

# Epitaxia de semiconductores por la técnica de transporte en fase vapor a corta distancia: teoría básica general y resultados experimentales para GaAs

J. Mimila-Arroyo. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.  
Dpto. de Ingeniería Eléctrica, México

## RESUMEN

En este trabajo se revisan detalladamente los principios básicos de la técnica de epitaxia de semiconductores por transporte en fase vapor a corta distancia, sus ventajas y desventajas, la teoría general para el transporte de masa que en ella ocurre y los resultados experimentales obtenidos en algunos semiconductores mismos que han permitido obtener en forma muy sencilla dispositivos como transistores MES FET, uniones P-N, celdas solares y otros. Se discuten también las perspectivas de la técnica.

## ABSTRACT

In this work a detailed review of the fundamentals on which the Close Spaced Vapor Transport (CSVT) technic is based is presented. As well as some of the advantages that it has over the classical technics. The general theory for its mass transport kinetics. And experimental results obtained on several semiconductors on: growth rate, electrical, optical and deep levels obtained on CSVT materials. Which have permitted to realize on an easy way electronic devices as Field-Effect Transistors, diodes, solar cells and others. The perspectives of the technic are also discussed.

## INTRODUCCIÓN

Tanto en las actividades de investigación como en las de procesamiento industrial de materiales, estructuras y dispositivos semiconductores, las técnicas de crecimiento epitaxial de películas semiconductoras son indispensables. En general estas películas desempeñan una gran variedad de funciones que pueden ir desde películas de transición relativamente pasivas hasta películas activas eléctricas u ópticamente o bien realizar otras funciones, según la tarea específica que deben satisfacer. Así, para ser útil, una técnica de crecimiento epitaxial debe permitir un buen control, al menos de los siguientes aspectos del proceso mismo de epitaxia: razón de crecimiento, espesor, calidad cristalina y morfología superficial de las películas, así como una razonable homogeneidad de las diferentes propiedades de la película, a través de toda ésta. Al mismo tiempo, una técnica de crecimiento epitaxial debe también asegurar un buen control sobre las propiedades físicas de las películas que son determinantes para el buen funcionamiento de la estructura o dispositivo electrónico del que forman parte, tales como: el transporte de carga a través de portadores y minoritarios, longitud de difusión y tiempo de vida de minoritarios, propiedades de foto y electroluminiscencia y otras que a menudo son impuestas o gobernadas por los defectos puntuales que pueda tener la película. Una técnica de epitaxia debe también poder ofrecer la posibilidad de obtener material de alta pureza así como de ambos tipos de conductividad N y P en un amplio rango de valores, esto mediante la incorporación controlada de impurezas o defectos apropiados durante el crecimiento del material. Dado que el proceso de epitaxia se utiliza para realizar estructuras de complejidad variable que comúnmente incluyen varias películas de propiedades muy diferentes, se requiere que las interfaces entre esas películas sean abruptas y libres de defectos de toda naturaleza.

Actualmente hay varias técnicas de epitaxia que consiguen satisfacer hasta cierto punto la mayoría de los requerimientos anteriores, las más utilizadas y mejor conocidas son las de epitaxia en fase: líquida, vapor y haces moleculares. La elección de la mejor técnica para la solución de un problema particular depende del problema mismo, por ejemplo, en las actividades de investigación se requiere de un sistema de crecimiento con una gran flexibilidad, mientras que el trabajo rutinario típico de una línea de producción, requiere de un sistema más rígido y robusto. Sin embargo, todas las técnicas mencionadas, aún en sus esquemas de funcionamiento más simples tienen una característica común: el altísimo costo del equipo requerido para implementarlas y el de los materiales necesarios para su operación, así como el frecuente manejo de materiales peligrosos. En realidad, es frecuente que las etapas de epitaxia requeridas en algún dispositivo sean relativamente sencillas, en estos casos es deseable evitar el

uso de técnicas y equipos de epitaxia demasiado sofisticados, por lo que es interesante explorar otras técnicas menos complicadas más económicas que las ahora comunes, tal como la técnica de epitaxia por transporte en fase vapor a corta distancia (CSVT).

En la técnica de CSVT el material crecido epitaxialmente se toma de una fuente sólida colocada muy cerca del sustrato y se transporta mediante un gas, haciendo intervenir al menos una reacción química en la superficie de la fuente y otra en la del sustrato. Por lo que la técnica requiere como insumos de operación únicamente: el sustrato, una fuente del material semiconductor que se desea epitaxiar en forma sólida, (puede ser polvo o material policristalino), un gas transportador de masa [ $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $I_2 \dots$ ] y un gas vector [ $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $\dots$ ] y como equipo una cámara hermética adecuada para trabajar a temperaturas medias a presión atmosférica, que pueda contener dos calentadores independientes y finalmente los controles de temperatura.

La técnica consiste en colocar los materiales que constituyen el sustrato y el material fuente frente a frente, separados por una pequeña distancia. El espacio entre ellos se llena con una mezcla de los gases transportador y vector, para que el transporte de masa tenga lugar se calientan ambos materiales simultáneamente pero a temperaturas diferentes, aquí, el gas transportador reacciona con los materiales fuente y sustrato produciendo compuestos volátiles, los cuáles establecen respectivas presiones parciales de equilibrio sobre cada una de esas superficies. Los valores de esas presiones parciales en las superficies de los materiales fuente y sustrato son función de sus respectivas temperaturas, considerando que todo otro parámetro experimental es el mismo para ambas superficies, dado que sus temperaturas son diferentes, aparece un gradiente de los productos de la reacción, dando lugar a una difusión gaseosa de estos hacia la superficie con menos presión parcial, lo que impone una presión parcial de los compuestos volátiles mayor que su valor de equilibrio que corresponde a esta última superficie. Entonces bajo estas circunstancias, el sentido de la reacción se invierte y los compuestos volátiles se descomponen regenerando el semiconductor del que se originaron, lo que da lugar al depósito de este sobre el sustrato. Mediante este simple proceso se consigue el transporte de masa.

De la descripción anterior, del principio en el cual se basa esta técnica es claro que en ella intervienen sólo cinco parámetros experimentales: las temperaturas de los materiales fuente ( $T$ ) y sustrato ( $\theta$ ), la distancia entre ellos ( $d$ ), la presión parcial del gas transportador ( $p$ ) y la presión total en la cámara de crecimiento ( $P$ ).

Por lo tanto, necesariamente estos parámetros gobiernan todos los aspectos básicos del proceso de epitaxia, por ejemplo; la razón de crecimiento

y de las propiedades físicas del material que se obtiene por esta técnica. Como en general  $d$  y  $P$  se fijan en valores adecuados, para todo propósito práctico las leyes que gobiernan los aspectos básicos antes mencionados dependen únicamente de los tres parámetros restantes. De aquí, se puede ver que la técnica tiene varias ventajas y algunas limitaciones con respecto a las técnicas comunes, entre las primeras se pueden mencionar las siguientes: El equipo es simple y económico, no se necesita de vacío pues trabaja todo el tiempo a presión atmosférica, comparada con las técnicas en fase vapor comunes la geometría de la cámara de epitaxia no tiene ningún efecto en la homogeneidad de las propiedades de la película, mientras las temperaturas de los materiales fuente y sustrato sean homogéneas a través de todas las superficies respectivas durante el crecimiento de la película.

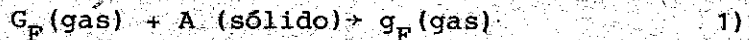
En su operación no intervienen materiales tóxicos ni como insumo ni como subproductos. La eficiencia de transporte de masa, es decir, la razón entre la masa del material removido de la fuente es muy alta, comparada con las técnicas comunes, típicamente entre 50 y 90 % según las condiciones de crecimiento. Además, como el material fuente no se contamina durante el crecimiento, éste puede utilizarse para crecer tantas películas como se desee, mientras provea material suficiente para tener el espesor deseado de la película. Otra ventaja muy importante de esta técnica es que no es intensiva en uso de tiempo, pues ni el equilibrio ni los materiales requieren ser degasados y su cargado y descargado es sencillo y muy rápido.

A pesar de todas estas ventajas potenciales y de los primeros intentos más o menos exitosos de crecer mediante CSVT diversos materiales semiconductores tanto elementales; Si, Ge, como compuestos de las familias III-V y II-VI [1-2], sólo hasta recientemente ha alcanzado el desarrollo teórico y experimental que le permite realmente entrar al campo de las aplicaciones. Así a continuación se presentará la teoría más simple para el análisis del transporte de masa y los resultados experimentales en este aspecto, luego se presentarán las diferentes propiedades que se les han estudiado a los materiales obtenidos con esta técnica, como: calidad cristalina, transporte eléctrico, fotoluminiscencia y defectos puntuales entre otras.

## TEORÍA DE LA CINÉTICA DEL TRANSPORTE DE MASA

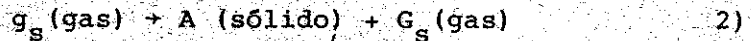
En esta sección se realizará un análisis teórico simple de los fenómenos básicos que ocurren durante el transporte de masa, con el fin de tratar de establecer a partir de ellos una ley en función de los parámetros experimentales asociados, que gobierne ese transporte. De la descripción fenomenológica del principio básico en el que descansa esta técnica, se tiene que los procesos esenciales que intervienen para que el transporte tenga lugar son tres:

a) Reacción química en la superficie del material fuente.



b) Difusión gaseosa de los productos de esta reacción hacia el sustrato.

c) Reacción de depósito en la superficie del sustrato.



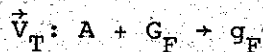
donde G es el gas transportador y g los productos de la reacción en la fuente y A el sólido que se desea transportar. Estos procesos se esquematizan en la Fig.1.

La presencia de estas reacciones ha sido ampliamente demostrada en forma experimental y lo que es muy claro también es que son esas reacciones las que gobiernan el transporte, además, no se requiere conocer cuáles son los productos de la primera reacción para poder llevar a cabo un análisis teórico del proceso de crecimiento completo. El transporte hacia el sustrato, de los productos volátiles de la reacción en la fuente, se lleva a cabo mediante difusión gaseosa, ya que la pequeña separación que existe entre fuente y sustrato no da lugar a la convección. Mediante la reacción que ocurre en el sustrato, se recuperan el sólido y el gas originales, este último, nuevamente por difusión regresa a la superficie de la fuente para continuar el proceso de transporte de masa.

Las razones con las que ocurren los procesos a) y c) son funciones de las presiones parciales de los gases que intervienen en las reacciones respectivas, la temperatura a la que ocurre cada reacción y los coeficientes de estequiometría de las mismas. El proceso b) depende de la presión total en el volumen donde ocurre la difusión, la temperatura a la cual se lleva a cabo y el coeficiente de difusión de la especie difundiendo. A continuación se analizan en forma simple cada uno de esos procesos.

*Fuente.*

La razón neta de la reacción en la superficie del material fuente;  $V_T$  [mol/cm<sup>2</sup>-seg] y que ocurre a una temperatura T, puede expresarse como la diferencia de las razones de dos reacciones que ocurren en esa superficie; una que a partir del sólido y el gas iniciales genera los productos volátiles, que es la representada antes por la ecuación (1).



cuya razón está dada por [1]:

$$\vec{V}_T = k_{1T} \phi_F \quad 3)$$

donde  $k_{1T}$  es el coeficiente cinético de esta reacción y  $\phi_F$  es una función de la presión parcial de  $G_F$ , el subíndice F se refiere a la fuente. Y otra reacción que del gas volátil regenera el sólido.



que está gobernada por una ley equivalente:

$$\dot{V}_T = k_{2T} \psi_F \quad 4)$$

donde  $k_{2T}$  es el coeficiente cinético respectivo y  $\psi_F$  es una función de la presión parcial de g en esta superficie. Entonces la velocidad neta de la reacción en la superficie de la fuente está dada por:

$$V_T = \dot{V}_T - \dot{V}_T = k_{1T} \phi_F - k_{2T} \psi_F \quad 5)$$

Pero dado que  $k_{1T}$  y  $k_{2T}$  están relacionadas a través de la constante de equilibrio de la reacción, es decir

$$\frac{k_{1T}}{k_{2T}} = K_T \quad 6)$$

lo que permite reescribir (5) de la manera siguiente:

$$V_T = k_{2T} (K_T \phi_F - \psi_F) \quad 7)$$

#### Substrato:

Siguiendo el mismo procedimiento se establece que la velocidad neta en la reacción de la superficie del substrato se puede escribir como:

$$V_\theta = k_{2\theta} (\psi_s - K_\theta \phi_s) \quad 8)$$

donde  $\phi_s$  es una función de la presión parcial del gas transportador en la superficie del substrato y  $\psi_s$  otra función de la presión parcial de g en esta superficie,  $k_{2\theta}$  es la misma constante de equilibrio de la reacción pero ahora con su valor correspondiente a la temperatura del substrato.

#### Difusión:

El transporte de los productos de las reacciones antes descritas desde la fuente hacia el substrato, se lleva a cabo por difusión gaseosa, la cual obedece a las leyes de Fick y esta difusión ocurre con una razón neta;  $V_D$  [mol/cm<sup>2</sup>-seg] - misma que se puede aproximar por:

$$V_D = D P^{-1} \frac{\partial(\phi\psi)}{\partial Y} \quad 9)$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie que se difunde y P es la presión total.

Si se considera que el volumen determinado por las superficies de los materiales fuente y sustrato que están frente a frente y el espacio entre ellos está cerrado, es decir, que no hay entrada ni salida de los gases inicialmente contenidos en él ni de los productos de las reacciones cuando éstas ocurren, entonces necesariamente las razones con las que ocurren los tres procesos anteriores serán iguales entre sí e iguales a la razón de crecimiento buscada:

$$V_T = V_\theta = V_D = r_C \quad (10)$$

Sustituyendo las ecuaciones 7, 8 y 9 en la 10 y después de un poco de álgebra se llega a la siguiente expresión:

$$r_C = v_0 (1 - dF) \quad (11)$$

donde:

$$v_0 = \phi_F k_{2T} \frac{K_T - K_\theta}{\left(1 + \frac{k_{2T}}{k_{2\theta}}\right)} \quad (12)$$

y F es un término impuesto por los procesos de difusión, que en general es pequeño, d es la separación entre las superficies de fuente y sustrato. Entonces considerando despreciables los efectos difusivos, se tiene para la ley que gobierna la razón de crecimiento en esta técnica la siguiente expresión:

$$r_C = \phi_F k_{2T} \frac{K_T - K_\theta}{\left(1 + \frac{k_{2T}}{k_{2\theta}}\right)} \quad (13)$$

Dado que los coeficientes cinéticos de las reacciones químicas están gobernados por una ley que hace intervenir la energía de activación de la reacción así como la temperatura a la cual ocurre ésta, se tiene que se pueden escribir como [3]:

$$k_{1T} = \eta e^{-\frac{Q_1}{kT}} \quad (14)$$

$$k_{2T} = \eta e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (15)$$

$$K = \xi e^{-\frac{Q - Q_1}{kT}} = \xi e^{-\frac{\Delta H}{kT}}$$

donde  $Q_1$  es la energía de activación de la reacción representada por la ecuación (1) y  $Q$  la correspondiente a la ecuación (2) y  $\Delta H$  es la variación de entalpia del sistema cuando ocurre la reacción,  $\eta$ ,  $\gamma$  y  $\xi$  son constantes que no dependen de la temperatura. Lo que permite obtener para la razón de crecimiento la siguiente expresión final:

a  $T = 700, 750$  y  $850^\circ\text{C}$  en función de  $\theta$  sólo sustituyendo el valor correspondiente de  $T$  en la ecuación [20], como se puede observar en esa figura la concordancia con los resultados experimentales es satisfactoria.

Esos mismos resultados muestran que en estas condiciones, la razón de crecimiento es perfectamente controlable en el rango de  $0.01 \leq V_0 \leq 1.0$   $\mu\text{m}/\text{min}$ .

El efecto activo del vapor de agua se ha demostrado de varias maneras, una más fue estableciendo la dependencia de la razón de crecimiento en función de la presión parcial de éste, la figura 6 muestra esta dependencia, de ella se obtiene que

$$V_0 \propto P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (21)$$

De esta dependencia se pueden establecer las condiciones de crecimiento para que utilizando una muy baja concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en la atmósfera de crecimiento, comparable a la que tienen otras técnicas como concentración residual para este gas, se tengan razones de crecimiento interesantes para ciertas aplicaciones.

#### PROPIEDADES DEL GaAs-CSVT

Las principales propiedades que se han estudiado a estas películas son las de fotoluminiscencia a baja temperatura, las de transporte eléctrico y las de concentración y tipo de defectos puntuales, todas ellas en función de las condiciones de crecimiento, es decir,  $T$ ,  $\theta$  y  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

##### *Fotoluminiscencia:*

El efecto del vapor de agua sobre las propiedades de fotoluminiscencia del GaAs-CSVT ha sido estudiado con cierto detalle, en un rango de presión parcial que varió sobre 2 órdenes de magnitud;  $0.05 - 5.0$  mm Hg. Las temperaturas de fuente y sustrato fueron respectivamente  $800$  y  $700^\circ\text{C}$ . Se utilizaron cuatro familias de muestras según la tabla siguiente:

MUESTRA	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (mm Hg)	CURVA FIG. 8
A	0.05	4
B	0.29	3
C	1.24	2
D	4.9	1

Los resultados se muestran en la Fig. 7, donde se observa una clara evolución de los espectros en función de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Conforme  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  disminuye el espectro de luminiscencia pasa prácticamente inexistente, curva 1, a una estructura de picos bien definida, curva 4, el principal de estos picos tiene una intensidad mayor en más de 100 veces al de la curva 1 y al pico inme-

diato siguiente en intensidad, de la misma familia de muestras. Este pico se localiza a 1.514 eV energía que corresponde a la banda excitónica característica de buenos materiales. Estos resultados confirman, como era de esperarse, la necesidad de crecer a bajas concentraciones de  $H_2O$ .

La exploración del efecto de los parámetros experimentales restantes se ha efectuado en los siguientes rangos de  $T$  y  $\theta$ ,  $750 \leq T \leq 850^\circ C$  y  $600 \leq \theta \leq 830^\circ C$  manteniendo  $P_{H_2O} \approx 0.05$  mm Hg [6]. De lo reportado en esta referencia se concluye que las propiedades de luminiscencia, no son muy sensibles ni a  $T$  ni a  $\theta$ , obteniéndose en general material de buena calidad, donde la transición dominante es la de borde de banda y algunas transiciones menores a través de defectos extrínsecos que son básicamente debidos a C y Ge seguramente transportados desde la fuente. Un espectro de luminiscencia tal como se presenta en las películas que se han obtenido últimamente se muestra en la Fig. 8.

#### *Propiedades de transporte eléctrico:*

En películas crecidas conforme a la descripción dada en la sección anterior pero manteniendo  $P_{H_2O} \approx 0.05$  mm Hg, se estudiaron las propiedades de transporte eléctrico mediante mediciones de resistividad y efecto Hall utilizando la técnica de Van der Paw. Todas las películas presentan conductividad tipo N, la Fig. 9 muestra la dependencia de la concentración de electrones  $n$ , y su movilidad  $\mu_n$  a temperatura ambiente en función de las condiciones de crecimiento, de ella se tiene que la concentración de electrones y su movilidad es claramente dependiente de las condiciones de crecimiento y  $n$ , superior a las concentraciones iniciales del mismo portador en el material fuente.

En crecimientos recientes utilizando una fuente más pura (comercial) y tomando mayores precauciones de limpieza, se han crecido películas con  $n \approx 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  y un  $\mu_n$  (300 K) de  $5200 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , estos valores son propios a un buen material no muy compensado. Por otro lado se ha encontrado que la movilidad es muy sensible al procedimiento seguido para crecer la película.

Perfiles de impurezas residuales efectuados mediante la técnica de SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) han mostrado que las impurezas residuales son el Si y S, el primero originado con toda probabilidad en la fuente y el segundo seguramente que se debe a una incorporación a partir de  $H_2S$  que se introduce en la cámara durante el cargado de las muestras y no se extrae debido a un insuficiente enjuague con  $H_2$  puro.

Otras impurezas como el Fe, Mg, Cr, Mn se encontraron sistemáticamente en concentraciones alrededor de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [7].

La Fig. 10 muestra un perfil típico. Por otro lado utilizando fuentes impurificadas, según primeros resultados obtenidos, es posible recuperar esa impurificación en la película epitaxial lo que abre la posibilidad para tener películas de ambos tipos de conductividad en un amplio rango de valores.

#### *Defectos Profundos:*

Mediante la técnica de DLTS se han estudiado los defectos profundos que hay en este material [8]. La Fig. 11 muestra una gráfica de  $T^2/e - 1/T$ ;  $e$  es la razón de emisión de los electrones y  $T$  es la temperatura absoluta, para todas las películas estudiadas independientemente de las condiciones de crecimiento. En esta figura están los tres únicos defectos encontrados; D1, D2 y D3, sus parámetros característicos se resumen en la tabla II.

TABLA II

	E eV	$\sigma$ cm <sup>2</sup>
D1	1.1	$1.33 \times 10^{-10}$
D2 (EL2)	.82	$1.33 \times 10^{-13}$
D3 (EL0)	.81	$4.8 \times 10^{-13}$

Comparando con los resultados descritos en la literatura [9] se tiene que D2 corresponde al defecto EL2; que es un defecto de antiestructura complejo constituido por un As en sitio Ga más un As intersticial. Este defecto está presente en todos los materiales crecidos por epitaxia en fase vapor incluida la de haces moleculares, así como en material masivo, con una concentración que depende de las condiciones de crecimiento. Es mediante este defecto que se consigue crecer material masivo semi-aislante sin agregar impurezas extrínsecas. D3 corresponde a EL0 un defecto generalmente asociado a la presencia de oxígeno y D1 no se encuentra en la literatura.

La concentración de estos defectos es fuertemente sensible a las condiciones de crecimiento. Resultados preliminares mostrados en las figuras 12 y 13 muestran la dependencia de D1 y D2 en función de  $T$  y  $\theta$ , de esas figuras se ve que la concentración de estos se puede ajustar experimentalmente en un amplio rango, típicamente entre  $10^{14}$  y  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>. En la Fig. 14 el defecto D3, su concentración parece no depender de  $T$  ni de  $\theta$  pero sí fuertemente de  $P_{H_2O}$ . Estos resultados plantean claramente la posibilidad de crecer películas cuya concentración de defectos puntuales se puede modular a través de las condiciones de crecimiento, y de esta manera adaptarlas mejor a los requerimientos de cualquier dispositivo. Por ejemplo, material semi-aislante como el que se utiliza en películas colchón para realizar transistores de efecto de campo, ha sido crecido sin agregar impurezas extrínsecas.

## DISPOSITIVOS BASADOS EN GaAs-CSVT

Con películas crecidas por ésta técnica se han realizado transistores MES-FET\* y uniones P-N las cuales siguen razonablemente bien el modelo de transporte de carga eléctrica por difusión de Schockley, estos resultados son muy recientes y se publicarán pronto.

### CONCLUSIONES

De la revisión de resultados concernientes a la epitaxia de materiales semiconductores mediante la técnica de transporte en fase vapor a corta distancia, se puede considerar que, a pesar de su simplicidad y economía permite crecer los semiconductores más comúnmente estudiados y utilizados en la realización de dispositivos, pero que en general está muy poco explotada. En el caso particular, cuando se utiliza esta técnica para crecer arseniuro de galio utilizando vapor de agua como gas transportador, se encuentra que la razón de crecimiento se puede controlar en un amplio rango de velocidades 0.5 - 120.0  $\mu\text{m/h}$ . Observando que el hecho de utilizar vapor de agua como gas transportador no necesariamente degrada las propiedades del material, sin embargo nada impide usar otro gas para llevar a cabo el transporte de masa, Cloro o Iodo por ejemplo. Las propiedades de fotoluminiscencia mostrada por este material reflejan la buena calidad del mismo, pues en ellas la transición dominante es la de borde de bandas. De las propiedades de transporte eléctrico se tiene que actualmente el material es siempre tipo N, con una concentración de electrones que depende de las condiciones de crecimiento, que se encuentra en el rango de  $10^{16} \leq n_0 \leq 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Existiendo la posibilidad de poder impurificar en forma controlada a través de fuentes impurificadas pudiendo obtener ambos tipos de conductividad, actualmente películas con  $n_0 = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  y  $\mu_n (300 \text{ K}) = 5200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  se obtienen sin ninguna dificultad. El GaAs crecido con esta técnica, presenta tres niveles profundos cuya concentración es fuertemente dependiente de las condiciones de crecimiento. Estos defectos pueden utilizarse para modelar ciertas propiedades del material, por ejemplo incrementando su concentración de uno de ellos (EL2) se ha logrado tener material semi-aislante sin agregar impurezas extrínsecas. Finalmente con esta técnica se han hecho dispositivos electrónicos como transistores MES-FET y uniones P-N de excelente calidad. Sin embargo, es claro que la técnica está empezando y tiene mucho que progresar, por ejemplo es necesario explorar otros gases transportadores, así como la realización de estructuras más complejas del tipo multicapa. Así como comprobar su aplicación en otros materiales como InP y GaP.

\* que son el objeto de otra comunicación en este simposio.

## AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su más grande reconocimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México y a la Organización de los Estados Americanos quienes apoyaron económicamente desde su inicio hasta hoy este trabajo, así como a la UNESCO (por su apoyo al inicio del mismo) y a otras Instituciones como el CNRS de Francia, en particular el laboratorio de Sólidos Meudon-Bellevue y del Grupo de Física de sólidos de ENS por su decidida cooperación y ayuda en muchos aspectos. Finalmente a los colegas de México y de otros países que de una manera u otra participaron en él, muchas gracias a todos.

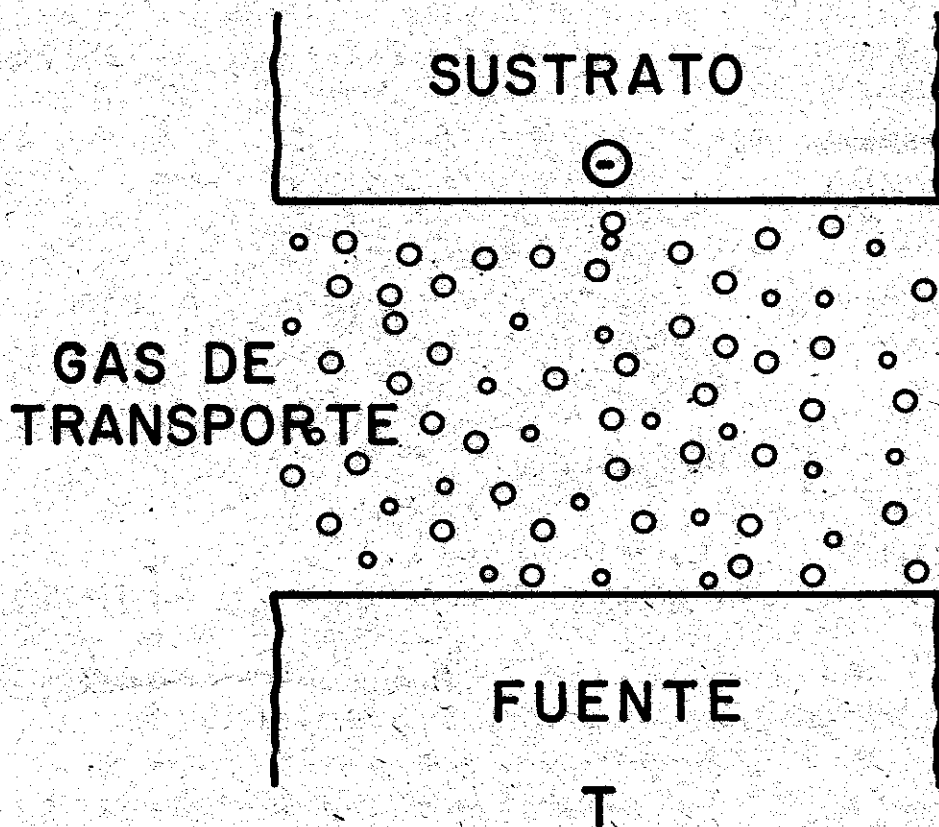


Fig. 1. Esquema de la disposición de materiales para epitaxia por CSVT.

