

FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE LOS ELECTRONES EN LOS SEMICONDUCTORES

F. Comas y C. Trallero

Dpto. Fís. Teórica

Universidad de la Habana

RESUMEN

Se discute la función de distribución electrónica (FDE) para el desequilibrio en la banda de conducción de un semiconductor, suponiendo que el mecanismo fundamental de relajación es la interacción electrón-fonón LA. Se comprueba que la FDE satisface una ecuación de Fokker-Planck y se hallan soluciones aproximadas de esa ecuación.

ABSTRACT

Non equilibrium electron distribution function (EDF) is discussed for semiconductor conduction band, assuming electron-LA-phonon interaction as the main relaxation mechanism. It is proved that EDF satisfies Fokker-Planck equation and approximate solutions of this equation are found.

INTRODUCCIÓN

Recientemente se ha prestado cierta atención al estudio experimental y teórico de la distribución energética de los electrones en los semiconductores y, en especial, al proceso de relajación de los mismos en la banda de conducción, [1-7]. Por otra parte se ha investigado la evolución temporal de la función de distribución electrónica (FDE) de electrones fotoexcitados mediante un laser de pulsos hacia la banda de conducción de un semiconductor bajo la condición del "límite cuántico" [8-9]. En términos generales la FDE en un semiconductor es una magnitud importante, necesaria para la investigación de diversos efectos, como la dispersión Raman electrónica, el proceso de relajación electrónico, la energía media electrónica en la banda, etc.

ECUACIÓN DE FOKKER-PLANCK PARA $P(\epsilon, t)$

Supongamos los fonones LA dentro del modelo isotrópico cuasicontinuo de Debye con una ley de dispersión dada por $\omega_q = S q$, siendo S la velocidad del sonido y q el vector de onda. Usando la "Regla de Oro" de Fermi se puede demostrar que:

$$\begin{aligned} W'(\epsilon, \epsilon') = & \frac{D}{\epsilon'} \left\{ (\epsilon' - \epsilon)^2 N(\epsilon' - \epsilon) \Theta(\epsilon' - \epsilon) \Theta(\epsilon + - \epsilon) + \right. \\ & \left. + (\epsilon - \epsilon')^2 [N(\epsilon - \epsilon') + 1] \Theta(\epsilon - \epsilon') \Theta(\epsilon' - \epsilon) \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

donde $D = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{E_c^2}{4\pi\rho S^4 k^4}$; $N(\epsilon) = \left(e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}$;

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}; \quad \epsilon \pm = \left(\epsilon \pm \sqrt{2ms^2} \right)^2$$

donde ρ es la densidad del material, E_c es la constante del potencial de deformación para la interacción electrón-fonón LA y m la masa efectiva del electrón en la banda de conducción (que se supone isotrópica y parabólica). La correspondiente fórmula para $W'(\epsilon, \epsilon')$ puede obtenerse de (2) por consideraciones de simetría.

Por ejemplo, debe cumplirse que:

$$W'(\epsilon', \epsilon) = \sqrt{\frac{\epsilon'}{\epsilon}} \exp \left[\frac{\epsilon' - \epsilon}{k_B T} \right] W'(\epsilon, \epsilon').$$

En la determinación de la FDE es necesario conocer la dinámica del electrón en la banda, la cual depende a su vez de las condiciones físicas del sistema estudiado. Usualmente se requiere considerar la dispersión de los electrones por impurezas, defectos de la red cristalina, fonones, etc, así como el proceso de recombinación del electrón con el hueco. La complejidad del problema de la determinación de la FDE depende sustancialmente de la situación física concreta que se analice.

Por ejemplo, la presencia de un campo magnético aplicado permite, bajo ciertas condiciones, despreciar la interacción electrón-electrón aún para altas concentraciones electrónicas [10] .

En el presente trabajo se supone una concentración electrónica baja y se usa una aproximación cuasiclásica para la FDE. El semiconductor se supone limpio de impurezas y libre de defectos, de forma tal que la dinámica del electrón en la banda está dada por la interacción electrón-fonón. La FDE no es de equilibrio, ya que se supone que los electrones son continuamente inyectados a la banda con una rapidez W_p , donde W_p es la probabilidad en la unidad de tiempo de creación de electrones en la banda de conducción mediante absorción de fotones u otro mecanismo de excitación. Considerando que el tiempo de recombinación de los electrones es mucho mayor que el

tiempo de relajación en la banda, tendremos que la FDE satisface la ecuación del balance cinético:

$$\frac{\partial P(\epsilon, t)}{\partial t} = \int W(\epsilon', \epsilon) P(\epsilon', t) d\epsilon' - \int W(\epsilon, \epsilon') P(\epsilon, t) d\epsilon' + W_p \delta(\epsilon - \epsilon_0) \quad (1)$$

donde $P(\epsilon, t)$ es la concentración de electrones en la banda en el instante t con energías en el intervalo $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$, $W(\epsilon', \epsilon)$, es la probabilidad en la unidad de tiempo de las transiciones electrónicas intrabanda del tipo $\epsilon' \rightarrow \epsilon$, inducidas por la interacción electrón-fonón.

Los fonones forman un termostato en equilibrio a la temperatura T y se considera interacción únicamente con los fonones LA en la aproximación del potencial de deformación. La interacción con otro tipo de fonones se supone muy débil y se desprecia. En el caso particular de un semiconductor polar, donde la interacción más fuerte es con los fonones LO, existe un rango de energías y temperaturas $(0 < \epsilon < \hbar \omega_{LO}, k_B T \ll \hbar \omega_{LO})$ para el cual la interacción electrón-fonón LO no interviene y el mecanismo principal de relajación es la interacción electrón-fonón LA.

El objetivo fundamental del presente artículo es obtener la FDE considerando la interacción electrón-fonón LA en la aproximación del potencial de deformación mediante solución de la ecuación de Balance Cinético (1).

La magnitud m_s^2 es usualmente pequeña en comparación con las energías típicas del electrón en la banda y la energía intercambiada en cada acto elemental de interacción electrón-fonón LA puede considerarse pequeña. Ello sugiere que la ecuación (1) sea aproximada mediante una ecuación de Fokker-Planck. Con ese fin se introduce la función de prueba $\phi(\epsilon)$ en todo arbitraria salvo que ella y sus derivadas en los distintos órdenes se anulan para $\epsilon = \pm\infty$. Transformaremos la ecuación (1) en la siguiente ecuación:

$$\int \frac{\partial P(\epsilon, t)}{\partial t} \phi(\epsilon) d\epsilon = \int W(\epsilon', \epsilon) P(\epsilon', t) \phi(\epsilon) d\epsilon d\epsilon' - \int W(\epsilon, \epsilon') P(\epsilon, t) \phi(\epsilon) d\epsilon d\epsilon' + W_E \int \delta(\epsilon - \epsilon_0) \phi(\epsilon) d\epsilon \quad (3)$$

Desarrollando $\phi(\epsilon)$ en serie de Taylor alrededor de ϵ' hasta un segundo orden en la primera integral a la derecha de (3) se obtiene:

$$\int \frac{\partial P}{\partial t} \phi d\epsilon = \iint W(\epsilon', \epsilon) (\epsilon - \epsilon') P(\epsilon', t) \phi(\epsilon) d\epsilon' d\epsilon + \iint W(\epsilon', \epsilon) \frac{(\epsilon - \epsilon')^2}{2} P(\epsilon', t) \phi''(\epsilon) d\epsilon' d\epsilon + W_E \int \delta(\epsilon - \epsilon_0) \phi(\epsilon) d\epsilon \quad (4)$$

Introduciendo los momentos de 1ro. y 2do. orden en la energía:

$$a(\epsilon) = \int W(\epsilon, \epsilon') (\epsilon' - \epsilon) d\epsilon' \quad (5)$$

$$b(\epsilon) = \frac{1}{2} \int W(\epsilon, \epsilon') (\epsilon' - \epsilon)^2 d\epsilon'$$

la ecuación (4) pasa a la forma:

$$\int \frac{\partial P}{\partial t} \phi d\epsilon = \int a P \phi' d\epsilon + \int b P \phi'' d\epsilon + W_E \int \delta(\epsilon - \epsilon_0) \phi d\epsilon \quad (6)$$

Mediante integración por partes en la 1ra. y 2da. integral a la derecha de (6) y usando las propiedades admitidas para $\phi(\epsilon)$ se obtiene la siguiente ecuación de Fokker-Planck:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left\{ a P - \frac{\partial}{\partial \epsilon} (b P) \right\} = W_E \delta(\epsilon - \epsilon_0) \quad (7)$$

Para el sistema de electrones conviene introducir la función $f(\epsilon, t)$ definida por:

$$P(\epsilon, t) = g(\epsilon) f(\epsilon, t) \quad (8)$$

donde

$$g(\epsilon) = \sqrt{\frac{2m^3 \epsilon}{\pi^2 \hbar^3}}$$

es la densidad de estados electrónicos en la banda de conducción.

Usando (8) la ecuación (7) se lleva a la forma:

$$g(\epsilon) \frac{\partial f(\epsilon, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \epsilon} J(\epsilon, t) = W_L \delta(\epsilon - \epsilon_0) \quad (9)$$

donde

$$J(\epsilon, t) = g(\epsilon) a(\epsilon) f(\epsilon, t) - \frac{\partial}{\partial \epsilon} [g(\epsilon) b(\epsilon) f(\epsilon, t)] \quad (10)$$

La ecuación (9) es una típica ecuación de continuidad en el espacio de las energías con una "densidad de corriente" definida por (10).

En el caso estacionario $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ y (9) queda en la forma:

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} J(\epsilon) = W_L \delta(\epsilon - \epsilon_0) \quad (11)$$

En el equilibrio termodinámico a la temperatura T se cumple que:

$$f \rightarrow e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \quad \text{y} \quad J(\epsilon) \rightarrow 0$$

De aquí se obtiene que:

$$J(\epsilon) = -B(\epsilon) \left[f(\epsilon) + k_B T \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right] \quad (12)$$

con

$$B(\epsilon) = \frac{\partial}{\partial \epsilon} [g(\epsilon) b(\epsilon)] - g(\epsilon) a(\epsilon) \quad (13)$$

La ecuación (11) con $J(\epsilon)$ dado por (12) es la forma específica de ecuación de Fokker-Planck que resolveremos en nuestro trabajo.

SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE FOKKER-PLANCK

La ecuación (11) admite una integral directa en la forma:

$$J(\epsilon) = \frac{1}{2} W_L [\Theta(\epsilon - \epsilon_0) - \Theta(\epsilon_0 - \epsilon)] + \text{const} \quad (14)$$

La constante en (14) se determina imponiendo la siguiente condición:

$$J(\epsilon) = 0 \quad \text{para} \quad \epsilon > \epsilon_0' > \epsilon_0$$

con lo cual:

$$J(\epsilon) = -W_L \Theta(\epsilon_0 - \epsilon) \quad (15)$$

La condición usada equivale a exigir que los electrones "inyectados" a la banda con energía ϵ_0 tiendan a relajarse hacia las bajas energías. La progresiva acumulación de electrones en el fondo de la banda de conducción en la energía $\epsilon = 0$ puede ignorarse en nuestro análisis limitándonos a energías $\epsilon > 0$. Evidentemente esa acumulación no ocurre en la práctica ya que los electrones tienden a recombinarse con los huecos.

Usando (12) y (15) obtenemos:

$$B(\epsilon) \left[f(\epsilon) + k_B T \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right] = W_L \Theta(\epsilon_0 - \epsilon) \quad (16)$$

Por otra parte, a partir de (13), (5) y (2) para $B(\epsilon)$ se obtiene el siguiente resultado:

$$B(\epsilon) = \frac{4m^4 E_c^2}{\pi^3 \hbar^7} \left[\epsilon^2 + \frac{8}{3} m s^2 k_B T \right], \quad (17)$$

donde el segundo término en (17) es muy pequeño en comparación con el primero.

El caso $T=0K$ se obtiene directamente usando (16) y (17):

$$f_0(\epsilon) \approx \frac{\pi^3 \hbar^7 W_L}{4m^4 E_c^2} \frac{\Theta(\epsilon_0 - \epsilon)}{\epsilon^2} \quad (18)$$

y por ende:

$$P_0(\epsilon) = Q \frac{\Theta(\epsilon_0 - \epsilon)}{\epsilon^{3/2}} \quad (19)$$

donde

$$Q = \frac{\pi^3 \hbar^4 W_L}{2\sqrt{2} m^{5/2} E_c^2}$$

El resultado (19) coincide con el obtenido en 11.

Analicemos el caso $T \neq 0K$. Para $\epsilon < \epsilon_0$ se obtiene la siguiente ecuación diferencial de 1er. orden:

$$\frac{d}{d\epsilon} \left[e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} f(\epsilon) \right] = \frac{\frac{R}{k_B T} e^{\frac{\epsilon}{k_B T}}}{\epsilon^2 + \frac{8}{3} m s^2 k_B T}, \quad (20)$$

donde

$$R = \frac{\pi^3 \hbar^7 W_L}{4m^4 E_c^2}$$

cuya solución viene dada por:

$$f(\epsilon) = \frac{R}{k_B T} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \int_{\epsilon}^{\epsilon_0} \frac{e^{\frac{\epsilon'}{k_B T}} d\epsilon'}{\epsilon'^2 + \frac{8}{3} m s^2 k_B T} + c' e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \quad (21)$$

válida en el intervalo $0 < \epsilon < \epsilon_0$. Utilizando la expresión (8) la fórmula (21) se expresa en la forma:

$$P(\epsilon) = \frac{Q}{k_B T} \sqrt{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \int_{\epsilon}^{\epsilon_0} \frac{e^{\frac{\epsilon'}{k_B T}} d\epsilon'}{\epsilon'^2 + \frac{8}{3} m s^2 k_B T} + c \sqrt{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \quad (22)$$

La constante C se determina de la condición:

$$\int_0^{\epsilon_0} P(\epsilon) d\epsilon = N \quad (23)$$

donde N es la concentración media de electrones en la banda, dada aproximadamente por:

$$N \approx \frac{W_L}{\gamma(\epsilon_0)} g(\epsilon_0) \quad (24)$$

donde $\gamma(\epsilon_0)$ es el inverso del tiempo de vida del elec-

trón en la energía ϵ_0 .

La expresión (22) para $P(\epsilon)$ sólo admite un tratamiento numérico.

Una solución analítica aproximada de la ecuación (11) puede obtenerse despreciando las derivadas de 2do. orden, lo cual es equivalente a tomar un desarrollo en serie en (1) de $P(\epsilon')$ alrededor de $\epsilon' = \epsilon$ hasta el 1er. orden en $(\epsilon' - \epsilon)$. De este modo se obtiene la ecuación aproximada:

$$(2k_0T + \epsilon) \epsilon \frac{df}{d\epsilon} + 2\epsilon f = -R \delta(\epsilon - \epsilon_0) \quad (25)$$

La expresión (25) admite integración directa imponiendo la condición:

$f(\epsilon) = 0$ para $\epsilon > \epsilon'_0 > \epsilon_0$, resultando que:

$$f(\epsilon) = R \left(1 + \frac{2k_0T}{\epsilon_0}\right) \frac{\Theta(\epsilon_0 - \epsilon)}{(\epsilon + 2k_0T)^2} \quad (26)$$

0, en términos de $P(\epsilon)$,

$$P(\epsilon) = Q \left(1 + \frac{2k_0T}{\epsilon_0}\right) \frac{\sqrt{\epsilon} \Theta(\epsilon_0 - \epsilon)}{(\epsilon + 2k_0T)^2} \quad (27)$$

La fórmula (27) es una aproximación para la FDE del no equilibrio, válida en el rango de temperatura: $m_s^2 \ll k_0T$ y que además contiene de manera correcta el caso $T = 0K$

como un caso particular.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se determinó FDE del no equilibrio en la banda de conducción de un semiconductor partiendo de la ecuación del balance cinético cuando el mecanismo fundamental de relajación es la interacción electrón-fonón LA. Se mostró como la ecuación del balance cinético se transforma, para el caso señalado, en una ecuación de Fokker-Planck. Mediante una solución aproximada de la ecuación de Fokker-Planck se obtuvo una fórmula analítica para la FDE (expresión (27)), así como una fórmula más exacta (expresión (22)) que debe tratarse numéricamente. Las expresiones obtenidas son válidas para $m_s^2 \ll k_0T$ y contienen el caso $T = 0K$ como un caso particular.

Las fórmulas obtenidas para $P(\epsilon)$ son útiles en el cálculo de diferentes magnitudes físicas, como por ejemplo, la sección eficaz de dispersión electrónica de la radiación en los semiconductores.

BIBLIOGRAFÍA

1. I.G. Lang, S.T. Pavlov, Yu. Yashin Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 26, 305, 1977.
2. B.I. Velitsky, A.B. Goltzev. Fiz. Tverd. Tela. 21, 2430, 1979.
3. C. Trallero Giner. Phys. St. Sol. (b), 1982. (Será

publicado.

4. R.G. Ulbrich, Phys. Rev. B, 8, 5719, 1973; Solid St. Electron, 21, 51, 1978.
5. C.V. Shank, D.Y. Auston, E.P. Ippen, O. Teschke, Solid St. Commun. 26, 567, 1978.
6. D. Van der Linde, R. Lambrich, Phys. Rev. Lett. 42, 1090, 1979.
7. F. Comas, C. Trallero Giner, Fiz. Tverd. Tela. 1982 (será publicado).
8. N. Pottier, D. Calecki, Phys. Rev. B. 22, 3949, 1980.
9. D. Calecki, N. Pottier, Solid St. Electron. 22, 995, 1979.
10. A.M. Zlobin, P.S. Zyrianov. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 58, 952, 1970.
11. V. Abakumov, V. Perel, I. Yassievich, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 72, 674, 1977.

Recibido 11-1-82

DEPENDENCIA TÉRMICA DE LA VELOCIDAD DE TRASLACIÓN DE LA ZONA LÍQUIDA EN LA FZGT EN SISTEMA H_2O - SACAROSA

Federico L. Falcón

Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras
(ICINAZ)

RESUMEN

Se estudia la dependencia térmica de la velocidad de traslación de una zona de solución H_2O -sacarosa a través de un cristal de sacarosa en condiciones tales que el factor limitante del proceso lo constituye la difusión de las moléculas en la fase líquida. Se discute el carácter exponencial de esta dependencia, habiendo sido estudiada

experimentalmente en el intervalo de temperaturas entre 40 y 80 °C y anchos de zona entre 200 y 300 μ m, que resultaron los más apropiados para este tipo de experimento.

Fue hallada la energía de activación del proceso siendo igual a $7,3 \pm 0,8$ Kcal/mol y la de la difusión de las moléculas en la zona líquida ($\approx 6,8$ Kcal/mol).

ABSTRACT

The thermal dependence of the migration velocity of a sucrose-H₂O liquid solution zone through a sucrose crystal in such conditions that the limiting factor of the process is the diffusion of molecules in the liquid phase was studied. The exponential behaviour of this dependency is discussed, being studied experimentally in the temperature range of 40-80 °C and zone widths between 200 and 300 μ m, the most appropriate for this experiment.

The activation energy of this process was found to be equal to $7,3 \pm 0,8$ Kcal/mole and of the molecular diffusion in the liquid zone (6,8 Kcal/mole).

INTRODUCCIÓN

La traslación de la zona líquida a través del cristal durante la FZGT es el resultado de la combinación de 3

procesos: disolución del cristal en la interfase a mayor temperatura, difusión de los átomos disueltos a través de la zona líquida, y cristalización de los mismos en la interfase a menor temperatura (1). Es por esta causa que utilizando la FZGT se hace posible la evaluación del coeficiente de difusión de los átomos disueltos en la fase líquida (2, 3) y obtener información sobre los mecanismos de cristalización que ocurren en las condiciones de experimento. (4)

El estudio sobre la velocidad de traslación de la zona bajo diferentes condiciones tiene en estos casos gran importancia, dado que la misma constituye el parámetro fundamental de la FZGT.

DESARROLLO

De acuerdo con Tiller (4), la velocidad de traslación de la interfase a menor temperatura (V_w) puede ser representada, siempre que la evaporación de la zona líquida pueda despreciarse, en la forma:

$$V_w = \frac{G \frac{dC}{dT} \frac{D}{C_s - C_w}}{1 + \frac{D}{C_s C_w} \frac{dC}{dT} \frac{l}{\rho}} \quad (1)$$

donde:

- l - ancho de la zona líquida,
- G - gradiente de temperatura en la zona líquida,

C_1 - concentración de los átomos en la fase sólida ($C_1 \approx 1$),
 C y C_{π} - concentración de los átomos disueltos en un punto cualquiera de la zona líquida y en las inmediaciones del frente de cristalización, respectivamente,

δ - magnitud, con valor dependiente del mecanismo mediante el cual ocurran los procesos átomo-cinéticos en las interfases,

T - temperatura en grados Kelvin

D - coeficiente de difusión de los átomos del cristal en la fase líquida

De la ecuación (1) se observa que la velocidad de traslación de la zona con gran espesor, para las cuales se cumple que,

$$\frac{D}{C_1 - C_{\pi}} \frac{dC}{dT} \frac{\delta}{l} \ll 1 \quad (2)$$

queda limitada por el coeficiente de difusión de las moléculas en la fase líquida y no depende de los procesos átomo-cinéticos en las interfases sólido-líquido. En el caso de que se cumpla la desigualdad inversa, tendremos que la velocidad de traslación de la zona no dependerá del coeficiente de difusión.

En los casos, cuando las condiciones experimentales no cumplen con las condiciones límites antes descritas o

cuando no existen suficientes datos para dilucidar cuál es el factor limitante del proceso, se dificulta grandemente el estudio sobre la dependencia térmica de la velocidad de traslación de la zona. Este problema es característico para los trabajos publicados en los cuales se investiga la dependencia $V_{\pi} = f(T)$ (2, 3).

En el presente trabajo se propone estudiar la dependencia térmica de la velocidad de traslación de una zona de solución H₂O-sacarosa a través de un cristal de sacarosa en el caso de que se cumpla la condición (2). En este caso la ecuación (1) puede ser expresada en la forma:

$$U_{\pi} = G \frac{dC}{dT} \frac{D}{C_1 - C_{\pi}}, \quad (3)$$

Como es conocido, el coeficiente de difusión depende de la temperatura en forma exponencial

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{U_d}{RT} \right), \quad (4)$$

donde:

U_d = energía de activación del proceso de difusión

También, al considerar una sección limitada de la línea de "líquidus" del sistema H₂O-sacarosa, la misma puede aproximarse a una exponencial (5):

$$C = A \exp \left(-\frac{U}{RT} \right), \quad (5)$$

donde:

$U = 0,479$ Kcal/mol y $A = 1,98$ en el intervalo de temperatura de 50 a 75°C

En las investigaciones sobre la dependencia térmica de la velocidad de traslación de la zona líquida debe tomarse como T el valor promedio de temperatura en la zona y utilizar pequeños gradientes de temperatura. En este caso el valor de C_* no debe diferenciarse mucho de la concentración media de átomos disueltos en la zona líquida.

Teniendo en cuenta todo lo anterior y sustituyendo (4) y (5) en la fórmula (3), obtenemos

$$v_{\pi} = \frac{AGD_0U}{RT^2} \frac{\exp\left(-\frac{U_d + U}{RT}\right)}{C_1 - A \exp\left(-\frac{U}{RT}\right)} \quad (6)$$

Esta fórmula expresa, siempre que la temperatura no sea demasiado alta, una dependencia exponencial simple entre la velocidad de traslación y la temperatura

$$v_{\pi} = v_0 \exp\left(-\frac{U_0}{RT}\right), \quad (7)$$

donde v_0 es una magnitud que depende débilmente de la temperatura.

MÉTODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Los experimentos fueron realizados con pastillas monocristalinas de sacarosa con dimensiones 10 x 10 x 5 mm. Como zona líquida fue utilizada una solución de agua bi-distilada y sacarosa pura. El gradiente de temperatura fue logrado mediante el uso de dos superficies metálicas, una de ellas calentada mediante resistencias eléctricas sometidas a voltaje regulado, mientras la otra era enfriada por un flujo de agua. Entre ambas superficies metálicas era colocada la muestra o "sandwich", formada por dos pastillas monocristalinas unidas por una capa delgada de solución. Las superficies de las pastillas que se encontraban en contacto con la zona líquida correspondían a los planos cristalográficos (100). El gradiente de temperatura podía regularse desde 0 hasta 100 °C/cm y era medido con ayuda de dos termopares de Cromel-Alumel que se encontraban entre las pastillas monocristalinas y las superficies metálicas. El valor del gradiente de temperatura fue tomado por la diferencia de lecturas de ambos termopares dividida por la distancia que los separaba. La magnitud G' encontrada de esta forma se diferencia del valor del gradiente de temperatura G en el interior de la zona líquida debido a varios factores, como son: la diferencia en conductividad térmica del material cristalino y la solución líquida, mal contacto térmico entre los termopares y las pasti-

llas monocristalinas, y también la liberación de energía en las interfases sólido-líquido al ocurrir los procesos de disolución y cristalización. En realidad, según Wernick (2), este último efecto puede despreciarse. El mal contacto térmico termopar-cristal tiende a aumentar la relación G'/G ; en este caso sólo hemos podido utilizar el recurso de Navon (9) en condiciones similares al asumir $G'/G \approx 2$. Por último, con el fin de eliminar el error introducido por la diferencia de termoconductividad de ambas fases hemos utilizado la relación (6)

$$G = \frac{\lambda_{\text{sol}}}{\lambda_{\text{liq}}} G' \quad (8)$$

donde:

λ_{sol} - coeficiente de termoconducción del material cristalino,

λ_{liq} - coeficiente de termoconducción de la solución líquida,

Se realizaron experimentos en el rango de 40-80°C, siendo determinada la temperatura por la semi suma de las lecturas de ambos termopares. El error de esta medición fue influenciado fundamentalmente por la no absoluta simetría geométrica y térmica de las componentes del "sandwich", pero en todos los casos este error no fue superior a los

4°C. El cambio de temperatura en la zona líquida durante el desarrollo del proceso fue siempre inferior a este valor.

Con el fin de seleccionar los valores óptimos para el ancho de la zona fueron realizados una serie de experimentos con el fin de investigar la dependencia existente entre la velocidad de traslación y el ancho de la zona para diferentes valores de temperatura y de gradiente de temperatura.

De esta forma se determinó que zonas de ancho 200-300 μm satisfacen aceptablemente la condición (2) y permiten realizar los experimentos con temperaturas de hasta 80°C sin que se observe una influencia notable de la evaporación de la solución en la cinética del proceso. Fue observado que para anchos de zona mayores de 400 μm los flujos convectivos comienzan a influir en la velocidad de traslación de la zona, distorsionando los resultados.

Con el fin de eliminar la convección en los experimentos de mayor importancia, se colocó la lámina que actúa como calentador en posición superior. El ancho de la zona líquida fue fijado utilizando una junta horadada de polietileno entre ambas pastillas monocristalinas en cuyo interior era colocada la solución que actúa como zona líquida. La utilización de dicha junta separadora se llevó a cabo después de realizar una serie de experimentos adicionales que demostraron que su presencia no influye en la realización del proceso.

La velocidad de desplazamiento del frente de cristalización fue medida con ayuda de un micrometro CEJ modelo 8206 M con exactitud de $10 \mu\text{m}$ y para ello se midió no sólo la altura del escalón formado sobre el substrato sino también la profundidad de la huella creada por la disolución inicial a causa del aumento inicial de temperatura. De esta manera fue obtenido el valor medio de V_p durante un desplazamiento de $200-400 \mu\text{m}$. La exactitud en la medición del valor medio V_p era de $\approx 5\%$. La exactitud en la determinación de la temperatura de la zona, correspondiente a una velocidad dada, fue de $\approx 7\%$.

