma la información recibida sería $I = N$ bits o sea de acuerdo a la definición de información $I = \log_2 \Omega$ tendremos $I = \log_2 2^N$ lo cual implica que la diferencia entre

ΔS e I sólo está en las unidades tomadas para medirlas, o sea la base de logaritmos diferentes y la utilización de la constante de Boltzman, así utilizando el mismo sistema de unidades, podemos decir que:

$$\Delta S = -I$$

y en general decir que S es una medida de la indeterminación o del desorden (como vimos) y $(-S)$ la neguentropía será lo contrario una medición del orden, o de la especificación pudiéndose definir la información necesaria para llevar un sistema de un estado de entropía máxima S a un estado más definido con entropía S_f como:

Veamos ahora, después de discutir someramente la formulación matemática de los conceptos de entropía e información su trascendencia filosófica.

ASPECTOS FILOSÓFICOS DEL CONCEPTO DE ENTROPIA

Valor de la concepción termodinámica y la relación entre el crecimiento de la entropía y la dirección del tiempo

Los Principios

1. Existencia del estado de equilibrio
2. Aditividad de los sistemas
3. Existencia de la temperatura como parámetros de estado, los cuales aunque experimentalmente se cumplen en la gran mayoría de los sistemas, no existe en las leyes de

la física, ninguna prohibición que implique que ellos deben de cumplirse siempre y si no se cumplieran. Significaría, entre otras cosas de ser cierto que existirían zonas en el universo donde por ejemplo no se cumple la ley del crecimiento de la entropía, o sea existirían zonas donde decrecería, como esta ley de acuerdo a nuestras representaciones cotidianas es la única que está relacionada directamente, con el sentido irreversible del tiempo (5,6) implicaría, zonas donde el tiempo fluiría inversamente.

Por otra parte de acuerdo con la mecánica cuántica un sistema medido en dos instante consecutivos t_1 y t_2 ($t_1 < t_2$) se perturbará en ambas ocasiones producto de la medición y de esa forma lo que ocurre en t_1 se reflejará en la medición hecha en t_2 pero nunca pasará lo contrario lo cual implica una asimetría en el tiempo, o sea, implicaciones de causa y efecto.

Ahora en un mundo donde la entropía decrezca, los hechos ocurrirán como una película puesta al revés lo cual indica que aquí cambia el concepto del pasado y futuro, pues el futuro será pasado y el pasado será futuro, sin embargo el concepto de asimetría del tiempo se mantendrá como vimos de acuerdo a los principios de la mecánica cuántica, manteniéndose también la relación de causa y efecto, aunque en este caso estará invertida; de esta forma podremos ver que la vio-

lación de las leyes de la termodinámica en su formulación corriente tiene implicaciones filosóficas muy profundas con relación al sentido del tiempo y a la expresión del principio de causalidad, lo cual nos indica la generalidad que tiene el concepto de entropía. Analicemos ahora el desarrollo y el progreso como aspectos donde podemos descubrir también los conceptos de la termodinámica estadística.

DESARROLLO Y PROGRESO

De acuerdo a la definición clásica de Bertalanffy (7) sistema: Es un conjunto de elementos que se encuentran en interacción o de forma más rica como: Conjunto de objetos, cuya interacción produce la aparición de nuevas cualidades integrativas no inherentes a los componentes aislados que constituyen el sistema (8) siendo las características de un sistema.

1. Composición. Sustancias que lo integran
2. Estructura. Forma de disponerse los elementos componentes.
3. Funcionamiento. Actividad de los elementos del sistema con otros sistemas.
4. Medio en el cual se encuentra. Sistemas ajenos al sistema en estudio, con el cual está en interacción energético material y del cual extrae energías para su desarrollo.

Así la naturaleza puede considerarse como una escalera jerárquica de sistemas incluidos e incluyentes donde el primer fundamento es: el Universo, la Metagalaxia, el sistema solar. El segundo fundamento es la tierra, la biósfera y el tercer fundamento ya dependerá del sistema en estudio.

(a) De esta forma los sistemas incluidos dependen de los sistemas incluyentes y viceversa, siendo el desarrollo y el progreso el producto de la interacción de los sistemas incluidos e incluyentes así:

Según sabemos todo sistema finito nace, se desarrolla y perece existiendo por lo tanto en la historia de todo sistema finito un período ascendente y otro de desintegración que lo lleva a otras formas de la materia, siendo este proceso cíclico e infinito. Ahora como la negación no quiere decir aniquilación, los resultados obtenidos durante la integración desintegración del sistema no se pierden totalmente al fenecer el sistema como tal, pudiendo esto incorporarse al sistema incluyente siendo ésta la base del desarrollo: la repetición cíclica aunque no idéntica de los diferentes estadios de desarrollo de la materia.

Esta no identidad es una consecuencia de la irreversibilidad estadística presente en toda la naturaleza donde la infinidad de posibilidades provoca que sea imposible estadísticamente hablando, de volver a pasar un mismo camino de desarrollo dos veces, (viéndose aquí de nuevo la importancia

heurística de la concepción termodinámica estadística en el análisis de los problemas filosóficos).

Pasemos a otra cuestión donde veremos manifestarse de nuevo los conceptos de entropía y neguentropía o información.

La experiencia nos señala que la fase progresiva del desarrollo es una etapa solamente de la existencia de todo sistema finito pero una etapa siempre existente, por otra parte los sistemas aislados tienden al desorden, al aumento de la entropía o sea a la muerte, por lo tanto la fase progresiva es sólo concebible si el sistema recibe de otro sistema incluyente neguentropía de tal forma que pueda volver a disminuir su entropía y seguirse desarrollando. Por ejemplo en el sistema solar la tierra es un sistema que progresa pero lo hace a expensas del aumento de entropía del universo provocado por la irradiación solar que es nuestra fuente de neguentropía.