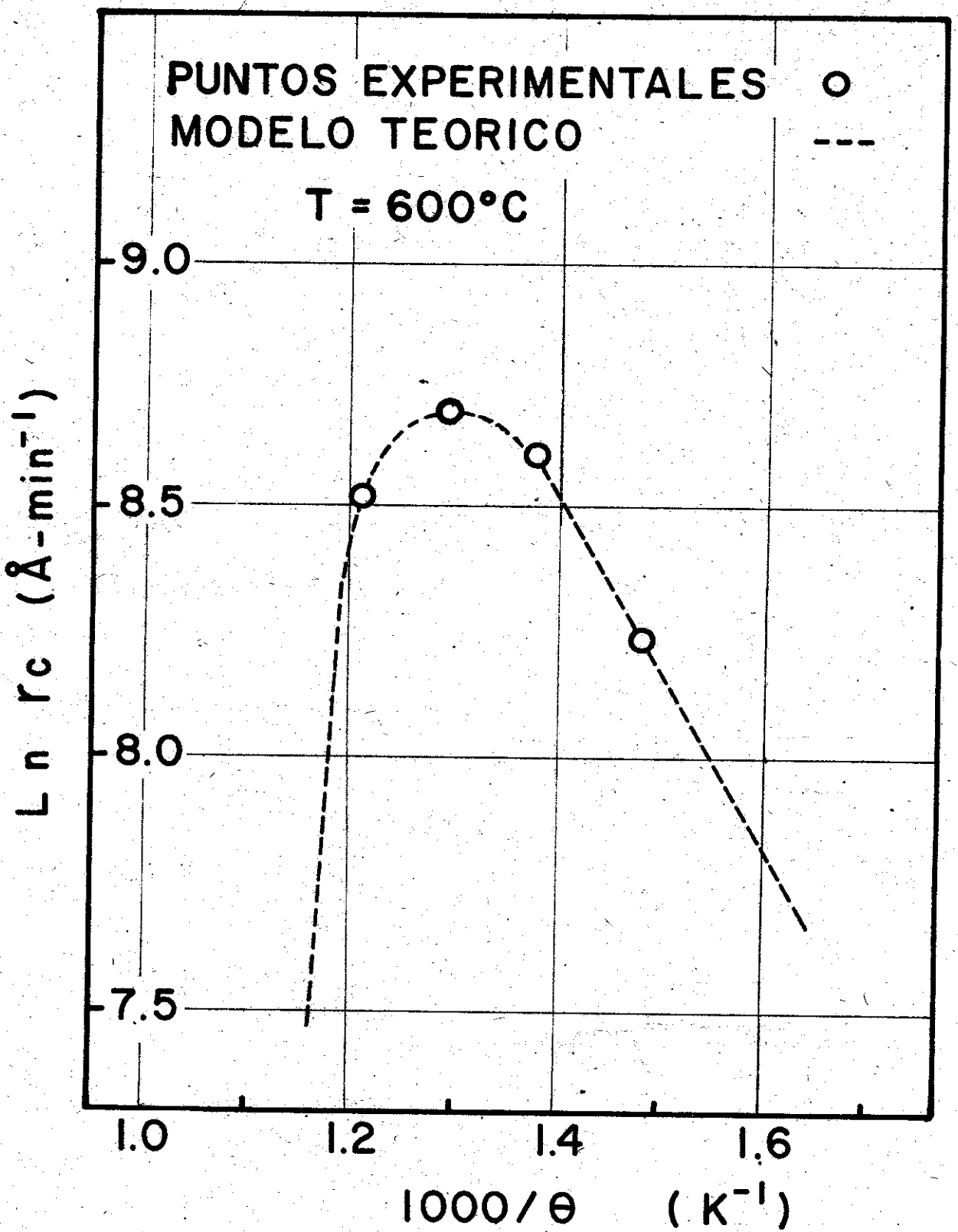


Fig. 2. Curvas teóricas de razón de crecimiento en función de T y  $\theta$

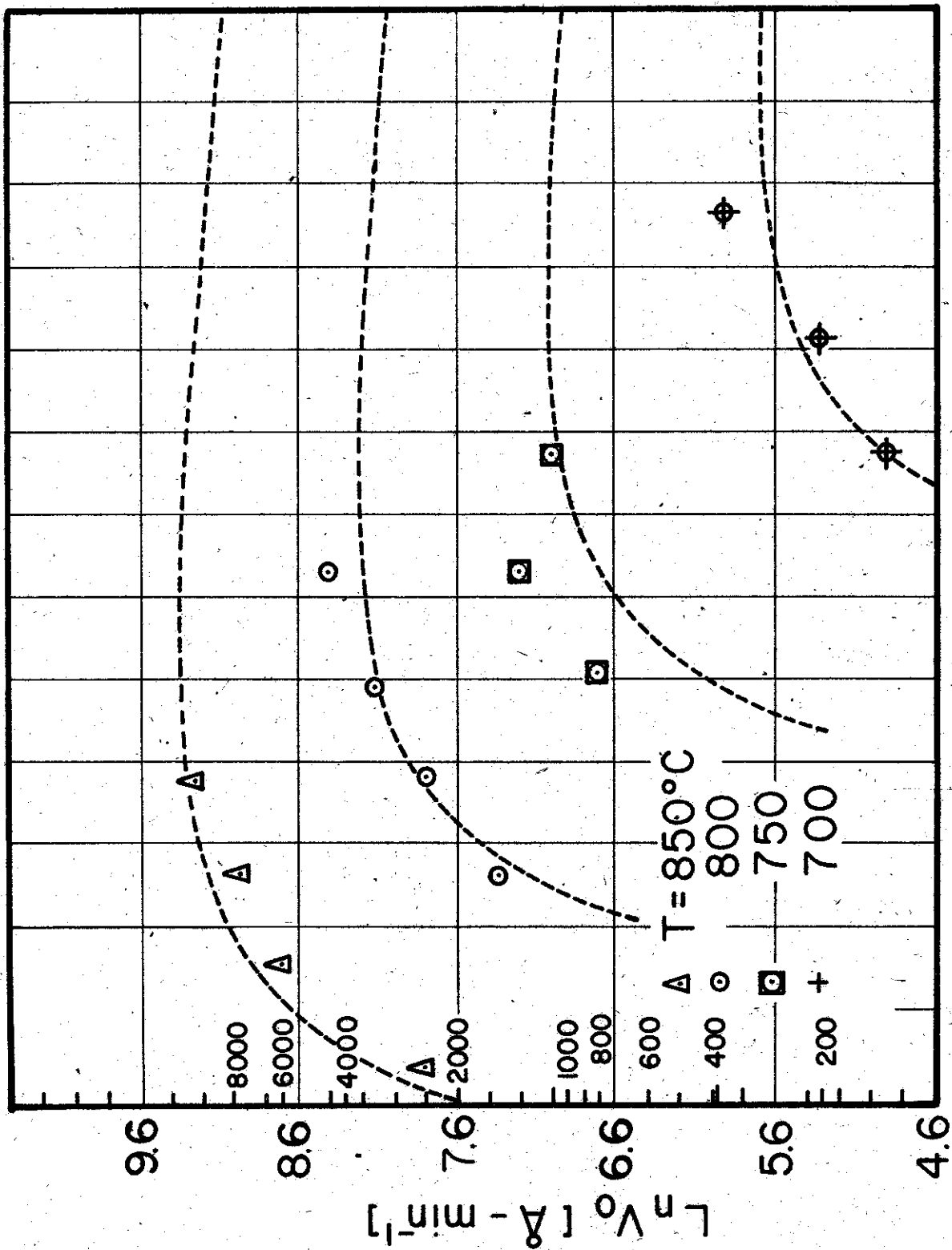


Fig. 3. Resultados experimentales y ajuste teórico de la  $r_c$  en cm.

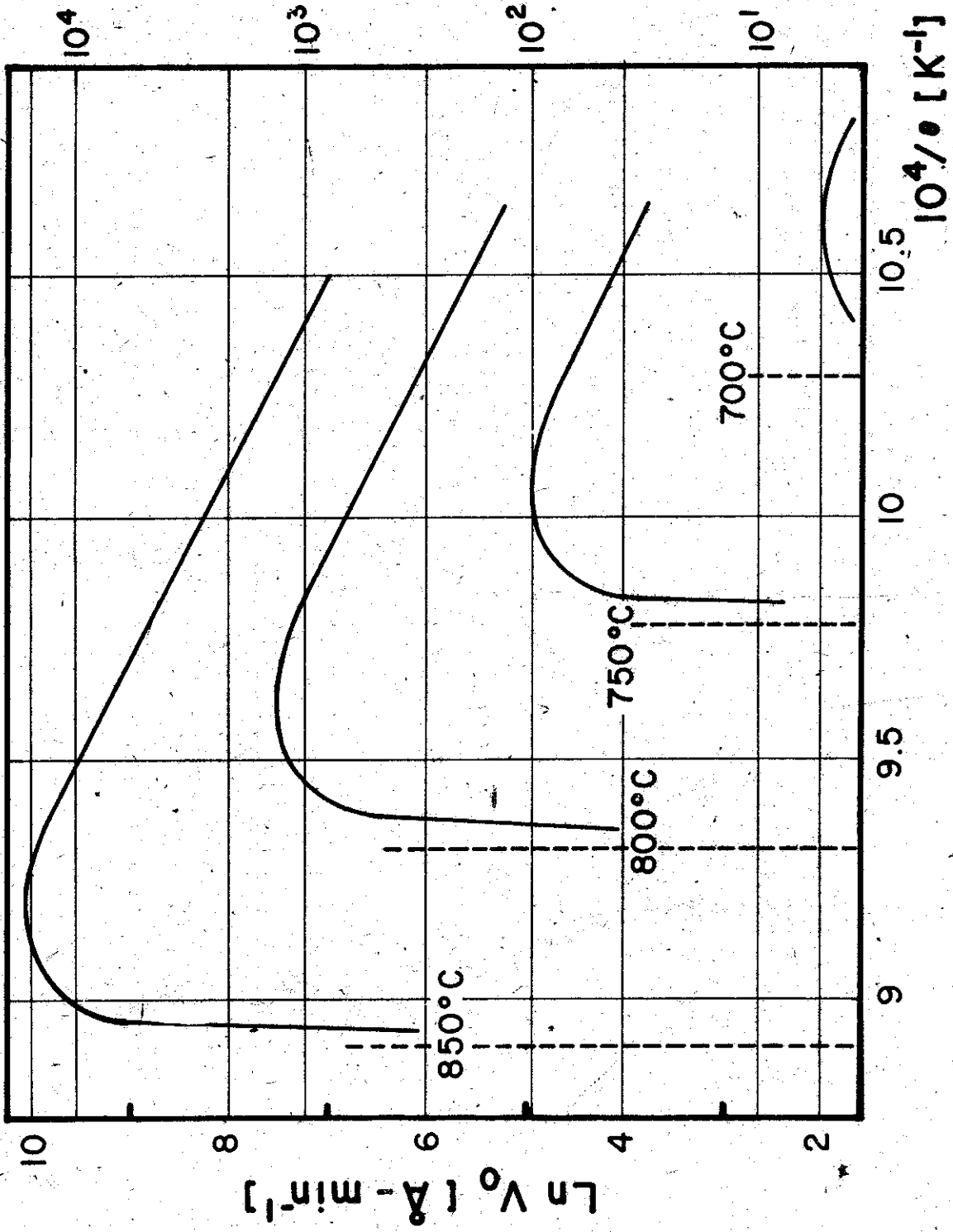


Fig. 4.

$r_c$  en función de  $T$  CdTe.

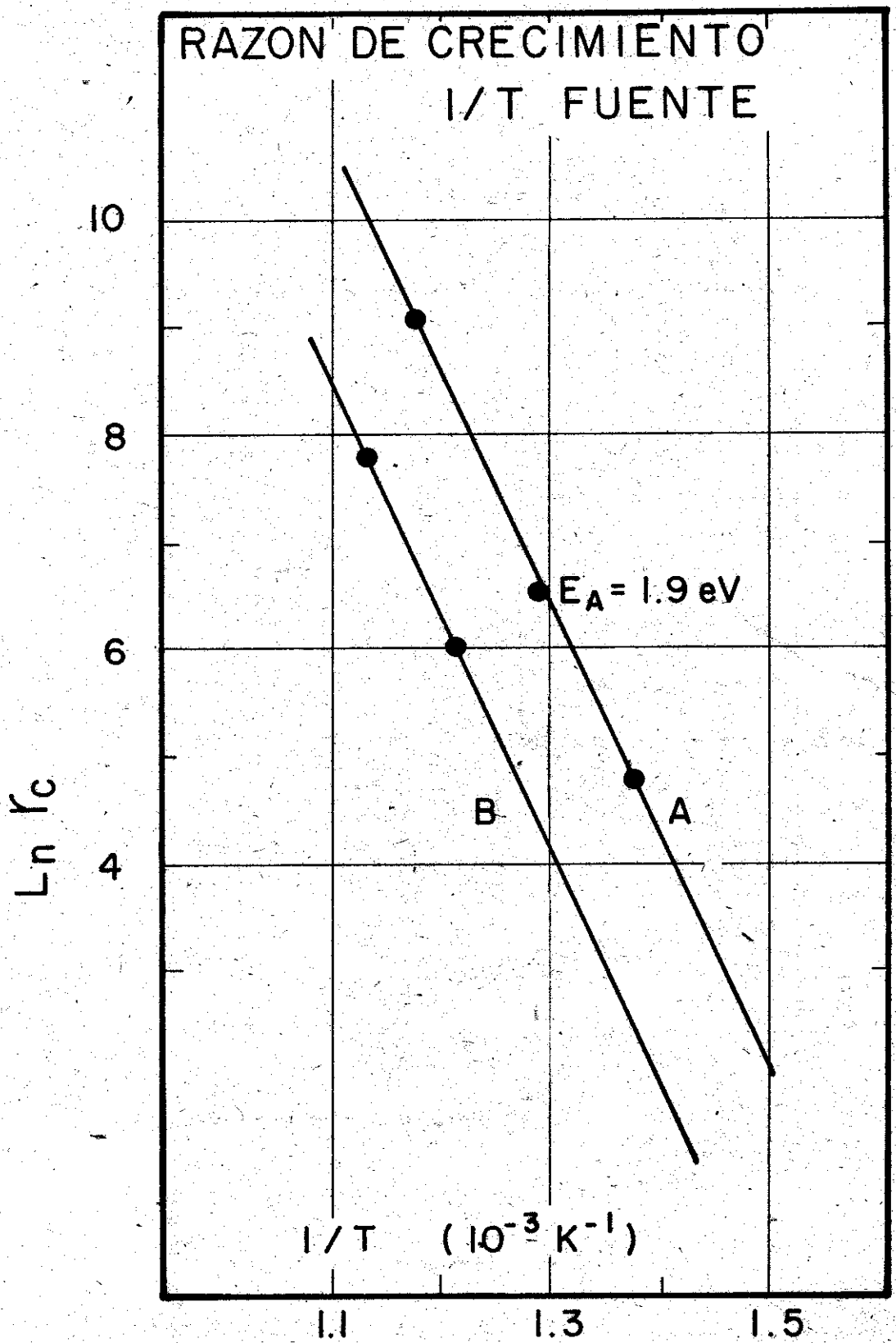


Fig. 5. Razón de crecimiento en GaAs

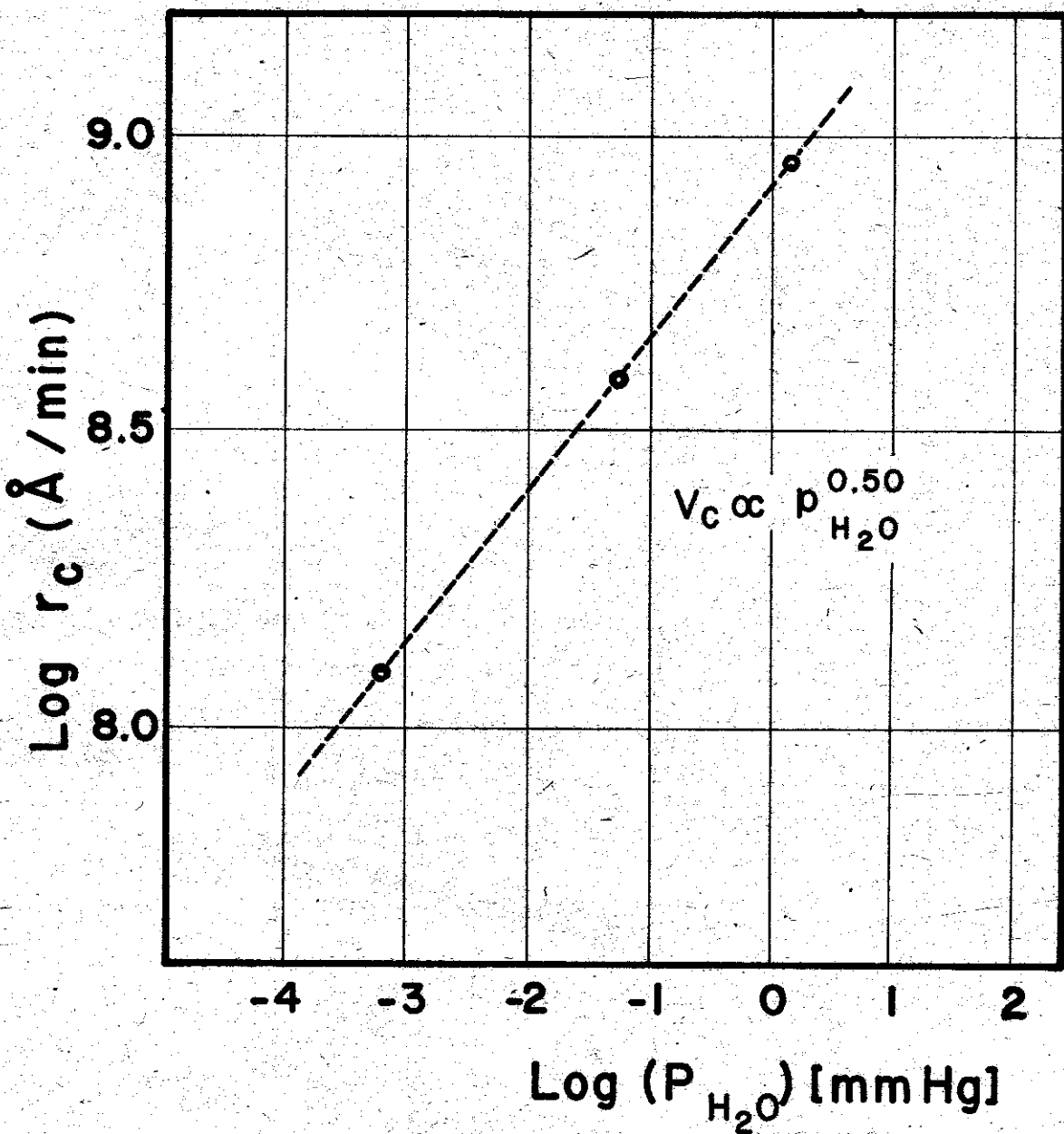


Fig. 6. Dependencia de la razón de crecimiento en función de la presión de H<sub>2</sub>O.

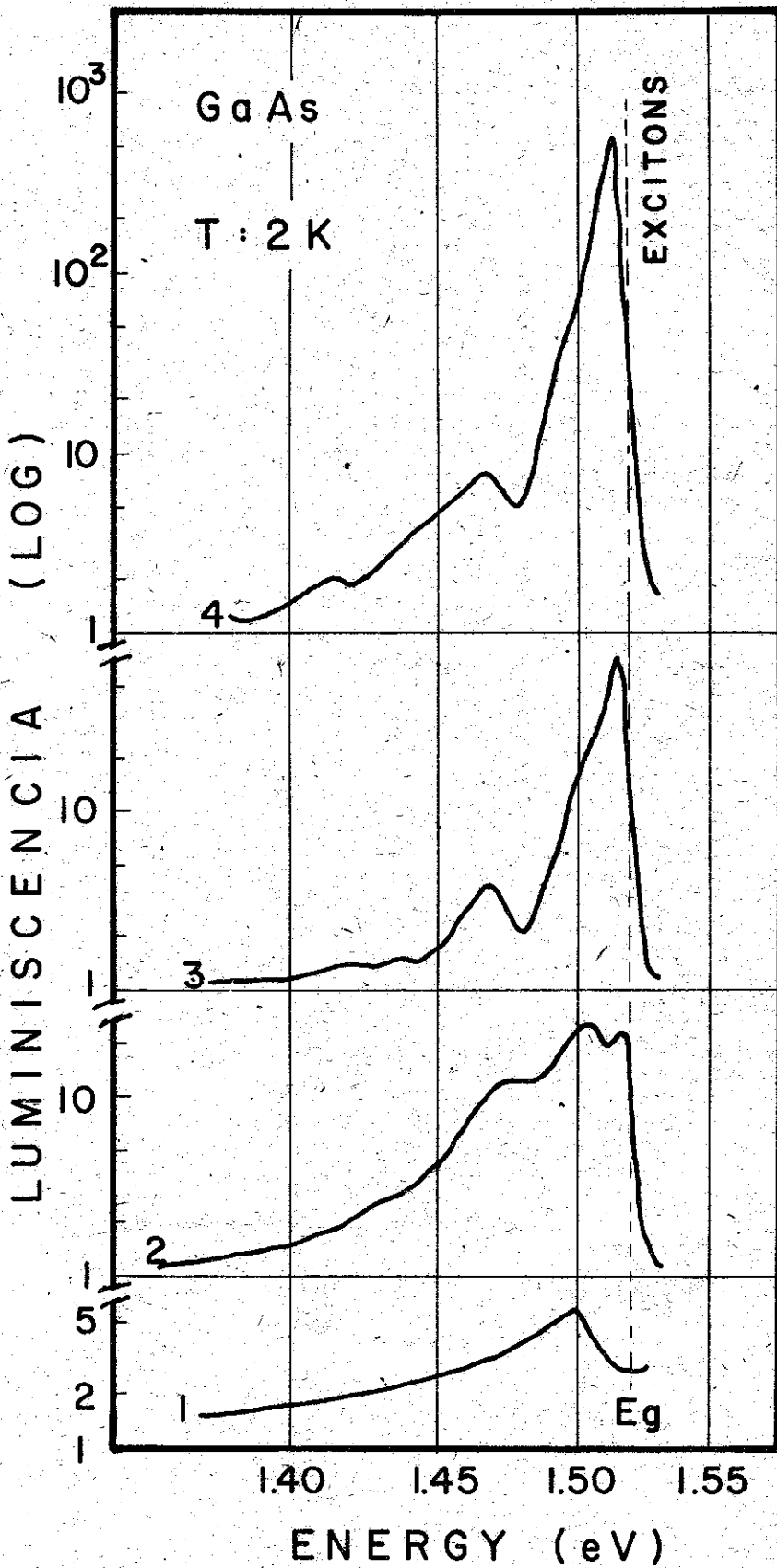


Fig. 7.

Evolución de la  
 fotoluminiscencia  
 en función de  
 $P_{H_2O}$  en GaAs.

LUMINISCENCIA u.a.

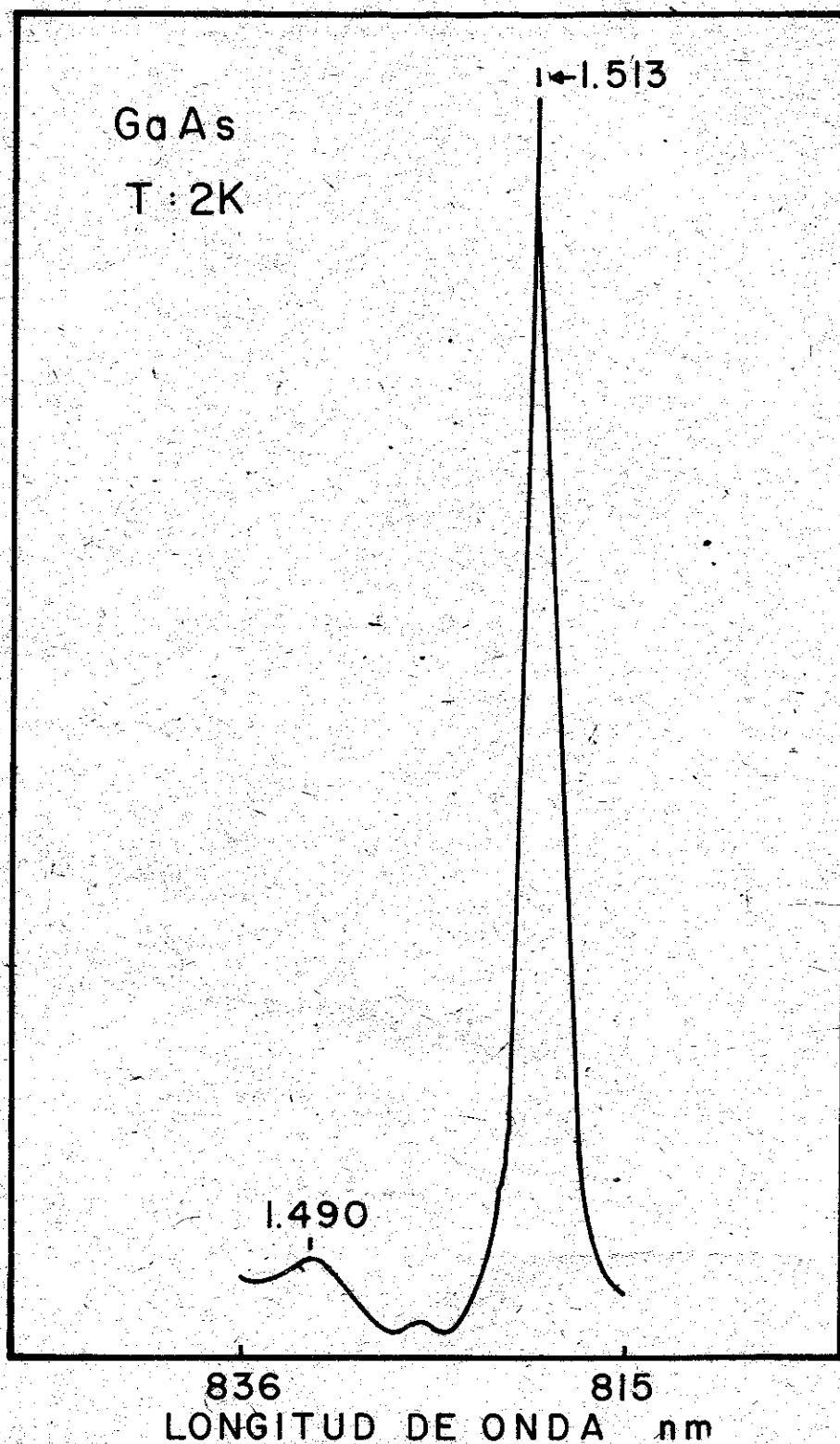


Fig. 8. Espectro de luminiscencia obtenido comúnmente en GaAs-CSVT.

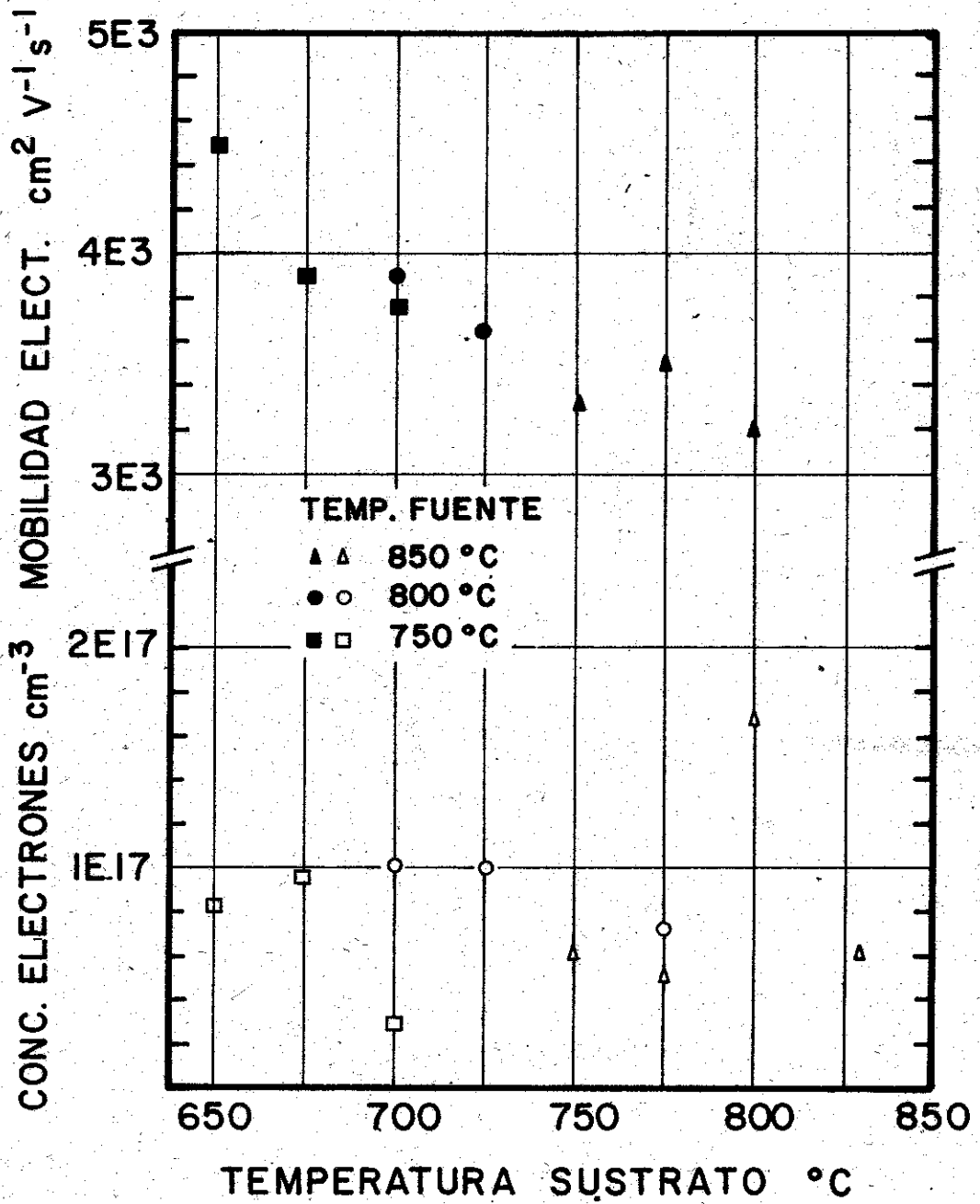


Fig. 9. Concentración y movilidad de electrones en función de T y θ.