El resultado de estos experimentos se muestra en la fig. 1 utilizando zonas planas con 3 valores de ancho de zona: 183, 248, $311 \mu\text{m}$.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Como se observa en la fig. 1 la dependencia entre $\ln V$ y el inverso de temperatura es de carácter lineal. Este hecho experimental se corresponde con la fórmula (1), si tomamos $U_0 = 7,3 \pm 0,8 \text{ Kcal/mol}$, donde

$$U_0 = U_d + U \quad (8)$$

Mediante la extrapolación de las rectas de la figura para hallar sus interceptos en el eje de las ordenadas

puede evaluarse el coeficiente pre-exponencial D_0 en la fórmula para el coeficiente de difusión (4). Pero en realidad esta evaluación tendrá un carácter poco exacto, dado que el gradiente de temperatura en la zona se ha determinado con poca exactitud.

La correspondencia hallada entre el experimento y la fórmula (6) demuestra que las condiciones experimentales son tales que sobre la velocidad de desplazamiento de la zona no influyen los procesos átomo-cinéticos en las interfases, sino que está limitada sólo por la difusión en la solución y, además, que la temperatura no es lo suficientemente alta como para que se manifieste la dependencia térmica del factor $C_i - C$ en la fórmula (3).

La independencia encontrada entre la velocidad de traslación de la zona líquida y los procesos átomo-cinéticos en las interfases no significa que la variación de esta velocidad con el aumento de la temperatura quede solamente determinado por la energía de activación del proceso de la difusión. Esta suposición errónea fue cometida por Wernick (3) en su análisis sobre experimentos análogos realizados en el sistema Ge-Al.

La relación entre la magnitud U_0 y la energía de activación de la difusión, cuando se cumple la condición (2), queda establecida por la expresión (8). Para el sistema

H₂O-sacarosa en un diapasón de temperatura de 40-80°C puede expresarse:

$$U_d = U_0 - 0,48 \text{ Kcal/mol} \\ \approx 6,8 \text{ Kcal/mol}$$

Aunque en la literatura no se reportan datos suficientes para soluciones similares a las utilizadas en este trabajo, los valores hallados se encuentran dentro de los límites esperados.

De esta manera, la dependencia experimental entre la velocidad de traslación de una zona de solución (H₂O-sacarosa) a través de monocristales de sacarosa y la temperatura de la misma, puede, en nuestras condiciones experimentales, ser una expresión exponencial simple (7), donde $U_0 = 7,3 \text{ Kcal mol}$. La magnitud V_0 posee valores diferentes para distintos anchos de zona y para diferentes gradientes de temperatura.

CONCLUSIONES

La realización de una serie de investigaciones sobre la dependencia térmica de la velocidad de traslación de zonas planas de solución H₂O-sacarosa a través de monocristales de sacarosa mediante la FZGT en un rango de temperaturas de 40-80°C, permite concluir:

1.- La dependencia térmica de la velocidad de traslación

de las zonas antes citadas para espesores de la zona mayores de 200 μm es cercana a una forma exponencial. La "energía de activación" del proceso en estas condiciones es de aproximadamente 7,3 Kcal/mol.

- 2.- En estas condiciones experimentales el factor limitante para la realización de la FZGT lo constituye la difusión de las moléculas de sacarosa en la solución líquida. Al hallar la dependencia térmica de V se encuentra como valor de la energía de activación de la difusión el valor $U_d = 6,8 \text{ Kcal/mol}$.
- 3.- Los resultados de estos experimentos concuerdan cualitativamente con los expresados por Tiller (4).

BIBLIOGRAFÍA

1. Pfann W.G., "Fusión Zonal", Edit. GNTI, Moscú, 1960. (en ruso)
2. Wernick J.H., J.Chem. Physics, 25, 1, 47, 1956
3. Wernick J.H., J. of Metals, 9, 10, 1169, 1957
4. Tiller W.A., J. Applied Physics, 34, 9, 1963
5. Gudmundsen R., J. Appl. Physics, 28, 11, 1957
6. Lozovskii V.N. "Fusión Zonal con gradiente de temperatura", Edit. "Metalurgia", Moscú, 1972. (en ruso)
7. Vargaftik N.B. "Propiedades termofísicas de las sustancias", Edit. "metalurgia", Moscú, 1956. (en ruso)

8. Glassbrenner C.J., Slack Glen A., Phys. Rev. 134, 4A, 1058 (1964).

9. Navon D., J., Appl. Phys., 29, 3, 1958

10. Dushman S., "Fundamentos de la técnica de vacío", Edit. Mir, Moscú, 1964 (en ruso)

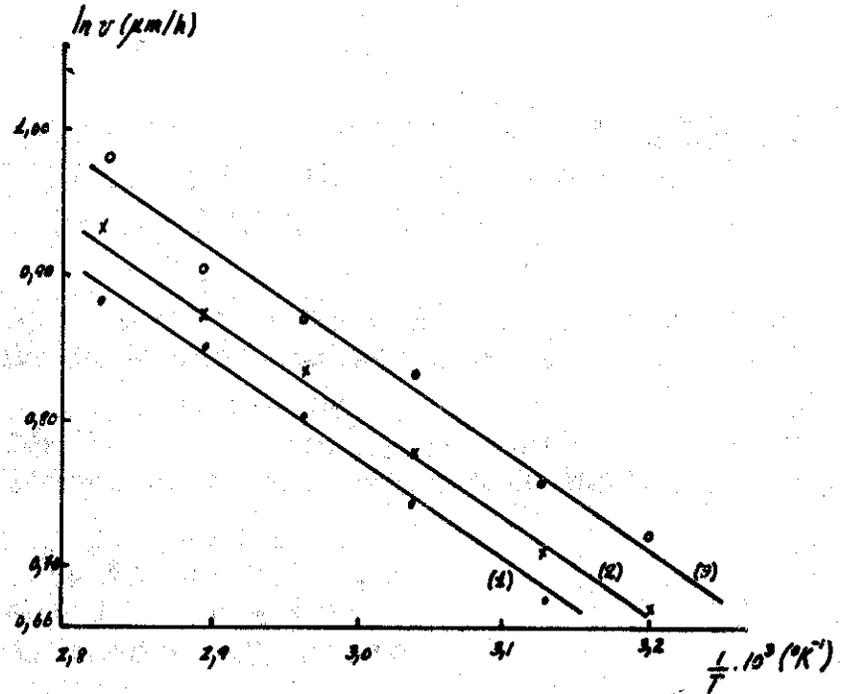


Figura 1.- Relación $\ln v$ vs $\frac{1}{T}$ en el sistema H_2O - sacarosa durante la FZGT, con anchos iniciales de la zona líquida de 183, 248 y 311 μm , en la dirección cristalográfica [100].

REVENIDO A TEMPERATURAS MEDIAS DE UN ACERO BAJO EN CARBONO LIGERAMENTE ALEADO

M. Ronda Marrero
Dpto. Corrosión y Protección Anticorrosiva
Centro de Investigaciones Químicas

H. L. López Salinas
Cátedra de Tecnología de los Metales
Escuela Interarmas "Gral. Antonio Maceo"

N. J. Galeano Álvarez
Dpto. Fís. de los Metales
Fac. Fís.-Matemática
Universidad de la Habana

M. Tanus Alonso
Dpto. de Física
ISPJAE

RESUMEN

Es de interés el estudio de los mecanismos de las transformaciones de fase y endurecimiento de los aceros por su fuerte incidencia en las propiedades mecá-

nicas. Para este estudio fue escogido el acero Fe-0.30% C-0.67% Si-1.12% Mn-0.01% Cr-0.2% Ni, que es utilizado en la fabricación de cabillas para revestimiento de hormigón, dada la similitud del mismo con otros aceros que se utilizan en la fabricación de piezas de maquinarias no sometidas a atmósferas altamente corrosivas.

La microscopía electrónica en transmisión sobre láminas delgadas, la difracción de rayos X, de electrones y los ensayos mecánicos de dureza han permitido establecer que la estructura y sitio de precipitación de los carburos dependen de la temperatura de revenido isotérmico, así como la precipitación de carburo aleado en el listón por evolución del carburo inicial depende de dicha temperatura, lo que provoca cambios en las propiedades mecánicas y en la estructura de restauración, alterándose la morfología de los carburos presentes.

El estudio cinético realizado para la precipitación de la cementita, utilizando un método que permita eliminar el efecto de otras transformaciones, muestra que ésta tiene lugar controlada por la difusión en volumen del carbono, estando todos los núcleos presentes en el instante inicial.

ABSTRACT

The study of mechanics of phase transformation and hardening of steels is of interest because of its great incidence on mechanical properties. For this study the following type of steel was chosen: Fe-0.30% C-0.67% Si-1.12% Mn-0.01% Cr-0.2% Ni which is used in the production of machine parts not exposed to highly corrosive atmospheres.

Thin sheet transmission electron microscopy, X-ray diffraction, electron diffraction and the mechanical hardness, have enabled experimenters to establish that the structure and precipitation location of the carbides depend on the temperature of the isothermic shrinkage. Also, the precipitation of carbide alloy in the plate through the evolution of the initial carbon depends on temperature. This provokes changes in the mechanical properties and the restoration of the structure, altering the morphology of the carbons presents.

The kinetic study performed for the precipitation of cementite using a method that allows the elimination of the effect of other transformations, shows that this takes place controlled by the volume diffusion of carbon, being all the nuclei present at the initial stage.

INTRODUCCIÓN

La aleación de estudio Fe - 0,30% C - 0,67% Si - 1,12% Mn - 0,01 Cr - 0,2% Ni es utilizada en la Empresa Metalúrgica "JOSÉ MARTÍ" de Ciudad de La Habana, en la fabricación de cabillas para revestimiento de hormigón mediante trefilado y enfriado al aire. Dada su composición y que el enfriamiento es lo suficientemente lento, es susceptible que ocurran las transformaciones del equilibrio, siendo el estado de entrega de la aleación de estructura ferrito-perlítica.

Los tratamientos térmicos de homogeneización y de revenido se realizaron en atmósfera controlada a 1150°C durante 1/2 hora obteniéndose una estructura martensítica en listones autorevenida (1), así como a 350°C, 400°C, 450°C, 550°C durante 1/2, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 128 horas de tratamiento, con estabilización de la temperatura en $\pm 1^\circ\text{C}$ y temple brusco en agua a temperatura ambiente ($+ 27^\circ\text{C}$) respectivamente.

La macrodureza vickers (con carga entre 20-30 Kg), la difracción de rayos x y de electrones, la microscopía electrónica (tensión 100 kv) en transmisión sobre láminas delgadas en campo claro, nos permitió caracterizar los diferentes procesos e identificar las fases presentes a las diferentes temperaturas.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

La evolución de la dureza (fig 1) nos muestra que para las temperaturas de 350°C, 400°C, 550°C tiene lugar una caída brusca para los instantes iniciales del revenido, con un posterior aumento hasta un máximo secundario, cuyo valor depende de la temperatura, y una disminución de la dureza para tiempos prolongados de revenido.

En la micrografía electrónica de 4 horas a 350°C (fig 2) se muestra al carburo épsilon de forma alargada disperso en el interior del listón con cierta inclinación y que para dos listones adyacentes su orientación es diferente, identificándose dicha fase mediante patrones de difracción de electrones de área seleccionada (fig 3), estando la junta limpia de precipitados.

Para tiempos prolongados de revenido a 350°C el carburo épsilon se disuelve para dar origen a la cementita.

A las temperaturas de 400°C, 450°C y 550°C encontraremos cementita en la junta del listón desde los primeros instantes. Para las temperaturas de 400°C y 450°C dicha cementita aparece alargada según el eje

del listón (fig 4, 5) y a 550°C tiende a globularizar (fig 6).

La prolongación del revenido provoca la aparición de carburo aleado en las isoterms de 400°C, 450°C y 550°C. A las temperaturas de 400°C y 450°C el carburo aleado en forma de bastones precipita en el interior del listón por redisolución de la cementita, de estructura similar a la fase que se originó, en zonas aleadas a la juntura (fig 7). Mientras que a 550°C el carburo aleado se forma por difusión del elemento aleante hacia la cementita que crece en la juntura (fig 8).

Simultáneamente a la precipitación de carburo aleado, se produce el proceso de restauración en las isoterms de 400°C, 450°C y 550°C. Este proceso para las temperaturas de 400°C y 450°C se produce para tiempos prolongados de revenido, siendo la restauración a lo largo del listón, controlando el tamaño de los granos el carburo aleado por redisolución en el interior del listón y la cementita globular (fig 9). A la temperatura de 550°C ocurre la restauración desde los primeros instantes del revenido, produciéndose a lo largo del listón (fig 8) controlando el tamaño de los granos el carburo aleado por difusión en la juntura y la cementita globular, pudiendo ocurrir además la res-

tauración lateral al listón (fig 10) siendo en este caso controlado el tamaño de los granos por el carburo aleado por redisolución y la cementita globular. Observamos que el tamaño de grano controlado por el carburo aleado por difusión es mayor que el tamaño de grano cuando éste es controlado por el carburo aleado por redisolución de la cementita en el interior del listón (fig 9, 10).

Para tiempos prolongados de revenido a 550°C se observa el proceso de recristalización primaria, lo cual se evidencia por el hecho que en difracción de electrones se obtienen granos de diferente orientación (fig 11, 12).

Es posible realizar el estudio cinético, a partir de las curvas de dureza, de la nucleación y crecimiento de la cementita para las temperaturas de 400°C, 450°C y 550°C, calculándose el valor del exponente n de la ecuación de Johnson, Mehl y Avrami, así como los valores de energía de activación para dicho proceso, los cuales se muestran en la tabla 1.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Las transformaciones de fase y los procesos que ocurren se manifiestan de manera diferente según la temperatura de revenido por las razones que a conti-

nuación se relacionan;

Se observa en las isoterma de 350°C, 400°C, 450°C y 550°C una caída de la dureza (fig 1) en los primeros instantes del revenido provocada por la difusión del carbono que interviene en la formación de carburos, los cuales son diferentes en dependencia de la temperatura (fig 2, 4, 6).

Para las bajas temperaturas, de 350°C, se incrementa la dureza (fig 1), dada la precipitación del carburo épsilon disperso en el listón martensítico (fig 2) y el posterior descenso de dureza para tiempos prolongados del revenido se debe a la descomposición del carburo épsilon para dar origen a la cementita.

Para las altas temperaturas, de 400°C, 450°C y 550°C en los primeros instantes del revenido crece la cementita en la juntura del listón (fig 4,5,6), formada ya por autorevenido de la martensita en las muestras homogeneizadas, cuya morfología depende de la temperatura, a temperaturas más bajas, de 400°C y 450°C crece alargada según el eje del listón (fig 4) mientras que a 550°C tiende a globulizar (fig 6), esto se explica dado que a altas temperaturas (550°C), al ser más fácil la difusión, la cementita puede crecer por igual en todas direcciones, no así a más bajas temperaturas

(400°C y 450°C), donde el crecimiento tiene que favorecerse a lo largo de la juntura del listón martensítico, donde es fácil la difusión (fig 4).

La prolongación del revenido permite la participación en el proceso de los elementos aleantes (de mayores energías de activación que el carbono), lo que explica la evolución posterior de la dureza a las temperaturas de 400°C, 450°C y 550°C (2), así correspondiendo con los máximos secundarios de dureza (fig 1) se observó la formación de unos precipitados a partir de la cementita denominados carburos aleados (fig 7,8,9) cuyo mecanismo de formación es diferente en dependencia de la temperatura. A las temperaturas de 400°C y 450°C el carburo aleado en forma de bastones se forma por redisolución de la cementita (fig 7) lo que provoca un aumento significativo de dureza (fig 1), a 550°C se observa poco abundante la formación de estos bastones y en cambio la cementita ya formada desde elevadas temperaturas continua creciendo (fig 6), lo que hace pensar que a esta temperatura (550°C) el mecanismo de formación del carburo aleado a diferencia de las temperaturas más bajas (400°C y 450°C) es fundamentalmente por difusión del manganeso hacia la cementita que no se disuelve; además el proceso de restauración que

ocurre simultáneamente (fig 8,9,10) pone en evidencia la participación del manganeso en la formación del carburo aleado por redisolución de la cementita a más bajas temperaturas (400°C y 450°C) y por difusión (hacia la cementita ya formada a elevadas temperaturas) a las altas temperaturas (550°C), ya que al abandonar el manganeso la matriz eleva la energía del defecto de apilado lo que facilita el proceso de restauración; esto se explica del hecho de que a alta temperatura (550°C) la nucleación es difícil y la difusión más fácil, por lo que el manganeso difunde con facilidad, lo que posibilita su movimiento hacia la cementita ya formada, a más baja temperatura (400°C y 450°C) la difusión del manganeso es difícil, siendo por lo tanto más fácil la redisolución de la cementita (el carbono difunde más fácilmente que el manganeso), además de que la nucleación a estas temperaturas más bajas es más fácil, por lo que nuclea y crece el carburo aleado en el interior del listón.

Los máximos secundarios de dureza (fig.1) son más pronunciados y de valores absolutos más elevados a medida que la temperatura es más baja. Esto se puede explicar mediante la teoría desarrollada por Gerald y Haberkorn (3) los cuales han demostrado que el endure-

cimiento de las soluciones sólidas conteniendo precipitados coherentes o en el caso de ordenamiento de partículas, es directamente proporcional a la fracción volúmica precipitada elevada a un exponente. Así a más baja temperatura (440°C), al ser mayor la fracción volúmica precipitada del carburo aleado por redisolución en el interior del listón, mayores niveles de dureza se obtendrán para el máximo secundario, a medida que se eleva la temperatura, comienza a predominar el mecanismo de formación de carburo aleado por difusión, reduciéndose la fracción volúmica precipitada por lo que los niveles de dureza son inferiores

Al concluir este proceso de precipitación del carburo aleado la dureza de la aleación disminuye (fig.1), ya que el sistema de partículas coalesce lo que determina un cambio en los mecanismos de endurecimiento; de igual manera el proceso de restauración para tiempos prolongados de revenido (figs. 8, 9 y 10) condiciona además dicha disminución.

El proceso de restauración ocurre en dependencia de la temperatura. A las temperaturas de 400°C y 450°C el proceso de restauración ocurre en la dirección del listón para tiempos prolongados de revenido, controlando el tamaño de los granos el carburo aleado por

redisolución en el interior del listón y la cementita globular en la junta (fig. 9) mientras que a 550°C la restauración ocurre igualmente en la dirección del listón (fig. 8) controlando el tamaño de los granos el carburo aleado por difusión en la junta y la cementita, pudiendo ocurrir además la restauración lateral al listón (fig. 10) donde el tamaño de los granos lo controla el carburo aleado por redisolución en el interior del listón y la cementita globular. A temperaturas elevadas (550°C) es susceptible que la junta libre de precipitados (ya que se ha disuelto la cementita de la junta para formar carburo aleado) se mueva, por lo que puede ocurrir la restauración lateral al listón y no así para temperaturas más bajas (400°C y 450°C) donde dicho movimiento es poco probable.

El mayor tamaño de los granos controlados por el carburo aleado por difusión respecto a los granos que son controlados por el carburo aleado por redisolución es explicable por la teoría de Anand (5), la cual establece que el tamaño de los granos es directamente proporcional al radio medio de los precipitados que lo controlan, en nuestro caso el radio medio del carburo aleado por difusión es superior al del

carburo aleado por redisolución por lo que el tamaño de los primeros es mayor (figs. 9, 10)

A pesar de que cuando tiene lugar la restauración se obstaculiza el proceso de recristalización, se ha observado a altas temperaturas (550°C) y tiempos prolongados de revenido (128 horas) el comienzo de este último lo cual se evidencia por la presencia de granos de diferente orientación (figs. 11, 12)

El estudio cinético, a partir de las curvas de dureza, nos reporta un proceso típico de nucleación y crecimiento de cementita, el cual cumple con la ecuación de Johnson, Mehl y Avrami (6).

Los valores reportados para el exponente n de dicha ecuación (tabla 1), los que se calcularon utilizando un método que elimina la influencia, en su medida, de una segunda transformación que utiliza el mismo soluto (7), están en correspondencia con el valor teórico (de 1.5) bajo la hipótesis de que todos los núcleos están presentes en el instante inicial y la suposición de un crecimiento parabólico para la nucleación y crecimiento controlada por la difusión en volumen (8). Esto se sustenta experimentalmente dado el hecho de que se observó en patrones de difracción de electrones de la muestra homogeneizada cemen-

tita aún cuando no es ésta observable en imagen (1).

El cálculo de la energía de activación reporta (tabla 1) un valor inferior al correspondiente a la energía de activación para la difusión en hierro alfa del carbono, elemento que consideramos rector del proceso de crecimiento de la cementita; aunque bajo la hipótesis de nucleación de que todos los núcleos están presentes en el instante inicial debía coincidir con éste, resultado que no se obtiene dada la presencia de una segunda transformación de fase que perturba la medida de los parámetros cinéticos de la primera por lo que la energía de activación disminuye (7).

CONCLUSIONES

De lo antes expuesto arribamos a las siguientes conclusiones:

- 1.- La estructura, morfología y sitio de precipitación de los carburos depende de la temperatura de revenido.
- 2.- El mecanismo de formación del carburo aleado es diferente en función de la temperatura de revenido. A las temperaturas de 400°C y 450°C el carburo aleado se forma por redisolución de la cementita en el interior del listón lo que provoca un

aumento significativo de dureza, mientras que a 550°C es por difusión de Manganeso hacia la cementita no disuelta en la junta, no produciendo un considerable aumento en la dureza.

- 3.- La restauración ocurre en la dirección del listón a las temperaturas de 400°C y 450°C para tiempos prolongados de revenido controlando el tamaño de los granos el carburo aleado por redisolución y la cementita globular. A la temperatura de 550°C el proceso de restauración ocurre desde los primeros instantes en la dirección del listón, es controlado por el carburo aleado formado por difusión y la cementita globular, pudiendo ocurrir la restauración lateral al listón siendo en este caso controlado el tamaño de los granos por el carburo aleado por redisolución de la cementita en el interior del listón.
- 4.- Para tiempos largos de revenido se observaron los primeros indicios del proceso de recristalización primaria.
- 5.- A las temperaturas de revenido de 400°C, 450°C y 550°C ocurre la nucleación y crecimiento de la cementita controlada por la difusión en volumen del carbono mediante un proceso en el cual todos

los núcleos se encuentran presentes en el instante inicial. Este proceso se da bajo la influencia de una segunda transformación, el carburo aleado, que provoca el cálculo de una energía de activación inferior a la de difusión del carbono en el hierro alfa.

6.- La evolución de la dureza a las diferentes temperaturas muestra la importancia práctica que puede tener este acero, u otro de composición similar, y que es consecuencia de la gran variabilidad de valores de dureza que pueden obtenerse con tratamientos térmicos de corta duración.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) H.L. López Salinas. Trabajo de Diploma. Transformaciones de fase en el acero A4014. Dpto. de Física de los Metales. Fac. Física-Matemática. Universidad de La Habana (1979).
- (2) G. Metaver. Curso de verano. La transformación martensítica (1974). U.H.
- (3) V. Gerold and H. Haberkorn. Phys. Stat. Sol. 16, 675 (1966).
- (4) D.H. Jack and R.W. Honeycombe. Acta Metallurgica, Vol 20 (1972)

- (5) L. Anand and J. Gurland. Metallurgical Transactions A, volume 6A, 928 (1975)
- (6) J.W. Christian. The Theory of transformations in Metals and Alloys. (1970)
- (7) N.J. Galeano. Tesis para obtener el Grado Científico de Candidato a Doctor en Ciencias Físico-Matemáticas. Transformaciones de Fase y Endurecimiento de aceros martensíticos y ferrito-martensítico. Universidad de La Habana. (1978)
- (8) J.W. Christian. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. (1965).

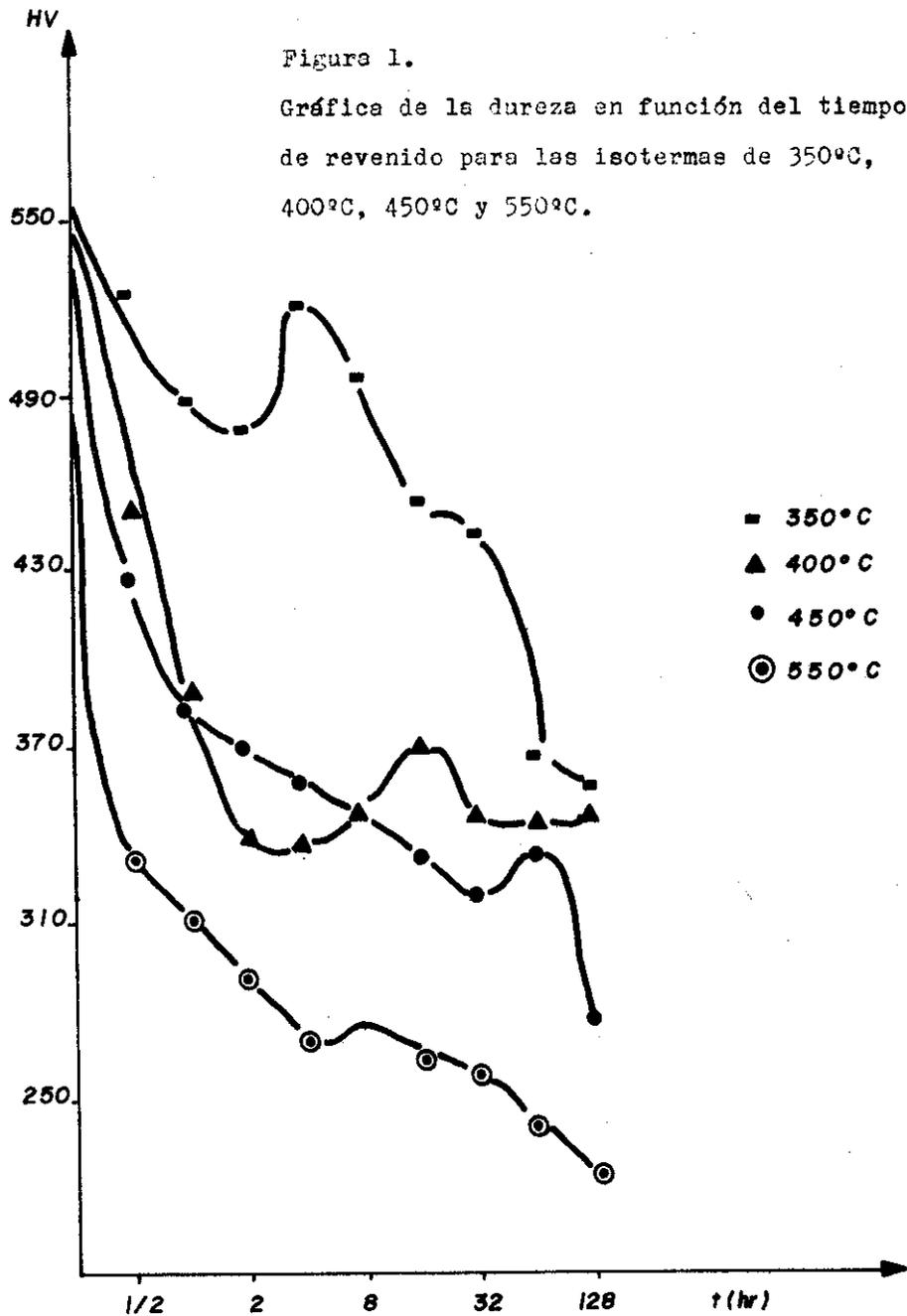


Figura 2. Micrografía electrónica de 4 horas a 350°C. Muestra al carburo épsilon de forma alargada y dispersa en el interior del listón.

