

## ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN DE NEUTRONES A BAJAS ENERGÍAS EN LOS NÚCLEOS DE TRANSICIÓN FUERTEMENTE DEFORMADOS

J. R. Fernández Díaz  
R. Cabezas Solórzano  
F. Fernández Nodarse

### ABSTRACT

In the paper, a study is made of the 1,5 Mev and 2,47 Mev neutron scattering at  $^{186}\text{W}$  and  $^{152}\text{Sm}$  nuclei. The inelastic scattering cross-section of the 2+ and 4+ levels of  $^{152}\text{Sm}$  are calculated and an analysis is made of how they are influenced by the spin orbital deformation potencial.

The inelastic and elastic cross-sections at the  $^{186}\text{W}$  nucleus are also calculated, taking into account the Hauser-Feshbach scattering and the non-axiality of this nucleus. An analysis is made of the obtained results and they are compared with experiment.

#### RESUMEN

En el presente trabajo se realiza un estudio de la dispersión de neutrones con energías de 1,5 Mev y 2,47 Mev en los núcleos de  $^{186}\text{W}$  y  $^{152}\text{Sm}$ . Son calculadas las secciones de dispersión inelásticas de los niveles  $2^+$  y  $4^+$  del  $^{152}\text{Sm}$  y es analizada la influencia de la deformación del potencial espín orbital sobre las mismas.

Igualmente son calculadas las secciones de dispersión elástica e inelásticas en el núcleo de  $^{186}\text{W}$ , teniendo en cuenta la dispersión de Hauser-Feshbach y la no axialidad de este núcleo y se ofrece un análisis de los resultados obtenidos y una comparación con los experimentos.

#### INTRODUCCIÓN

El estudio de la interacción de neutrones con energías en el rango de 1 a 3 Mev con los núcleos de peso medio y pesado ha despertado actualmente gran interés en la investigación de la estructura del núcleo y las reacciones nucleares debido a que surgió la posibilidad del estudio experimental de éstos y específicamente de los núcleos fuertemente deformados, tales como el  $^{152}\text{Sm}$  /1,2,3/ y el  $^{186}\text{W}$  /4/.

A tales energías del neutrón incidente, una parte considerable del proceso de dispersión es determinada por la dispersión a través del núcleo compuesto, la cual es calculada por la teoría estadística de Hauser-Feshbach /5/. Mediante este formalismo, los cálculos teóricos se acercan considerablemente a los experimentos, incluso en la zona de pesos atómicos bajos donde la aplicación de los postulados de la teoría estadística es bastante dudosa.

Sin embargo, en los últimos años han aparecido una serie de trabajos en los cuales se cuestiona la aplicabilidad del formalismo de Hauser-Feshbach en núcleos de transición fuertemente deformados como son el  $^{152}\text{Sm}$  y el  $^{186}\text{W}$ .

Sit'ko, Andreev y Basenko /6,7/ señalan que la divergencia de la sección de dispersión inelástica calculada en el estado  $4^+$  del  $^{152}\text{Sm}$  con respecto a los experimentos se debe a una posible desviación de la teoría de Hauser-Feshbach en este núcleo. Sit'ko /2/ posteriormente extiende esta desviación al núcleo de  $^{186}\text{W}$  y plantea que los estados rotacionales de la banda rotacional fundamental de los núcleos pares deformados de la zona de los lantánidos son excitados muchas veces más fuerte de lo que predice la teoría de Hauser-Feshbach. Esto puede estar relacionado con el hecho de que en el caso de los núcleos de transición hay que tener en cuenta, cuando es necesario, la no axialidad del núcleo. Esto trae como consecuencia que la estructura de las ecuaciones de los canales enlazados que se emplean para describir estos núcleos varían

considerablemente debido a la no conservación del número cuántico K (proyección del momento en el eje de simetría).

Otra causa de esta desviación lo puede constituir, aunque en menor escala, la elección de los parámetros del potencial óptico, lo cual fue analizado en /8/, donde se expresa que haciendo una elección correcta de estos parámetros para el  $^{152}\text{Sm}$  se obtienen resultados satisfactorios utilizando el formalismo de Hauser-Feshbach.

En el presente trabajo se analizan las secciones de dispersión elástica e inelásticas del  $^{186}\text{W}$  teniendo en cuenta la corrección de Hauser-Feshbach y la desviación de la simetría axial en este núcleo.

Además, se investiga la influencia de la deformación del potencial Spín-orbital sobre la sección inelástica de dispersión en el  $^{152}\text{Sm}$ .

#### FORMALISMO TEÓRICO

El  $^{186}\text{W}$  es un núcleo fuertemente deformado en el cual se observa una notable desviación de la simetría axial por lo que puede ser descrito por el modelo del rotor asimétrico desarrollado por Davydov y Filippov /10/.

Utilizaremos la aproximación adiabática, en la cual las funciones de onda de los estados internos del núcleo y las funciones de ondas de los estados rotacionales se pueden considerar independientes.

Las funciones de onda de los estados excitados del rotor

asimétrico se expresan /9/ :

$$\Psi_{IM\tau} = \sum_{2J\bar{M}m\gamma} \sqrt{\pi(2\ell+1)} \cdot 2^\ell \cdot \frac{Q_{\gamma\gamma}(r)}{kr} C_{\ell 0 I \bar{M}}^{J\bar{M}} \Phi_{IM\tau} \quad (1)$$

donde  $\Phi_{IM\tau}$  es la función de onda del rotor rígido, no axial, la cual se puede representar de la siguiente forma /10/ :

$$\Phi_{IM\tau} = \sum_{K \geq 0} A_{IK}^{\tau} |IMK\rangle$$

donde:  $Q_{\gamma\gamma}(r)$  - describe el estado interno del núcleo.

K - recorre los valores 0, 2, 4, .....  
I para I par y 2, 4, .....  
para I-impar.

$\tau$  - numera las funciones de onda con iguales I.M.

$|IMK\rangle$  - es la función de onda del rotor simétrico

$$|IMK\rangle = \left[ \frac{2I+1}{16\pi^2(1+\delta_{K0})} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left\{ D_{IK}^I + (-1)^I D_{M-K}^I \right\}$$

$D_{IK}^I$  - matriz de rotación

Los coeficientes  $A_{IK}^{\tau}$  caracterizan el aporte de diferentes miembros con valores determinados de K en la función del rotor no axial. Ellos dependen del parámetro de asimetría  $\gamma$ .

Cuando  $\gamma < 15^\circ$ , K es un buen número cuántico y las funciones de onda se aproximan a las del rotor simétrico.

El proceso de dispersión  $(n, n')$  es descrito por la ecuación de Schrodinger :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_{opt}(r, \theta', \varphi') - E \right] \Psi_{IM\tau} = 0 \quad (3)$$

El potencial óptico es tomado en la forma:

$$V_{opt}(r, \theta', \varphi') = -V \cdot f(r, a, R_w) + 4i a_w W_d \frac{d}{dr} f(r, a_w, R_w) + \left( \frac{\hbar}{2M_c} \right)^2 V_{so}(\hat{p}) \cdot \frac{d}{dr} f(r, a_{so}, R_{so}) \quad (4)$$

donde  $f(r, a, R)$  - form factor de Saxon-Woods

$$f(r, a, R) = \frac{1}{1 + \exp \frac{r-R}{a}}$$

$V, W_d, V_{so}$  - profundidades de los potenciales central, imaginario superficial y spin-orbital respectivamente.

$R, R_w, R_{so}, a_v, a_w, a_{so}$  - radios y difusividades de la superficie nuclear de los respectivos potenciales.

En los núcleos deformados, el radio puede ser descompuesto en serie de armónicas esféricas:

$$R(\theta', \varphi') = R_0 \left[ 1 + \sum_{\nu=2}^{\infty} a_{\nu} Y_{\nu\nu}^*(\theta', \varphi') \right] \quad (5)$$

donde  $a_{\nu}$  - coordenadas colectiva del núcleo

Tomemos como /11/:

$$a_0 = \beta \cos \gamma; \quad a_2 = a_{-2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta \sin \gamma; \quad a_1 = a_{-1} = 0 \quad (6)$$

$\beta$  parámetro de la deformación

$\gamma$  parámetro de la asimetría

Si sustituimos (5) en (4) y descomponemos en serie hasta el segundo orden:

$$V_{opt}(r, \theta', \varphi') = V_{opt} + \frac{dV_{opt}}{dr} \sum_{\nu} a_{\nu} Y_{\nu\nu}^* + \frac{1}{2} \frac{d^2 V_{opt}}{dr^2} \left[ \sum_{\nu} a_{\nu} Y_{\nu\nu}^* \right]^2 = V_{diag} + V_{couple} \quad (7)$$

y finalmente sustituyendo (7) y (1) en (3) obtenemos el sistema de ecuaciones de canales enlazados:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - V_{diag}(r) + \frac{2m}{\hbar^2} E \right] Q_{\nu}^J(r) = \sum_{\nu'} Q_{\nu'}^J(r) \langle \Phi_{JIM} | V_{couple} | \Phi_{JIM} \rangle \quad (8)$$

Este sistema de ecuaciones describe completamente el proceso de dispersión directa y considera todas las transiciones posibles entre los estados excitados del núcleo.

En el trabajo /12/ se señala que el término  $\langle \Phi_{JIM} | V_{couple} | \Phi_{JIM} \rangle$  para el caso de la dispersión inelástica en los núcleos no deformados es proporcional a:

$$\langle \Phi_{JIM} | V_{couple} | \Phi_{JIM} \rangle \sim \sum_{\lambda} \left[ \langle I, \tau, || D_{\lambda 0}^{\dagger} || I, \tau \rangle + \langle I, \tau, || \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{\lambda 2}^{\dagger} + D_{\lambda -2}^{\dagger}) || I, \tau \rangle \right]$$

$$\langle I, \tau, || D_{\lambda 0}^{\dagger} || I, \tau \rangle = \sum_K (-1)^{I-I+\lambda} A_{I,K}^{\dagger} A_{I,K}^{\tau} \sqrt{2I+1} C_{\lambda 0 I K}^{I, K} \quad (9)$$

$$\langle I, \tau, || \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{\lambda 2}^{\dagger} + D_{\lambda -2}^{\dagger}) || I, \tau \rangle = \sum_{K K_1} (-1)^{I-I+\lambda} A_{I,K}^{\dagger} A_{I,K_1}^{\tau} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{\lambda 2 I K}^{I, K} + C_{\lambda 2 I K_1}^{I, K_1}) \right] \sqrt{2I+1}$$

De aquí se desprende, que existen 3 tipos de transiciones:

1) transiciones entre los niveles de la banda rotacional fundamental y transiciones entre los niveles de la pri-

mera banda rotacional anormal; por ejemplo :

$$2_1^+ \rightarrow 0^+ ; 4_1^+ \rightarrow 2_1^+ ; 3_2^+ \rightarrow 2_2^+ ; 4_2^+ \rightarrow 3_2^+$$

2) Transiciones entre los niveles de las bandas rotacional fundamental y la primera anormal rotacional, por ejemplo :

$$4_1^+ \rightarrow 2_2^+ ; 4_2^+ \rightarrow 2_1^+ ; 3_2^+ \rightarrow 2_1^+ ; 3_2^+ \rightarrow 4_1^+$$

Estas transiciones son posibles cuando  $\gamma \neq 0^\circ$ ;  $\gamma \neq 30^\circ$

3) Transiciones entre los niveles con igual spin, por ejemplo:

$$2_2^+ \rightarrow 2_1^+ ; 4_2^+ \rightarrow 4_1^+$$

Estas transiciones no tienen lugar cuando  $\gamma = 0$  y su probabilidad aumenta con el aumento de  $\gamma$ .

#### ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y COMPARACIÓN CON LOS EXPERIMENTOS

Estudiamos primeramente la dispersión inelástica ( $n, n'$ ) con  $E_n = 2,47$  Mev en el  $^{152}\text{Sm}$ .

El  $^{152}\text{Sm}$  es un núcleo deformado con simetría axial, por lo que utilizaremos el modelo del rotor simétrico.

Este núcleo ha sido estudiado en varios trabajos /2,6,7/, no obstante, presenta un interés metodológico ya que la anomalía existente en sus secciones de dispersión inelásticas aún no tiene una explicación satisfactoria. En el trabajo /8/ se trató de explicar esta anomalía mediante una elección ade-

cuada de los parámetros del potencial óptico.

En el presente trabajo se analizó la influencia de la deformación del potencial Spín-orbital en la dispersión inelástica. Como es conocido, Raynal /13/ señaló que existe una influencia de la deformación del potencial Spín-orbital en la dispersión inelástica de los protones y demostró que con un aumento de ésta de uno a tres veces.

$$\beta_{so} = \lambda \beta \quad \text{donde} \quad \lambda = 1 + 3$$

se obtiene un mejor ajuste de los cálculos a los resultados experimentales.

En nuestros cálculos, fue tomado el potencial Spín-orbital deformado, y un parámetro de deformación  $\beta_{so} = \lambda \beta$ .

Los parámetros del potencial óptico utilizados fueron los siguientes :

$V = 46,2$ Mev	$R_v = 1,25 A^{1/3}$ f	$a_v = 0,65$ f
$W = 2,5$ Mev	$R_w = 1,25 A^{1/3}$ f	$a_w = 0,58$ f
$V_{so} = 8,5$ Mev	$R_{so} = 1,25 A^{1/3}$ f	$a_{so} = 0,65$ f

Como se puede observar en los gráficos 1 y 2, los resultados obtenidos, si bien coinciden con los resultados de /8/, se observa una variación en la forma de la curva tanto para el estado  $2^+$  como para el  $4^+$ , lo cual demuestra un mejor ajuste a los resultados experimentales.

Trasemos a estudiar a continuación el proceso de dispersión ( $n, n'$ ) en el  $^{186}\text{W}$  con una  $E_n = 1,5$  Mev. Este es un núcleo de

transición fuertemente deformado con simetría no axial, para el cual es aplicable el formalismo anteriormente descrito.

Fueron considerados los esquemas de acoplamiento  $0^+ - 2_1^+ - 4_1^+$  y  $0^+ - 2_1^+ - 4_1^+ - 2_2^+ - 3_2^+ - 4_2^+$

La ecuación (8) fue resuelta por el método usual de los canales enlazados /14/, por el método de iteraciones secuenciales para las ecuaciones enlazadas descrito por Raynal /15/ y por el método DWBA.

El método numérico utilizado en estos cálculos fue el de Numerov modificado /15/.

Para considerar la desviación de la axialidad del núcleo a los efectos de la presente investigación, se asumió que K es aproximadamente un buen número cuántico en cuyo caso los coeficientes  $A_{JK}^r$  vienen dados por expresiones analíticas simples /16/.

Los parámetros del potencial óptico utilizados en (4) fueron los siguientes /4/ :

$$\begin{array}{lll} V = 44,0 \text{ Mev} & R = 1,25 A^{1/3} \text{ f} & a = 0,65 \text{ f} \\ W_d = 8,0 \text{ Mev} & R_w = 1,25 A^{1/3} \text{ f} & a_w = 0,47 \text{ f} \\ V_{so} = 6,2 \text{ Mev} & R_s = 1,25 A^{1/3} \text{ f} & a_{so} = 0,65 \text{ f} \end{array}$$

El proceso de dispersión a través del núcleo compuesto fue calculado por la fórmula de Hauser-Feshbach. Los parámetros de Hauser-Feshbach fueron tomados del /13/ :

$$\begin{array}{ll} a = 20,46 \text{ Mev}^{-1} & (\text{densidad de nivel}) \\ \sigma = 5,4 & (\text{dependencia del spin}) \end{array}$$

En la fig. 3 se muestra la sección diferencial de dispersión elástica calculada por los tres métodos antes señalados. El método DWBA es más sencillo y el cálculo es más rápido, pero este considera solamente un solo canal excitado ( $0^+ \rightarrow 2^+$ ).

Como se puede apreciar, el método de iteración secuencial para los canales enlazados es una descripción intermedia entre el DWBA y el método usual de los canales enlazados.

En la tabla 1 se observa que tanto el método de iteraciones secuenciales como el de los canales enlazados dan resultados cercanos a los experimentales, por lo que podemos afirmar que el método iterativo es factible de utilizar en este caso, y más conveniente ya que es mucho más rápido.

Tabla 1

Método utilizado	$\sigma$ Total (mb)	$\sigma$ Experimental (mb)
DWBA	7394,0	
Iterativo	4049,12	3870 $\pm$ 330
Canales enlazados	3918,58	

En la fig. 4 se muestra la influencia de los diferentes esquemas de acoplamiento sobre la sección diferencial de dispersión inelástica para los estados  $2^+$  y  $4^+$ . Se ve que en los casos de la presente aproximación la consideración de un nú

Tabla 2

$I^{\pi}$	$\sigma_{dir}$ (mb)	$\sigma_{H.F.}$ (mb)	$\sigma_{total}$ (mb)	$\sigma_{exp}$ (mb)
$0^+$	3729.04	189.54	3918,58	3870 + 330
$2^+$	222.62	231.80	454.42	1056 + 396
$4^+$	21,08	74,19	95,27	200 + 60

mero mayor de canales hace que la sección diferencial de dispersión disminuya, lo cual demuestra que para  $\gamma \neq 0$  existe una influencia de los niveles de la banda anormal rotacional sobre los niveles de la banda fundamental y el acoplamiento existente entre ellos.

En la siguiente tabla 2 se comparan los resultados del cálculo de las secciones de dispersión inelástica directa y de Hauser-Feshbach con los resultados experimentales /4/. La contribución de la dispersión de Hauser-Feshbach al proceso de dispersión total aumenta hacia los estados más excitados por ejemplo, para el estado  $0^+$  la  $\sigma_{H.F.}$  representa sólo un 3,9 % de la  $\sigma_{tot}$ , para el estado  $2^+$  un 28,55 % y para el estado  $4^+$  un 56%.

Para el primer estado  $0^+$ , se obtienen resultados satisfactorios en comparación con los experimentales, sin embargo, para estados superiores, la divergencia entre los cálculos y los experimentos va siendo cada vez mayor, aproximadamente el doble. Esto podría interpretarse como una desviación de la teoría estadística de Hauser-Feshbach en este núcleo, lo cual está en concordancia con el análisis realizado en /2/.

No obstante, hay que señalar que el error en la medición es considerable y pudiera ser el responsable en parte de esta divergencia.

En el gráfico 5 se muestra las secciones diferenciales de dispersión en los estados 2 y 4 para los valores de  $\gamma = 15^\circ$ ,  $\gamma = 20^\circ$  y  $\gamma = 35^\circ$ . Como se puede observar  $\sigma(\theta)$  disminuye ligeramente al aumentar el parámetro de asimetría.

Estos resultados concuerdan con la evaluación hecha en /12/ donde aparece el mínimo de  $\sigma(\theta)$  en  $\gamma \sim 35^\circ$ .

En el trabajo /8/ se hace hincapié al analizar el  $^{152}\text{Sm}$  en el hecho de que una óptima selección de los parámetros permite explicar las anomalías en las secciones de dispersión inelásticas. Como es conocido, uno de los parámetros del potencial óptico que más influye sobre la sección inelástica de dispersión es el potencial superficial de absorción ( $W_d$ ). En el presente trabajo se decidió investigar la dependencia de las secciones de dispersión para diferentes  $W_d$  en el núcleo  $^{152}\text{Sm}$ .

Al utilizar el método de canales enlazados, son consideradas todas las transiciones posibles entre los diferentes es-

tados, por lo que el potencial de absorción debe tomarse más pequeño, ya que el papel que esta desempeñaba como responsable de los procesos inelásticos, es suplido por la consideración de un mayor acoplamiento.

La tabla 3 muestra los valores calculados de la sección de dispersión en los estados  $2^+$  y  $4^+$  para dos valores diferentes de  $W_d$

Tabla 3

$I^\pi$	$W_d$ (mev)	$\sigma_{dir}$ (mb)	$\sigma_{H.F.}$ (mb)	$\sigma_{total}$ (mb)
$2^+$	4,0	539,86	198,34	738,2
	8,0	222,6	231,8	454,4
$4^+$	4,0	64,91	66,85	131,76
	8,0	21,08	74,19	95,25

Como se observa, al disminuir  $W_d$  a la mitad de su valor, la sección de dispersión correspondientes al proceso directo aumenta considerablemente, mientras que la sección de Hauser-Feshbach disminuye, pero en menor cuantía, lo cual concuerda con los resultados de /8/ para el  $^{152}\text{Sm}$ . Es importante señalar que tanto en el trabajo /8/ como en este trabajo, se percibe una influencia de los parámetros del potencial óptico sobre la sección de dispersión, por lo que reviste interés

una búsqueda optimal de estos parámetros por el conocido método de  $\chi^2$ .

### CONCLUSIONES

En el presente trabajo utilizando el método de los canales enlazados y tomando en cuenta las características simétricas y la influencia de la dispersión de Hauser-Feshbach, se analizó el Núcleo de  $^{186}\text{W}$ . Asimismo se analizó la influencia de la deformación del potencial espín-orbital sobre la sección de dispersión inelástica para el  $^{152}\text{Sm}$ .

- Para el  $^{152}\text{Sm}$  se demostró que aunque se obtienen resultados cercanos a otros calculados anteriormente, se observa una mejoría en cuanto al comportamiento de la sección diferencial de dispersión inelástica y a la forma de la curva.

- En el  $^{186}\text{W}$  se observó en los marcos de la aproximación utilizada que existe una influencia de los estados de la banda rotacional anormal sobre los estados de la banda normal, lo cual provoca una disminución de la sección de dispersión en estos últimos (ver fig. 4). Asimismo se demostró que la sección diferencial de dispersión aumenta con la disminución del parámetro de asimetría. Quedó evidenciado además, que la contribución de la sección de dispersión, a través del núcleo compuesto a la sección de dispersión total aumenta hacia los estados más excitados. Finalmente se evidenció la importancia que tienen los parámetros del potencial óptico en los núcleos de transición fuertemente defor-

mados.

Es importante señalar que los resultados obtenidos en el presente trabajo constituyen una base para ulteriores investigaciones, donde se tengan en cuenta exactamente la no conservación del número cuántico  $K$  (método de Davydov-Filippov), la optimización de los parámetros del potencial óptico por el método  $X^2$ , así como una investigación minuciosa de la dispersión de Hauser-Feshbach, teniendo en cuenta sus modificaciones.

Los autores del presente trabajo desean expresar su agradecimiento a V. K. Sirotkin por su atención al mismo.

#### BIBLIOGRAFÍA

- 1 E. A. Andreev, V. K. Basenko, S. P. Sit'ko. Proceeding of the International Conference of the Interaction of Neutrons with Nuclei. Univ. of Lowell, Mass. July, 1976 p. 1334.
- 2 S. P. Sit'ko. Izvestia AN SSSR Ser. Fiz. T.42 (1978) p 1809.
- 3 D. F. Coope. S. N. Tripathi. Phys. Rev. C. V. 16 (1979) 2223.
- 4 D. Lister, A. B. Smith. Phys. Rev. V. 162 (1967) p. 1077.
- 5 W. Hauser, H. Feshbach. Phys. Rev., 87, 366 (1952).
- 6 S. P. Sit'ko, E. A. Andreev, V. K. Basenko Yadernaya Fizika, T. 25 (1977) pag. 1119.

E. A. Andreev, V. K. Basenko, I. A. Kozzh Ukrainsky Fizichesky Zhurnal T. 22 (1977) pag. 161.

8 S. P. Ivanova, Ya Cejpek. Yadernaya Fizika T. 30 (1979) p. 1270.

9 S. I. Drozdov. Yadernaya Fizika T. 2 (1965) 810.

10 A. S. Davydov, G. F. Filippov. Nucl. Phys. V. 8 (1958) 237.

11 A. Bohr. Kong. Densne Vedensk, Selsk, Mat. Fisc. Medd. 23, 14 (1952).

12 J. R. Fernández. Revista CENIC, 1981 (próximo a publicar)

13 Reynal V. The structure of nuclei IAEA, Vienna, 1972.

14 T. Tamura. Rev. Mod. Phys. V. 37 (1965) 679.

15 Reynal J. Computing as a language of physics, IAEA, Vienna, 1972.

16 A. S. Davydov. Bozbyzhdiionnye sostoyaniya atomnej yader. Atomizdat, 1967.

17 A. Gilbert, A. G. W. Cameron. Can Journ. Phys. V. 43 (1965) 1445.

Fig. 1 : Sección de dispersión inelástica para el nivel 2<sup>+</sup> del <sup>152</sup>Sm

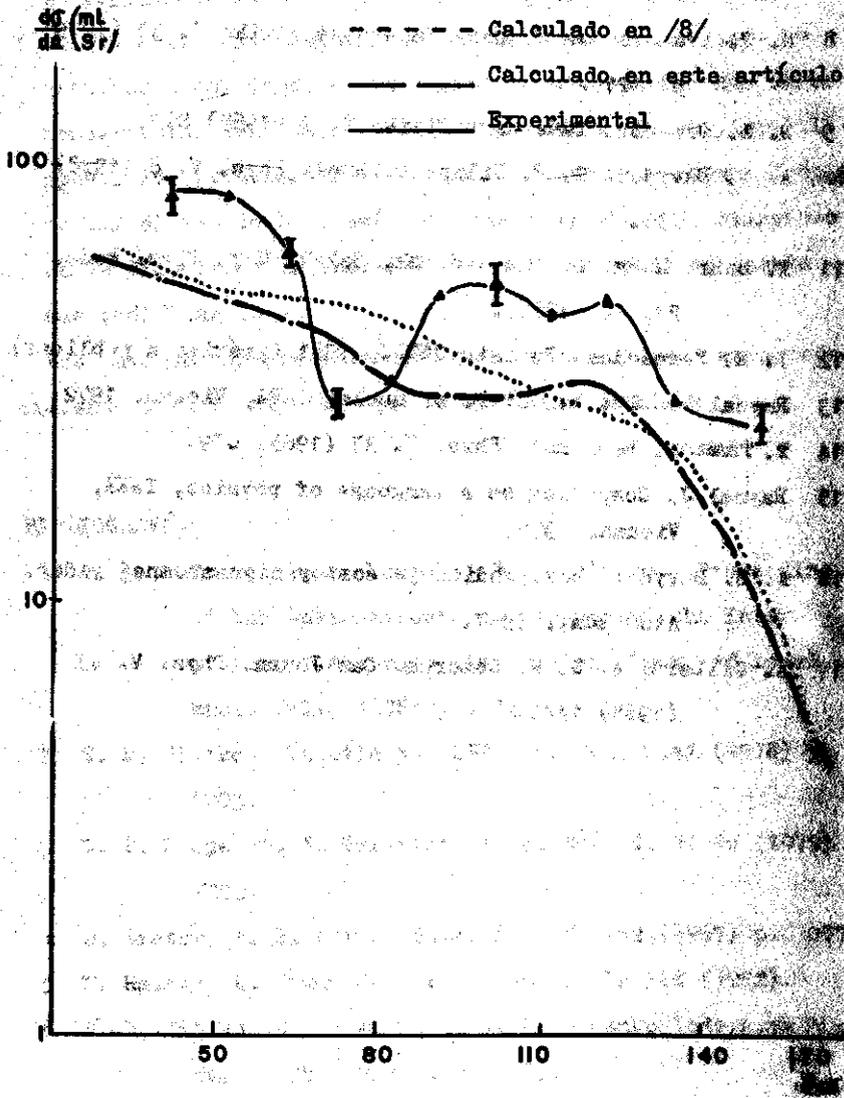


Fig. 2 : Sección de dispersión inelástica para el nivel 4<sup>+</sup> del <sup>152</sup>Sm

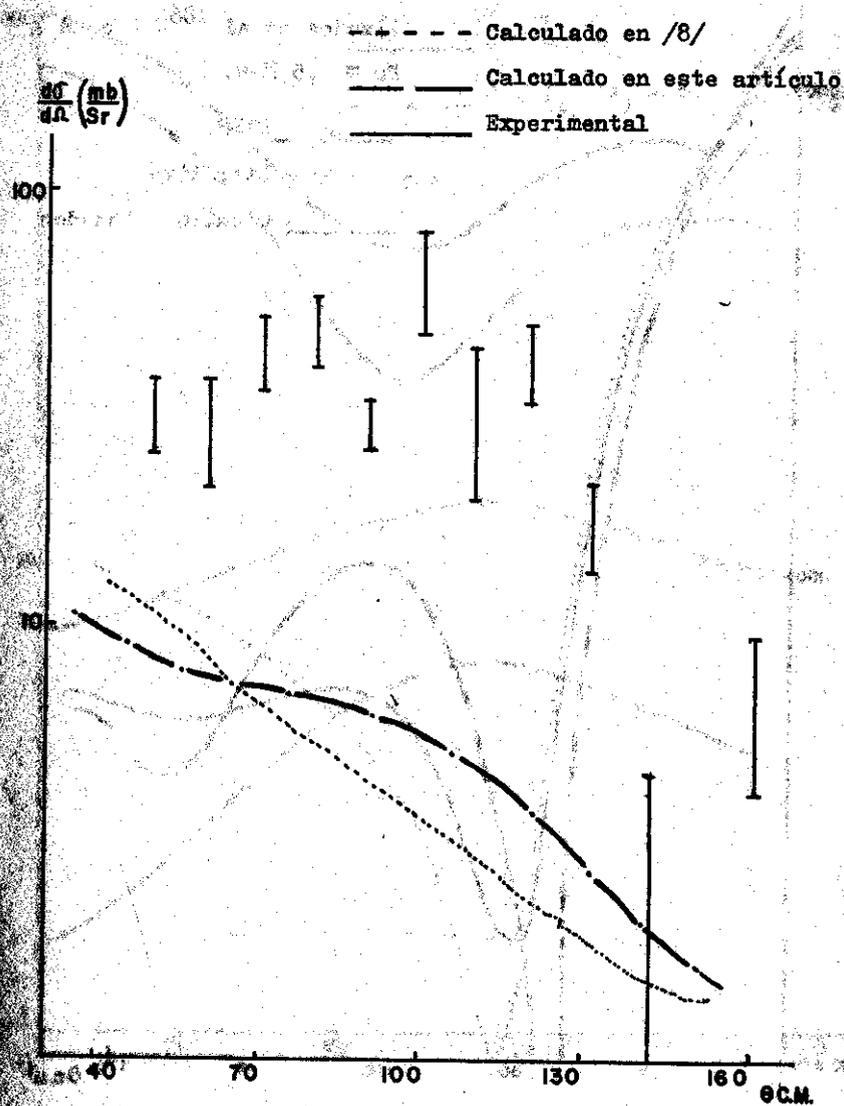


Fig. 3 : Gráfico comparativo de los 3 métodos de cálculo utilizados en el  $^{186}\text{W} (n, n)$ .  
 $E_n = 1,5 \text{ Mev.}$

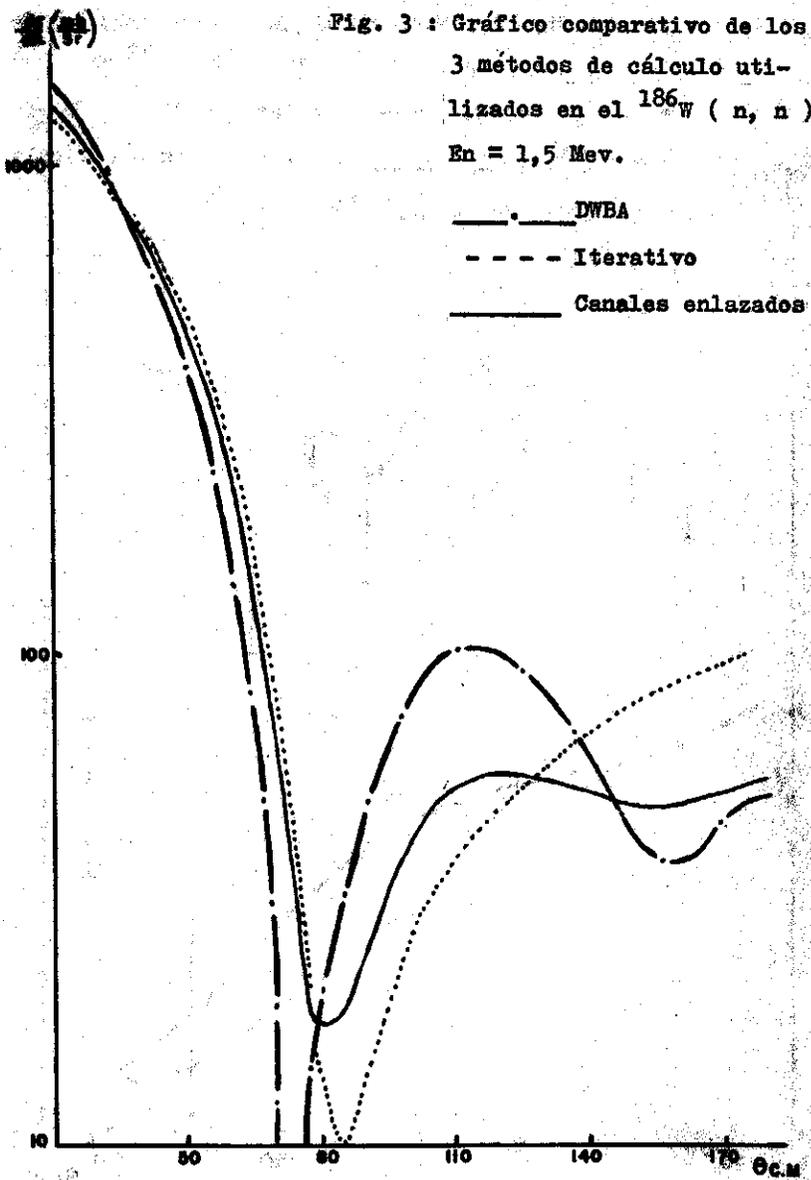


Fig. 4 Dispersión inelástica en el  $^{186}\text{W}$  y diferentes esquemas de acoplamiento