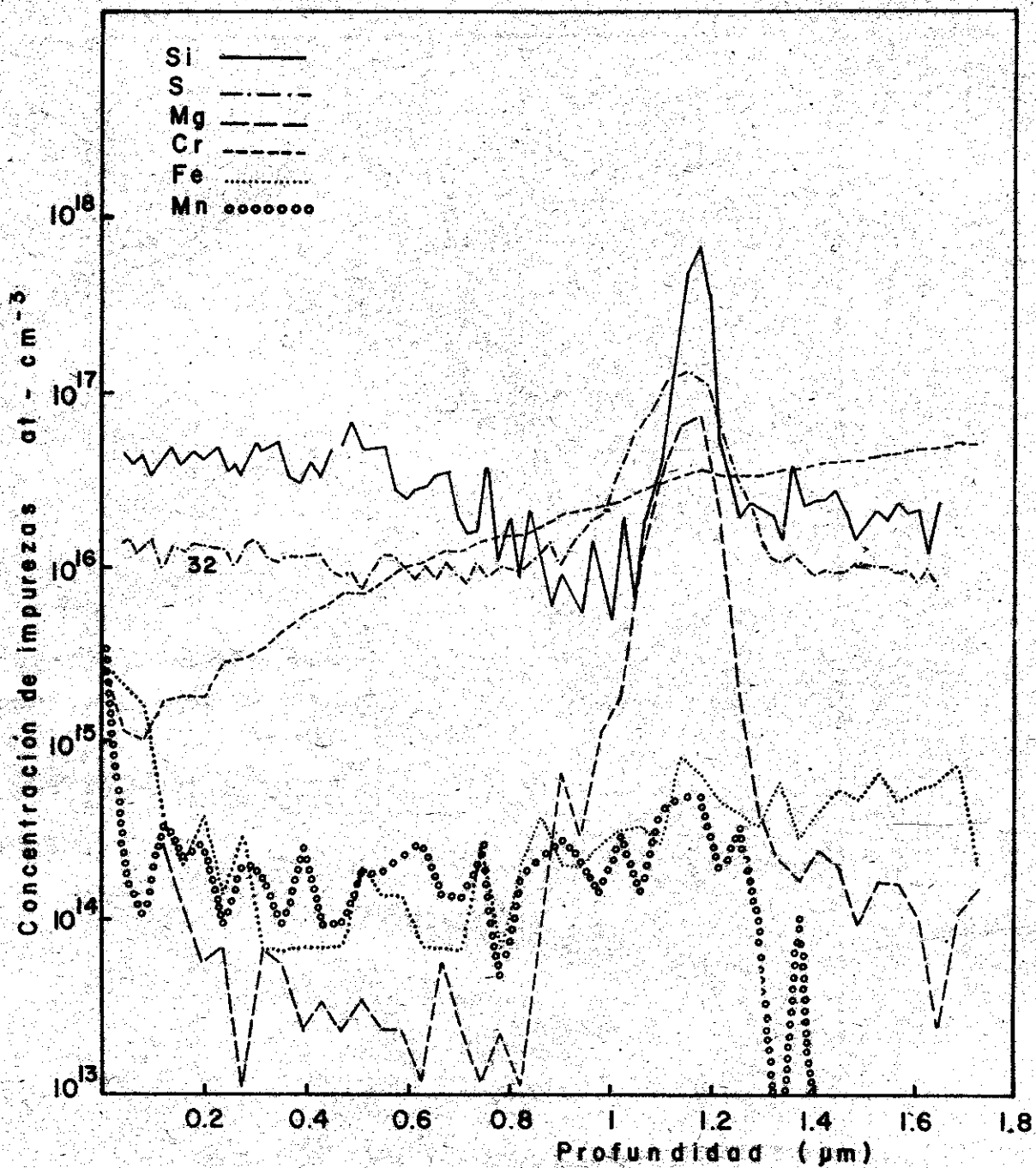


Fig. 10. Perfil de impurezas residuales obtenido por SIMS.

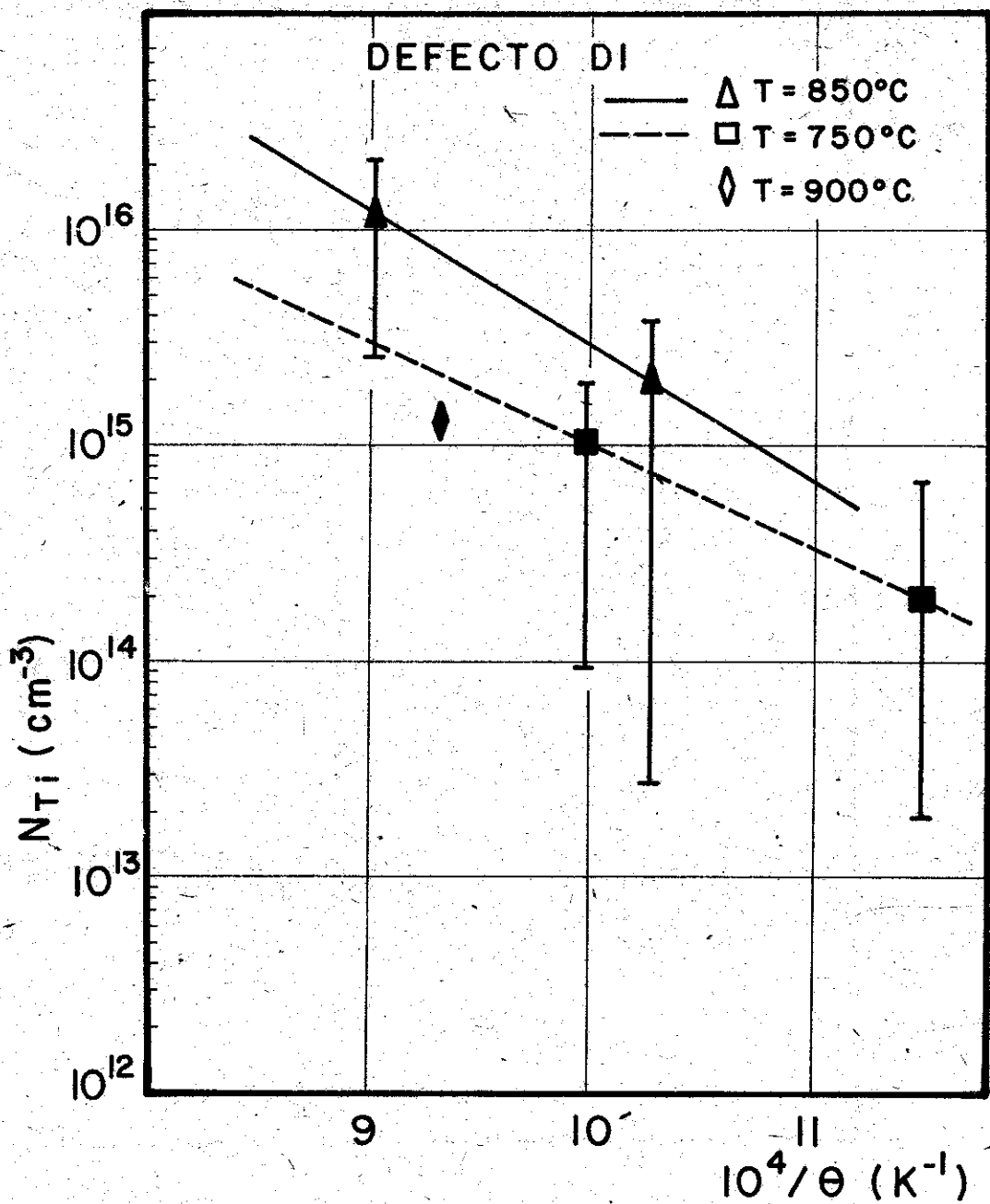


Fig. 12. Dependencia de D1 en función de T y  $\theta$ .

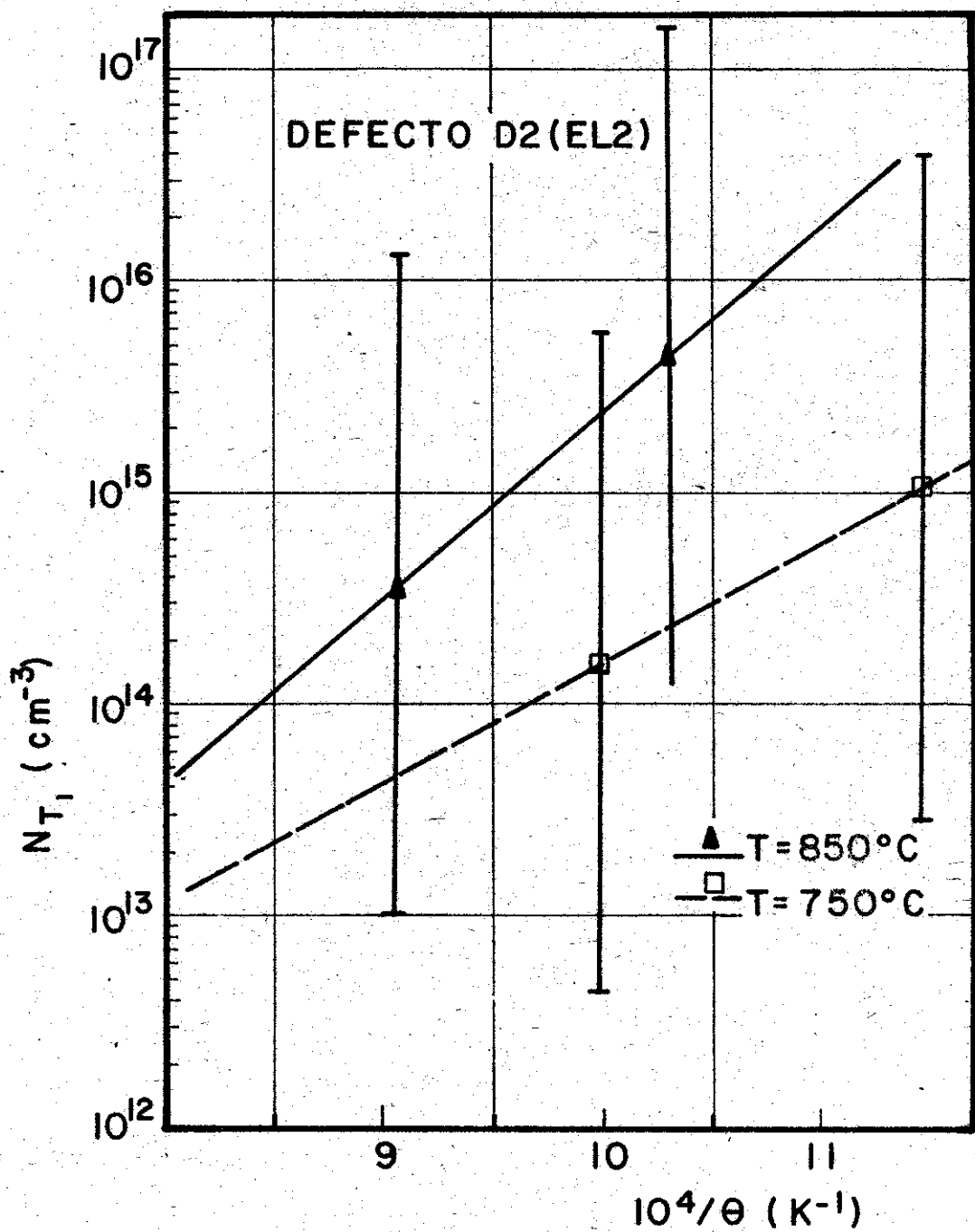


Fig. 13. Dependencia de D2 en función de T y  $\theta$ .

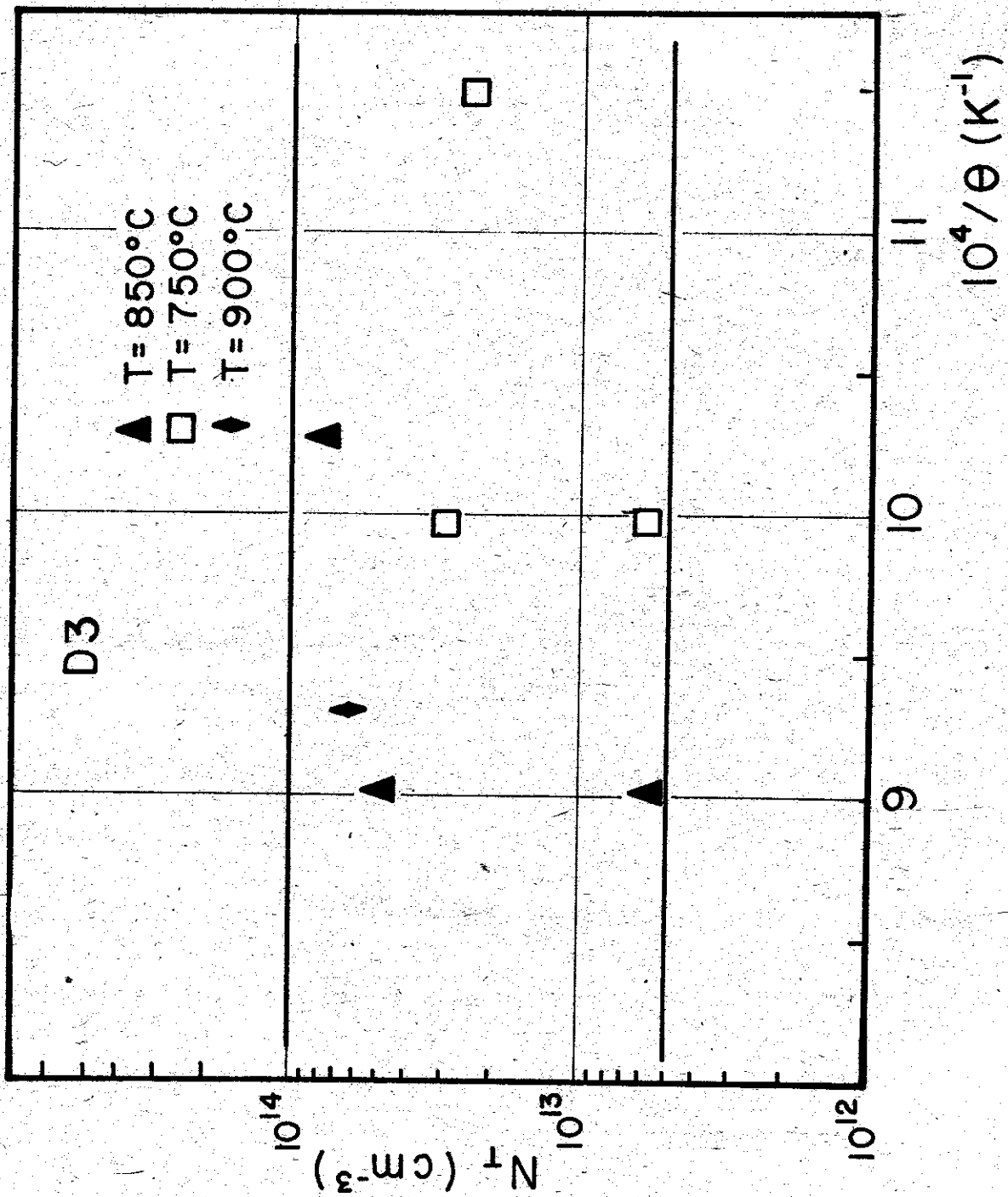


Fig. 14.

Dependencia de D3  
en función de  $\theta$ .

## BIBLIOGRAFÍA

1. Bailly, F. et al.  
J. Electrochem. Soc. 126, 1604 (1979).
2. Chaves, F. et al.  
J. Appl. Phys. 54 (11), 6646 (1983).
3. Denbigh, K.  
*The principles of chemical Equilibrium.* (Cambridge University, Cambridge, London, (1971) p. 160.
4. Mimila, J. et al.  
J. Appl. Phys. 58 (9), 3652 (1985).
5. \_\_\_\_\_  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 58 p. 55 (1986).
6. Mimila, J. y R. Castanedo  
*Niveles profundos en películas epitaxiales de GaAs obtenidas por CSVT.* Reporte Interno, CIEA-IPN México, D. F., México.
7. Lagowski, J. et al.  
Appl. Phys. Lett. 44 (3) p. 336 (1984).

# Posibilidades para elaborar porcelanas electrónicas con materias primas cubanas

Santiago García Dally, Juan José Prieto Valdés, Adela Tuero Marín y Alberto Victorero Rodríguez. Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica Universidad de La Habana

## RESUMEN

Se establecen las composiciones y parámetros tecnológicos que permiten obtener porcelanas para la electrónica a partir de materias primas cubanas. La electroporcelana, ultraporcelana, radioporcelana y esteatita desarrolladas poseen las propiedades normadas internacionalmente en productos similares.

## ABSTRACT

New compositions were established for cuban raw materials in order to obtain electronic ceramics, porcelain, ultraporcelain, radioporcelain and esteatic. The final products exhibit a performance and properties similar to those reported in common practice.

## INTRODUCCIÓN

Las porcelanas encuentran aplicación actualmente en diversas ramas de la industria: construcción de materiales, mecánica, electrónica y medicina entre otras.

Para la obtención de porcelana con buenas propiedades para sus aplicaciones técnicas, las materias primas se consideran limitantes según la tradición productiva; recientemente Prieto y Victorero et al...<sup>(1)</sup> mostraron que las materias primas cubanas son apropiadas para obtener cerámicas de calidad, para lograrlo utilizaron parámetros tecnológicos específicos, diseñados para las proporciones no convencionales de las materias primas que establecieron. Dado el interés que atrajo esa publicación, en el presente trabajo damos a conocer el método de preparación y las propiedades de las cerámicas desarrolladas.

## MATERIAS PRIMAS

En la tabla 1 se muestra la concentración de los componentes utilizados: Cuarzo, Caolín y Feldespato. En algunos casos para compensar las composiciones químicas se adicionaron polvos de  $Al_2O_3$ , MgO y  $BaCO_3$  reactivos p.a.

## PREPARACIÓN DE LAS CERÁMICAS

Las materias primas se molieron por separado, vía húmeda en un molino planetario durante 3 horas, después del secado hasta peso constante, las mezclas (según tabla 2) se homogeneizaron por vía húmeda durante 1 h. Los polvos aglutinados con el 1 % de alcohol polivinílico se prensaron en pastillas de 20 mm de diámetro y 1,4-1,5 mm de altura a 120 MPa. Las pastillas se sinterizaron a 1350 °C. En cada caso se controló la velocidad de calentamiento entre los 5 y 20 grados/min, retención entre los 900 y 1100 °C y tiempo de sinterización entre 1 y 3 h.

## ENSAYOS EXPERIMENTALES

Por análisis estructural cualitativo (DRX) se determinaron las fases cristalinas predominantes en cada tipo de cerámica. Para determinar las propiedades eléctricas, las pastillas sinterizadas se pulieron y se les depositó contactos de Ag. Las mediciones se realizaron en un Metro-Q universal. En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos.

Las estructuras y propiedades obtenidas se corresponden con las exigencias técnicas establecidas para estos materiales<sup>(2)</sup> motivo por el cual proponemos la utilización de las referidas materias primas para la elaboración de cerámicas del tipo de las porcelanas.

## CONCLUSIONES

- 1- Se muestra la posibilidad de elaborar distintos tipos de porcelanas para la electrónica con alta integración de la materia prima nacional.
- 2- Obtenidos diferentes tipos de cerámicas del tipo de las porcelanas con las propiedades estandarizadas para su aplicación en la industria electrotécnica y electrónica.

Tabla No. 1

## COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS MATERIAS PRIMAS (% peso)

Compuesto	Cuarzo	Caolín	Feldespató
SiO	99.80	49.02	74.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0177	34.41	13.75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0246	0.36	0.041
MnO	0.00075		
CaO	0.0028		0.025
MgO	0.00022	0.01	0.043
Na <sub>2</sub> O	0.0012	0.1	4.53
K <sub>2</sub> O	0.0010	1.18	6.00
CuO		0.15	
SO <sub>3</sub>		0.5	

Tabla No. 2

## COMPOSICIÓN DE LAS CERÁMICAS ELABORADAS (% peso)

CERÁMICA	Cuarzo	Caolín	Feldespató	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	BaCO <sub>3</sub>
Silico-Porcelana	60	20	20	-	-	-
Electro-porcelana	30	35	35	-	-	-
Ultraporcelana	30	30	30	10	-	-
Radioporcelana	10	45	-	-	-	45
Esteatita	22	48	-	-	30	-
Forsterita	17	37	-	-	46	-

## BIBLIOGRAFIA

1. Prieto Valdés, Juan José, Alberto Victoriano Rodríguez, Adela Turo Marín y Santiago García Daly.  
Porcelanas para la Electrónica con materias primas cubanas. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 7, No. 2, (1981).
2. Dorogoditsa, N. P.; V. V. Pasulkev y B. K.  
Materiales Electrónicos. Ed. Mir, Moscú. (1981).

## Estudio Mössbauer de aleaciones desordenadas Fe-Mn-Al en la fase FCC

G.A. Pérez Alcázar. Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali Colombia

E. Galvao da Silva. Departamento de Física, Universidad Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

### RESUMEN

En este trabajo reportamos los estudios experimentales, por espectroscopía Mössbauer, de las aleaciones desordenadas Fe-Mn-Al de la fase FCC. En esta fase, las aleaciones binarias Fe-Mn (con Fe desde 30 a 50 % at) y las ternarias con poco Al (mismo Fe anterior y Al < 10 % at) son antiferromagnéticas. Partiendo de estas aleaciones y aumentando el contenido de Al, con Fe constante, el campo magnético hiperfino inicialmente aumenta para luego disminuir hasta que la aleación se vuelve paramagnética y la densidad de electrones  $S$  en el núcleo de Fe disminuye. Si se aumenta el contenido de Fe con Al constante, el campo hiperfino disminuye gradativamente hasta que la aleación se vuelve paramagnética y la densidad de electrones  $S$  en el núcleo de Fe es constante.

### ABSTRACT

In this work we report the experimental studies, by Mössbauer spectroscopy, of Fe-Mn-Al disordered alloys in the FCC phase. In this phase, the Fe-Mn binary alloys (with Fe from 30 to 50 % at) and the ternary alloys with small Al concentration (the same Fe concentration of binary alloys

and less than 10 % at Al) are antiferromagnetic. Beginning with these alloys and increasing the Al concentration, with constant Fe, the mean magnetic hyperfine field initially increases and then decreases until the alloy becomes paramagnetic and the S electron density at the Fe nucleus decreases. If the Fe concentration increases, with constant Al, the mean hyperfine field gradually decreases until the alloy becomes paramagnetic and the S electron density at the Fe nucleus remains constant.

## 1. INTRODUCCIÓN

Acerca de las aleaciones ternarias Fe-Mn-Al en la fase CFC no existen muchos trabajos publicados. El trabajo principal que encontramos se debe a Chakrabarti<sup>(1)</sup> en el cual se reporta el diagrama de fase estructural para aleaciones templadas desde 1000°C. Este diagrama muestra que la fase austenítica ( $\gamma$ ) con estructura CFC es estable para pequeñas concentraciones de Al y contenidos de Mn menores de 60 % at, como mostrado en la figura 1.

Sobre las propiedades magnéticas de estas aleaciones no existe ningún reporte. Se encuentran sólo algunos trabajos sobre aleaciones binarias Fe-Mn austeníticas<sup>(2,3,4)</sup>. Estos trabajos reportan que entre 40 y 80 % at de Fe la aleación es CFC antiferromagnética con un campo hiperfino aproximadamente constante con un valor de 40 K0e y el momento magnético medio por átomo aumenta linealmente con la composición de Fe desde un valor de  $(1.08 \pm 0.05)\mu_B$  para 47.0 % at de Fe hasta  $(1.94 \pm 0.02)\mu_B$  para 69.1 % at de Fe. Para bajos contenidos de Mn la aleación es paramagnética y es el aumento del contenido de Mn el que le da el carácter antiferromagnético. En estos trabajos se sugiere el modelo del electrón itinerante para interpretar las propiedades termodinámicas de este sistema.

En este trabajo reportamos los estudios por espectroscopía Mössbauer de las aleaciones Fe-Mn-Al en la fase CFC propuesta por Chakrabarti.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las aleaciones fueron preparadas empleando Fe, Mn y Al con más de 99.9 % de pureza. Ellas fueron fundidas en un horno a arco con atmósfera de argón, después encapsuladas en tubos de cuarzo previamente evacuados para ser homogeneizadas por recocimiento a 1000 °C durante una semana, seguido por templado en agua helada. De estas muestras se cortaron láminas para espectroscopía Mössbauer. Las muestras se prepararon tratando de mantener contenidos de Al(q) o Fe(p) constantes. Los espectros antiferromagnéticos fueron ajustados con un solo sexteto y con distribución de campo hiperfino (DCH).

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

La composición de las diferentes aleaciones preparadas, se da en la tabla 1 y su ubicación en el diagrama de fase se muestra en la figura 1. Los ajustes de los espectros Mössbauer con bajos contenidos de Al se hicieron, inicialmente, utilizando un solo sexteto de acuerdo con los ajustes de Ishikawa y Endoh<sup>(3)</sup> para aleaciones Fe-Mn. Debido al carácter desordenado de las aleaciones y la relación exagerada de las intensidades  $I_2/I_1$  del ajuste con un sexteto, se ajustaron entonces con DCH de acuerdo con el método de Window<sup>(5)</sup>. Esto mejora el ajuste y permite obtener conclusiones adicionales.

En la figura 2 se muestran los espectros Mössbauer ajustados para aleaciones binarias con 50.9, 39.1, 34.8 y 29.3% at de Mn, junto con sus correspondientes distribuciones de campo. En la figura 3 se muestran los espectros Mössbauer ajustados y las distribuciones de campo obtenidas, para aleaciones con 0.0, 4.0, 7.9, 12.1 y 16.0 % at de Al y con un contenido de Fe de aproximadamente 50 % at. En la figura 4 se muestran los espectros de aleaciones con 46.6, 44.7, 40.0 y 31.8 % at de Mn y un contenido de Al de aproximadamente 5 % at. El valor del campo hiperfino medio  $\bar{H}$ , que aparece en cada espectro se calcula en el programa de ajuste por la expresión.

$$H = \sum_i P_i(H_i)H_i, \quad H_{\min} \leq H_i \leq H_{\max} \quad (1)$$

donde  $H_{\min}$  y  $H_{\max}$  son los campos mínimos y máximo respectivamente y  $P_i(H_i)$  es la probabilidad calculada asociada con el campo magnético hiperfino  $H_i$ . Todas las distribuciones de campo muestran la presencia de máximos los cuales nos indican campos o arreglos atómicos más probables.

La figura 5 muestra la forma cómo varía el campo hiperfino medio obtenido del ajuste Mössbauer, cuando aumentamos el contenido de Fe para las aleaciones binarias (a) ( $q = 0.0$ ) y ternarias con  $\sim 5$  % at de Al (b) ( $q \approx 0.05$ ).

En esta figura se nota que para las aleaciones binarias el campo hiperfino tiene un valor aproximadamente constante de  $\approx 31$   $KO_e$  independiente de la composición. Este resultado,  $\bar{H} = \text{Cte.}$ , concuerda con el comportamiento obtenido por Ishikawa y Endoh<sup>(3)</sup>, siendo el Mn un átomo que produce la interacción antiferromagnética en la red paramagnética CFC del Fe. Esta interacción antiferromagnética ya está saturada para las concentraciones estudiadas. Para las aleaciones con  $q = 0.05$ , se presenta un comportamiento diferente, ya que el campo hiperfino crece con el aumento de Mn y debe saturarse en campos y contenidos mayores.

La figura 6 esclarece mejor el comportamiento magnético del Al en la red CFC. En esta figura se muestra la variación del campo hiperfino en el sitio del Fe en aleaciones con Fe constante,  $\approx 50$  % at., cuando se reemplazan átomos de Mn por átomos de Al. Se nota que el campo hiperfino medio

inicialmente crece y posteriormente disminuye hasta cero en la región de dos fases, donde la aleación es paramagnética<sup>(6)</sup>. Este comportamiento se explica, al recordar que el átomo de Al no presenta momento magnético y se comporta entonces como un hueco magnético. De esta forma el reemplazo de átomos de Mn por Al en la subred antiferromagnética provoca el desacople, inicialmente antiparalelo, de los spins atómicos aumentando así el campo hiperfino. El posterior aumento del contenido de Al disminuye el número de primeros vecinos Mn del Fe provocando un mayor desacople y una mayor aleatoriedad en la orientación de los dipolos magnéticos, apareciendo finalmente el comportamiento paramagnético. Otro factor que contribuye a este efecto es el hecho de la dilatación de la red provocada por el átomo de Al<sup>(7)</sup>.

Como se vio en la figura 5(b) el comportamiento paramagnético también se estabiliza cuando reemplazamos átomos de Mn por átomos de Fe. Estos resultados nos muestran que los átomos de Fe y Al se comportan como diluidores del antiferromagnetismo provocado por el Mn.

La figura 7 nos muestra cómo varía el desvío isomérico obtenido de los ajustes de aleaciones binarias y ternarias con  $q = 0.05$ , cuando reemplazamos átomos de Mn por átomos de Fe. Notamos que él es invariable para la misma cantidad de Al, pero crece con el aumento del Al. Esto se hace más evidente en la figura 8 en la cual se muestra el desvío isomérico de aleaciones ternarias con  $p = 0.5$  para diferentes fracciones de Al. Así a medida que el Al aumenta, el desvío isomérico aumenta, evidenciando la disminución de la densidad de electrones  $S$  en el núcleo<sup>(8)</sup>. Se tiene entonces que los átomos de Mn no alteran la densidad de electrones  $S$  en el núcleo de Fe, mientras que los de aluminio la disminuyen.

Todos los ajustes con DCH muestran, en sus distribuciones, la presencia de cuatro sitios o arreglos atómicos que aparecen con mayor probabilidad. En las aleaciones binarias estos cuatro sitios aparecen siempre con el mismo valor de campo, cambiando sólo la probabilidad cuando se varía la fracción de Fe. En las aleaciones ternarias con Fe constante (figura 3), se nota que el aumento de  $\bar{H}$  se debe al desplazamiento de los máximos para la región de campos mayores y con el posterior aumento del Al se tiene un nuevo agrupamiento de los máximos para campos menores. El Al entra entonces aleatoriamente, ya que todos los picos sufren desplazamiento.

Posteriores trabajos serán realizados con el objetivo de determinar con precisión la línea de composición que da la transición anti-paramagnética de este diagrama de fase, como también con el objetivo de obtener un modelo teórico que interprete las propiedades magnéticas del sistema. Ishikawa<sup>(4)</sup> sugiere el modelo del electrón itinerante o modelo de banda. Pero de acuerdo con nuestros resultados el modelo debe ser mixto ya que la aleación presenta sitios magnéticos con mayor probabilidad.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio nos permiten concluir que:

1. El átomo de Mn entra en la red CFC del Fe provocando un intercambio antiferromagnético, el cual está saturado para concentraciones de Mn mayores que 30 % at, para aleaciones Fe-Mn. El aumento o disminución del contenido de Mn no afecta la densidad de electrones  $S$  en el núcleo de Fe.
2. El átomo de Al entra en la red aleatoriamente relajando y diluyendo el intercambio antiferromagnético y aumentando la densidad de electrones  $S$  en el núcleo de Fe.
3. El átomo de Fe entra en la red diluyendo el intercambio antiferromagnético.
4. Una transición antiferro-paramagnética se da en la fase CFC de la aleación Fe-Mn-Al cuando aumentamos el contenido de Al o el de Fe.