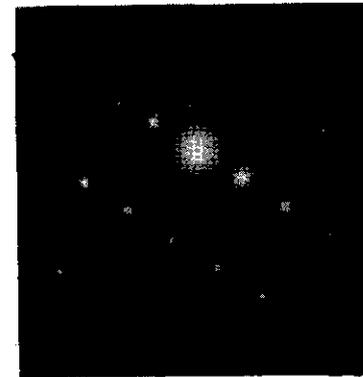


Figura 3. Patrón de difracción de electrones de área seleccionada de la muestra de 4 horas a 350°C donde se muestra un corte de carburo épsilon.



Figura 4. Micrografía electrónica de 8 horas a 450°C donde la cementita crece desde los primeros instantes alargada según el eje del listón.



Figura 5. Patrón de difracción de electrones de área seleccionada de la muestra de 8 horas a 450°C reportando un corte de cementita con eje de zona $[0\bar{1}1]$.

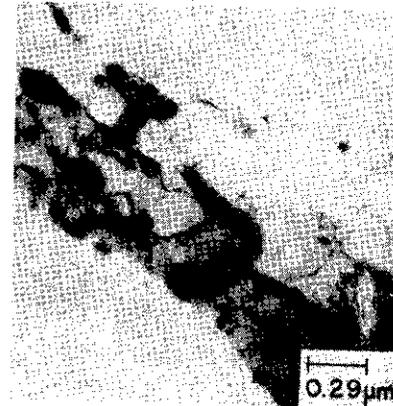


Figura 6. Micrografía electrónica de 8 horas a 550°C que nos muestra la cementita globular en la juntura del listón.

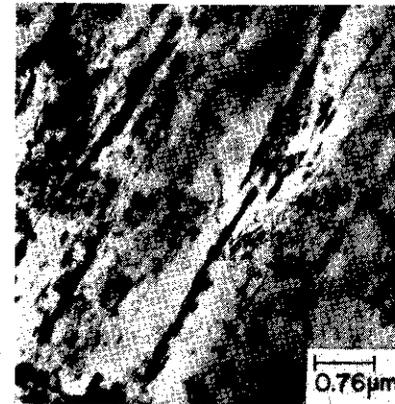


Figura 7. Micrografía electrónica de 32 horas a 450°C mostrando el mecanismo de formación del carburo aleado en el interior del listón por redisolución de la cementita.



Figura 8. Micrografía electrónica de la muestra de 8 horas a 550°C mostrando el carburo aleado formado por difusión que desde los primeros instantes controla el proceso de restauración.



Figura 9. Micrografía electrónica de la muestra de 128 horas a 450°C mostrando el proceso de restauración a lo largo del listón, controlado por la cementita globular y el carburo aleado del interior del listón.

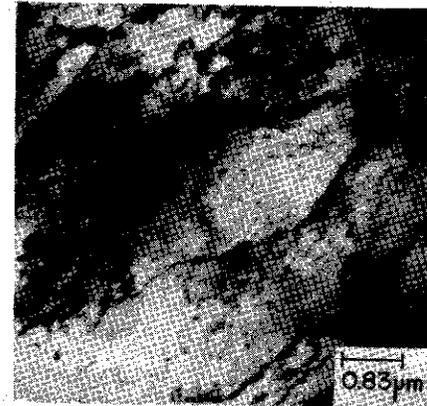


Figura 10. Micrografía electrónica de la muestra de 8 horas a 550°C mostrando el proceso de restauración lateral al listón controlado por el carburo aleado formado por redisolución y la restauración en la dirección del listón controlado por el carburo aleado por difusión.

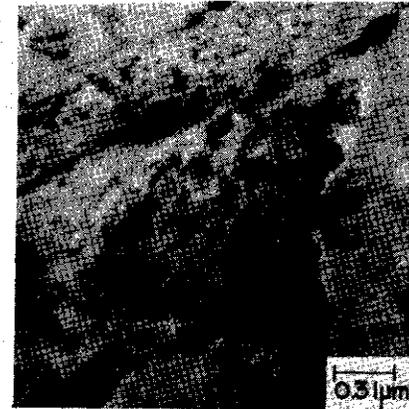


Figura 11. Micrografía electrónica de la muestra de 128 horas a 550°C mostrando el comienzo del proceso de recristalización primaria.

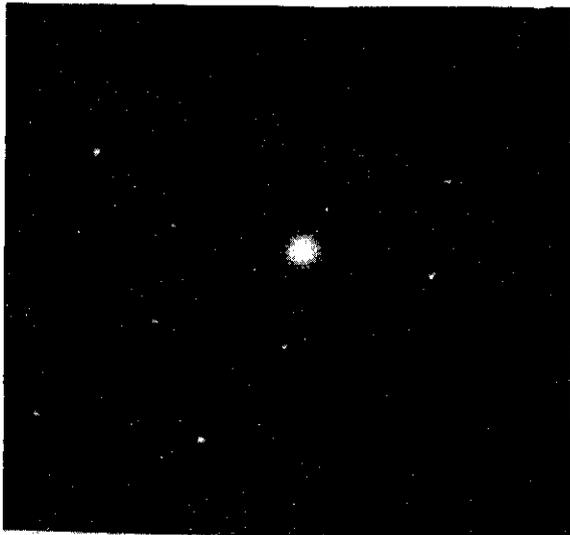


Figura 12. Patrón de difracción de área seleccionada sobre los granos observados en la micrografía electrónica de 128 horas a 550°C, el cual muestra granos de diferente orientación. Ejes de zona [110] y [100].

A

ÍNDICE n DE LA ECUACIÓN JOHNSON - MEHL - AVRAMI				
Temperatura	n	COEF. CORREL.	GRADO DE SIGNIF. DE LA LINEALIDAD	
550°C	1.5 ± 0.4	0.999	Superior a 99.9%	
450°C	1.4 ± 0.4	0.991	99.9%	
400°C	1.4 ± 0.4	0.999	Superior a 99.9%	

Tabla 1. a. Índice n de la ecuación de Johnson, Mehl y Avrami a diferentes temperaturas.

DEPENDENCIA DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E) CON LA FRACCIÓN TRANSFORMADA (W)				
W	$E \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mol.} \%} \right)$	COEF. DE CORRELAC.	GRADO DE SIGNIFIC. DE LA LINEALIDAD	
0.1	10 ± 1	0.988	90 %	
0.2	10 ± 1	0.987	89.7 %	
0.3	11 ± 1	0.957	82 %	
0.4	10 ± 1	0.999	Superior a 99.9 %	
0.5	8 ± 1	0.999	" "	" "

b. Dependencia de la energía de activación con la fracción transformada.

INVESTIGACIONES MAGNÉTICAS Y MAGNETOÓPTICAS
DE FERRITAS HEXAGONALES POLICRISTALINAS

O. Arés, A. de La Campa
Dpto. de Física de los Metales
Universidad de La Habana

E. A. Gaúchina, V. A. Liscov.
Cátedra de Magnetismo
Universidad Estatal de Moscú

RESUMEN

Se estudió el efecto ecuatorial de Kerr entre 2 y 5 e, v para ferritas exagonales policristalinas (fase M), obteniéndose variaciones en el espectro en dependencia de las condiciones de preparación. Todas las muestras con buenas propiedades magnéticas, resultaron tener un espectro magnetoóptico similar al del monocristal.

ABSTRACT

Equatorial Kerr effect in the 2-5 e.v range was studied for polycrystals of hexagonal ferrites (M-type). A dependence between the spectro and the details of the preparation process was obtained. It was found that the magneto-optical spectro of the samples with good magnetic properties were similar to those reported for monocrystals.

INTRODUCCIÓN

Las ferritas con estructura exagonal son ampliamente utilizadas en calidad de imanes permanentes y como elementos resonantes en el diapason de las microondas. El valor práctico de estos materiales y la relativa facilidad y economía de su proceso de obtención, demanda una más profunda investigación de sus propiedades magnéticas y magnetoópticas.

En la fase M-Ba ($\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$), sólo existen iones Fe^{3+} ubicados en sitios tetraédricos (A), octaédricos (B) y bipiramidales (2b), en una proporción relativa 2:9:1 respectivamente. La estructura de este material

está formada por bloques espinélicos (S), separados por capas exagonales en las que se ubica el Ba (1). Teniendo en cuenta, que el número de sitios 2b es despreciable respecto al número de A y B y que la simetría de los bloques en que estos se encuentran es cúbica (espinélica), debe esperarse que los espectros magnetoópticos del Ba-M sean muy similares a los de las espinelas de Li y Mg, que solo contienen iones Fe^{3+} . En el trabajo (2) se presenta el efecto ecuatorial de Kerr (EEK) caracterizado por su δ_e para un monocristal del Ba-M en el rango de energías del fotón entre 2 y 5 e.v. Las anomalías de este espectro (picos), se encuentran en $\hbar\omega = 2,18; 2,5; 3,25; 3,8$ y $4,65$ e.v. Para el caso de la espinela $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$, estos se encuentran en las posiciones $\hbar\omega = 2,3; 2,6; 3,27; 3,88; 4,4$ y $4,7$ e.v (3). Como puede verse, la concordancia de la posición de los picos magnetoópticos para estas dos ferritas es buena, aunque existe una diferencia en la región para la que éstos son más intensos. Para el Ba-M esta se encuentra entre 3 y 5 e.v y en $\hbar\omega < 3$ e.v para la de Li. Esta diferencia parece estar vinculada a la diferencia a su vez de casi un orden de magnitud en las poblaciones relativas de sitios A y B para estos dos materiales.

El objetivo del presente trabajo ha sido, el estudio de las propiedades magnéticas y magnetoópticas de muestras policristalinas de ferritas exagonales (tipo M), en dependencia de las condiciones de preparación.

TÉCNICA DE MEDICIÓN Y MUESTRAS UTILIZADAS

Las propiedades magnetoópticas fueron estudiadas mediante el BEK en una instalación automática (4). Esta es capaz de escribir el espectro $\delta_e = \delta_e(\omega)$ en un registrador XY. El barrido del espectro, se obtiene rotando el tambor del monocromador (DMR-4) con ayuda de un motor, al que también está conectada una resistencia variable que permite obtener un voltaje proporcional a la energía del fotón.

Las muestras fueron preparadas utilizando el método cerámico convencional (1) a una temperatura final de sinterización de alrededor de 1200°C. Se obtuvieron dos series de muestras que se diferencian entre sí, por los valores de densidad (ρ) y magnetización de saturación (M_s) antes de la sinterización; Serie 1 (S_1), $M_s = 250$ G y $\rho = 3,2$ gr./cm³. Serie 2 (S_2), $M_s = 300$ G y $\rho = 3,5$ gr./cm³. Esto se logró variando las condiciones de precocido (1) y prensado. En el caso de las dos series, se varió el tiempo de sinterización

(t_s) entre algunos minutos y varias horas.

Las propiedades magnéticas fueron medidas mediante un magnetómetro vibracional y la M_s también se midió por una técnica anisométrica desarrollada por N. I. Shpinkov (5).

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En la figura 1. se presenta la dependencia de M_s y H_c con t_s para S_1 y S_2 . De la gráfica se ve, que las propiedades magnéticas de las muestras de S_2 , débilmente dependen de t_s . Para S_1 esta dependencia es más fuerte, encontrándose una caída de H_c y M_s en $t_s = 2,5$ horas, más brusca para la primera. Este fenómeno parece estar vinculado a una variación de la composición de fase de las muestras de esta serie con t_s y en el caso de H_c , también con un aumento considerable del tamaño del grano. Los difractogramas obtenidos para S_1 con $t_s = 3$ horas, presentan picos fuertes de óxidos como el α Fe₂O₃, δ Fe₂O₃ ó Fe₃O₄, además de picos (con el mismo orden de intensidad) del Ba Fe₁₂O₁₉. Para una muestra de S_1 con $t_s = 1$ hora, el difractograma refleja picos intensos del Ba Fe₁₂O₁₉ con picos débiles (< 3%) del α Fe₂O₃. El estudio de la microestructura de las muestras de S_1 , utili-

zando microscopía electrónica de barrido, arrojó tamaños de grano para $t_g = 1h$ de $1,5 \mu$ y de 10μ para 4 horas.

Magnetoópticamente se investigaron los tiempos $t_g = 0,5, 1h$ y $4h$ para S_1 y $6,5, 2$ y $4h$ para S_2 . Después del pulido mecánico se trató la superficie de las muestras con una solución al 20% de HCl hirviente.

En la fig. 2 se presenta $\delta_e = \delta_e(\omega)$ para una muestra de S_2 con $t_g = 1h$, antes y después del ataque químico y su comparación con la del monocristal (2) para esta serie, los espectros para diferentes t_g son similares entre sí. De la gráfica se ve, que el ataque químico cambia las propiedades magnetoópticas, observándose un crecimiento de δ_e en dos veces para $\hbar\omega$ entre 3 y 4 e.v. Sin embargo, el pico que se encuentra en 4,7 e.v, solo cambia su intensidad en un 20%. El H_3PO_4 hace un efecto similar en el EEK y la acción de ambos ácidos se estabiliza a partir de los 30 seg. de ataque.

Los resultados de las mediciones sobre S_1 se muestran en la fig. 3. Para la muestra con $t_g = 1$ hora, las particularidades de $\delta_e = \delta_e(\omega)$ se encuentran para $\hbar\omega = 2,1, 2,5, 2,8, 3,3, 3,8$ y $4,7$ e.v que como se puede apreciar coinciden con las del monocris-

tal del Ba-M (el mismo resultado se obtiene para las muestras de S_2). En la misma fig.3 se puede observar, que los espectros $\delta_e = \delta_e(\omega)$ de S_1 , para $t_g = 0,5$ y $4h$ presentan un cambio en su carácter. Se produce un ensanchamiento e inversión de intensidad, para los picos que se encuentran en 3,3 y 3,8 e.v. Además, de que disminuye δ_e para $\hbar\omega$ entre 2 y 3 e.v. Esta variación del espectro del EEK, coincide con el hecho de que para estas muestras, se detectaron otras fases por DRX (αFe_2O_3 , γFe_2O_3 ó Fe_3O_4) y sus propiedades magnéticas se encuentran por debajo del óptimo.

CONCLUSIONES

Independientemente de las condiciones de obtención de policristales de la ferrita $BaFe_{12}O_{19}$, todas las muestras con buenas propiedades magnéticas (magnetización y fuerza coercitiva) presentan espectros magnetoópticos muy parecidos entre sí y parecidos a su vez al del monocristal. Esto demuestra que los materiales obtenidos con buenas propiedades, tienen una estructura correspondiente al $BaFe_{12}O_{19}$

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al profesor Georgi Sergievich Krinichik su atención para con el presente trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. B.E. Levin, Y.D. Tetriakov y L.M. Letiok "Físico-química, fundamento de obtención, propiedades y aplicaciones de las ferritas". Moscú. Metalurgia 1979 (En ruso).
2. A.A. Askochenski, E.M. Esperanskaia u A.P. Jreptov. Serie Física T. 44. No. 7, 1980 p. 1480 (Academia de Ciencias URSS). (En ruso)
3. Krinchik G.S., Jreptov A.P., Askochenski A.A. Esperanskaia E.M. u Beliaev G.A. JETP, 72. 2. 699 (1974) (en ruso).
4. Krinchik G.M. Nurmujaedov. JETP, 48, 34, 1965
5. N.I. Shpinkov. "Método anisométrico de medición". Comunicación privada. Facultad de Física de la Lomonosov (Moscú).

Recibido 16-3-82.

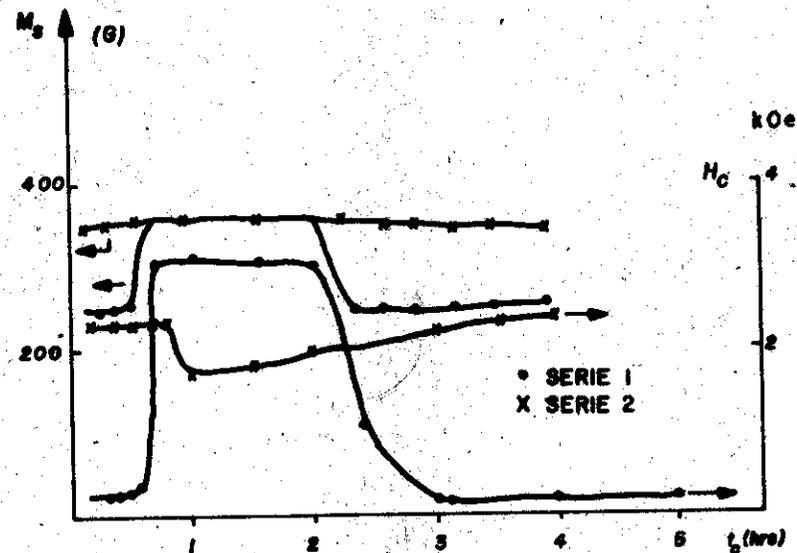


FIG.1 - VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS CON EL TIEMPO DE SINTERIZACIÓN PARA LAS DOS SERIES ESTUDIADAS . -

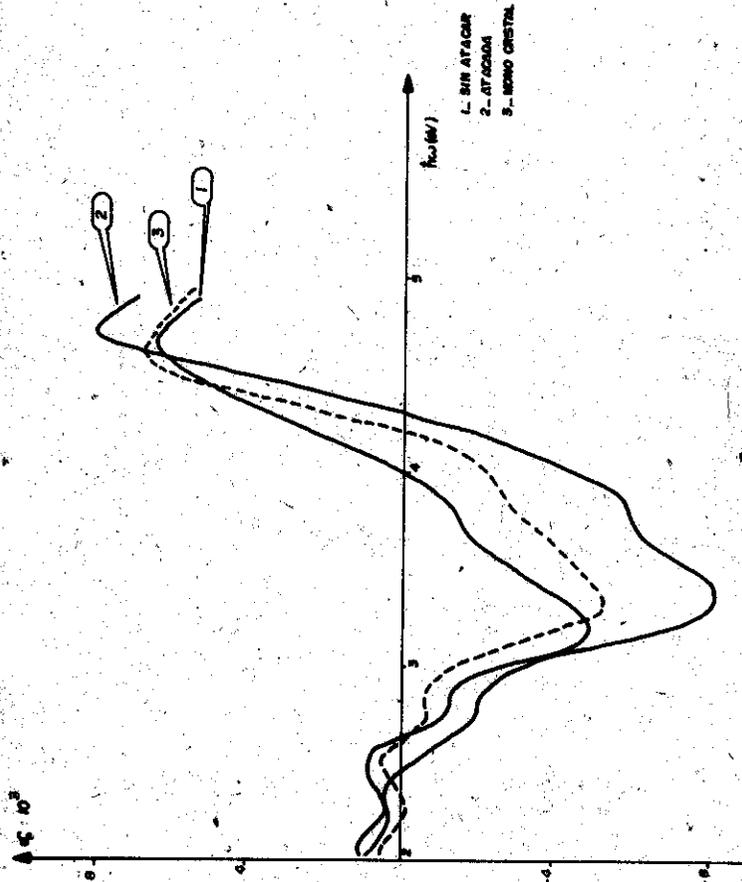


FIG. 2—ESPECTROS $\sigma_0 = \sigma_0(\omega)$, PARA UNA MUESTRA ANTES Y DESPUÉS DEL ATAQUE QUÍMICO DE LA SUPERFICIE Y SU COMPARACIÓN CON EL ESPECTRO DEL MONOCRISTAL. —

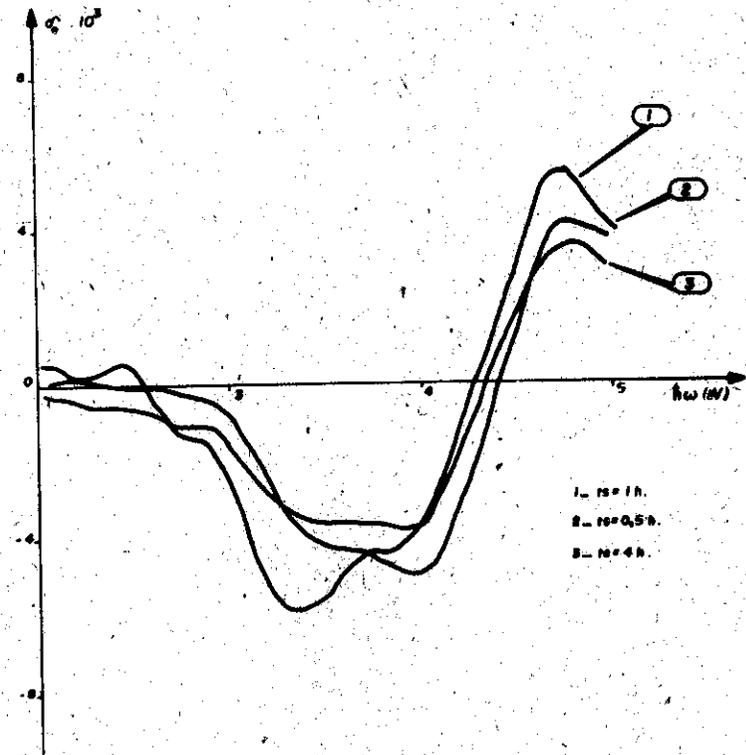


FIG. 3—ESPECTROS $\sigma_0 = \sigma_0(\omega)$, PARA TRES MUESTRAS DE S_1 CON DIFERENTES TIPOS DE SINTERIZACIÓN. —

EFFECTOS COMBINADOS DE LA DIFUSIÓN... LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA Y EL ENVEJECIMIENTO DURANTE LA NITRURACIÓN DE ACEROS ESPECIALES *

Daniel Codorníu Pujals
Dpto Fís. de los Metales
Universidad Central de las Villas

Ma. J. Codorníu Pujals
Dpto Fís. General
Universidad Central de las Villas

RESUMEN

Se estudian los resultados obtenidos en la difusión superficial de nitrógeno por bombardeo iónico de tres aceros con alto contenido de níquel (entre 20 y 26% en peso), aleados además con Al, Ti y Nb. En el presente

* Trabajo realizado con la colaboración del Centro Nacional de Investigaciones Científicas.

trabajo se le dedica especial atención al fenómeno del envejecimiento que tiene lugar por precipitación de compuestos intermetálicos a las temperaturas de nitruración, así como su interrelación con la formación de la capa nitrurada y con las temperaturas de transformación martensítica.

ABSTRACT

The results of surface diffusion of nitrogen by ionic bombardment in three steels with high nickel content (from 20-26% by weight) which are also alloyed with Al, Ti and Nb.

Special attention is here given to ageing which takes place by precipitation of intermetallic compounds in nitrating temperatures and its interrelation with the formation of nitrated layer and with the martensitic transformation temperatures.

INTRODUCCIÓN

Los aceros aleados con un alto por ciento de níquel y con elementos tales como Al, Ti y Nb; además de presentar la característica de la transformación martensítica inversa (1), sufren envejecimiento durante el calentamiento por la precipitación de compuestos intermetálicos, tales como δ' -Ni₃Ti, η -Ni₃Ti, Ni₃Al y otros (2,3). Tal proceso de envejecimiento debe influir sobre la posición de los puntos martensíticos, por cuanto estos precipitados alteran

la composición de elementos austenitizadores en la matriz.

Es de particular interés la circunstancia de que estos procesos de envejecimiento pueden ocurrir en el rango de temperaturas normales de nitruración (de 400 a 800°C) y en tiempos relativamente cortos. Kokorin, Gorbach y sus colaboradores han observado envejecimiento en la martensita de aceros de este tipo a 650°C en el transcurso de 30 min. (4) Si a esto se une el hecho de que la transformación martensítica inversa ocurre en el intervalo de 500 a 700°C (5), es evidente que durante la nitruración de estos aceros entre 500 y 600°C habrá una combinación de 3 importantes procesos:

- a) la difusión del nitrógeno con la correspondiente formación de nitruros de hierro y de los elementos aleados.
- b) la transformación martensítica inversa que puede variar el estado físico antes o durante el propio proceso de nitruración.
- c) la precipitación de elementos intermetálicos.

Todos estos elementos han de ser tenidos en cuenta al analizar las características obtenidas en la estructura de los aceros como resultado de la nitruración y el posterior enfriamiento.

El objetivo del presente trabajo es analizar precisamente el resultado de la nitruración iónica de un grupo de aceros del tipo señalado, a la luz de la consideración de

los diferentes procesos que tienen lugar simultáneamente.

MATERIALES Y MÉTODOS

La composición química de los aceros estudiados es la siguiente (en % en peso):

	Ni	Al	Nb	Ti	C
6534	26,6	0,03	0,17	2,65	≤0,04
6539	26,7	2,1	0,18	0,3	≤0,04
6540	26,4	2,24	0,33	2,95	≤0,04

Las aleaciones fueron homogeneizadas y laminadas, preparándose muestras planas alargadas de dimensiones 35 x 3 x 0,5 mm. Dichas muestras fueron recocidas durante 2 horas a 1100°C y enfriadas en agua para obtener un estado fundamentalmente austenítico. Una parte de las muestras, después del recocido, se enfrió en nitrógeno líquido con lo cual se obtuvo alrededor de un 80% de martensita.

La nitruración fue realizada por el método de bombardeo iónico en el equipo construido para este fin por el Ing. Carlos Lariot en el Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Una descripción del fundamento y de las principales partes del equipo aparece en (6).

Las temperaturas de nitruración fueron de 500, 550 y 600°C y los tiempos oscilaron entre 1 y 2 horas. Estos tiempos, aunque resultan relativamente menores que los que

se utilizan normalmente, se escogieron así con el objetivo de analizar los primeros estadios del proceso, en los cuales la concentración del nitrógeno en las zonas interiores de la muestra tuviera aún valores bajos.

El medio saturante es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, cuya composición se regula mediante una válvula en el sistema. La presión en el recinto de nitruración se mantuvo en el orden de los 3 torr.

El enfriamiento de las muestras después de la nitruración se realizó relativamente rápido (~ 50°C/min.) mediante la inyección de hidrógeno al sistema.

Después de nitruradas las muestras fueron analizadas por Rayos-X en el difractor del equipo TUR-61M con radiación de hierro.

Para el análisis metalográfico, las muestras fueron cortadas por su parte media, puliéndose mecánicamente la sección transversal de las mismas, después de lo cual fueron atacadas con nital al 4%. Las microfotografías se tomaron con una cámara de 24x36mm en el microscopio metalográfico NEOPHOT-21.

Debido al pequeño poder de penetración de los Rayos-X en nuestras muestras (~ 20 μ), a manera de comprobación de las fases indicadas por las microfotografías, se realizó el análisis de Rayos-X por capas. Para ello se rebajaron capas de la muestra mediante un cuidadoso pulido mecánico

y se tomaron los difractogramas a distintas profundidades de la superficie de la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se resumen los principales resultados obtenidos en el análisis metalográfico y roentgenográfico de los aceros nitrurados por bombardeo iónico.

El aspecto más significativo de dicha tabla es el hecho de que independientemente del estado inicial, el constituyente fundamental de las capas nitruradas en todos los casos es la austenita nitrogenada. Para la aleación 6534 nitrurada desde un estado puramente austenítico a 500°C, el resultado es la aparición de una capa que según se obtiene de los rayos-x es también austenítica, aunque la misma se puede definir bien en el microscopio óptico, posiblemente por los cambios que en ella produce la formación de nitruros de los elementos aleados (Fig. 1).