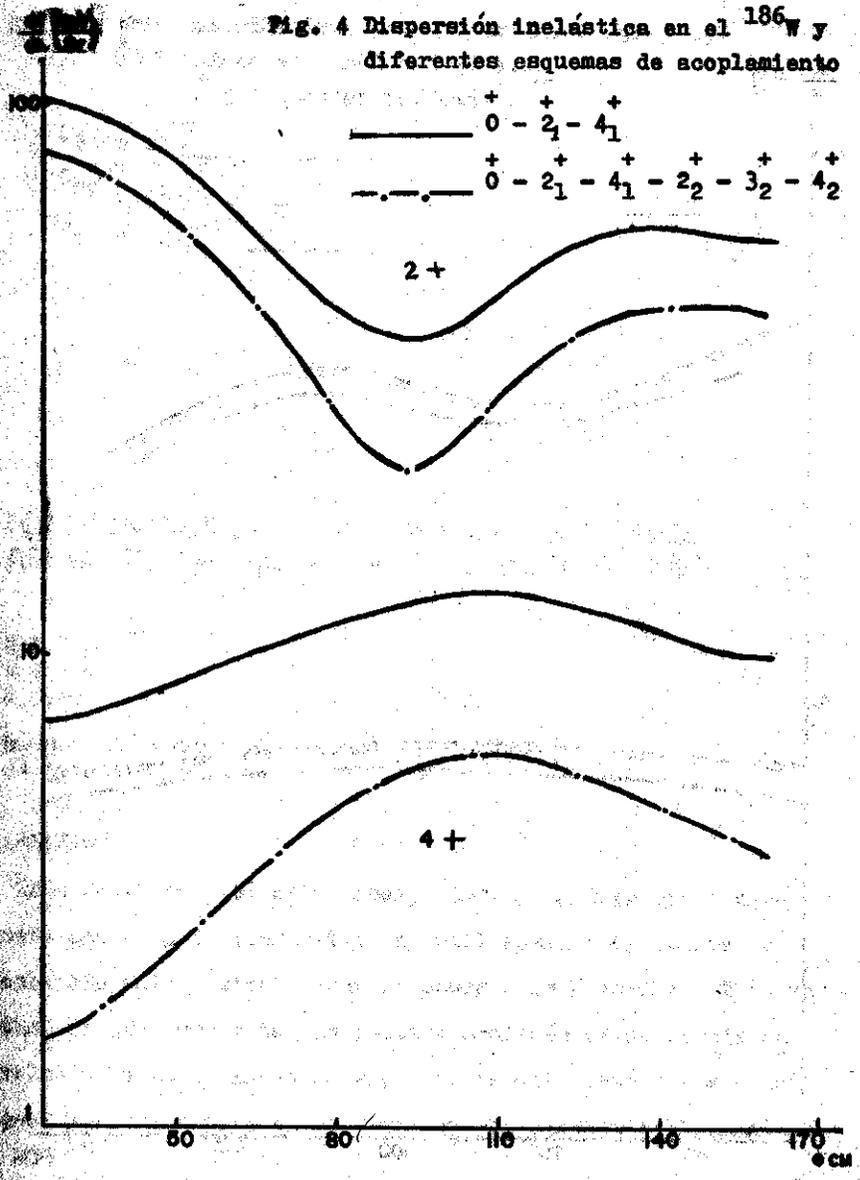
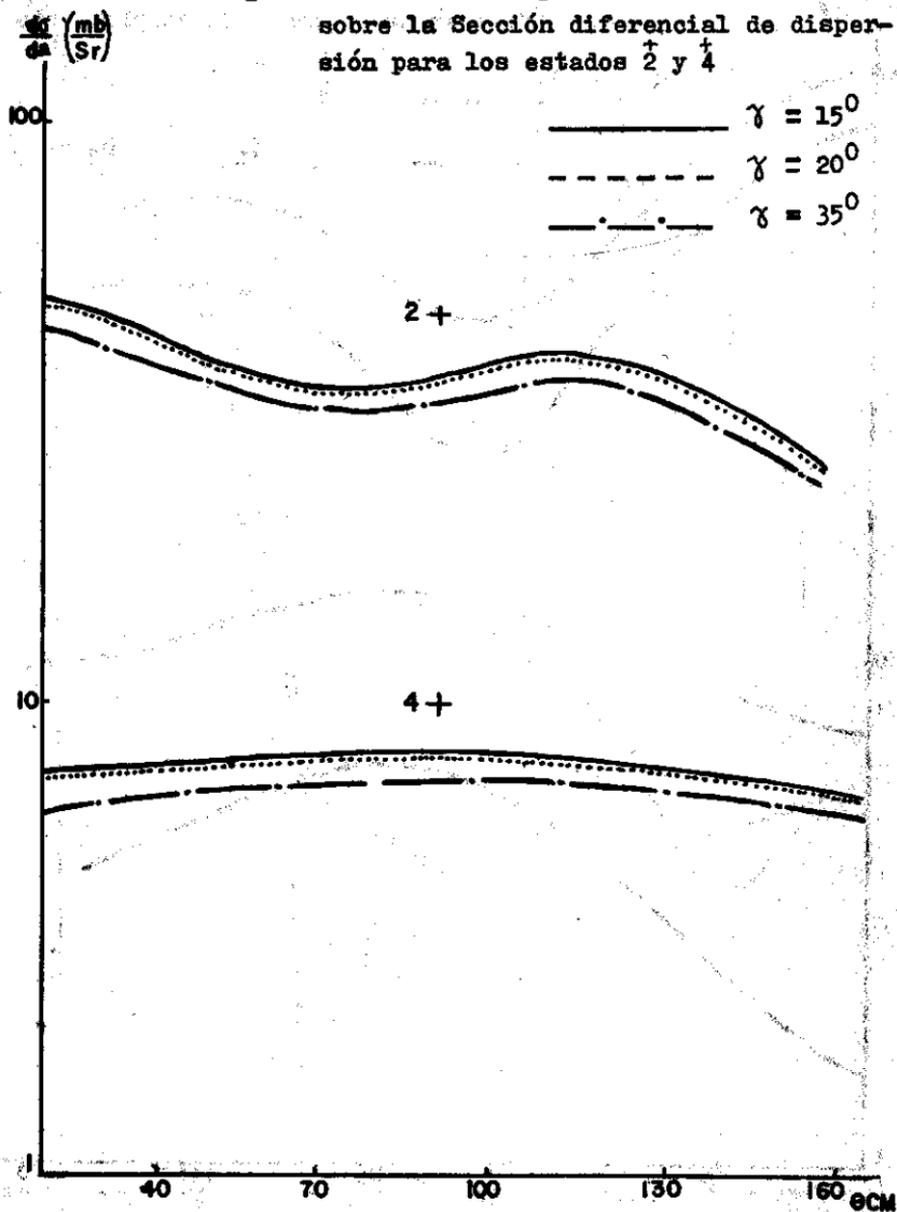


Fig. 5 Influencia del parámetro de asimetría  $\gamma$  sobre la Sección diferencial de dispersión para los estados  $2^+$  y  $4^+$



## DETERMINACIÓN DE MACROCOMPONENTES EN SUELOS POR ACTIVACIÓN CON FUENTE ISOTÓPICA DE NEUTRONES

R. A. Díaz  
V. Sierra  
A. Vera

Instituto de Investigaciones Nucleares  
Academia de Ciencias

### ABSTRACT

The determination of silicon, aluminium, iron and manganese contents in ferralitic-red soil samples by activation analysis with isotopic neutron sources is described. This method is applicable to the routine analysis using simple and relatively inexpensive set-up. The results obtained are in good agreement with those given by the conventional chemical

methods. The determination precisions are: Si-1%, Al-7%, Fe-10% and Mn-5%. The sensibility and limit of detection values for each determined element are given.

## RESUMEN

Se describe la determinación de los contenidos de silicio, aluminio, hierro y manganeso en muestras de suelo rojo ferralítico por activación con fuentes isotópicas de neutrones. El método descrito es aplicable en el análisis de rutina con una instalación sencilla y relativamente barata. Los resultados obtenidos muestran buena concordancia con la evaluación realizada. La precisión de las determinaciones son: Si-1%, Al-7%, Fe-10% y Mn 5%. Se presentan los valores de sensibilidad y límite de detección para cada elemento analizado.

## INTRODUCCIÓN

El análisis por activación neutrónica se ha venido aplicando con un éxito cada vez mayor en las determinaciones de rutina en la industria, la minería, la geología y la agricultura /1-6/. Para ello, las fuentes de neutrones más utilizadas son los generadores de 14 MEV y las fuentes isotópicas de neutrones. Estas últimas tienen la ventaja de ser más baratas, no necesitan instalaciones de blindaje muy complejas y pueden colocarse sin grandes dificultades en las condiciones industriales y de campo, por lo que, no obstante el bajo flujo de las mismas, se han utilizado ampliamente en varias aplicaciones analíticas /2,4,7,8,9/.

El estudio y conocimiento de la composición de los suelos tiene gran importancia desde el punto de vista nutricional de las plantas y de las formas de desarrollo de éstas. Para el análisis de nitrógeno, fósforo y potasio, los principales elementos nutrientes de las plantas se han reportado numerosos trabajos en los que se han utilizado generadores de neutrones /1,10,11,12/. Sin embargo, sobre la determinación de macroelementos en suelos mediante el uso de fuentes isotópicas de neutrones, se ha trabajado poco /7, 13/.

El objetivo del presente trabajo es realizar la determinación de los contenidos de silicio, aluminio, hierro y manganeso en suelos rojos ferralíticos por medio de la activación con fuentes isotópicas de neutrones, de modo que se obtenga un método sencillo y barato que pueda aplicarse en el análisis de rutina.

#### MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización del presente trabajo se diseñó y construyó una instalación de irradiación constituida por un bloque de parafina, cuatro fuentes isotópicas de neutrones del tipo Pu-Be y un motor que permite la rotación de la muestra en la posición de irradiación (fig. 1) con el objetivo de lograr una activación uniforme de la muestra.

Se prepararon estándares individuales de Si, Al, Fe y Mn mezclados homogéneamente con ácido oxálico, el cual fue analizado previamente para comprobar que no introduce interferen

cias en la evaluación de los elementos mencionados. Además, se confeccionaron estándares complejos de Fe-Mn, Al-Fe-Mn y Si-Al-Fe-Mn en composición similar a la promedio de los suelos para estudiar la influencia de la presencia de estos elementos en la determinación de uno de ellos en específico. El sistema utilizado de detección y adquisición de datos está constituido por un detector de NaI (Tl) de 6 pulgadas de diámetro por 4 pulgadas de altura con una resolución energética para la línea del Cs-137 de un 13%, un amplificador lineal y un analizador multicanal de 800 canales acoplado con un tele-tipo para la salida de datos.

### Parte Experimental

Teniendo en cuenta las características nucleares de los elementos que se desea determinar, mostradas en la Tabla I, así como su abundancia isotópica se decidió establecer dos condiciones de irradiación con la misma instalación experimental, de modo que se lograra en un caso un máximo en la relación de neutrones rápidos a neutrones térmicos (condición R) y en el otro caso lo inverso (condición T). Para ello se hizo un estudio de la relación antes mencionada utilizando una muestra de óxido de aluminio irradiada en diferentes condiciones. Se empleó aluminio, porque este elemento presenta una reacción con los neutrones rápidos y otra con los térmicos (Tabla I) donde se producen dos radioisótopos diferentes con energías gamma lo suficientemente separadas como para permitir el aná

lisis simultáneo de ambos fotopicos con un detector de NaI (Tl). La condición R se logró colocando las fuentes de neutrones a 2 cm de la muestra y cubriendo ésta con una envoltura de cadmio de 2 mm de espesor, pues este elemento tiene una alta sección eficaz de captura para los neutrones térmicos. En esta condición se obtuvo una relación de 63 neutrones rápidos por cada térmico. La condición T se logró colocando bloques de parafina de 4 cm de espesor frente a cada una de las fuentes de neutrones, con lo que se obtuvo una relación de 2 neutrones rápidos por cada térmico. Se midió además el valor del flujo de neutrones térmicos en la posición de irradiación para la condición T, obteniéndose un valor de  $0,836 \times 10^4 \text{ n-cm}^{-2} \text{-seg}^{-1}$ . Esto se hizo mediante la comparación de la actividad producida en una lámina de aleación Mn-Ni irradiada en la instalación patrón de flujo térmico /14/ e irradiada en la instalación descrita aquí.

Se realizó un estudio preliminar de las muestras de suelo para comprobar que los fotopicos obtenidos como resultado de la irradiación con neutrones rápidos y neutrones térmicos eran los esperados según el análisis teórico. En la fig. 2 se presenta el espectro obtenido al irradiar una muestra de suelo en la condición R durante 30 min. y medida después de un tiempo de 1 min.(a) y 60 min.(b). En el primer caso (fig. 2a) se observa un fotopico bien definido con energía de 1,78 MeV producto del Al-28 y otro con 0,84 MeV del Mg-27 y Mn-56, así como un pico menos definido de 1,01 MeV producto del Mg-

27. En el segundo caso (fig. 2b) se observa el pico de 0,84 MeV del Mn-56. En la figura 3 se presenta el espectro de una muestra de suelo irradiada con la condición T durante 60 min. y medida después de 1 min. de espera. En este caso se observan claramente los picos de 0,84 y 1,78 MeV producto del Mn-56 y Al-28 respectivamente.

Para la determinación del contenido de Si se seleccionó la reacción (n,p) con neutrones rápidos que produce Al-28 por ser la más favorable de todas (Tabla I). La interferencia más importante puede provenir de la reacción con neutrones térmicos del Al que produce el Al-28 y del Mn que produce Mn-56 con una energía de 1,81 MeV, muy cercano al 1,78 MeV. Por ello la evaluación del Si se hizo utilizando la condición R que prácticamente anula el efecto de las dos reacciones antes mencionadas. por otra parte, el Fe produce con neutrones rápidos el Mn-56, pero esta interferencia puede eliminarse usando un tiempo de irradiación corto, además que la relación de concentraciones Si/Fe es muy favorable al Si. Se realizó una comprobación experimental de lo antes expuesto y se constató la veracidad del análisis teórico, es decir, que el silicio se puede evaluar en estas condiciones sin interferencias.

La determinación del Al se hizo en la condición R, los neutrones rápidos producen el Mg-27 al interactuar con el Al. No se seleccionó la reacción con los neutrones térmicos, a pesar de ser la más sensible de todas, para poder hacer la determinación simultánea de Si y Al con una sola irradiación de las

muestras. El Mg-27 también se produce con neutrones térmicos a partir del Mg-26 pero teniendo en cuenta las características nucleares de esta reacción, la baja abundancia isotópica del Mg-26 y que la concentración media de Al en los suelos es de un orden superior a la del Mg se consideró despreciable el efecto de esta interferencia. El Mg-27 aparece con neutrones rápidos a partir del Si-30 por la reacción  $(n, \alpha)$ , mientras que el Mn-56 aparece a partir del Mn y el Fe, por lo que ambos pueden ejercer un efecto interferente sensible en este caso.

La determinación del Mn se hizo con un tiempo de irradiación largo en la condición T usando la reacción  $(n, \gamma)$  que produce el Mn-56. Después de un tiempo de enfriamiento de 30 min., la única interferencia posible se debe al Fe por lo que esto se tuvo en cuenta.

El esquema de tiempos utilizado para la determinación simultánea de Si y Al utilizando la condición de neutrones rápidos fue el siguiente  $t_i=10$  m,  $t_e=1$  m,  $t_c=10$  m para el Si y  $t_i=10$  m,  $t_e=13$  m,  $t_c=10$  m para el Al. Para la evaluación cuantitativa del Al se tuvieron en cuenta, correcciones por el contenido de Si y por el de Mn.

La evaluación del contenido de Fe también se hizo con neutrones rápidos mientras que la determinación de Mn se efectuó con neutrones térmicos. El esquema de tiempos para ambas determinaciones fue el mismo  $t_i=30$  m,  $t_e=60$  m,  $t_c=15$  m. Debido a que en la condición R el Mn se activa en una magnitud no

despreciable, se decidió evaluar los contenidos de Fe y Mn mediante el método del sistema de ecuaciones lineales para tener en cuenta la interferencia mutua de ambos elementos /15/.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla II se muestran los resultados de la determinación de Fe, Mn, Al y Si por activación neutrónica (fuente isotópica) y por métodos químicos. En la columna del Si aparecen entre paréntesis los resultados obtenidos por activación con generador de neutrones.

La precisión de la determinación para cada uno de los elementos fue Si-1%, Al-7%, Fe-10%, Mn-5%.

En el caso del Fe el error relativo de la determinación resulta mayor que para los restantes elementos debido fundamentalmente al bajo flujo de las fuentes así como a las características nucleares del hierro.

La sensibilidad y el límite de detección evaluado para un error relativo del 20% para cada uno de los elementos se observa en la Tabla III. En dicha Tabla se comparan los resultados obtenidos con los reportados en /7/. Puede observarse que existe concordancia entre los dos conjuntos de valores, sólo en el caso del aluminio, nuestro valor resulta mayor debiéndose esto al hecho de que la determinación de este elemento se hizo por medio de la reacción (n,p) que es menos sensible. El análisis de la correlación realizado entre los resultados obtenidos por activación neutrónica y por métodos

químicos fueron los siguientes. El coeficiente de correlación en el caso de la determinación de hierro y manganeso no arroja una desviación significativa respecto a la unidad, por lo que se puede plantear una correlación satisfactoria entre los dos métodos.

El coeficiente de correlación obtenido en la evaluación del aluminio muestra un valor de 1,17. Esto es un índice que denota la posible presencia de un error sistemático provocado por la interferencia del Mn-56, a pesar de que se tuvo en cuenta una corrección para evitar este efecto. Esto indica que es necesario mejorar el método usado para hacer la corrección.

En el caso del Si se compararon los resultados obtenidos por activación con fuente isotópica y con el generador de neutrones con los valores obtenidos por el método químico. Los coeficientes de correlación obtenidos son 0,85 y 0,99 respectivamente. Esta diferencia entre los dos métodos de activación respecto al químico podría explicarse por la diferencia entre la densidad del estándar y las muestras.

Se hizo el análisis estadístico de los resultados aplicando el criterio de Student. Los valores obtenidos para la  $t$  en comparación con los de la tabla para  $\alpha = 0,05$  fueron menores por lo que se puede concluir que en ningún caso se encontró diferencia significativa entre los resultados obtenidos por activación y por la vía química.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos concuerdan aceptablemente con los valores de control hallados por vía húmeda, por lo que se concluye que el método propuesto es válido para la evaluación de los contenidos de Si, Al, Fe y Mn en suelos rojos ferralíticos.

Es posible la determinación de hierro y manganeso utilizando una instalación radiométrica sencilla (analizador monocanal). El tiempo necesario para la evaluación del contenido de ambos elementos es de 4 horas aproximadamente.

La determinación simultánea de Si y Al puede ser realizada con un analizador bicanal en un tiempo de análisis por muestra de 30 minutos.

Resulta factible la implementación práctica de este método para la evaluación de las concentraciones de silicio, aluminio, hierro y manganeso en muestras de suelos cubanos, como análisis de rutina usando un equipamiento sencillo y barato.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al C.Dr. Darío Gandarias por las observaciones y críticas realizadas sobre el presente informe, al Ing. Raúl Aguirre por su colaboración en el diseño y construcción de la instalación de irradiación; a la Téc. Medio Alina Vera por su trabajo en las determina-

ciones por los métodos químicos convencionales; al Ing. G. Sanz por su eficaz ayuda en la confección del presente informe y al Maestro en Ciencias Químicas J. Griffith por sus valiosos consejos y críticas en el desarrollo de este trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 Srapenyants R. A., Saveliev I. B., J. Radioanal. Chem. 38, 247 (1977).
- 2 Alaerts, L., Op de Beeck, J. P., Hoste, J. J. Radioanal. Chem. 15, 601 (1973).
- 3 Das, H. A., van Raaphorst, J. G., Umans, H. J. L. M. Modern Trends in Activation Analysis, Proc. of the 1968 Inst. Conference, National Bureau of Standards Special Publication, V-1, p. 291.
- 4 Kuusi, J. Idem p. 450.
- 5 Cosgrove, J. F. Idem p. 457.
- 6 Gorlki, L., Janozyszyn, J., Loska, L. Idem p. 420.
- 7 Strain, J. E., Lyon, W. S. Radiochemical Methods of Analysis, V-1, p. 245, IAEA, Vienna, 1965.
- 8 Beress, M., Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, V-1, p. 365, IAEA, Vienna, 1956.
- 9 Griffith, J., Sierra, V., Tesis, Instituto de Investigaciones Nucleares, 1974.
- 10 Bodart, F., Deconninck, G. J. Radioanal. Chem. 38, 241 (1977).

- 11 Chuarg, L. S. et. al. J. Radioanal Chem. 38,279 (1973).
- 12 Bibby, D. M. Champion, H. M. Radiochem Radioanal. Letters 18,177 (1974).
- 13 Sierra, V., Cabarruy, J. ININ-3 (1979).
- 14 Zamora, A., Orozco, E., Alvarez, L., Vizoso, S. ININ-RI-21 (1980).
- 15 Rangarajan, C. BARC-686 (1973).

Tabla I Reacciones Nucleares\*

Elemento	Isótopo (Abund.)%	Tipo de Reacción	Secc. Eficaz de Activ.(mb)	Produc- to	Energ. Gam- ma(Mev) (Intensidad %)	Período de semidesin- tegración
Si	Si-28(92,2)	n,p	6,4	Al-28	1,78(100)	2,3 min.
	Si-29(4,7)	n,p	0,56	Al-29	0,511(200)1,27(91)	6,6 min
	Si-30(3,1)	n, $\alpha$	0,15	Mg-27	0,84(72)1,01(28)	9,45min
Al	Al-27(100)	n,p	4	Mg-27	0,84(72)1,01(28)	9,45min
	Al-27(100)	n, $\gamma$	232	Al-28	1,78(100)	2,3min
Mn	Mn-55(100)	n, $\gamma$	13 300	Mn-56	0,84(99)1,81(30)	2,58 h
Fe	Fe-56(100)	n,p	1,07	Mn-56	0,84(99)1,81(30)	2,58 h
Mg	Mg-26(11,01)	n, $\gamma$	38	Mg-27	0,84(72)1,01(28)	9,45min

\*Los valores de las secciones eficaces de las reacciones (n,p) y (n, $\alpha$ ) se refieren a neutrones rápidos de un reactor de fisión (muy parecido al espectro de las fuentes isotópicas). Las secciones eficaces (n, $\gamma$ ) se refieren a neutrones térmicos.

Tabla II Resultados de las muestras de suelos

Muestras	Hierro		Manganeso		Aluminio		Silicio		
	A.Q.(%)	A.A.(%)	A.Q.(%)	A.A.(%)	A.Q.(%)	A.A.(%)	A.Q.(%)	A.A.(%)	A.A*(%)
M-III	20,06	29,6	0,218	0,22	11,65	12,61	15,07	14,31	16,72 ±0,58
M-IV	17,27	16,6	0,213	0,20	7,60	9,29	23,16	19,80	21,40 ±0,46
M-V	17,33	17,8	0,242	0,21	5,80	8,12	20,09	17,40	21,57 ±0,91
M-VI	16,31	18,6	0,234	0,23	6,45	7,97	22,35	18,21	21,58 ±1,12

\*Se utilizó un generador de neutrones.

Tabla III Sensibilidad y Límite de detección para un error relativo del 20%.

Elemento	Sensibilidad (cont/g)	Límite de Detección		
		g	%	%(Strain-Lyon)
Si	124	1,5	0,3	1,6
Al	75	4	0,8	0,3
Fe	9,5	38	7,6	-
Mn	7 283	0,05	0,01	0,02

# FUENTE ISOTÓPICA DE NEUTRONES

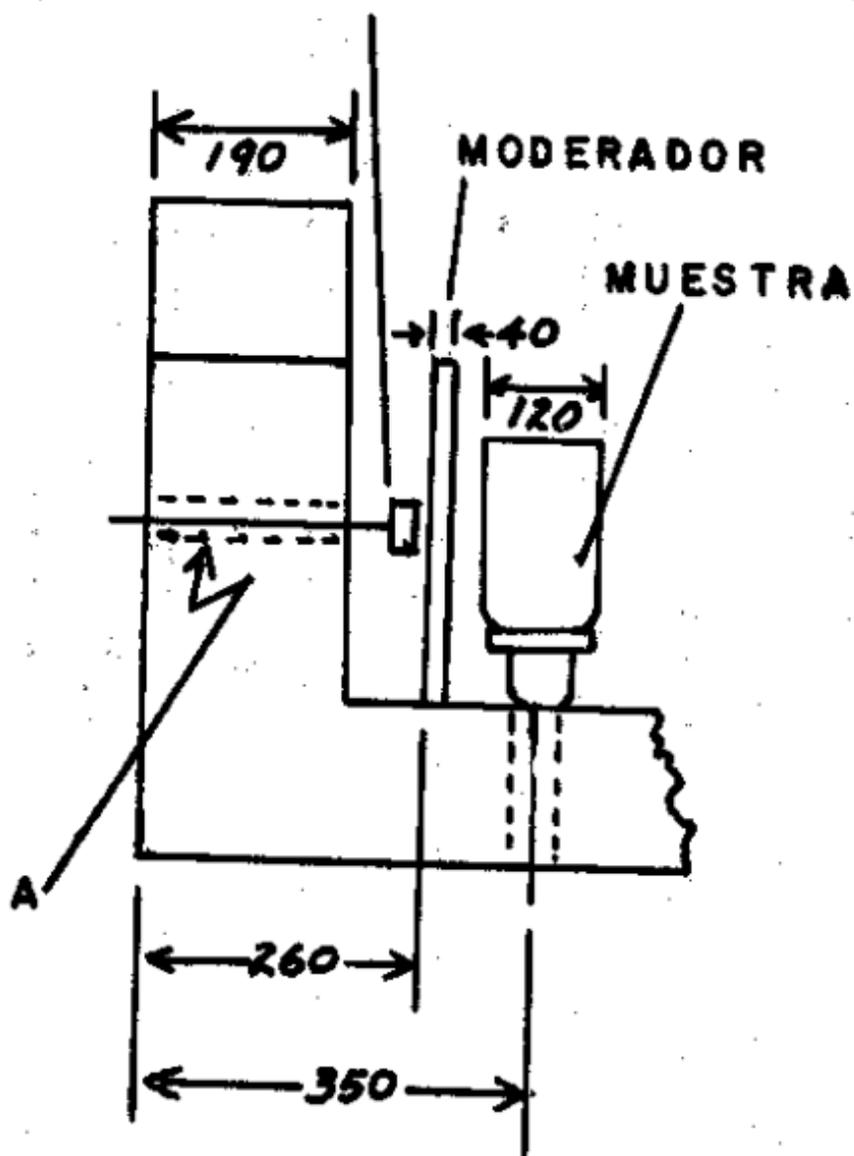


Figura 1 (a)

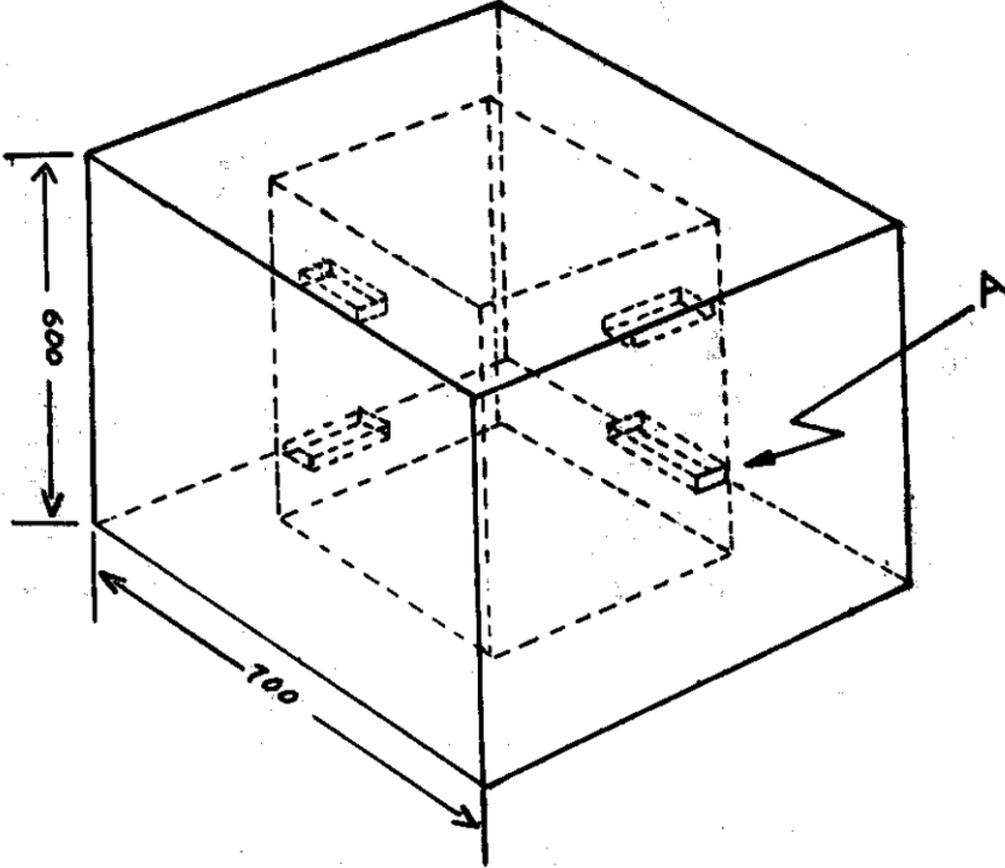


Figura 1 (b)

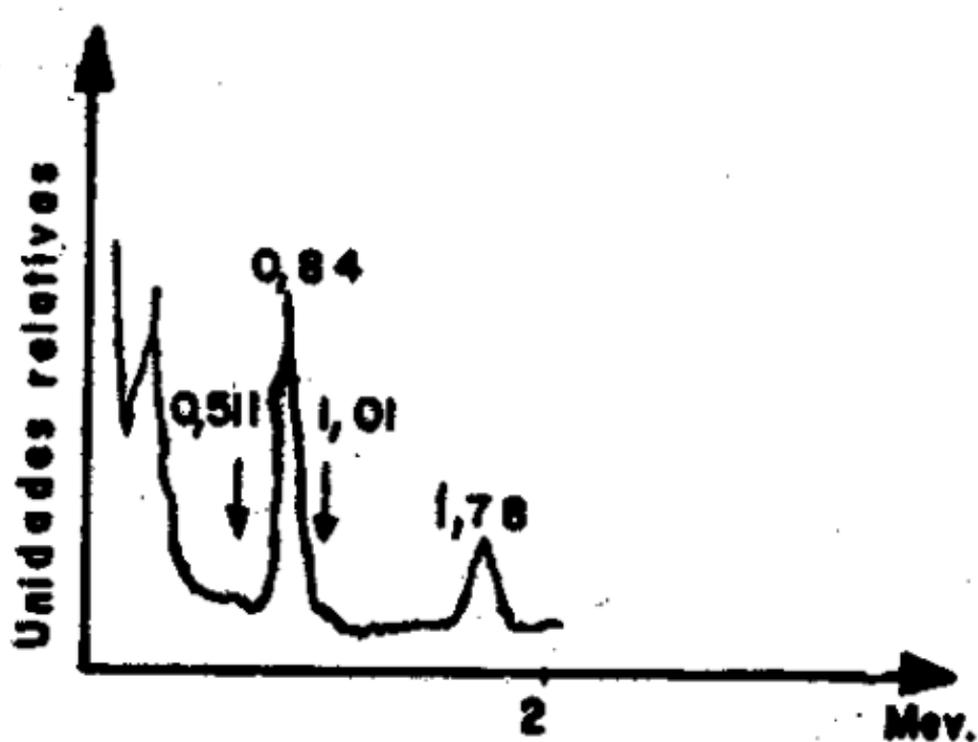


Figura 2 (a)

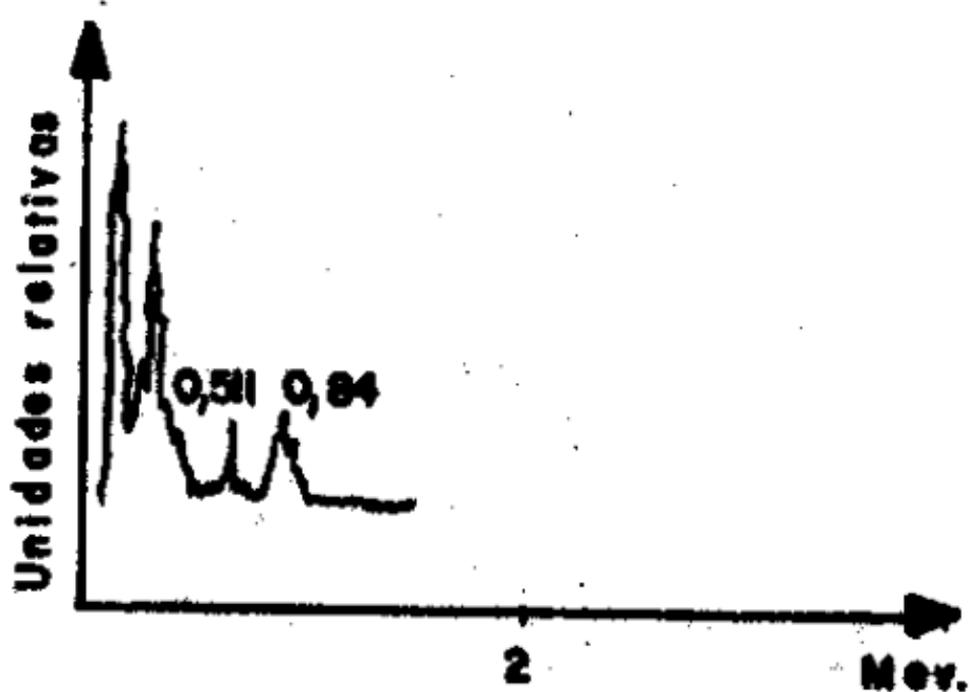


Figura 2 (b)

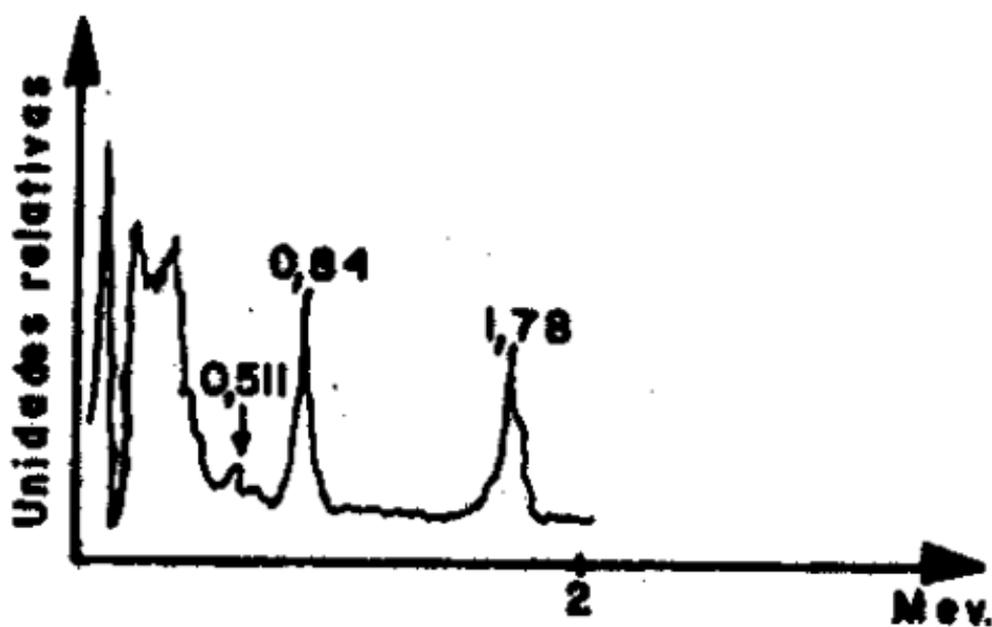


Figura 3

## ANÁLISIS DE MUESTRAS GEOLÓGICAS CUBANAS CON LA UTILIZACIÓN DE UN ACELERADOR CÍCLICO DE ELECTRONES: MICROTÓN

M. Leonard

Comisión de Energía Atómica de Cuba

Yu. M. Tsipiniuk

Instituto de Problemas Físicos de la Academia de Ciencias de la URSS.