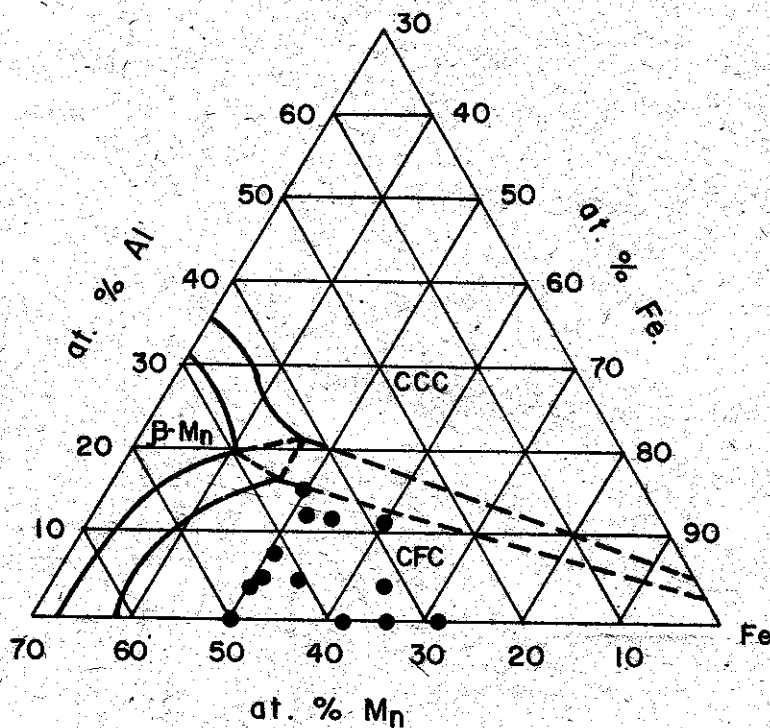


FIG. 1 — ESTUDIO MÖSSBAUER DE ALEACIONES DESORDENADAS Fe Mn Al EN LA FASE C. F. C.

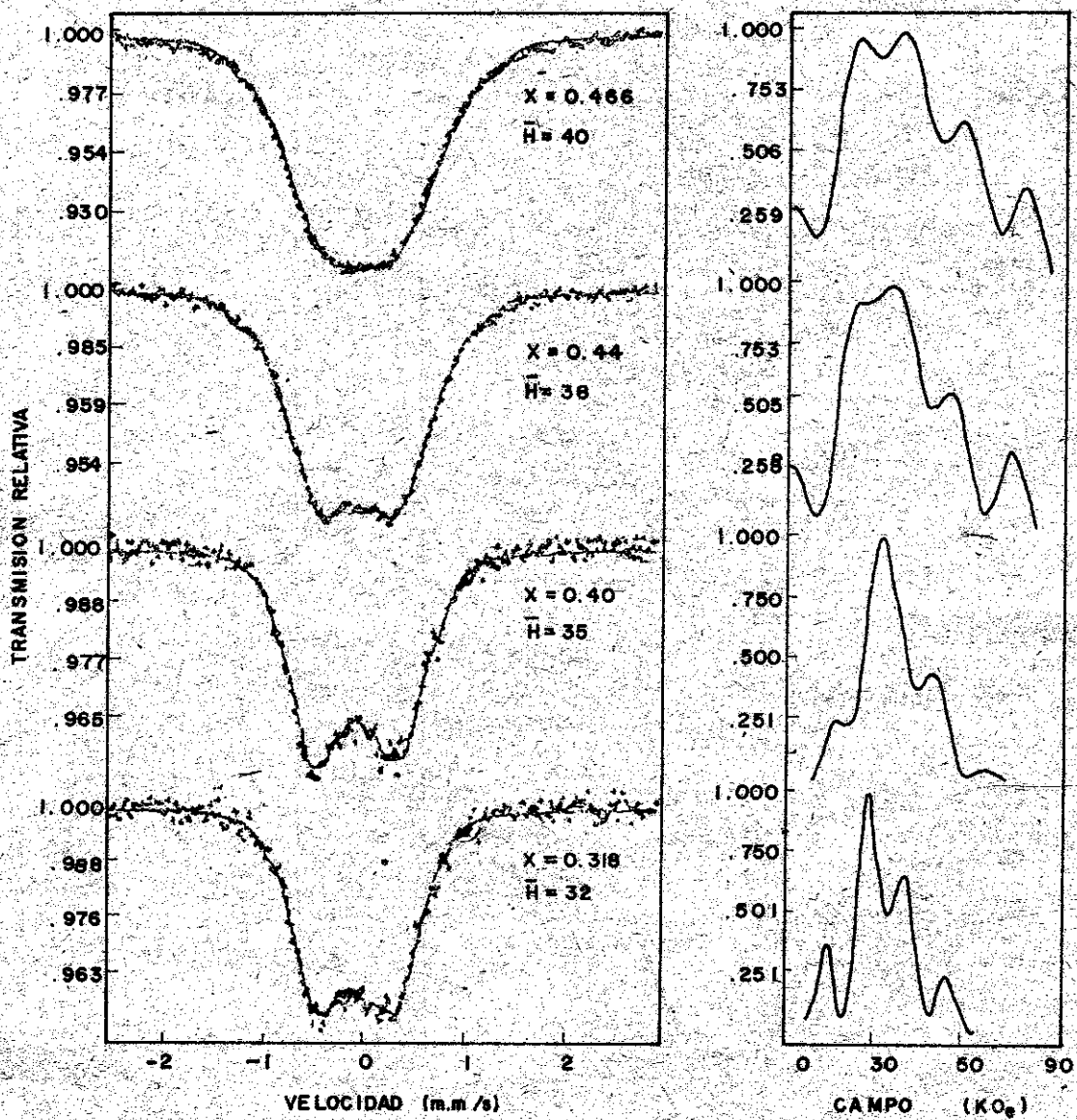


FIG. 4\_ ESTUDIO MÖSSBAUER DE ALEACIONES DESORDENADAS Fe Mn Al EN LA FASE C.F.C.

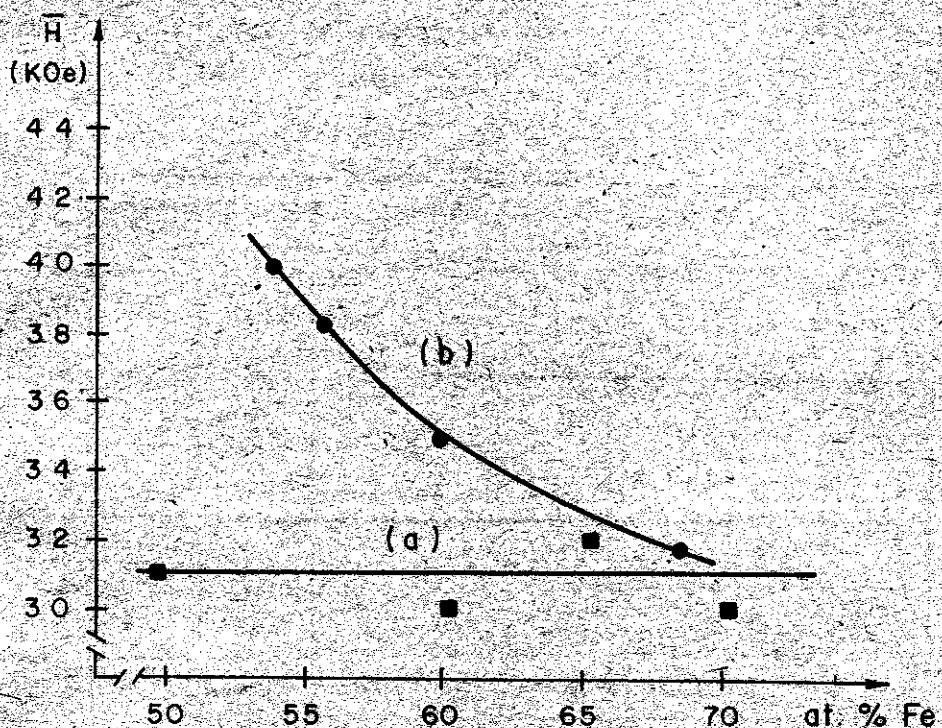


FIG. 5 - ESTUDIO MÖSSBAUER DE ALEACIONES DESORDENADAS Fe Mn Al EN LA FASE C.F.C.

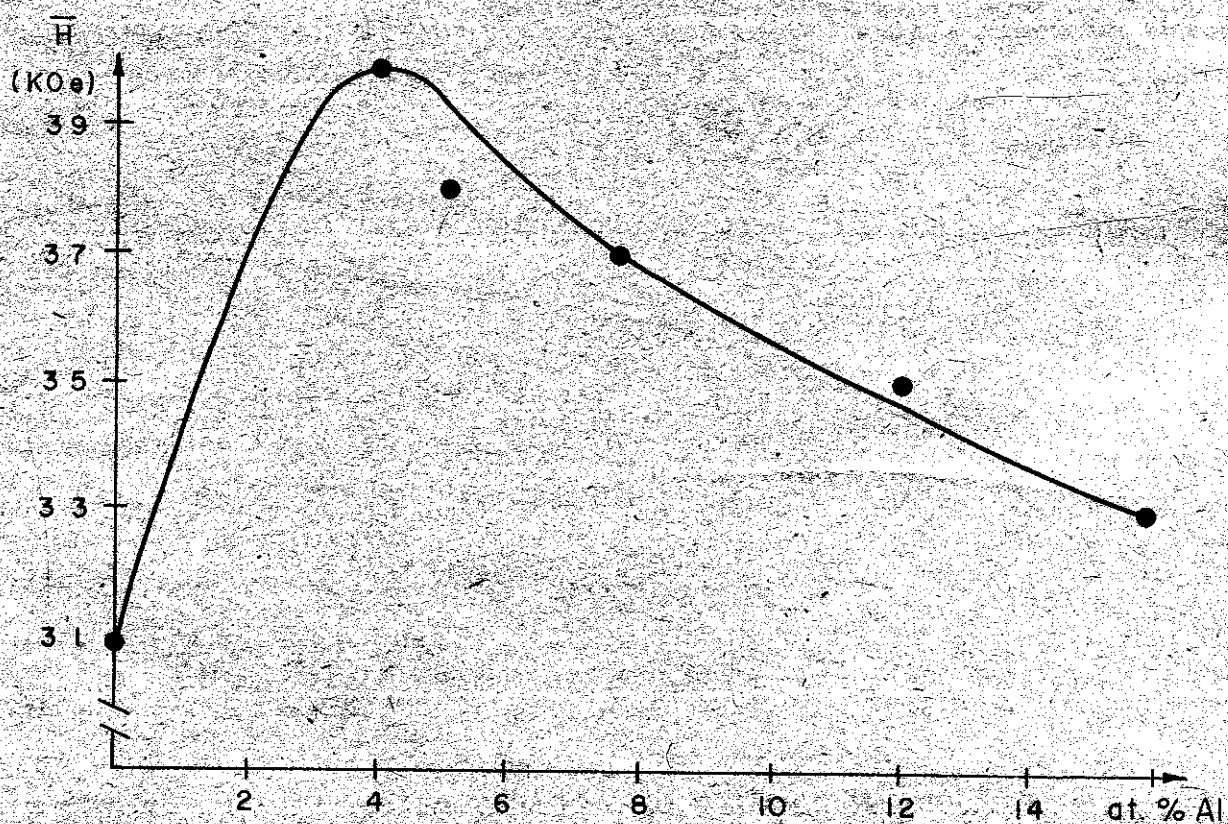


FIG. 6 - ESTUDIO MÖSSBAUER DE ALEACIONES DESORDENADAS Fe Mn Al EN LA FASE C.F.C.

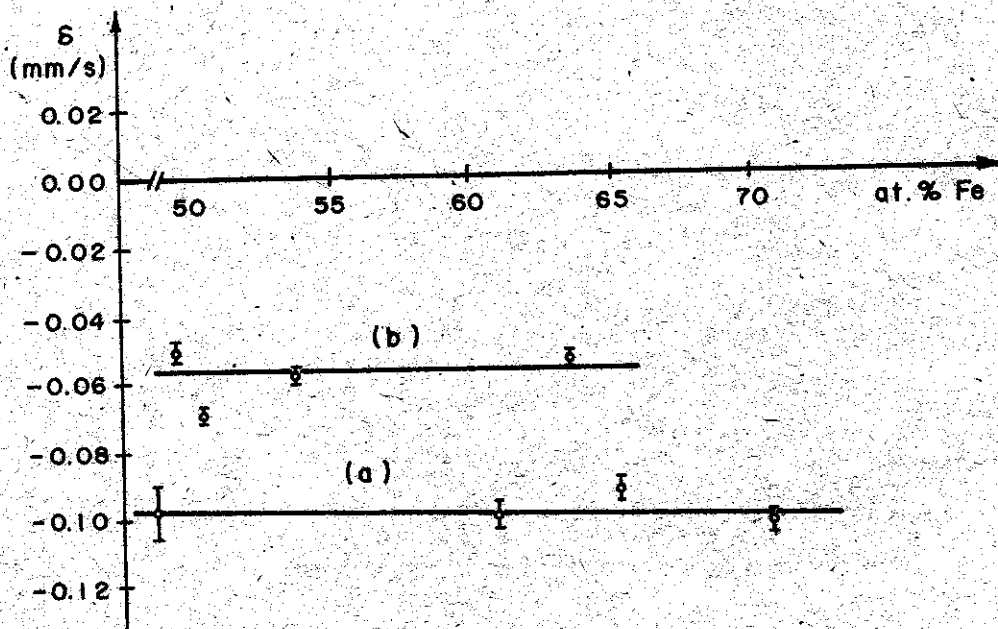


FIG. 7 - ESTUDIO MÖSSBAUER DE ALEACIONES DESORDENADAS Fe Mn Al EN LA FASE C.F.C.

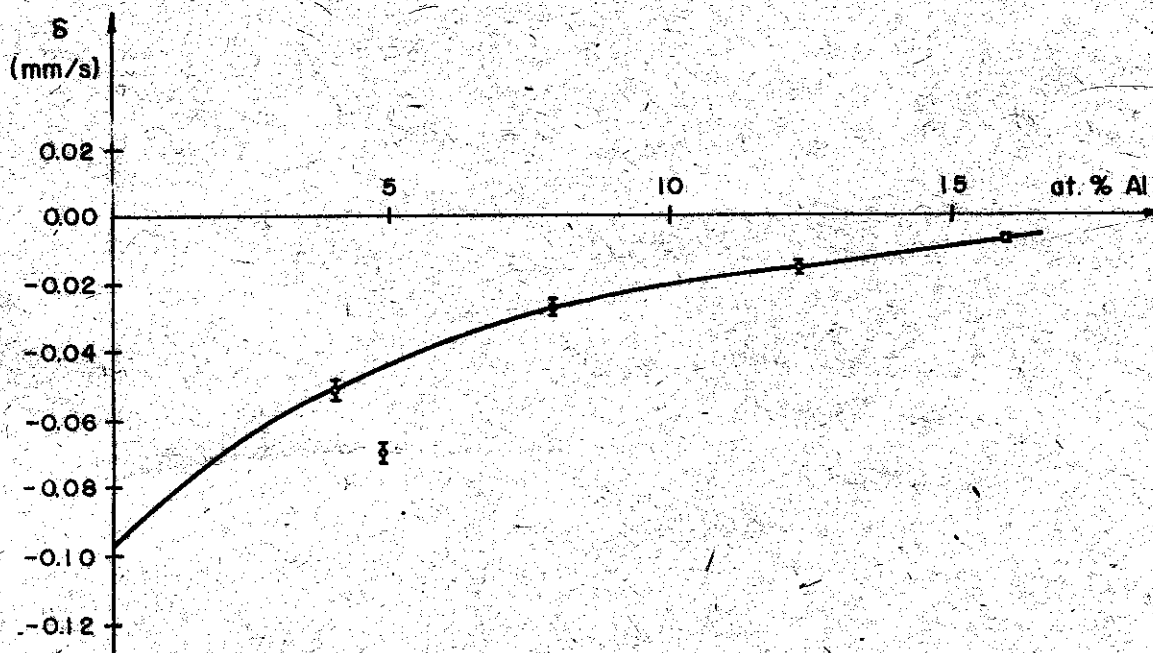


FIG. 8 - ESTUDIO MÖSSBAUER DE ALEACIONES DESORDENADAS Fe Mn Al EN LA FASE C.F.C.

**TABLA I.— ESTUDIO MÖSSBAUER DE ALEACIONES DESORDENADAS Fe Mn Al EN LA FASE C.F.C.**

Composición at.			Desvío Isomérico (mm/s)	Campo Hiperfino Medio (K O e)
Fe	Al	Mn		
49.1	0.0	50.9	- 0.097 ± 0.007	3.1
60.9	0.0	39.1	- 0.099 ± 0.004	3.0
65.2	0.0	34.8	- 0.092 ± 0.004	3.2
70.7	0.0	29.3	- 0.102 ± 0.003	3.0
49.4	4.0	46.6	- 0.050 ± 0.032	4.0
50.4	4.9	44.7	- 0.069 ± 0.022	3.8
53.7	5.1	41.2	- 0.057 ± 0.018	3.5
63.6	4.6	31.8	- 0.054 ± 0.017	3.2
50.2	7.9	41.9	- 0.026 ± 0.016	3.7
51.0	12.2	36.8	- 0.014 ± 0.013	3.5
48.9	16.0	35.1	- 0.006 ± 0.008	3.3

#### BIBLIOGRAFIA

1. Chakrabarti, D.J.  
Met. Trans. B. 8B, 121 (1977).
2. Umebayashi, H. and Y. Ishikawa  
J. of Phys. Soc. of Japan 21, 1281 (1966).
3. Ishikawa, Y. and Y. Endoh  
J. of Phys. Soc. of Japan 23, 205 (1967).
4. Endoh, Y. and Y. Ishikawa  
J. of Phys. Soc. of Japan 30, 1614 (1971).
5. Window, B.  
J. Phys. E., 4, 401 (1971).
6. Pérez Alcázar, G.A., J.A. Pláscak and E. Galvao Da Silva  
A ser publicado en Phys. Rev. B.

7. Tavares, J.R.

Tesis Magister. Escola De Engenharia, Universidad Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. Brasil.

8. May, L.

*An introduction to Mössbauer Spectroscopy*, Plenum Press, New York, London 1971.

## Anisotropía óptica de semiconductores III-V

W. Luis Mochán y Rubén G. Barrera. Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México

### RESUMEN

Se calcula el espectro de anisotropía óptica de la cara (110) de GaAs tomando en cuenta el efecto de campo local superficial. El modelo empleado consiste en una red de entidades polarizables. Usando una red fcc se obtiene para la cara (110) un resultado mucho mayor al experimental, mientras que para la cara (001) no se obtiene anisotropía alguna. Esto contrasta con los resultados obtenidos para Si, los cuales reproducen los resultados experimentales. Los cálculos mejoran notablemente al introducir una segunda red fcc con una polarizabilidad adecuada, para reproducir la estructura de zincblenda, y al tomar en cuenta la reconstrucción de la superficie.

### ABSTRACT

The optical anisotropy spectrum of (110) GaAs is calculated taking into account the surface local field effect. The model employed consists of a lattice of polarizable entities. Using an fcc lattice we obtain a much larger result for the (110) face than observed experimentally, while we do not obtain any anisotropy for the (100) face. This contrast with the results for Si, which agree quite well with experiment. The calculation improves

considerably upon introduction of a second fcc lattice with an adequate polarizability to attain the zincblenda structure, and by taking into account the surface reconstruction.

## 1. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, las espectroscopías ópticas han sido consideradas poco adecuadas para el estudio experimental de la física de superficies. El centro de atención de esta última es la estructura geométrica y electrónica de una región que no se extiende más allá de unos cuantos Angstroms de la frontera de algún sólido, mientras que la radiación electromagnética (cercana al visible) tiene distancias de penetración y de escape muy superiores a los cientos de Angstroms. Es por ello que la luz reflejada por un sólido lleva más información sobre la estructura de su interior que de su superficie. Por otro lado, su gran longitud de onda impide obtener información sobre la geometría empleando el fenómeno de difracción.

A pesar de los inconvenientes anteriores, las espectroscopías ópticas ofrecen un gran atractivo. Este reside en la existencia de materiales transparentes, lo cual permite estudiar las interfaces sólido-gas, sólido-líquido y sólido-sólido, inaccesibles a otras espectroscopías tales como el bombardeo electrónico. El estudio óptico de interfaces in situ requiere: (i) minimizar aquella parte de la señal proveniente del interior, como en los estudios elipsométricos cerca del ángulo crítico, (ii) observar fenómenos puramente superficiales, como la excitación de plasmones-polaritones de superficie o generación de segundo armónico en sistemas con simetría frente a inversiones, o bien, (iii) suprimir la señal proveniente del interior modulando la superficie y observando únicamente la parte modulada de la respuesta, como en la electro-reflectancia de metales y la reflectancia diferencial de superficies rugosas.

Muy recientemente se ha desarrollado una espectroscopía correspondiente a las dos últimas clases de técnicas mencionadas arriba. Esta consiste en la observación de la anisotropía en la reflectancia de un cristal con simetría cúbica. La respuesta óptica de un material a un campo de longitud de onda larga está caracterizada por un tensor de rango 2: su función dieléctrica. Los únicos tensores compatibles con la simetría cúbica del cristal son los múltiplos del tensor identidad. De allí que el interior de un cristal cúbico sea isotrópico en lo que a sus propiedades ópticas concierne. De haber una anisotropía, estaría originada en la reducción de la simetría debido a la presencia de la interface. Por lo tanto, de una medición de la anisotropía se puede obtener información sobre la superficie. Dicha anisotropía se puede medir rotando al cristal alrededor de la normal a su superficie y observando aquella parte de la reflectancia que oscila con el doble de la frecuencia de giro.

Una fuente de anisotropías superficiales es la estructura electrónica superficial. Diversos cristales tienen estados localizados en ciertas caras cristalinas. Sus reglas de selección pueden diferir de las del bulto, de forma que la absorción de luz debida a excitación de electrones de valencia a estados de superficie vacíos, o desde estados de superficie llenos a la banda de conducción, sólo sea permitida para ciertas direcciones de polarización. De esta forma, los estados de superficie se pueden manifestar como una anisotropía en la reflectancia a frecuencias menores a las de la brecha electrónica [1].

Sin embargo, en un trabajo anterior [2] se predijo teóricamente que aún ignorando el cambio en la estructura electrónica, habría una anisotropía considerable originada en el cambio del efecto de campo local cerca de la superficie. Dicho efecto consiste en la interacción entre distintas regiones de un cristal mediada por las fluctuaciones espaciales del campo electromagnético, las cuales son inducidas por la estructura atómica de la materia. Como el entorno de un átomo en la superficie difiere del de uno en el interior, el campo local que lo polariza también es distinto del campo isotrópico del bulto.

El efecto de campo local superficial puede originar anisotropías ópticas aún a frecuencias mayores que la de la brecha prohibida. Dichas anisotropías fueron observadas [3] en la cara (110) de Ge, y explicadas cuantitativamente utilizando un modelo de entidades polarizables puntuales [4]. Este modelo se ha extendido al estudio de capas adsorbidas [5] y se ha mostrado que la dependencia del campo local de la posición es tan grande que de un espectro de anisotropías se puede deducir el sitio de adsorción con una resolución subatómica.

Recientemente se ha medido el espectro de anisotropías de distintas caras de GaAs [6, 7], por lo cual en este trabajo se aplicará la teoría del campo local superficial a dichos cristales.

## II. TEORÍA Y RESULTADOS

Iniciamos nuestro cálculo dividiendo al cristal en tetrahedros, cada uno con un átomo en el centro unido covalentemente a un átomo en cada vértice. Las estructuras de diamante y de zincblenda se pueden visualizar como una red fcc de dichas unidades. En el interior del cristal cada tetrahedro se puede modelar por una entidad puntual con una polarizabilidad isotrópica  $\Gamma$  por unidad de volumen relacionada con la función dieléctrica macroscópica  $\epsilon$  a través de la relación de Clausius-Mossoti:

$$\Gamma = 3(\epsilon - 1) / [4\pi(\epsilon - 1)] \quad (1)$$

Para calcular la contribución dipolar al efecto de campo local superficial, ignoramos los cambios en la estructura electrónica cerca de la super-

experimental en GaAs (110). La otra contribución es el efecto electroóptico que aparece en muestras dopadas debido al campo eléctrico intenso que presentan en su superficie [9]. Del valor del parámetro ajustable se puede obtener la polarizabilidad de cada una de las dos submallas que conforman la red cristalina del GaAs. También estudiamos los efectos de la reconstrucción superficial variando la posición del primer plano de As. Se observó que esta produce cambios en la forma de línea en ciertas regiones del espectro.

En conclusión, mostramos que el efecto de campo local superficial es una contribución importante al espectro de anisotropías ópticas de semiconductores cúbicos, que el espectro es altamente sensible al estado de la superficie y a la distribución de la polarizabilidad entre los distintos sitios del cristal. El modelo empleado es extremadamente simple y recurre a varias aproximaciones que no hemos pretendido justificar desde el punto de vista microscópico. En particular se debe calcular la polarizabilidad de los sitios aniónicos y catiónicos y su dependencia en la frecuencia y en la distancia a la superficie. También se debe calcular la anisotropía de la cara (100) de GaAs y verificar si esta puede ser ajustada usando el mismo valor de  $\Gamma_2$  que empleamos para la cara (110). Esto será el objeto de un trabajo posterior.

#### IV. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a S. E. Acosta-Ortiz y A. Lastras-Martínez por haber discutido sus resultados con nosotros antes de su publicación, y a J. Récamier por sus múltiples sugerencias.

Este trabajo fue realizado con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (México) bajo el contrato PCEXCNA-0440428.

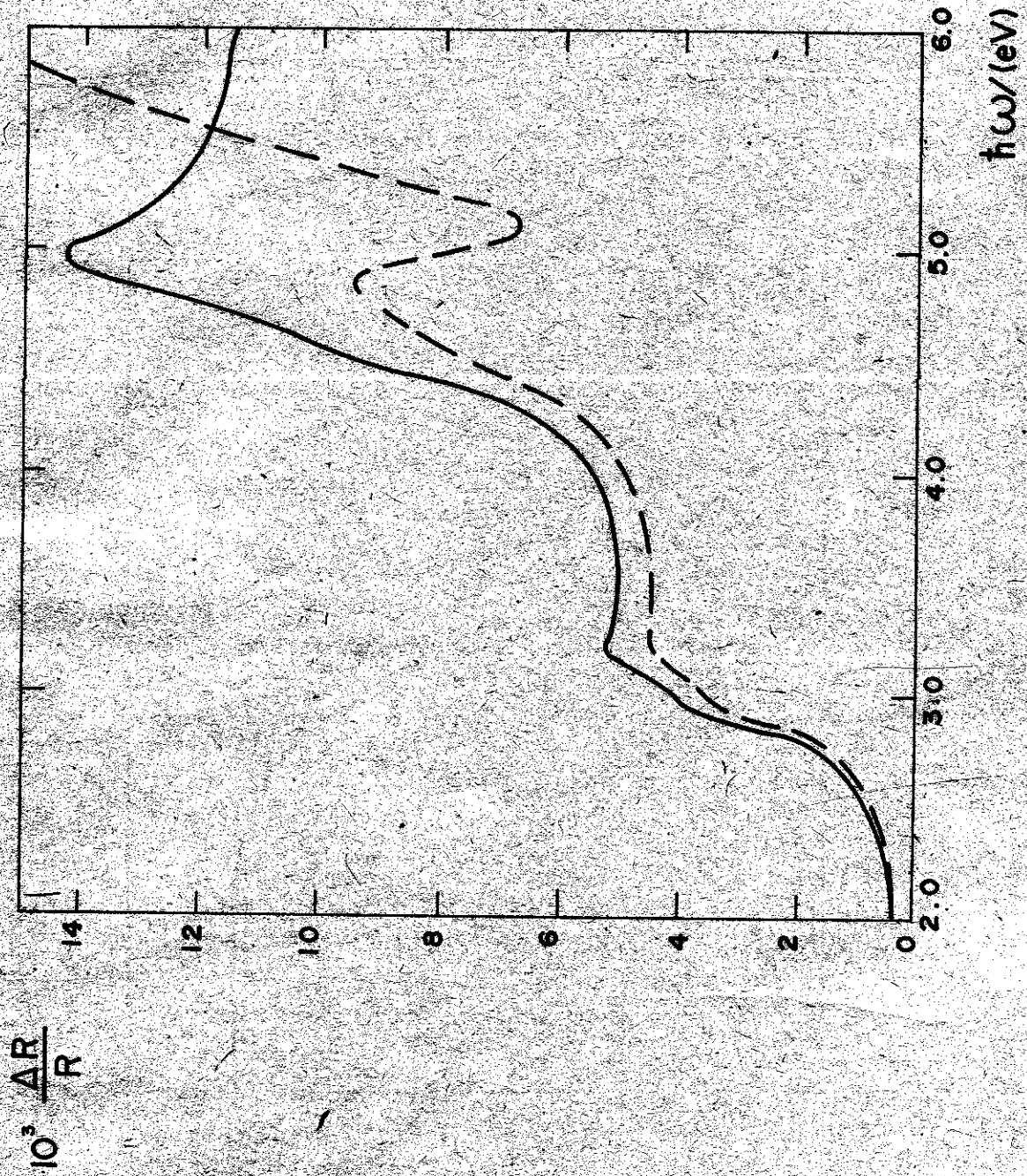


Figura 1. Espectro teórico (línea continua) y experimental (línea discontinua) de anisotropía óptica del Si (110).



Figura 2. Espectro de anisotropía óptica calculado para GaAs (110) sin línea continua y con (línea discontinua) reconstrucción superficial, usando un modelo de red fcc.