Un resultado aparentemente paradójico es el de ese propio acero nitrurado a 600°C. En el análisis microscópico (Fig. 2) puede apreciarse la aparición de martensita en los granos austeníticos. Sin embargo, el acero estaba inicialmente en estado austenítico. Si suponemos que el nitrógeno estimula la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en el enfriamiento, entonces prioritariamente debería aparecer martensita en la capa nitrurada, sin embargo el análisis de R-X arroja so-

lamente líneas de la fase δ en este caso (aunque las mismas están ligeramente desdobladas, indicando una gran inhomogeneidad en esa capa). La explicación puede encontrarse si tenemos en cuenta que a 600°C los procesos difusivos están suficientemente activados como para que en 2 horas se produzca una precipitación apreciable de compuestos intermetálicos de los elementos aleados; es decir, que estamos en condiciones de envejecimiento de la austenita. Estos compuestos son fundamentalmente del tipo Ni_3Ti , lo cual implica un empobrecimiento en níquel de la austenita. Dicho empobrecimiento en níquel provoca el ascenso de la temperatura de inicio de la transformación martensítica y por consiguiente, la posibilidad de la reacción $\gamma \rightarrow \alpha$ en el enfriamiento, incluso lento, desde la temperatura de nitruración hasta la temperatura ambiente. Sin embargo, dicha reacción no se produce en las capas superficiales, por cuanto se sabe que el titanio tiene una gran afinidad por el nitrógeno (7) y se formará el TiN con preferencia al Ni_3Ti , el cual no precipitará en aquellas capas más superficiales en las cuales el Ti se agote con la formación del nitruro correspondiente. Así pues, la capa que se forma, además de estar endurecida por la precipitación del TiN está estabilizada con respecto al envejecimiento, pues el níquel no tiene contraparte para formar el compuesto intermetálico.

Aunque no exactamente para 600°C-2h, nosotros habíamos detectado el efecto de subida del punto M_s por envejecimiento a 500°C-6h, 650°C-4h y a 750°C-3h. Obsérvese el efecto encontrado para el 1er. caso (Fig. 3).

La hipótesis arriba expresada da explicación a una serie de resultados que se obtuvieron anteriormente por otros métodos de nitruración. Así por ejemplo, obsérvese en la fig. 4 la aparición de martensita en el interior de la muestra (y no en la capa) del acero 6534 nitrurado 1h a 600°C por el método eléctrico en la cámara de altas temperaturas.

Pasemos ahora a analizar la presencia de γ' como fase mayoritaria en las capas de los aceros en estado inicial martensítico. Esto implica la suposición de que baja la influencia del nitrógeno que difunde tiene lugar la reacción inversa $\alpha \rightarrow \delta$ en las zonas más superficiales y que en las zonas interiores, menos ricas en nitrógeno, tal reacción no se produce.

Ante esto hay que retomar la idea de la posibilidad de que en este último caso, a las temperaturas de nitruración, el nitrógeno baje el punto A_s , es decir, active el inicio de la transformación martensítica inversa. Esto quiere decir que δ' no se formará a partir de α directamente, sino como resultado de la transformación $\delta \rightarrow \delta'$ (como ocurre en el sistema Fe-N entre 590 y 680°C). Ahora

bien, está claro que tal reacción sólo se producirá para contenidos apreciables de nitrógeno, lo que equivale a decir tiempos largos o temperaturas elevadas de saturación.

En este caso por ser tiempos cortos (2 horas) y temperaturas no mayores de 600°C no se observan δ' ni ϵ que han sido encontrados en estos mismos aceros para tiempos mayores y temperaturas más elevadas (8).

El análisis de rayos-X no arrojó la presencia de otras fases en la capa diferentes de δ . El ejemplo de las figuras 5 y 6 muestra que la capa superficial es austenítica y el interior martensítico, estando ausentes las capas de nitruro de hierro.

De la tabla 1 se puede observar que los mayores espesores de capa se obtienen para el acero 6539, el cual contiene siempre martensita al inicio del proceso en más o menos cantidad.

CONCLUSIONES

1. Se demuestra que en los aceros estudiados para tiempos cortos de nitruración, el constituyente fundamental de la capa de difusión es la austenita nitrogenada.
2. Se plantea un posible mecanismo de formación de dicha capa teniendo en cuenta el envejecimiento y la

activación de la transformación martensítica inversa.

RECONOCIMIENTOS

Deseamos expresar nuestra gratitud al Ing. Carlos Lariot que nos orientó y nos brindó todas las facilidades para el desarrollo de este trabajo, así como a todos los técnicos e investigadores del Laboratorio de Metalografía y Microscopía Electrónica del CENIC por su solidaria colaboración.

BIBLIOGRAFÍA

1. Gorbach V.G., Informe de Investigación. Instituto de Metalofísica. Academia de Ciencias de Ucrania, URSS (1972).
2. Gunko L.P., Kokorin V.V., Fizika metalovi metaloviedienie, URSS, 46,6 1310-1312 (1978).
3. Zemtsova N.D., Malishev K.A., Memorias de la Conferencia Internacional de transformación martensítica - 77 pág. 238-242, URSS (1977).
4. Kokorin V.V., Gorbacha V.G., Samsonov Yu.I., Gunko L.P. Metaloviedienie i termicheskaya obrabotka metalov, No. 11, 32 (1979)
5. Codorniu D, Belotsky A.V., Memorias de la I Conferencia de Ciencias Técnicas. Universidad Central de las Villas (1980).
6. Lariot C., Tesis de especialidad, Universidad de Nancy Francia (1974).

7. Lajtin Yu M., Kogen Ya D., Azotirovanie stali. Mashinostroenie, URSS (1976)

8. Codorniu D., Belotsky A.V., Memoria científica de la facultad de Química y Física. Universidad Central de las Villas (1981).

TABLA I

RESULTADOS DE LA NITRURACION IONICA

ALEACION	ESTADO INICIAL	TEMPERATURA DE NITRURACION (°C)	TIEMPO DE NITRURACION (hs)	ESPESOR DE CAPA (μm)	FASES PRESENTES (1)	FASES PRESENTES (2)
6534	Austenítico	500	2	30	γ	γ
6534	Austenítico	600	2	20	γ^*	$\gamma + \alpha_m$
6539	Austenítico-Martensítico	500	2	96	γ	$\alpha_m + \gamma_{res}$
6534	Martensítico	500	2	13	$\gamma + \alpha_m$	α_m
6534	Martensítico	600	2	40	γ	α_m
6539	Martensítico	550	1	180	γ	α_m
6540	Martensítico	500	2		$\gamma + \alpha_m$	$\gamma + \alpha_m$
6540	Martensítico	550	1	70	γ	$\alpha_m + \gamma_{res}$
6540	Austenítico	550	1	No se observa	γ	γ

(1) en una capa de 20 μm a partir de la superficie.

(2) en el metal base

(*) Las líneas de la fase γ en el patrón de R-X están ligeramente desdobladas, lo que indica una gran heterogeneidad en la composición.



Fig.1 6534 2h 500°C NI ($m_p = 75X$)



Fig.2 6534 2h 600°C NI ($m_n = 75X$)

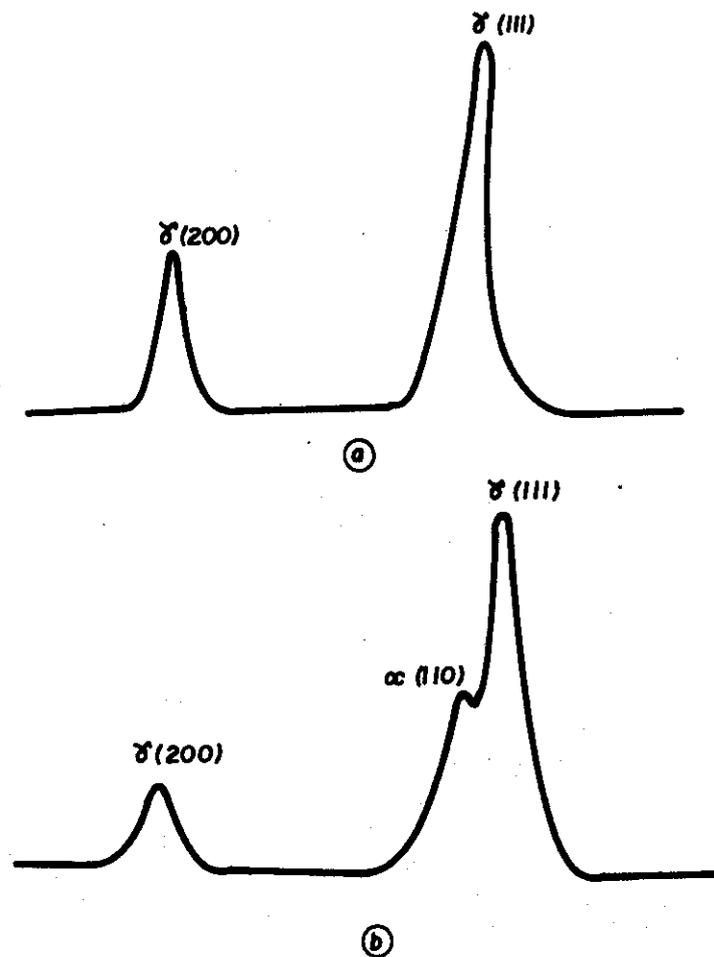


Fig.3 - COMPARACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE LA ALEACIÓN 6534 CALENTADA A 1100°C - 2 H Y **(a)** ENFRIADA EN AGUA Y CALENTADA POSTERIORMENTE A 550°C - 6 H Y ENFRIADA EN AGUA **(b)**

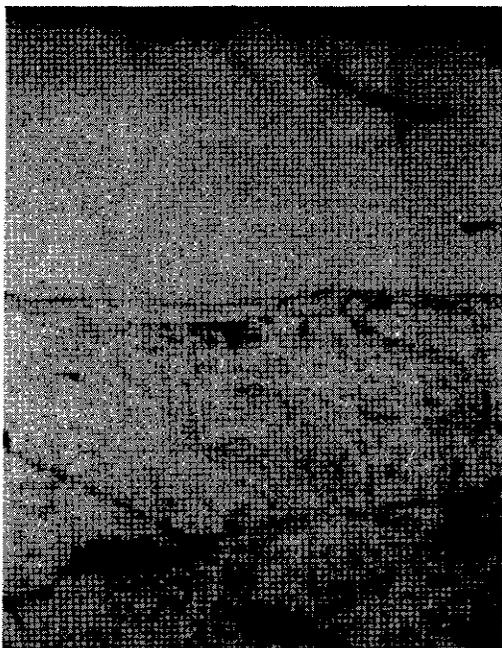


Fig.4 6534 1h 600°C ($m_n = 63X$)



Fig.5 6534(X) 2h 600°C NI ($m_H = 80X$)

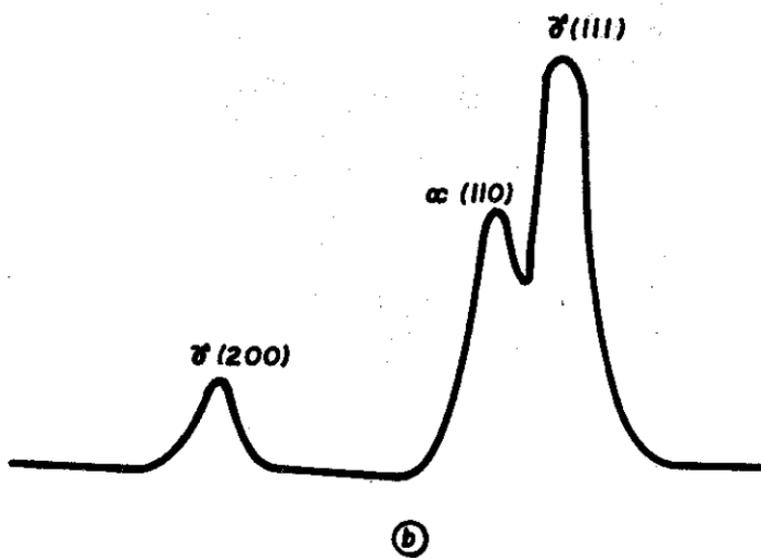
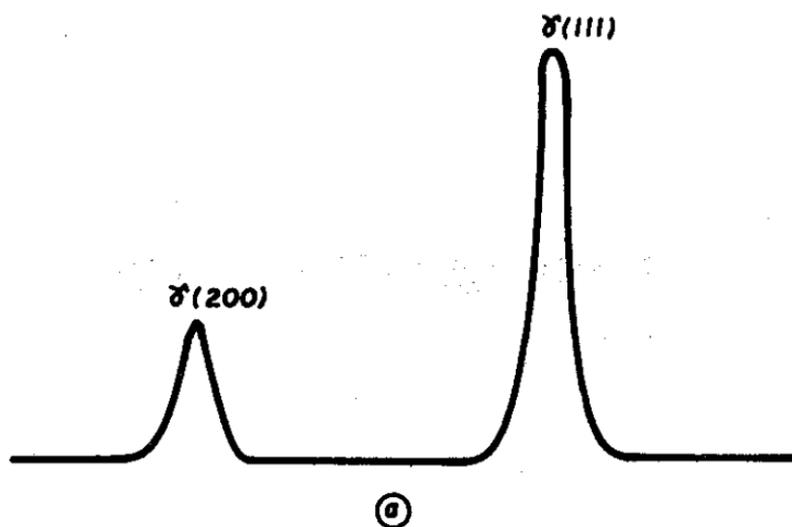


Fig.6_ COMPARACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE LA MUESTRA DEL ACERO 6534 NITRURADA A 600°C - 2 h., DESDE EL ESTADO MARTENSÍTICO. _

a_ TOMADO SOBRE LA SUPERFICIE NITRURADA

b_ TOMADO DESPUÉS DE REBAJAR LA MITAD DE LA CAPA NITRURADA ($\sim 10 \mu\text{m}$)

CARACTERÍSTICAS DE PROGRAMACIÓN DE CELDAS DE MEMORIA EPROM

Magali Estrada

José Folgueras

ICID

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran algunos resultados experimentales de la programación de celdas EPROM, mediante la inyección de electrones acelerados en el canal. Este mecanismo, no obstante ser ampliamente utilizado, se encuentra poco estudiado en la literatura, debido a lo complejo que resulta su análisis por la presencia de dos cam-

pos eléctricos perpendiculares entre sí. En este trabajo se incluyen los resultados obtenidos, explicándolos mediante fenómenos físicos que ocurren en la estructura durante la programación. Se llega a algunas conclusiones útiles para el diseño de las celdas.

ABSTRACT

In this work, some experimental results on the programming of EPROM cells by the injection of electrons accelerated in the channel are shown. This mechanism, although widely employed, has not been very much studied in the literature, on account of the complexity of the analysis due to the existence of two mutually perpendicular electric fields.

The results obtained in this work are presented and explained in terms of the physical phenomena that take place in the structure during programming, arriving to some conclusions useful for the design of the cells.

INTRODUCCIÓN

Existen diferentes mecanismos que permiten inyectar electrones desde el sustrato hacia la compuerta flotante en una estructura MOS [1]. Uno de los más utilizados en las celdas de memoria [2] se basa en la inyección en

el Si O₂ de electrones acelerados en el campo eléctrico a lo largo del canal debido al voltaje entre Drenaje y Fuente (V_{DS}) cuando al mismo tiempo existe un voltaje entre compuerta y sustrato capaz al menos de producir la inversión de éste hasta una distancia de la fuente suficiente para que los electrones alcancen la velocidad de saturación. En este mecanismo se requieren canales cortos para que los electrones puedan alcanzar la velocidad de saturación antes de la aparición del pinch-off [3].

No obstante, la presencia de 2 campos eléctricos perpendiculares entre sí, hace complejo el análisis de este tipo de inyección, no existiendo hasta el momento un modelo teórico para el mismo.

En este trabajo se muestran los resultados experimentales del comportamiento de una estructura como la que se muestra en la Fig. 1, brindándose una explicación cualitativa de los fenómenos físicos que tienen lugar y que permiten interpretar los resultados experimentales, así como llegar a recomendaciones útiles para el diseño de este tipo de celdas.

ESTRUCTURA ANALIZADA

En la fig 1 se muestra la celda EPROM que se estudia en el presente trabajo. Entre el Drenaje y la Fuente se aplica un voltaje suficiente para provocar saturación de

la velocidad de los electrones. El largo del canal se escoge del orden de $3,5 \mu\text{m}$ para lograr que en un determinado rango de valores de V_{DS} y V_{GS} , ocurra la saturación de velocidad de los electrones antes de la aparición de Pinch-off (Ver Fig. 2a)

La inyección de electrones producirá una acumulación de carga negativa junto a la compuerta F, que hará que haya que aplicar un mayor voltaje a la compuerta externa G para que se invierta el canal en la superficie del silicio, variando el voltaje umbral de la estructura (V_{TM}). Este voltaje está relacionado [4] con el voltaje necesario en F para invertir la superficie (V_{T0}) según la expresión (1).

$$V_{TMO} = V_{T0} \frac{C_T}{C_{FG}} \quad (1)$$

donde C_{FG} - capacidad entre F y G

$$C_T = C_F + C_{FD} + C_{FS} + C_{F1} + C_{FG}$$

y C_F - capacidad entre F y el sustrato bajo el óxido fino.

C_{FD} y C_{FS} - capacidad entre F y fuente y drenaje.

C_{F1} - capacidad entre F y sustrato bajo óxido grueso.

A su vez:

$$C_{FG} = l_{pl} \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_o}{X_0} (l + l_{os} + l_{od})$$

$$C_F + C_{FD} + C_{FS} = \frac{\epsilon_o \epsilon_o}{X_2} \cdot Z (l + l_{os} + l_{od})$$

$$y \quad C_{F1} = \frac{\epsilon_o \epsilon_o}{X_3} (l_{pl} - Z) (l + l_{od} + l_{os})$$

donde l_{od} y l_{os} - sobrelapamiento de drenaje y fuente respectivamente.

l - largo del canal

l_{pl} - largo del policilicio 1 (F)

Z - ancho del canal

X_2 - espesor del óxido entre F y G

X_3 - espesor del óxido grueso.

$$y \quad V_{TM} = V_{TMO} + \frac{Q_F}{C_{FG}} \quad (2)$$

donde Q_F - la carga inyectada

V_{TMO} - es el voltaje umbral antes del comienzo de la inyección

Una expresión general que relaciona a V_{GS} con el voltaje V_{FS} aplicado a la compuerta flotante es la siguiente [4].

$$V_{FS} = \frac{C_{FG}}{C_T} V_{GS} \left(1 + \frac{C_{FD}}{C_{FG}} \frac{V_{DS}}{V_{GS}} - \frac{Q_F}{C_{FG} V_{GS}} \right) \quad (3)$$

Como puede observarse en (3), el incremento de V_{TM} permite seguir el comportamiento del proceso de inyección.

La programación de las celdas se realizó utilizando un generador de pulsos con 2 salidas independientes para V_{DS} y V_{GS} con amplitud variable entre 0 y 30 V y anchos de pulsos entre 10 y $100 \mu\text{s}$, puede emplearse pulso a pulso o con trenes de 1 a 99 pulsos.

La determinación de V_{TM} se realizó por el método de extrapolación de la curva $I = F(V_{DS})$ para $V_{GS} = V_{DS}$, tomando como valor de V_{TM} el intersección de la curva con el eje de voltaje [4].

En las curvas de las Fig. 3, 4 y 5 se ha representado la variación del voltaje umbral durante la programación con respecto al valor inicial, en función del tiempo para diferentes valores de V_{DS} y V_{GS} .

. En ellos se observa lo siguiente:

- 1) A mayor valor de V_{GS} para un V_{DS} fijo, se obtiene una pendiente inicial de la curva mayor, lo que indica una mayor densidad de corriente de inyección y por lo tanto un menor tiempo para alcanzar un valor dado de V_{TM} , Figs. 3 y 4.
- 2) Para cada V_{GS} se observa un valor de V_{TM} max. que tiene una débil dependencia de V_{DS} [4]. En la Tabla 1 se muestran en detalle estas dos dependencias. También se ha calculado el voltaje mínimo en la compuerta flotante V_{FS} min para el cual se detiene el proceso de inyección y se obtiene el valor máximo de voltaje de umbral. Como se ve este voltaje depende ligeramente de V_{GS} y de V_{DS} .
- 3) En la Fig. 2a. se muestra la curva correspondiente al umbral de la zona de inyección, curva 2. El menor valor de voltaje entre drenaje y fuente para el cual se ob-

servó inyección fue de 9,6V para un valor de V_{GS} de 32V. Mientras que el menor valor de V_{GS} para el cual se observó inyección fue de 14V.

También en este gráfico se ha dibujado la curva teórica correspondiente a la zona de formación de pinch-off y a la saturación de velocidad, curva 1.

En [4] se hace un análisis detallado de este último gráfico, demostrando su buena coincidencia con los valores experimentales medidos, cuando para el mismo se utiliza la expresión de corriente propuesta por Ihantola y Moll [5] y cuando se toma la corrección al modelo del transistor debida a la presencia de la compuerta flotante. En la estructura puede producirse inyección debido a dos mecanismos, el de aceleración en el canal cuando se alcanza la velocidad de saturación antes que el pinch-off y el que se observa cuando hay pinch-off. Esto como se verá posteriormente, determina dos velocidades de variación en el incremento del voltaje umbral de la estructura. El comienzo de la inyección por saturación de velocidad se observa para valores de campo eléctrico longitudinal, ligeramente superiores al campo crítico de 2×10^4 V/cm [3].

Esta curva 1 no permite hacer un análisis del proceso de inyección en la estructura, ya que la misma varía con el tiempo; a medida que se incrementa la carga en la compuerta flotante varía V_{TM} y por lo tanto el valor de V_{GS}

para el cual aparece el Pinch-off. Este inconveniente se elimina dibujando este mismo gráfico en dependencia del voltaje en la compuerta flotante, tal y como se muestra en la Fig. 2b. Esta conversión se realiza utilizando la expresión (3). Esta curva independiente del momento de programación de la celda la utilizaremos para analizar las características dinámicas de programación que se muestran en las Figs. 3, 4, 5.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

1) El menor valor de V_{GS} para el cual se obtiene inyección por saturación de velocidad es del orden de 21V. El voltaje en la compuerta flotante en este caso antes del comienzo de la inyección será del orden de 14V según la expresión (3), para los siguientes parámetros de la estructura: (ver Fig 2b).

Q_{os}, ℓ_{od}	- 1.25 μm
ℓ	- 3.5 μm
ℓ_{p1}	- 18 m
X_2	- 1250 Å
X_3	- 5400 Å
Z	- 6 μm

El campo longitudinal que acelera los electrones hacia el drenaje se obtiene mediante V_{DS} . Para que haya saturación de velocidad el mismo debe ser superior a $2 \cdot 10^4$ V/cm.

Por otro lado el voltaje V_{GS} debe garantizar la formación del canal entre fuente y drenaje al menos hasta la coordenada Y1 donde el voltaje con respecto a la fuente hace que se alcance el campo eléctrico crítico. En este caso esto ocurrirá junto al drenaje prácticamente. Como el potencial en la superficie entre Si y el SiO_2 es $\phi_s = 2 \phi_F + V(Y1)$, el voltaje necesario en la compuerta flotante para lograr la inversión del substrato será $V_{FS} = V_{T0} + V(Y1)$. Como V_{T0} es 3,1 V, $V(Y1) = 11V$ lo que concuerda con el valor experimental de $V_{DS} = 10,5$ V correspondiente a $V_{FS} = 14V$. El menor valor de V_{GS} para el cual ocurre inyección es de 14V pero el mecanismo en este caso es debido al Pinch-off.

2) De la Tabla 1 se observa que el menor valor de V_{FS} para el cual se obtuvo inyección oscila alrededor de un valor de 8,5V y resulta prácticamente el mismo independientemente del régimen en que comienza la inyección de la celda. Por ejemplo, las curvas con $V_{GS} < 21$ V corresponden a programación en el régimen II con formación de Pinch-off todo el tiempo, mientras que para $V_{GS} > 21$ V comienzan con saturación de velocidad y luego pasan a Pinch-off. Esto permite determinar el valor máximo de V_T M_{max} hasta el cual se puede programar una celda dada.

3) En las Fig. 3, 4 y 5 se muestran las curvas de variación de V_{TM} con el tiempo de programación para diferentes valores de V_{DS} y V_{GS} . En ellas se pueden observar las siguientes características. Inicialmente se observa una variación rápida de V_{TM} con el tiempo, luego una zona de transición y por último una zona de incremento más lento de V_{TM} .

La primera zona corresponde al régimen de inyección por saturación de velocidad. Esto debe ocurrir, según la Fig. 2b, para valores de $V_{FS} > 14V$.

Si expresamos este valor a través de V_{GS} y localizamos los puntos en las curvas experimentales, señaladas en las figuras, vemos que se observa una buena concordancia entre el valor previsto y la zona donde ocurre el cambio de pendiente. Si el V_{GS} inicial es lo suficientemente bajo para que V_{FS} esté por debajo de los 14 V la programación ocurrirá todo el tiempo debido al segundo mecanismo (régimen II). Ver curvas para $V_{GS} = 21V$ en la Fig. 3.

La pendiente de la curva en la zona de incremento rápido depende de V_{GS} , ya que en el régimen de saturación de velocidad, el aumento de V_{GS} implica una reducción de la barrera de potencial y por lo tanto aumento de la inyección. En las Fig. 3 y 4 puede observarse esta de-

pendencia.

En la Fig. 6 se ha dibujado un gráfico la variación de V_{TM} con el tiempo en función de un valor de campo E_S que definimos como el voltaje entre drenaje y fuente entre el largo del canal $E_S = V_{DS}/\ell$. Se han trazado como ejemplo curvas para dos V_{GS} diferentes. A través de estas curvas puede determinarse el tiempo de programación de una celda para un largo dado de canal, y viceversa. De lo dicho anteriormente se desprende que, para programar una celda resulta conveniente escoger los parámetros que permitan trabajar en el Régimen I de inyección por saturación de velocidad. Esto puede hacerse utilizando la curva 1 de la Fig. 2b. Debe escogerse un valor de V_{GS} tal que la variación de V_{TM} que se desee obtener al final de la programación ocurra todo el tiempo en el Régimen I. En nuestro caso para ΔV_{TM} de 10 V partiendo de $V_{TM0} = 4,5V$, V_{GS} debe ser superior a los 30 V.

Una vez seleccionado el valor de V_{GS} se ajusta el valor de V_{DS} por las curvas de las Fig. 5 ó 6, partiendo del tiempo deseado de programación. Debe señalarse como un valor razonable de $\Delta V_{TM}/\Delta T = 10^2$ a 10^3 V/s. Los valores del campo E_S pueden encontrarse entre 4×10^6 y $4,6 \times 10^6$ V/cm. Si se aumenta más el campo longitudinal el incremento de V_{TM} con el tiempo tiende a dismi-

nuir, y si lo disminuimos mucho más, entonces se incrementará en forma no permisible el tiempo de programación.

Otro aspecto importante resulta el poder evaluar la influencia de variaciones de los parámetros de la estructura como X_0 y l sobre el régimen de programación. Esto puede hacerse a través de los gráficos de las Fig. 2b y 6. Por ejemplo, una variación de l en $0,5 \mu\text{m}$ puede dar lugar un incremento del tiempo de programación en unas 10 veces, de 23 ms a 220 ms, para $V_{DS} = 15 \text{ V}$ y $V_{GS} = 30\text{V}$.

CONCLUSIONES

En el trabajo se analizan las características experimentales de programación de celdas EPROM. Se muestra la forma de utilizar algunos de los resultados y curvas a las que se llegan para el diseño y análisis de estas celdas.

RECONOCIMIENTOS

Los autores desean dejar constancia de su agradecimiento al C.Dr. Melquiades de Dios Leyva y al C.Dr. Carlos Trallero Giner, ambos de la Fac. de Física Matemática de la Universidad de La Habana por su discusión de algunos aspectos de este trabajo.