### ABSTRACT

The sphere of utilization of nuclear physical methods in geology is very wide, ranging from seeking and exploration of useful mineral bed, the control of the elaboration of the mineral material and until of the depths and about the depth of the element composition for geochemical purposes.

In the paper, an instrumental way of the activation analysis method is offered; the element composition of geological samples from the late Las Villas province is made, taken from the geological raising made by the Institute of Geology of the Academy of Sciences. The method is based on the utilization of gamma ray and neutron flux from a 17 Mev cyclic electron accelerator (microtron).

#### RESUMEN

La esfera de utilización de los métodos físico-nucleares en Geología es muy amplia desde las búsquedas y exploraciones de los yacimientos minerales útiles, el control de la elaboración de la materia prima minera, hasta la determinación de los fondos y sobre el fondo de los contenidos de elementos para objetivos geoquímicos.

En este trabajo se ofrece una variante instrumental del método de análisis por activación, se analiza la composición elemental de muestras geológicas procedentes del levantamiento geológico en la antigua provincia de Las Villas por el Instituto de Geología de la Academia de Ciencias, utilizando el flujo de radiación gamma y de neutrones de un acelerador cíclico de electrones, "microtrón" de 17 Mev.

#### INTRODUCCIÓN

El desarrollo impetuoso de la Física Nuclear en los dos últimos decenios determinó y de un modo excepcional el rápido crecimiento de su utilización en las tareas analíticas. La exigencia a la sensibilidad y a la selectividad de los métodos constantemente aumenta y si en los años treinta era suficiente una sensibilidad de  $10^{-2}$ - $10^{-3}\%$ , actualmente para una serie de materiales semiconductores se considera insuficiente la magnitud  $10^{-10}\%$  /1/.

Todas las crecientes demandas a la sensibilidad de los métodos analíticos están condicionadas por una parte, con el agotamiento de las reservas de recursos naturales y con la utilización en la industria de cada vez más pobres yacimientos, y por otro lado, con la extracción de elementos raros, cada vez más ampliamente utilizados en la técnica contemporánea.

Las investigaciones analíticas en Geología se llevan a cabo, tanto en la fase de búsqueda de recursos naturales, que se caracteriza por la necesidad de análisis del contenido de un gran número de elementos con gran sensibilidad, como en la fase de exploración, en que determinante es la representatividad de la muestra analizada, que permite efectuar la correcta evaluación de las reservas de materias primas, o la fase del procesamiento industrial, que demanda métodos muy expresos y gran selectividad.

Los métodos analíticos tradicionales están fundamentados en las diferencias de las propiedades Físico-Químicas de las sustancias y elementos. Ellos incluyen en sí el análisis espectral, el químico, la espectrometría de masas, la cromatografía y otros.

Los métodos Físico-Nucleares están fundamentados en las diferencias de las propiedades no sólo de elementos separados, sino y los diferentes isótopos, lo que amplía extraordinariamente el cúmulo de tareas a resolver con su ayuda, especialmente en la Geoquímica y en la actualidad superan en mucho a los métodos químicos y físico-químicos, debido a que constituyen un método expreso, además por su selectividad, sensibilidad e incluso por su costo.

Uno de los elementos interesantes desde el punto de vista de la Geología lo constituye el Cesio, cuya determinación de sus concentraciones por los métodos químicos habituales resulta difícil. El Cesio no sólo constituye un metal industrialmente valioso, sino que además es un importante indicador geoquímico frecuentemente señalado en la génesis de rocas mineras y minerales.

En el trabajo /2/ se estudió la posibilidad de utilización de la variante instrumental del análisis por activación neutrónica para la determinación del cesio en el rango de concentración de  $n \cdot 10^{-6}\%$ . En la Fig. 1 está representado el espectro de radiaciones de muestras activadas con neutrones, con un contenido de cesio igual a  $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ .

La reproductibilidad de la determinación del Cs por el método de análisis por activación no destructivo, se determinó como el error en la determinación del cesio en las muestras patrones de rocas standard (para el standard CΓ-1 este error es igual al 6%) y el error estadístico de las mediciones de la cantidad de impulsos en los picos de las líneas analíticas (en las condiciones de este trabajo es igual a 3-4%). De esta manera el error relativo total en la determinación del cesio por el método de activación no supera el 10%.

Otro ejemplo de la efectividad del análisis por activación lo constituye el trabajo /3/ realizado por los autores para la determinación de oro en objetivos geológicos utilizando neutrones resonantes de un acelerador cíclico de electrones "microtron" /4/.

El análisis por activación neutrónica del oro está fundamentado en la reacción  $^{197}\text{Au}(n, \gamma) ^{198}\text{Au}$  y en esta variante del análisis masivo de contenido de oro en rocas mineras geológicas se obtuvo una sensibilidad de  $1 \cdot 10^{-7} \text{ g/g}$  con una irradiación simultánea de 15 kg de muestras y la productividad de la espectrometría gamma es de 3 min en el análisis con un peso de los neutrones no menor de 50 g.

En la Fig. 2 se muestra una parte del espectro de la muestra conteniendo 0,5 g/ton de oro después de 110 horas de enriquecimiento.

En la actualidad, para la solución de muchas tareas analíticas además del método de análisis por activación neutrónica

se ha comenzado a utilizar el método de activación gamma. Este está condicionado con el surgimiento de fuentes de radiaciones ionizantes de gran intensidad. Una de esas fuentes lo constituye el acelerador cíclico resonante de electrones "Microtron" que combina en sí las ventajas del Betatron y del acelerador lineal produciendo un potente haz de electrones (hasta 0,7-1 Kw).

En este trabajo se investigó las posibilidades analíticas del microtron para análisis por activación neutrónica y gamma, en un conjunto de 4 tipos de muestras geológicas, producto del levantamiento geológico a escala 1:250000 llevada a cabo por el Instituto de Geología de la A.C.C. en la antigua provincia de las Villas.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Muestras en forma de polvo con pesos de 2-3 gramos empaquetados en cápsulas de plexiglas con un diámetro interior de 20 mm y una altura de 4 mm fueron irradiadas en un flujo de fotoneutrones y de radiaciones gamma del microtron de 17 MeV.

Las mediciones de las muestras activadas fueron realizadas con un detector de Ge(Li) con un volumen sensible de 23 cm<sup>3</sup>, con una resolución de 3,5 KeV para la línea de 662 KeV y para el registro de los espectros un analizador de 800 canales, de la firma Nokia tipo LP-4840.

En calidad de monitor del haz fueron utilizadas láminas de cobre con un diámetro de 25 mm y con un peso de 400 mg.

#### RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la tabla 1 están representadas las reacciones, por las cuales se forman los isótopos que se identificaron. Durante la identificación de los radioisótopos partimos de la energía de los cuantos gamma detectados, período de vida media y las relaciones de las intensidades de las áreas de los fotopicos, cuando en un isótopo dado se tienen varias líneas intensas.

En las tablas 2 y 3 se muestran los resultados del análisis por activación cualitativo y cuantitativo de las muestras cubanas.

La selección de los regímenes óptimos de irradiación, enfriamiento y medición durante la activación con diferentes haces del microtron permitió identificar el conjunto de elementos que aparecen en las tablas correspondientes a los 4 tipos de muestras geológicas. No resultó posible determinar en la muestra RC-7231 el contenido de los elementos Si, Fe por los radioisótopos <sup>28</sup>Al, <sup>53</sup>Fe, debido a una gran actividad inducida de los isótopos <sup>62</sup>Cu, <sup>64</sup>Cu. La determinación cuantitativa del Si es interferida por el aluminio por la reacción <sup>28</sup>Al. Para evadirse de la contribución del <sup>28</sup>Al, se utilizó pantallas de cadmio para la determinación del Si.

## CONCLUSIONES

La determinación de un conjunto de elementos en muestras geológicas cubanas por el método de análisis por activación utilizando un microtron desarrollado en el Instituto de Problemas Físicos de la Academia de Ciencias de la URSS demuestra que es una interesante herramienta para el análisis con radiaciones gamma y fotoneutrones.

Además, seleccionando adecuadamente en forma experimental el tiempo de enfriamiento de los isótopos, se puede en gran medida evadirse de la actividad inducida de los radioisótopos interferentes. El tiempo óptimo de enfriamiento es seleccionado de las demandas de los valores máximos de la relación  $S_n/S_f$  (donde  $S_n$  - es el área del fotopico por el cual se lleva a cabo el cálculo del contenido del elemento y  $S_f$  - es el área del fondo).

Hay que señalar que la sensibilidad y la exactitud de los análisis se puede elevar considerablemente con el correspondiente aumento del peso de las muestras.

La continuación de este trabajo ofrece la posibilidad de realizar un estudio más profundo en regiones mineras de interés para nuestro país. Ofrece a su vez la ventaja de ser un método rápido de gran selectividad y sensibilidad y en comparación con otras técnicas analíticas es de muy bajo costo el análisis elemental de cada muestra.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 Alimarin, I. P., Iakovlev Yu. V. Sbornik iadernofizicheskikh metodi analiza viesmestva M., Atomizdat, 1971, 5.
- 2 Vaganov P. A. Zdukovski A. N., Meier V. A. y Kuzmin S. A. Nedestructivnoe aktivatsionnoe e opredelenie tseziya v shirokom diapazone kontsentratsii, Zhurnal analiticheskoi khimii, Tom XXXIII, vip 3, 1978, 478-487.
- 3 Bazarkina T. V., Bielov A. G., Viropaev V. IA, Kulkina L. P., Maslov O. D., Tetieriev Yu. G. Primenenie mikrotrona dlia opredelenia zolota y geologicheskikh objektov metodom aktivatsii rezonansnimi neitronami preprint oia, Dubna 1979, 18-12629.
- 4 Kapitza S. P. Meliojin V. N. Mikrotron, M., Izdatelstvo Nauka, 1969.

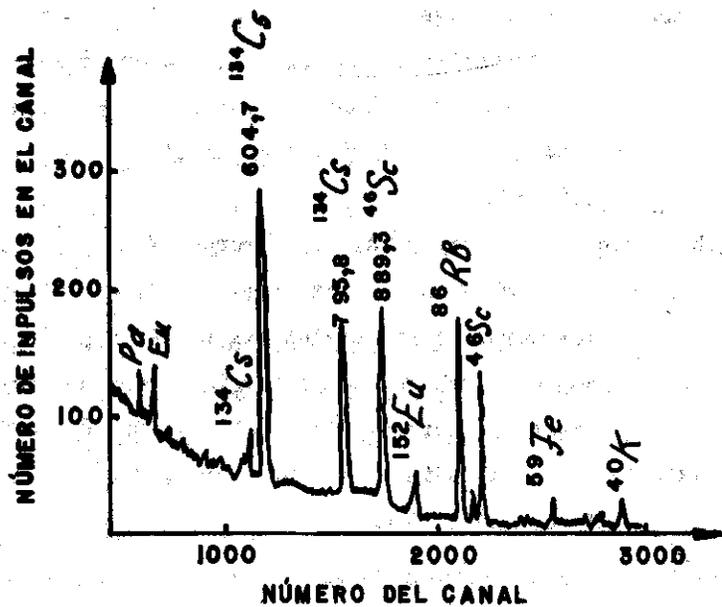


Fig. 1 Espectro de las radiaciones  $\gamma$  de muestras con un contenido de Cesio de  $1,3 \cdot 10^{-4}$ . (La masa de las muestras 55 mg; tiempo de medición - 1000 seg.)

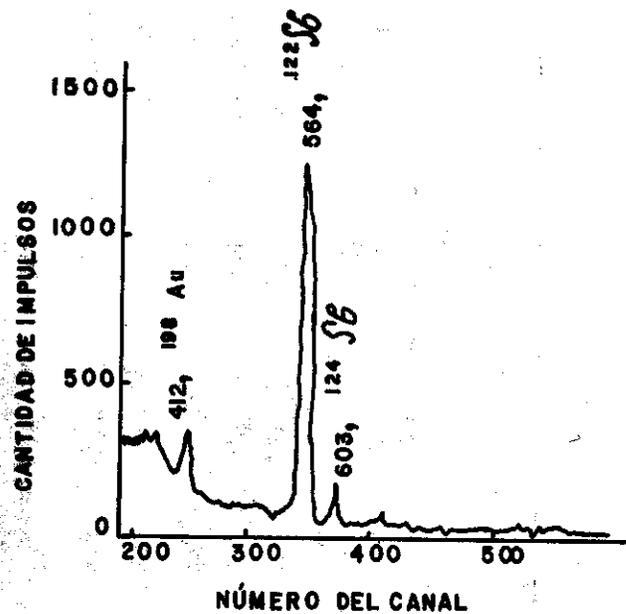


Fig. 2 Parte del espectro  $\gamma$  de la muestra geológica con contenido de Oro de 0,5 g/ton.

**Tabla 1**

Elementos activados con fotoneutrones y radiaciones gamma en cuatro tipos de muestras geológicas.

Elemento	Isótopo que se forma	Reacción	E, KeV	T 1/2
Cobre	$^{62}\text{Cu}$	$^{63}\text{Cu}(\gamma, n)^{62}\text{Cu}$	511	9,8 min
	$^{64}\text{Cu}$	$^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$	511	12,8 h
Plomo	$^{203}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}(\gamma, n)^{203}\text{Pb}$	279	52 h
Hierro	$^{53}\text{Fe}$	$^{54}\text{Fe}(\gamma, n)^{53}\text{Fe}$	378	8,5 min
Manganeso	$^{56}\text{Mn}$	$^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$	846	2,6 h
Aluminio	$^{28}\text{Al}$	$^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$	1778	2,3 min
Vanadio	$^{52}\text{V}$	$^{51}\text{V}(n, \gamma)^{52}\text{V}$	1432	3,8 min
Samario	$^{153}\text{Sm}$	$^{152}\text{Sm}(n, \gamma)^{153}\text{Sm}$	102	2 d

38

**Tabla 2**

Resultados del análisis de cuatro tipos de muestras geológicas con la ayuda de haces de neutrones y radiaciones gamma del microtrón de 17 MeV.

Elemento	Contenidos en las muestras			%
	RC-723I	RC-700	C-5-113 B	
Al	0,6	3,2	10,0	1,3
Mn	$2,10^{-3}$	$5,10^{-4}$	0,21	$4,9,10^{-3}$
V	$3,3,10^{-4}$	-	$5,5,10^{-5}$	$1,3,10^{-5}$
Sm	-	-	$1,10^{-4}$	-
Na	$.10^{-2}$	$10^{-2}$	1	$10^{-2}$
Cu	$35 < x \leq 50$	-	-	-
Si	-	5	x	20
Pb	$5,10^{-2}$	-	-	-

39

Tabla 3

Valores experimentales de la sensibilidad límite en la detección de algunos elementos de las muestras geológicas.

Elemento	Muestra Geológica	Reacción Nuclear	E Kev	Tiempo de Irradiación	Tiempo de medición (min)	Sensibilidad %
Al	RC-723I	$^{27}\text{Al}(n, \gamma)$	1778	10 min/3		$3 \cdot 10^{-3}$
Cu	RC-723I	$^{65}\text{Cu}(\gamma, n)$	511	3 h /3		$2 \cdot 10^{-1}$
Pb	RC-723I	$^{204}\text{Pb}(\gamma, n)$	279	3 h /20		$2 \cdot 10^{-2}$
Mn	RC-700	$^{55}\text{Mn}(n, \gamma)$	846	10 min/15		$2 \cdot 10^{-4}$
V	RC-5-113B	$^{51}\text{V}(n, \gamma)$	1432	10 min/3		$4 \cdot 10^{-5}$
Sm	RC-5-113B	$^{152}\text{Sm}(n, \gamma)$	101	10 h /60		$2 \cdot 10^{-5}$
	RC-1-113B	$^{154}\text{Sm}(\gamma, n)$	101	5 h /60		$4 \cdot 10^{-5}$
Fe	RC-273-B	$^{54}\text{Fe}(\gamma, n)$	378	15 min/5		$1 \cdot 10^{-1}$

## NUEVO MÉTODO DE ANÁLISIS ROENTGENOFÁSICO CUANTITATIVO COMPLETO PARA CASOS DE EXISTENCIA DE MICROABSORCIÓN INTENSA

Lic. Carlos R. González  
Centro de Investigaciones Geológicas MINBAS

### ABSTRACT

In the complete X-ray diffraction methods existing at the present time, there is the implicit assumption that the dependence of concentration at anyone of the fases present in a mixture, with the intensity of an analytic pick, and with the mass absorption coefficient is lineal.

Several authors have demonstrated that this dependence is lineal only in a first approximation due to the microabsorption effects, and, in practice the function connecting these

three variables is more complex. The proportionality of the concentration with the mass absorption coefficient of the mixture elevated to a constant exponent makes agree with the experimental results and it is generally accepted, howsoever it has not yet a theoretically complete explanation.

This dependence is used in the diffraction-absorption methods, of great utility in minerals, where there are extensive changes in the matrix composition and an intense micro-absorption.

Nevertheless, the diffraction-absorption method such as it is at the present time, has several disadvantages, among which there is the necessity of the experimental determination of the mass absorption coefficient of the analyzed mixtures. This operation, howsoever it has a perfectly feasible realization, is very time-consuming and it is not free of errors.

In this paper the non lineally diffraction-absorption equations have been generalized in the case of all-phases determination of a system, and formulae have been deduced in order to calculate all concentrations only on the basis of the intensities of the individual phases, without the necessity of measuring the mass absorption coefficient of the mixture, even in so extremely cases as the existence of an amorphous phase or an indeterminable one.

In the same paper the concurrence conditions of the system have also been analyzed.

## RESUMEN

En los métodos de análisis roentgenofásico completo existentes hasta el momento, está la suposición implícita de que la dependencia de la concentración de una cualquiera de las fases presentes en una mezcla, con la intensidad de un pico analítico y con el coeficiente másico de absorción de la mezcla es lineal.

Muchos autores han demostrado que esta dependencia es lineal sólo en primera aproximación debido a los efectos de microabsorción, y que en la práctica la función que relaciona estas tres variables es más compleja. La proporcionalidad de la concentración con el coeficiente másico de absorción de la mezcla elevado a un exponente constante concuerda con los resultados experimentales y es aceptada generalmente, aunque no tiene aún una explicación teórica completa.

Esta dependencia es usada en el método de difracción-absorción, el cual es de gran utilidad en minerales, donde son comunes grandes cambios en la composición de la matriz y una microabsorción intensa.

Sin embargo, el método de difracción-absorción, tal y como está desarrollado hasta el momento, tiene algunas desventajas, entre las que se cuenta la necesidad de la determinación experimental del coeficiente másico de absorción de las mezclas analizadas. Esta operación, aunque es perfectamente factible de realizar, consume un tiempo apreciable y no está exenta de errores.

En el presente trabajo se generalizan las ecuaciones no lineales de difracción-absorción al caso de la determinación de todas las fases de un sistema y se encuentran fórmulas que permiten el cálculo de todas las concentraciones a partir sólo de las intensidades de las fases individuales, sin necesidad de medir el coeficiente másico de absorción de la mezcla, aún en casos tan extremos como el de la existencia de una fase amorfa e indeterminable.

En el propio trabajo se analizan las condiciones de convergencia del sistema.

## INTRODUCCIÓN

Desde el primer método de análisis roentgenofásico cuantitativo establecido por Clark y Reynolds [1] en 1936, la técnica ha seguido un vertiginoso desarrollo condicionado por sus amplias posibilidades en el estudio de los materiales cristalinos.

En los últimos tiempos han aparecido numerosas monografías y libros que con más o menos éxito resumen el estado actual de la técnica, pero de entre ellos se destacan los trabajos de Zavyalova y col. [2,3] por su extensión y su análisis crítico. En los mismos se dividen los métodos cuantitativos en:

Análisis completo de un sistema de n fases.

Análisis de sistemas con coeficiente másico de absorción conocido.

Método del patrón interno.

Métodos de adición y dilución

Métodos sin patrón

Determinación del contenido de fase amorfa.

En los métodos de análisis roentgenofásico completo existentes hasta el momento, está la suposición implícita de que la dependencia de la concentración de una cualquiera de las fases presentes en una mezcla con la intensidad de un pico analítico y con el coeficiente másico de absorción de la mezcla es lineal [2]

$$J_i = \frac{1}{\mu^*} \frac{K_i}{\rho_i} C_i \quad (1)$$

Esta suposición simplificadora ha permitido extender la posibilidad del análisis de fases cuantitativas a casos tan complejos como la superposición completa de los picos analíticos de una mezcla de un número cualquiera de fases [4]. En estas circunstancias es posible aún encontrar una solución por la resolución de un sistema de ecuaciones lineales. La computación electrónica hace realizables materialmente tales tareas.

Sin embargo, en varios trabajos [8-15] se ha demostrado que la fórmula (1) se cumple sólo en primera aproximación debido a los efectos de microabsorción. En la práctica la dependencia es más compleja, lo que conduce a la consideración de una corrección cuando la microabsorción no es despreciable:

$$J_i = \frac{1}{\mu^a} \frac{K_i}{\rho_i} C_i \xi_i \quad (2)$$

Pero se ha comprobado que esta corrección puede concretarse en una dependencia del tipo:

$$J_i = \frac{1}{(\mu^a)^a} \frac{K_i}{\rho_i} C_i \quad (3)$$

donde  $a$  es un exponente constante.

No hay aún una explicación teórica completa de esta ley, pero concuerda con los resultados experimentales y es aceptada generalmente.

De hecho, entonces, deben ocurrir grandes errores sistemáticos en el cálculo de las concentraciones por el método de Karlak y Burnett [4] cuando la microabsorción es intensa.

Los otros métodos de análisis completo que existen en la actualidad tienen la misma deficiencia. Son ejemplos de esto los métodos desarrollados por Zavyalova [5] y Drits y Salin [6].

El método de Jahanbagloo y Zoltai [7] introduce una variante interesante al partir de las intensidades absolutas calcu-

ladas en lugar de fases puras. Además, su proposición de un sistema de recurrencias para el refinamiento sucesivo de las intensidades calculadas y de las concentraciones brinda muchas posibilidades. En realidad, el método tiene la misma insuficiencia señalada en los otros métodos de análisis completo. Su ventaja principal reside en la no utilización de fases limpias, las cuales son muy difíciles de separar en numerosas situaciones prácticas. Sin embargo, esta ventaja tiene su lado negativo en que el isomorfismo, sobre todo en minerales, introduce una incertidumbre grande en la justeza de la estructura que se propone para el cálculo de las intensidades absolutas integrales.

De hecho, quedarían sólo para el análisis completo de un sistema con microabsorción intensa, las posibilidades del método del patrón interno, que no es práctico para estas situaciones, y del método de difracción-absorción.

En el presente trabajo se generalizarán las ecuaciones normalmente utilizadas en el método de difracción-absorción a la determinación de todas las fases presentes en una mezcla.

#### DESARROLLO DEL TEMA

##### a) Planteamiento teórico

Sea un sistema de  $k$  fases, una de las cuales es roentgenomorfa o indeterminable. La concentración de cada una de

ellas vendrá dada por el conjunto de ecuaciones:

$$C_m = K_m \frac{I_m}{I_{m0}} \left( \frac{\mu}{\mu_m} \right)^{-\alpha_m} \quad m = 2, 3, \dots, K \quad (4)$$

$$C_1 = 1 - \sum_{m=2}^K C_m \quad (5)$$

donde  $I_m$  es la intensidad de un pico analítico sin superposición de la fase cristalina  $m$ -ésima.

$I_{m0}$  es la intensidad del mismo pico en la fase cristalina pura.

$\mu$  es el coeficiente másico de absorción de la mezcla.

$\mu_m$  es el coeficiente másico de absorción de la fase  $m$ -ésima.

$\alpha_m$  es un exponente semiempírico característico de cada fase.

$K_m$  es una constante.

La solución de este conjunto de ecuaciones es inmediata cuando son conocidas todas las constantes  $I_{m0}, \mu_m, \alpha_m, K_m$  y se miden experimentalmente  $I_m$  y  $\mu$ . Pero la medición de  $\mu$ , aunque plenamente factible, es un trabajo cuidadoso, que consume un tiempo apreciable y que no está exento de errores que pueden llegar a ser gruesos.

Sin embargo, en determinadas condiciones es aún posible resolver este problema sin necesidad de medir el coeficiente másico de absorción de la mezcla. Para ello se puede hacer uso de una fórmula recurrente deducida del siguiente modo:

$$\mu(n) = \sum_{m=1}^K C_{m,n} \mu_m \quad (6)$$

donde  $\mu(n)$  es la aproximación  $n$ -ésima del coeficiente másico de absorción de la mezcla.

$C_{m,n}$  es la aproximación  $n$ -ésima de las fracciones en peso de las fases presentes.

$$\mu(n) = C_{1,n} \mu_1 + \sum_{m=2}^K C_{m,n} \mu_m$$

donde  $\mu_1$  es el coeficiente de absorción de la fase o mezcla de fases indeterminables.

$$\mu(n) = \mu_1 + \sum_{m=2}^K C_{m,n} (\mu_m - \mu_1) \quad (7)$$

y sustituyendo (4) en (7):

$$\mu(n) = \mu_1 + \sum_{m=2}^K (\mu_m - \mu_1) K_m \frac{I_m}{I_{m0}} \left( \frac{\mu(n-1)}{\mu_m} \right)^{-\alpha_m}$$

o sea,

$$\mu(n) = \mu_1 + \sum_{m=2}^K a_m \mu_{(n-1)}^{-\alpha_m} \quad (8)$$

donde 
$$a_m = a_m^0 \frac{I_m}{I_m^0} \quad (9)$$

y 
$$a_m^0 = K_m \frac{\mu_m - \mu_1}{\mu_m - \alpha_m}$$

El primer término de esta sucesión recurrente o "aproximación cero" es conveniente tomarlo como:

$$\mu_0 = \mu_1 + \sum_{m=2}^K K_m \frac{I_m}{I_m^0} (\mu_m - \mu_1) \quad (10)$$

No es difícil hallar las condiciones en que converge la sucesión (8). Si la sucesión está acotada inferiormente, o sea si  $\mu(n) > 1$  para todo  $n$ ; y si  $|\alpha_m| < 1$  para todo  $m$ , entonces se puede decir que:

$$\mu(n) > \begin{cases} \mu(n)^{\alpha_m} \\ \mu(n)^{-\alpha_m} \end{cases}$$

y probando la convergencia de la sucesión

$$\mu'(n) = \mu_1 + \sum_{m=2}^K a_m \mu'(n-1) \quad (11)$$

que es mayorante de la (8) se podrá encontrar las condiciones de convergencia de dicha sucesión.

La sucesión (11) converge si y sólo si  $|\sum_{m=2}^K a_m| < 1$  (12)

De este modo, se tienen como condiciones suficientes\* de convergencia para la sucesión (8) las siguientes:

$$|\alpha_m| < 1; \quad \left| \sum_{m=2}^K K_m \frac{\mu_m - \mu_1}{\mu_m - \alpha_m} \frac{I_m}{I_m^0} \right| < 1 \quad (13)$$

y como  $\frac{I_m}{I_m^0} < 1$  siempre, las condiciones (13) se pueden expresar con más generalidad así:

$$|\alpha_m| < 1; \quad \left| \sum_{m=2}^K K_m \frac{\mu_m - \mu_1}{\mu_m - \alpha_m} \right| < 1 \quad (14)$$

Este método no es sólo aplicable a la situación de presencia de fases roentgenoamorfás, sino también a los casos en

\* Hablando rigurosamente, las condiciones señaladas no son suficientes para la convergencia, puesto que con ellas sólo se asegura que su límite no sea infinito. Existe la posibilidad teórica de que la sucesión sea oscilante (impropiamente divergente) y no exista límite. La complejidad de la función recurrente no permitió comprobar el criterio de Bolzano-Cauchy (J. R. Pastor, P. Pi Calleja, C. A. Trejo, "Análisis Matemático", T. 1, p. 279, ER, Habana, 1967) Sin embargo, en innumerables casos prácticos se comprobó que cuando la sucesión (8) está acotada, converge.

que hay presente una o varias fases cristalinas que sufren gran solapamiento con el resto de las fases del sistema y en otros casos, pero su gran utilidad reside en la evitación de la medición del coeficiente másico de absorción de la muestra, lo cual se sustituye por el cálculo de la sucesión (8). Este cálculo es extremadamente sencillo aún para las máquinas computadoras pequeñas, ya que en la inmensa mayoría de los casos prácticos se puede llegar a una solución dentro de los requerimientos de precisión con menos de cinco iteraciones.

#### b) Comprobación experimental

La comprobación de la justeza del método propuesto se realizó mediante el análisis de cuatro mezclas artificiales de concentraciones conocidas. Las tres componentes de la mezcla fueron: heulandita, mordenita y un tercer componente indeterminable. Los valores de las constantes de la heulandita y la mordenita se dan en la tabla I. Además, los coeficientes másicos de absorción de los componentes indeterminables fueron: matriz 2:  $48,0 \text{ cm}^2/\text{g}$  (mezcla 1:1 de cuarzo y calcita) matriz 4:  $42,2 \text{ cm}^2/\text{g}$  (mezcla de cuarzo, calcita, feldespato, montmorillonita y vidrio volcánico).

Todo el trabajo se desarrolló en un difractómetro soviético DRON 2,0 con parámetros optimizados para análisis cuantitativo.

En la tabla II se muestran los valores de las concentraciones de todas las componentes y de los coeficientes másicos

de absorción de las mezclas determinados por el método propuesto, en comparación con los valores reales. Todos los valores están dentro de los límites de los errores experimentales salvo el resultado de la mordenita en la muestra PB - 15. Sin embargo, la discrepancia se puede explicar en este caso por estar la concentración muy cerca del límite de detección, donde los errores están muy por encima del error medio considerado.

La concordancia de los valores de los coeficientes de absorción es extraordinaria.

#### DISCUSIÓN

El método planteado se basa en una dependencia que se acerca más al comportamiento real que las ecuaciones lineales propuestas en otros métodos tales como los de Karlak y Burnett, Jahanbagloo y Zoltai, Zavyalova y otros, por lo cual el uso de tales métodos cuando existe microabsorción intensa, es justificable sólo cuando se quieran datos semicuantitativos u orientativos sobre la composición.

Los inconvenientes del método propuesto son los siguientes:

1. La necesidad de usar fases puras como referencia de intensidades.
2. Un gran volumen de cálculos, lo cual hace imprescindible el uso de la computación electrónica.
3. La necesidad de utilizar picos libres de superposición.

## CONCLUSIONES

- 1 El método propuesto es exacto, y su precisión estará en dependencia de la precisión de la determinación de las intensidades de los picos analíticos.
- 2 En los casos de microabsorción intensa, no deben utilizarse los métodos basados en ecuaciones lineales tales como los de Karlak y Burnett o los de Jahanbagloo y Zoltai, porque son inexactos.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 G. L. Clark y D. H. Reynolds, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8, 36 (1936).
- 2 L. S. Zevin y L. L. Zavyalova, *Kolichestvennyi Rentgenograficheskiy Fazoviy Analiz*, Nedra, Moscú, 1974.
- 3 L. L. Zavyalova, A. S. Ivoilov, E. K. Vasiliev, *App. Met. Rent. Anal.*, 6, 198 (1970).
- 4 R. F. Karlak, y D. S. Burnett, *Anal. Chem.*, 38, 183 (1966).
- 5 L. L. Zavyalova, *Issledovanie i razrabotka sposobov kolichestvennovo rentgenovskovo fazovovo analiza*. Disertación de candidatura, Irkutsk, 1970 (citado en 2).
- 6 V. A. Drits y A. L. Salin *Inter. Clay Confer. Preprints*, Madrid, 577, (1972) (citado en 2).