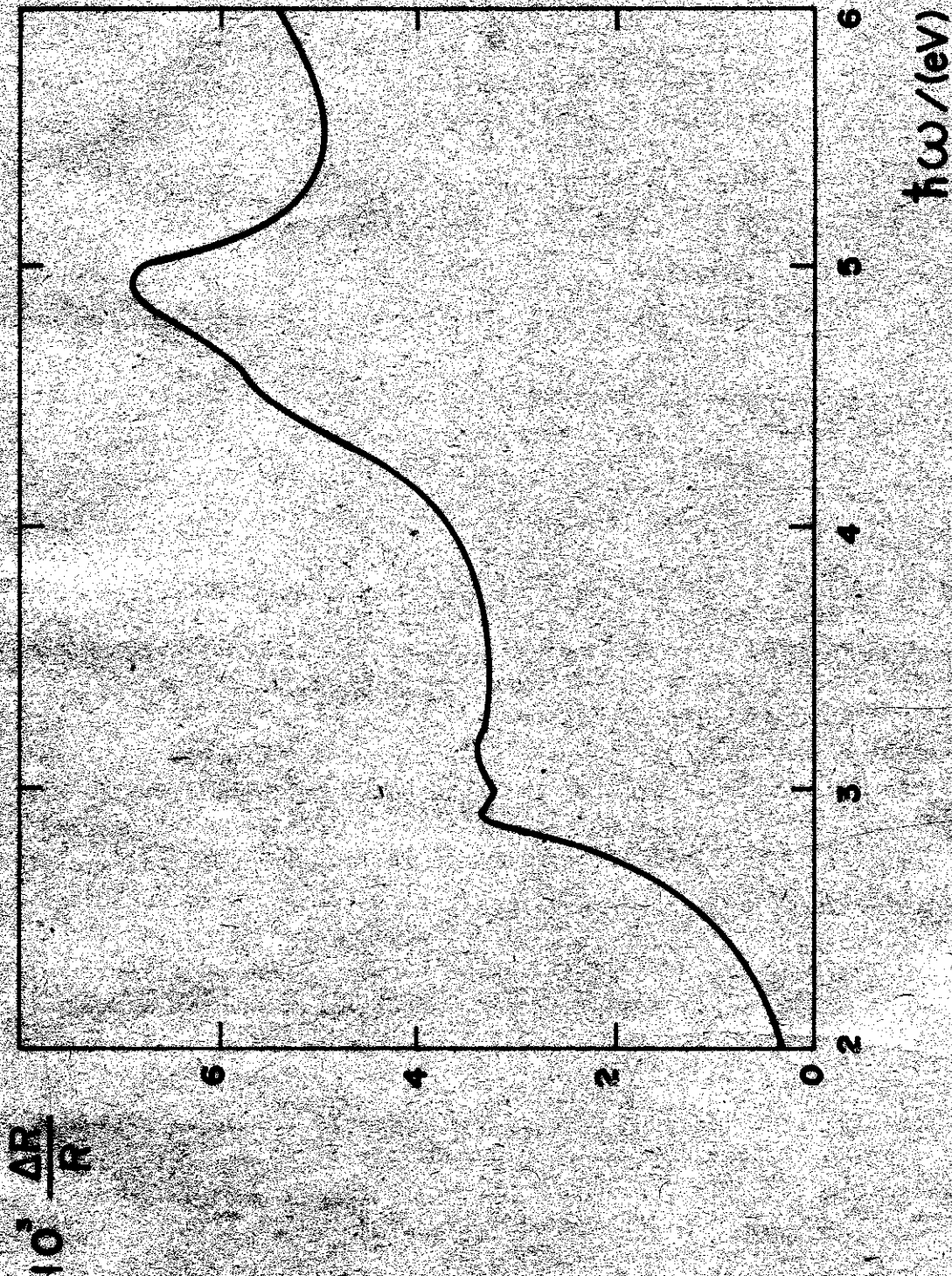


Figura 3. Espectro de anisotropía óptica calculado para GaAs (110) usando un modelo de dos redes fcc, una de ellas con polarizabilidad  $\Gamma_2 = 0.03$ .

## BIBLIOGRAFÍA

1. Chiaradia, P., G. Chiarotti, S. Nannarone y P. Sassaroli  
Solid State Commun. 26, 813 (1978); P. Chiaradia, A. Cricenti,  
S. Selci y G. Chiarotti; Phys. Rev. Lett. 52, 1145 (1984);  
A. Tadjeddine, D. M. Kolb y R. Kötz, Surf. Sci. 101, 277 (1980);  
D. M. Kolb, W. Boeck, Kai-Ming Ho y S. H. Liu, Phys. Rev. Lett. 47,  
1921 (1981); R. Del Sole y A. Selloni, Phys. Rev. B 30, 883 (1984);  
R. del Sole, Solid State Commun. 50, 825 (1984).
2. Mochán, W. Luis y Rubén G. Barrera  
J. de Phys. (Paris) Colloq. 45, C5-207 (1984).
3. Aspnes, D. E. y A. A. Studna  
Phys. Rev. Lett. 54, 1956 (1985).
4. Mochán, W. Luis y Rubén G. Barrera  
Phys. Rev. Lett. 55, 1192 (1985).
5. \_\_\_\_\_  
Phys. Rev. Lett. 56, 2221 (1986).
6. Aspnes, D. E. y A. A. Studna  
*Reflectance-difference spectroscopy of (110) GaSb and InP*, por publicarse.
7. Acosta Ortiz, S. E. y A. Lastras-Martínez  
Solid State Commun. (en prensa).
8. Nijboer, B. R. A. y F. W. DeWette  
Physica (Utrecht) 23, 309 (1957); 24, 422 (1958); F. E. DeWette y  
G. E. Schacher, Phys. Rev. 137, A78 (1965).
9. Acosta-Ortiz, S. E. y A. Lastras-Martínez  
En preparación.

## Creación de pares electrón-hueco en superredes conductor-aislante

Marcelo del Castillo-Mussot, Rubén G. Barrera y W. L. Mochán, Instituto de Física, UNAM, México

Jairo Giraldo, Dpto. de Física, Universidad Nacional de Colombia

### RESUMEN

Obtenemos una expresión general y exacta para la matriz de transferencia de una película con dispersión espacial rodeada de material local en términos de las impedancias pares e impares de la película no local. El uso de esta matriz facilita el cálculo de las propiedades ópticas de sistemas de multicapas conductoras. En particular desarrollamos la teoría de superredes periódicas formadas por aislante y conductor incluyendo la presencia de pares electrón-hueco y ondas longitudinales en las capas conductoras dentro del modelo semiclásico de barrera infinita.

### ABSTRACT

We obtain a general and exact expression for the transfer matrix of a spatially dispersive film surrounded by a local material in terms of the even and odd surface impedances of the nonlocal film. The use of this matrix eases the calculation of the optical properties of conducting multilayer systems. In particular we develop the theory of insulator-conductor periodic superlattices including the presence of electron-hole pairs and longitudinal waves in the conducting layers within the semiclassical infinite barrier model.

## I. INTRODUCCIÓN

Heteroestructuras conductoras en forma de multicapas muy delgadas han sido ya producidas<sup>1</sup>, las cuales exhiben varias interesantes propiedades<sup>2</sup>. Sus propiedades ópticas han sido estudiadas principalmente desde un punto de vista teórico<sup>3</sup>. En un artículo previo<sup>4</sup> se desarrolló un formalismo matricial para incluir de una manera sencilla los efectos no locales en el cálculo de las propiedades ópticas de superredes conductor-aislante. Este formalismo fue después extendido al estudio de superredes conductoras<sup>5,6</sup>. En estos cálculos la dispersión espacial de las capas metálicas fue incorporada dentro del modelo hidrodinámico<sup>7</sup> imponiendo condiciones adicionales a la frontera en las interfaces abruptas y por tanto los efectos de las excitaciones de los pares electrón-hueco no fueron tomados en cuenta.

En este artículo introduciremos una matriz de transferencia de  $2 \times 2$  exacta para una capa conductora rodeada por materiales locales. Luego utilizaremos esta matriz dentro del modelo semiclásico de barrera infinita o SCIB, como se conoce por su abreviatura en inglés de *semiclassical infinite barrier*<sup>8</sup>. Es bien sabido que el modelo SCIB no es suficiente para una descripción correcta de efectos superficiales como por ejemplo, aquellos debidos al perfil de densidad electrónica suave, es decir, no abrupto<sup>9</sup>. Sin embargo, con una buena elección de la función dieléctrica del modelo SCIB interior da una adecuada descripción de efectos interiores inducidos por la superficie<sup>10,11</sup> como la excitación de pares electrón-hueco por el campo eléctrico de la superficie.

## II. TEORÍA

### A. Matriz de transferencia de una sola capa conductora.

Consideremos una capa de conductor no local paralela al plano x-y acotada por ambos lados por un medio local. En el caso de polarización P, los campos a la derecha (z positiva) del conductor están determinados por  $E_x(z_D)$  y  $B_y(z_D)$  y los campos a su izquierda por  $E_x(z_I)$  y  $B_y(z_I)$ , donde  $z_D$  y  $z_I$  son las posiciones de las fronteras del conductor y el origen en z fue escogido en el centro del conductor. Estos campos están relacionados por

$$\begin{pmatrix} E_x \\ B_y \end{pmatrix}_{z_D} = M^C \begin{pmatrix} E_x \\ B_y \end{pmatrix}_{z_I} \quad (1)$$

donde  $M^C$  es la matriz del conductor que a continuación introduciremos. Si descomponemos los campos como una suma de sus partes antisimétricas  $E_x^{(1)}$ ,  $B_y^{(2)}$  y simétricas  $E_x^{(2)}$ ,  $B_y^{(1)}$ , (es decir  $E_x^{(1)}(z_D) = -E_x^{(1)}(z_I)$ ,  $B_y^{(1)}(z_D) = B_y^{(1)}(z_I)$ , etcétera), entonces la simetría de reflexión de la capa conduc-

tora nos permite considerar separadamente ambos tipos de campos en Ec. (1) obteniéndose para los elementos de M que

$$M_{11}^C = M_{22}^C = \frac{Z^{(2)} + Z^{(1)}}{Z^{(2)} - Z^{(1)}},$$

$$M_{12}^C = -\frac{2Z^{(2)}Z^{(1)}}{Z^{(2)} - Z^{(1)}}, \quad (2)$$

$$M_{21}^C = -\frac{2}{Z^{(2)} - Z^{(1)}},$$

donde  $Z^{(1)}$  y  $Z^{(2)}$  son las impedancias superficiales impares y pares,

$$R = |Z - Z_V|^2 / |Z + Z_V|^2, \quad (7)$$

y su modo de superficie está dada por

$$Z + Z_V = 0 \quad (8)$$

donde  $Z_V = \cos \theta$  es la impedancia superficial del vacío y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

### III. CONCLUSIONES

Aplicando estas fórmulas podemos resumir nuestros resultados de la siguiente manera. Obtenemos que los picos de absorción óptica de la superred semi-infinita están relacionados con la excitación de los modos electromagnéticos del sistema. Además la presencia de los pares electrón-hueco produce un corrimiento en las frecuencias y un amortiguamiento de los picos asociados a los plasmones de volumen. Por otra parte una comparación de los resultados entre la superred y una sola capa conductora muestra que en la superred la absorción es mayor y los picos de resonancia son más anchos. Un reporte más detallado de estos resultados será presentado en la Ref. 15. Finalmente queremos mencionar que aunque nuestros cálculos fueron hechos dentro del ya mencionado modelo de SCIB, nuestro formalismo de matriz de transferencia es más general.

Este trabajo fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (México) bajo el contrato PCEXCNA-040428.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Falco, C. M.

Festkörperprobleme (Adv. in Solid State Phys.) 25, 531 (1985).

2. Vaglio, R., A. Cucolo and C. M. Falco

Phys. Rev. B 35, 1721 (1987); M. J. Pechan and I. K. Schuller, Phys. Rev. Lett. 59, 132 (1987).

3. Véase por ejemplo; R. E. Camley and D. L. Mills, *Phys. Rev. B* 29, 1695 (1984); J. K. Jain and P. B. Allen, *Phys. Rev. Lett.* 54, 947 (1985).
4. Mochán, W. L., M. del Castillo-Mussot, and R. G. Barrera, *Phys. Rev. B* 35, 1088 (1987).
5. Castillo-Mussot, M. del and W. L. Mochán  
*Phys. Rev. B* 36 1779 (1987).
6. Mochán, W. L. and M. del Castillo-Mussot (enviado a *Phys. Rev. B*).
7. Forstmann, F. and H. Stenschke, *Phys. Rev. Lett.* 38, 1365 (1977);  
*Phys. Rev. B* 17, 1489 (1978).
8. Reuter, G. E. and E. H. Sondheimer  
*Proc. Roy. Soc. A* 195, 336 (1948); K. L. Kliewer and R. Fuchs, *Phys. Rev.* 172, 607 (1968).
9. Feibelman, P. J.  
*Prog. Surf. Sci.* 12, 287 (1982).
10. Giraldo, J., P. Apell and R. Monreal  
*Lectures on Surface Physics, Springer Series on Surface Science*  
(Springer, Berlin, 1987) ed. by G. R. Castro and M. Cardona, p. 173.
11. Persson, B. N. and S. Andersson  
*Phys. Rev. B*, 29 4382 (1984).
12. Jones, W. E., K. L. Kliewer and R. Fuchs  
*Phys. Rev.* 178, 1201 (1969).
13. Fuchs, R. and K. L. Kliewer  
*Phys. Rev.* 185, 905 (1969).
14. Hecht, E. and A. Zajac  
*Optics* (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1974) Sección 9.9.1.
15. Giraldo, J., M. del Castillo-Mussot, R. G. Barrera y W. L. Mochán  
(por publicarse).

# Efecto de la temperatura de substrato sobre la estructura de $Cd_{1-x}Fe_xTe$ en película delgada

Octavio Alvarez-F. y Alfonso Huanosta  
Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

J. G. Mendoza-Alvarez y F. Sánchez-Sinencio  
Dpto. de Física, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN  
(Instituto Politécnico Nacional), México,

## RESUMEN

Por medio de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión, se ha estudiado la influencia de la temperatura de substrato sobre la estructura cristalográfica de películas delgadas de  $Cd_{1-x}Fe_xTe$  crecidas por la técnica de r.f. sputtering.

## ABSTRACT

By using X-ray Diffractometry and Transmission Electron Microscopy we have studied the influence of the substrate temperature on the crystallographic structure of  $Cd_{1-x}Fe_xTe$  thin films grown by the r.f. sputtering technique.

## INTRODUCCIÓN

A partir de los últimos años de la década pasada, se ha incrementado la investigación en los compuestos ternarios semiconductores elaborados a partir de semiconductores del grupo II-VI con la adición de pequeñas cantidades controladas de iones magnéticos. La incorporación de un ion magnético

en la estructura de estos compuestos II-VI ha dado origen a los compuestos denominados *semiconductores magnéticos diluidos* con propiedades físicas novedosas /1/.

La preparación y caracterización de estos materiales semimagnéticos se ha centrado en compuestos monocristalinos y en menor grado se ha investigado la preparación de películas delgadas, cuyas posibilidades de aplicación en láseres de entonación, en detectores de infrarrojo, etcétera, han justificado el auge que actualmente presentan /2/.

Este trabajo es parte de un programa de caracterización tanto de la estructura cristalográfica, así como de las propiedades eléctricas y ópticas del compuesto  $Cd_{1-x}Fe_xTe$  en película delgada, que fue iniciado hace algún tiempo /3/. El interés particular por la obtención de estos compuestos en forma de película delgada, radica en la posibilidad de usarlas como detectores de radiación en el infrarrojo y visible, así como en aplicarlo en dispositivos metal/semiconductor o bien en heterouniones para su probable uso en optoelectrónica.

## DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

Como se ha descrito en una publicación previa /3/, las películas fueron crecidas por medio de la técnica de *sputtering* por radio frecuencia (r.f.), usando como substrato vidrio Corning 7059, en una atmósfera de Argón ultrapuro a una presión de trabajo de  $\sim 3$  mTorr. La temperatura de substrato ( $T_s$ ) se varió de temperatura ambiente (sin calentamiento externo) hasta un  $T_s = 300^\circ C$ , en intervalos de  $50^\circ C$ . Las muestras se prepararon en las siguientes condiciones: potencia de r. f. = 100 watts; tiempo de depósito = 60 minutos; distancia blanco-substrato = 3 cm; cátodo enfriado por aire; vacío inicial:  $\sim 2 \times 10^{-6}$  Torr; presión de Ar = 3 mTorr.

El blanco se elaboró en forma de pastilla de 1 cm de diámetro, a partir de polvo de CdTe de Cerac Inc. (6N). La incorporación del hierro se logró al colocar una lámina de  $7 \times 2 \text{ mm}^2$  de  $Fe^{57}$  encima de la pastilla de CdTe.

La composición química de las películas se determinó con un sistema SAM-ESCA de barrido Auger. El análisis mostró que la distribución de Fe es homogénea y con un contenido  $\sim 5\%$ .

La estructura cristalográfica de las películas se determinó por medio de difracción de electrones y de Rayos X. Los equipos utilizados fueron un Difractómetro de Rayos X Siemens modelo D500, y un Microscopio Electrónico de Transmisión Jeol modelo 2000FX. El aspecto macroscópico de las películas es de una superficie no rugosa, semitransparente y de color bronceado.

Las muestras para microscopía electrónica se prepararon utilizando una solución de alcohol bromado al 10 % para desprender las películas del sustrato sobre agua bidestilada. De cada película se obtuvieron cuatro muestras de cuatro regiones diferentes para promediar los datos de tamaño de grano. Todos los datos de tamaño de grano, distancias interplanares, defectos, etcétera, se obtuvieron de los negativos de fotografías de microscopía electrónica y de los difractogramas de rayos X.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El cambio en la estructura cristalográfica de las películas con respecto a la temperatura de sustrato en el intervalo:  $T_s = 50-300$  °C, se muestra en la figura 1. Es evidente por el difractograma de rayos X que no existe estructura cristalina distinguible para la película crecida a temperatura ambiente (el proceso de crecimiento eleva la temperatura del sustrato a  $\sim 50$  °C); no obstante, se efectuó microscopía electrónica de transmisión (TEM). La microfotografía mostrada en la figura 2a parece sugerir la existencia de una estructura debida a centros de nucleación menores a 20Å; sin embargo, el patrón de difracción de electrones corresponde a halos difusos (véase la figura 3a), por lo cual se considera a esta película como totalmente amorfa.

Las películas crecidas a  $T_s = 100$  °C exhiben una mezcla de fases amorfa y policristalina. Para temperaturas de crecimiento de  $T_s = 150, 250$  y  $300$  °C, las películas exhiben una mezcla de fases cúbica y hexagonal; en tanto que la película crecida a  $T_s = 200$  °C sólo muestra la existencia de la fase cúbica.

El cálculo de las distancias interplanares y de los parámetros de red se efectuó a partir de los difractogramas de rayos X y de los patrones de difracción de electrones correspondientes. Los resultados se muestran en la tabla 1, con su correspondiente comparación con los parámetros del compuesto CdTe. Es claro que el efecto del Fe en la red cristalina del CdTe consiste en una dilatación del orden del 1 % tanto en la red tipo zincblenda (cúbica), como en la tipo wurzita (hexagonal).

La evolución del tamaño de grano de los microcristales en la película, en función de la  $T_s$  se ilustra en la figura 4. Este comportamiento presenta un máximo para  $T_s = 200$  °C, lo cual corresponde a una película de estructura cúbica con una orientación preferencial a lo largo de la dirección [111]. Esto indica que para  $T_s = 200$  °C se obtiene la temperatura de sustrato óptima para crecer las películas con la mejor estructura cristalina y el mayor tamaño de grano. En las figuras 2(a,b,c) se muestran las microfotografías para  $T_s = 50, 200$  y  $300$  °C para ilustrar los cambios entre una estructura amorfa, una cúbica, y una de fases cúbica y hexagonal mezcladas.

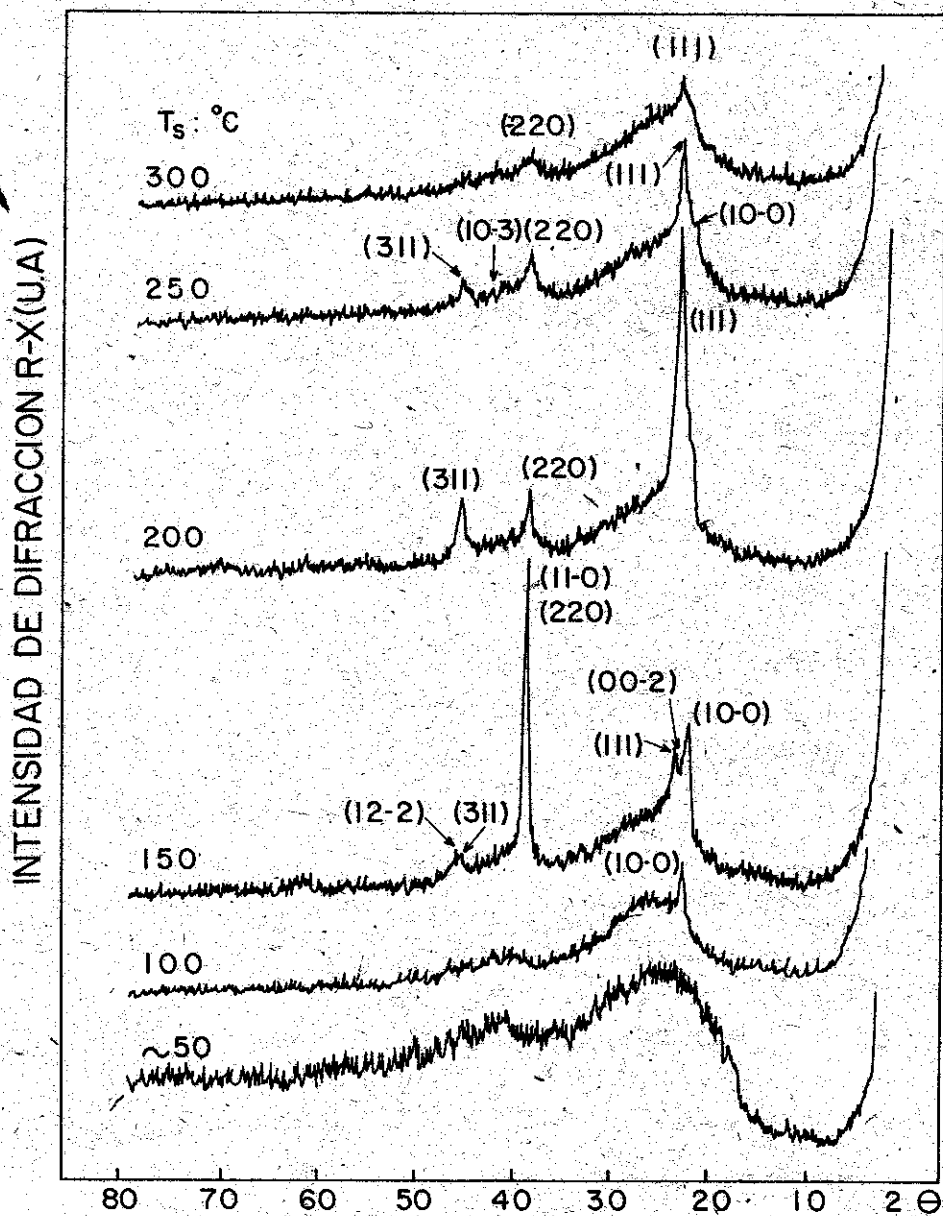


Figura 1. Patrones de difracción rayos X (CuK $\alpha$ ) para las diferentes temperaturas de sustrato.

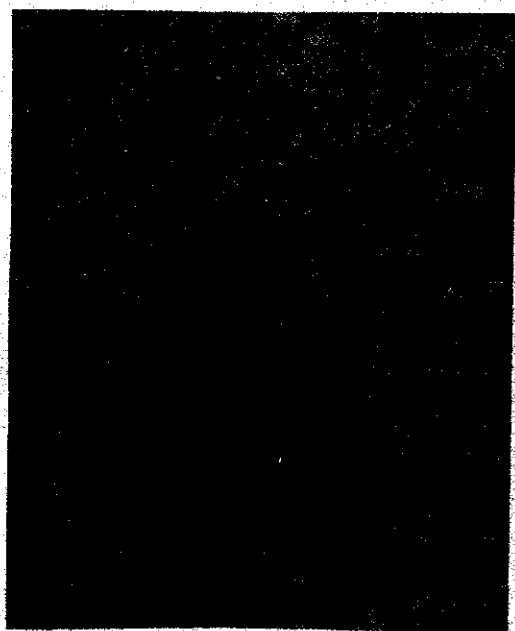
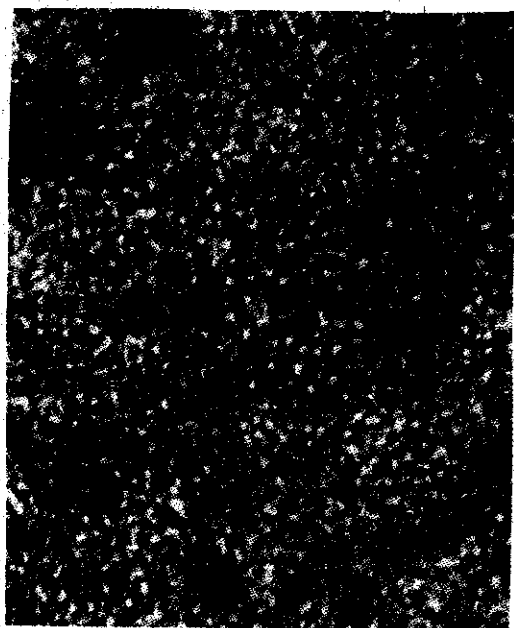


Figura 2

Microfotografías TEM. a) película amorfa (99,000X); b) película depositada a  $T_g=200\text{ °C}$  (282,000X), obsérvese los defectos planares en los microgranos; c) película depositada a  $T_g=300\text{ °C}$  (600,000X), la densidad de defectos planares es mayor que en b).

En algunos de los granos es posible observar el contraste característico debido a defectos planares (véase las figuras 2b y 2c). Probablemente estos defectos sean fallas de apilamiento y maclas. Para el caso de fallas de apilamiento, Bohadur et.al./4/ sugieren como causas posibles de su generación a: i) que las fallas se generen durante el proceso de crecimiento de las películas; ii) que se produzcan por los esfuerzos mecánicos que se provocan en la película cuando se la desprende del sustrato; o bien, iii) que puedan surgir cuando interactúan los frentes de crecimiento entre dos granos vecinos.

De estas posibilidades, la primera y la última podrían ser viables en nuestro caso, ya que las películas fueron desprendidas del sustrato por métodos químicos, por lo que no hubo esfuerzos mecánicos. La primera posibilidad involucra la incorporación de los iones del hierro  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  a la estructura del CdTe, lo cual podría generar este tipo de defecto.

Con respecto al maclado, este se puede generar por esfuerzos mecánicos y por procesos de recristalización. Como se sabe, el maclado por esfuerzo mecánico se produce preferencialmente en estructuras cristalinas diferentes de la cúbica de caras centradas; en cambio, la generación de maclas por

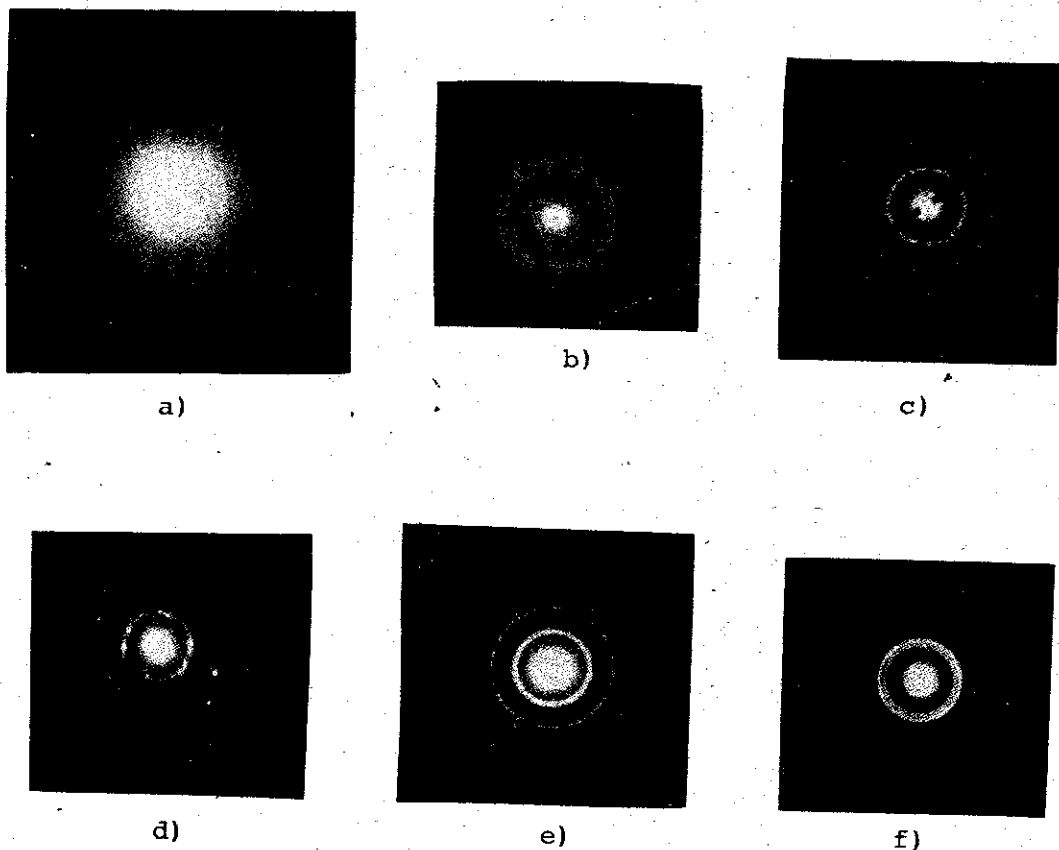


Figura 3. Patrones de difracción que muestran el grado de cristalinidad. a)  $T_s \sim 50^\circ\text{C}$ , amorfa; b)  $T_s = 100^\circ\text{C}$ , amorfa-policristalina, obsérvese el halo difuso y los anillos externos; c)  $T_s = 150^\circ\text{C}$ , cúbica y hexagonal mezclada; d)  $T_s = 200^\circ\text{C}$ , cúbica; e)  $T_s = 250^\circ\text{C}$ , cúbica y hexagonal; f)  $T_s = 300^\circ\text{C}$ , cúbica y hexagonal.

recristalización en estructuras cúbicas de caras centradas, ocurre normalmente /5/. Por lo tanto, las maclas se producen en las películas en el proceso de crecimiento *in situ*, principalmente con alguna probable cooperación de esfuerzos internos de la propia película con el sustrato. En la serie de patrones de difracción de electrones para las películas crecidas a las diferentes  $T_s$ , mostrados en las Figs. 3(a,b,c,d,e,f), se aprecia el grado de cristalinidad alcanzado a cada temperatura. El patrón correspondiente a  $T_s=200^\circ\text{C}$ , es prácticamente de puntos; algunos puntos se observan barridos indicando la presencia de los defectos planares que se observan en las fotografías de las Figs. 2b y 2c. Para  $T_s=200^\circ\text{C}$ , la densidad de defectos estimada es del orden de  $\sim 10^{19}\text{ cm}^{-2}$ ; mientras que para mayores y menores  $T_s$  la densidad de defectos se incrementa, siendo del orden de  $10^{11}$  a  $10^{12}\text{ cm}^{-2}$ . En consecuencia, las muestras elaboradas a  $T_s=200^\circ\text{C}$  presentan la mejor estructura con menor densidad de defectos planares.