Igualmente agradecemos al Lic. J. Mesa la realización del generador de pulsos y parte de las mediciones.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 T.H. Ning, S.S. Electronics V 21 273-282, (1978)
- 2 B. Rössler, IEEE Tran on ED - 24, nº 5, 606-610, (1977)
- 3 S. R. Hofstein, G Warfield, IEEE Tran. on ED, ED-12, Nº3, 129-138, (1965).
- 4 J. Folgueras, M. Estrada, J. Mesa - II Conferencia Científica de la Fac. Físico Matemática U.H.
- 5 H.K.J. Ihantola, J.L. Moll S.S. Electronics V7, 423-430, (1964)

TABLA 1

V_{GS} (V)	$V_{TM}/max.$ (V)	V_{DS} (V)	V_{FS} (V)	$V_{FS\ min}$ (V)
26	17,5	12	17,9	8,73
26	18,5	15	18	8,08
26	18,5	18	18	8,21
26	19,5	24	18,4	7,749
26	19	20	18,2	7,938
31	23	12	21,2	8,1
26	18,5	12	17,9	7,96
31	23	12	21,2	8,1
24	15,5	15	16,7	8,88
24	15	12,5		8,48
24	15,8	15	16,7	8,67
24	15,8	12	16,5	8,55
22	13	12	15,2	8,84
22	13,5	12	15,2	8,92
20	11,5	12	13,9	8,65
18	10	12	12,5	8,52
14	6,6	15	10	8,39
14	6,6	12	9,87	9,19

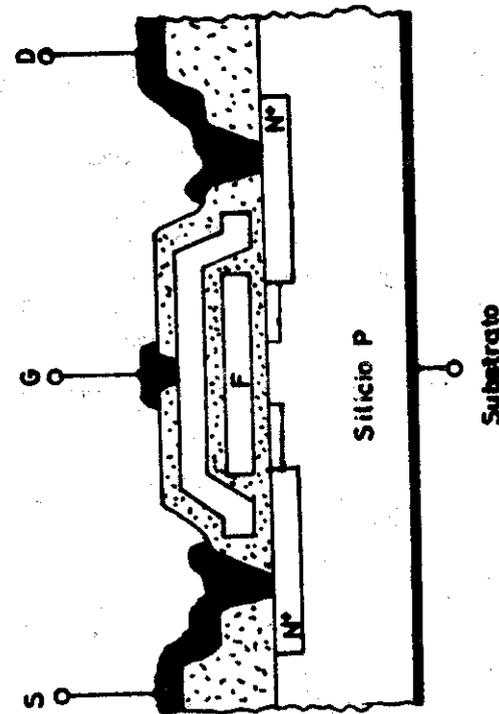
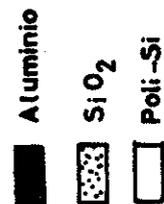


Figura 1

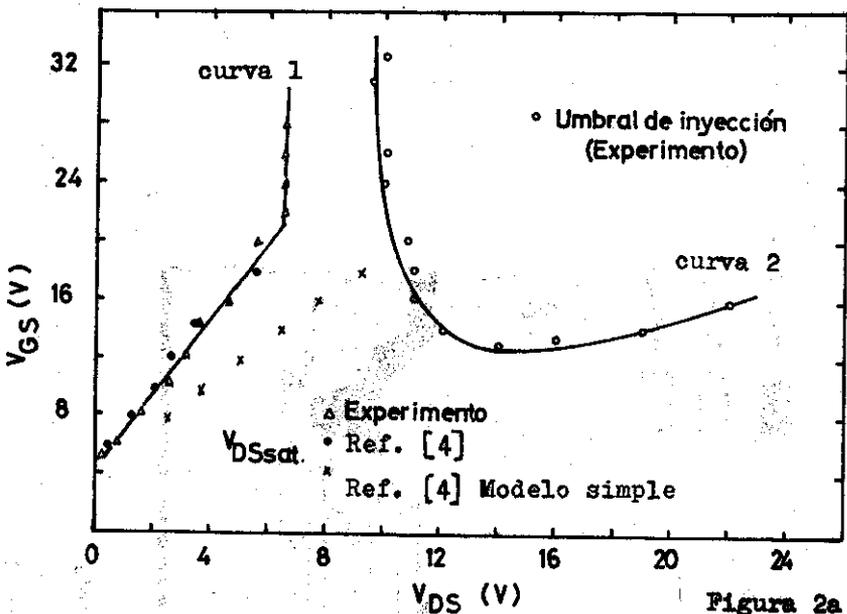


Figura 2a

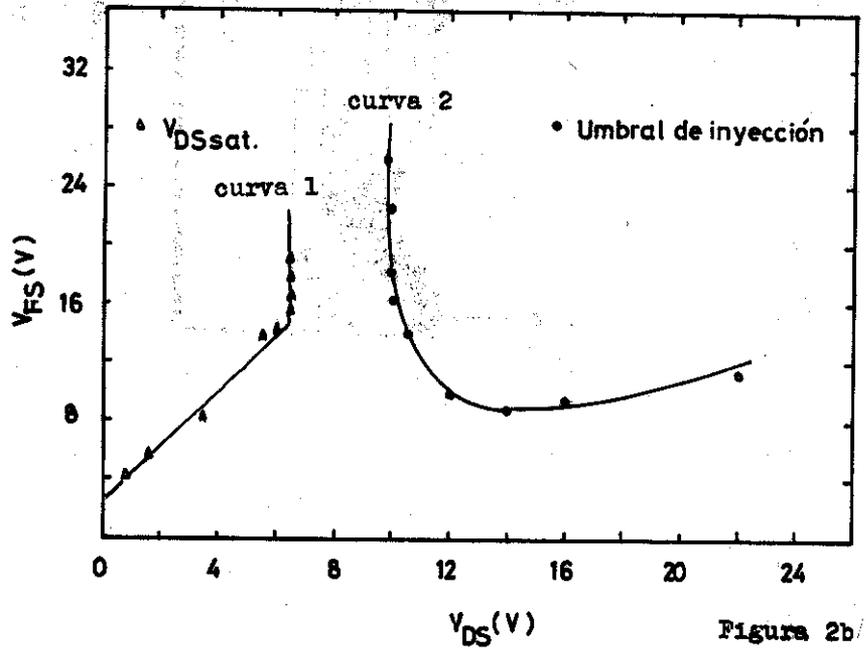
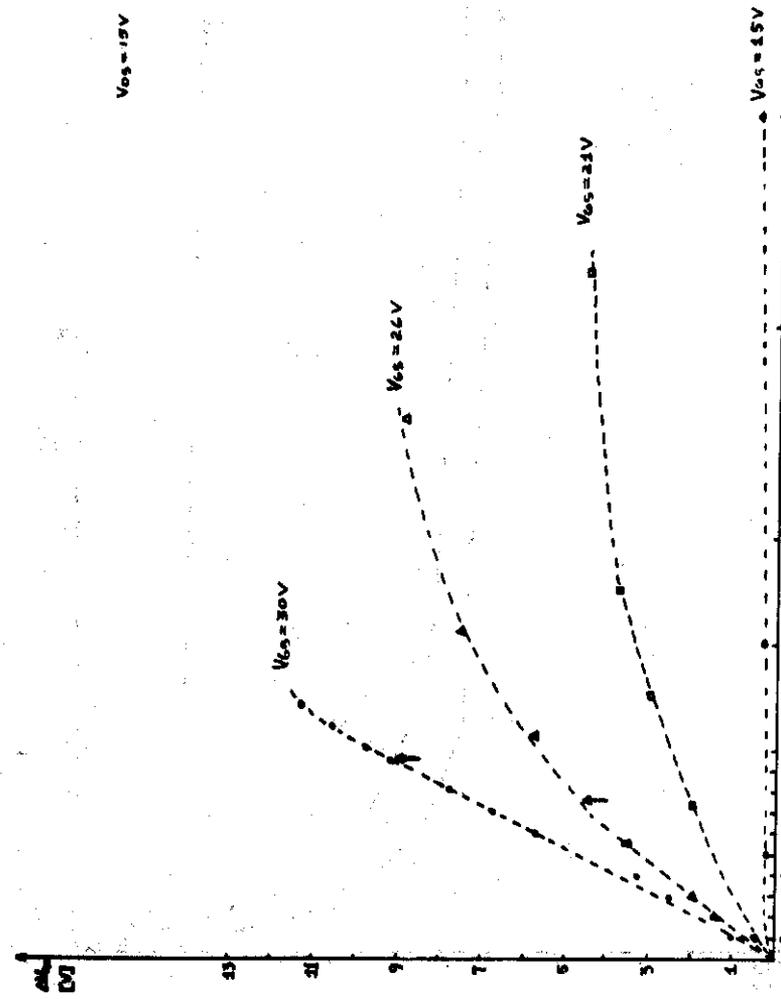
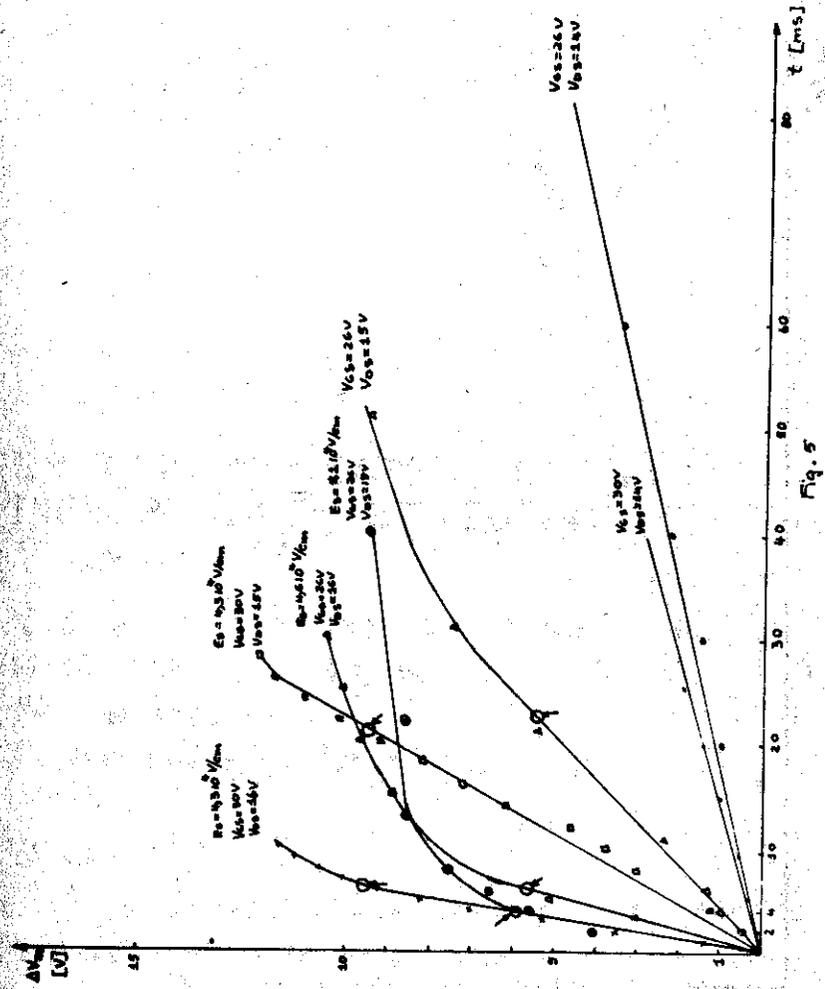
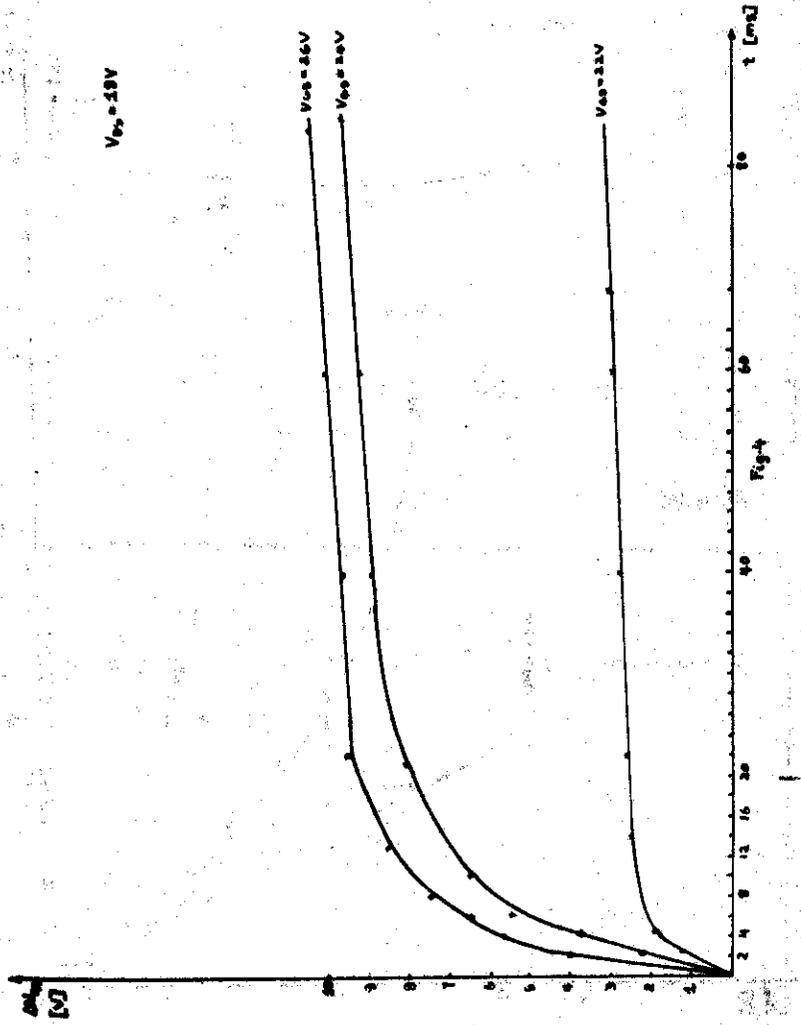


Figura 2b





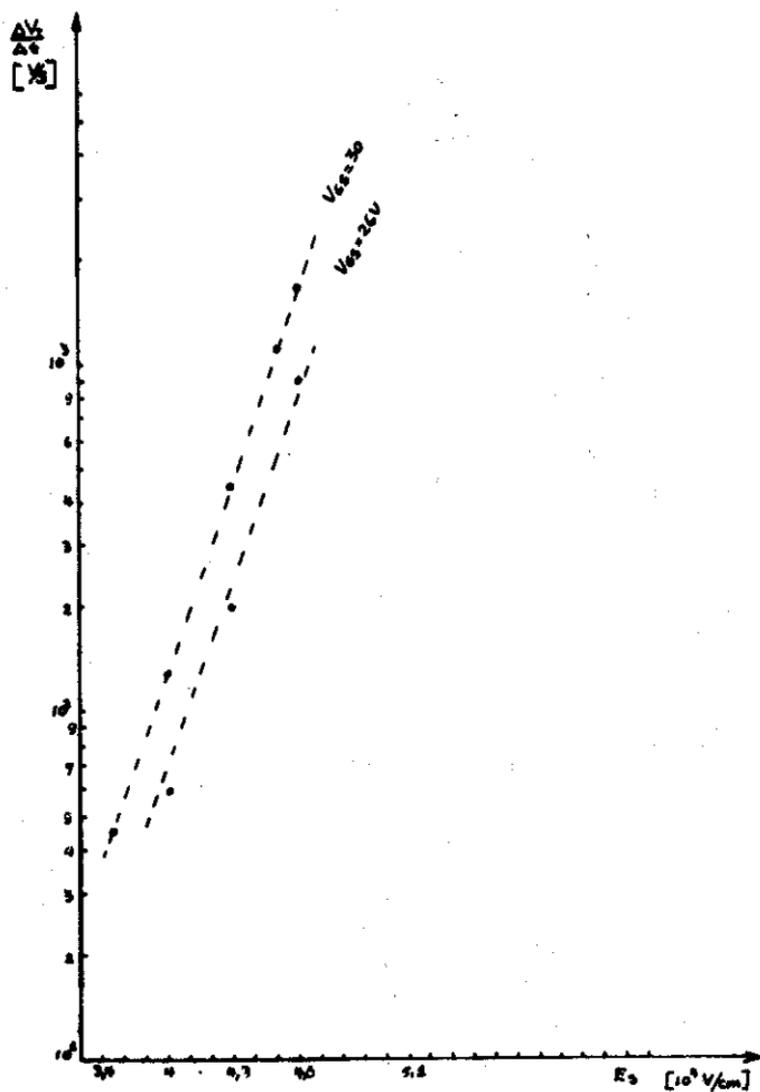


Fig. 6

ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE BENZOÍNAS Y ANÁLOGOS

N. Sánchez, O. Calderón, J. Ibarra,
M. Frómeta y R. Corría.

Fac. de Química
Universidad de Oriente

RESUMEN

Con el objeto de asignar las estructuras de los isómeros estructurales de una serie de benzoínas asimétricas, se determinan las bandas de absorción en el infrarrojo características de los restos aromáticos, sustituidos por los grupos hidroximetilén y carbonilo, en la región com-

prendida entre 400-1600 cm^{-1} , efectuándose la asignación por comparación de las bandas correspondientes a los aldehídos y alcoholes relacionados con los compuestos estudiados y las respectivas benzoinas simétricas.

ABSTRACT

With the purpose to assign the structural isomers structures of an asymmetric benzoin series, the infra red absorption bands characteristic of the aromatic rings, substituted by the hydroxymethyl and carbonyl groups, are determined in the region between 400 and 1600 cm^{-1} being the assignment effected by comparison of the bands corresponding to the aldehydes and alcohols related with the investigated compounds and the respective symmetric benzoin.

INTRODUCCIÓN

Las propiedades físicas y químicas de las benzoinas no simétricas son por lo general muy cercanas entre sí debido a la gran similitud que existe en la estructura de estos compuestos.

Este hecho dificulta su separación, caracterización y estimación de sus proporciones cuando están mezclados.

De lo anteriormente expuesto se deriva la importancia de la aplicación de métodos espectroscópicos en la solución de este problema.

En trabajos anteriores (1) se aplica la espectroscopía ultravioleta con este fin, comparándose las bandas de absorción de los compuestos con las de los aldehídos relacionados. Katrizky y colaboradores han realizado estudios de las posiciones e intensidades de las bandas de absorción características en la región infrarroja para los anillos furánicos (2) y tiofénicos (3) sustituidos en posición 2 y en anillos benzénicos (4).

Las benzoinas presentan espectros vibracionales complejos, a pesar de esto, este trabajo tiene como objetivo evaluar la caracterización de benzoinas y análogos, a través de la influencia que tienen los sustituyentes en la posición y en la intensidad de las bandas de absorción características de los anillos; haciendo especial énfasis en la caracterización de los isómeros estructurales en las benzoinas no simétricas.

Se realiza este estudio mediante la comparación de los espectros infrarrojos de benzoina, furoina, tenoina, benzofuroina, furobenzoina, tienobenzoina, tienofuroina, en estado sólido y en solución con los de los aldehídos y alcoholes relacionados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las benzoinas se sintetizaron según la técnica reportada por Hartman y Dickey (5).

En la tabla No. 1 se relacionan los puntos de fusión, las vibraciones de valencia del carbonilo y del hidroxilo en los espectros infrarrojos en estado sólido y las λ_{\max} y $\epsilon_{\lambda_{\max}}$ de los espectros ultravioleta de soluciones diluidas en ciclohexano.

Los espectros ultravioleta se obtuvieron en un espectrofotómetro SF-4 A de fabricación soviética.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro UR-10 de la Carl Zeiss Jena.

Se obtuvieron los espectros de absorción infrarroja de los aldehídos y alcoholes relacionados en capilar y en solución de cloroformo.

Los espectros de las benzoínas en solución corresponden a soluciones 0,17 molar en cloroformo utilizándose celdas de cloruro de sodio de 0,105 y 0,106 mm, evaluándose los coeficientes de extinción de todas las bandas entre 400-1600. El cloroformo fue purificado según métodos conocido (6).

Los espectros en capilar se obtuvieron con ventanas de cloruro de sodio en la región de 700-3700 cm^{-1} y de bromuro de potasio en la región de 400-700 cm^{-1} . La corrección de los máximos se hizo con una película de polietileno.

RESULTADOS

Se realizó el estudio comparativo de los espectros en estado sólido y en solución de las benzoínas simétricas con los espectros de los aldehídos y alcoholes relacionados en capilar y en soluciones de cloroformo.

Se realizó la comparación de los espectros de los isómeros estructurales benzofuroína, furobenzoína, tienobenzoína, tienofuroína con los espectros de los alcoholes y aldehídos relacionados y las benzoínas simétricas en estado sólido y en solución.

En el estudio comparativo se seleccionaron aquellas bandas de absorción que son características y distintivas fundamentalmente por su frecuencia e intensidad.

Los resultados obtenidos aparecen correlacionados en las tablas No. 2, 3, 4, 5, 6. En todos los casos de las comparaciones realizadas con los espectros en estado sólido y en capilar se toman las frecuencias en cm^{-1} y % de transmitancia; y en las comparaciones de los espectros en solución se toman las frecuencias en cm^{-1} análogamente pero con coeficientes de extinción en $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ de las bandas y corresponden a los valores en paréntesis en las tablas.

CONCLUSIONES

1.- Que en los espectros infrarrojos en estado sólido y

en solución de cloroformo de las benzoinas aparecen bandas de absorción que corresponden en posición e intensidad a las vibraciones características de los anillos aromáticos; bencénicos, furánicos y tiofénicos con los grupos hidroximetilénicos y carbonílicos como sustituyentes.

2.- Que en los espectros infrarrojos en estado sólido y en solución de cloroformo de los isómeros estructurales de benzofuroína y furobenzoína aparecen bandas de absorción que en posición e intensidad, resultan características de los anillos bencénicos y furánicos sustituidos por los grupos hidroximetilénicos y carbonilos y que pueden constituir un criterio de caracterización entre ambos isómeros.

3.- Que en los espectros infrarrojos en estado sólido y en solución de cloroformo de tienofuroína y tienobenzoina aparecen bandas de absorción que en posición e intensidad resultan características del anillo tiofénico sustituidos en posición por el grupo carbonilo y del anillo furánico y bencénico sustituido por el grupo hidroximetilen.

4.- Que existe correlación entre las bandas de absorción correspondientes a los anillos aromáticos sustituidos por los grupos carbonilo e hidroximetilen tanto en posición como en intensidad en los distintos compuestos

estudiados con la de los aldehídos y alcoholes relacionados.

BIBLIOGRAFÍA

1. Sánchez N., Calderón O., Aguilera I. "Memorias de la IX Conferencia de Química".
Universidad de Oriente (en prensa).
2. Katrizky, A.R. y Lagowski, A.J.; J. Chem.Soc. 1, 1314 (1954)
3. Katrizki, A.R. y Boulton, A.J.; J. Chem. Soc. 6, 3103 (1959)
4. Katrizky, A.R. y Lagowski; J. Chem. Soc. 74155 (1958)
5. Hartman, W.W. y Dickey, J.B; J. Am. Chem. Soc. 55, 1228 (1933)
6. Weissberger, A., "Technique of Organic Chemistry. (Organic Solvents and Methods of Purification".)
Interscience Publ. Inc., New York. Vol VII (1955)

TABLA 1
CARACTERIZACIÓN DE LAS BENZOÍNAS
SINTEtizADAS



COMPUESTO	AR	AR'	FÓRMULA EMPÍRICA	P.M.	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	ESPECTRO INFRA-ROJO (cm ⁻¹) ν _{C=O} ν _{OH}		ESPECTRO UV. λ max. (mμ)	ε _λ x 10 ³
Benzoína			C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212	134-136	1682	3375 3413	244 285	18,5 1,8
Furoína			C ₁₀ H ₈ O ₄	192	135-138	1176	3369 3409	270	7,6
Tenoína			C ₁₀ H ₈ O ₂ S ₂	224	105-106	1655	3405	240 256 290	10,8 11,7 10,6
Furobenzoína			C ₁₂ H ₁₀ O ₃	202	135-140	1665	3380 3424	270	6,2
Benzofuroína			C ₁₂ H ₁₀ O ₃	202	115-118	1678	3410 3428	245 275	4,4 6,9
Tienobenzoína			C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S	218	127-130	1675	3425	254 290	8,3 6,3
Tienofuroína			C ₁₀ H ₈ O ₃ S	208	124-125	1681	3416	252 280	1,3 8,7

TABLA 2
POSICIÓN E INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE
ABSORCIÓN INFRARROJAS DE LAS BENZOÍNAS RELA-
CIONADAS CON EL BENZALDEHIDO



	ν _{C-C}		ν _{C-C}		ν _{C-C}		β _{C-H}		β _{C-H}		ν _{C-C}	
	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA
BENZALDEHIDO	1608(48)	1603 (113)	1581(53)	1590 (65)	1396 (60)	1395 (61)	1284(70)	1287 (37)	1181(54)	1189 (80)	1016 (66)	1010 (17)
BENZOÍNA	1997(62)	1902 (116)	—	1582 (60)	1591 (67)	1393 (90)	1280(64)	1281(178)	1163 (66)	1163 (28)	—	1018 (28)
BENZOFUROÍNA	1603(56)	—	1603(64)	1576 (90)	—	1369 (104)	—	—	1162(62)	1170(63)	1016(66)	1020(132)

TABLA 3

POSICIÓN E INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN INFRARROJAS DE LAS BENZOINAS RELACIONADAS CON EL ALCOHOL BENCÍLICO



	ν c-c		ν c-c		β c-h		ν c-h		ν c-c	
	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA								
ALCOHOL BENCÍLICO	1496(62)	1496(49)	1457(26)	1455(65)	1178(59)	1161(45)	1024(24)	1029(56)	697(22)	699(36)
BENZOÍNA	1498(74)	1497(54)	—	1455(108)	1179(64)	1161(94)	1026(76)	—	692(46)	692(62)
FUROBENZOÍNA	1492(66)	1498(42)	—	—	1179(79)	1170(26)	1030(76)	1035(60)	695(52)	483(66)
TIENOBENZOÍNA	1495(70)	1495(54)	1454(42)	1456(76)	1164(43)	1169(56)	1029(74)	1030(42)	697(19)	601(57)

TABLA 4

POSICIÓN E INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN INFRARROJAS DE LAS BENZOINAS RELACIONADAS CON EL FURFURALDEHÍDO



	ν c-c		ν c-c		β c-h		RESPIRACIÓN DE ANILLO		ν c-h		β c-h	
	SÓLIDO cm ⁻¹	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA										
FURFURAL	1568(60)	1573(117)	1468(42)	1459(123)	1161(66)	1169(45)	1024(41)	1019(163)	920(24)	930(66)	1084(76)	1082(45)
FUROÍNA	1559(78)	1571(124)	1472(36)	1466(132)	1159(74)	1149(64)	1032(41)	1026(120)	957(90)	927(31)	1079(72)	1066(60)
FUROBENZOÍNA	1566(60)	1525(87)	1466(40)	1471(154)	1162(69)	1160(26)	—	1022(150)	923(98)	—	1083(60)	1087(57)

TABLA 5

POSICIÓN E INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN INFRARROJAS DE LAS BENZOINAS RELACIONADAS CON EL ALCOHOL FURFURÍLICO



	ν c-c		ν c-o		β c-h		β c-h		ν c-h		RESPIRACIÓN DE ANILLO	
	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA										
A. FURFURÍLICO	1508 (51)	1508 (59)	1194 (60)	—	1182 (22)	1148 (31)	—	911 (60)	1013 (8)	1006 (84)	—	—
FURÓINA	1499 (69)	1501 (48)	1199 (64)	—	1144 (52)	1138 (48)	—	907 (66)	1009 (60)	1014 (41)	—	—
BENZOFURÓINA	1501 (56)	1500 (42)	1189 (68)	—	1151 (62)	1145 (43)	—	912 (60)	—	—	—	—
TIENOFURÓINA	1505 (67)	1505 (60)	1199 (58)	—	—	1142 (94)	—	910 (66)	—	—	—	—

TABLA 6

POSICIÓN E INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN INFRARROJAS DE LAS BENZOINAS RELACIONADAS CON EL TIOFENALDEHIDO



	ν c-c		ν c-s		ν c-c		ν c-s		ν c-c		ν c-s		β c-h		β c-h	
	SÓLIDO cm ⁻¹ %T	SOLUCIÓN cm ⁻¹ EA														
TIOFENALDEHÍDO	1520 (36)	1511 (54)	1426 (18)	1414 (132)	1260 (43)	1351 (54)	1240 (27)	1230 (94)	1090 (74)	1082 (10)	1060 (20)	1041 (66)	—	—	—	—
TENOÍNA	1520 (49)	1510 (94)	1416 (12)	1414 (132)	1356 (32)	1355 (175)	1245 (23)	—	1094 (59)	1082 (10)	1058 (20)	1051 (118)	—	—	—	—
TIENOTURÓINA	1521 (74)	1518 (60)	1417 (22)	1416 (166)	1357 (70)	1353 (132)	1247 (26)	—	1011 (64)	—	1061 (38)	1043 (100)	—	—	—	—
TIENOBENZOÍNA	1521 (66)	1519 (59)	1416 (19)	1418 (116)	1357 (69)	1355 (90)	1241 (86)	—	1098 (60)	—	1056 (22)	1043 (60)	—	—	—	—

**CONTACTOS ÓHMICOS SOBRE LA
BASE DE Ni-In EN LA ELABORA-
CIÓN DE CELDAS SOLARES DEL
TIPO p-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs
PARA TRABAJO BAJO ALTA CON-
CENTRACIÓN LUMINOSA**

J. A. Rodríguez

**Laboratorio de Investigaciones en
Electrónica del Estado Sólido
Universidad de la Habana**

RESUMEN

Se describe la realización de contactos electroli-
ticos de Ni e In en la elaboración de celdas solares
basadas en la estructura p-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs des-
tinadas al trabajo bajo alta concentración solar.