- 7 I. C. Jahanbagloo y T. Zoltai, *Anal. Chem.*, 40, 1739 (1968).
- 8 J. Leroux y M. Mahmud, *Appl. Spectr.*, 14, No. 5 (1960). (citado en 3)
- 9 J. Leroux y M. Mahmud, *Adv. X-ray Anal., N.Y.*, 3, 337 (1960) (citado en 3)
- 10 R. L. Gordon y G. W. Harris, *Nature*, 175, 1135 (1955) (citado en 3).
- 11 G. W. Brindley, *Phil. Mag.*, 36, 347 (1945) (citado en 3)
- 12 P. M. de Wolff, *Physica*, 13, 62 (1947) (citado en 3).
- 13 A. Taylor, *Phil. Mag.*, 35, 215 (1944) (citado en 3).
- 14 A. Taylor, *Phil. Mag.*, 35, 404 (1944) (citado en 3)
- 15 L. L. Zavyalova y A. S. Ivoilov, *Zav. Lab.*, 31, No. 8 (1965) (citado en 3).

TABLA I. CONSTANTES DETERMINADAS

	$\mu_m$ ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	$I_{m0}$	$\alpha_m$	$K_m$
HEULANDITA	3 5,9	1 0 5 0	- 0,8 6	0,9 4 4
MORDENITA	3 4,9	2 1 5 8	- 0,7 6	0,9 1 6

TABLA II. COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL

	% HEUL		% MORD		% 3er. C		$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	
	REAL	DET.	REAL	DET.	REAL	DET.	REAL	DET.
PA 60	6 1,0	6 0,0	1 4,0	13,2	2 5,0	2 6,8	3 8,7	3 9,0
PB 15	1 5,6	1 6,6	9,4	1 1,6	7 5,0	7 1,8	4 0,5	4 0,3
PA 45	4 7,2	4 4,2	2 7,8	2 7,7	2 5,0	2 8,1	3 8,7	3 8,8
PA 30	3 3,0	3 2,4	4 2,0	4 2,7	2 5,0	2 4,9	3 8,5	3 8,4

ADJUDICACIÓN AUTOMÁTICA DE ÍNDICES DE MILLER A LAS REFLEXIONES DE LOS DIAGRAMAS DE POLVOS OBTENIDOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X, CONOCIENDO LOS PARÁMETROS APROXIMADOS DE LA CELDA ELEMENTAL. CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRAFICA DE LA BENZOÍNA ( $C_{14}H_{12}O_2$ )

F. Fajardo  
G. Durruthy  
R. Pomes

Facultad Física-Matemática  
Universidad de Oriente, Santiago de Cuba

ABSTRACT

In this work it report a program in FORTRAN 10-H for assign automatically Miller indices to the x-ray reflections in powder patterns when the approximation values of unit cell parameter are known.

Different sources of systematic errors in the diffractometer and a quantitative reliability criterion in the indices assigned to the pattern are analyzed.

These results are used for crystallographical characterization of a powder diffraction pattern of benzoin giving these:  $a = 10,642 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ;  $b = 16,681 \pm 0,010 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,565 \pm 0,001 \text{ \AA}$  and  $\gamma = 111,17 \pm 0,05^\circ$ . Space group  $P2_1/c$ ,  $V = 921 \pm 1 \text{ \AA}^3$   $Z = 4$ ,  $D_x = 1,38 \text{ g/cm}^3$ .

#### RESUMEN

En este trabajo se reporta un programa en lenguaje FORTRAN 10-H, para la adjudicación automática de índices de Miller, para cualquier sistema cristalino, a las reflexiones de un diagrama de polvos obtenido por difracción de rayos X, conociendo los parámetros aproximados de la celda elemental.

Se analizan las diferentes fuentes de errores sistemáticos del método difractométrico, así como criterios cuantitativos para la confiabilidad de la asignación de índices.

Estos resultados se aplican a la benzoína ( $C_{14}H_{12}O_2$ ), lográndose la caracterización cristalográfica de la misma, partiendo de un diagrama de polvos y obteniéndose los siguientes resultados:  $a = 10,642 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ;  $b = 16,681 \pm 0,010 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,565 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 111,17 \pm 0,05^\circ$ ;  $V = 921 \pm 1 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $D_x = 1,38 \text{ g/cm}^3$ ; simetría monoclinica y grupo espa-

cial  $P2_1/c$ . La aplicación del criterio cuantitativo de Wulf para la benzoína da resultados altamente satisfactorios.

#### INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de los sistemas de detección y la computación electrónica el método de polvos en el análisis de materiales ha aumentado considerablemente el volumen de información que es posible obtener del experimento, lo que lo convierte en un poderoso instrumento para el investigador.

El aspecto central del método de polvos radica en la adjudicación de los índices de Miller a las reflexiones de los rayos X en los planos cristalinos, tarea esta que requiere de gran trabajo a medida que disminuye la simetría de los sistemas cristalinos.

#### DESARROLLO DEL TEMA

En múltiples oportunidades es posible además de obtener el material cristalino en forma de polvo, también en forma de monocristales que sirvan para determinar, los parámetros lineales y angulares de la celda elemental, así como su grupo espacial mediante las técnicas de Laue, Rotación, Oscilación, Weissenberg, /1,2,3/. Un criterio para la comprobación de la selección correcta de la celda elemental, así como sus parámetros lineales y angulares, está dado por la posibilidad de asignación de índices de Miller a los máximos de difracción de un diagrama de polvos, partiendo de la información obtenida del experimento con monocristales. /4/ Comprobada la co-

recta selección de la celda elemental, es posible efectuar el cálculo preciso de los parámetros lineales y angulares de la celda, tomando en consideración los criterios dados por Afonina-Filatov /5/.

En el programa elaborado por nosotros para la adjudicación de índices de Miller, es necesario introducir como datos iniciales los valores de  $\theta_i$ , los valores aproximados de los parámetros lineales y angulares de la celda y un conjunto de constantes que permiten el cálculo de todos los posibles índices de Miller  $(h, k, l)$  que se desean investigar.

El programa calcula los  $Q_{\text{Teóricos}}$ , según la fórmula que se reporta en /6/.

$$Q_{\text{TEC}} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^*$$

donde  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  y  $\gamma^*$  son los parámetros de la red recíproca.

Estos valores se comparan con los  $Q_{\text{Experimentales}}$  /6/, obtenidos del experimento.

$$Q_{\text{Exp}} = \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

y donde  $d_{hkl}$  se obtiene de la ecuación de Bragg.

Los ángulos  $\theta_i$  pueden ser medidos muy fácilmente de un diagrama de polvo obtenido bien por la técnica fotográfica o difractométrica.

Posteriormente el programa compara estos valores de  $Q_{\text{Teo.}}$  y  $Q_{\text{Exp.}}$  con un nivel de exactitud que es fijado de antemano por

el investigador, escribiéndose todos los posibles valores de  $Q_{\text{Teo.}}$  y los índices  $(h, k, l)$  que a ellos corresponden, que se encuentren dentro del rango de exactitud dado, para cada uno de los  $Q_{\text{Exp.}}$  determinados en el experimento.

Debido a que la mayor parte de las investigaciones de polvos se realizan por la técnica difractométrica, es necesario hacer énfasis en la medición de la posición de las líneas correspondientes a los máximos de difracción, ya que la correcta asignación de índices dependerá de la exactitud con que se midan los  $\theta_i$ .

El difractómetro con contador, registra la distribución de intensidades en forma de perfil (pico) que se extiende en un intervalo angular suficientemente ancho y es necesario definir para que punto debe realizarse el cálculo de la posición de la línea; este punto debe ser o bien el máximo del pico o su centro de gravedad. Con mayor frecuencia se utiliza el máximo del pico. Cuando éste es suficientemente estrecho encontrar el máximo no es una tarea difícil y puede realizarse visualmente, si esto no es posible recomendamos realizar el perfil de la línea mediante mediciones discretas (por puntos), alrededor de la posible posición del máximo. Esta y otras recomendaciones en forma detallada aparecen en el trabajo de Taylor, Mack y Parrish /7/.

Es evidente que la exactitud con que puede fijarse la posición del máximo del pico en gran medida depende de la exactitud con que pueda ser medida la intensidad de los Rayos X.

Los contadores proporcionales, centelleo y Geiger, que fijan impulsos discretos son preferibles y el método de mediciones por punto es más exacto, porque a diferencia del popular método del barrido continuo, no altera el perfil del pico de difracción.

Es importante tomar en consideración, las principales fuentes de errores sistemáticos inherentes al método difractométrico /8-12/, con vista a disminuir la influencia de las mismas en el proceso de medición. Algunas recomendaciones útiles en este sentido son:

- 1.- La distancia del foco del tubo de rayos X a la muestra debe ser igual a la distancia entre esta última y la rendija de entrada del detector.
- 2.- El eje del haz incidente de rayos X debe interceptarse con el eje del goniómetro.
- 3.- Conocer exactamente la posición nula del goniómetro, producto de que las difracciones de los polvos sólo pueden medirse en una dirección a partir del cero del goniómetro.
- 4.- El ángulo entre la muestra y el contador debe ser exactamente dos veces mayor que el ángulo entre la muestra y la dirección del haz incidente de rayos X.
- 5.- La divergencia vertical del haz incidente de rayos X debe ser mínima.
- 6.- Disminución de la constante de tiempo del sistema de re-

gistro.

- 7.- Monocromatizar el haz de rayos X, ya que el filtrado de la radiación introduce variación en la distribución espectral.

Al efectuar la asignación de índices, recomendamos establecer un parámetro de diferencia entre los  $Q_{Teo.}$  y  $Q_{Exp.}$  no mayor de 0,001, este error puede establecerse de antemano mediante una sustancia patrón. Especial atención debe darse a la ausencia de reflexiones en la región de ángulos pequeños, pues algunas líneas no aparecen debido al pequeño valor de  $\text{sen}^2\theta$ , esto puede convertirse en un serio problema para los cristales con grandes parámetros, que conlleva a que las primeras líneas del difractograma ya aparecen con valores de  $(h,k,l)$  iguales a 3,4,...

Algunos criterios para la confiabilidad del numerado:

- 1.- Conocer la exactitud de las mediciones de los valores de  $\text{sen}^2\theta$  y para cada línea conocer el error posible. Muchos investigadores acostumbran a ampliar mucho este intervalo para hacer coincidir las líneas; esto puede ser peligroso y conducir a errores.
- 2.- Aunque no todas las líneas calculadas aparecen en el difractograma será un resultado dudoso si no aparece la mayoría de ellas, (un buen criterio es que aparezca no menos del 51% de ellas). Puede obtenerse una buena congruencia entre los datos teóricos y experimentales si se da una celda muy grande, pero entonces sólo se usarán pocos

valores de  $\text{sen}^2 \theta_{\text{teo}}$  y las líneas de ángulos pequeños tendrán índices grandes.

3.- Para todos los cristales, excepto los triclinicos las leyes de extinción deben de corresponder al grupo espacial.

4.- La densidad del material investigado debe ser medida con una exactitud de 0,1%, para poder hablar de un número de átomos (o de unidades estructurales) en la celda elemental. Si se mide la densidad con esta exactitud la discrepancia entre ésta y la densidad obtenida a partir de los datos de la red no debe ser superior a 0,05 g/cm<sup>3</sup>.

Si todas estas condiciones se cumplen, puede considerarse que el resultado es satisfactorio. No obstante, Wulf ha propuesto un test de control para los diagramas de polvo /13/ que da una característica cuantitativa (parámetro M) que considera estos criterios expuestos:

$$M = \frac{\text{sen}^2 \theta_{20}}{\bar{\epsilon} N_{20}}$$

$\text{sen}^2 \theta_{20}$  - es el valor para la línea 20 en el diagrama

$\bar{\epsilon}$  - error medio en la medición de los  $\text{sen}^2 \theta_{20}$

$N_{20}$  - el número teórico de posibles líneas, hasta la línea 20

Mientras mayor sea el valor de M, mayor será la probabilidad de que la adjudicación efectuada es correcta. Wulf propone que si M es menor que 10 la adjudicación de índices es dudosa.

La muestra policristalina de benzoína utilizada fue sintetizada, partiendo de una mezcla de benzaldehído, agua y etanol, la cual se calentó a ebullición, añadiéndose una solución acuosa de NaCN y se refluja durante 30 minutos. La mezcla de reacción se acidifica con ácido acético, dejándose en reposo durante 10 horas. El sólido precipitado se lavó con agua fría, recristalizándose en etanol /14/.

Se obtuvo el patrón de difracción de la benzoína en un difractorómetro de polvos, tomando en consideración las recomendaciones dadas en este trabajo para la medición de los valores de los  $\theta$ . Para la adjudicación de los índices de Miller de cada línea se tomaron como parámetros lineales y angulares aproximados de la celda elemental, los parámetros calculados para la Furoína /15/, suponiendo la semejanza de las estructuras, puesto que ambas se diferencian por la sustitución de los anillos furano, por los anillos benceno (ver fig. 1).

Con estos parámetros aproximados se hizo la primera adjudicación de índices de Miller al patrón, de este se seleccionaron las cuatro mejores líneas según los criterios de Filatov /5/, para efectuar el cálculo de los parámetros de la celda elemental de la benzoína, se realizó un segundo ciclo de adjudicación de índices y repitiéndose la metodología se efectuó un tercer ciclo y el cálculo preciso de los parámetros, obteniéndose los resultados que se reportan en la tabla No. 1, según un programa propuesto por los autores /16/.

Aplicando el criterio de Wulf tenemos que:  $\text{sen}^2 \theta_{20} = 0,099$   
 $32$  ;  $\bar{E} 2,90 \times 10^{-4}$  ;  $N_{20} = 22$ , de donde se tiene que  $M = 15$ .

De acuerdo a los resultados obtenidos en el valor de  $M$ , así como que el 100% de las líneas que aparecen en el patrón de difracción fueron numeradas, consideramos como correcta dicha asignación de índices.

Del análisis de las leyes de extinción, concluimos que la benzoína tiene como grupo espacial el  $P2_1/c$ .

Gracias a la automatización en la asignación de índices, en el programa propuesto por nosotros, hemos podido caracterizar cristalográficamente la benzoína, partiendo de un diagrama de polvos, lo que manualmente hubiera sido tedioso o quizás imposible por el inmenso número de cálculos necesarios a efectuar. El programa en cada ciclo de ejecución consume aproximadamente 12 minutos de tiempo de máquina.

Se anexa el listado del programa.

#### CONCLUSIONES

Queda demostrada la efectividad del programa para la adjudicación de índices, ya que permitió el numerado de la benzoína, teniendo en consideración los criterios de confiabilidad de Wulf ( $M = 15$ ) y que el 100% de las líneas fueron numeradas. Además se comprobó la hipótesis asumida sobre la simetría del compuesto, obteniéndose la caracterización cristalográfica de la benzoína, teniendo:  $a = 10,642 \pm 0,007 \text{ \AA}$  ;  
 $b = 16,681 \pm 0,010 \text{ \AA}$  ;  $c = 5,565 \pm 0,001 \text{ \AA}$  ;  $\gamma = 111,17 \pm 0,05^\circ$  ;  $V = 921 \pm 1 \text{ \AA}^3$  ;  $Z = 4$  ;  $D_x = 1,38 \text{ g/cm}^3$  y grupo espa-

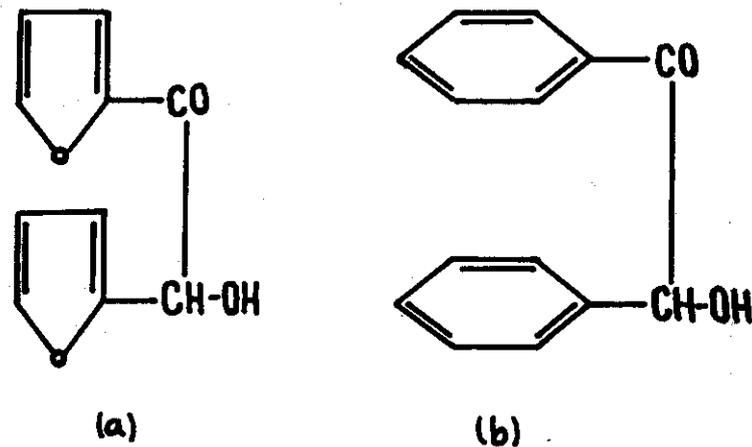


FIGURA 1. ESTRUCTURAS MOLECULARES

- a) Furoína
- b) Benzoína

cial P2<sub>1</sub>/c.

TABLA No. 1.- Patrón de difracción de la Benzoína y los parámetros de la celda elemental.

<u>h k</u>	<u>d(calculado)</u>	<u>d(observado)</u>	<u>I/I<sub>0</sub> (visual)</u>
1 0 0	9,925	9,960	51
0 2 0	7,778	8,845	93
$\bar{1}$ 2 0	7,598	7,923	30
1 2 0	5,267	5,571	19
$\bar{2}$ 2 0	5,101	5,059	45
0 2 1	4,525	4,656	32
$\bar{1}$ 2 1	4,168	4,504	55
$\bar{1}$ 4 0	4,165	4,148	26
$\bar{1}$ 3 1	3,904	3,946	100
$\bar{2}$ 4 0	3,798	3,801	33
2 2 0	3,630	3,618	34
$\bar{3}$ 2 0	3,539	3,568	33
1 4 0	3,244	3,238	24
$\bar{3}$ 4 0	3,140	3,143	25
$\bar{3}$ 1 1	2,964	2,974	70
$\bar{1}$ 5 1	2,858	2,858	31
$\bar{2}$ 6 0	2,739	2,747	19
1 0 2	2,679	2,668	8
1 1 2	2,598	2,604	2
$\bar{2}$ 2 0	2,442	2,446	4
$\bar{2}$ 3 2	2,364	2,360	22
1 3 2	2,290	2,291	9

TABLA No. 1.- (continuación)

<u>h k</u>	<u>d(calculado)</u>	<u>d(observado)</u>	<u>I/I<sub>0</sub> (visual)</u>
$\bar{4}$ 6 0	2,241	2,239	5
$\bar{3}$ 1 2	2,178	2,179	19
2 5 1	2,117	2,121	3
$\bar{2}$ 5 2	2,102	2,098	5
3 1 2	2,046	2,039	5
$\bar{1}$ 6 2	1,961	1,962	10
4 8 0	1,899	1,899	8
$\bar{4}$ 4 2	1,880	1,880	9
3 5 1	1,834	1,834	2
1 1 3	1,797	1,797	6
2 5 2	1,768	1,768	5
$\bar{3}$ 3 3	1,628	1,627	4
2 3 3	1,588	1,588	3
5 1 2	1,560	1,563	3
$\bar{6}$ 3 2	1,494	1,495	2
$\bar{6}$ 0 2	1,421	1,421	1

BIBLIOGRAFIA

- 1 Bokii G.B., Perai-Koshitz M.A., "Prakticheskii Kurs Rentgenostrukturnobe Analiza". Moskva. Izd. M.G/U., 1951 (idioma ruso).
- 2 Idipson H., Cochran W. "The determination of crystal structures" Bell, London. 1966.
- 3 Buerger, M. J. "X-Ray Crystallography", John Wiley 1966.
- 4 Hoopwod J. S., Nicel A.W., "Journal Appl. Cryst. (1972), No. 5, 437.
- 5 Afonina G.G., Filatov S.K., Frank-Kamenetskii V.A., "Kris tallografia", 17, 1, 214, 1972.
- 6 Buerger M. J., Azaroff L.V., "The powder method in x-ray Crystallography", Mac. Graw-Hill, 1958.
- 7 Taylor J., Mack M. and Parrish W. "Acta Cryst. 17, 1229, 1964.
- 8 Parrish W., "Advances in X-ray Diffractometry and X-ray Spectroscopy", Centrex Publishing Co. 1962.
- 9 Klug H.P., Alexander L.E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphus Materials." Wiley and Sons, New York, 1954.
- 10 Peiser H.S., Rooksley H.P., Wilson A.J.C., " X-ray Dif fraction by Polycirstalline Materials", Institute of Physics, London, 1955.
- 11 Pike, E.R. "Journ. Sci. Instrum.", 34, 355, 1957.
- 12 Warren, B.E., "X-ray Diffraction, Addison Wesley, London, 1968.

- 13 Wulf P.M., "J. Appl. Cryst. " 1, 108, 1968.
- 14 Hartman W.W. and Dicken J.B., "J. Am. Chem. Soc.", V55, p1228, (1933).
- 15 Fajardo F., Smolin Yu. I., Shepelev Yu. F. y Pomes R., "Memorias IX Conferencia de Química, Santiago de Cuba, Cuba, 1980.
- 16 Durruthy O., Fajardo F., Pomes R., "Revista Cubana de Física" (presentado para su publicación).

DETERMINACIÓN PRECISA DE LOS PARÁMETROS  
CRISTALOGRAFICOS DE LA BEZOFUROÍNA CON AUXILIO DE  
UN PROGRAMA EN FORTRAN IO-H.

G. Durruthy  
F. Fajardo  
R. Pomes

Facultad de Física-Matemática  
Universidad de Oriente, Santiago de Cuba

ABSTRACT

In the present work the powder method is used in a diffractometer for the precise parameter determinations of benzofuroin ( $C_{12}H_{10}O_3$ ) unit cell.

The crystallography data are:  $a = 10,672 \pm 0,003A^\circ$  ;  
 $b = 16,521 \pm 0,004 A^\circ$ ;  $c = 5,586 \pm 0,001A^\circ$ ;  $\gamma = 110,45 \pm$   
 $0,03^\circ$ ;  $V = 922,81A^{03}$  and space group  $P2_1/c$ .

These crystallography data are obtained using a program in FORTRAN 10-H form monoclinic systems which is described in work.

#### RESUMEN

En el presente trabajo se determinan de forma precisa los parámetros cristalográficos de la celda elemental de la benzofuroina ( $C_{12}H_{10}O_3$ ), teniéndose:  $a = 10,672 \pm 0,003A^\circ$ ;  $b = 16,521 \pm 0,004A^\circ$ ;  $c = 5,586 \pm 0,001A^\circ$ ;  $\gamma = 110,45 \pm 0,03^\circ$ ;  $V = 922,81 A^{\circ 3}$  y grupo espacial  $P2_1/c$ .

El procesamiento de los datos fue realizado con auxilio de un programa escrito en FORTRAN 10-H, confeccionado especialmente para este tipo de trabajo.

#### INTRODUCCIÓN

La exactitud en la determinación de las distancias interplanares en el análisis de fases generalmente no supera el 0,1%. Cuando nos referimos a determinaciones precisas nos estamos refiriendo a aquellas determinaciones cuya exactitud es superior en 2 ó 3 órdenes. Por eso lo normal es que la exactitud en las determinaciones precisas en el momento actual requiere de un error en las distancias interplanares de 0,01% y en algunos casos se observan trabajos donde esta precisión es de 0,001% /1/.

En el momento actual el número de trabajos dedicados a las determinaciones precisas de los parámetros cristalográficos y al análisis de los errores ha crecido extraordinariamente, lo

cual obliga a afirmar que ha surgido una nueva línea dentro de las investigaciones usando difracción de rayos X denominada precisamente, "determinación precisa de los parámetros cristalográficos".

Un gran número de trabajos en la línea antes mencionada, demuestra que pequeñas desviaciones de los parámetros, que se observan en un material, generalmente están relacionadas con la presencia de centésimas e incluso milésimas de por ciento de impurezas isomórficas en los cristales que se investigan. Esto presenta gran interés para las investigaciones mineralógicas producto de que el contenido de impurezas estructurales está íntimamente relacionado con las condiciones de cristalización (de temperatura, de velocidad de crecimiento, de presión, de composición química del medio, etc.) y por ello es una señal importante cuando se estudia el polimorfismo estructural que caracteriza las condiciones de formación de las muestras investigadas.

Además la introducción de impurezas ejerce su influencia en las propiedades de los cristales y provoca que en ellos surjan tensiones internas, que en ocasiones provocan defectos que llegan a ser visibles o dislocaciones. Por otro lado el estudio de la introducción de impurezas en forma no adecuada está relacionada con la variación de las condiciones del crecimiento, siendo esto de interés para el estudio tanto de cristales sintéticos como naturales /1/.

Una gran significación tiene la determinación precisa de

los parámetros de la celda elemental cuando se estudian metales y aleaciones /2,3 y 4/ y aquí prácticamente el método de polvos resulta insustituible.

Todo esto, unido a que el método de polvos se utiliza hoy ampliamente en el análisis de materiales, y que además de los metales y aleaciones para los materiales de construcción, para los materiales cerámicos es único. Esto nos ha llevado a desarrollar en nuestro grupo de investigación la metódica de las determinaciones precisas de los parámetros de la celda elemental y su cálculo mediante el uso de un programa escrito en FORTRAN 10-H en forma automática.

#### DESARROLLO DEL TEMA

Para la determinación exacta de los parámetros de la celda elemental es imprescindible una selección cuidadosa y adecuada de los máximos de difracción sus índices de Miller /5/.

Esta cuestión ha sido analizada para redes cristalinas de diferentes simonía /6-11/.

La exactitud en la determinación de los parámetros de la celda elemental dependen de las relaciones entre los índices de las reflexiones.

Las recomendaciones para la selección de los mismos se dan en la tabla No. 1, tomada del trabajo de Afonina, Filatov y Frank-kamenetski /12/.

Los errores en la determinación de los parámetros se calcularon mediante las fórmulas que aparecen a continuación toma-

das de /10 y 12/.

(1)

$$\Delta a = a \left( \left| \frac{\Delta a^*}{a^*} \right| + \left| \operatorname{ctg} \alpha^* \Delta \alpha^* - \frac{\varphi_1^*}{\mu^*} \Delta \alpha^* \right| + \left| \frac{\varphi_2^*}{\mu^{*2}} \Delta \beta^* \right| + \left| \frac{\varphi_3^*}{\mu^{*2}} \Delta \gamma^* \right| \right)$$

y

$$\Delta \alpha = \operatorname{cosec} \alpha \left( \left| \frac{\Delta \alpha^* \operatorname{sen} \alpha^*}{\operatorname{sen} \beta^* \operatorname{sen} \gamma^*} \right| + \left| \frac{\Delta \beta^* \varphi_1^*}{\operatorname{sen}^2 \beta^* \operatorname{sen}^2 \gamma^*} \right| + \left| \frac{\Delta \gamma^* \varphi_2^*}{\operatorname{sen}^2 \beta^* \operatorname{sen}^2 \gamma^*} \right| \right) \quad (2)$$

pudiéndose por analogía escribir las ecuaciones que determinan los errores para b, c,  $\beta$  y  $\gamma$ .

En (1) y (2):

$$\Delta a^* = \left| \frac{\Delta A}{2a^*} \right| \quad (3)$$

$$\Delta \alpha^* = \left| \operatorname{ctg} \alpha^* \left( \left| \frac{\Delta D}{D} \right| + \left| \frac{\Delta B}{B} \right| + \left| \frac{\Delta C}{2C} \right| \right) \right| \quad (4)$$

Lo cual puede ser escrito por analogía para  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\beta^*$  y  $\gamma^*$ .

En (3) y (4):

$$\Delta A = \sum_{\substack{i \neq j \neq k \\ l \neq u \neq v \\ 1}}^6 \Delta \left( \frac{1}{d_i^2} \right) \begin{vmatrix} K_j^2 & l_j^2 & K_j l_j & h_j l_j & h_j K_j \\ K_s^2 & l_s^2 & K_s l_s & h_s l_s & h_s K_s \\ K_t^2 & l_t^2 & K_t l_t & h_t l_t & h_t K_t \\ K_u^2 & l_u^2 & K_u l_u & h_u l_u & h_u K_u \\ K_v^2 & l_v^2 & K_v l_v & h_v l_v & h_v K_v \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 2 & 1/2 \\ & \Delta \end{vmatrix} \quad (5)$$

En (5):

En (5)

$$\Delta = \begin{vmatrix} h_1^2 & K_1^2 & l_1^2 & K_1 l_1 & h_1 l_1 & h_1 K_1 \\ h_2^2 & K_2^2 & l_2^2 & K_2 l_2 & h_2 l_2 & h_2 K_2 \\ h_3^2 & K_3^2 & l_3^2 & K_3 l_3 & h_3 l_3 & h_3 K_3 \\ h_4^2 & K_4^2 & l_4^2 & K_4 l_4 & h_4 l_4 & h_4 K_4 \\ h_5^2 & K_5^2 & l_5^2 & K_5 l_5 & h_5 l_5 & h_5 K_5 \\ h_6^2 & K_6^2 & l_6^2 & K_6 l_6 & h_6 l_6 & h_6 K_6 \end{vmatrix}$$

Es evidente que en forma análoga pueden escribirse las expresiones para B, C, D, E y F. Aquí  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  son los parámetros de la red inversa y  $A = a^{*2}$ ;  $B = b^{*2}$ ;  $C = c^{*2}$ ;  $D = 2b^*c^*\cos \alpha^*$ ;  $E = 2a^*c^*\cos \beta^*$  y  $F = 2a^*b^*\cos \gamma^*$ ;  $\mu^* = (1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2\cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*)^{1/2}$ ;  $\varphi_1^* = \sin \alpha^* (\cos \alpha^* - \cos \beta^* \cos \gamma^*)$ ; (y análogamente para  $\varphi_2^*$  y  $\varphi_3^*$ );  $\Delta \sqrt{d_1^2} = 4\sin 2\theta \Delta \theta / \lambda^2$ .

Es evidente que el resto de las singonias son casos particulares de la triclinica.

Es conveniente el uso de algoritmos programados que permitan el cálculo exacto de los parámetros /13/ aunque la utilización del cálculo electrónico a pesar que acelera y automatiza el procedimiento de cálculo no elimina las dificultades del mismo /14/

También la tarea de la determinación precisa de los parámetros de la celda elemental obliga a tener en consideración los errores sistemáticos y casuales tales como: la absorción /15,16/, la refracción /17/, la variación de la temperatura /1/, la dispersión horizontal y vertical del haz incidente

/1/, errores casuales /18/, así como los particulares del trabajo con el difractor /19/.

Teniendo en cuenta lo antes expuesto, pasemos a describir los pasos seguidos en nuestro trabajo:

La benzofuroina de fórmula química  $C_{12}H_{10}O_3$ , utilizada fue sintetizada de acuerdo con el método propuesto por Hartman y Dicken /20/. Posteriormente se obtuvo un patrón de difracción de la misma en el difractor siguiendo el método de los polvos. Una vez que se obtuvo el patrón de difracción se procedió a la asignación de los índices a las reflexiones obtenidas, para esto se siguió el criterio adoptado por Fajardo, Drumruth y Pomes /21/ por la semejanza que también presenta la benzofuroina con la furoina.

El diagrama totalmente enumerado fue sometido al criterio de Wulf / 21 /, para comprobar la confiabilidad en las asignaciones de los índices a las reflexiones, arrojando el mismo resultado satisfactorio. Con el diagrama de polvo correctamente enumerado se procede al cálculo preciso de los parámetros de la celda elemental y sus errores correspondientes. Esto se realiza con el auxilio de un programa en FORTRAN 10-H confeccionado por nosotros especialmente para este tipo de cálculo. El mismo utiliza como datos de entrada los índices de Miller h,k,l de cuatro reflexiones, los valores de  $\theta_{hkl}$  correspondientes a esas reflexiones y un conjunto de constantes que permiten realizar el cálculo preciso de los parámetros directos y recíprocos de la celda elemental y errores respecti-

vos para el caso de la singonía monoclinica.

Las líneas seleccionadas para el cálculo se escogieron de acuerdo con el criterio dado por /12/.

El programa también puede ser utilizado para la comprobación de la correcta asignación de los índices a las reflexiones del diagrama de polvo. Un criterio empleado por los autores en este sentido fue seleccionar tres de las reflexiones más confiables como fijas a la hora de introducir los datos y efectuar una sucesión de cálculos introduciendo como cuarta línea la que se desea comprobar su correcta asignación. Si a la línea se le ha asignado correctamente sus índices  $hkl$ , los valores de los parámetros directos y recíprocos de la celda elemental no deben de cambiar sensiblemente. Este criterio empleado por los autores no excluye la posibilidad del empleo de programa de otros; de hecho, nosotros hemos empleado el programa con otros criterios en ocasiones.

El diagrama de polvo para la benzofuroina fue obtenido en un rango de  $2\theta = 110^\circ$  con radiación de cobre filtrada, obteniéndose un total de 24 reflexiones las cuales fueron enumeradas totalmente (ver tabla No. 2). El diagrama enumerado fue sometido al criterio de Wulf, dando como resultado  $M = 17$ , indicando esto que la asignación de los índices al patrón es satisfactorio.

Para el cálculo preciso de los parámetros y sus errores se seleccionaron las reflexiones 200, 040, 111 y la  $1\bar{4}1$ , obteniéndose los siguientes resultados:  $a = 10,672 \pm 0,003\text{Å}$  ;

$$b = 16,521 \pm 0,004\text{Å} ; c = 5,586 \pm 0,001\text{Å} ; \gamma = 110,45 \pm 0,03^\circ.$$

El tiempo de máquina empleado en el cálculo fue de 17 segundos. Se anexa el listado del programa.

#### CONCLUSIONES

El programa utilizado para el cálculo preciso de los parámetros de la celda elemental y sus errores que se emplea en trabajo es adecuado, brindando el mismo una economía de tiempo y una precisión como la que se requieren para este tipo de trabajo.

Se caracterizó cristalográficamente la benzofuroina ( $C_{12}H_{10}O_3$ ) teniendo: singonía monoclinica, grupo espacial  $P2_1/c$  y parámetros cristalográficos  $a = 10,672 \pm 0,003\text{Å}$  ;  $b = 16,521 \pm 0,004\text{Å}$  ;  $c = 5,586 \pm 0,001\text{Å}$  ;  $\gamma = 110,45 \pm 0,03^\circ$ .