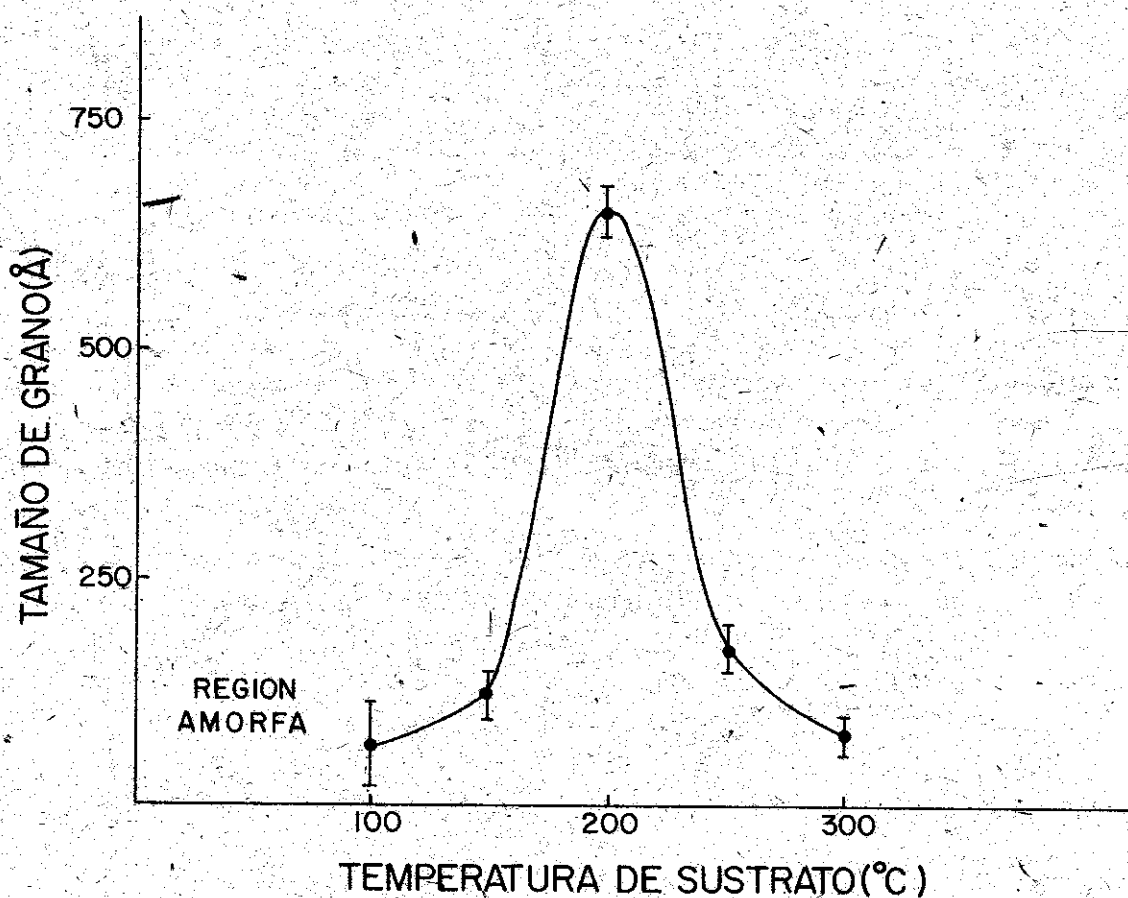


Figura 4. Tamaño de grano de los microcristales en las películas como función de la temperatura de sustrato  $T_s$ .

T A B L A 1

Parámetros de red cristalográfica

T I P O	Cd Te	Cd <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> Te
Zinc-Blenda (cúbico)	a = 6.48Å	a = 6.54Å
Distancia Cación-Cación dc = $\frac{a}{\sqrt{2}}$	dc = 4.58Å	dc = 4.62Å
Wurtzita (Hexagonal)	a = 4.56Å c = 7.48Å	a = 4.61Å c = 7.56Å
Distancia Cación-Cación dc = a dc = c/√8/3	dc = 4.56Å dc = 4.58Å	dc = 4.61Å dc = 4.63Å
Razón. (c/a)	1.6403	1.6399

CONCLUSIONES

Por medio de la técnica de r. f. sputtering se pueden crecer películas semiconductoras semimagnéticas de Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Te de estructura zincblenda con una densidad de defectos planares del orden de 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>, con orientación preferencial a lo largo de la dirección [111], controlando la temperatura de sustrato a -200 °C.

El compuesto semiconductor Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Te con x=0.05 tiene un parámetro de red respecto al compuesto CdTe (cúbico y hexagonal) del orden de 1 % mayor, lo cual indica que el efecto de la incorporación del hierro consiste en dilatar la red cristalina de la matriz.

BIBLIOGRAFÍA

- Galazca, Robert R.  
J. Cryst. Growth 42, 364 (1985).
- Stankiewicz, Jolanta  
Third Brazilian School of Semiconductor Physics, 16th-26th February, 1987. University of Campinas, Brazil. Eds. C. E. T. Gonçalves da Silva, L. E. Oliveira, J. R. Leite (World Scientific Publishing Co Singapore 1987) p. 281.

3. Alvarez-Fragoso, O., J. G. Mendoza-Alvarez, F. Sánchez-Sinencio  
Lectures on Surface Science, Eds. G. R. Castro and M. Cardona  
(Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1987) p. 52.
4. Bahadur, R., P. V. Sastry and G. B. Malhotra  
J. Phys. Soc. Japan 17, 1637 (1982).
5. Chadwick, G. A.  
In *Metallography of Phase Transformation* (Crane, Riessak and Company  
Inc. New York 1972).

# Espectro energético y masas ciclotrónicas en pozos cuánticos de GaAlAs-GaAs-GaAlAs

J. Sabin del Valle

Departamento de Física Teórica, Instituto Superior Pedagógico, *Enrique José Varona*, Cuba

M. de Dios Leyva y J. López Gondar

Departamento de Física Teórica, Universidad de La Habana, Cuba

## RESUMEN

Se estudian el espectro energético, las masas efectivas ciclotrónicas y el desplazamiento del mínimo de conductividad negativa en pozos cuánticos simétricos GaAlAs-GaAs-GaAlAs, sometidos a la acción de un campo magnético perpendicular a las interfases. El análisis se lleva a cabo en los marcos de la aproximación de las funciones envolventes y usando los modelos parabólico (P) y no-parabólico (NP) de bandas.

Los cálculos numéricos dan como resultado que las masas efectivas ciclotrónicas bidimensionales ( $m_{2D}$ ) obtenidas se encuentran entre las masas efectivas de los materiales constituyentes. Se realiza finalmente una comparación entre los resultados teóricos aquí obtenidos y los valores experimentales reportados recientemente en el estudio de las características  $I - V$  y  $dI/dV - V$  para el efecto túnel magneto-resonante en estas estructuras.

## ABSTRACT

Energy spectrum, cyclotron effective masses and the shift of the negative conductivity minimum are studied in symmetric GaAlAs-GaAs-GaAlAs quantum

wells, placed under the action of a magnetic field perpendicular to the interfaces. The analysis is carried out in the framework of the envelope-function approximation and using the parabolic and nonparabolic band models. According to the numerical results accomplished the cyclotron two-dimensional effective masses are between the effective masses of the host materials. Finally, a comparison is made between the theoretical results obtained here and the experimental values, recently reported in the study of the I - V and dI/dV - V characteristics for the resonant magnetotunneling effect in these structures.

## I. INTRODUCCIÓN

En una reciente comunicación [1] se establecieron algunas propiedades de las  $m_{2D}$  del GaAs en pozos cuánticos simétricos  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}-\text{GaAs}-\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  (B-A-B), sometidos a la acción de un campo magnético intenso H perpendicular a las interfases, utilizando el formalismo de las funciones envolventes en la aproximación p. de bandas.

En el presente trabajo, siguiendo el mismo formalismo, se considera también la aproximación NP de bandas. En este caso los efectos de no-parabolicidad serán incorporados utilizando un hamiltoniano análogo al relativista de Dirac.

Todo lo anterior está motivado por la importancia que tienen los valores de  $m_{2D}$  cuando se analizan las características I-V y dI/dV-V en esos sistemas [2].

Los objetivos de este trabajo son: encontrar los niveles de energía en los pozos cuánticos; analizar las características de las  $m_{2D}$ ; estudiar el desplazamiento del mínimo de conductividad negativa con el aumento del campo magnético y hacer una comparación de los valores obtenidos con los resultados experimentales reportados en [2].

## II. ECUACIONES DEL MOVIMIENTO Y EXPRESIONES PARA LOS NIVELES DE ENERGÍA

Consideremos el pozo cuántico simétrico no dopado B-A-B en presencia de H a lo largo de la dirección de crecimiento (z).

En la aproximación P la ecuación del movimiento es [3]:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \left[ \frac{1}{m(z)} \frac{d\phi}{dz} (z) \right] + \left[ U(z) + \frac{eH\hbar}{cm(z)} (n+1/2) \right] \phi(z) = E \phi(z) \quad (1)$$

donde  $m(z)$  es la masa efectiva (dependiente de z) que toma los valores  $m_A$  y  $m_B$  en los materiales A y B respectivamente;  $U(z)$  la energía potencial con valores 0 en A y  $U_0$  en B;  $\phi(z)$  la función envolvente; E la energía; e el valor absoluto de la carga del electrón;  $\hbar$  la constante de Dirac; c la velocidad de la luz y n el número cuántico de Landau.

Siguiendo el método señalado en [1], la ecuación para los niveles de energía en el pozo cuántico es:

$$\tan(ak_A/2) = \begin{cases} \frac{k_B}{r_{21} k_A} & \text{para estados pares} \\ -\frac{r_{21} k_A}{k_B} & \text{para estados impares} \end{cases} \quad (2)$$

donde  $k_A = \sqrt{(2 m_A / \hbar^2) [E - e H \hbar (n + 1/2) / c m_A]}$  ;

$k_B = \sqrt{(2 m_B / \hbar^2) [U_0 + e H \hbar (n + 1/2) / c m_B - E]}$  ;  $r_{21} = m_B / m_A$  y  $a$  es el ancho del pozo.

Mientras que en la aproximación NP, la ecuación del movimiento es [4]:

$$\left\{ P \begin{bmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{bmatrix} \hat{K} + P \begin{bmatrix} 0 & iI \\ -iI & 0 \end{bmatrix} \hat{k}_z + Eg(z)/2 \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix} + U(z) I_4 \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3)$$

donde  $\hat{K} = \begin{bmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{bmatrix} (\hat{k}_x - \alpha y) + \begin{bmatrix} \sigma_y & 0 \\ 0 & \sigma_y \end{bmatrix} \hat{k}_y$ ;  $\alpha = eH/\hbar c$ ;  $\sigma_{x,y}$  son las matrices

de Pauli;  $I$  e  $I_4$  son las matrices unidad 2x2 y 4x4 respectivamente;  $\psi(\vec{r})$  una matriz columna constituida por cuatro funciones envolventes;  $P$  el parámetro de Kane, que consideraremos el mismo en ambos materiales e igual al valor medio entre  $P_A$  y  $P_B$  ( $P_{A,B} = \sqrt{\hbar^2 E_{A,B} / 2m_{A,B}}$ );  $Eg(z)$  una función que toma los valores  $E_A$  y  $E_B$  en A y B respectivamente y  $\hat{k}_{x,y,z} = -i\hbar/\partial_{x,y,z}$

La ecuación para los niveles de energía puede obtenerse directamente de la ley de dispersión reportada en [4], tomando el límite  $b \rightarrow \infty$  y efectuando la sustitución  $K^2 \rightarrow K_n^2 = 2eH(n+1)/\hbar c$ . Eligiendo como origen de energía el fondo de la banda de conducción de A queda:

$$\tan(ak_A) = \frac{2P^2 \tilde{k}_A \tilde{k}_B}{E(E-U_0+E_B) + (E-U_0)(E+E_A) - 2P^2 K_n^2} \quad (4)$$

donde  $\tilde{k}_A = 1/P \sqrt{E(E+E_A) - P^2 K_n^2}$  y  $\tilde{k}_B = 1/P \sqrt{(U_0-E)(E-U_0+E_B) + P^2 K_n^2}$

### III. CONDUCTIVIDAD NEGATIVA

En los experimentos de [2] se disponía de electrodos  $n^+$ -GaAs a cada lado de la estructura B-A-B, entre los cuales se aplicaba una diferencia de potencial. Por la simetría del sistema la caída de potencial  $V$  entre el centro del pozo y un electrodo es la mitad de la caída de potencial entre electrodos. En estos sistemas se conserva la energía y la componente transversal del cuasimomento (o el número cuántico de Landau en presencia de campo magnético).

Si bajo la acción de un campo magnético fijo,  $V$  se hace crecer, se llega a un valor crítico de la caída de potencial ( $V_c(H)$ ) en que el estado básico de los niveles de Landau en el pozo, coincide con el fondo de la banda de conducción del electrodo. Cuando esto ocurre, para un pequeño incremento de  $V$  la conservación de  $n$  evitará el efecto túnel y la corriente disminuye abruptamente, dando lugar a la conductividad negativa, con un mínimo en la característica  $dI/dV \sim -V$ .

Bajo las anteriores consideraciones se puede encontrar una expresión para  $V_c(H)$

$$E(0) - eV_c(H) = \gamma e H h / c (1/m_{3D} - 1/m_{2D}) \quad (5)$$

donde  $E(0)$  es el nivel de energía del estado básico en el pozo con  $H=0$ ;  $m_{3D}$  es la masa efectiva tridimensional en el electrodo;  $\gamma=1/2$  para la aproximación  $P$  y  $\gamma=1$  para la NP.

De (5) es fácil ver que si  $H=0$  ó  $m_{2D}=m_{3D}$  entonces  $E(0) = eV_c(0)$ , donde  $V_c(0)$  es el valor del potencial crítico sin campo magnético aplicado. Si  $H \neq 0$  y  $m_{2D} \neq m_{3D}$  entonces  $V_c(H) > V_c(0)$  ( $V_c(H) < V_c(0)$ ) cuando  $m_{2D} < m_{3D}$  ( $m_{2D} > m_{3D}$ ).

#### IV. RESULTADOS NUMÉRICOS Y DISCUSIÓN

En los experimentos llevados a cabo en [2] se trabajó con muestras con concentración de Al,  $x=0.4$ , y se estudiaron en ausencia de campo magnético dos pozos; uno con  $a=40 \text{ \AA}$  y un solo nivel de energía de  $0.128 \text{ eV}$ , el otro con  $a=60 \text{ \AA}$  y niveles de energía de  $0.056$  y  $0.217 \text{ eV}$ .

Para los cálculos numéricos aquí realizados tomamos  $m_A=0.066m_0$  ( $m_0$  es la masa del electrón libre),  $m_B=0.101m_0$  y  $x=0.4$  que son los mismos valores considerados en [2],  $a=20, 30, 40$  y  $60 \text{ \AA}$ . Usamos  $E_A=1.518 \text{ eV}$  y  $E_B=2.009 \text{ eV}$  que se tomaron según [5] y  $P=9.0331 \text{ eV-\AA}$  es el valor medio entre  $P_A$  y  $P_B$ .  $U_0$  se estimó de acuerdo con diferentes reglas:  $U_0=0.417 \text{ eV}$  (Dingle[6]);  $0.319 \text{ eV}$  (Wang[7]);  $0.280 \text{ eV}$  (Miller[8]).

En la tabla 1 se muestran los niveles de energía  $E_i(0)$  de los estados cuánticos en el pozo con  $H=0$ , calculados para diferentes anchos según los dos modelos. Una comparación de los niveles de energía calculados para los pozos de  $40$  y  $60 \text{ \AA}$  con los resultados experimentales de [2] muestra que todas las reglas dan valores aceptables, pero la de Dingle en el caso  $a=40 \text{ \AA}$  y la de Miller para  $a=60 \text{ \AA}$  dan los  $E_i(0)$  más cercanos a los experimentales. También se observa que para todas las reglas, con el modelo NP, se obtienen valores más próximos a los de [2] para el nivel de energía en el pozo con  $a=40 \text{ \AA}$  y del nivel excitado  $(-e)$  con  $a=60 \text{ \AA}$  (donde el resultado del cálculo con la regla de Miller coincide con el experimental reportado en [2]).

Tabla 1. Niveles de energía en eV para la aproximación parabólica (P) y no-parabólica (NP) en ausencia de campo magnético para diferentes anchos (a) del pozo Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As-GaAs-Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As. En el caso del pozo de 60 Å se incluyen los niveles básicos (b) y el excitado (e).

a (Å)	Dingle		Wang		Miller	
	P	NP	P	NP	P	NP
20	0.230	0.235	0.193	0.197	0.177	0.180
30	0.162	0.166	0.140	0.144	0.131	0.133
40	0.119	0.122	0.106	0.108	0.099	0.101
60(b)	0.072	0.073	0.065	0.066	0.062	0.063
60(e)	0.270	0.255	0.250	0.230	0.235	0.217

Utilizando ambos modelos, para cada regla, y distintos anchos con n variando de 0 a 3, se hallaron los niveles de energía  $E_{ni}(H)$  con campos entre 4.8 y 22 T (intervalo en que se trabajó en [2]). Las  $m_{2D}$  se calcularon por la relación [1]:

$$m_{2D} = \frac{eHh(n + \gamma)}{c[E_{ni}(H) - E_1(0)]} \quad (6)$$

En la expresión (6) para  $E_1(0)$  se usaron los valores de la tabla 1.

La figura 1 muestra los valores de  $m_{2D}$  para distintos valores del campo magnético en el caso de la regla de Wang para ambos modelos,  $a=40$  Å y n variando de 0 a 3. En la aproximación P los resultados para distintos n se superponen entre sí, dando origen prácticamente, a una recta horizontal la cual se muestra en dicha figura por el símbolo p. Esto evidencia que según este modelo,  $m_{2D}$  prácticamente no depende de H ni de n, cuestión discutida analíticamente en [1]. Por otra parte, en la aproximación NP hay una débil dependencia con H y con n, observándose divergencia de las líneas a medida que el campo es más intenso.

La figura 2 muestra también los valores de  $m_{2D}$  para distintos valores del campo magnético, en este caso para las tres reglas,  $n=0$  y 3,  $a=40$  Å y los dos modelos. Un análisis de esta figura evidencia que  $m_{2D}$  depende débilmente de la regla considerada.

Si se usan distintos anchos los resultados son cualitativamente los mismos que los de las figuras 1 y 2. Sin embargo, desde un punto de vista cuantitativamente, para ambos modelos y todas las reglas,  $m_{2D}$  aumenta a medida que el ancho del pozo disminuye. Esto último se puede observar en la figura 3, en que sólo hemos incluido, para simplificarla, algunos resultados para  $n=0$  y la regla de Wang.

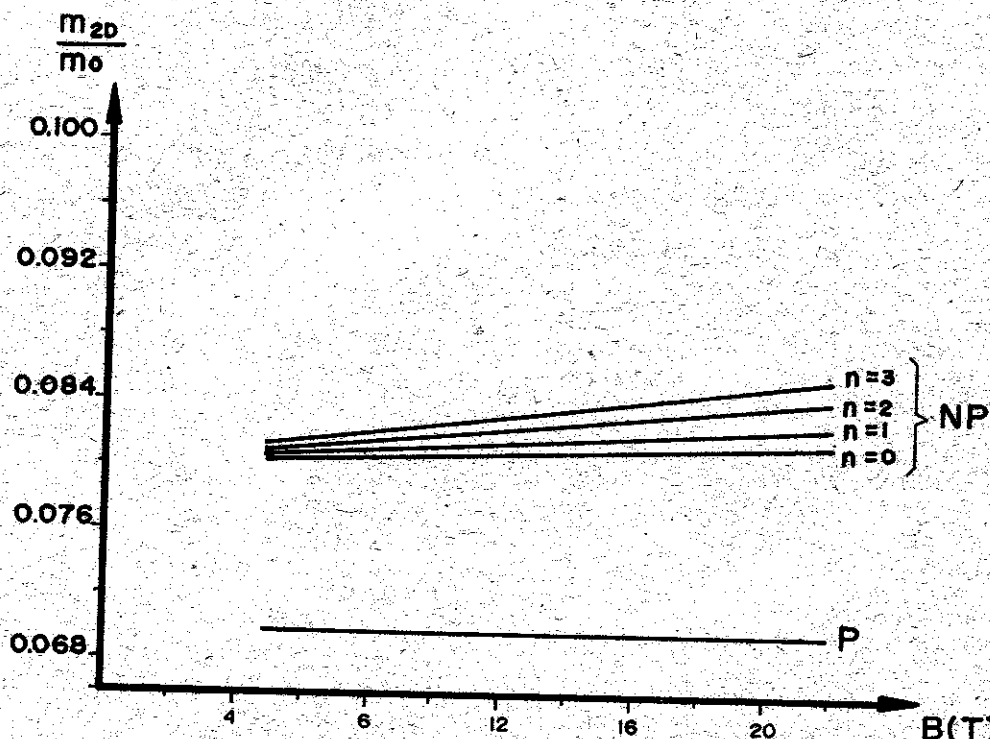


Figura 1.  $m_{2D}/m_0$  como función del campo magnético aplicado perpendicularmente a las interfaces para un pozo cuántico de  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As-GaAs-Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  con ancho de 40 Å. Se reportan los resultados según la regla de Wang para los 4 primeros niveles de Landau ( $n=0, \dots, 3$ ) utilizando el modelo parabólico (P) y el no-parabólico (NP) de bandas.

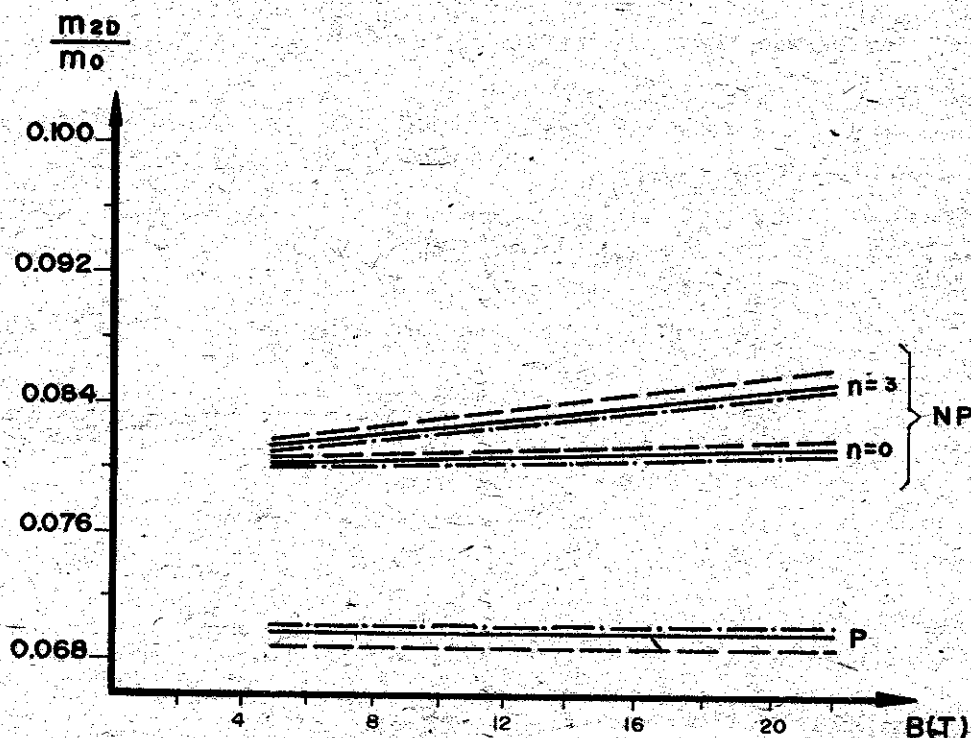


Figura 2.  $m_{2D}/m_0$  para iguales características del campo y el mismo pozo que en la figura 1. Se incluyen los resultados para el primer y cuarto nivel de Landau utilizando las reglas de Dingle (—) y Miller (---).

Es de destacar que las  $m_{2D}$  calculadas se encuentran entre  $m_A$  y  $m_B$  en todos los casos.

Por otro lado, en [2] se obtuvo una expresión para los mínimos de la característica  $dI/dV - V$  y se determinó que para el pozo con  $a=40 \text{ \AA}$ ,  $m_{2D}/m_0=0.063\pm 0.002$ . Si se considera (5) para  $m_{2D}=0.063m_0$  y  $\gamma=1/2$ , los valores  $E(0)-eV_c(H)$  son negativos, tomando para  $H=22 \text{ T}$  el valor  $-9.19 \times 10^{-4} \text{ eV}$ . Es decir, que de acuerdo con lo discutido en la sección III la caída de potencial crítico con campo magnético aplicado se desplaza hacia valores mayores con respecto al que se tiene en ausencia de H. Esto contrasta con el desplazamiento del mínimo de conductividad negativa obtenido a través de nuestros cálculos, ya que en todos los casos obtuvimos valores de  $m_{2D}$  mayores que  $m_{3D}$ . Si esto ocurre, entonces  $E(0)-eV_c(H) > 0$ , o sea  $V_c(H) < V_c(0)$ .

En la figura 4 se presentan los resultados del cálculo numérico de  $E(0)-eV_c(H)$  en función del campo magnético, para el pozo en  $a=40 \text{ \AA}$ . Se observa que  $E(0)-eV_c(H)$  es sustancialmente menor para el modelo P que para el NP.

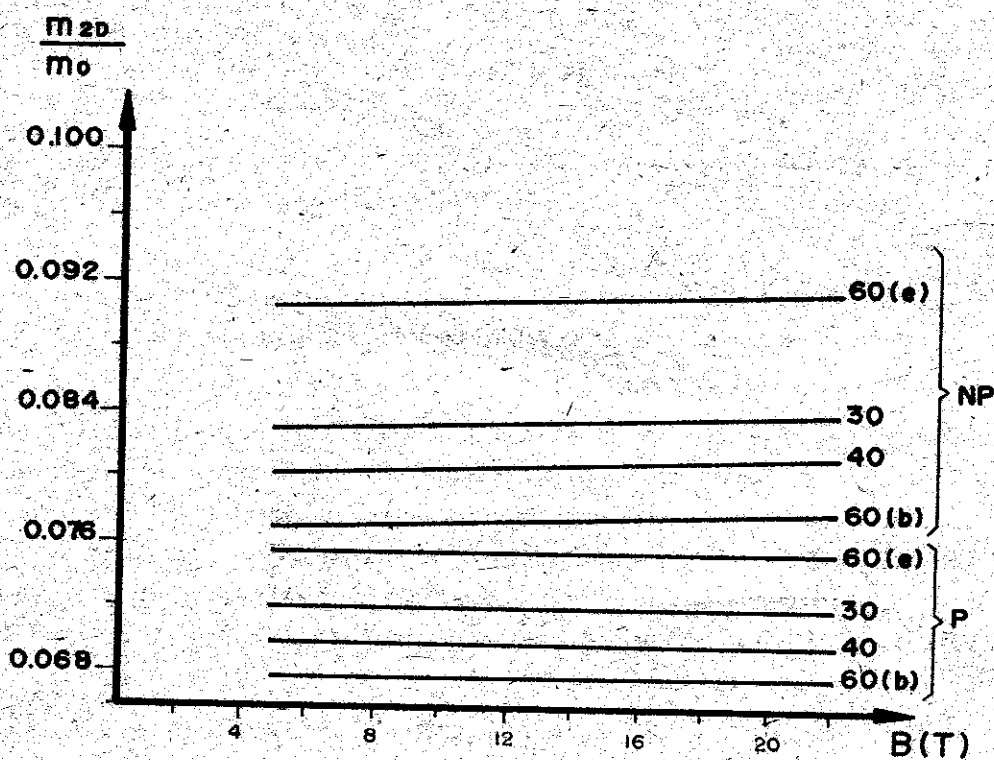


Figura 3.  $m_{2D}/m_0$  para las mismas características del campo de las figuras anteriores y pozos de  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}-\text{GaAs}-\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  pero distintos anchos ( $a=30, 40$  y  $60 \text{ \AA}$ ) según la regla de Wang,  $n=0$ .