Los contactos son tratados térmicamente en atmósfera de H_2 a $440^\circ C$ durante 3 minutos. Se reportan valores del FF ascendentes a 0,82 con densidades de corriente de $37,4 A/cm^2$, comparables con los obtenidos en celdas análogas con contactos evaporados o electrolíticos basados en Au, que resultan más costosos y de más difícil obtención.

ABSTRACT

The technological procedure involved in the processing of electroplated Ni/In-based ohmic contacts in the fabrication of p-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs concentrator solar cells is discussed.

The contacts are annealed in H_2 at the temperature of $440^\circ C$ during 3 minutes. Values of the fill factor as high as 0,82 with current densities of $37,4 A/cm^2$ are reported. These values are comparable with those obtained in analogous solar cells with evaporated or electroplated Au-based ohmic contacts which are more expensive and more complex in their elaboration.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación terrestre en gran escala de dispositivos que transforman directamente la luz solar en

electricidad, es decir, de las celdas solares, requiere el aumento de la eficiencia de transformación y un significativo abaratamiento del proceso de obtención de las mismas, a fin de hacer a esta fuente de energía competitiva respecto a otras fuentes de más sencilla explotación. En este sentido se han dado pasos importantes con la utilización de fotoelementos basados en la heterojuntura $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ (1-4) que, además de admitir factores de concentración elevados, arrojan altos valores de eficiencia que llegan hasta 24,7% a 178 soles (AMI) (4). No obstante es de señalar que en la elaboración de estos dispositivos se han seguido, por lo general, técnicas de cierta complejidad y alto costo como es el caso de los contactos, en su mayoría evaporados y que emplean metales costosos como el oro, plata o aleaciones basadas en los mismos.

En un trabajo anterior (5) se reportó la obtención e investigación de la celda solar obtenida a partir de una estructura del tipo p-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs en la cual los contactos eran de Au + Ni depositados electrolíticamente seguido de un llenado de las canales con In para reducir las pérdidas por resistencia a través del propio contacto a altos valores de corriente. Los bajos valores del factor de llenado (FF) obte-

cidos (0,67 en el mejor de los casos a una concentración de 100 soles) se atribuyen a la alta resistencia específica del contacto lo que influye notablemente en la eficiencia del dispositivo.

En el presente trabajo se reportan los resultados de las investigaciones realizadas en estructuras análogo gas con el empleo de la deposición electrolítica de Ni seguida del llenado con In, se describe el proceso empleado para la elaboración de los contactos y se reporta el tratamiento térmico que resultó más adecuado. Como medida de la calidad de los contactos se midieron las características I-V bajo iluminación de las celdas obtenidas a altos niveles de concentración y en régimen de impulsos para evitar el calentamiento de las mismas.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para elaborar las celdas se utilizaron estructuras crecidas con anterioridad del tipo $P-Al_{0,7}Ga_{0,3}As/p-GaAs/n-GaAs$.

Los sustratos de GaAs (n) orientados según la dirección (111), poseían Te como impureza a una concentración $n \approx 2 \cdot 10^{17}$. La capa epitaxial tenía un espesor de 30 micras y la juntura p-n se obtuvo a partir de la difusión de Zn desde la fase líquida

durante el crecimiento epitaxial. Su profundidad aproximada fue de 1μ .

El proceso de obtención de los contactos requiere una buena fijación del óxido anódico lo cual se realiza a $420^{\circ}C$ durante 4 minutos en atmósfera de H_2 . Acto seguido se efectúa la definición fotolitográfica del contacto. Para abrir las canales en la zona de la capa epitaxial se utiliza una solución que ataca actuando preferencialmente en la dirección normal a las superficies de las muestras y cuya velocidad de ataque es aproximadamente de $1 \mu/min$. La composición de dicha solución es: alcohol isopropílico, H_3PO_4 , H_2O_2 y Na_3PO_4 (10%) en las proporciones 3:1,3 :0,7: 1 respectivamente.

Al aumentar el área de contacto entre el metal y el semiconductor disminuye la resistencia total por lo cual parece lógico realizar un ataque profundo en la zona de la ventana. Sin embargo el ataque ocurre también hacia los lados aumentando el ancho de las canales y disminuyendo con ello el área efectiva del dispositivo. Se encontró experimentalmente que un resultado óptimo se logra cuando la profundidad de las canales es $12-14 \mu$, y el ancho de las mismas es $28-30 \mu$. Esto se obtiene con un ataque de 12-14 minutos y un

ancho inicial de las canales en la fotoresina de 8-10 μ .

El contacto en la cara anterior, en todos los casos, está formado por un anillo grueso que define el área del dispositivo y del cual parte un conjunto de fibras radiales que a su vez se ramifican a fin de disminuir la resistencia laminar. La densidad de contacto es aproximadamente uniforme y el área sombreada es de 13-15 % del área total para las condiciones descritas con anterioridad.

Previo a la deposición del Ni la superficie de contacto es activada con una solución de PdCl_2 con una concentración de 0,5g/l en el punto de ebullición durante 5 seg. y luego se enjuaga la muestra con H_2O destilada y se seca en una centrifuga.

La deposición electrolítica se realiza en un baño ácido cuya composición en g/l es: NiSO_4 , Na_2SO_4 , ácido bórico y NaCl , en las proporciones: 7:4:2:0,5.

Se utiliza una densidad de corriente de 0,6 A/dm². Es recomendable comenzar la deposición con un valor muy pequeño de esta magnitud y aumentarlo después paulatinamente para lograr un depósito uniforme, especialmente en muestras de diámetro mayor a 8mm. El espesor del depósito fue de 1,5-2 μ .

Luego de eliminar la fotoresina se completa la estructura del contacto introduciendo la muestra en In fundido para llenar las canales completamente. Estos detalles se muestran en la figura 1 donde se representa un corte transversal a una de éstas.

Las características del contacto obtenido y por ende del fotoelemento son muy sensibles a las condiciones del tratamiento térmico. Los mejores resultados fueron obtenidos con un tratamiento a 440°C durante 3 minutos en atmósfera de H_2 .

Con la metódica descrita se elaboraron celdas de 4,8 y 17 mm de diámetro.

Se realizaron experiencias con otros metales y aleaciones para llenar las canales después de la deposición del Ni , tales como In+Cd, Sn y Sn+Pb.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestra la influencia del tratamiento térmico en los parámetros que caracterizan a los dispositivos obtenidos, a través de la característica I-V bajo iluminación. La concentración luminosa 2500 soles y la densidad de corriente obtenida de 37,4 A/cm². Como se observa, cuando el tratamiento es a 350°C durante 1 min el contacto no es completamente óhmico y se obtiene un bajo valor del FF. Al reali-

zar un nuevo tratamiento térmico a una temperatura de 420°C mejora la ohmicidad pero aún la resistencia del contacto metal-semiconductor es considerable. Esta resulta menor en la muestra x21-4 la que además se mantuvo 1 minuto a 450°C. El mejor resultado evidentemente corresponde a la muestra x77-4 cuyo tratamiento fue a 440°C durante 3 minutos, y que arroja un $FF = 0,82$. Este valor es comparable con el que se toma como referencia en (5) correspondiente a contactos evaporados de Au-Zn y Au-Ge medidas bajo un nivel mucho menor de concentración luminosa y es además mucho mejor que los valores reportados en dicho trabajo. Se experimentó con mayores temperaturas y mayores tiempos de exposición pero los resultados fueron iguales y en ocasiones peores por lo cual este régimen térmico se puede considerar el más adecuado.

En la figura 3 aparecen los resultados obtenidos en una muestra de 8 mm de diámetro; la x12-8. La densidad de corriente medida fue aproximadamente la misma que en el caso anterior. También aparece la curva correspondiente a la muestra x12-17- de 17 mm de diámetro pero en este caso las mediciones se realizaron bajo una concentración luminosa tal que se obtuvieron densidades de corriente de corto circuito de $10,4 \text{ A/cm}^2$.

Para densidades de corriente muy elevadas, a medida que crece el radio de las celdas las pérdidas por resistencias a través del propio contacto afectan notablemente la característica I-V del dispositivo y reducen el valor del FF.

A manera de comparación se muestran las características de una celda de 8mm con contactos evaporados de Au y otra de 17mm con contactos evaporados de Au+Zn a la zona p y Au+Ge a la zona n, seguido de la deposición de Ni y el llenado ulterior de las canales con In, en ambos casos. Como se observa los resultados son perfectamente comparables.

La sustitución del In por otros metales fue satisfactoria solamente en el caso de la aleación de Sn y Pb al 40% de éste último elemento. Con su empleo fueron construídas celdas de 4mm de diámetro y se obtuvieron valores de FF tan elevados como 0,82 con densidades de corriente de $37,4 \text{ A/cm}^2$. Sin embargo hay tendencia al desprendimiento del contacto anterior después de realizar el tratamiento térmico lo que parece ser debido a la diferencia en el coeficiente de dilatación térmica respecto al In. Esto limita las perspectivas de utilización de esta aleación.

CONCLUSIONES

Se elaboraron celdas solares a partir de estructuras del tipo P-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs de ventana ancha, con contactos profundos obtenidos por deposición electrolítica de Ni y un llenado posterior con In fundido. El tratamiento térmico que resultó más adecuado fue de 3 minutos a 440°C en atmósfera de H₂. Se construyeron celdas de 4,8 y 17mm de diámetro destinadas al trabajo bajo régimen de alta concentración luminosa. A muestras de los diferentes diámetros se les midió las características I-V con carga aplicada bajo alta concentración en régimen de impulsos. Los parámetros de estas celdas son perfectamente comparables con los parámetros correspondientes a celdas análogas con contactos evaporados y electrolíticos basados en Au, que resultan más caros y de más compleja elaboración.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al programa de colaboración entre nuestra Institución y el Laboratorio de Fenómenos de Contactos en Semiconductores del Instituto Físico-Técnico A.F.IOFFE de Leningrado dirigido por el académico Zh. I. Alferov, a quien expresamos nuestro agradecimiento. Al Dr. V.M.Andreev,

al C.D. V.D. Rumantsev y en especial al C.D. V.R. Larionov nuestro más profundo reconocimiento por el apoyo constante y sugerencias en el desarrollo del trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- 1- Zh. I. Alferov., V.M. Andreev., M.B. Kagan., I.I. Protasov y V.G. Trofin. Sov. Phys. Semicond. 4,2047 (1971)
- 2- J.M. Woodall y H.J. Hovel. Appl. Phys. Lett. 21, 379 (1972)
- 3- L.W. James y R.L. Moon, Appl. Phys. Lett. 26,467 (1975)
- 4- R. Sahai, D.P. Edwall y J.S. Harris, Jr. Appl. Phys. Lett 34,147 (1979)
- 5- T. Protskij, E. Purón, J.A. Rodríguez, R. Romero y Serleides de Roux. Revista Cubana de Física VI,N2 p145 (1981)

Recibido 2-2-82

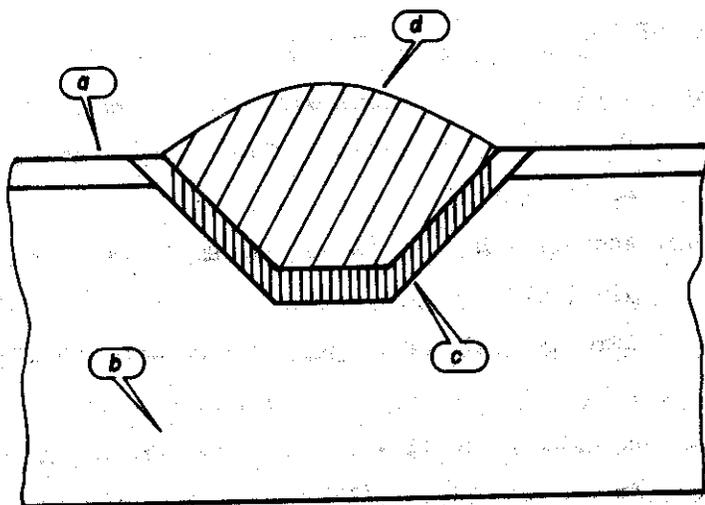


FIG.1_ CORTE TRANSVERSAL DEL CONTACTO

- a_ Óxido anódico.
- b_ Capa epitaxial
- c_ Capa de níquel
- d_ Indio

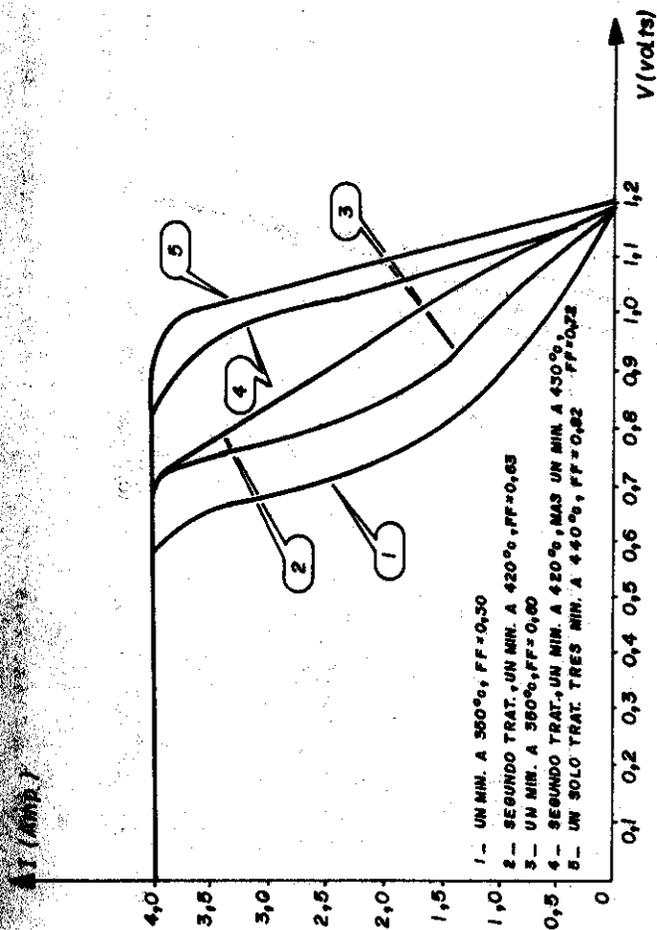


FIG. 2 - INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

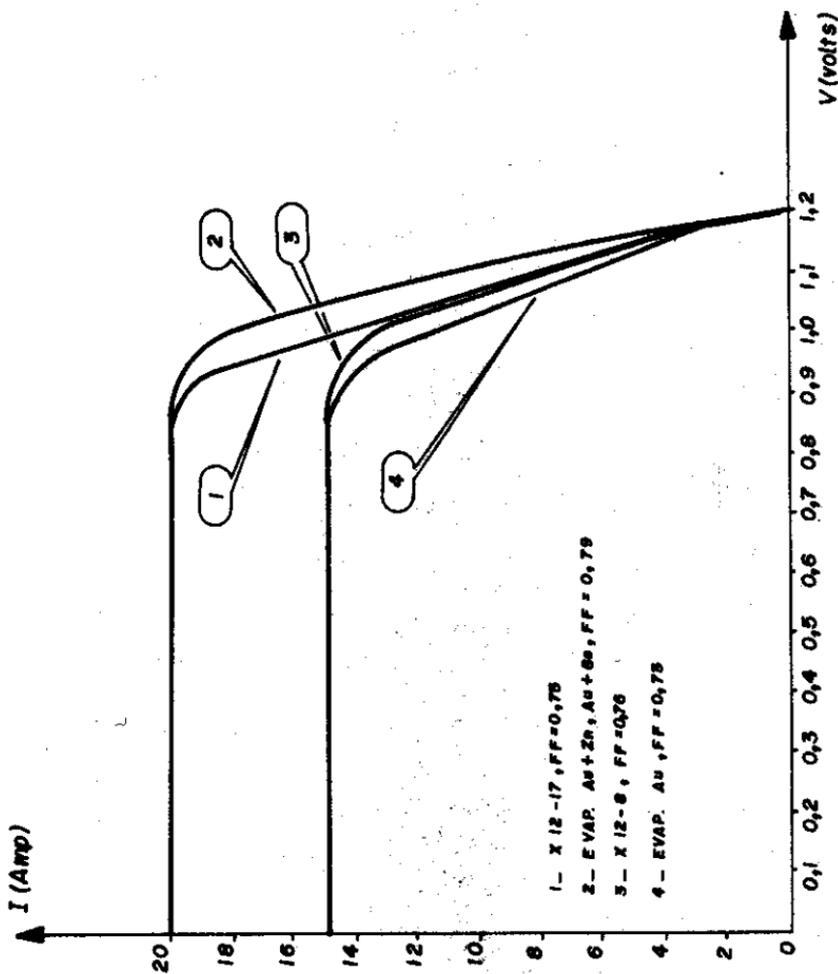


FIG. 3 — CARACTERÍSTICAS I-V, BAJO ALTA CONCENTRACIÓN LUMINOSA EN RÉGIMEN DE IMPULSOS. —

CARTAS AL EDITOR _____

EXPRESIÓN EMPÍRICA PARA EL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN DEL GaAs:p

Elena Vigil

Laboratorio de Investigaciones en

Electrónica del Estado Sólido (LIEES)

RESUMEN

Suponiendo una dependencia del coeficiente de absorción $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$ para energías por encima de la banda prohibida, E_g , y una dependencia exponencial $\alpha \sim \exp(h\nu/E_0)$ para el borde de absorción, se han ajustado los

datos experimentales de Casey et al (5) utilizando el método de mínimos cuadrados. Se dan expresiones matemáticas y los correspondientes valores de los parámetros de ajuste que permiten calcular el valor del coeficiente de absorción entre 1,35 - 1,5 eV y para concentraciones en el rango de $10^{17} < p < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

ABSTRACT

A spectral dependence $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$ has been assumed for the absorption coefficient in the larger than band-gap energy range and an exponential dependence $\alpha \sim \exp(h\nu/E_0)$ for the absorption edge in order to adjust Casey et al. experimental data (5). The method of minimum square has been used. Mathematical expressions and the corresponding adjusting parameters are given which allow calculation of the absorption coefficient in the 1,35 - 1,5 eV energy range and for concentrations $10^{17} < p < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Se han ajustado datos experimentales publicados para el coeficiente de absorción del GaAs tipo p con el objetivo de hallar una expresión matemática en función de la concentración de impurezas en el rango de $10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y para energías alrededor del umbral de absorción de 1,3 a 1,5 eV. Aunque el objetivo ha sido la utilización de dicha expresión en la determinación de la longitud de

difusión de los electrones en el GaAs: p según la técnica propuesta por Hwang (1) para el GaAs: n, ésta resulta también de utilidad para determinar dicho parámetro a partir de la técnica propuesta por Kustov (2) y también la de Phillips (3). La utilización de valores del coeficiente de absorción correspondientes al material puro, como se hace en (2) da lugar a errores en la determinación de este parámetro y la interpolación de valores a partir de los datos publicados se facilita con las expresiones aquí propuestas. En particular, en la determinación de la longitud de difusión de los electrones en las celdas solares de GaAs con ventana de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ por el método propuesto por (3) se facilita la elaboración de los datos con las expresiones aquí halladas. Por otra parte, para el cálculo teórico de ciertas características de dispositivo optoelectrónico como DEL y LASERS con zonas activas de GaAs (4) también resulta de utilidad el poseer expresiones matemáticas del coeficiente de absorción de este material en función de la concentración de impurezas y de la energía de los fotones.

La dependencia espectral del coeficiente de absorción del GaAs tipo p alrededor del umbral de absorción ha sido reportada por Casey et al (5) para muestras con concentraciones en el rango de $1,5 \cdot 10^{16}$ a $1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Los autores establecen en 10% de error en sus datos, lo cual con-

cuerda con valores reportados por Sturge (6) para GaAs puro. Una característica interesante de sus resultados es que aún para energías correspondientes a transiciones entre estados en la parte supuestamente parabólica de la banda, los valores del coeficiente de absorción dependen bastante fuertemente de la concentración de impurezas. Esto está de acuerdo con resultados teóricos (7) y mediciones de fotoluminiscencias realizadas (8).

Las expresiones analíticas en función de la concentración para el GaAs: p en el rango de 1,35-1,5 eV han sido determinadas a partir de los resultados de Casey (5), utilizando el método de mínimos cuadrados y suponiendo una dependencia exponencial con la energía para aquellos valores por debajo de los de la banda prohibida (9). Para las energías mayores se ha utilizado la dependencia $(h\nu - E_g)^{1/2}$ correspondiente a transiciones directas entre bandas parabólicas (10). Las expresiones generales se dan en términos de los parámetros S, E_g , u, T y E_0 (ver expresiones /1/ y /2/). Para cada uno de estos parámetros se dan dos valores, uno para concentraciones entre $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y otro para el rango $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Para concentraciones menores que 10^{17} cm^{-3} el coeficiente de absorción es prácticamente independiente de la concentración (5). El valor de E_g utilizado en el rango de $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ se corresponde con el dado por (7). A continuación se dan las expresiones del

coeficiente de absorción, α , para los dos rangos de energías considerados así como los valores de los parámetros determinados del ajuste a los datos experimentales de (5) utilizando mínimos cuadrados.

$$\alpha = S (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad h\nu \geq E_g + 0,01 \text{ eV} \quad /1/$$

$$\alpha = T \exp [-(u - h\nu) / E_0], \quad h\nu \leq E_g - 0,01 \text{ eV} \quad /2/$$

Valores de los parámetros en el rango de concentración

$$10^{17} < p \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$S = 30\,900 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{1/2} \quad /3/$$

$$E_g = 1,408 \text{ eV} \quad /4/$$

$$T = 7\,500 \text{ cm}^{-1} \quad /5/$$

$$u = 1,425 \text{ eV} \quad /6/$$

$$E_0 = 1,52 \log p - 17,4 \text{ meV} \quad /7/$$

Valores de los parámetros en el rango de concentración

$$10^{18} < p \leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$S = 32\,250 \exp [-(4,568 \cdot 10^{-20} p)] \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{1/2} \quad /8/$$

$$E_g = 1,424 - 1,6 \cdot 10^{-8} p^{1/3} \text{ eV} \quad /9/$$

$$T = 2\,400 \text{ cm}^{-1} \quad /10/$$

$$u = 1,408 \text{ eV} \quad /11/$$

$$E_0 = 5,15 \log p - 82,7 \text{ meV} \quad /12/$$

El valor de E_0 no sólo depende de las imperfecciones que originan las impurezas intencionales y sería mucho más conveniente siempre que fuera posible determinarlo de espectros de fotoluminiscencia, ya que la dependencia espectral de la señal fotoluminiscente para energías por debajo de E_g puede escribirse como: (1)

$$I(h\nu) = A (h\nu)^2 \exp [-(h\nu + E_0) / KT]$$

En los casos donde no sea posible la obtención del espectro de fotoluminiscencia, pueden utilizarse las expresiones /7/ y /12/.

Las expresiones dadas resultan convenientes para los cálculos numéricos por computación. En caso contrario, en las Figs. 1, 2 y 3 se dan los valores de S , E_g y E_0 para facilitar los cálculos a mano del coeficiente de absorción.