El método seguido para la asignación de índices recomendado por /21/ es correcto.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 Frank-Kamenetskii. Rukovodstvo po Rentgenovskomy issledovaniu Mineralov. Leningrad, Nedra, 1975.
- 2 Fajardo F., Revista Científica de la Univ. de Ote., Serie Ciencias Naturales y Matemática, Año I, No. 2,3, 1977.
- 3 Fajardo F., Revista Científica de la Univ. de Ote., Serie Ciencias Naturales y Matemática, Año I, No. 2,5, 1977.
- 4 Lipson H., and Steeple H., Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns, McMillan, London, 1970.
- 5 Cernohorsky M., Ceskosl. Akad. Ved. Bruenski Zaklad Prace 31, 2, 1959.
- 6 Cernohorsky M., Czechol. J. Phys. B10, 225, 1960.
- 7 Zubenko V. V., Kristallografia, 13, 5, 776, 1968.
- 8 Ozol N. K., Aevich A. P., Arinch E., Izv. A. N. Latu/SSP, 1, 2, 1962.
- 9 Zaslauksii A. I., Kristallografia, 13, 2, 232, 1968.
- 10 Filatov S. K., Frank-Kamenetskii, V. A., Kristallografia 14, 6, 976, 1969.
- 11 Filatov S.K., Frank-Kamenetskii, V.A., Kristall und Technik, 2, 4, 1967.
- 12 Afonina G. G., Filatov S. K., Frank-Kamenskii V. A., Kristallografia 17, 1, 214, 1972.
- 13 Afonina, G. G., Kandidatskaia dissertatsia, Irkustk, 1973, SO ANSSSR. Int. Geojimii.
- 14 Vainshtein B. K., Sovremennaia Kristallografia, Izd. Nauka, Moskva, 1979.
- 15 Hadding A., Mins. Zentrall. Min. Geol. Paleont, 20, 631-636, 1920.
- 16 Straumanis M. E., Acta Cryst. 13, 10, 818, 1960.
- 17 Mirkin L. I., Spravochnik po Rentgenostrukturnova Analiza Polikristallov Izd. Fiz-Mat., Moskva, 1961.
- 18 Kassandrova O. N., Levedov V. V., Obrabotka Resultatev Nabliudenií Izd. Fiz-Mat., Moskva, 1970.
- 19 Jeiker D. M., Zevin L. S., Rentgenovkaia Difraktometria Izd. Fiz-Mat., Moskva, 1963.
- 20 Hartman W. W. and Dicken U.B., J. Am. Chem. Sec. V55, p 1228 (1933).
- 21 Fajardo F., Durruthy, Pomes R., Revista Cubana de Física (presentado para su publicación).

TABLA No. 2.- Patrón de difracción de la benzofuroina

$h\ k\ l$	$d(\text{calculado})$	$d(\text{observado})$	$I/I_e$ (visual)
1 0 0	10,000	9,935	50
$\bar{1}$ 2 0	7,524	8,475	50
0 2 0	7,740	7,749	5
1 2 0	5,291	5,392	2
2 0 0	5,000	5,000	10
1 1 1	4,439	4,439	20
$\bar{1}$ 4 0	4,127	4,254	5
$\bar{1}$ 3 1	3,890	4,043	4
0 4 0	3,869	3,869	80
0 3 1	3,790	3,811	100
$\bar{2}$ 3 1	3,480	3,509	5
$\bar{1}$ 4 1	3,319	3,319	5
$\bar{3}$ 1 1	2,978	3,015	2
$\bar{3}$ 2 1	2,992	3,011	2
$\bar{3}$ 3 1	2,898	2,886	10
1 4 1	2,807	2,815	2
$\bar{1}$ 6 0	2,740	2,738	2
2 3 1	2,704	2,706	2
$\bar{4}$ 4 1	2,314	2,316	2
4 6 0	2,225	2,229	2
4 1 1	2,160	2,160	2
1 5 2	1,942	1,942	2
1 7 1	1,896	1,896	2
4 5 2	1,818	1,820	2

SINGONIA	PARÁMETROS					$\gamma$
	A	B	C	$\alpha$	$\beta$	
TRICLÍNICA	$Kb \ll h \ll c$	$ha \ll Kb \gg c$	$ha \ll c \gg Kb$	Kl-Máximo con l-Mínimo y $Kb \approx lc$	hK-Máximo con l-Mínimo y $ha \approx Kb$	idem
MONOCLÍNICA	idem	idem	idem	—	—	—
RÓMBICA	"	"	"	—	—	—
TETRAGONAL	$(h^2 + k^2) \gg a \gg c$					
HEXAGONAL	$(h^2 + h^2 + k^2) \gg a \gg c$					

TABLA I. RECOMENDACIONES DE SELECCIÓN DE LAS REFLEXIONES PARA LA DETERMINACIÓN PRECISA DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA ELEMENTAL.

CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO TECNOLÓGICO PARA LA  
FABRICACIÓN DE UNA MEMORIA EPROM

C. Dr. Magali Estrada del Cueto  
C. Dr. José Folgueras Méndez

ABSTRACT

In this paper the main processes of a technology for the fabrication of an EPROM memory employing N-channel MOS double-polysiticon gates are presented.

The most important requirements are pointed out and some aspects related to metal-semiconductor contacts, MOS capacitors and the implanted transistors employed are discussed.

## RESUMEN

En el trabajo se resumen los principales procesos de una tecnología para la fabricación de una memoria EPROM con celdas formadas por transistores MOS canal N con doble compuerta de polisilicio.

Se señalan los requisitos que debe cumplir la tecnología y se discuten algunos aspectos de interés relacionados con los contactos metal-semiconductor, los condensadores MOS y los transistores implantados que se utilizan en la memoria.

## INTRODUCCIÓN

Las memorias de lectura solamente, eléctricamente programables y reprogramables (EPROM) son ampliamente utilizadas en la actualidad, siendo una de sus aplicaciones más generalizadas las memorias microprogramables para los equipos en base a microprocesadores. Su estructura está formada fundamentalmente por transistores MOS canal N y celdas de memoria del tipo de un transistor por celda con dos compuertas de polisilicio. La utilización de transistores canal N ha permitido disminuir los tiempos de acceso y hacerlos compatibles con los tiempos de trabajo de los microprocesadores MOS, en unión

de los cuales se utilizan. Las celdas con dos compuertas de polisilicio constan de un solo transistor de pequeñas dimensiones, con lo que se aumenta la densidad de componentes de la matriz de memoria y por lo tanto se posibilita realizar memorias de mayor capacidad por chip.

La secuencia tecnológica típica para la realización de transistores canal N con compuerta de silicio es bastante conocida y utilizada desde hace años [1]. Sin embargo, la celda EPROM, Fig. 1, presenta algunas peculiaridades en la tecnología de fabricación con respecto a la tecnología típica, que están relacionadas con la presencia de los dos niveles de polisilicio con un óxido entre ellos que debe ser de alta calidad y con las dimensiones del canal requerido para lograr que los electrones se aceleren por el campo eléctrico hasta energías superiores a la necesaria para vencer la barrera de Si-SiO<sub>2</sub> y poder provocar inyección de estos en el óxido [2]. En otros trabajos [3], [4] se ha señalado que en algunos de los circuitos internos de la memoria, como son el selector de chip y el amplificador de sensado se utilizan transistores con dos valores diferentes de voltaje de umbral  $V_{T0}$ , lo que implica que al menos uno de ellos debe obtenerse mediante implantación. Además en el circuito se emplean resistencias de carga y capacitores MOS por inversión y sin inversión, todos los cuales deben ser construidos empleando la misma secuencia tecnológica.

En el presente trabajo se describe una secuencia tecnológica que toma en consideración los factores mencionados, permitiendo la realización de una memoria EPROM y se analizan los procesos que permitan la realización de los diferentes elementos en el chip.

Elementos básicos y secuencia tecnológica. La secuencia tecnológica debe permitir la obtención en el chip de los siguientes elementos básicos:

- 1.- transistores canal N con voltaje de umbral ( $V_{T0}$ ) positivo y cercano a cero de manera que el voltaje de umbral con polarización de -5V al substrato sea del orden de 1 V.  
(  $V_T'$  )
- 2.- Transistores canal N cuyo  $V_{T0}$  sea del orden de 3V.
- 3.- Celdas con dos niveles de polisilicio (Fig. 1) con  $V_{T0}$  de 6V.
- 4.- Resistencias que pueden tomar valores de decenas de kilo-Ohms.
- 5.- Condensadores MOS por inversión y sin inversión para los inversores con boot strap.

Con vistas a cumplimentar el punto 1 se parte de una lámina tipo P de 2 a  $2,5 \cdot 10^{15}$  Ohms-cm<sup>-3</sup> y de orientación (100), con lo cual se obtiene un  $V_{T0}$  del orden de 0,1V y un  $V_T'$  de alrededor de 1,3V.

La secuencia tecnológica para realizar los elementos señalados consta de 8 máscaras y de los siguientes procesos:

- 1) Crecimiento de óxido inicial
- 2) Fotograbado de cajón de implantación 1 (máscara M1)
- 3) Implantación P de Boro en las áreas donde posteriormente se encontraran las celdas, los transistores implantados y las resistencias.
- 4) Fotograbado para abrir hasta el silicio en las zonas donde al final quedará óxido fino (máscara M2)
- 5) Deposición de óxido de silicio SiO<sub>2</sub>
- 6) Fotograbado para abrir las zonas donde posteriormente se encontrarán las resistencias y los drenajes y fuentes de las celdas de memoria (máscara M3)
- 7) Implantación 2 de arsénico para formar los drenajes y fuentes de las celdas y las resistencias de carga.
- 8) Quitar el SiO<sub>2</sub> depositado en el paso 5
- 9) Crear el óxido fino primero, (OF1).
- 10) Deposición de polisilicio 1 (poli 1) dopado con arsénico y óxido para el fotograbado.
- 11) Fotograbado de poli 1 para formar la compuerta flotante de las celdas, el primer nivel de interconexión y el poli silicio que cubre las áreas de resistencia. Se abre hasta el silicio en las zonas definidas por el fotograbado M2.
- 12) Crecimiento del segundo óxido fino OF2.
- 13) Deposición de polisilicio 2 (poli 2) y del óxido del fotograbado.

- 14) Fotograbado de polisilicio 2 para definir las compuertas de los transistores implantados y no implantados, segundo nivel de interconexión y segunda compuerta de las celdas (máscara M5).
- 15) Difusión  $N^+$  para formar drenaje y fuente de los transistores y difundir las compuertas de poli 2.
- 16) Fotograbado de contacto (máscara M6).
- 17) Deposición de aluminio para contactos, tercer nivel de interconexión.
- 18) Fotograbado de aluminio para definir interconexiones (máscara M7).
- 19) Pasivación final y tratamiento térmico a baja temperatura.
- 20) Fotograbado de pasivación para descubrir las zonas donde irán las soldaduras de los alambres a los contactos del chip.

Pasaremos a analizar brevemente el objetivo y características de los pasos más interesantes.

Características del proceso tecnológico. El proceso de implantación 1 tiene varios objetivos. Primero, al aumentar la concentración de impurezas de boro en el sustrato impide que se formen los transistores parásitos bajo el óxido grueso, al aumentar el  $V_{T0}$  de éstos hasta un valor superior al valor máximo de polarización que se utiliza en la pastilla y que es de 30V durante la programación. Además esta implantación sirve para formar los cajones donde después irán los transisto-

res implantados con un  $V_{T0}$  de alrededor de 3V. Esto se logra mediante una implantación de  $3 \cdot 10^{13}$  iones de boro a 25 keV. (Fig. 2).

Por último, en las zonas donde irán las resistencias se implanta boro para aumentar la concentración de impurezas del sustrato y buscar que la implantación de arsénico posterior que forma las resistencias, tenga aún mayor resistividad. El proceso se ajusta a unos 35 Ohms/ $\square$ .

El proceso de implantación 2 sirve como acabamos de decir, para formar las resistencias, pero además se usa para la formación del drenaje y fuente de las celdas de memoria. Como este proceso lleva bastantes tratamientos térmicos a alta temperatura (TTAT) posteriores a su realización, debido a la necesidad por lo menos de oxidar los 125nm para formar el  $OP_2$ , esta implantación se hace con arsénico.

Un aspecto interesante es que la celda de memoria no es autoalineada, ya que su drenaje y fuente se definen por la máscara M3, que es un fotograbado sobre óxido, anterior a la deposición de poli 1. De esta forma se obtiene la dimensión del canal del orden de 4 micrómetro, casi el límite de la resolución del fotograbado convencional. Esto sería bastante más difícil de lograr con un fotograbado sobre polisilicio. En la Fig. 3 puede verse una superposición de las máscaras M2, M3 y M4 para la matriz de la memoria. Los motivos de esta máscara M3 tienen una geometría muy sencilla (líneas paralelas), lo que favorece también la repetibilidad y productividad del

proceso que resulta el más crítico de todos.

La deposición de polisilicio se realiza a partir de fase va por en presencia de silano ( $\text{SiH}_4$ ). El primer polisilicio se deposita con un espesor del orden del micrómetro, algo más grueso que lo típico, ya que el mismo debe pasar un proceso largo de oxidación térmica durante la formación del OP2. Además se deposita en presencia de arsenamina ( $\text{AsH}_3$ ) para doparlo con arsénico durante el proceso de deposición. El segundo polisilicio tiene el espesor típico del orden de los 500nm y se deposita intrínseco, dopándolo posteriormente durante el paso 15.

Los dos óxidos finos se crecen hasta un espesor del orden de 125 nm.

La difusión  $\text{N}^+$  final se utiliza para la formación de los drenajes y fuentes de los transistores, así como para los contactos con aluminio. Esto se debe a que como es conocido la formación del contacto óhmico con aluminio requiere de una zona de alta concentración de fósforo ( $\text{N}^+$ ) y de un tratamiento térmico a baja temperatura (TTBT). Por este motivo en los lugares donde se van a realizar los contactos con el aluminio se evita que haya implantación de boro, ya que la difusión de fósforo sobre la zona de implantación P produce una zona de menor conductividad que sobre el sustrato, por lo que se obtendría un contacto Al-Si de peores características. En la Fig. 4 puede observarse la marca de las zonas de no implantación en los lugares donde se abren los huecos de contacto pa-

ra el drenaje de las celdas, antes del depósito de aluminio, también puede verse la compuerta 1 y la compuerta 2.

Los condensadores por inversión de los inversores con bootstrap son necesarios para disminuir los transitorios y subir los niveles de voltaje y se realizan con el OP2, poli 2 y difusión  $\text{N}^+$ , quedando un electrodo en la zona de difusión  $\text{N}^+$  y otro en el poli 2.

Los condensadores sin inversión se realizan utilizando como electrodos el poli 1 y el poli 2, o el poli 1 y la zona de implantación N y como dieléctrico el OP2. El inversor con estos tipos de condensadores se realiza según el esquema de la Fig. 5a, donde C1 y C2 son los condensadores en cuestión. En la Fig. 5b se muestra un corte transversal de las zonas del capacitor y del transistor. En la Fig. 6 se muestra la topología del circuito de la Fig. 5a. Estos condensadores sin inversión se usan cuando el voltaje entre la compuerta y la fuente del transistor es menor que  $V_{\text{TP}}$  y no se produce la inversión ni la capacidad deseadas. La topología viene dada por la secuencia tecnológica utilizada.

Por último, los dos niveles de polisilicio también se utilizan como dos niveles de interconexión tal y como se muestra en la Fig. 3.

## CONCLUSIONES

En el trabajo se ha presentado una secuencia tecnológica para la fabricación de memorias EPROM. Se ha explicado los objeti-

vos de diferentes procesos utilizados y algunas de sus características, así como la forma de realizar los diferentes elementos que componen el chip.

#### BIBLIOGRAFÍA

- 1 J. J. Barnes y otros, Solid State Electronics, Vol. 21, 521-529 (1978).
- 2 A. Scheibe, H. Schulte, IEEE Tran. on ED-24, No. 5, 600 (1977).
- 3 J. Folgueras, M. Estrada, Segunda Conferencia Científica ISPJAE, Resúmenes pag. 78, Ref. 149 (1979).
- 4 M. Estrada, J. Folgueras, Segunda Conferencia Científica ISPJAE, Resúmenes pag. 79 Ref. 150 (1979).

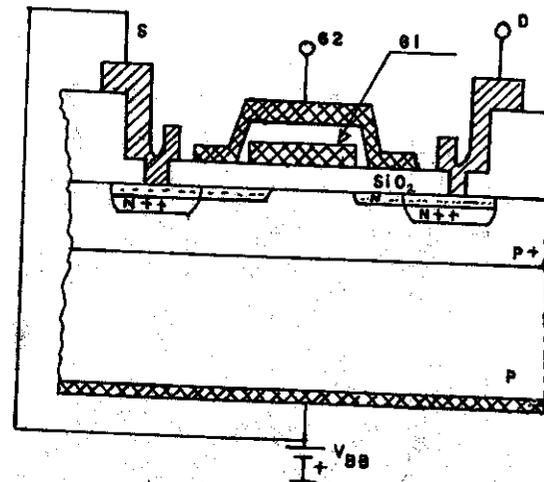


Figura 1

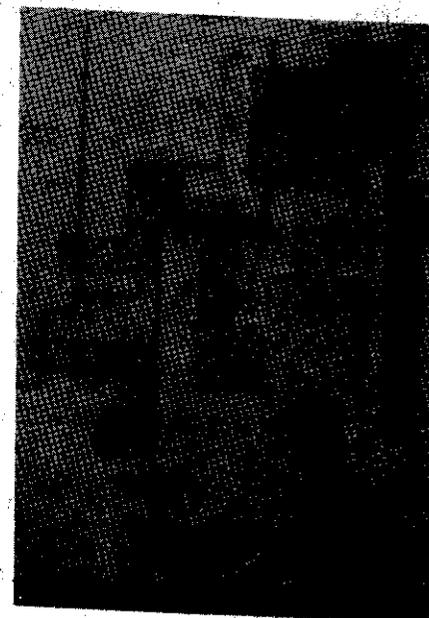


Fig. 2 (1) transistor implantado; (2) cajón de implantación para evitar transistores parásitos. La línea punteada marca el borde exterior de la zona implantada.

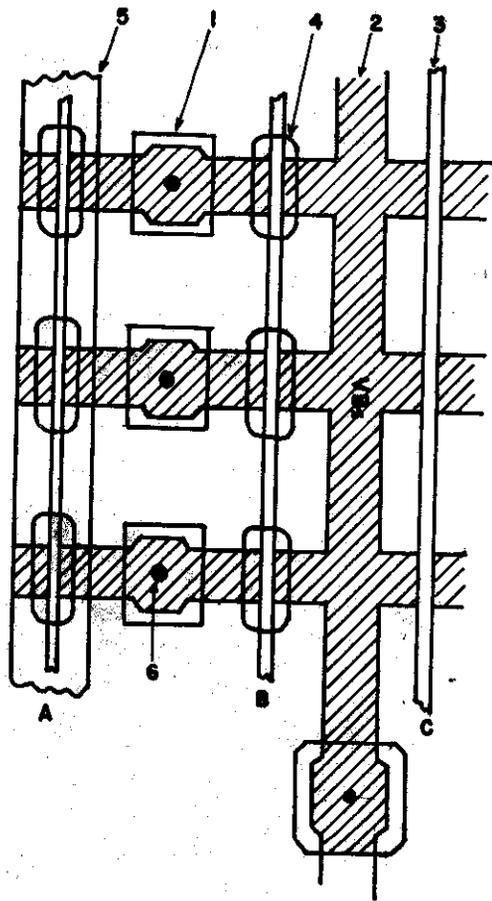


Fig. 3 1) cajón de implantación-máscara M1 (2) cajón de óxido fino-máscara M2 (3) zona de no implantación N-máscara M3 (4) primer polisilicio-máscara M4 (5) segundo polisilicio-máscara M5 (6) hueco de contacto-máscara M6 (A) celdas con superposición de las máscaras M1, M2, M3, M4, y M5 (B) celdas con superposición de las máscaras M1, M2, M3, y M4 (C) celdas con superposición de las máscaras M2 y M3.

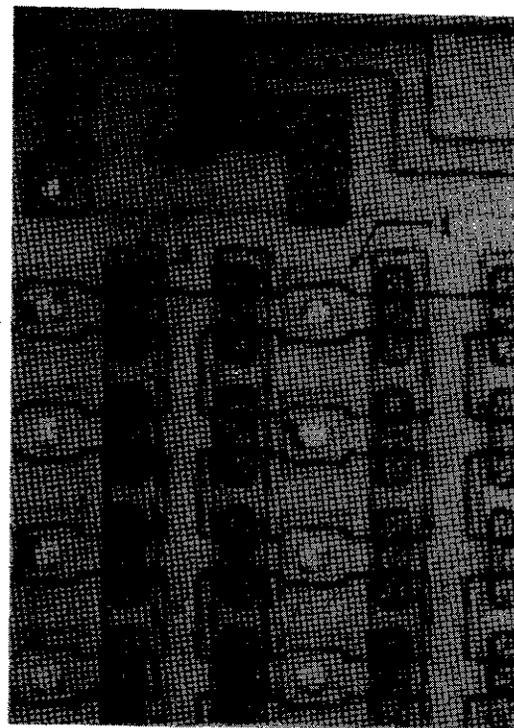


Fig. 4 (1) marca de las zonas de no implantación en los lugares donde se abren los huecos de contacto. (2) dos niveles de interconexión con polisilicio (3) compuerta 2 ; (4) compuerta 1

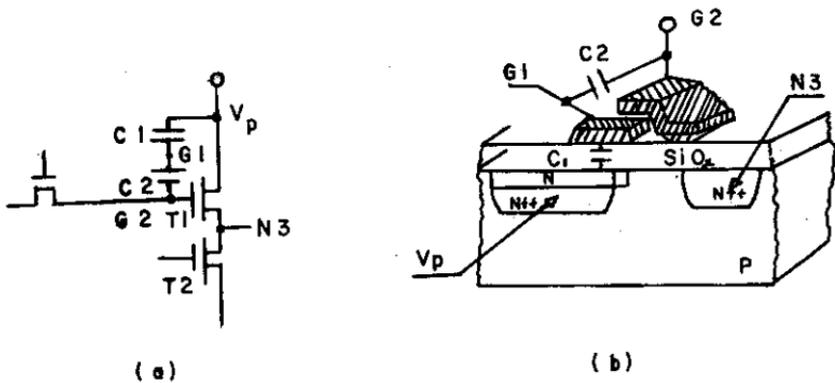


Figura 5

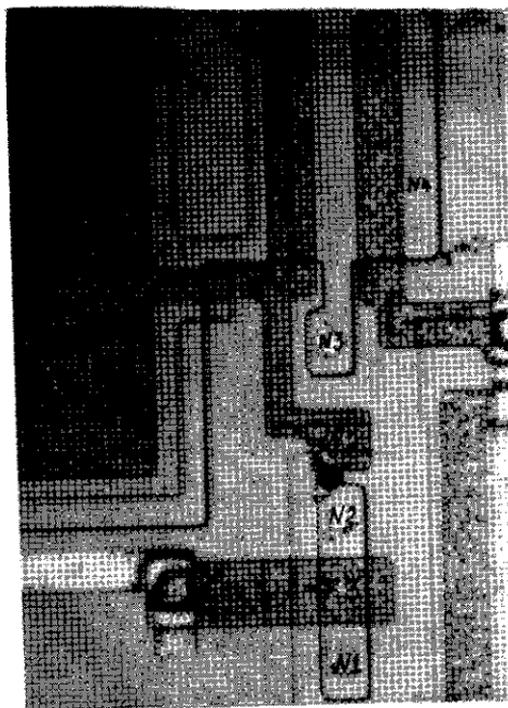


Figura 6

## SOBRE LA SENSIBILIDAD DINAMICA DE UN AMPLIFICADOR DE LECTURA DE MEMORIA RAM

Ing. René López  
C.Dr. Antonio Cerdeira

### ABSTRACT

In dynamic random access memories, read amplifiers employed with one-transistor memory cells must detect small charge variations in the bit lines; therefore, it requires of a minimal sensitivity for its adecuated operation.

In this paper the factors which influence upon the dynamic sensitivity of a type of amplifier employed in these memories are analyzed and the corresponding results are compared with those obtained from an analysis of the states sensitivity.

A criterion to predict the reach of the amplifier's minimal sensitivity is proposed based on the comparison of dynamic and static characteristics.

#### RESUMEN

En las memorias de acceso aleatorio dinámicas, los amplificadores de lectura de las celdas de memoria de un transistor deben poder detectar pequeñas variaciones de carga en las líneas de bit, por lo cual se requiere de una sensibilidad mínima para su adecuado funcionamiento. En el presente trabajo se analizan los factores que influyen en la sensibilidad dinámica de un tipo de amplificador de los utilizados en estas memorias y se comparan los resultados con los obtenidos del estudio de la sensibilidad estática. Se propone un criterio para

predecir cuál debe ser la sensibilidad mínima que debe tener el amplificador, en base a la comparación de las características dinámicas y estáticas.

#### INTRODUCCIÓN

En la década pasada el desarrollo vertiginoso de las memorias de acceso aleatorio se debe a la reducción de la celda de almacenamiento de la información. En las de mayor nivel de integración se utiliza la llamada celda de 1 transistor, donde la información se almacena en un capacitor MOS, dándose acceso a dicho capacitor a través de 1 solo transistor. Las dimensiones de dicha celda están determinadas por la capacidad del amplificador de detectar la información almacenada, ya que la magnitud de la señal que debe ser detectada es proporcional a las dimensiones de la celda (1-2).

La capacitancia de la celda de almacenamiento es del orden de 0,1 pF., lo cual implica que el amplificador debe ser capaz de detectar una diferencia de potencial de 200-300 mV. Este amplificador es básicamente un circuito biestable (BE) al cual se le aplica inicialmente el mismo potencial a ambos nodos del mismo y posteriormente se conecta la celda a uno de los nodos del BE, produciéndose una inyección o eyección de carga de ese nodo, lo que define una diferencia de potencial entre los nodos y por tanto el estado final. En una situación de simetría ideal, en las ramas del biestable la detección de una cantidad infinitesimal de carga en uno de los nodos, pro-

ducirá un desbalance entre los nodos y el BE pasará a uno de sus dos estados estables.

Pero como la simetría total es prácticamente imposible, ya que no existen dos dispositivos idénticos en la realidad, la magnitud de carga necesaria para desbalancear el BE a un estado prefijado es función del desbalance existente entre las dos ramas del mismo y debido a las diferencias entre los dispositivos de cada rama, a mayor desbalance, menor es la llamada sensibilidad del amplificador.

En (3) se determinó la influencia de las variaciones de los parámetros de los transistores del BE en la diferencia de potencial entre nodos que se requiere para definir un estado u otro. Este parámetro del BE se le llamó sensibilidad cuasielectrónica  $S_e$ . Este estudio se realizó para tener criterios de diseño y de la repetibilidad necesaria en la tecnología utilizada. El objetivo del presente trabajo es determinar la influencia de las variaciones de los parámetros estudiados en (3) en la sensibilidad dinámica  $S_d$ , es decir teniendo en cuenta todos los efectos capacitivos y las inyecciones de carga asociadas a las mismas; para obtener criterios de diseño para determinar la diferencia de potencial mínima que se requiere entre nodos del BE para su operación normal como amplificador de lectura, o sea el umbral mínimo para su correcta operación.

### Modelado del amplificador estudiado

El amplificador estudiado es básicamente el descrito en (3) con la diferencia que se le han añadido a ambos lados del BE celdas de referencia como se muestra en la Fig. 1.  $M_{d4}$  y  $M_{d5}$  constituyen los transistores de las celdas de referencia, donde la capacitancia  $C_{sd}$  es igual a  $C_{s1}$  y  $C_{s2}$ . Aquí  $C_{b4}$  y  $C_{b5}$  representan la capacidad de la línea de bit asociada a cada nodo del amplificador.

Para estudiar el comportamiento dinámico de este amplificador se requiere definir una secuencia de pulsos que permita una operación del circuito en la forma más cercana posible a la real en una memoria.

La secuencia de pulsos utilizados se muestra en la Fig. 2. Se explicarán brevemente los intervalos principales de la misma.

A - (0 a 80 nseg) - Se define un estado estable del BE, forzando nuevamente un potencial en el nodo 4, puede ser un "0" ó un "1".

B - (80 - 90 nseg) - Se desconectan los transistores  $M_{61}$  y  $M_{62}$ , dejando almacenada la información en  $C_{s1}$  y  $C_{s2}$ .

C - (90-110 nseg) - Se activa  $M_5$  cortocircuitando ambos nodos 4 y 5. Se obtiene un potencial de cortocircuito igual en los nodos y las líneas de bit.

D - (110-130 nseg) - Se desactiva el BE, dejando flotar los nodos. Las celdas de referencia siguen las variaciones de los nodos, teniendo en cuenta los efectos capacitivos.

E - (130-170 nseg) - Se desactivan las celdas de referencia. Todo preparado para efectuar la lectura.

F - (170-210 nseg) - Se conecta la celda de almacenamiento  $C_{s1}$  al nodo 4 y la celda de referencia  $C_{sd}$  al nodo 5, desbalanceándose los nodos según sea la carga de  $C_{s1}$  con respecto a la de  $C_{sd}$ . Se producirá una redistribución de cargas entre capacitores.

G - (210 nseg en adelante) - Se activa el BE, definiéndose uno de sus dos estados estables, en función del desbalance que se alcanzó.

La lectura será correcta si el desbalance entre nodos sobrepasa el umbral mínimo de la sensibilidad del amplificador, si no dará una lectura incorrecta.

El análisis dinámico planteado sólo es posible de realizar con ayuda de un programa de simulación en computadora. En este caso se utilizó el CIME 51 (ver (4)).

El modelo de los transistores MOS utilizado en el mencionado programa es de primera aproximación de Schichman y Hodges. Como se sabe, la expresión para la corriente de drenaje en este modelo viene dada por:

$$I_{DS} = K (V_{GS} - V_T) \left[ (V_{GS} - V_T) \lambda V_{DS} \right] \text{ saturación}$$

$$I_{DS} = K V_{DS} \left[ (2 \lambda) (V_{GS} - V_T) - V_{DS} \right] \text{ no saturación}$$

$$\text{donde } K = 1/2 C_0 \mu_0 \frac{Z}{L}$$

$V_{GS}$  - voltaje compuerta surtidor

$V_{DS}$  - voltaje drenaje surtidor

$V_T$  - voltaje umbral

$C_0$  - capacitancia del óxido fino por unidad de área

$\mu_0$  - movilidad de los portadores en el canal

$Z, L$  - ancho y largo del canal.

$\lambda$  = factor empírico que tiene en cuenta el acortamiento del largo del canal.

Los parámetros tecnológicos y de los transistores coinciden con los de (3). Para establecer la comparación con los resultados, se detallan a continuación:

- Concentración del sustrato  $N_B = 1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (1 ohm. cm, P)

- Espesor del óxido fino  $X_0 = 0,1 \mu\text{m}$

- Conc. de estados superficiales  $N_{SS} = 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

- Potencial de contacto Si-PoliSi  $\psi_{MS} = -0,9 \text{ volt}$

- voltaje umbral  $V_T = 1,08 \text{ volt}$

Dimensiones de los transistores:

de carga ( $T_{11}, T_{12}$ )  $Z = 8 \mu\text{m}$   $L = 11 \mu\text{m}$   $K = 8,2 \mu\text{A/V}^2$

de control ( $T_{21}, T_{22}$ )  $Z = 80 \mu\text{m}$   $L = 7 \mu\text{m}$   $K = 128 \mu\text{A/V}^2$

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN

Los resultados obtenidos de la simulación para los casos señalados se muestran en la tabla I, para cuando se lee un "0" en el nodo 4 y en la tabla II también se muestran los resultados obtenidos para cuando se lee un "1" en el nodo 4.

En la Fig. 2b. se muestran las curvas de salida de la simulación para un caso, a partir de las cuales se pudieran calcular los datos requeridos.

En la tabla I, los 170 nanosegundos corresponden (ver Fig. 2) al instante en que los nodos del BE están flotando y los 220 nanosegundos después que ha sido activado el BE. De estas tablas podemos observar que:

- a) El voltaje igual en ambos nodos en los 170 nseg. es ligeramente inferior al de cortocircuito del análisis estático, lo cual se justifica por las variaciones de carga a través de los acoplamientos capacitivos en régimen dinámico. Este momento corresponde al instante inicial del proceso de lectura y lo llamaremos por generalización de cortocircuito.
- b) La diferencia de voltaje entre los nodos 4 y 5 en el punto de inicio de lectura es de 1 mV, lo cual está perfectamente dentro del error de cálculo numérico del programa.
- c) Hay casos en que en los 220 nseg., después de activado el BE, el nodo 4 tiene menos tensión que el nodo 5 (por ejemplo, el caso de -10% en beta del transistor de control  $M_{21}$  donde el voltaje del nodo 4 es de 2,947 volt y el del nodo 5 de 3,115 volt) indicando, aparentemente en este punto una lectura correcta. Sin embargo, vemos que en las observaciones se plantea que la misma fue errónea, es decir, el nodo 4 leyó un "1" lógico. A esta situación aparentemente ilógica se le da respuesta en la comparación que se hará con el estudio en régimen estático del BE, presentado a

continuación.

- a) La diferencia de voltaje entre los nodos 4 y 5 es diferente en el caso de lectura de un "1" ó de un "0". Esto se debe a la diferencia de inyecciones de carga, dados los diferentes niveles de voltaje a que se encuentra la celda de almacenamiento.

En las figuras 3, 4, 5 y 6 se han repetido las bisectrices y separatrices obtenidas en el análisis estático realizado en (3), sobre las cuales se han llevado los datos de las tablas I y II.

Del análisis de las figuras se puede señalar:

- a) El punto de cortocircuito disminuye de 3,2 V a 2,3 V, debido a la carga extraída de los nodos 4 y 5 al desactivar  $M_5$ .
- b) Al desbalancear el BE, variando los parámetros de los transistores, este nivel de 2,3 V aumenta o disminuye a lo largo de la línea de cortocircuito en mayor o menor medida, notándose que los efectos son más pronunciados para variaciones en los parámetros de la carga.
- c) La redistribución de cargas durante el sensado de la información más las variaciones de carga al activarse el BE provocan una diferencia de potencial entre los nodos 4 y 5, donde el voltaje de ambos varía debido a lo ya expuesto. Como se observa de las figuras estos puntos caen todos sobre una recta. Los efectos, al igual que en B) son más pronunciados para variaciones de los transistores de carga.

d) En todos los casos se observa que el papel que juegan las separatrices en el caso estático es el mismo que en el caso dinámico (3), con lo cual el criterio de sensibilidad obtenido para el análisis estático es también válido o adecuado para cuando el amplificador opera en régimen dinámico.

#### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se realizó la simulación de un tipo de amplificador de lectura de una memoria dinámica de acceso aleatorio durante el proceso de lectura, teniendo en cuenta los efectos capacitivos y utilizando una secuencia de pulsos próxima a la operación normal de la memoria. Se analizaron diferentes casos en función de los parámetros de los transistores y la variación de los mismos. De este estudio se pudo determinar:

- 1) En el caso de asimetrías dadas por la  $K$  ó el  $V_T$  de los transistores se observó que en todos los casos (ver gráficos) estudiados el que la lectura del BE fuese o no correcta dependía de si el punto dado por la diferencia de voltaje entre ambos nodos en el momento de activar el BE estaba por arriba o por debajo de la separatriz obtenida por el análisis estático (3). Lo cual quiere decir que las separatrices calculadas son totalmente válidas en el análisis dinámico.
- 2) En base a lo anterior, el umbral mínimo de diferencia de voltaje entre nodos, o sea, la sensibilidad dinámica  $S_d$ ,

será igual a la sensibilidad estática  $S_e$  calculada a partir de las variaciones de los parámetros de los transistores (así como de su dispersión). Esto es particularmente importante por cuanto ofrece un criterio para el diseño del BE sin tener que efectuar complejos y laboriosos cálculos, pudiéndose así obtener un cierto valor de umbral de sensibilidad para el cual el BE funcionará correctamente.

- 3) Se ve la necesidad de contar con las mediciones que permitan determinar la posible dispersión de los parámetros analizados debido a la tecnología de fabricación, lo cual permitiría calcular la separatriz más probable.

Los resultados aquí presentados están sujetos a modificaciones debido a la modelación utilizada, es decir, la utilización del modelo de primera aproximación con  $V_t$  variable y la consideración de que las capacidades parásitas del transistor  $C_{gs}$  y  $C_{gd}$  son constantes e iguales entre sí, tomando como el valor de cada una de ellas la mitad de la capacitancia del óxido fino de la compuerta. En el futuro inmediato se probará un modelo de mayor precisión, el de Ihantola o modelo de los tres medios, al cual se le han incorporado los efectos capacitivos en función del voltaje aplicado de  $C_{gs}$  y  $C_{gd}$ .

Es evidente la necesidad de continuar el presente estudio teniendo en cuenta la variación de las capacidades parásitas  $C_{gs}$  y  $C_{gd}$  y de las capacidades de la línea de bit.

Parámetro	170 nseg.		220 nseg.		Símbolo	OBSERVACIONES
	V4	V5	V4	V5		
Simétrico	2,363	2,363	2,912	3,101	◇	
+ 10% en $K_{21}$	2,335	2,335	2,879	3,088	o	
+ 20% " "	2,309	2,309	2,848	3,076	.	
- 10% " "	2,393	2,393	2,947	3,115	□	leyó mal
- 20% " "	2,423	2,424	2,984	3,129	△	leyó mal
+ 20% " $V_{T_{21}}$	2,422	2,422	2,971	3,130	x	leyó mal
+ 10% " "	2,393	2,394	2,942	3,116	+	leyó mal
- 10% " "	2,331	2,332	2,880	3,086	†	
- 20% " "	2,299	2,299	2,847	3,070	*	
+ 10% en $K_{11}$	2,407	2,408	3,019	3,119	o	leyó mal
+ 20% " "	2,448	2,449	3,119	3,135	.	leyó mal
- 10% " "	2,316	2,317	2,798	3,082	□	
- 20% " "	2,268	2,269	2,678	3,060	△	
+ 20% " $V_{T_{11}}$	2,332	2,333	2,840	3,089	x	
+ 10% " "	2,347	2,348	2,876	3,095	+	
- 10% " "	2,378	2,379	2,948	3,108	†	
- 20% " "	2,394	2,395	2,985	3,114	*	

Nota: V4 y V5 son los voltajes en los nodos 4 y 5 respectivamente.

TABLA I..- Lectura de un cero lógico en el nodo 4.

Parámetros	170 nseg.		220 nseg.		Símbolo	OBSERVACIONES
	V4	V5	V4	V5		
Simétrico	2,363	2,363	3,369	3,048	◇	
+ 10% en $K_{21}$	2,336	2,335	3,341	3,036	o	
+ 20% " "	2,311	2,310	3,314	3,025	.	leyó mal
- 10% " "	2,392	2,391	3,398	3,060	□	
- 20% " "	2,422	2,421	3,428	3,072	△	
+ 20% " $V_{T_{21}}$	2,423	2,421	3,429	3,073	x	
+ 10% " "	2,394	2,393	3,400	3,061	+	
- 10% " "	2,332	2,331	3,337	3,035	†	
- 20% " "	2,299	2,299	3,303	3,021	*	leyó mal
+ 10% en $K_{11}$	2,407	2,407	3,455	3,061	o	
+ 20% " "	2,449	2,448	3,536	3,072	.	
- 10% " "	2,317	2,317	3,278	3,033	□	
- 20% " "	2,269	2,269	3,183	3,016	△	leyó mal
+ 20% " $V_{T_{11}}$	2,333	2,332	3,305	3,039	x	
+ 10% " "	2,348	2,347	3,337	3,043	+	
- 10% " "	2,379	2,378	3,401	3,052	†	
- 20% " "	2,395	2,394	3,434	3,056	*	

NOTA: V4 y V5 son los voltajes de los nodos 4 y 5 respectivamente

TABLA II..- Lectura de un uno lógico en el nodo 4

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 Clinton Kuo, Nori Kitagawa et al. Sense amplifier design is key to 1-transistor cell in 4 096 bit RAM. Electronics, setiembre 13, 1976.
- 2 Karl-Ulrich Stein y Hans Friederich. A 1-mil<sup>2</sup> single-transistor memory cell in n silicon gate Technology. IEEE Journal of Solid State Circuits, Vol. SC-8, No. 5, octubre, 1973.
- 3 A. Cerdeira y J. R. Rodríguez. Sensibilidad de un biestable para lectura de memoria RAM. Presentado en la 2da. Conf. Cient. del ISPJAE, dic., 1979.
- 4 R. Lopez y V. Escartin. CIME-51, programa de simulación de circuitos. Presentado en la 2da. Conf. Cient. del ISPJAE, 6-9 Dic. 1979.

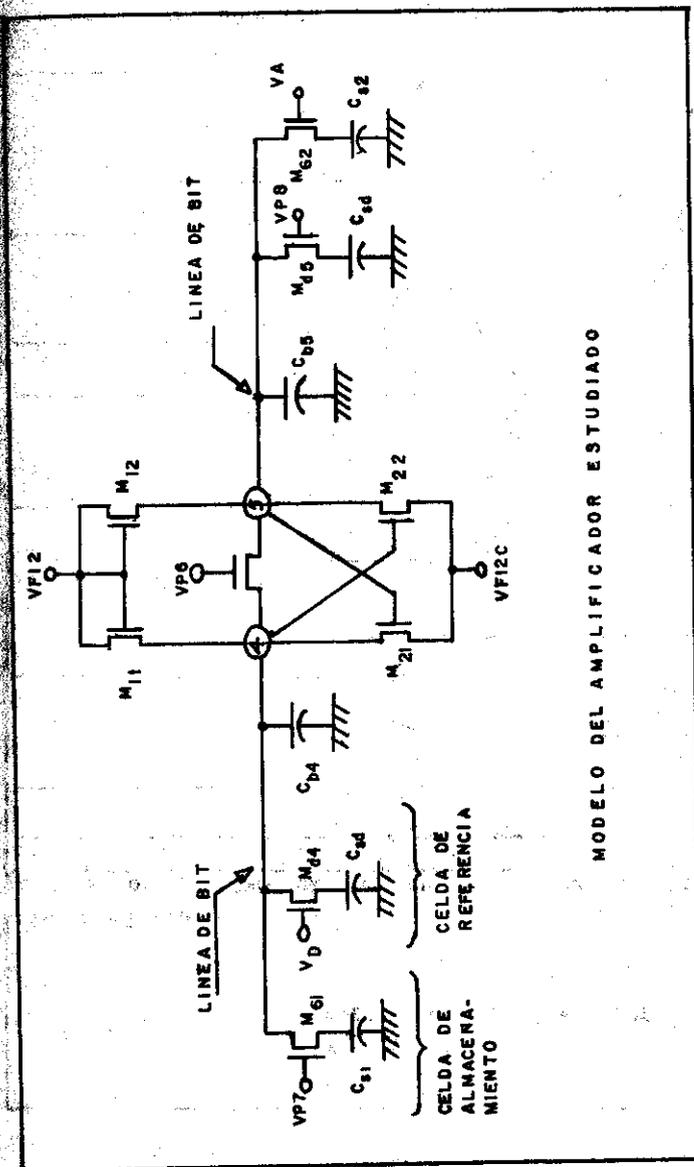


Figura 1

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Clinton Kuo, Nori Kitagawa et al. Sense amplifier design is key to 1-transistor cell in 4 096 bit RAM. Electronics, setiembre 13, 1976.
- 2 Karl-Ulrich Stein y Hans Friederich. A 1-mil<sup>2</sup> single-transistor memory cell in n silicon gate Technology. IEEE Journal of Solid State Circuits, Vol. SC-8, No. 5, octubre, 1973.
- 3 A. Cerdeira y J. R. Rodríguez. Sensibilidad de un biestable para lectura de memoria RAM. Presentado en la 2da. Conf. Cient. del ISPJAE, dic., 1979.
- 4 R. Lopez y V. Escartin. CIME-51, programa de simulación de circuitos. Presentado en la 2da. Conf. Cient. del ISPJAE, 6-9 Dic. 1979.

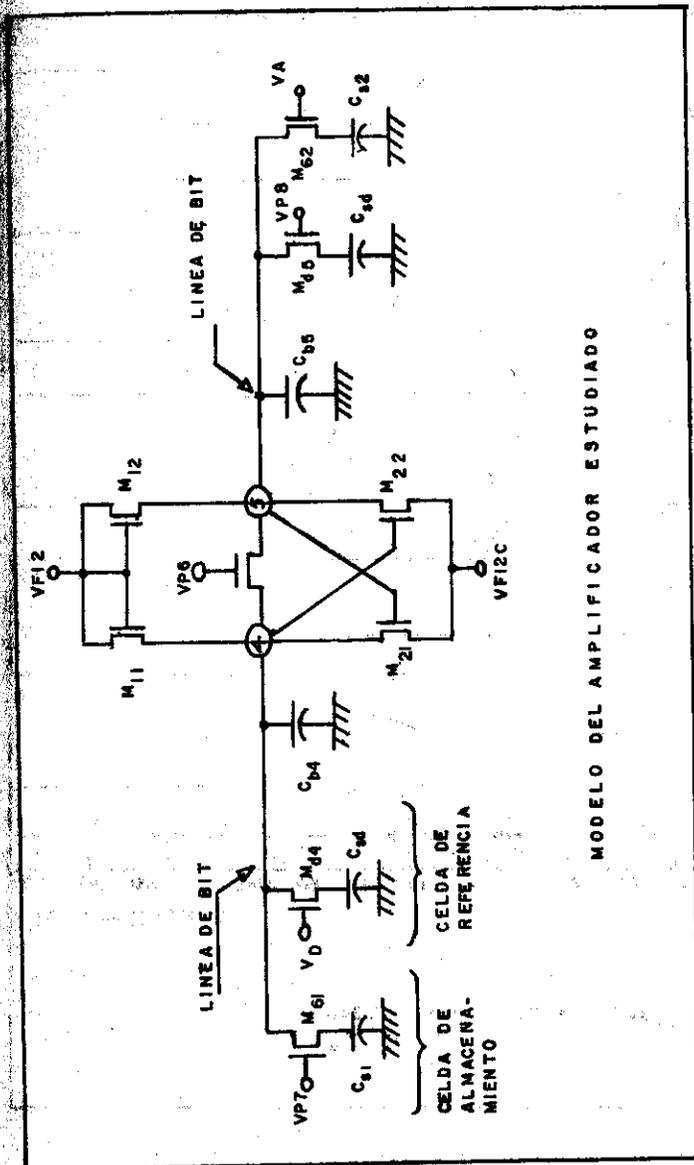


Figura 1

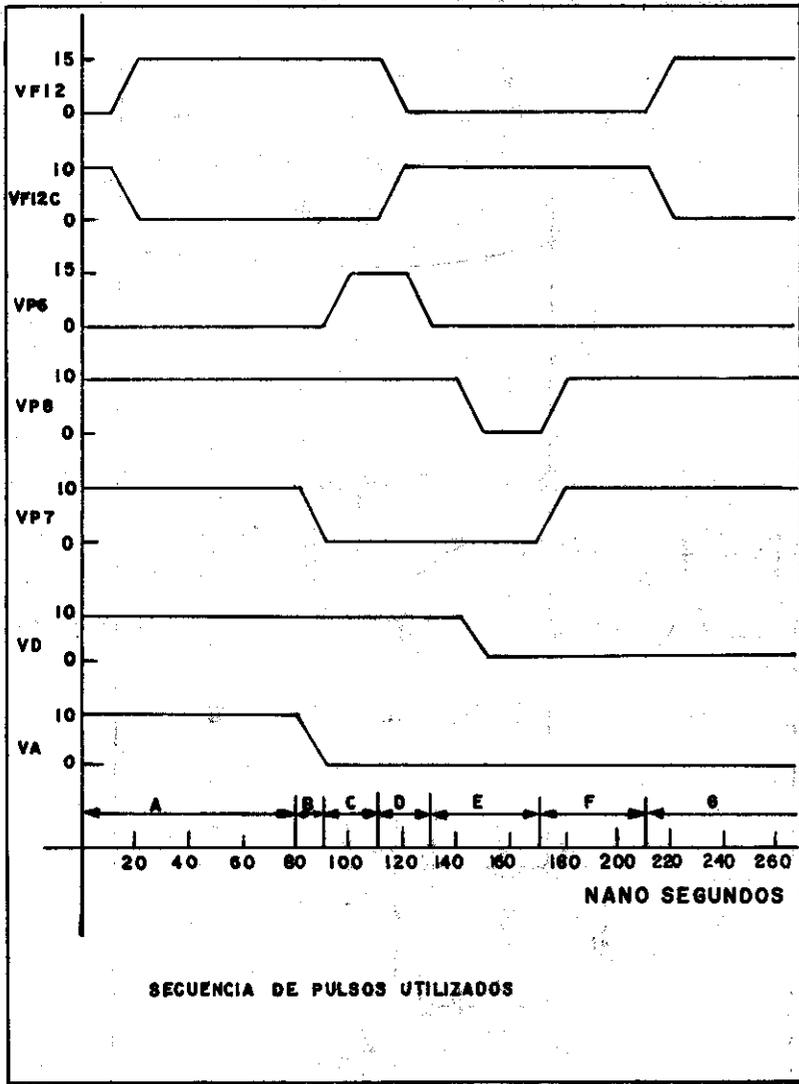


Figura 2

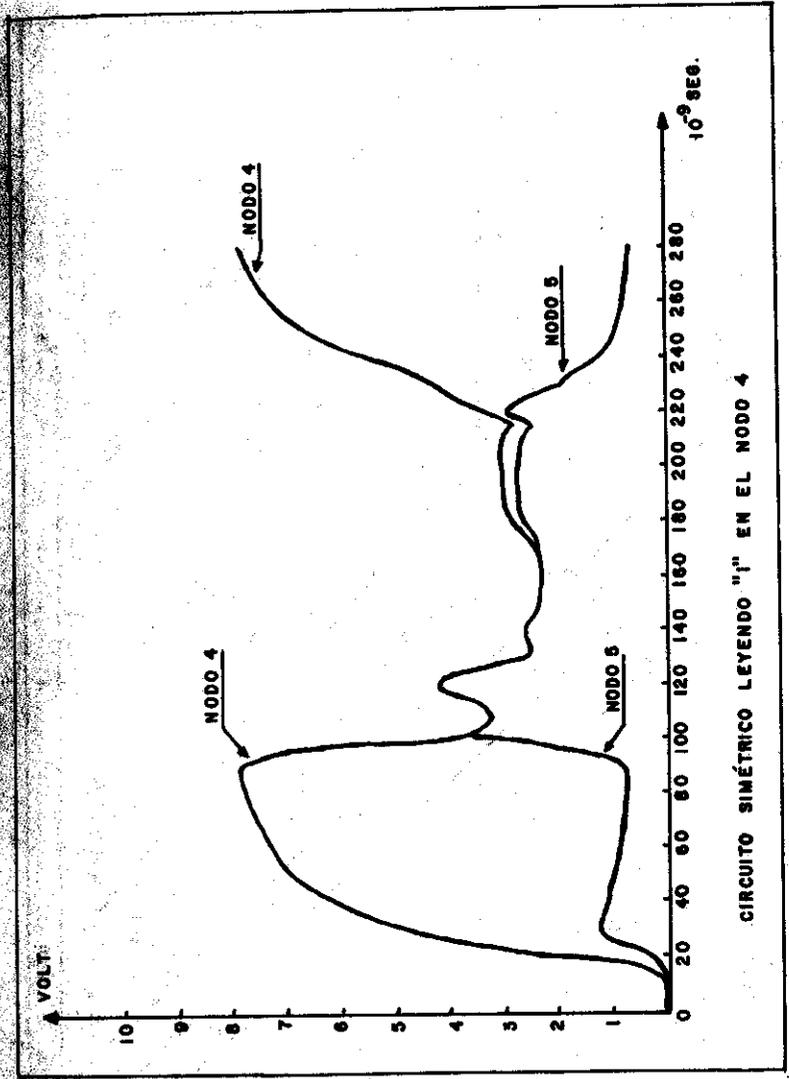


Figura 2 b



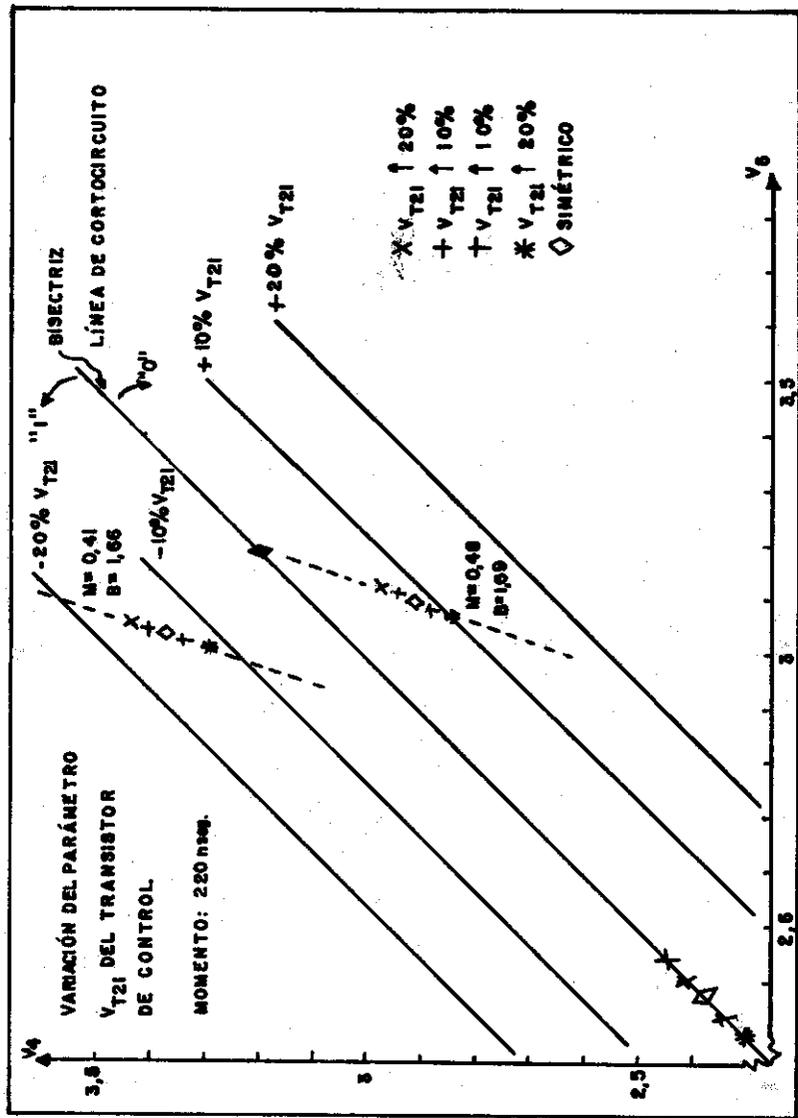


Figura 5

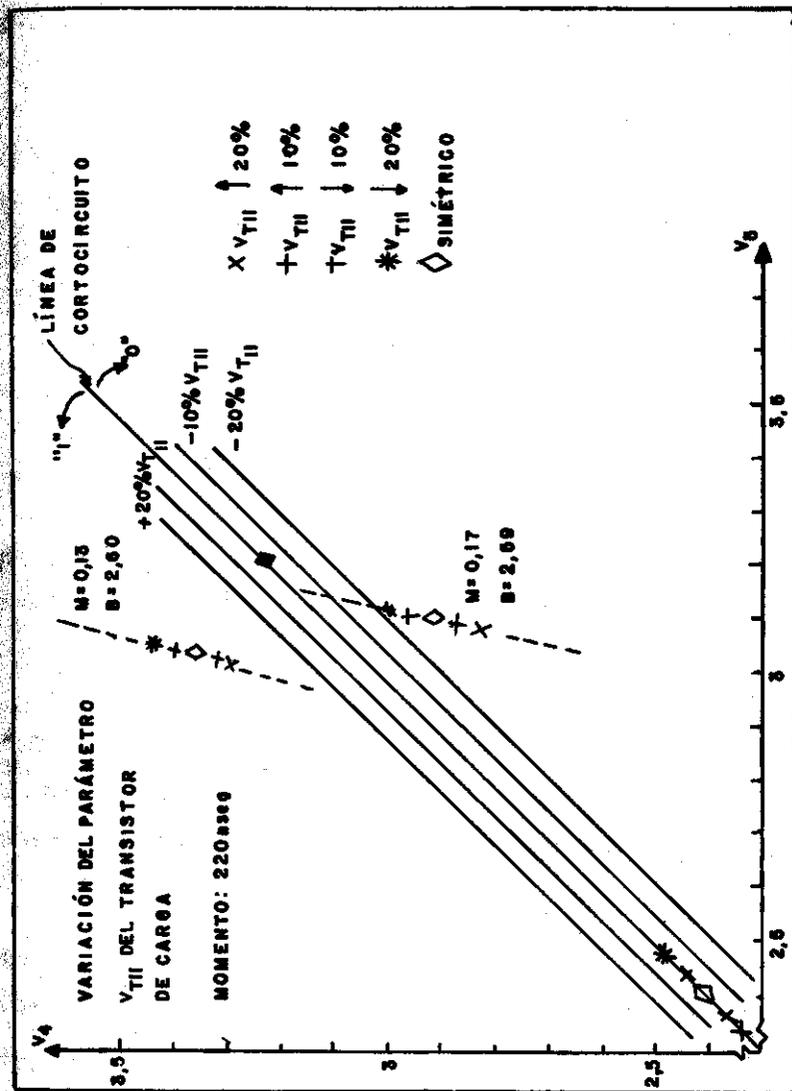


Figura 6

OBTENCIÓN DE LA CELDA SOLAR  $pAl_{0,7}Ga_{0,3}As - pGaAs - nGaAs$  PARA TRABAJO BAJO LUZ CONCENTRADA

T. Prutskij  
E. Parón  
J.A. Rodríguez  
R. Romero  
S. de Roux

Laboratorio de Investigaciones en Electrónica del Estado Sólido  
Universidad de La Habana

ABSTRACT

The technological procedure involved in the processing of  $pAl_{0,7}Ga_{0,3}As - pGaAs - nGaAs$  solar cells by forced cooling LPE is discussed.

Electrical contacts are electroplated from acid baths of

Au and Ni, followed by annealing.

1,4 A/cm<sup>2</sup> short circuit current densities and 1 V open circuit voltages are measured at 7 W/cm<sup>2</sup> incident radiation.

#### RESUMEN

Se describe la tecnología de obtención por epitaxia líquida con enfriamiento forzado de celdas solares del tipo

pAl<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>As- pGaAs- nGaAs.

Los contactos eléctricos empleados fueron obtenidos por deposición electrolítica de Au y Ni, a partir de baños ácidos, y seguidos de un tratamiento térmico.

Valores de corriente de corto circuito de 1,4 A/cm<sup>2</sup> y voltaje de circuito abierto de 1 V son obtenidos bajo una intensidad incidente próxima a los 7 W/cm<sup>2</sup>.

#### INTRODUCCIÓN

La heterojuntura Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As- GaAs ha encontrado una amplia aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Eficiencias de 24,7% (1) y densidades de corriente de 40 A/cm<sup>2</sup> (2) han sido reportados en celdas solares elaboradas sobre la base de este sistema.

El método más difundido para la obtención de tales heteroestructuras es la epitaxia líquida. Se utilizan diversas variantes del método que se diferencian entre sí por el método de establecimiento del sobrenfriamiento requerido para el crecimiento. No obstante, la epitaxia líquida con enfriamiento forzado (3) es la metódica más difundida por la repetibi-

lidad de sus resultados y relativa sencillez.

En un trabajo anterior (4) se informó de las características de la celda pAl<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>As- pGaAs- nGaAs obtenida por epitaxia líquida y sus perspectivas de explotación en latitudes tropicales de elevada insolación. El propósito del presente artículo es centrar la atención en diversos aspectos de la tecnología de fabricación de estas celdas y presentar algunos resultados obtenidos en la caracterización de dispositivos donde los contactos eléctricos, tradicionalmente evaporados, han sido sustituidos por contactos electrolíticos.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Una vista de la estructura obtenida se presenta en la fig. 1. Sobre un sustrato de nGaAs (Te  $3 \cdot 10^{17}$ , (100)) se difunde en hasta una profundidad de 3 micrones, obteniéndose una capa pGaAs de concentración semejante a la del sustrato. Encima se crece una capa epitaxial de 20 micrones de pAl<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>As, que a la par de actuar como ventana, reduce la velocidad de recombinación de portadores en la interfase y la resistencia en serie del dispositivo.

El bote de crecimiento se describe esquemáticamente en la fig. 2. Un primer fundido de Ga + GaAs, saturado a la temperatura de trabajo, garantiza la buena mojadura del sustrato. Posteriormente el fundido II, que contiene Al, se mezcla con el anterior y sirve de fuente de difusión de Zn, además de suministrar el Al requerido para el crecimiento de la ven

tana epitaxial. El bote dispone además de facilidades para el procesamiento simultáneo de dos muestras con cuatro fundidos cada una; empleo de una fuente de GaAs para la saturación de los fundidos; y desplazamiento de los sustratos.

La temperatura de procesamiento es de 800 C con una difusión de 90 minutos y un enfriamiento posterior de 100 C a 1,5 C/min. El ciclograma del crecimiento se muestra en la fig. 3.

La calidad de la estructura crecida es particularmente sensible a la preparación del sustrato. Previo a la carga del bote, el sustrato es enjugado en baños sucesivos de acetona hirviendo y etanol a temperatura ambiente. Inmediatamente se oxida anódicamente la superficie pulida a la tensión de 50 V en una solución de AGW. Esta capa de óxido se elimina en HCl inmediatamente previo a la colocación del sustrato en el bote.

El bote cargado se introduce en el reactor frío y el crecimiento ocurre en hidrógeno.

Después de la descarga del bote, las muestras son nuevamente oxidadas para proteger el AlGaAs de la acción del medio y crear una capa antireflectante en la superficie libre del dispositivo.

Los contactos a la ventana se hacen en forma de retículo radial de 15 líneas/cm. Cada línea radial posee, además, filamentos en forma de segmentos circulares, que aumenta el área efectiva de recolección de portadores.

El contacto al sustrato es continuo. En ambos casos la com

posición del contacto es de Au + Ni depositados a partir de electrolitos ácidos y tratados térmicamente, al vacío, a 500 C durante 2 min.

#### RESULTADOS Y DISCUSION

Las celdas construidas son círculos de 4 mm de diámetro con un área sombreada de 18%.

Mediciones de la característica volt-ampérica de las celdas fueron realizadas a diferentes niveles de iluminación bajo una lámpara de filamento de W. La temperatura en todos los casos se mantuvo constante e igual a la ambiente, gracias a enfriamiento por agua. Los mejores resultados obtenidos para celdas crecidas en el laboratorio, a un nivel de iluminación, próximo a los  $7 \text{ W/cm}^2$  se presentan en la tabla 1, donde también aparecen, a modo de comparación, los valores reportados en (4) para un dispositivo semejante en estructura, pero poseedor de contactos evaporados de Au-Zn y Au-Ge.

Como se observa, la diferencia más significativa se presenta en la resistencia en serie del dispositivo, que se atribuye a una elevada resistencia del contacto electrolítico. Como es lógico, este valor limita la potencia efectiva entregada por el dispositivo a través de la reducción del FILL FACTOR y, en menor medida, a través de la reducción de la corriente de corto circuito y el voltaje a circuito abierto. Mediciones de la característica oscura indican que la perfección de la juntura es adecuada ( $A = 1,0$ ).

La respuesta espectral de la celda ( fig. 4 ) es característica del tipo de estructura crecida. El corte en la región de las longitudes de ondas largas corresponde a la absorción del GaAs, mientras que en la región de las bajas longitudes de onda, la absorción de la ventana gruesa reduce rápidamente la recolección de portadores.

Es interesante destacar que, como regla, al mejorar la respuesta espectral en la región de las altas energías, empeora la resistencia en serie del dispositivo. Esto indica que el contacto electrolítico es mejor en la medida en que la superficie posee menos Al. Así, el crecimiento de una capa superficial de GaAs para la elaboración de los contactos parece aconsejable.

#### CONCLUSIONES

Fueron crecidas celdas solares del tipo  $pAl_{0,7}Ga_{0,3}As-pGaAs-nGaAs$  por el método de la epitaxia líquida con enfriamiento forzado del fundido. Se describen las particularidades del método de obtención, a saber, el bote empleado, la preparación del sustrato y el régimen de crecimiento.

Los contactos electrolíticos representan una perspectiva en el camino de la simplificación del proceso de fabricación de celdas de  $AlGaAs-GaAs$ , aunque hasta el momento su resistencia de contacto es mayor que la que se logra con contactos similares evaporados.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al programa de colaboración Universidad de la Habana-Instituto Físico-Técnico "A. F. Ioffe" de Leningrado. Se agradece el constante apoyo y estímulo del Académico Zh. I. Alferov y el Dr. V. M. Andreev.

#### BIBLIOGRAFÍA

- 1 R. Sahai, D. D. Edwall, J. S. Harris Jr. Appl. Phys. Lett. 34, 147 (1979).
- 2 Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, D. Z. Garbuzov, V. R. Larionov, V. D. Rumiantsev Pisma v J. T. F. 3, 1090 (1977).
- 3 V. M. Andreev, M. B. Kagan, T. L. Liubashevskaya, T. N. Muller, D. N. Tretiakov Fizika i Tejnika Poluprovodnikov 7, 2289 (1973).
- 4 P. Díaz, L. Hernández, J. A. Rodríguez, R. Romero. Trabajo presentado en la Primera Conferencia de la Sociedad Cubana de Física, Habana. enero 1981.

$J_{cc}$ (A/cm)	$V_{ca}$ (volt)	FF	$R_s$ ( $\Omega$ )	$A_0$
1,40	1,0	0,67	0,80	1,0
1,52	1,1	0,83	0,05	1,0

Tabla 1 - Datos comparativos de corriente de corto circuito ( $J_{cc}$ ); voltaje a circuito abierto ( $V_{ca}$ ); fill factor (FF); resistencia en serie ( $R_s$ ); y factor de perfección de la juntura ( $A$ ) de una celda con contactos evaporados (abajo) y los mejores valores obtenidos en celdas con contactos electrolíticos (arriba).

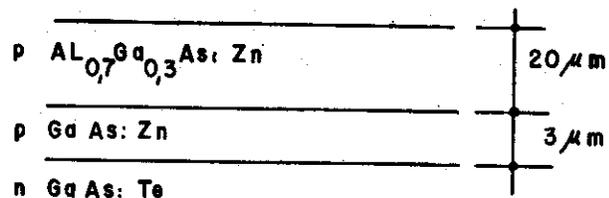


Figura 1 - Estructura de la celda solar  $pAl_{0,7}Ga_{0,3}As-nGaAs$ .

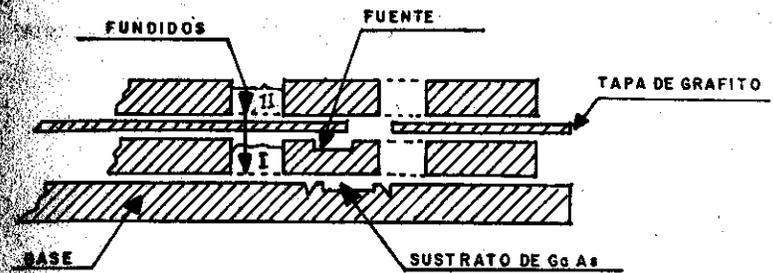


Figura 2 - Bote de crecimiento para epitaxia líquida con enfriamiento forzado.

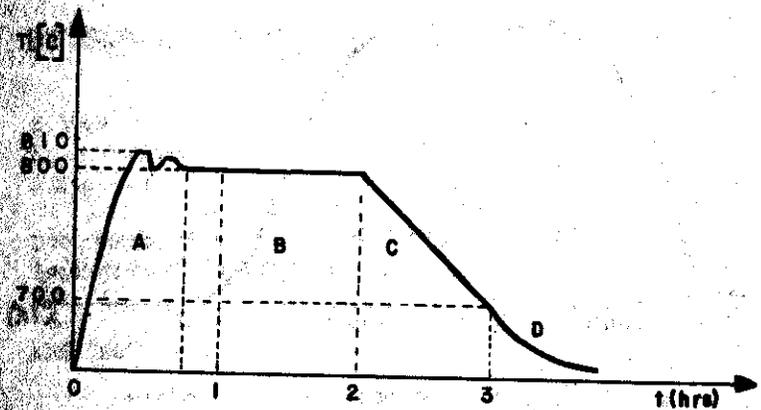


Figura 3 - Ciclograma del crecimiento de la heteroestructura  $pAl_{0,7}Ga_{0,3}As-pGaAs-nGaAs$ . A: homogeneización de los fundidos; B: difusión; C: enfriamiento controlado del sistema; D: enfriamiento pasivo.