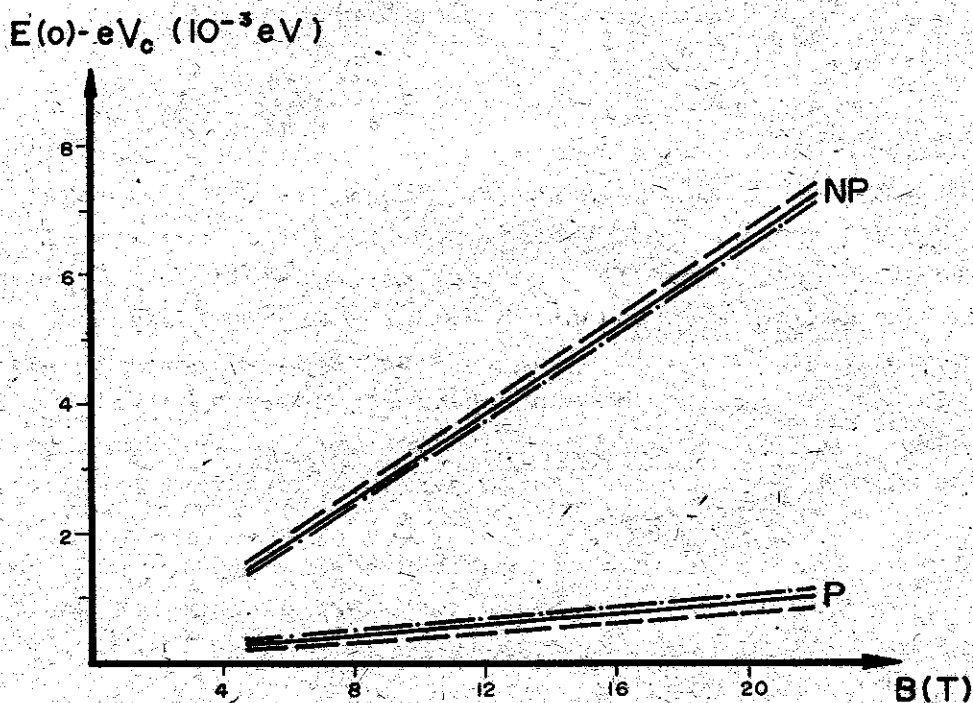


Figura 4. Valores de  $E(0) - eV_c$  como función del campo magnético usando la expresión (5) del texto para el pozo  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}-\text{GaAs}-\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$  de 40 Å de ancho según las reglas de Dingle (---), Wang (—) y Miller (- · -).

## V. CONCLUSIONES

Usando los modelos P y NP de bandas se han realizado cálculos numéricos para efectuar la comparación con los resultados de experimentos recientes en la observación del efecto tunel magneto resonante [2].

Se puede destacar, que los valores de los niveles de energía de los estados cuánticos en el pozo con  $H=0$  calculados, se encuentran cercanos a los reportados en [2]. Por otro lado, dentro de los marcos de los modelos utilizados las  $m_{2D}$  calculadas están entre los valores de las masas efectivas de los materiales constituyentes y consecuentemente el valor calculado del potencial crítico en presencia de  $H$  es menor que el potencial crítico para  $H=0$ . Esto último discrepa de los resultados experimentales de [2] que reporta  $m_{2D}$  menor que la masa efectiva tridimensional del GaAs (una caída de potencial crítico en presencia de  $H$  mayor que cuando  $H=0$ ). La solución de la discrepancia en los valores de  $m_{2D}$  estaría aparejada con la explicación del desplazamiento experimental del mínimo de conductividad negativa. Estudios en cuanto a posibles mecanismos que provoquen una reducción de la masa ciclotrónica bidimensional en estos sistemas, se están realizando actualmente.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 Sabín del Valle, J., M. de Dios Leyva y J. López Gondar  
Rev. Cub. de Física. En vías de publicación.
- 2 Méndez, E. E., L. Esaki y W. I. Wang  
Phys. Rev. B 33, 2893 (1986).
- 3 Dios Leyva, M. de, J. Sabín del Valle y J. López Gondar  
Phys. stat. sol. (b) 134, 615 (1986).
- 4 Dios Leyva, M. de, R. P. Alvarez y J. L. Gondar  
Phys. stat. sol. (b) 125, 221 (1984).
- 5 Pearah, P. J., W. T. Masselink, J. Klem, T. Hederson y H. Morkoc  
Phys. Rev. B 32, 3857 (1985).
- 6 Dingle, R.  
Festkörperprobleme XV (Advances in Solid State Physics), H.J. Queisser,  
ed. (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1975) Vol. 15, p. 21.
- 7 Wang, W., E. E. Méndez y F. Stern  
Appl. Phys. Lett. 45, 639 (1984).
- 8 Miller, R. C., D. C. Kleinman y A. C. Gossard  
Phys. Rev. B. 29, 7085 (1984).

# Solitones y fonones en materiales ferroeléctricos con campo externo y disipación

Jorge A. González

Departamento de Física, Universidad de Camagüey

Luis O. Medina y Oscar Sánchez Martínez

Departamento de Física, Instituto Superior Pedagógico José Martí, Camagüey

## RESUMEN

Se estudian las excitaciones no lineales que pueden aparecer en cristales que presentan transiciones estructurales. Se obtienen las condiciones de existencia de los solitones que describen las paredes de dominio. Se presentan las características de las soluciones correspondientes a excitaciones de tipo fonones no lineales y se muestra que estas tienden a comportarse como partículas con el aumento de la energía. Se obtiene el potencial de interacción entre dos solitones y se analiza la estructura interna de los mismos.

## ABSTRACT

Non-linear excitations that appear in crystals that exhibit structural phase transitions are studied. The existence conditions of solitons describing domain walls are obtained. There are given characteristics of solutions corresponding to excitations as the so-called non-linear phonons and it is shown that such solutions, for high energy, behave as particles.

The interaction potential between two solitons is obtained and their internal structure is analyzed.

## 1. INTRODUCCIÓN

Este es un trabajo dedicado a las excitaciones no lineales del tipo paredes de dominio, fonones, etcétera, en sistemas que presentan transiciones de fase estructurales. Tales transiciones están asociadas con inestabilidades en el movimiento de la rejilla cuando el cristal es enfriado hasta una temperatura inferior a la crítica  $T_c$ .

Nuestro análisis se limitará a cristales con desplazamientos graduales de la rejilla entre las celdas-unidades vecinas.

Aquí se seguirá la dirección tomada por M. A. Collins y coautores en el trabajo [1]. Ellos crearon un modelo matemático para describir el desplazamiento colectivo ferrodistortivo correspondiente a la llamada moda suave. La esencia del modelo es la ecuación de movimiento que toma como parámetro de orden a la magnitud que es la *proyección* de todo el conjunto de modas vibracionales de la rejilla. La interacción de este grado de libertad y el resto de la rejilla es introducido por medio de un potencial anarmónico del campo cristalino y un término disipativo.

El potencial anarmónico es una propiedad del acoplamiento cuando todos los otros iones de la rejilla toman su posición de equilibrio.

La ecuación de movimiento que se toma es unidimensional. Los experimentos muestran que estos modelos son válidos para una buena variedad de cristales. También se toma en cuenta la existencia de un campo externo que para los materiales ferroeléctricos será un campo eléctrico.

En el presente trabajo se estudian las excitaciones no lineales que pueden aparecer en los cristales de materiales ferroeléctricos con propiedades de desplazamiento. Para esto se investiga en detalle la ecuación de movimiento de la rejilla. A diferencia del trabajo [1], aquí se toma un potencial anarmónico general y se analizan excitaciones que Collins y coautores no tuvieron en cuenta.

Las condiciones de existencia de los solitones que describen las paredes de dominio son obtenidas y se calculan sus velocidades. Se da una explicación física de las diferentes soluciones localizadas de la ecuación así como su interrelación. El potencial de interacción entre dos solitones es obtenido.

También se estudia la dinámica interna de las paredes de dominio.

## 2. LA ECUACIÓN DE MOVIMIENTO

En el presente trabajo se asume la siguiente ecuación para la función  $U(x, t)$  que describe el desplazamiento del cristal en cada posición  $x_1$

$$m \frac{\partial^2 U}{\partial t^2}(x_i, t) + m\lambda \frac{\partial U}{\partial t}(x_i, t) + H(U) - \tilde{c}[U(x_{i+1}, t) + U(x_{i-1}, t) - 2U(x_i, t)] = F(x_i, t) \quad (1)$$

En (1)  $m$  representa la masa efectiva,  $H(U)$  la fuerza que resulta del potencial cristalino  $V(U)$  anarmónico

$$H = \frac{\partial V(U)}{\partial U} \quad (2)$$

$\tilde{c}[U(x_{i+1}, t) + U(x_{i-1}, t) - 2U(x_i, t)]$  es la fuerza elástica de origen electrostático entre las partículas vecinas,  $m\lambda \frac{\partial U}{\partial t}$  es la fuerza disipativa y  $F(x_i, t)$  es la fuerza externa (ver [1]).

Pasando a la representación continua tenemos

$$m \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + m\lambda \frac{\partial U}{\partial t} + H(U) - mc_0^2 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = F(x, t) \quad (3)$$

donde  $mc_0^2 = \tilde{c}l^2$ ,  $l$  es el largo de la celda-unidad,  $\tilde{c}$  coeficiente de elasticidad ([1] y literatura allí citada).

El potencial  $V(U)$  se toma con las siguientes características: es una función analítica de  $U$  con tres extremos, dos mínimos y un máximo, que son los apropiados para cristales con transiciones de fase estructurales. Los mínimos corresponden a las fases estables.

El término  $mc_0^2 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$  corresponde a efectos elásticos entre las celdas-unidades vecinas de tal forma que  $c_0$  es la velocidad característica del medio.

Consideramos que la fuerza externa es resultado de un campo eléctrico constante  $E$ :

$$F = e^*E \quad (4)$$

donde  $e^*$  es la constante de acoplamiento que juega el papel de carga efectiva de los iones. La fuerza  $F$  también puede estar dada por un polinomio de  $U$  que haga asimétrico al potencial  $V(U)$ .

### 3. INVESTIGACIÓN DE LA ECUACIÓN DE MOVIMIENTO

La ecuación (3) puede ser expresada como

$$\frac{d^2 U}{dz^2} + \gamma \frac{dU}{dz} = -\frac{dW(U)}{dU} \quad (5)$$

si buscamos soluciones en forma de onda viajera  $U(x, t) = U(x-vt)$   $v$  es la velocidad de la onda. Para esto hemos introducido la nueva variable

$$z = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - (v/c_0)^2}} \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{\lambda v}{c_0^2 \sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

(7)

$$W(U) = - \frac{v(U)}{mc_0^2} + \frac{e^* E}{mc_0^2} U + k$$

k - constante arbitraria

El gráfico de  $W(U)$  aparece en la figura 1.

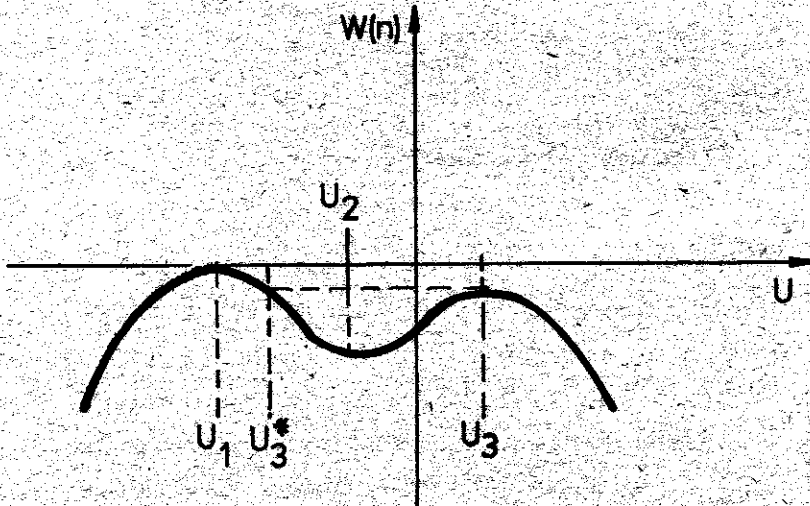


Fig. 1

Gráfico de la función  $W(U)$

La asimetría de  $W(U)$  depende del campo externo  $E$ . Si  $E < 0$  el potencial  $W(U)$  será como en la figura 1, si  $E > 0$  el mínimo de menor altura será  $U_1$ .

Nosotros asumimos que  $\left. \frac{d^2 W}{dU^2} \right|_{u=U_2} > 0$ , (que quiere decir que el mínimo es parabólico) y que  $W(U_1) = 0$ . Esto último se puede lograr para cualquier potencial con una simple transformación lineal  $U \rightarrow U + U_0$ .

En el trabajo [2] de J. A. González y J. A. Holyst se investigó la ecuación (5) demostrándose las condiciones necesarias para la existencia de los diferentes tipos de ondas solitarias. Aquí resumiremos los resultados fundamentales.

Para que la ecuación de movimiento posea soluciones de tipo paredes de dominio es necesario que el potencial  $W(U)$  posea tres extremos  $(U_1, U_2, U_3)$ , por lo que consideraremos que esto se cumple (esto conduce a que para un potencial  $V(U)$  dado el campo eléctrico  $E$  debe ser menor que cierto valor crítico  $E < E_c$  (ver [3]).

En el caso más simple de no existencia de rozamiento ( $\lambda = 0$ ) y de sime-

tría de la función  $W(U)$ ,  $W(U_1) = W(U_2)$ , la ecuación posee las bien conocidas soluciones en forma de kink y antikink solitones (figura 2).

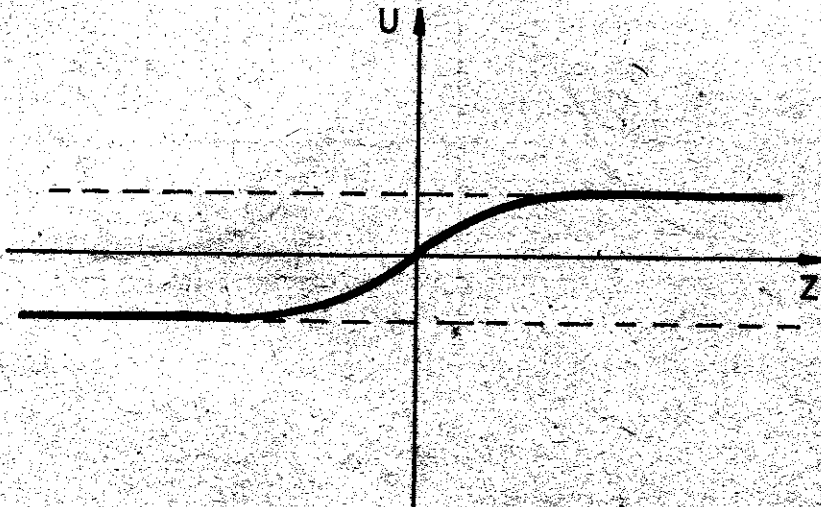


Fig. 2

Kink-solitón

Estas soluciones describen paredes de dominio que conectan las dos diferentes fases o estados de equilibrio.

Cuando se cumple la situación  $\lambda = 0$  pero  $W(U_1) > W(U_3)$  la ecuación tiene solución en forma de campana (o pulso) (ver figura 3).

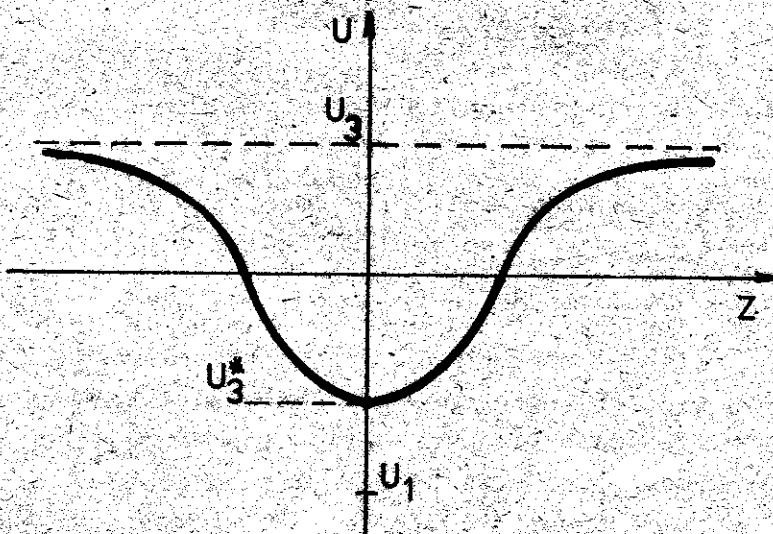


Fig. 3a

Solución de tipo campana: a)  $W(U_1) > W(U_3)$

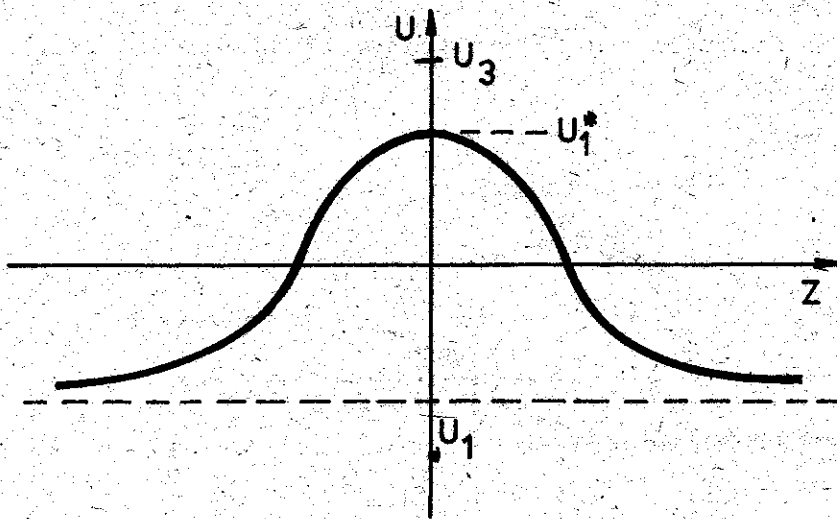


Fig. 3b

Solución de tipo campana: b)  $W(U_1) < W(U_3)$

El valor extremo de la solución  $U_3^*$  puede hallarse de la condición  $W(U_3^*) = W(U_3)$ ,  $U_1 < U_3^* < U_3$ .

La forma de esta solución puede ser obtenida mediante la primera integral de la ecuación (5):

$$\left| \frac{dU(z)}{dz} \right| = \left\{ 2[W(U_3) - W(U)] \right\}^{1/2} \quad (8)$$

Más adelante veremos cómo esta solución de tipo campana no es más que un estado ligado de un par kink-antikink.

Si simetizamos la forma del potencial  $W(U)$  de tal manera que la diferencia  $W(U_1) - W(U_3)$  tiende a cero, entonces el valor  $U_3^*$  tiende a  $U_1$  y el pulso se disocia en un par desacoplado de un kink y un antikink a una distancia infinita uno de otro.

Cuando  $\lambda = 0$  tanto los kink- solitones descritos anteriormente y los solitones tipo campana pueden moverse a cualquier velocidad.

Para  $W(U_1) < W(U_3)$  la forma de la solución localizada se invierte como se muestra en la figura 3b.

Al mismo tiempo que las soluciones solitónicas vistas cuando  $\lambda = 0$ , surgen soluciones en forma de ondas viajeras periódicas de pequeñas amplitudes  $U \sim U_2$ . Estas excitaciones presentan un espectro continuo y se asocian comúnmente con los fonones térmicos ([4],[5]).

Supongamos ahora que tenemos disipación  $\lambda > 0$ .

Si la velocidad de la onda es cero ( $v=0$ ), entonces pueden existir, los

mismos tipos de solitones analizados hasta ahora en dependencia de la simetría del potencial (si es simétrico habrá Kink-solitones, si asimétricos, pulsos).

Veamos entonces el caso  $v \neq 0$ ,  $\lambda \neq 0$ ,  $W(U_1) > W(U_3)$ : Para cierto valor crítico de  $\gamma = \gamma_k$ , existe una solución tipo kink semejante a la representada en la figura 2 que une los dominios  $U_1$  y  $U_3$ . La relación entre el valor  $\gamma_k$  y la forma del kink se da por la siguiente expresión

$$\gamma_k \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{dU}{dz} \right)^2 dz = W(U_1) - W(U_3) \quad (9)$$

Suponiendo que la diferencia de altura entre los máximos  $U_1$  y  $U_3$  del potencial  $W(U)$  es pequeña (esto significa que el campo eléctrico externo es pequeño, pues esta diferencia es proporcional al campo externo), podemos escribir

$$W(U) = W_0(U) + \epsilon W_1(U)$$

donde  $W_0(U)$  es el potencial simétrico ( $W_0(U_1) = W_0(U_3)$ ),  $W_1(U)$  es asimétrico,  $\epsilon \ll 1$ .

Usando el esquema perturbativo obtenemos la relación para la velocidad del solitón (ver [2], [3])

$$\lambda v = \epsilon [W_1(U_1) - W_1(U_3)] / \int_{U_1}^{U_3} [-2W_0(U)]^{1/2} dU \quad (10)$$

como se puede observar, (10) tiene la forma de la ley de Stokes para una partícula que se mueve en un medio viscoso guiada por una fuerza constante.

Para valores de  $\gamma$  tales que  $\gamma_k < \gamma < 2\sqrt{\alpha}$

donde  $\alpha = \left. \frac{d^2W}{dU^2} \right|_{U=U_2}$  tenemos soluciones semisolitónicas como la que aparece en la figura 4a

Para valores muy grandes del parámetro  $\gamma$  ( $\gamma^2 > 4\alpha$ ) el semisolitón toma la forma mostrada en la figura 4b, que es parecida a la de un kink pero que une no las fases o dominios  $U_1$  y  $U_3$  sino  $U_1$  y  $U_2$ .

A diferencia de los kinks forzados en medios viscosos, que pueden moverse solo a determinadas velocidades, existe un espectro continuo de velocidades posible para los kink-semisolitones siempre que se cumpla

$$\frac{\lambda^2 v^2}{1 - (v/c)^2} \geq 4\alpha \quad (11)$$

Existen otras soluciones localizadas análogas a los semisolitones pero que unen los valores  $U_3$  y  $U_2$ .

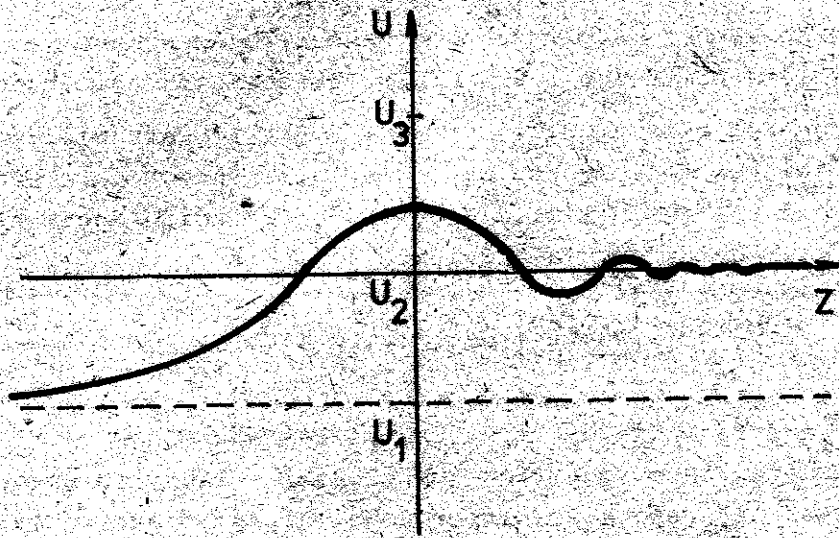


Fig. 4a

a) Semisolitón  $\gamma_k < \gamma < 2\sqrt{a}$

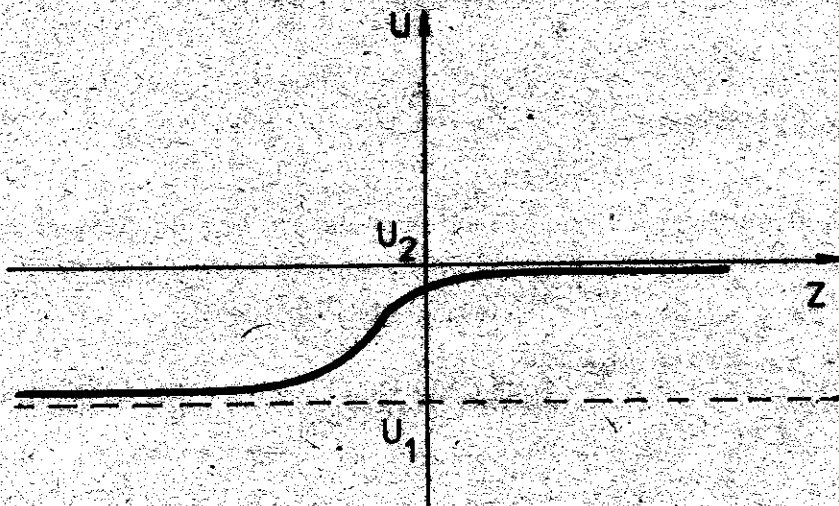


Fig. 4b

b) Semisolitón  $\gamma \geq 2\sqrt{a}$

Hemos tomado hasta ahora las velocidades de las ondas positivas. Sin embargo, son posibles soluciones con velocidad negativa pero que describen antikink-solitones [2].

#### 4. FONONES Y SOLITONES

Ya hemos mencionado que las soluciones periódicas que posee la ecuación de movimiento que corresponde a ondas cuasilineales de amplitud aproximada-

mente igual a  $U_2$ , son interpretadas como fonones en toda una serie de trabajos ([1,4,5] y la literatura allí citada).

Ahora bien, cuando tenemos en cuenta los términos disipativos, tales soluciones periódicas de pequeña amplitud no existen. Los semisolitones representados en la figura 4 son las únicas soluciones correspondientes al espectro continuo de energía con amplitud finita. Como se puede ver, estas ondas tienen una forma mixta entre un solitón y una onda cuasi-periódica. Todo esto los hace candidatos a jugar el papel de *fonones no lineales* en sistemas con disipación.

Como las soluciones fonónicas, estas soluciones son inestables [2], sin embargo juegan un papel muy importante en la termodinámica del sistema a la par con estructuras tan no lineales como las paredes de dominio descritas por solitones que sí son estables [1-5].

Es interesante que a medida que aumenta la energía de estas ondas su forma tiende cada vez más a parecerse a la forma de un solitón y cuando su velocidad sobrepasa al valor crítico y entra en el intervalo (11) el semisolitón se convierte en una onda localizada con forma de kink [2].

Esto quiere decir que mientras mayor sea la energía de estas excitaciones más se asemejan a partículas. Queremos puntualizar que el semisolitón, por mucho que aumente su velocidad nunca llegará a ser un kink-solitón. Aquí la relación fonón-solitón puede ser comparada con la relación fotón-electrón: los fotones de alta energía poseen características corpusculares y se asemejan a los electrones pero nunca un fotón puede convertirse en un electrón (¡nunca alcanzará masa de reposo ni carga eléctrica!).

La carga topológica del kink es  $U_3 - U_1$ , mientras que la del semisolitón es  $U_2 - U_1$ . Ellas llegarían a ser iguales sólo cuando  $U_2 = U_3$ , que es posible en el caso único de que el campo externo tome su valor crítico. Como se demostrará luego, este valor crítico es la fuerza máxima que puede haber entre dos solitones en tales sistemas.

##### 5. DINÁMICA DE LOS SOLITONES. POTENCIAL DE INTERACCIÓN

Para analizar la dinámica de los solitones partiremos de un caso particular de (3) que de hecho es el modelo más usado para describir las paredes de dominio: la ecuación de la teoría  $\mathcal{G}^4$ .

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \alpha U + \beta U^3 = 0 \quad (12)$$

$\alpha > 0, \beta < 0$

Esto nos facilitará poder describir, en muchos casos, las soluciones exactas. La ecuación (3) se puede escribir como (12) cuando no hay disipación ni campos externos y la función  $H(U)$  es un polinomio de tercer grado impar.

Las soluciones exactas kink y antikink que describen las paredes de dominio libres en (12) son:

$$U = \pm \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} \operatorname{th} \left( \sqrt{\frac{\alpha}{2}} \frac{x - vt - x_0}{\sqrt{1 - (v/c_0)^2}} \right) \quad (13)$$

th - tangente hiperbólica,  $x_0$  es una constante arbitraria que determina la posición inicial del solitón. El signo + corresponde al solitón y el - al antisolitón.

En los trabajos [6,7] se estudió la relación del kink a la acción de débiles campos externos constantes con métodos perturbativos. Teniendo en cuenta estos resultados y los discutidos en el punto 3 del presente trabajo, se tiene que: si sobre el sistema actúa una fuerza externa constante  $h$  la ecuación es

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \alpha U + \beta U^3 + h = 0 \quad (14)$$

Supongamos  $h > 0$ . En este caso el solitón será acelerado en dirección negativa del eje  $x$  y el antisolitón en sentido contrario; la forma del solitón va a depender del tiempo.

Para fuerzas  $h$  muy débiles el comportamiento es Newtoniano (es decir, la aceleración es proporcional a la fuerza externa). Por otro lado, la fuerza  $\lambda \frac{\partial U}{\partial t}$  tiende a frenar tanto al solitón como al antisolitón. Si la fuerza externa y la disipación actúan al mismo tiempo, existe una relación especial entre  $h$ ,  $\lambda$  y la velocidad del solitón,  $v$ , con la cual el solitón puede moverse uniformemente sin variar su forma [1,3]. Este fenómeno lo vimos en el punto 3 para la ecuación general. Lo más interesante, sin embargo, es que (14) posee una solución estacionaria que corresponde a un estado ligado de un solitón y un antisolitón [2,3].

$$U = \frac{2\sqrt{2p}(\rho - 3y^2)}{(\rho - y^2)e^k + \rho e^{-k} + 2y\sqrt{2p}} + y \quad (15)$$

donde  $\rho = -\frac{\alpha}{\beta}$ ,  $k = \sqrt{\beta(\rho - 3y^2)}(x - x_0)$ .

Aquí  $y$  es una de las tres raíces ( $y_1, y_2, y_3$  con  $y_3 < y_1 < y_2$ ) de la ecuación cúbica  $\alpha U + \beta U^3 + h = 0$  en dependencia del signo de  $h$ . Si  $h < 0$ ,  $y = y_2$ ; si  $h > 0$ ,  $y = y_3$ .

En lo adelante, para mayor definición, supondremos  $h < 0$ .

Además, debe cumplirse  $h^2 < -4/27 \frac{\alpha^3}{\beta}$ , que es la condición de que (15) tenga soluciones localizadas. El aspecto de (15) se observa en la figura 3 y no es más que la solución de tipo campana de que se habló en el punto 2 pero

de forma analítica para el caso particular (14). Como decíamos entonces, este es un estado ligado de un solitón y un antisolitón. Si definimos el punto de inflexión de (13) como el centro de masa del kink, entonces la distancia entre el solitón y el antisolitón estará dada por la separación geométrica de los dos puntos de inflexión de (15).