En las Figs. 4 y 5 la correspondencia entre los valores de α obtenidos de las expresiones propuestas y los valores experimentales de Casey puede ser observada.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) C. J. Hwang, J. Appl. Phys. 40, 3731 (1969)
- (2) V.G. Kustov, V.P.Orlov, Fiz. Tekh. Poluprov. 3, 1728 (1969)
- (3) W.E. Phillips, Solid State Electronics, 15, 1097 (1972)

- (4) J.C. Dymant, F.P. Kapron y A.J. Springthorpe, IEEE Trans. en Electron Devices, ED-24, 995 (1977)
- (5) H.C. Casey Jr., D.D. Sell y K.W. Wecht, J. Appl. Phys. 46, 250 (1975)
- (6) M.D. Sturge, Phys. Rev. 127, 768 (1962)
- (7) H.C. Casey Jr. y F. Stern, J. Appl. Phys. 47, 631 (1976)
- (8) M. García, Tesis de Especialidad, Univ. de La Habana (1977)
- (9) J.I. Pankove, Phys. Rev., 140, A2059 (1965)
- (10) G.B. Bassani, Rendiconti della Scuola Internazionale di Fisica "Enrico Fermi", 33 (1966)

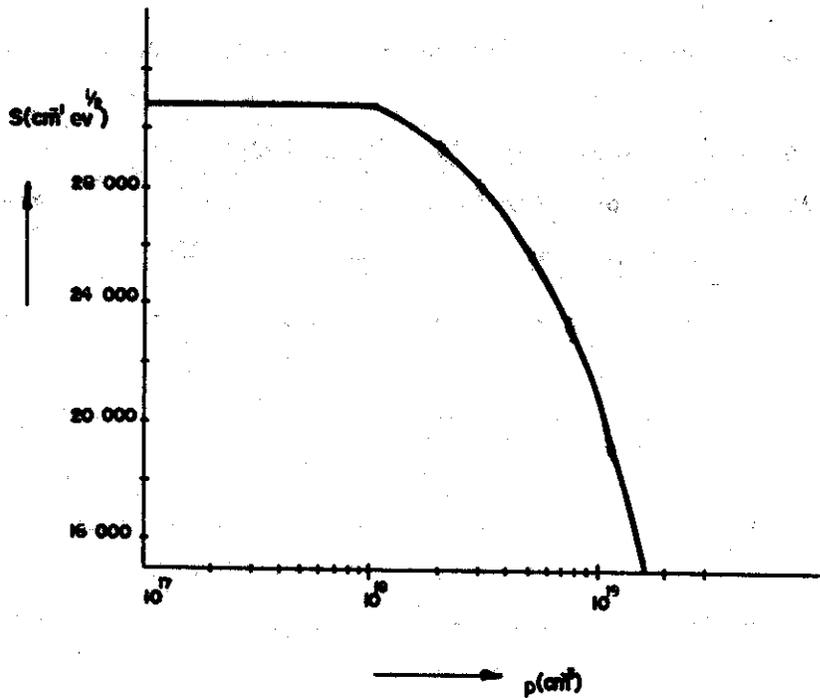


Fig. 1 Dependencia del parámetro S con la concentración dada por las expresiones /3/ y /8/

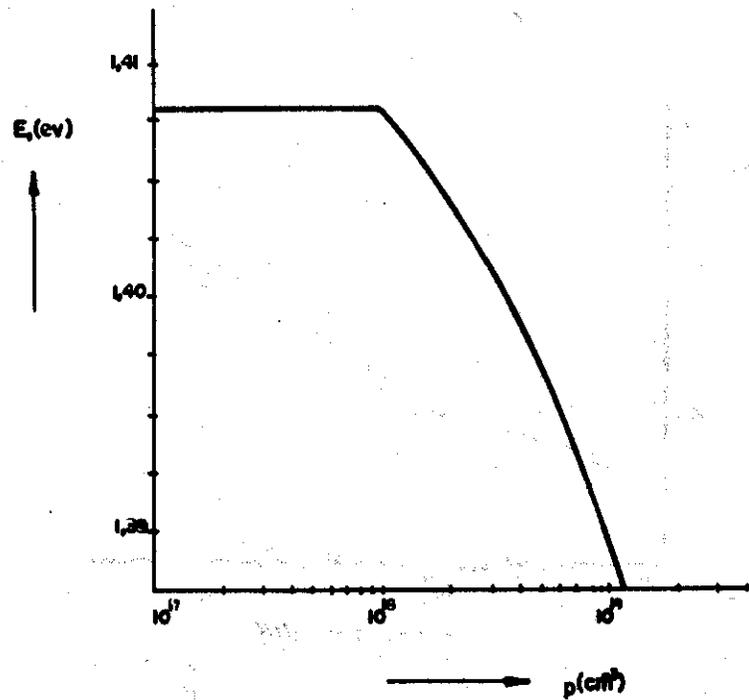


Fig. 2 Dependencia del parámetro E_g con la concentración dada por las expresiones /4/ y /9/

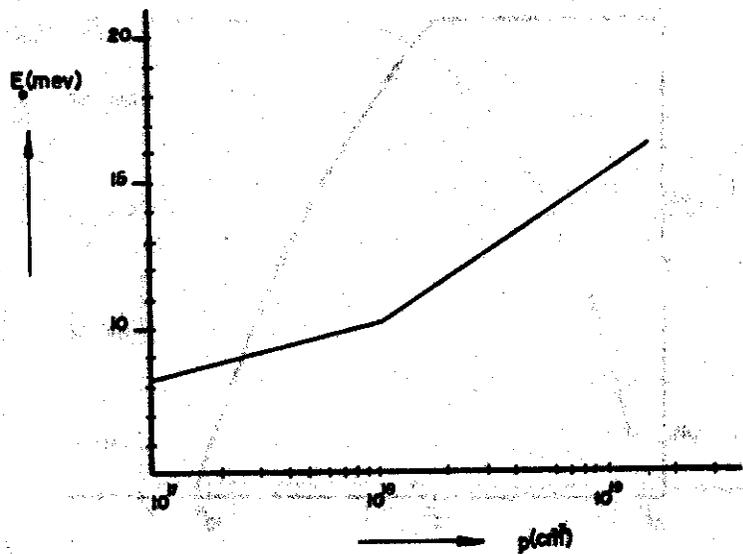


Fig. 3 Dependencia del parámetro E_0 con la concentración dada por las expresiones /7/ y /12/

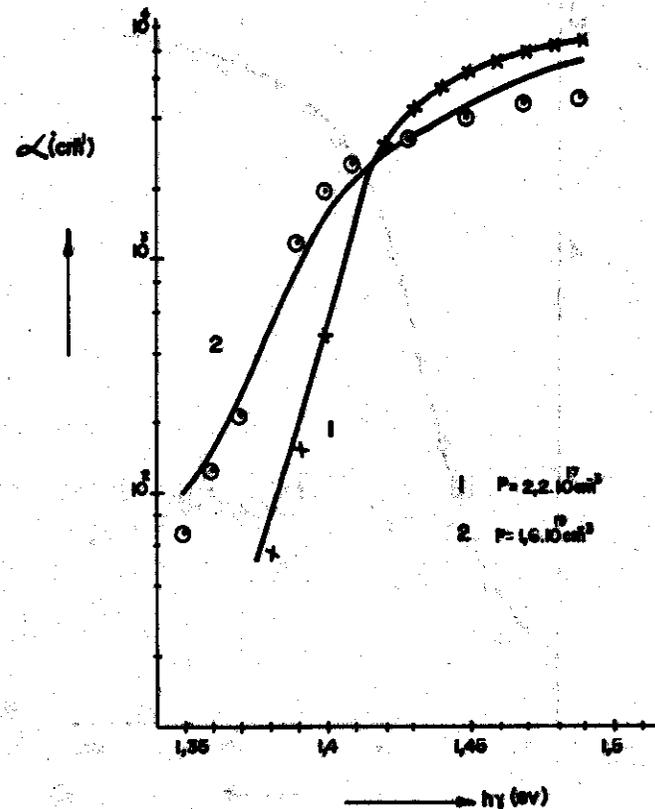


Fig. 4 Comparación de los resultados experimentales de (5) para el coeficiente de absorción α (curva continua) con los valores calculados a partir de las expresiones propuestas para las concentraciones $p = 2,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $p = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (puntos señalados)

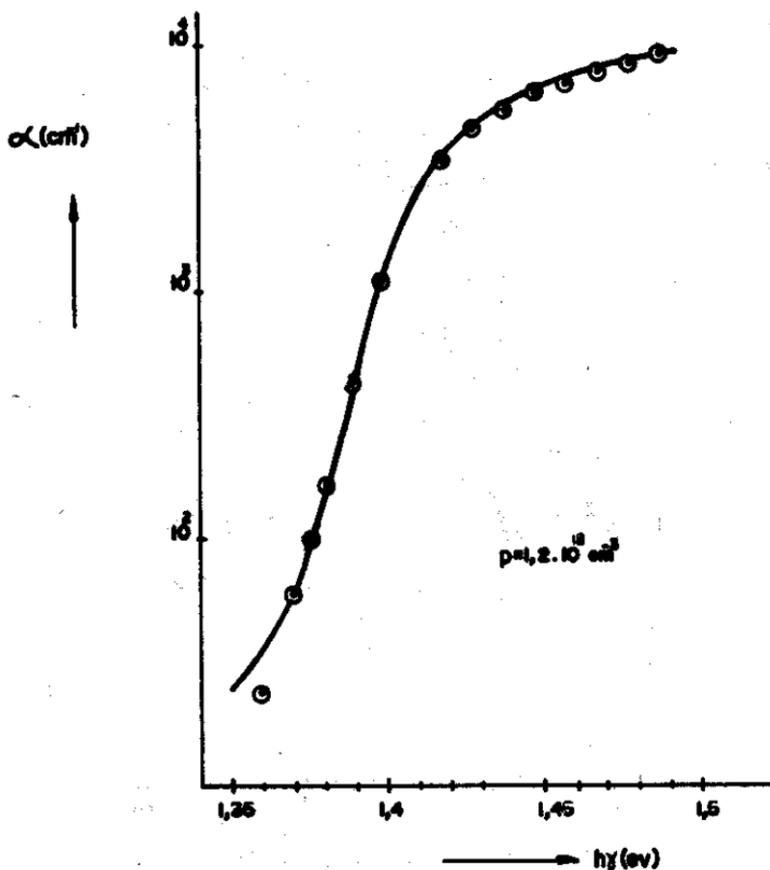


Fig. 5 Comparación de los resultados experimentales de (5) para el coeficiente de absorción α (curva continua) con los valores calculados a partir de las expresiones propuestas para la concentración $p = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (puntos señalados)

ANTI-PHASE DOMAINS. A NOTE ABOUT X-RAY DIFFRACTION LINE PROFILES IN THE TANGENT PLANE APPROXIMATION

A. González Arias
Fac. Fís.-Matemática
Universidad de la Habana

ABSTRACT

The expected X-Ray Diffraction peak profile for two domain distributions which often have been assumed to hold in anti-phase domain theory is given. It is shown that in both cases the expected line profile must be Cauchy-like. In spite that the assumption of one or

another distribution may lead to a difference in the measured mean domain thickness by a factor of 1.5, the form factor of both curves is similar enough so as to make extremely improbable that this distributions could be differentiate from the experimental profile analysis results alone.

RESUMEN

Se muestran los perfiles teóricos de los picos de difracción obtenidos para dos distribuciones que a menudo han sido tomadas como base en la teoría de los dominios anti-fase. En ambos casos el perfil esperado debe ser del tipo Cauchy. A pesar de que en dependencia de la distribución asumida se pueden obtener diferencias en el tamaño promedio de los dominios en un factor hasta del orden de 1.5, el factor de forma de ambas curvas es lo suficientemente similar como para hacer extremadamente improbable que estas distribuciones puedan ser diferenciadas a partir del análisis del perfil experimental de los picos de difracción solamente.

Line shape analysis is a common procedure in the determination of stress, small crystal size and mean domain size in diffractometry. In the case where the unknown is the mean domain thickness in materials showing substitutional disorder, the obtention of the domain thickness distribution from the experimental data is a problem which has not been

reasonably solved yet. This fact introduces an indetermination in the measured mean domain thickness, which obviously depends of the particular domain size distribution occurring in the crystals. In some cases, a certain domain distribution has been a priori assumed to hold; the mean domain thickness is obtained adjusting the experimental data to this particular distribution /1,2,3,4/. In others, the method proposed is approximate and complex enough so as to make some results doubtful /5,6,7/, or it keeps some of the a priori assumptions, as it is to suppose that the domain distribution $q(M)$, where M is proportional to domain thickness, is such that $q(M)=1/D$ as M tends to zero /7/, being D the mean domain thickness.

In a previous paper /8/, based in a discrete approach to the problem /9,10/, the expressions for the variance and the integral breadth of reflections as a function of mean domain thickness were derived for two different domain size distributions; that of domain growth with occasional "mistakes" or defects,

$$q(M)dM = \Lambda \exp(-\Lambda M)dM \quad (1.1)$$

and the Lifschitz's multiple nucleation and growth model (see /11/),

$$q(M)dM = \mathcal{J}^2 M \exp(-\mathcal{J} M)dM \quad (\mathcal{J}=2\Lambda) \quad (1.2)$$

M is the distance in units of $[\bar{a}_1^*]$, the cell length along the $[hkl]$ direction under consideration, $\Lambda = |\bar{a}_1^*|/D$, and $q(M)dM$ the probability that the length (or thickness) of a particular domain be inside the limits $(M, M+dM)$. In the following, the line profile expressions obtained from these two distributions are shown and discussed. It is worth to notice that even distribution (1.1) has been most used in the analysis of anti-phase domain diffraction theory, mainly because of its simple mathematical expression, its physical sense at $M=0$, where $q(M)=\Lambda$, is not clear at all. For distribution (1.2) $q(M)$ tends to zero as M does, as it must be.

LINE PROFILE EXPRESSIONS

In the case of substitutional disorder, the intensity of a superlattice reflection in the tangent plane approximation /12,13/ may be expressed as

$$I(s) = J(0) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} J(m) \cos(2\pi ms), \quad (2.1)$$

where $J(m)$ is the mean value of the structure factor product $F_{j_1 j_2 j_3} F_{j_1^* j_2^* j_3^*}^*$ throughout the crystal for a given m , being $m = j_1^* - j_1$ and $s = |\bar{a}_1^*| (2 \sin \theta / \lambda - n/d)$; here θ is the Bragg's angle, λ the x-ray wavelength, n the order of

reflection and d the real interplanar distance /8,9/. If it is assumed that:

- i) domain walls may be formed between any two types of domain, and
- ii) the N allowed domain types show up in the crystal with the same probability,

it is obtained, for the probability distributions (1.1) and (1.2), respectively (see /8/):

$$J(m) = J(0) \exp\{-\Lambda(N/(N-1))m\} \quad (2.2)$$

$$J(m) = J(0) \left\{ \cos(\gamma m / \sqrt{N-1}) + ((N-2)/2\sqrt{N-1}) \sin(\gamma m / \sqrt{N-1}) \right\} \exp(-\gamma m) \quad (2.3)$$

The substitution of these expressions in (2.1) leads, after some work, to the desired peak profile expressions for these two particular distributions, which are shown in table I. The expressions are normalized in $J(0)$, which is proportional to the integrated intensity. Both curves are symmetric, with its maximum intensity at $s=0$ (Bragg's condition for diffraction maxima).

Table I

$$I(s) = \frac{e^Q + e^{-Q}}{e^Q + e^{-Q} - 2 \cos \beta} \quad (2.4)$$

$$I(s) = \frac{e^{2\gamma} - e^{-2\gamma} - 2[\cos\alpha(e^\gamma - e^{-\gamma}) - \int \sin\alpha(e^\gamma + e^{-\gamma})] \cos\phi - 4\int \sin\alpha \cos\alpha}{[e^\gamma + e^{-\gamma} - 2 \cos\alpha \cos\phi]^2 - 4 \sin^2\alpha \sin^2\phi} \quad (2.5)$$

$$Q = \Lambda (N/(N-1)); \gamma = 2\Lambda; \alpha = \gamma/\sqrt{N-1}; \int = (N-2)/2\sqrt{N-1}; \phi = 2\pi s$$

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

To evaluate and characterize this complex expressions, it was found necessary to calculate by computer the form factor -or Langford's factor- $2w/B/14/$, where $2w$ is the peak half-width and B the integral breadth, for different mean domain thickness with $N=4$ and 8 , as corresponds, for example, to the presence of antiphase domains in Cu_3Au and LiFe_5O_8 , respectively $/1,7/$, with the following results.

Distribution (1.1). In both cases, $N=4$ and $N=8$, the dependence of the form factor with Λ is similar, scantily noticeably. This factor changes from a value of 0.635 in the case of relatively large domains ($\Lambda=0.01$) to a value of 0.645 in the case of very small domains ($\Lambda=0.25$), being the profiles essentially Cauchy-like. (For a Cauchy-Lorentz profile, $2w/B=0.637$).

Distribution (1.2). In the limit for small domains the form factor takes values near 0.65 in both cases, $N=4$ and 8 . When larger domains are considered, the departure

from the Cauchy profile is somewhat more pronounced in the case $N=4$ than for $N=8$. For $\Lambda=0.05$ and $N=4$, $2w/B=0.725$, while for $N=8$ the form factor is 0.683 .

This results shows that in both cases, distributions (1.1) and (1.2), the expected line profiles must be very similar and Cauchy-like, and only in the case of large domains (small broadening of the superlattice lines) should be expected some departure of this behaviour, and not too marked. (For example, the form factor for a Gaussian profile is 0.9395). The departure should be more noticeably in the case of $N=4$, if noticed at all, because for small broadening the "window" or instrumental function folding the physically broadened profile has a considerably weight in the results of the unfolding procedure and the precision of measurement. It is concluded that for this two different domain length distributions we must expect a similar, hardly differentiable, x-ray line profile, with independence of the degree of broadening of the peaks. This fact points out that very different domain distributions, not necessarily (1.1) or (1.2), with different mean domain thickness, may provide very similar x-ray line profiles. In the inverse case, given a Cauchy-like x-ray diffraction line profile, and even in the absence of broadening caused by small crystal size or stresses, and with independence of the particular method used to unfold the

peaks, it seems extremely improbable that the domain distribution occurring in the crystals could be reasonably approximated to (1.1) or (1.2), even with the help of the variance, as it has been suggested /8/, because of the experimental errors and the inaccuracy associated to the unfolding procedure. This behaviour introduces an indetermination in the measurement which can not be removed, because the mean domain thickness may differ, in the case of distributions (1.1) and (1.2), up to a factor of 1.5, in dependence of which distribution is assumed to hold /15/. For an experimental non Cauchy-like profile there is no basis for assuming neither distribution. This fact usually has not been taken into account, leading to questionable results.

BIBLIOGRAPHY

- /1/ Wilson A.J.C., Proc. Roy. Soc. A 181, 1943
- /2/ Wilson A.J.C. and Zsoldos, L., Proc. Roy. Soc. A290, 508, 1966
- /3/ Wilson A.J.C., Proc. Phys. Soc., 81, 41, 1963
- /4/ Szabó P., phys. stat. sol. (b) 68, 421, 1975
- /5/ Cheary R.W. and Grimes N.W., Acta Cryst. A28, 454, 1972
- /6/ Bessiere M. et al., J. Appl. Cryst. 9, 353, 1976
- /7/ Cheary R.W. and Grimes N.W., Acta Cryst. A34, 74, 1978

- /8/ González Arias, A., phys. stat. sol. (b) 93, 305, 1979
- /9/ González Arias, A., Rev. CNIC, Ciencias Físicas, 10, 2, 1979
- /10/ Szabó P., phys. stat. sol. (b) 69, 187, 1975
- /11/ Wilson A.J.C., Acta Cryst. 11, 227, 1958
- /12/ Laue M. von, Z. Kristallogr. 64, 115, 1926
- /13/ Stokes A.R. and Wilson A.J.C., Proc. Camb. Phil. Soc. 38, 313, 1942
- /14/ Langford J.I., J. Appl. Cryst. 11, 10-14, 1978
- /15/ Szabó P. et al., Acta Cryst. A36, 83, 1980

(Recibido 3-III-82)

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ A LA TEMPERATURA DE -165°C

R. Pomés H., Yu Smolin(I) y Yu Shepelev(I)

Dpto Rayos X

Fac. Física

Universidad de Oriente

(I) Instituto de Química de los Silicatos, A.C. de la URSS,
Leningrado

RESUMEN

La estructura cristalina del $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ ha sido re-
determinada y refinada usando el método de los mínimos
cuadrados y la data de las reflexiones de los rayos X
con aproximación anisotrópica para los parámetros térmi-

cos de los átomos exceptuando a los de hidrógeno.

El grupo espacial es el R3m y los parámetros de la celda elemental son: $a = 4.445$ y $c = 18.74 \text{ \AA}$ que se determinaron en el difractómetro.

Independientemente de la utilización de bajas temperaturas, nosotros observamos fuertes oscilaciones térmicas y esto hizo necesario la corrección de las distancias interatómicas teniendo en consideración el movimiento térmico.

ABSTRACT

The crystal structure of $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ has been redetermined and refined by least-squares calculations using X-ray counter data, and with anisotropic thermal parameters for the non-hydrogen atoms.

The space group is R3m and the cell parameters from diffractometer data are: $a = 4.445$ and $c = 18.74 \text{ \AA}$.

Despite the utilization of low temperature, we observed very strong thermal oscillations, and it was necessary to correct interatomic distances for thermal motion.

INTRODUCCIÓN

El más simple representante de los siloxanos cíclicos, el $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$, se ha investigado varias veces por medio de la roentgenografía, la neutronografía y los métodos es-

pectroscópicos /1-6/. En el trabajo inicial de Peyronel donde se describe la investigación roentgenográfica de la estructura cristalina de este cristal ($a = 4.53 \text{ \AA}$, $c = 19.23 \text{ \AA}$ grupo espacial R 3m), fueron medidas 60 reflexiones del tipo hkl y se refiere la existencia de factores térmicos muy grandes $B_z = 10,39 \text{ \AA}^2$ y $B_{xy} = 5,5 \text{ \AA}^2$.

Además, se consigna la existencia de fuertes máximos difusos que no desaparecen con la disminución de la temperatura. También fue demostrado que las moléculas del metilsiloxano cíclico ocupan, en la estructura, posiciones sobre los ejes ternarios con llenado de 1/3, existiendo en toda la celda elemental una molécula.

De acuerdo con este trabajo (R=19%), la molécula $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ posee un ciclo plano de átomos de Si y O. En el trabajo de 1973 sobre la investigación electronográfica de esta molécula en fase gaseosa /6/, se expresa la posibilidad de que esta molécula pueda no ser plana.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, la investigación de esta estructura se hacía muy necesaria.

MATERIALES, MÉTODOS Y RESULTADOS

En este trabajo, la investigación de la estructura del cristal $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ se realizó a -165°C , la utilización de la técnica de bajas temperaturas permitió, en primer lugar, aumentar el campo difraccional y en segundo lugar

proteger al cristal, pues a la temperatura ambiente, en el aire, el cristal de $\text{Si}_3\text{O}_3 (\text{CH}_3)_6$ se volatiliza.

Se utilizó el aditamento de bajas temperaturas descrito en /7/.

Los parámetros de la celda elemental del cristal a la temperatura de -165°C . fueron medidos en el difractómetro y dieron los siguientes valores /8/

$$a = 4,445 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 18,74 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

El grupo espacial del cristal es el R 3m.

Como se había propuesto en (1), fue comprobado que la celda elemental sólo contiene una molécula, por eso, es preciso que ella ocupe la posición señalada sobre los ejes ternarios con llenado de 1/3. Los intensos máximos difusos que efectivamente no desaparecen a bajas temperaturas, en nuestra opinión, se deben a desviaciones en el cumplimiento de la ley del llenado de las posiciones.

Las mediciones de las intensidades de las difracciones de los rayos X se efectuó en un difractómetro manual, descrito en /9/, con el esquema del haz perpendicular y el registro por capas. Se utilizó radiación monocromatizada Mo K_α . Fueron medidas 92 reflexiones no nulas y no equivalentes.

Las intensidades que se obtuvieron fueron corregidas de acuerdo con la polarización y el factor cinemático.

La corrección por la absorción no se introdujo debido a su valor cercano a la unidad.

El refinamiento de la estructura por el método de los mínimos cuadrados se realizó con ayuda del programa de Busing, Martín y Levy /10/, adaptado por nosotros para la máquina computadora VESM-6.

Se utilizó el esquema de pesos propuesto en /11/ y los factores atómicos que aparecen en /12/.

Las coordenadas de los átomos y los errores medios cuadráticos aparecen en la tabla 1.

COORDENADAS DE LOS ÁTOMOS

TABLA 1

Átomos	x/a	x/a	y/b	y/b	z/c	z/c
Si	0,2206	0,0006	-0,2206	0,0006	0	
O	-0,1920	0,0036	0,1920	0,0036	0,0100	0,0015
C ₁	0,3636	0,0041	-0,3636	0,0041	0,0772	0,0015
C ₂	0,3593	0,0030	-0,3593	0,0030	-0,0796	0,0011

En la tabla 2, aparecen los factores térmicos anisotrópicos.

TABLA 2

FACTORES TÉRMICOS ANISOTRÓPICOS

$$\text{donde } T_{\text{exp}} = (B_{11} h^2 + B_{22} k^2 + B_{33} l^2 + 2B_{12} hk + 2B_{13} hl + 2B_{23} kl)$$

(T = factor térmico)

Los errores cuadráticos aparecen entre paréntesis

Átomos	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Si	0,0446(7)	0,0446(7)	0,0014(8)	0,0401(11)	-0,0007(3)	0,0007(3)
O	0,0315(8)	0,0315(8)	0,0033(9)	-0,0209(10)	0,0050(6)	-0,0050(6)
C ₁	0,0567(10)	0,0567(10)	0,0010(6)	0,0173(11)	-0,0006(3)	0,0006(3)
C ₂	0,0431(10)	0,0431(10)	0,0005(2)	0,0177(12)	-0,0002(1)	0,0002(1)

El valor final del factor R fue de 0,10

La molécula de metilsilossano cíclico aparece en la figura 1 obtenida con ayuda del programa ORTEP /13/ adaptado por nosotros a la máquina VESM - 6. A diferencia de los resultados hasta este momento obtenidos de los datos adquiridos, se desprende que el ciclo de la molécula no es plano, aunque la distancia entre los planos de los átomos de silicio y oxígeno no es grande, sólo 0,19 Å°.

En la tabla 3, se dan los valores de las distancias y ángulos interatómicos.

TABLA 3

Distancias y ángulos interatómicos en la estructura Si₃O₃(CH₃)₆.

Si - O	1,61 ± 0,01 Å°
Si - C ₁	1,82 ± 0,03
Si - C ₂	1,83 ± 0,02
O - O	2,56 ± 0,05
O - C ₁	2,73 ± 0,03
O - C ₂	2,93 ± 0,03
C ₁ - C ₂	2,94 ± 0,03
∠O - Si - C ₂	105,5 ± 1,1°
∠O - Si - C ₁	116,2 ± 1,0°
∠C ₁ - Si - C ₂	107,1 ± 1,2°
∠O - Si - O	105,3 ± 1,8°
∠Si - O - Si	131,9 ± 1,8°

A pesar de la utilización del editamento para bajas temperaturas, los factores térmicos se mantienen altos, por eso, las distancias interatómicas fueron corregidas considerando estas oscilaciones térmicas.

Las principales distancias interatómicas corregidas por el método propuesto en /14/, suponiendo que los átomos se mueven en fase,

$$\text{Si} - \text{C}_1 - 1,82 \text{ \AA}^\circ$$

$$\text{Si} - \text{C}_2 - 1,83 \text{ \AA}^\circ$$

$$\text{Si} - \text{O} - 1,64 \text{ \AA}^\circ$$

Suponiendo que los átomos se mueven independientes unos de los otros,

$$\text{Si} - \text{C}_1 - 1,86 \text{ \AA}^\circ$$

$$\text{Si} - \text{C}_2 - 1,86 \text{ \AA}^\circ$$

$$\text{Si} - \text{O} - 1,66 \text{ \AA}^\circ$$

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El análisis de los resultados obtenidos sobre la no planaridad de los átomos de Silicio y Oxígeno permite explicar los resultados obtenidos por la electronografía de este compuesto en forma gaseosa.

Además, los cálculos de las distancias interatómicas corregidas dan una idea clara del papel de las oscilaciones térmicas en las estructuras cristalinas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Peyronel G. Atti. Accad. Nac. z. Lincei, Pend. ce Sci. Fis. Mat. 15, 402, 1953
2. Peyronel G. Atti. Accad. Nac. z. Lincei, Pend. ce Sci. Fis. Mat. 16, 78, 1954
3. Lazarev, A.N., Tenisheva T.F., Izv. Akad. Nauk SSSR, sep. jimi, 1168, 1964
4. Lazarev A.N., Tenisheva T.F., Izv. Akad. Nauk SSSR, sep. jimi, 983, 1966
5. Aggarwal E.H.W. and Baner S.H., J. of Chem. Phys., 18, 42, 1950
6. Oberhammer H. and Forgerasi G., J. of Molecular Structure, 18, 308, 1973
7. Pomés R., Rev. CENIC, 7, 259, 1976
8. Pomés R., Collected Abstracts of the Twelfth International Congress of Crystallography, Ottawa, Canada, c-166, 1981
9. Pomés R. Tesis de candidatura, Leningrado, 1976
10. Busing W.R., Martin K.O. and Levy H.A., Oak Ridge National Lab. Report ORNL -TM - 305, 1962, U.S.A.
11. Cruickshank D.W.J. and Philing D.E., Computing methods and phase problem in X-ray analysis. Pergamon Press, London, p.45, 1961

12. Cromer D.T. and Weber J.T., Acta Cryst. 18, 104, 1965
13. Johnson C.K., ORTEP, Oak Ridge National Lab. Report,
1965, U.S.A.
14. Busing W.R. and Levy H.A., Acta Cryst., 17, 142, 1964.