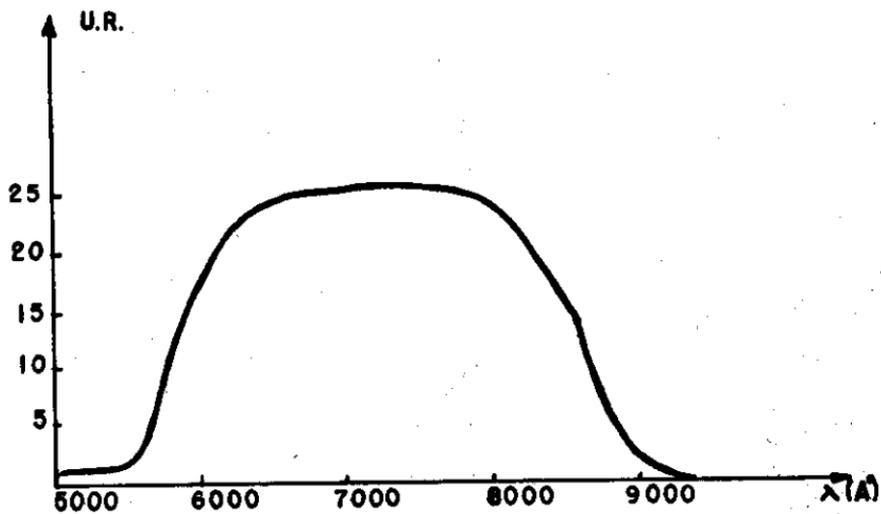


Figura 4 - Respuesta espectral de la celda.

DIFUSIÓN DE Zn EN  $\text{GaAs}_{0.8}\text{P}_{0.4}$  A TRAVÉS DE  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 

E. Vigil  
L.C. Hernández  
R. Espinosa

Laboratorio de Investigaciones Electrónicas del Estado Sólido (L.I.E.E.S.)  
Facultad de Física-Matemática U.H.

## ABSTRACT

$\text{Si}_3\text{N}_4$  is used in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  light emitting diode (LED) technology in order to extract light more efficiently and for surface passivation. It is also employed as mask to prevent Zn diffusion in semiconductor areas that have been covered by it.

The conditions which allow Zn diffusion in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  thru a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  layer and without need of vacuum have been developed (1). Analyzed herein is the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  layer width influence on electrical and optical characteristics of devices which have been obtained by Zn diffusion thru such a layer. Also the junction depth and regularity are analyzed.

The results show the advantages of this process and characteristics comparison for different  $\text{Si}_3\text{N}_4$  layer width permits recommendation for most adequate width selection.

#### RESUMEN

El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se utiliza en la tecnología de diodos emisores de luz (DEL) en base a  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  con el objetivo de extraer más eficientemente la luz y pasivar la superficie. También se emplea como máscara para prevenir la difusión de Zn en las áreas del semiconductor por él cubiertas.

Se han desarrollado las condiciones que permitan difundir Zn en  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  a través de una capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y a la vez poder llevar a cabo este proceso sin necesidad de vacío. (1). En el presente trabajo se analiza la influencia del espesor de la capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en las características eléctricas y ópticas de los dispositivos obtenidos difundiendo Zn a través de ésta, así como en la profundidad y regularidad del frente de difusión.

Los resultados demuestran las ventajas de este proceso de difusión y la comparación de características para los distin

tos espesores de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  permite hacer recomendaciones para la selección del espesor más adecuado.

#### INTRODUCCIÓN

Es conocida la aplicación creciente de los diodos emisores de luz (DEL) como pilotos y señalizadores, así como en equipos diversos, donde la técnica digital está determinando la sustitución total de indicadores de aguja.

En la tecnología de los DEL de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  se utilizan capas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}$  ó  $\text{SiO}_2$  con el doble fin de pasivar la superficie y mejorar la extracción de luz del semiconductor de alto índice de refracción. (2, 3). También esto contribuye a alargar la vida útil del dispositivo (4).

A pesar de que el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es utilizado como máscara en la difusión de Zn (5) se ha desarrollado una modificación del proceso tecnológico (1) difundiendo a través de la capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que permite la simplificación de éste al eliminar la necesidad de difusión al vacío en ampula cerrada.

Las temperaturas a las cuales se realiza la difusión ocasiona el deterioro de la superficie y la difusión hacia fuera de átomos de la red en el GaAs y sus soluciones sólidas; lo cual disminuye la eficiencia de recombinación radiativa en los diodos electroluminiscentes, de forma notable en los emisores de superficie que presentan juntas poco profundas. Se ha encontrado que el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  protege la superficie no permitiendo la difusión hacia fuera de los átomos de la solución sólida

GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> (6).

En el presente trabajo se analizan los efectos de la variación del espesor de la capa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a través de la cual se difunde con el objetivo de optimizar tanto el proceso tecnológico, como las características eléctricas y ópticas de los DEL así obtenidos. Para ello se realiza un proceso de difusión en cuatro muestras procedentes de la misma oblea para garantizar condiciones experimentales idénticas a excepción del espesor de las capas de nitruro depositadas sobre sus superficies. Se analizan las características I-V y C-V que presentan, la profundidad y regularidad de la juntura, la longitud de onda en que emiten y la eficiencia cuántica externa.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las capas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fueron depositadas utilizando la técnica de pulverización catódica. Los espesores fueron de 400, 900 y 1 800 Å, medidos según la técnica sugerida por Franz y Langheinrich (7) y que fue necesario desarrollar para Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> (Ver apéndice). Estas tres muestras y otra sin Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se sometieron a un mismo proceso de difusión durante 50 minutos.

En la Fig. 1 se presenta la estructura de los dispositivos obtenidos. Como se observa en ésta la capa epitaxial de GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub> se encuentra sobre un sustrato de GaAs. Las capas epitaxiales tipo n presentan una concentración de impurezas de Te n = 3 · 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>.

Después de realizada la difusión, la muestra se cortó en diodos individuales con vistas a ser utilizados una parte en las caracterizaciones ópticas y otra parte se destinó para las mediciones eléctricas. Para ello se eliminó el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> completamente con posterioridad a la difusión y se depositaron contactos de Ni en toda la superficie para las mediciones I-V y C-V.

Las mediciones de profundidad y regularidad se realizaron por observación al microscopio de la línea de juntura revelada por ataque químico en la solución 1H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1HF : 10 H<sub>2</sub>O y también a partir de la emisión por el lado, encontrándose coincidencia en los resultados obtenidos por ambas formas.

Para la medición de eficiencia cuántica externa se utilizó un fotodiodo calibrado de diámetro d = 1 cm y se diseñó un soporte que permite recoger prácticamente la totalidad de la luz emitida. Se cuidó en cada medición, a través de la observación al microscopio de la uniformidad del área iluminada y de la observación en el osciloscopio de la característica I-V, que se garantizara el contacto óhmico alrededor de toda la zona iluminada. El diseño del soporte garantizaba una separación menor que 0,5 mm entre las superficies del fotodiodo y del DEL.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de realizada la difusión las superficies de las muestras se compararon en el microscopio, no observándose va

riaciones en las muestras protegidas por  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y no así en la muestra no protegida que presentaba erosión en la superficie.

En la Tabla 1 aparecen las profundidades de difusión obtenidas en los cuatro casos analizados. La profundidad promedio fue hallada a partir de la medición de no menos de cinco diodos provenientes de diferentes regiones de cada una de las muestras y en cada diodo se realizaron entre 5 y 10 determinaciones.

El efecto del espesor de la capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en la profundidad va siendo cada vez menor, o sea, no muestra una tendencia lineal según se observa en la Fig. 2.

La observación al microscopio de las juntas reveladas por ataque químico y por la emisión del borde arrojó que la regularidad mejoraba con el espesor de nitruro. En la Fig. 3 se observa la reproducción de la línea de la junta de tres diodos con espesores diferentes. Para la muestra sin  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y para el espesor de  $400 \text{ \AA}$  las fluctuaciones mayores resultan aproximadamente el 50% de la profundidad, pero en el caso de la capa de  $900 \text{ \AA}$  ya son sólo del 27%.

Todos los dispositivos presentaron características I-V muy similares, en la Fig. 4 se presenta una curva típica. Para la polarización directa  $I = I_0 \exp(-qV/nKT)$  resultando en este caso  $n \approx 2$ , lo que indica que las recombinaciones se producen en la zona de carga espacial.

A partir de la característica C-V registrada se determinó

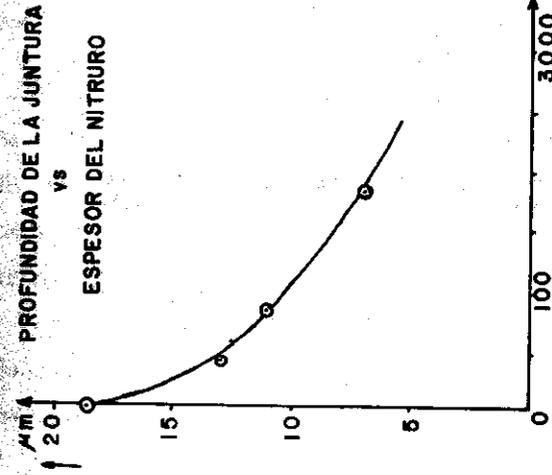


Fig. 2 Dependencia de la profundidad de la junta en  $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$  con el espesor de la capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para las condiciones utilizadas

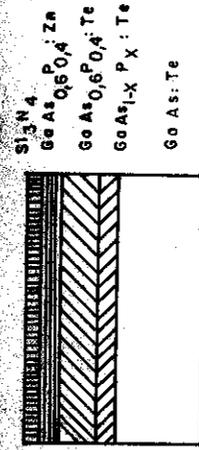


Fig. 1 Estructura de capas que presentan los D.E.L.

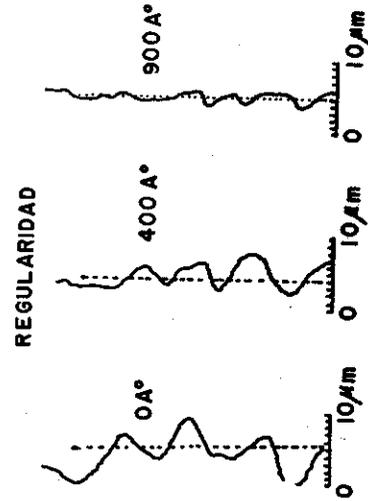


Fig. 3 Irregularidades que presenta el frente de difusión para tres de los espesores de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  analizados

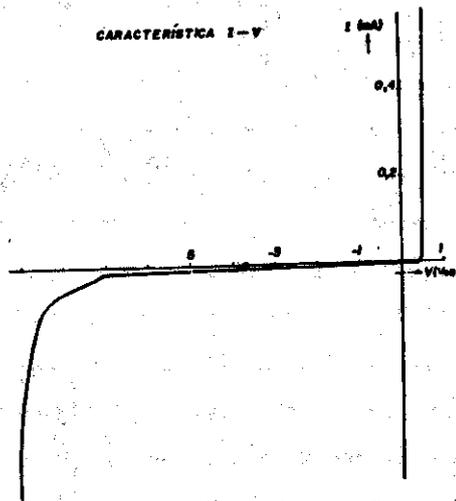


Fig.4 Característica típica de corriente versus voltaje de los diodos analizados.

que en todos los casos existía una dependencia de  $C = f(V^{1/3})$  lo que indica una distribución lineal de la concentración de impurezas cercana a la juntura. En la Tabla 1 aparecen los valores promedio de gradiente de concentración de impurezas y ancho de la zona de carga espacial hallados a partir de la caracterización C-V y determinación del área de los dispositivos en el microscopio.

TABLA 1

Espesor de $\text{Si}_3\text{N}_4$ ( $\text{\AA}$ )	Profundidad promedio de la juntura, $\bar{X}$ ( $\mu\text{m}$ )	Ancho de la zona de carga espacial, $\bar{W}$ ( $\mu\text{m}$ )	Gradiente de concentración, a ( $10^{22} \text{cm}^{-4}$ )	Concentración a $0,2 \mu\text{m}$ de la juntura ( $10^{17} \text{cm}^{-3}$ )	Eficiencia cuántica externa (%)
0	19	0,14	2	7	0,02
100	13	0,19	1	5	0,08
900	11	0,12	4	11	0,2
1800	7	0,21	0,8	4,6	0,2

Se ha incluido el valor de la concentración a  $0,2 \mu\text{m}$  para dar idea de la variación de la concentración de impurezas en la zona de carga espacial donde ocurren las recombinaciones en estos dispositivos de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  según se vio que demuestra la caracterización I-V.

Como se observa el mayor gradiente y por ende la mayor concentración de impurezas en la zona de carga espacial se obtiene para capas de espesor igual  $900 \text{\AA}$ .

La longitud de onda del punto de intensidad máxima en el espectro de emisión se encuentra entre 665 y 670 nm, explicándose las pequeñas variaciones en la posición del máximo por la absorción diferente que sufre la luz antes de emerger al exterior debido a que recorre distancias diferentes según la profundidad. El semiancho espectral resultó menor que 20 nm.

En la Tabla 1 se reflejan los valores de eficiencia cuántica externa promedio obtenidos. Las eficiencias fueron medidas quitando la capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en todos los casos para eliminar el efecto diferenciado de extracción de la luz por ésta. Las eficiencias comparables de los diodos difundidos a través de una capa de 1800 Å y los difundidos a través de una capa de 900 Å a pesar de la mayor profundidad de los últimos pudiera explicarse por la diferente distribución de impurezas en unos y otros que favorece a los difundidos a través de la capa de 900 Å. El valor de eficiencia obtenido de 0,2 % es típico para los dispositivos en la base a  $\text{GaAs}_{0,4}\text{P}_{0,6}$  (8) y puede mejorarse eliminando la capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sólo en el área del contacto metálico mediante proceso fotolitográfico.

#### CONCLUSIONES

Del análisis de diodos DEL difundidos a través de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de diferentes espesores puede concluirse que este protege completamente la superficie sellándola para la difusión hacia afuera del Ga, As y P pero permitiendo la difusión de Zn en las condiciones utilizadas. La capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  permite obtener fren-

tes de difusión más regulares y profundidades pequeñas en tiempos adecuados a la tecnología.

De la dependencia de la profundidad de juntura con el espesor, valor del gradiente de concentración de impurezas y eficiencia cuántica externa, se hace recomendable la utilización de espesores alrededor de 900 Å. Este espesor pudiera disminuirse ligeramente para cumplir con la relación  $n t = \lambda/4$  donde n es el índice de refracción del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , t su espesor y  $\lambda$  la longitud de onda de la luz emitida. De esta manera la capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puede eliminarse sólo de las zonas de contacto y ser utilizada además con los fines de mejorar la extracción de luz y pasivar la superficie.

#### APÉNDICE

La técnica de Franz y Langheinnich (7) consiste en evaluar para distintos espesores, S, la expresión:

$$Q = \frac{R}{R_0} \quad (1)$$

donde R es la reflectividad de una capa transparente de índice de refracción  $n_2$  y espesor S sobre un sustrato de índice de refracción  $n_3$ ; y  $R_0$  es el valor de R cuando  $S = 0$ , o sea, es la reflectividad del sustrato. La reflectividad R está dada por:

$$R = \frac{(n_1 n_3 - n_2^2)^2}{(n_2^2 - n_1^2)(n_3^2 - n_2^2)} + \frac{1 + \cos \varphi}{2} \quad (2)$$

$$\frac{(n_1 n_3 + n_2^2)}{(n_2^2 - n_1^2)(n_3^2 - n_2^2)} + \frac{1 + \cos \varphi}{-2}$$

donde  $\varphi$  es la diferencia de fase entre el rayo que se refleja sobre la capa delgada y los que sufren reflexión sobre el medio 3 y viene dado por:

$$\varphi = \frac{4\pi n_2 S}{\lambda} \quad (3)$$

Como  $Q$  resulta una función periódica de  $S$ , se hace necesario evaluar la expresión (1) para más de una longitud de onda para poder, de la comparación del valor experimental de  $Q$  con el calculado, determinar  $S$ .

Esta expresión se evaluó para espesores desde 100 hasta 5 000 Å de capas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tanto sobre GaAs como sobre GaP para las longitudes de onda e índices de refracción que aparecen en la Tabla 2, donde se señala también la fuente de referencia.

Tabla 2

(Å°)	$n_3$ (GaAs)	$n_3$ (GaP)	$n_2$ ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )
8450	3,62 <sup>(9)</sup>	3,24 <sup>(9)</sup>	2,0 <sup>(7)</sup>
8040	3,61 <sup>(9)</sup>	3,27 <sup>(9)</sup>	2,0 <sup>(7)</sup>
7480	3,60 <sup>(9)</sup>	3,28 <sup>(9)</sup>	2,0 <sup>(7)</sup>

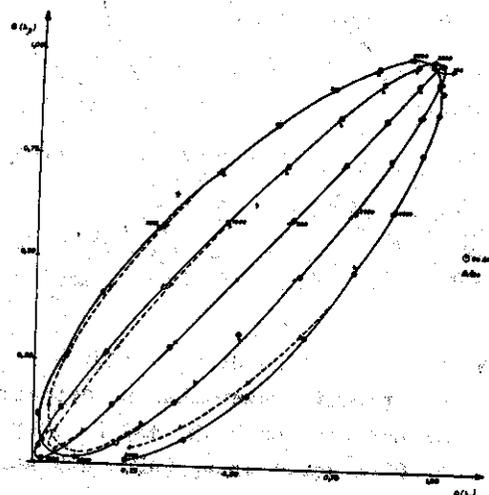


Fig. 5 Dependencia de  $Q(\lambda_2)$  vs  $(\lambda_1)$  que permite determinar el espesor de una capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entre 100 y 5000 Å sobre GaAs, GaP e sus soluciones sólidas.  $\lambda_1 = 8450 \text{ Å}$  y  $\lambda_2 = 8040 \text{ Å}$ . Los triángulos negros corresponden a GaP y los puntos a GaAs.

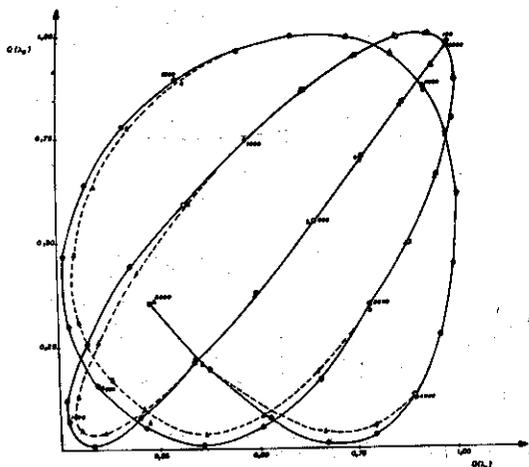


Fig. 6 Dependencia de  $Q(\lambda_3)$  vs  $Q(\lambda_1)$  que permite determinar el espesor de una capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entre 100 y 5 000  $\text{\AA}$  sobre GaAs, GaP o sus soluciones sólidas.  $\lambda_1 = 8\,450 \text{ \AA}$  y  $\lambda_3 = 7\,480 \text{ \AA}$ . Los triángulos negros corresponden a GaP y los puntos a GaAs.

En la Fig. 5 aparece graficada la dependencia de  $Q(\lambda_2)$  vs  $Q(\lambda_1)$ , siendo  $\lambda_1 = 8450 \text{ \AA}$  y  $\lambda_2 = 8040 \text{ \AA}$ , tanto para el GaAs como para el GaP. Como en los puntos en que se entrecruza esta dependencia existe una indeterminación, se ha graficado también la dependencia  $Q(\lambda_3)$  vs  $Q(\lambda_1)$  siendo  $\lambda_3 = 7\,480 \text{ \AA}$  (Fig. 6).

De las Fig. 5 y 6, midiendo experimentalmente  $Q(\lambda_1)$ ,  $Q(\lambda_2)$  y  $Q(\lambda_3)$  resulta posible determinar el espesor de una capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sobre GaAs o GaP. Sin embargo, dada la coincidencia de estas curvas para uno y otro material, resulta posible utilizarlas para  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  con una indeterminación de  $50 \text{ \AA}$  que posee esta técnica (7).

BIBLIOGRAFÍA

- 1 E. Vigil, 18 Dic. 1980, Solicitud 35 391, Oficina Cubana Patentes.
- 2 O. A. Weinreich, J. Electrochemical Soc. 110, 1124 (1963)
- 3 T. Yamamoto, Y. K. Kawamura, Proc. IEEE Lett, 54, 1967 (1966).
- 4 R. L. Hartman, B. Schwartz, M. Kuhn, Appl. Phys. Lett, 18, 304 (1971)
- 5 H. Seki y M. Moryuyama, Jap. J. Appl. Physics, 6, 1345 (1967).

- 6 A. Lidow, J. F. Giblons, T. Magee y J. Peng, J. Appl. Physics, 49, 5213 (1978).
- 7 I. Franz y W. L. Langheinnich, Solid State Electronics, 11, 59 (1968).
- 8 R. N. Bhargava, IEEE Trans. on Electron Devices, ED. 22, 691 (1975).
- 9 B. O. Seraphin y H. E. Bennett, Semiconductors and Semimetals (R. K. Willardson and A. C. Beer, eds), Vol. 3, Capt. 12, Academic Press, New York, 1966.

## DIODOS ELECTROLUMINISCENTES INFRARROJOS CON CANALES DE ÍNDICE DE REFRACCIÓN VARIABLE

Pedro Díaz  
Francisco García

(Laboratorio de Investigaciones Electrónicas del Estado Sólido  
Facultad de Física-Matemática Universidad de La Habana)

### ABSTRACT

We analyze the light radiation out-put conditions for a D. H  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$  infrared LED in which one of the emitters has an Al graded distribution. The angular characteristic for the external quantum efficiency and the far-field radiation patterns are calculated, for a structure with a semi-cylindrical channel in which the refraction index radially decreases from the active layer following a  $N = \frac{N_0}{\cosh(\gamma r)}$  law.

## RESUMEN

En el presente trabajo se analizan las condiciones de salida de la radiación de un LED formado sobre la base de una D. H de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  GaAs- $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ , en uno de cuyos emisores se tiene una disminución gradual de Al. Se calculan las características angulares de eficiencia cuántica externa y el diagrama de direccionalidad de la radiación, para una estructura con un canal cilíndrico donde el índice de refracción disminuye con la distancia a partir de la capa activa, según la ley

$$N = \frac{N_0}{\cosh(r/b)}$$

Se muestran las perspectivas de uso de estos LED en la comunicación óptica por fibra.

## INTRODUCCIÓN

Los diodos electroluminiscentes (DEL) infrarrojos y lasers en base a dobles heterojunturas en el sistema  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs ha dado la posibilidad de creación de las fuentes luminosas semiconductoras con mejores características para la comunicación óptica por fibras a cortas y largas distancias respectivamente [1 - 5].

La conducción de la luz por fibras ópticas se considera una de las soluciones tecnológicas más perspectivas para el desarrollo ulterior de la comunicación. Esto es cierto, pues existen grandes logros en la creación de fibras ópticas por un la

do, y debido al progreso en la creación de dispositivos optoelectrónicos y óptico integrados.

Las exigencias que deben cumplir las fuentes de luz utilizadas en los sistemas de comunicación óptica por fibras se reducen al acoplamiento de estos dispositivos con las fibras. Es necesario por ello, que las fuentes de luz sean miniaturizadas, gasten poca energía eléctrica y que además sean baratas. Además de los requisitos antes mencionados, las fuentes de luz optoelectrónicas deben satisfacer otras condiciones funcionales más específicas como son: el garantizar que gran parte de la radiación que ellos emiten pueda introducirse en la fibra óptica, que ellos posean una eficiencia cuántica externa elevada que permitan una fácil modulación de la luz emitida y que sean durables.

En los últimos años algunos autores reportaron estructuras de DEL a dobles heterojunturas (DH) de  $\text{AlGaAs}$ -GaAs que satisfacen parcialmente algunos de los requerimientos y condiciones arriba expuestos.

Particularmente interesante resulta la utilización de DH de  $\text{AlGaAs}$ -GaAs en los cuales uno de los emisores presenta una variación gradual del índice de refracción, disminuyendo éste a medida que aumenta la coordenada perpendicular a la zona activa del dispositivo. En [7] se demuestra teóricamente las ventajas de esta estructura, en comparación con las DH en el mismo sistema pero con los dos emisores de índice de refracción

En efecto, la variación gradual del índice de refracción en uno de los emisores obliga a una mayor cantidad de rayos luminosos, emitidos por la zona activa, llegar al borde de salida del dispositivo con ángulos menores que el ángulo crítico de reflexión total, interna en la medida que aumenta el gradiente del índice de refracción.

Además si la ley de variación del índice de refracción garantiza la autofocalización de los rayos luminosos producidos dentro de la estructura y por la longitud del diodo se toma la mitad de la distancia focal, entonces tanto la eficiencia cuántica externa, así como el diagrama direccional de la radiación mejoran considerablemente. Los resultados experimentales de una primera aproximación reportados en [8] dan de la eficiencia cuántica externa en toda la semiesfera alcanzó un 30% y alrededor del 0.1% en el ángulo correspondiente ( $\Theta = 8^\circ$ ) a la apertura de una fibra con  $NA=0.14$  por un solo borde y con un diagrama direccional en el plano perpendicular a la zona activa bastante estrecho con un semiángulo a la mitad de la intensidad máxima del orden de  $50^\circ - 60^\circ$ , demuestran los cálculos teóricos reportados en [7].

Un paso ulterior en el perfeccionamiento de estos dispositivos lo constituye el análisis que abajo se presenta, donde la variación del índice de refracción se logra no solamente en una dirección, sino en infinitas direcciones a la vez. Para ello uno de los emisores de AlGaAs se hace en forma de un canal semicilíndrico con un aumento radial del contenido de alu-

minio lo que provoca una disminución del índice de refracción según la luz ideal de focalización de los rayos de luz.

En la Fig. 1 se muestra una vista lateral y del borde del dispositivo donde se muestra esquemáticamente la trayectoria de los rayos que salen de la zona activa de GaAs.

Los resultados obtenidos no solamente son válidos para la distribución dada en (1), sino también para cualquier distribución cuadrática, ya que en la práctica siempre se cumple la relación  $D/b \ll 1$  donde D es el radio del cilindro. Además se considera que los rayos que alcancen la periferia del canal antes de llegar al borde del dispositivo son absorbidos por la cobertura de GaAs.

## II. DESARROLLO DEL TRABAJO

### a) Cálculo de la trayectoria del rayo de luz

En la figura 2 se presenta un esquema del canal con la trayectoria de uno de los rayos que salen de la zona activa (plano  $y=0$ ). Para determinar la trayectoria del rayo en el medio con índice de refracción variable en y se parte del principio de Fermat y de las ecuaciones de Euler de donde se obtiene [9].

$$x = x_0 \cos \Lambda - b \cos \gamma_0 \cos \alpha_0 \sin \Lambda$$

$$y = b \cos \gamma_0 \cos \beta_0 \sin \Lambda \quad (2)$$

donde  $\Lambda = \frac{z - z_0}{b \cos \delta_0}$ ,  $\gamma_0$ ,  $\beta_0$  y  $\delta_0$  son los ángulos directores en el pto. de salida del rayo de la zona activa

usando (2) y partiendo de la definición de cosenos directores se obtiene:

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= \cos \alpha_0 \cos \Lambda - \frac{\chi_0}{b \cos \gamma_0} \sin \Lambda \\ \cos \beta &= \cos \beta_0 \cos \Lambda \\ \cos \gamma &= \cos \gamma_0 \end{aligned} \quad (3)$$

Además se (2) se obtiene para la distancia focal  $\Delta$ :

$$\Delta = b \pi \cos \gamma_0 \quad (4)$$

### b) Cálculo de la eficiencia cuántica externa

Sea la longitud del diodo igual a  $\frac{\Lambda}{2}$  y dividimos el plano de la zona activa ( $y=0$ ) en franjas  $c/u$  de las cuales se considera un emisor homogéneo de luz Fig. 3.

Con  $0 \leq z_0 \leq L$  la limitación de los ángulos directores debido al radio  $D$  del canal se obtiene a partir de (3) y (4):

$$0 \leq \alpha_0 \leq \frac{\pi}{2} - \text{Arccos} \left( \frac{4D^2}{b^2} - \frac{D^2 \sin^2 \Lambda}{b^2 - 4D^2} \right)^{1/2} \equiv \alpha_0^* \quad (5)$$

$$0 \leq \beta_0 \leq \frac{\pi}{2} - \text{Arccos} \left( \frac{D^2}{b^2 - 4D^2 \sin^2 \Lambda} \right)^{1/2} \equiv \beta_0^*$$

La eficiencia cuántica externa por un borde estará dada por la fracción de luz que pueda salir por este borde del dispositivo en  $z = L$ , o sea los rayos que llegan a la cara en  $z = L$  con un ángulo  $0 \leq \gamma \leq \gamma_c$  donde  $\gamma_c \simeq \theta^\circ$  es el ángulo céntrico de reflexión total interna de toda la luz que se emi

te por la franja en  $Z=0$  en la mitad de la semiesfera. Teniendo en cuenta la limitación dada por (5) queda para la eficiencia cuántica externa.

$$\eta = \frac{2}{\pi} \int_0^{\beta_0^*} \int_0^{\alpha_0^*} [1 - R(\alpha)] \cos \beta_0 d\beta_0 d\alpha_0 \quad (6)$$

donde  $[1 - R(\alpha)] = \frac{4n_0}{(n_0+1)^2}$  es la transmitancia de la cara en  $Z = L$ . Integrando y usando (5)

$$\eta(\Lambda) = \frac{8n_0 D \text{Arccsen} \left( \frac{4D^2}{b^2} - \frac{D^2}{b^2 - 4D^2 \sin^2 \Lambda} \right)^{1/2}}{\pi \gamma_c (n_0+1)^2 (b^2 - 4D^2)^{1/2} \sin \Lambda} \quad (7)$$

Ahora bien la fracción de luz que sale al aire a través del borde del canal a ángulos menores que el crítico es:

$$\eta(\Lambda, \theta) = \frac{\eta(\Lambda)}{\gamma_c} = \frac{\eta(\Lambda)}{\gamma_c} \text{arccsen} \left( \frac{\sin \theta}{n_0} \right) \quad (8)$$

y usando (7)

$$\eta(\Lambda, \theta) = \frac{8n_0 D \text{Arccsen} \left( \frac{4D^2}{b^2} - \frac{D^2}{b^2 - 4D^2 \sin^2 \Lambda} \right)^{1/2} \cdot \text{arccsen} \left( \frac{\sin \theta}{n_0} \right)}{\pi \gamma_c (n_0+1)^2 (b^2 - 4D^2)^{1/2} \sin \Lambda} \quad (9)$$

La fracción total de luz que sale por el borde del canal de la que se emite en toda la zona activa se obtiene sumando la contribución de todas las franjas desde  $0$  o  $L$ .

$$d^2(\theta) = \frac{b \cos \gamma_0}{L} \int_0^{1/b \cos \gamma_0} \eta(\Lambda, \theta) d\Lambda \quad (9)$$

Luego, usando (9) y suponiendo  $D/b \ll 1$  que:

(10)

$$H(\theta) = \frac{8\eta_0 \text{Darcscn}(\frac{2D}{b}) \ln \left[ t_2 \left( \frac{\pi}{2} \sqrt{1 - \frac{4D^2}{b^2}} \right) \right]}{\pi b \gamma_e (\eta_0 + 1)^2} \cdot \text{arcsen} \left( \frac{\sin \theta}{\eta_0} \right)$$

Para una cavidad plana se ha calculado para  $H(\theta)$  [7].

$$H(\theta) = \frac{8\gamma^2 \eta_0}{\pi (\eta_0 + 1)^2} \ln \frac{D}{\gamma b} \text{ para } \gamma \ll D/b \quad (11)$$

En la figura 4 se muestra el gráfico para (2) según (3) y (4) en el que se ve que la eficiencia calculada para la simetría cilíndrica es siempre mayor para todo  $\theta$ . En la Fig. 5 se presenta el gráfico de  $\frac{H(\theta)_{\text{cilind}}}{H(\theta)_{\text{plana}}}$  para distintos valores de  $D/b$ , donde se muestra con mayor claridad los beneficios de la cavidad cilíndrica sobre la plana.