También los sistemas vivos y la sociedad son ejemplos del campo de acción de la entropía y la información, podemos ver así que la ontogenia de cada criatura está codificada en cada embrión lo cual asegura la trasmisión de lo que de bueno o de malo se logra durante el desarrollo pereciendo lo regresivo y continuando el desarrollo (ahora progresivo) lo positivo obtenido en la interacción con el medio, o sea, dado el carácter cibernético del sistema vivo la información y la

neguentropía que extraen del medio es lo que permite seguir vivo y progresar pues ahora existe un medio de fijar el orden y de transmitirlo, la cual es la base del progreso. Algo parecido ocurre con la sociedad humana, donde los logros se acumulan en la cultura material y espiritual, que es la base del desarrollo progresivo de la humanidad. Todos estos procesos son contrarios a la segunda ley de la termodinámica en el sentido de que se desarrollan con la disminución de la entropía, aunque no la niegan, pues sin el sol la sociedad humana perecería (al menos actualmente) y un organismo vivo que no pudiera intercambiar energía y materia con el medio moriría inexorablemente debido a la acción de esta ley.

LA ENTROPÍA, LA NEGUENTROPÍA Y LA INFORMACIÓN COMO CATEGORÍAS.

El fundador de la cibernética Norbert Wiener dijo "Que la información es información, no masa ni energía" lo cual no implica que es un tercer principio que liquida la contradicción entre conciencia y materia, ni contradice la concepción materialista de la información, sino que previene contra la identificación de ésta con la masa o la energía (10).

Estas palabras de Wiener tienen una gran importancia pues indican la trascendencia del concepto de información, nosotros vimos como se relaciona el concepto de información con el de entropía o neguentropía de manera formal en la

Teoría estadística de la termodinámica y por otra parte vimos como en los sistemas naturales existe una competencia entre el orden y el desorden, la cual se manifiesta en la naturaleza inorgánica en el crecimiento y decrecimiento de la entropía de acuerdo con las interacciones del sistema con el medio, no conduciendo esta lucha a un progreso en ésta, aunque si a un desarrollo irreversible, donde no son posibles estadísticamente los regresos absolutos debido a la infinidad de los caminos producto de la complicación estructural de los sistemas microscópicos con la multitud de componentes y de nexos estructurales y funcionales entre los componentes y con el medio.

Por otra parte vimos como la naturaleza viva y en la sociedad existe la capacidad de memorizar o sea de almacenar información lo cual está relacionada con el ordenamiento de determinadas estructuras de la materia a expensas de otros sistemas de orden superior con la consiguiente variación de la entropía y la neguentropía. Todo lo cual nos indica que el nexo formal encontrado en la teoría no es particular sino que es una propiedad muy general de la naturaleza y de esta forma nos atrevemos a concluir que entropía e información son propiedades de la materia, o sea categorías pares que están presentes en el devenir siendo su interacción, transformación mutua y cambio condiciones presentes en los procesos, siendo al mismo tiempo necesarias para la comprensión de dichos procesos o sea con CATEGORÍAS GENERA-

LES CIENTÍFICAS, las cuales no se diluyen en ninguna otra categoría sino que son propiedades objetivas de los sistemas materiales, independientes de nuestra conciencia, considerando a la materia en todas sus manifestaciones como SISTEMA con elementos, estructura y función,

CONCLUSIONES

1. Se da la definición numérica de entropía e información y se demuestra su relación mutua.
2. Se indicó la relación existente entre la segunda ley de la termodinámica y el sentido irreversible del tiempo por una parte y con el principio de casualidad por otra (6).
3. Relacionamos la irrepetibilidad de los cambios en la naturaleza con la irreversibilidad estadística.
4. Proponemos darle un sentido general a los conceptos de entropía e información como característica del devenir de todo sistema finito natural.

BIBLIOGRAFÍA

- [1.] "Las ideas básicas de la física" Academia de Ciencias de la URSS. Ediciones Pueblos Unidos Montevideo (1962) pág. 242-245 y "Statistical Physics" de A. Isihara. Academia Press London (1971) Cap. 1.

- [2.] Curso abreviado de Física Teórica Libro 2 de L. Landau y E. Lifshitz. Editorial MIR Moscú (1974).
- [3.] Statistical Physics de F. Reif (1969) Cap. 3.
- [4.] Statistical Mechanics de R. Feynman W. A. Benjamin Ic. Reading Mass (1972) Cap. 1.
- [5.] Physics Statistique de L. Landau y E. Lifchitz. Editorial MIR (1967) Cap. 1.
- [6.] Física Estadística de Y. P. Terlietskli Editorial Ciencia y Técnica La Habana (1971) Cap. 7 Pág. 50.
- [7.] Problems of Life de I. van Bertalanffy London (1953) P. 199.
- [8.] El enfoque sistemático aplicado al conocimiento social V. Afanasiev. Revista Ciencias Sociales No. 1 (1979) pág. 31.
- [9.] Fundamentos sistemáticos y estructuras en la metodología de Marx V. Kuznien. Revista Ciencias Sociales No. 1 (1979) p. 48.
- [10.] Aspectos filosóficos del concepto de información de A. Ursul y E. Semeniwk, Revista de Ciencias Sociales No. 4 (1978) p. 215.