Recibido 20-2-82.

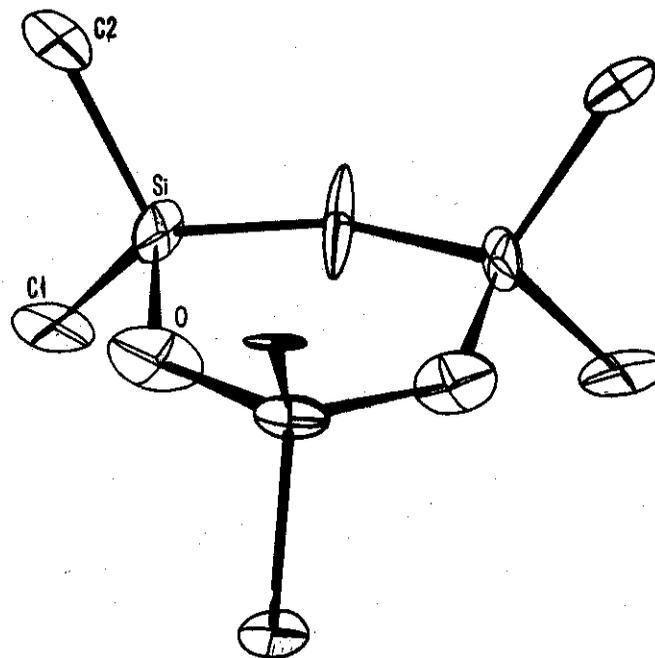


Fig. 1. Molécula $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$

BARRERAS DE SCHOTTKY EN COMPUESTOS I-III-VI₂

O. Vigil , D. Seuret

Laboratorio de Investigaciones de Electrónica
del Estado Sólido. (LIEES)

Fac. Fís.-Matemática
Universidad de la Habana

P. Leccabue
Istituto MASPEC, C.N.R.
Parma, Italia .

RESUMEN

Barreras de Schottky han sido preparadas mediante la deposición al vacío de Ni y Al sobre monocristales de compuestos ternarios y cuaternarios tipo p. Los resultados preliminares y una discusión en base a los mismos es realizada.

ABSTRACT

Schottky barriers have been prepared by vacuum deposition of Ni and Al on p-type single crystals ternary and quaternary compounds. The preliminary results are shown, and a discussion have been made according to these results.

"Schottky barriers on I - III - VI₂ compounds"

INTRODUCCIÓN

Es conocido que los compuestos calcopiríticos del tipo $Cu Ga_x In_{1-x} Se_2$ son materiales de gran interés en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos (1) y electroluminiscentes (2).

En particular estos materiales son buenos candidatos como absorbentes en la construcción de heterouniones con compuestos II - VI y con el sistema $ZnCdS$ (3)

Los diodos fabricados por barreras de Schottky son simples y económicos y han sido usados en particular con el Si en dispositivos fotovoltaicos.

En el caso de los componentes I - III - VI₂ varios metales han sido utilizados en la obtención de diodos Schottky (4,5)

La altura de la barrera es un parámetro a controlar el cual, en primera instancia, depende de la función trabajo del metal utilizado respecto a la conductividad del semiconductor, modificada en segunda instancia por la existen-

cia de estados superficiales.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y CONTACTOS ÓHMICOS

Los materiales de partida en forma de policristales de $CuInSe_2$ y $CuGa_{0,7} In_{0,3} Se_2$ se prepararon mediante un enfriamiento lento de los elementos de pureza 99,999%, fundidos en proporción estequiométrica.

Los monocristales fueron crecidos por el método de fase de vapor mediante transporte químico en sistema cerrado usando I_2 como agente transportador: 3gr. del policristal, se colocan en un ampulla de cuarzo (ϕ , 16 mm, L:180mm) agregándose aproximadamente $5mg/cm^3$ de I_2 y se sella el ampulla a una presión de alrededor de 10^{-5} Torr. Las temperaturas de crecimiento utilizadas son $T_2 = 840^\circ C$, $T_1 = 760^\circ C$, mientras los gradientes de temperatura fueron de $40-50^\circ C$ y el tiempo de crecimiento osciló entre 12 y 14 días. Los monocristales obtenidos tienen una dimensión entre 5 y 10 mm presentando una cara pulida en forma de lámina (6).

Las muestras de $CuInS_2$ utilizadas en este trabajo fueron crecidas en los laboratorios del Instituto Maspec.(7)

Los contactos "óhmicos" fueron obtenidos mediante la evaporación de Au en alto vacío con un ulterior tratamiento térmico de 20 minutos a $200^\circ C$.

El tipo de conductividad fue determinado usando el método de la Termofem.

BARRERAS DE SCHOTTKY

En la formación de las barreras fueron utilizados Ni y Al como contactos rectificantes. Los monocristales se pulieron con pasta diamante de 10,5 y 2 μ m y posteriormente atacadas las superficies con una solución 1:1 de ClH y NO₃H, finalmente las muestras se lavaron en agua destilada y limpiadas con acetona. Las barreras se realizaron depositando los metales anteriormente señalados, sobre las superficies pulidas de los monocristales en un vacío de 10⁻⁶ Torr. Los espesores de las capas depositadas oscilaron entre 1000 y 5000 Å, con un diámetro que varió entre 2 y 3 mm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra las características de los contactos "ómicos" para dos tipos de monocristales. En todos los casos se obtuvieron características análogas.

En la figura 2, se muestran las características I-V a temperatura ambiente de las barreras de Schottky para el Cu Ga_{0,7} In_{0,3} Se₂ y el Cu In Se₂ realizadas mediante la evaporación de Al, mientras que en la fig. 3a se muestran los resultados para el caso de CuInS₂ con contacto de Ni.

De estas figuras se observa un rápido aumento de la corriente para valores bajos del voltaje en directa con bajos valores del factor del diodo n dado por la expresi-

ción $I = I_0 \left(\exp \frac{qV}{nkT} - 1 \right)$.

El valor de n aumenta en todos los casos cuando el voltaje aumenta.

El aumento de n al aumentar el voltaje se justifica por un cambio en el mecanismo de transporte que tiene lugar en la región de empobrecimiento, es decir un aumento en el voltaje determina un aumento en la energía promedio de los portadores de carga lo cual favorece un proceso de "tune-laje" seguido por una recombinación, la que está determinada por la existencia de estados superficiales y de una zona de "interface". Estos factores determinan que la corriente sea limitada.

Estos efectos son más influyentes en el caso del Cu Ga_{0,7} In_{0,3} Se₂ en el cual se observó un valor n grande incluso para bajos voltajes, lo que evidencia que la corriente de difusión es rápidamente solapada por los efectos antes mencionados.

La existencia de una densidad elevada de estados superficiales se corresponde con los valores de la altura de las barreras calculadas a través de la expresión

$$q\phi_b = kT \ln \left(\frac{AI^2}{I_0} \right) \text{ dado por Sze (8)}$$

En las figuras 3b y 4b se muestran efectos de un tratamiento térmico en las barreras para el CuInS₂ y el CuInSe₂ respectivamente. En ambos casos "n" aumenta res-

pecto a las figuras 3a y 4a observándose un aumento ulterior de la limitación en corriente de los dispositivos. Este hecho puede ser justificado por la influencia de un aumento del proceso de recombinación a través de una capa "interface" determinada por la difusión de Ni y Al, o por vacancias de S y Se respectivamente como consecuencia del calentamiento de las muestras.

En la figura 5 se muestra las características I-V en función de la temperatura para el CuInS_2 . La independencia de la pendiente con la temperatura al aumentar el voltaje evidencia el mecanismo de la corriente limitada por efecto tunel.

En la tabla I se resumen los valores de los parámetros típicos de las barreras de Schottky.

CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos por nosotros confirman las ideas preliminares desarrolladas por Robinson y Wilson (4) acerca de las características de las barreras de Schottky en los compuestos calcopirítricos tipo p. En estas barreras la existencia de una capa delgada de "interface" y de estados superficiales en la misma restringe el flujo de los portadores mayoritarios.

Estas estructuras MIS pueden ser utilizadas como dispositivos fotovoltaicos con un adecuado control de la capa "interfacial".

BIBLIOGRAFÍA

- (1) A.G. Milines and D.L. Feucht "Heterojunction and Metal-Semiconductors Functions". Pergamon Press. Chap.5 (1975)
- (2) S.Wagner en "Electroluminescence" Topics in Appl. Phys. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, pag. 171 (1977)
- (3) N.Romeo, Japanese Journal of Appl. Phys. 19 suplemento 19-3 pag. 5 (1980)
- (4) R. Robinson and J. Wilson, Inst. Phys Conf. Ser. No. 35 229 (1977)
- (5) J. Stankiewicz and W. Giriat. Appl. Phys. Set1 35 (1) 70 (1979)
- (6) F.Leccabus, O. Vigil, D. Seuret (en preparación)
- (7) C. Paorici and L. Zamott. Laboratorio Jaspec. C.N.R. Parma Italy
- (8) S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices New York, Wiley Interscience, pag. 645 (1969)

Recibido 18-1-82

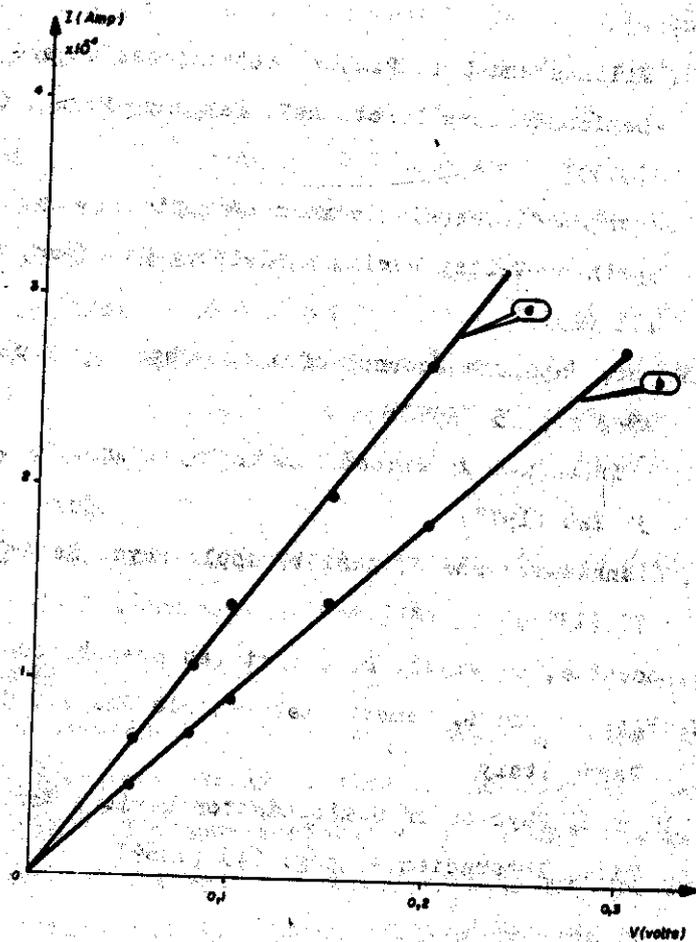


Fig. 1 Característica I-V para los contactos de Au (ómicos)
 (a) Cu In Se₂
 (b) CuGa_{0,3} In_{0,7} Se₂

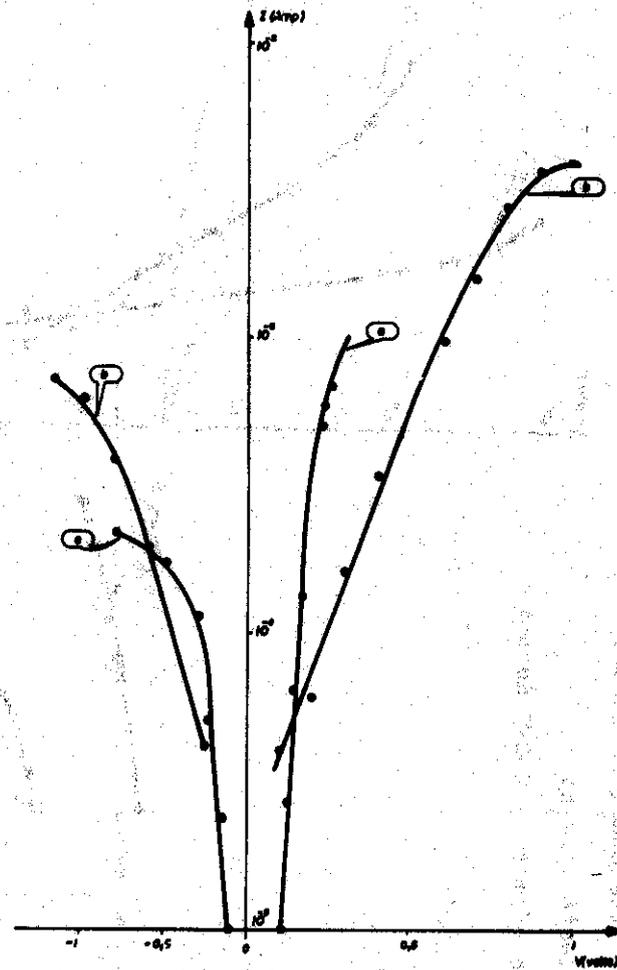


Fig. 2 - Característica I-V a temperatura ambiente en los contactos de Al. para:
 (a) p-CuGa_{0,7} In_{0,3} Se₂
 (b) p-CuInSe₂

Fig. 3 -

Característica I-V para el dispositivo

p-CuInS₂ - Ni a temperatura ambiente:

(a) Sin tratamiento térmico

(b) Tratamiento térmico : 200°C durante

30 minutos

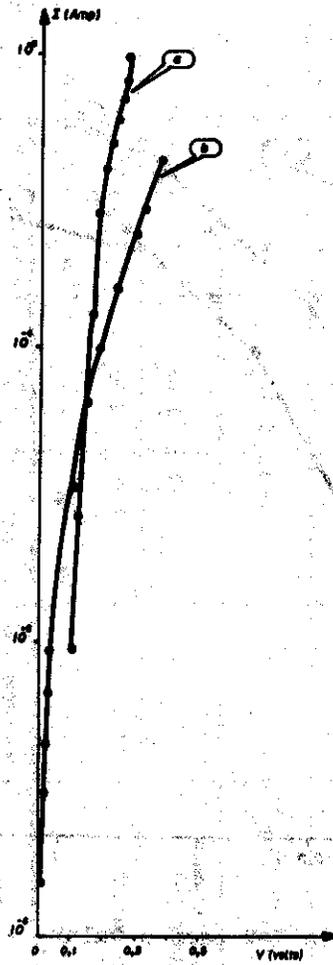
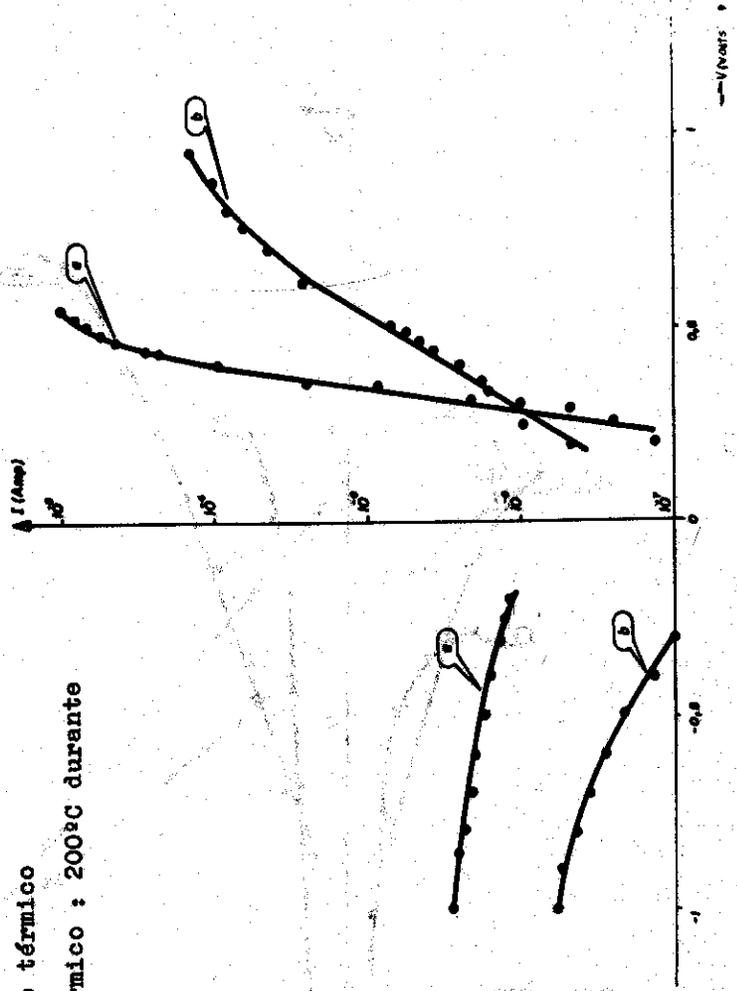


Fig. 4 - Idem a la Fig. 3 para el caso de p-CuInSe₂ - Al

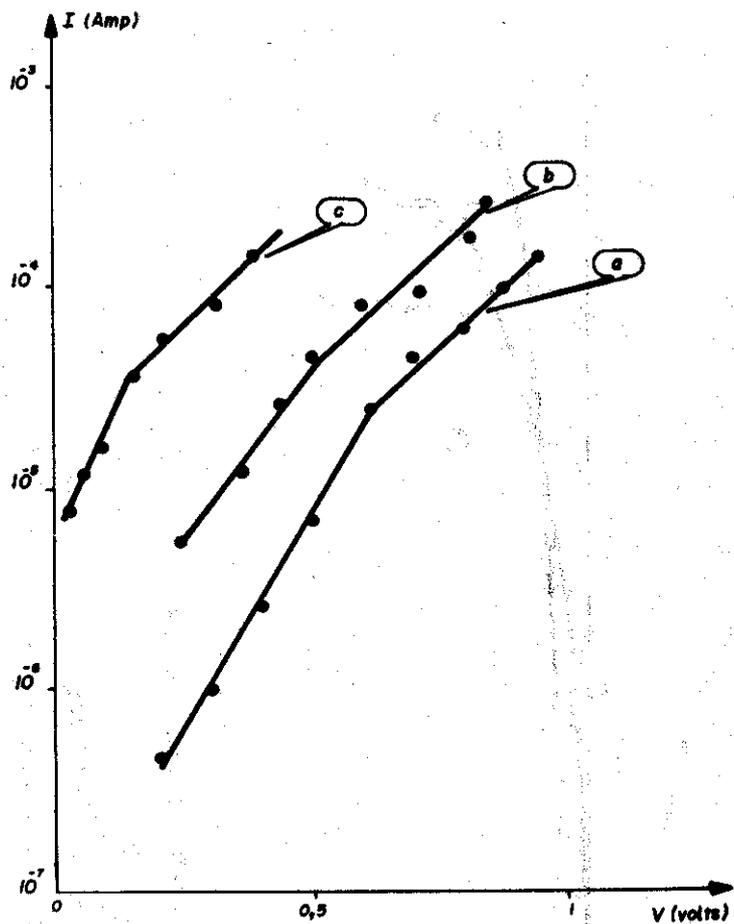


Fig. 5 - Característica I-V para p-CuInS₂ - Ni con variación de la temperatura.

- (a) Temp. ambiente
- (b) 453 K
- (c) 489 K

Tabla I - Resultados obtenidos para los diodos estudiados

MUESTRA	BANDA PROHIBIDA (eV)	φ _B (eV)	I _g (V=0) (amp.)	r	
				PARA BAJA INYECCION	PARA ALTA INYECCION
Cu In S ₂		Ni AL		r _{Ni}	r _{Al}
Cu In S ₂ (TRAT. TERMICO)	1,01	0,69	2,5 · 10 ⁻⁷	1,05	4,3
Cu 60 ₀ In ₄₀ S ₂	1,36	0,63	3 · 10 ⁻⁸	1,80	
Cu In S ₂	1,60	0,60	2 · 10 ⁻⁹	3,00	
Cu In S ₂ (TRAT. TERMICO)		0,87	2,5 · 10 ⁻¹¹	1,02	4,9
		0,61	6,5 · 10 ⁻⁸	4,30	

NUEVO EXPERIMENTO DEMOSTRATIVO DE FÍSICA PARA EL 7^{mo}. GRADO

Pablo Valdés Castro.
Dpto de Metodología de la
Enseñanza de la Física
I.S.P. "Enrique J. Varona"

RESUMEN

En el trabajo se describe una nueva técnica para mostrar a los alumnos de 7º grado la difusión de vapores y gases. En la variante propuesta la difusión tiene lugar entre vapores de amoníaco y aire en un cilindro de vidrio. Como apoyo visual durante la observación del fenó-

meno se utiliza la acción de los vapores de amoníaco sobre una cinta de papel blanco mojada con fenolftaleína y colocada en el interior del cilindro. Se describe como mostrar a los alumnos el fenómeno de la difusión no sólo en el cilindro con presión normal de aire sino también con determinado enrarecimiento.

ABSTRACT

In this report a new demonstration technique is described with the aim to show vapors and gases diffusion to 7th. grade students. In the proposed variant, diffusion takes place between ammonium vapors and air inside a glass cylinder. During the observation of this phenomenon a white paper ribbon wet in phenolphthalein placed inside the cylinder is used as a visual aid in order to show the action of ammonium vapors. It is also described how to show diffusion phenomenon not only when the cylinder is at normal pressure of air, but when it is at certain degree of vacuum as well.

RESULTADOS

Los experimentos demostrativos ocupan un lugar muy importante en la enseñanza de la física en la escuela. Durante la realización de los mismos, los escolares aprenden a observar, a analizar los resultados de los experimentos, a distinguir lo esencial en los fenómenos estu-

diados.

Uno de los requisitos principales para alcanzar una elevada efectividad pedagógica al utilizar los experimentos demostrativos en las clases de física, es la correspondencia adecuada entre la percepción de los alumnos y la esencia del fenómeno demostrado. Sin embargo, no todos los experimentos demostrativos incluidos en los programas de física y descritos en las "Orientaciones metodológicas..." cumplen con este requisito. Por eso, una de las tareas cuya solución contribuye a elevar la efectividad de la enseñanza de la física en la escuela es la selección de los experimentos demostrativos y el perfeccionamiento de la técnica de su realización sobre la base del análisis de la percepción de los escolares.

En particular, nuestra investigación puso de manifiesto que durante la realización del experimento "Difusión de vapores y gases" (2, p. 19) (difusión de vapores de éter en el aire) correspondiente al tema de 7mo. grado "Nociones elementales sobre la estructura de la sustancia" no se alcanza una alta efectividad pedagógica. En primer lugar, los gases entre los cuales ocurre la difusión en este experimento, no son visibles y por eso a los alumnos les resulta difícil percibir el transcurso del fenómeno. En segundo lugar, ya que la difusión tiene lugar lentamente, en los escolares de 7mo. grado se crea la falsa impresión de que

la rapidez del movimiento de las moléculas de los gases es pequeña.

En algunos cursos de Física de otros países, con el objetivo de mostrar a los alumnos la difusión de los gases, se utiliza una instalación especial que permite obviar las dificultades antes señaladas (véase por ejemplo 1, p. 248; 3, p. 162). En estos casos en calidad de uno de los gases se utiliza bromo que tiene un color pardo rojizo y por tanto es visible. Sin embargo la manipulación de dicho gas en el aula es peligrosa debido a su elevada toxicidad. En el programa de Física para el 6to. grado de la escuela soviética (4), así como también en nuestro programa para el 7mo. grado (2), se propone mostrar a los alumnos un experimento similar con ayuda de la película "Difusión del bromo". Con esto se evita manipular el bromo directamente en el aula. No obstante, es evidente la superioridad del experimento que se realiza por el maestro en el aula en comparación con el experimento que se muestra a los alumnos por medio de una película.

En la variante que nosotros proponemos la difusión tiene lugar entre vapores de amoníaco y aire en un cilindro de vidrio. En el interior del cilindro se coloca una cinta de papel blanco mojada con fenolftaleína (vea la fig.No.1). Un extremo del cilindro se cierra con un tapón de goma ciego; el otro extremo, con un tapón que tiene un orificio.

Por la parte que da hacia el interior del cilindro el orificio del tapón se cubre con papel absorbente. En el momento de la demostración se vierten, a través del orificio del tapón, unas gotas de solución de amoníaco de tal manera que mojen el papel absorbente, y se coloca el cilindro en posición horizontal. Los vapores de amoníaco se difunden en el cilindro y, reaccionando con la fenolftaleína, cambian la coloración de la cinta de papel progresivamente lo cual sirve de apoyo visual a los alumnos durante la observación del fenómeno.

Con el objetivo de crear en los alumnos una representación correcta sobre la rapidez del movimiento de las moléculas de los gases, se les muestra el fenómeno de la difusión no sólo en un cilindro con presión normal de aire, sino también en otro con determinado enrarecimiento. Para ello se utiliza un cilindro de vidrio preparado como en el caso anterior, con la única diferencia de que en el orificio del tapón se inserta un tubo de vidrio que tiene una llave de vacío (ver la fig. No.2). El extremo libre del tubo de vidrio se conecta por medio de una manguera de goma a la bomba de vacío. Con ayuda de ésta se extrae aire del cilindro. Después de alcanzar determinado enrarecimiento del aire en el cilindro, se cierra la llave y se desconecta la bomba. Mediante un gotero se introducen algunas gotas de solución de amoníaco en el tubo de vidrio

el cual se cierra con un pequeño tapón de goma. De esta forma el aparato queda preparado para su utilización en la clase. Al realizar la demostración se coloca el cilindro en posición horizontal y se abre la llave del tubo de vidrio. Debido a la diferencia de presiones del aire en el cilindro y en el tubo de vidrio, la solución de amoníaco penetra en el cilindro y moja el papel absorbente. Si el enrarecimiento del aire en el cilindro es suficientemente grande, la cinta de papel se colorea en fracciones de segundo lo cual demuestra que en este caso la difusión transcurre rápidamente.

Al comparar la rapidez de la difusión en ambos casos -con presión normal de aire y en condiciones de enrarecimiento-, puede llegarse a la conclusión de que la causa del lento transcurso de la difusión en los gases, en condiciones normales, es el choque constante entre sus moléculas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Curso de Introducción a las Ciencias Físicas. Guía del Profesor. Zaragoza: Reverté, 1968.
2. Física. Séptimo Grado. Programa.- La Habana: Pueblo y Educación, 1977.
3. Nuffield Physic. Guide to Experiments.- London, 1969
4. Programmy vosmiletney i sriedney shkoly. Fisika. Astronomía. M: Prosvieshenie, 1979.

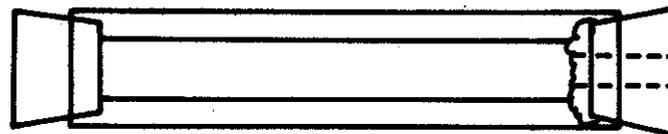


Fig. 1

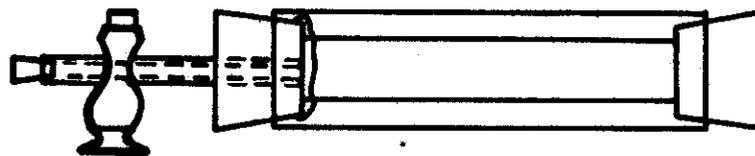


Fig. 2