De particular interés en  $\theta = 8^\circ$  que corresponde al valor óptimo de N.A para las guías de luz, para el cual se encuentra que  $H(\theta)$  alcanza un orden mayor para la simetría cilíndrica y en la figura 6 se muestra el aumento de refracción.

c) Cálculo del diagrama direccional de la radiación:

Para este cálculo se parte del formalismo desarrollado en [7]. Por definición diferente isotrópica de luz se tiene:

$$\frac{d\phi}{ds d\Omega_0} = cte \quad (11)$$

donde  $d\phi$  es el flujo de energía es el área y  $d\Omega_0$  es el ángulo sólido en  $Z = Z_0$ . La densidad de radiación es:

$$F(\gamma) = \frac{d\phi}{\phi_{\text{tot}} d\Omega_1} = \frac{1}{2\pi L} \int_0^L \frac{d\Omega_0}{d\Omega_1} dz \quad (12)$$

donde  $\phi_{\text{tot}}$  es el flujo total radiado por el borde y  $d\Omega_0$  es el ángulo sólido en  $Z=L$ . Usando (2) y (3) para calcular  $\frac{d\Omega_0}{d\Omega_1}$  e integrando (12) queda

$$F(\gamma) = \frac{4D}{b(\cos^2 \alpha - D^2/b^2)^{1/2}} \arctg \left[ \frac{\cos \alpha \cdot t_2 \left( \frac{\pi}{4} \cos \gamma \right) + D/b}{(\cos^2 \alpha - D^2/b^2)^{1/2}} \right] \cos^2 \alpha > D^2/b^2 \quad (13)$$

$$F(\gamma) = \frac{2D}{b(D^2/b^2 - \cos^2 \alpha)^{1/2}} \ln \left[ \frac{\cos \alpha \cdot t_2 \left( \frac{\pi}{4} \cos \gamma \right) + D/b \cdot \sqrt{D^2/b^2 - \cos^2 \alpha}}{\cos \alpha \cdot t_2 \left( \frac{\pi}{4} \cos \gamma \right) - D/b \cdot (D^2/b^2 - \cos^2 \alpha)^{1/2}} \right] \cos^2 \alpha > D^2/b^2$$

Para los planos paralelo y perpendicular a la zona activa se tiene que  $\alpha = 0$  y  $\alpha = \pi/2$  respectivamente, por lo que teniendo cuenta la reflexión total y la transmitancia en el borde queda para la distribución angular en estos planos:

$$\frac{d\phi}{\phi_{\text{tot}} d\Omega} = \frac{2(1-4D^2/b^2)}{\pi^2 (\eta_0 + 1)^2} \ln \frac{1 + t_2 \left( \frac{\pi}{4} \sqrt{1 - \sin^2 \theta / \eta_0^2} \right)}{1 - t_2 \left( \frac{\pi}{4} \sqrt{1 - \sin^2 \theta / \eta_0^2} \right)} \cdot \frac{\cos \theta}{(\eta_0^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \text{ cond} = \pi/2 \quad (14)$$

$$\frac{d\phi}{\phi_{\text{tot}} d\Omega} = \frac{4(1-4D^2/b^2)^{1/2}}{\pi^2 (\eta_0 + 1)^2} \cdot \arctg \frac{t_2 \left( \frac{\pi}{4} \sqrt{1 - \sin^2 \theta / \eta_0^2} \right) + D/b}{(1 - D^2/b^2)^{1/2}} \cdot \frac{\cos \theta}{(\eta_0^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \text{ cond} = 0$$

En la figura 7 se presenta el diagrama de la radiación para estos 2 planos, donde se aprecia que el semiancho angular es de sólo  $35^\circ$  para el peor caso, el cual es mucho más estrecho que el de la simetría plana y el índice de refracción cte.

## CONCLUSIONES

Puede observarse de los resultados obtenidos que la estructura con propiedades de focalización de los rayos en un canal cilíndrico garantiza un notable estrechamiento del diagrama direccional en comparación de las estructuras planas con o sin variación del índice de refracción, además de un aumento considerable de la eficiencia cuántica externa del diodo para ángulos cercanos a la normal que son los de interés. Así de la Fig. 4 se puede observar que es posible introducir hasta un 1% de la radiación en un ángulo de  $8^{\circ}$ .

Este análisis podría ser una buena aproximación a las estructuras con canales obtenidos en sustratos de GaAs orientados según el plano (100). Si bien la forma de estos canales no es completamente cilíndrica, en el proceso de crecimiento de la estructura utilizando epitaxia en la fase líquida, ellos podrían alcanzar una forma muy cercana a la cilíndrica.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 Zh. Alferov, V. M. Andreev, E. L. Portnoy, M. K. Jrucan, *Fisc. Tec. de Semic.* 3, 1328, (1969) en ruso.
- 2 H. Kressel, H. Nelson. *RCA Review.* 30, 106 (1969).
- 3 Y Hayashi, M. Panish, P. W. Foy: *IEEE. J. of Q. Elect.* 5, 211 (1969).
- 4 Y Hayashi, M. Panish, P. W. Foy, S. Sumski. *PApp. Phys. Lett.* 17, 109 (1970).

- 5 H. Kressel, F. Z. Hawyko. *App. Phys. Lett.*, 17, 169 (1970)
- 6 J. P. Wettke, M. Etnenberg, H. Kressel. *RCA Review*, 37, 59, (1976).
- 7 P. Diaz, E. L. Portnoy, M. E. Raix, B. S. Ryvkin *Fisc. Tec de Semic.* 12, 364 (1978).
- 8 P. Diaz, E. L. Portnoy, V. A. Eliujin, E. L. Portnoy. B. S. Rivkin. *Fis. Tec. de Semic.*, 4, 3 (1978).
- 9 J. Marchand. *Graded Index Lens. Progress in Optics.* Edit. E. Wolf Vol. IX. Pag. 456, (1972).

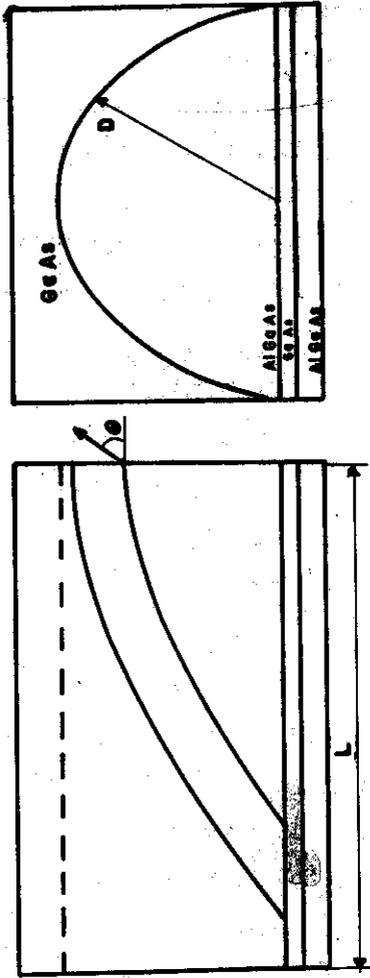


Figure 1

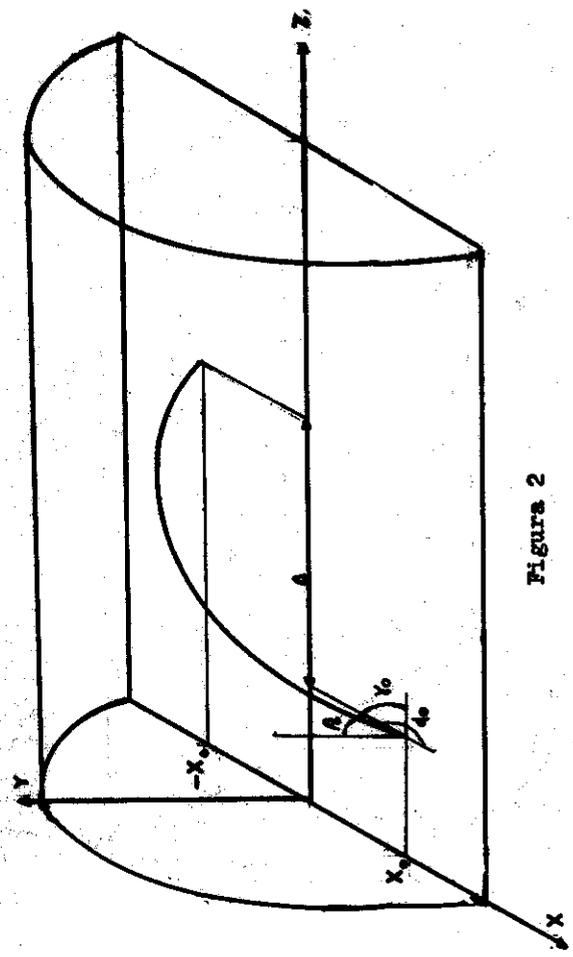


Figure 2

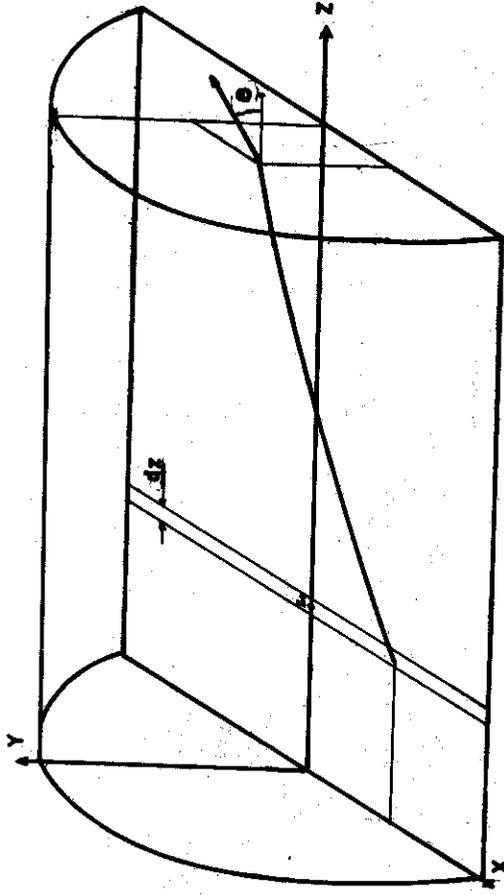


Figura 3

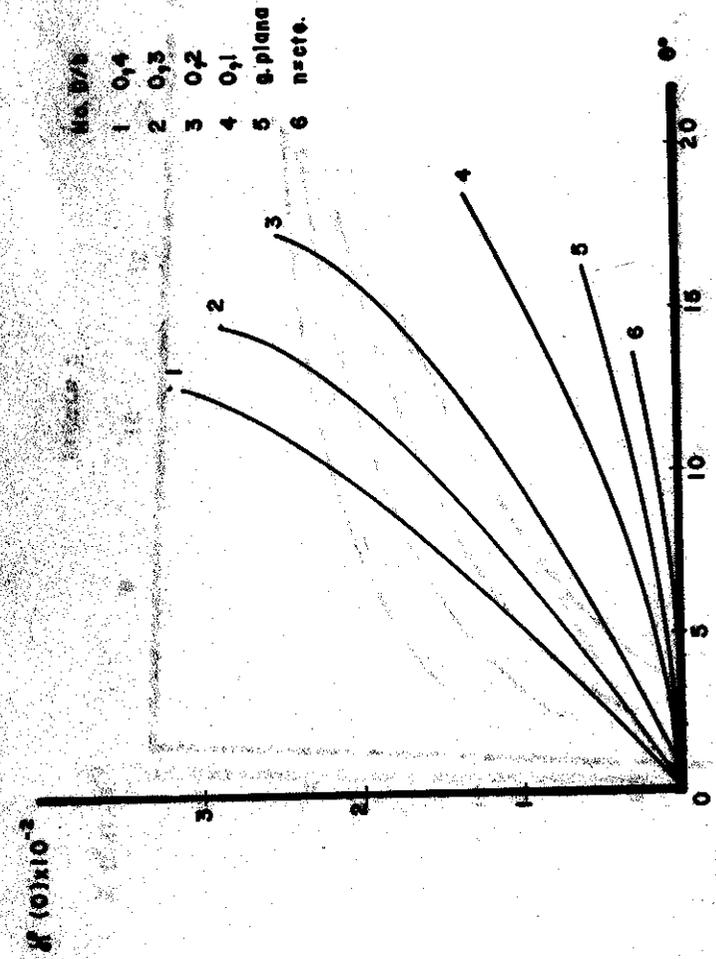


Figura 4

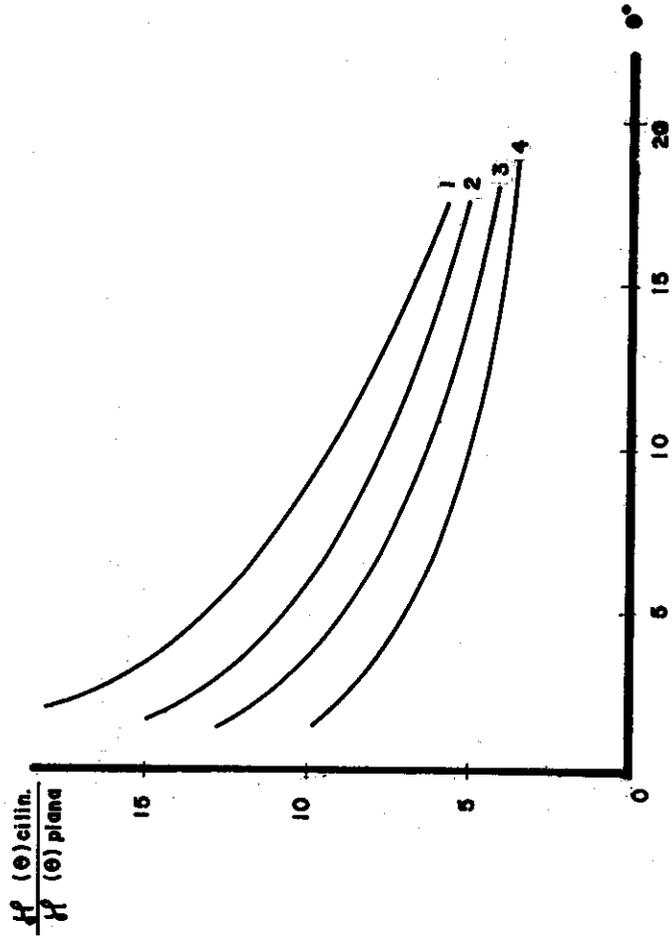


Figura 5

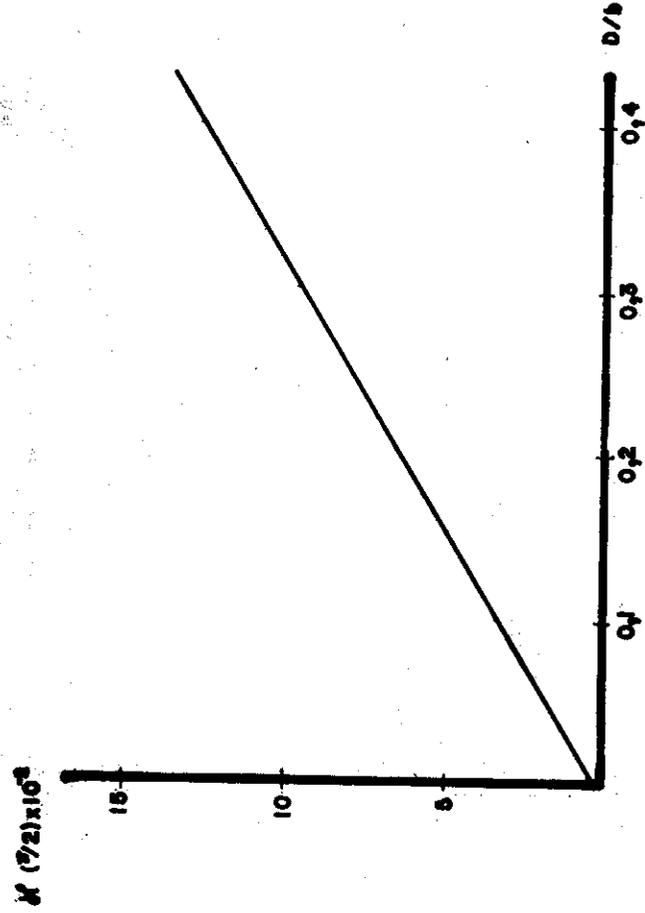


Figura 6

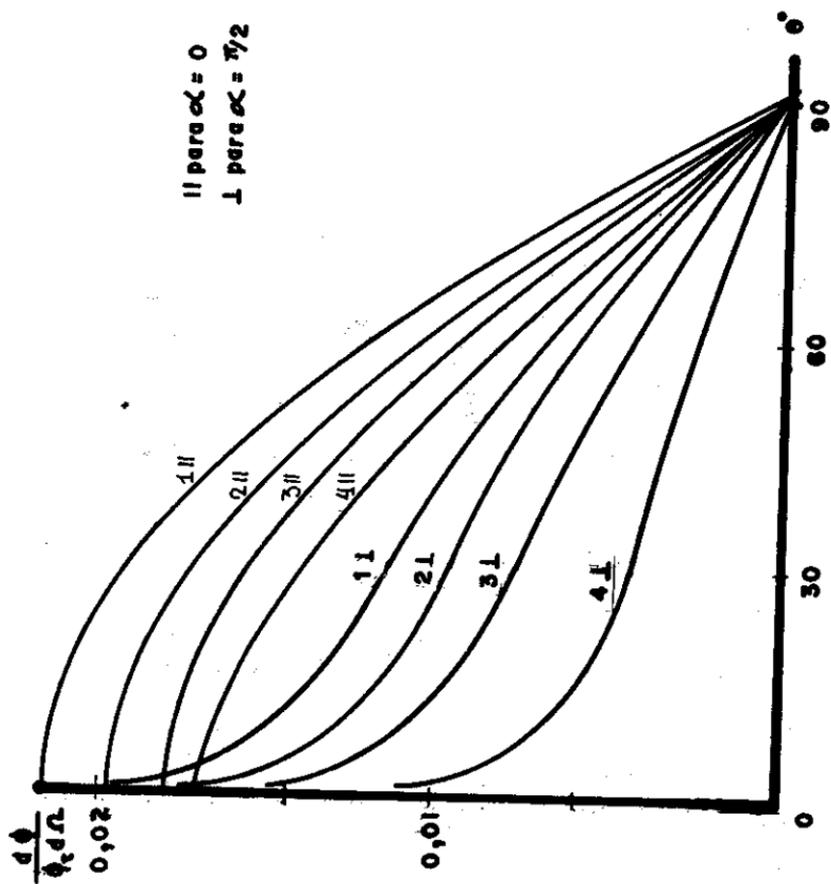


Figura 7

## LÁMPARAS SEMICONDUCTORAS ROJAS PARA USO COMO SEÑALIZADORES

E. Vigil  
C. González Raña  
M. Mestre  
S. de Roux  
P. Chomet<sup>#</sup>

Laboratorio de Investigaciones Electrónicas del Estado Sólido (L.I.E.E.S.)  
Facultad de Física-Matemática U.H.

<sup>#</sup>Centro de Investigaciones Microelectrónicas (C.I.M.E.) I.S.P.J.A.E.

### ABSTRACT

At the present time visible light emitting diodes (LED) are used as semiconductor pilot lamps and in the construction of numeric and alphanumeric displays of different equipments.

A semiconductor lamp has been developed based on the p-n junction of  $GaAs_{0,6}P_{0,4}$  obtained by Zn diffusion in an n-type

epitaxial  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  : Te layer on an n-type GaAs:Te substrate. Diffusion parameters have been controlled, as well as ohmic contact technology and LED encapsulation in order to obtain devices with appropriate characteristics for commercial use.

These devices work at 1,7 V. require near 0,03 W and have an external efficiency of approximately 0.2 %, which is a typical value for this type of device. The influence of diffusion process, contact metallization and device encapsulation on optical and electrical characteristics of the fabricated semiconductor lamps are analyzed.

#### RESUMEN

Actualmente se utilizan los diodos emisores de la luz (DEL) como lámparas semiconductoras para señalización de diversos tipos y en la construcción de "displays" numéricos y alfanuméricos de infinidad de equipos.

Se ha desarrollado una lámpara semiconductoras roja basada en la juntura p-n de  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  que se obtiene a partir de la difusión de Zn en una capa epitaxial tipo n de  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  Te sobre un sustrato también tipo n de GaAs:Te. Se han controlado los parámetros de la difusión, así como puesto a punto la deposición de contactos óhmicos y el encapsulado con lentilla plástica para obtener dispositivos con características adecuadas para su utilización comercial.

Dichos dispositivos trabajan a 1.7 V, consumen aproximada-

mente 0.03 W y presentan una eficiencia externa alrededor de 0,2%, valor típico para los mismos. Se analiza la influencia del proceso de difusión, de los contactos metálicos y del encapsulado en las características ópticas y eléctricas de las lámparas semiconductoras fabricadas.

#### INTRODUCCIÓN

Los diodos emisores de luz (DEL) que emiten luz visible se utilizan ya ampliamente como señalizadores en paneles de equipos y en la construcción de "displays" numéricos y alfanuméricos. (1). El desarrollo de la tecnología de fabricación de estos dispositivos ha hecho posible lograr bajos costos y consumo unidos a una adecuada visibilidad; lo que ha conllevado a la sustitución de dispositivos luminosos tradicionales por estas fuentes de luz semiconductoras en muchos diversos tipos de equipos.

En el presente trabajo se presenta la obtención y evaluación de lámparas semiconductoras rojas de  $\text{GaAs}_{x}\text{P}_{1-x}$  obtenidas en nuestros laboratorios. Se han desarrollado todos los pasos tecnológicos para llegar a obtener dispositivos con características adecuadas para su explotación comercial.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los D.E.L. se han obtenido por difusión de Zn en una capa epitaxial de  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  dopada con Te con concentración  $n = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . El proceso de difusión se realizó en ampulla de cuarzo sellada al vacío con una presión de  $10^{-5}$  torr. El

volumen del ámpula era aproximadamente  $13,5 \text{ cm}^3$  y en ella se introdujo además de la oblea semiconductora una fuente de 7 mg de Zn. La difusión se llevó a cabo a  $650^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, al final de los cuales se enfrió el ámpula de forma brusca.

Después de eliminada la difusión de Zn en la superficie del sustrato de GaAs de la capa epitaxial de  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  por pulido mecánico, se depositaron contactos de Al en la superficie de  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}:\text{Zn}$  y Au-Ge en la superficie de GaAs:Te.

El contacto de Au-Ge (88% de Au y 12% de Ge) se depositó por evaporación al vacío con una presión de  $10^{-5}$  torr. al igual que el de Al. Ambos contactos recibieron tratamiento térmico simultáneamente durante 8 minutos a  $450^\circ\text{C}$  en vacío o en atmósfera de  $\text{H}_2$ . Para escoger este tiempo y temperatura se realizaron diferentes tratamientos térmicos que se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Tiempo de tratamiento térmico (min)	Resistencia diferencial promedio de DEL (ohm)
3	50
8	8
10	12
12	13
14	15
16	18

Estas mediciones se realizaron sin soldar los contactos, haciendo un contacto por presión. El promedio se halló tomando alrededor de 10 dispositivos y los resultados para los tratamientos en vacío o atmósfera de  $\text{H}_2$  no difieren significativamente.

Después de depositados ambos contactos en la oblea, se realizó un proceso fotolitográfico en el contacto de Al con el objetivo de extraer la luz por la superficie de los DEL; así el contacto de Al permanece sólo bordeando la superficie de emisión central (ver Fig. 1). La máscara para el proceso fotolitográfico se diseñó de manera que el área total del dispositivo resulte de aproximadamente  $0,6 \times 0,6 \text{ mm}^2$ .

Con posterioridad la oblea se cortó en los DELs definidos por el proceso fotolitográfico en el Al y se montaron en sus soportes soldando toda la superficie del contacto de Au-Ge térmicamente a la base. El contacto en el Al se hizo por medio de un hilo metálico fino soldado por ultrasonido (Ver

Fig.2)

Se realizaron dos tipos de encapsulados. Uno sin lente, sólo con una ventana para la salida de la luz y otro con un lente de resina epóxica (Ver Fig. 3).

#### RESULTADOS

La línea de la junta se reveló por ataque químico en  $1 \text{ H}_2\text{O}_2 : 1 \text{ HF} : 10 \text{ H}_2\text{O}$ , determinándose la profundidad por observación en el microscopio.

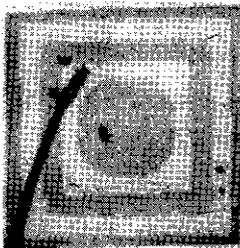


Fig.1 Se observa área del contacto metálico (zonas claras) definida por el proceso fotolitográfico y el área por donde emerge la luz (zona oscura).

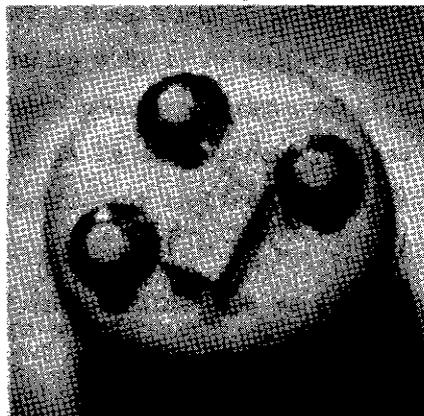
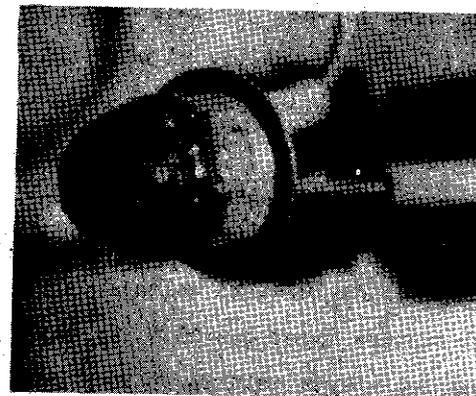
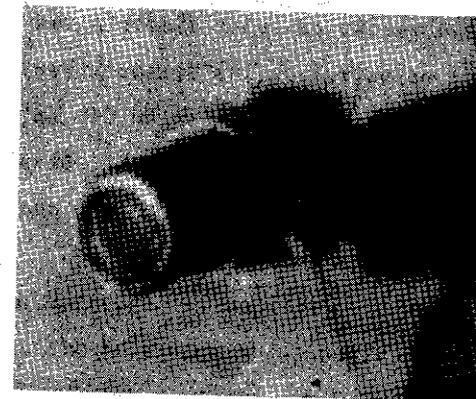


Fig. 2 D.F.L. soldado a TO antes de encapsular. Se aprecian dos D.F.L. soldados y sus contactos respectivos.



(b)



(a)

Fig. 3 Fotos de las lámparas semiconductoras con diferentes encapsulados. (a) Con ventana (b) Con lentilla plástica.

La juntura resultó de 1,2  $\mu\text{m}$  de profundidad, lográndose una buena iluminación del dispositivo a la corriente de trabajo de 20 mA para la cual fueron diseñados.

En estos dispositivos de GaAsP es determinante la profundidad de la juntura (2), ya que al ser el material de banda prohibida directa la autoabsorción limita grandemente la eficiencia de la extracción de la luz.

En la Fig. 4 se presenta una característica I-V típica. Para corriente de trabajo de 20 mA el voltaje es de 1,7 V y la resistencia diferencial de  $10\Omega$ . El voltaje de codo es de 1,3 V y el voltaje de ruptura mayor que 15 V. La mayoría de los dispositivos presentan a este voltaje de 15 V menos de 2  $\mu\text{A}$  de corriente inversa. La corriente muestra la dependencia  $I = I_0 \exp(-eV/nKT)$  donde  $n \approx 2$ . Esto indica que las recombinaciones se producen en la zona de carga espacial como se ha encontrado anteriormente en estos dispositivos (3).

La característica espectral de los dispositivos fue determinada presentando el máximo de emisión en 665 nm y un semi-ancho espectral menor que 20 nm (ver Fig. 5). Esta emisión roja presenta mayor sensibilidad al ojo humano que la de dispositivos de PGa que emiten en 699 nm.

La eficiencia de los dispositivos se determinó antes de encapsular y con los dos tipos de encapsulados utilizados (ver Tabla 2).

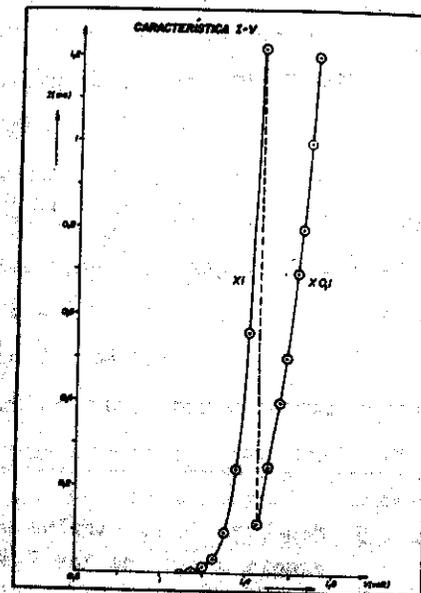


Fig. 4 Característica I-V típica de los D.E.L. obtenidos

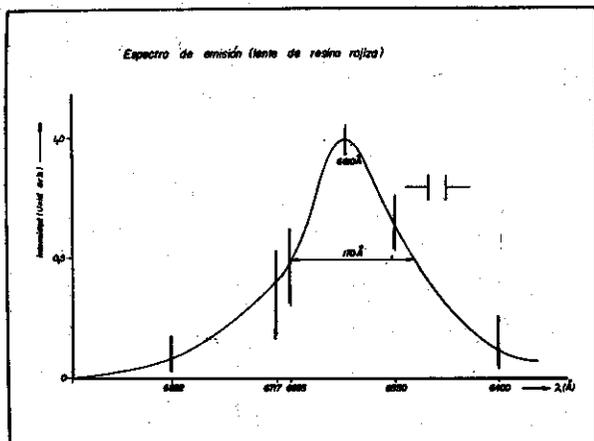


Fig. 5 Espectro de electroluminiscencia típico de los D.E.L. obtenidos.

Tabla 2

	Corriente del fotodiodo ( $\mu$ A )	Eficiencia cuántica externa (%)
Sin encapsular	6	0,19
Con ventana	3,4	0,11
Con lentilla	11,8	0,38

Estas eficiencias están acordes con los resultados reportados en la literatura para DEL rojos de  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  (4). Como se observa, la eficiencia es casi duplicada por el encapsulado con lentilla. Esto se debe a que el valor del índice de refracción de la resina utilizada es intermedio entre el del  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  y del aire, así como a la curvatura de la lentilla que hace que los rayos incidan con ángulos inferiores al crítico minimizando así la reflexión total interna. La ventana limita el ángulo de apertura por absorción y por ello disminuye la eficiencia. Esto puede observarse en la dependencia angular de la distribución de la intensidad luminosa.

En la Fig. 6 se presenta esta distribución angular de la intensidad luminosa para dispositivos sin encapsular y encapsulados con ventana y lentilla. En el caso de la ventana, la limitación del ángulo de apertura implica una pérdida prácticamente total de la luz emitida para ángulos sólidos grandes. Con la lentilla además de extraerse más luz puede controlarse la apertura en que esta se emite de acuerdo a su curvatura y a su distancia del dispositivo. Para lentes menos convexas y cercanas al dispositivo se logra mejorar la visión

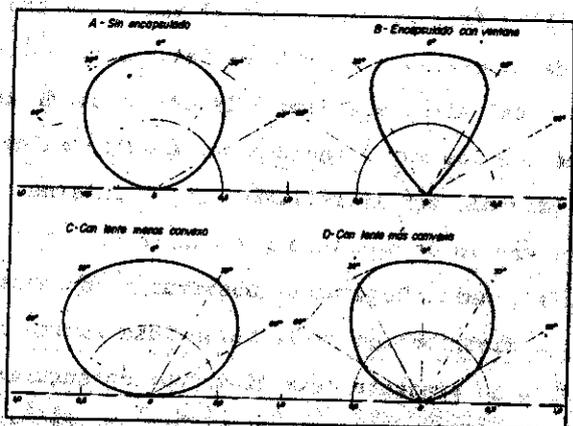


Fig. 6 Distribución angular de la intensidad luminosa determinada para diferentes encapsulados.

lateral del dispositivo y con lentes más convexas y un poco alejadas del dispositivo se logra concentrar la luz hacia el frente, aumentando la intensidad, pero disminuyendo la visibilidad lateral.

El proceso tecnológico, a pesar de sus múltiples pasos, tuvo un rendimiento superior a lo esperado. Prácticamente la totalidad de los dispositivos probados hasta el momento presentan características típicas.

En la actualidad se continúa con las pruebas de confiabilidad de los dispositivos obtenidos. Hasta el momento se ha obtenido que éstos han trabajado durante 380 horas manteniéndose estable la intensidad de la luz emitida tanto a 20 mA, corriente para la cual fueron diseñados, como a 30 mA; en ambos casos en régimen de corriente directa. Aunque los dispositivos pueden trabajar con corriente alterna o en régimen de pulsos, se escogió régimen de corriente directa por ser el más desfavorable, o sea, al que corresponden menores tiempos de vida y menores eficiencias; ya que ésta última es proporcional a la corriente máxima y no al valor promedio en el tiempo (5).

Los DEL obtenidos podrían ser utilizados también, con otro encapsulado, para fabricar dígitos.

#### CONCLUSIONES

Se ha puesto a punto todo el proceso tecnológico para obtener DEL capaces de ser utilizados como lámparas semiconductoras.

ras rojas señalizadoras. Los valores de corriente y voltaje obtenidos, así como de eficiencia cuántica externa, están acordes con las exigencias de dispositivos comerciales fabricados en base a  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ . El proceso, a pesar de sus varios pasos tuvo un rendimiento muy bueno.

Los DEL obtenidos se han encapsulado para ser utilizados como señalizadores. Se ha utilizado un encapsulado con ventana adecuada para uso como señalizador interno en circuitos complejos y otro con lentilla adecuado para señalizador externo. El ángulo de abertura de la luz emitida en este último caso es controlable por la forma del plástico.

Hasta el momento los dispositivos han mantenido sus características después de 380 horas de trabajo. Estos mismos DEL podrían ser encapsulados para formar dígitos.

#### BIBLIOGRAFÍA

- 1 A.A. Bergh y P.J. Dean, Proceedings of the IEEE, Vol. 60, No. 2, p. 156 (1972).
- 2 H. Reichl, J. Muller y D. Huber, J. Appl. Phys. Vol 49, No. 9, p. 4838 (1978).
- 3 Y. Ono y K. Kurata, Jap. J. of Appl Phys. Vol 11, No. 1 p. 55 (1972).
- 4 R.N. Bhargava, IEEE Trans on Electron Devices, Vol ED-22 No. 9, p. 691 (1975)
- 5 M.G. Craford, IEEE Trans on Electron Devices, Vol ED-24 No. 7, p. 935 (1977).

#### NOVEDADES

Experimento "Zona", realizado en el vuelo orbital conjunto Cubano-Soviético (Setiembre 1980).

Este experimento consistió en la realización de la Fusión Zonal con Gradiente de Temperatura (FZGT) en 3 monocristales de sacarosa en la dirección cristalográfica (100) a bordo de la estación orbital Saliut 6-Soyuz 37-Soyuz 38, durante 4 días de trabajo de la tripulación internacional.

Mediante la FZGT es posible evaluar una serie de parámetros fundamentales que intervienen en el proceso de cristalización como son los coeficientes de difusión, termoconducción, cinético de cristalización, energías de activación de la cristalización y de difusión, etc., así como los mecanismos cinéticos mediante los cuales transcurre el proceso en el sistema que se investigue.