La relación exacta entre esta distancia  $R$  y  $h$  es muy complicada

$$\frac{2\sqrt{2\rho(\rho-3y_2^2)}}{(\rho-y_2)^2 e^M + \rho e^{-M} + 2y_2\sqrt{2\rho}} = y_1 - y_2 \quad (16)$$

donde  $M = \sqrt{\beta(\rho-3y_2^2)} \left(\frac{R}{2} - x_c\right)$

$$x_c = \ln \frac{\left[\frac{\beta}{\alpha} y_2^2 + 1\right]}{2\sqrt{\alpha-3\beta y_2^2}}$$

Con el aumento de  $h$  disminuye la distancia entre el solitón y el antisolitón y se hace más evidente su deformación, que es producto de la interacción solitón-antisolitón [2,3]. Esta interacción tiene carácter de atracción.

El estado ligado solitón-antisolitón es estacionario en el caso dado debido a que, además de la fuerza de atracción entre ellos, está presente la fuerza externa  $h$  que actúa sobre el solitón hacia la izquierda y sobre el antisolitón en sentido contrario.

La distancia  $R$  en (16) es la crítica (con  $h$  fijo) para que se equilibren estas fuerzas contrarias. Cualquier otro estado inicial de un solitón y un antisolitón no será estacionario. Si se encuentran a menor distancia que la crítica, tenderán a acercarse, si están a mayor distancia, prevalecerá la fuerza externa que los alejará. Este estado de equilibrio es inestable. Su existencia, sin embargo, nos ayuda para la obtención de la dependencia de la fuerza de atracción (que en el equilibrio coincide con  $h$ ) respecto a la distancia que separa los solitones. Esta dependencia está en (16) aunque no explícitamente.

La fuerza de atracción  $h(R)$  posee un máximo en el origen

$$|h(0)| = \frac{2}{3} \alpha \sqrt{-\frac{\alpha}{3\beta}} \quad (17)$$

y decrece exponencialmente con la distancia

$$|h(R)| \propto \alpha \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} e^{-\sqrt{2\alpha} R} \quad (18)$$

## 6. ESTRUCTURA INTERNA DEL SOLITÓN

Podemos utilizar (15) para estudiar la estructura interna del solitón. Vamos a considerar al solitón estático ( $v = 0$ ).

La función (13) que describe al solitón libre, tiende exponencialmente en  $+\infty$  y  $-\infty$  a los valores  $\sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$  y  $-\sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$  en los cuales la energía es cero. Estos valores se alcanzan más rápidamente entre mayor sea el valor  $\sqrt{2\alpha}$  que es el coeficiente de la  $x$  en el exponente de (13). Por eso, usualmente se define como radio del solitón al valor

$$R_s = \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} \quad (19)$$

El solitón y el antisolitón que forman el estado ligado (15) sufren una deformación debido al par de fuerzas que actúan sobre ellos en sentidos contrarios.

El coeficiente de  $x$  en el exponente de (15) es  $\sqrt{-\alpha - 3\beta y_2^2}$ , por eso, el nuevo radio de los solitones deformados será

$$R_{s \text{ def}} = \frac{1}{\sqrt{-\alpha - 3\beta y_2^2}} \quad (20)$$

Para una fuerza externa  $h$  pequeña ( $h^2 \ll -4/27 \frac{\alpha^3}{\beta}$ ) tenemos

$$R_{s \text{ def}} \approx \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} \left( 1 + \frac{3h}{4\alpha\sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}} \right) \quad (21)$$

lo que quiere decir que la deformación respecto al estado inicial de un solitón no perturbado (13) es

$$\Delta R = \frac{3}{4} \sqrt{-\frac{\beta}{2}} \frac{h}{\alpha^2} \quad (22)$$

la fórmula (22) es semejante a la Ley de Hooke! (la deformación resulta proporcional a la fuerza externa). Podemos deducir que la estructura interna del solitón se comporta dinámicamente como un resorte.

Durante la dinámica de interacción de los solitones entre sí o con campos externos este grado de libertad interno debe manifestarse fuertemente. Esta capacidad de la estructura interna del solitón de deformarse y oscilar se ha observado en experimentos numéricos de colisiones entre solitones [8].

## 7. COMPARACIÓN CON EL EXPERIMENTO

En [9] J. F. Currie y coautores comparan los resultados obtenidos por ellos en su modelo con toda una serie de experimentos (ver literatura allí citada) con ferroeléctricos del tipo  $Pb_3Ge_3O_{11}$  y  $SbSI$  pero además se

hace una descripción detallada de los resultados de estos experimentos en general.

Es necesario destacar que los solitones (paredes de dominio en este caso) no son algo abstracto sino que pueden ser observados experimentalmente: la posición de las paredes de dominio se puede observar por medios ópticos, directamente en un medio ópticamente activo o usando agentes externos. Los efectos del movimiento de las paredes de dominio se pueden ver mediante experimentos de dispersión y polarización.

Los experimentos mencionados son principalmente con dispersión de la luz, neutrones, rayos x y efectos de polarización e histéresis. En [9] se muestra cómo los parámetros del modelo pueden ser determinados desde consideraciones físicas y de los datos experimentales.

Con ayuda del estudio del movimiento Browniano de las paredes de dominio [1.9] ellos logran explicar la existencia de un pico central en el espectro de la dispersión de la luz y de neutrones.

En general, los resultados de Collins y coautores y los nuestros están en concordancia con los datos experimentales sobre el movimiento de las paredes de dominio.

Por otro lado, nuestras predicciones sobre la interacción entre las paredes de dominio y la dinámica interna de las mismas pueden ser comprobadas con experimentos similares pero donde se planteen como objetivos tales estudios.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha investigado la ecuación de movimiento de cristales que presentan desplazamientos colectivos ferrodistortivos con un potencial cristalino anarmónico general. Han sido encontradas las condiciones necesarias para la existencia de los diferentes tipos de ondas viajeras posibles que describen excitaciones no lineales como solitones (paredes de dominio) y fonones.

Se obtiene la velocidad que adquiere el solitón cuando es forzado por un campo eléctrico externo teniendo en cuenta la disipación que se opone al movimiento. Esta velocidad es proporcional a la asimetría del potencial.

Ha quedado demostrada la existencia de soluciones semisolitónicas para todo un espectro continuo de velocidades de las ondas viajeras que son identificables con excitaciones de tipo fonones no lineales. Se analiza cómo varía la estructura de estas excitaciones al aumentar su velocidad (energía). Existe cierta velocidad crítica a partir de la cual los semisolitones toman la forma de un kink, es decir, aumenta su comportamiento corpuscular.

El potencial de interacción solitón-antisolitón es obtenido con ayuda de una solución exacta que describe un estado ligado de un solitón y un anti-solitón. Esto puede ayudar a construir la estadística de un gas solitónico real.

Se estudia el comportamiento interno de las paredes de dominio demostrándose que se comportan como un resorte no lineal.

Los datos de los experimentos con dispersión de la luz, neutrones y de polarización e histéresis confirman los resultados sobre el movimiento de las paredes de dominio. Con experimentos similares pudieran comprobarse nuestras predicciones sobre la interacción y dinámica interna de las paredes.

Estas investigaciones tienen importancia práctica en interruptores ópticos, patrones con capacidad de memoria y otras aplicaciones de materiales ferroeléctricos.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Collins, M. A., A. Blumen, F. Currie and J. Ross  
Physical Review B Vol. 19, No.7, pag 3630, (1979).
- [2] González, J. A. y J. A. Holyst  
Physical Review, Vol. 35, No.7, pag. 3643, (1987).
- [3] González, J, A.  
Exact soliton-like solutions of perturbed equation, ICTP (Trieste),  
Internal report IC/86/79 (1986).
- [4] Makhankov, V. G. y V. K. Fadyanin  
Physics Reports, Vol. 104, No. 1, pag 1 - 86, (1984).
- [5] Bishop, A. R., J. A. Krumshansl y S. E. Trillinger  
Physica 1D pag 1-44, (1980).
- [6] Geicke, J.  
Physical Review B, Vol. 30, No. 6, pag. 3510, (1984).
- [7] Dash, P. C.  
Physics Letters, Vol. 109A, No. 7, pag. 307, (1985).
- [8] Campbell, D. K. y M. Peyrard  
Physica 18D, pag 47-57, (1986).
- [9] Currie, J. F., A. Blumen, M. A. Collins y J. Ross  
Physical Review, Vol. 19, No.7, pag 3645, (1979).

## Permanencia activa del desequilibrio estructural de los componentes primarios durante la sinterización del $\text{BaTiO}_3$

Ma. Dolores Durruthy Rodríguez, Juan José Prieto Valdés y Alberto Victorero Rodríguez. IMRE Universidad de La Habana

### RESUMEN

Las cerámicas de  $\text{BaTiO}_3$  elaboradas a partir de polvos de  $\text{BaCO}_3 + 50\%$  mol de  $\text{TiO}_2$  poseen características que revelan la existencia de un efecto de *memoria* referente al valor de la magnitud de la superficie específica de los polvos de partida, esta magnitud varía alternadamente con máximos y mínimos en dependencia del tiempo de molienda, proceso durante el cual ocurre un notorio incremento de la distorsión de la red cristalina del  $\text{BaCO}_3$ , para el  $\text{TiO}_2$  no se identificaron procesos semejantes.

### ABSTRACT

Influence of the specific initial surface of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{BaCO}_3$  powders on the final density of  $\text{BaTiO}_3$ .

$\text{BaTiO}_3$  ceramics obtained from powders of  $\text{BaCO}_3 + 50\%$  mol  $\text{TiO}_2$  exhibit properties that reveal the presence of a *memory effect* related to the value of the magnitude of the specific surface of the starting powders. This magnitude changes alternatively with maxima and minima depending on the milling time, a process thorough which a noticeable increase of the lattice distortions of the  $\text{BaCO}_3$  takes place, no similar effects were detected for  $\text{TiO}_2$ .

## INTRODUCCIÓN

La molienda permite incrementar la homogeneidad de los polvos coadyuvando a la obtención repetitiva de las estructuras y propiedades de los materiales, desarrolla las superficies de las partículas incrementando la energía libre del sistema. El grado de dispersión que se logra depende de las características específicas del sistema, razón por la cual, en el presente trabajo se utilizaron las recomendaciones existentes (1,2) para moler polvos de  $\text{BaCO}_3$  mezclados con el 50 % de  $\text{TiO}_2$ , con el objetivo de estudiar la influencia de los procesos de molienda sobre la densificación final del  $\text{BaTiO}_3$  durante la sinterización. Motivan este estudio las anomalías observadas durante la elaboración de materiales por el método cerámico: la variedad de propiedades finales de un mismo material cuando el único paso tecnológico que se modifica es la molienda.

## PARTE EXPERIMENTAL

Polvos de  $\text{BaCO}_3$  (99,8 % pureza) se mezclaron y molieron conjuntamente con el 50 % mol de  $\text{TiO}_2$  (99,8 %), en un molino de bolas de 1 litro de capacidad y bolas de porcelana de 6 mm de diámetro, la relación de masa carga/bolas se tomó 1/3 y la de líquido/sólido 1/1, la velocidad de rotación fue de 40 r/min. Se sometieron a molienda 15 cargas de polvos con intervalos de 2h, hasta 30 min, manteniendo idénticos los parámetros restantes. Con estos polvos se elaboraron 15 series de pastillas de cerámicas de  $\text{BaTiO}_3$  en condiciones similares: aglomerado, calcinación 1 1/2h a 900 ° y 2h a 1100 °C, molienda (secundaria) en las mismas condiciones que la primaria, pero durante 2h solamente, prensado en pastillas de 11mm de diámetro a 200 MPa y sinterización en dos series: una 2h a 1250 °C y otra 2h a 1300 °, después de la sinterización se determinó la densidad alcanzada por el valor de la superficie específica de los polvos por el método BET; mientras que el grado de deformaciones de la red, dadas por distorsión y cizallamiento que provoca la molienda, se estimó por la variación del ancho medio de las reflexiones DRX de ambos componentes, se registró con  $K_{\alpha\text{Cu}}$  en  $R=10 \times 10^4$  durante 1 s en una ampliación de  $10 \times 2$  grad/min de detección.

## RESULTADOS

En la Fig. 1 se muestran las magnitudes de las superficies específicas ( $A_s$ ) alcanzadas por las pastillas en dependencia del tiempo de molienda (t). El curso de la variación de los anchos medios de las líneas características DRX para ambos componentes se muestran en la Fig. 2. Este análisis se realizó en muestras representativas de las 15 cargas de polvos iniciales sometidos a molienda.

Llama la atención la distribución periódica de  $A_s$  por t en la Fig. 1,

mientras que en la Fig. 2 se observa una total estabilidad de la estructura del  $\text{TiO}_2$  y al mismo tiempo un fuerte incremento por  $t$  del ancho  $1/2$  de la línea DRX característica del  $\text{BaCO}_3$ , con dos *plateau* en las regiones de 10-14 y 20-30 h de molienda.

Las pastillas de  $\text{BaTiO}_3$  sinterizadas a partir de las 15 cargas iniciales, después del prensado poseían una densidad de  $3,0 - 3,1 \text{ g/cm}^3$ , sin embargo, después de cada etapa de sinterización (Fig. 3) la variación de sus densidades resulta diferente en dependencia del tiempo de molienda de los polvos iniciales; se observan incrementos y decrementos de la densidad por el tiempo de molienda inicial.

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Para interpretar las anomalías observadas experimentalmente, recurrimos a los criterios clásicos<sup>(1,2)</sup> desarrollados durante el estudio de los procesos de molienda seca, proponiendo el siguiente modelo que consta de tres procesos:

*Primero:* los procesos de trituración son una consecuencia de la golpeadura continua a que se someten las partículas del polvo, cada golpe *lastima* la red cristalina incorporando defectos a esta. Una vez alcanzada la concentración crítica de defectos ocurre la fractura de las partículas, de esta manera el exceso de la energía libre acumulada en la defectuosidad cristalina se libera, pasa a energía superficial. Para algunos materiales la energía mecánica del golpe puede pasar directamente a energía superficial mediante el cizallamiento de la red cristalina.

*Segundo:* Las partículas más finas, inestables por el exceso de la energía libre superficial que contienen, en dependencia de la tensoactividad del medio y de la relación líquido/sólido, se aglomeran, para formar los enlaces entre ellas aprovechan la energía de los golpes con las bolas. De esta manera se libera el exceso de la energía superficial mediante la formación de agregados estables. Cuando los agregados crecen hasta una dimensión crítica se rompen por el mecanismo anterior.

*Tercero:* cuando se muelen conjuntamente dos polvos que se diferencian por la resistencia mecánica, los procesos de fractura prevalecen en el menos resistente, puede ocurrir que dos compuestos se muelan conjuntamente con mayor dificultad que por separado, de esta manera resulta que un elemento asimila el máximo de la energía mecánica entregada durante la molienda.

La suma de estos procesos provocan el aumento y la disminución alternativamente de  $A_s$ , debido a lo cual en la Fig. 1 se observa una distribución con máximos y mínimos. La aparición de dos *plateau* en la curva de la variación del ancho medio de las líneas DRX del  $\text{BaCO}_3$  (Fig. 2) puede explicarse tomando como base que en los intervalos de tiempo de 8 a 12 y de 18 a 30 h

prevalecen los procesos de formación de agregados, en esos intervalos no se observa incremento de la deformación de la red cristalina, sin embargo, en los intervalos que preceden los dos *plateau*, de 6 a 8 h y de 12 a 16 h, prevalecen los procesos de distorsión y rotura de la red cristalina, esto se corrobora con la aparición de los dos máximos mayores del valor de  $A_s$  en esos intervalos de tiempo según la Fig. 1.

La estabilidad de la estructura del  $TiO_2$  (Fig. 2) puede explicarse como una consecuencia de que el  $TiO_2$  en presencia del  $BaCO_3$  no se dispersa, dadas las demás condiciones de los presentes regímenes de molienda, o en caso contrario, la dispersión ocurre por cizallamiento, sin engendrar distorsiones en la red cristalina, detectables por DRX en la sensibilidad utilizada. Recordamos que SUWA<sup>(3)</sup> en 1984, estudiando los procesos de molienda y dispersión del  $TiO_2$ , no reportó deformaciones paulatinas de la red, si no la aparición discreta de las modificaciones estructurales: Anatasa/Rutilo/Brookita, en la medida que aumentaba el grado de dispersión de los polvos.

Un aspecto importante es la distribución de densidades (Fig. 3) alcanzadas después de cada etapa de sinterización de las pastillas de  $BaTiO_3$  en dependencia del tiempo de molienda de los polvos iniciales; esto significa que el grado de desequilibrio estructural engendrado por la molienda primaria, se hace notar durante la sinterización, aún después de la calcinación, de la molienda secundaria y del prensado, cuestión de suma importancia para la optimización de tecnologías de elaboración de cerámicas. Consideramos que semejantes variaciones de la densidad muestran la influencia de la magnitud de la superficie específica de los polvos iniciales, respondiendo a un efecto de *Memoria* o permanencia activa del desequilibrio estructural engendrado durante la molienda primaria de los polvos materias primas.

## CONCLUSIONES

Durante la molienda conjunta de polvos de  $BaCO_3 + TiO_2$  se observa un notable incremento de la distorsión de la red cristalina del  $BaCO_3$ , semejantes procesos para el  $TiO_2$  no se identificaron por los métodos de DRX.

El valor de la superficie específica de los polvos durante el tiempo que perdura la molienda, varía alternamente con máximos y mínimos.

La distribución de las densidades de las cerámicas sinterizadas de  $BaTiO_3$  en dependencia del tiempo de molienda inicial de los polvos (materias primas) revela la permanencia activa del desequilibrio estructural adquirido durante la molienda primaria.

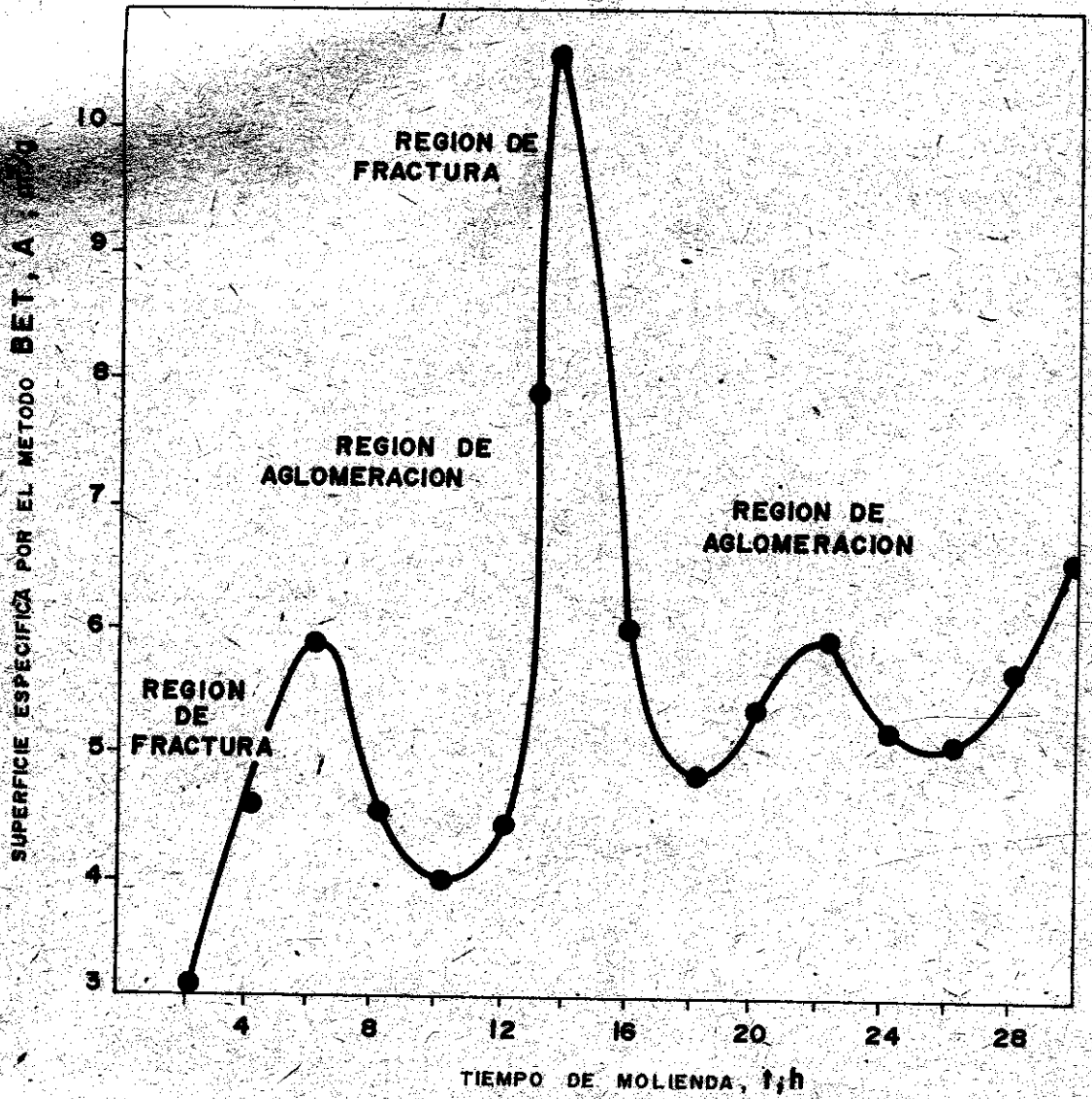


FIG. 1 - DISTRIBUCION DE LOS VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA QUE ALCANZAN LOS POLVOS DE  $BaCO_3 + TiO_2$  DURANTE LA MOLIENDA:

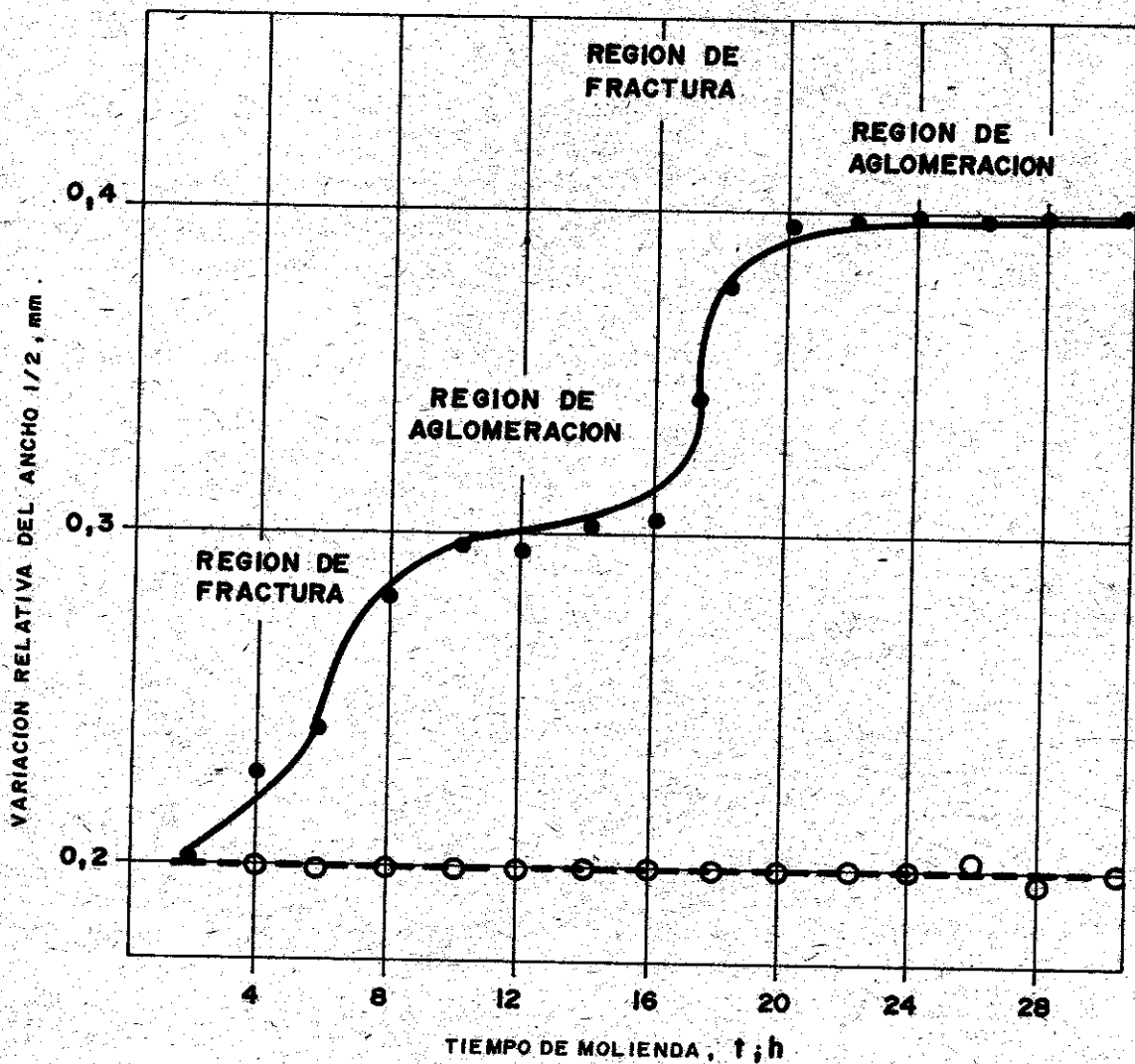


FIG. 2 - VARIACION DEL ANCHO 1/2 DE LAS LINEAS CARACTERISTICAS DRX (III) CORRESPONDIENTES AL BaCO<sub>3</sub> (—) Y AL TiO<sub>2</sub> (---), DURANTE EL PROCESO DE MOLIENDA A DIFERENTES TIEMPOS. -

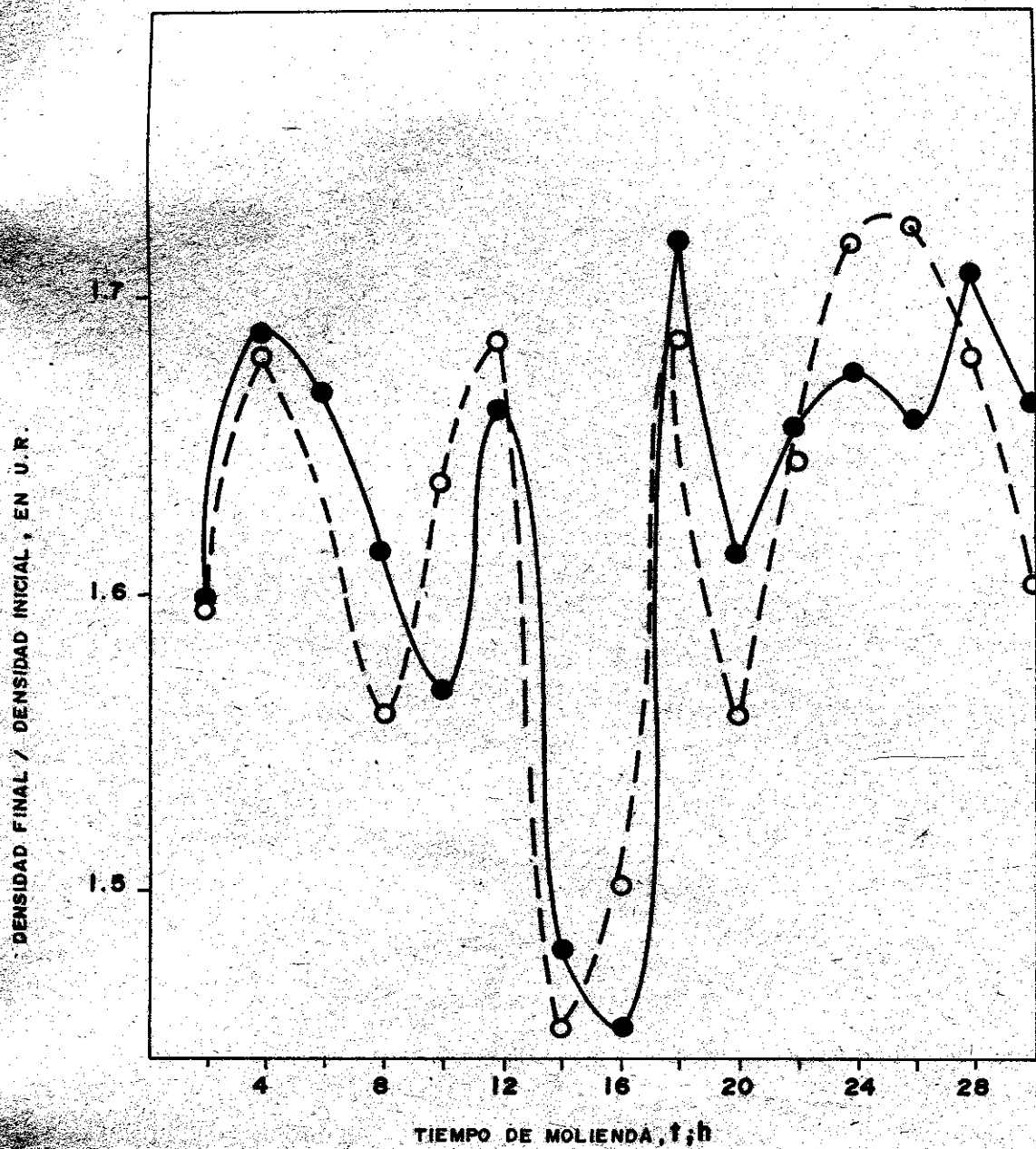


FIG. 3. DISTRIBUCION DE LAS DENSIDADES DE LAS CERAMICAS SINTERIZADAS A 1250 (---) Y 1300 °C (—) EN DEPENDENCIA DEL TIEMPO DE MOLIENDA DE LAS MATERIAS PRIMAS INICIALES.

## BIBLIOGRAFIA

1. Tucker, P.  
The influence of pulp density on the selective of ores. International Journal of Mineral Processing, V. 12, N. 4, April 1984.
2. Levin, B., Ju. Yzetiakov, L. Letiuk  
Fiziko Khimicheskie Osnovi Polucheniya, Svolstva y Primeneniya Ferritov. Ed. Metallurgia, Moscu, 1979.
3. Suwa, Y., M. Inagaki, S. Riaka  
Polimorphic transformation of titanium dioxide by mechanic grinding. J. Mater Sci. (G.B.), V. 19, N. 5, p. 1397-1405, May 1984.