

CONTENTS

Rolando Rodríguez M. y Julio Vidal L.: STUDY OF DIFFUSION CHALCOPYRITIC TERNARY MATERIALS	1
Fernán de la Fuente C., Juan Meitin, Manuel Ma- rrero D y Juan Alfonso S.: EDXRF DETERMINATION OF GEOLOGICALLY INTERESTING ELEMENTS IN POLIME- TALIC ORES FROM WESTERN CUBA	11
Adela Caridad Terrero A.: CHARACTERIZATION OF THE HIDROGEOLOGICAL CONDITIONS OF THE PROVINCE HOLGUIN	19
José M. Pérez M., Cecilia Cordeiro N.: FEASIBI- LITY OF THE APPLICATION OF CHEMICAL ANALYSIS OF PHASES IN SANTA LUCIA ORES, PINAR DEL RIO	30
Rafael Guardado L.: PHYSICO-MECHANICAL PROPER- TIES OF ROCKS FROM "LA CRUZ" FORMATION IN SAN TIAGO DE CUBA CITY	41
Oleg Vasilievich S. y Ramón Polanco A.: DETER- MINATION OF THE NUMBER OF TRUCKS REQUIRED FOR AN OPEN-LAST MINE	50
Luis L. García S., Tania Rodríguez F. y Widodo Suwardjo: STUDY ON THE SIDERURGICAL USE OF MAGNETITIC ORE FROM THE "CONCORDIA" SECTOR	59
José Castellanos S., Casto R. Castillo e Idal- berto García: ELABORATION OF THE MINERALS FOR THE AMMONIA-CARBONATE ESQUEME	77

CDU: 539.219.3 : 621.315.59

ESTUDIO DE LA DIFUSION

SOBRE

MATERIALES TERNARIOS CALCOPYRITICOS

Lic. Rolando Rodríguez M. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Lic. Julio
Vidal Larramendi. Universidad de La Habana.

RESUMEN

*En el trabajo se realiza un estudio pre-
liminar del proceso de difusión sobre ma-
teriales ternarios calcopiríticos obteni-
dos por sinterización.*

*Para ello se utilizan modelos teóricos
basados en el modelo de Fischer para la
difusión intercrystalina.*

ABSTRACT

*In the present paper, it is carried out a
preliminary study of the diffusion pro-
cess on sintering-derived chalcopyritic
ternary materials.*

*For so doing, theoretical models based on
the Fischer model for intercrystal diffu-
sion are used.*

INTRODUCCION

Cuba no cuenta ni con combustibles fósiles ni con otros recursos energéticos en cantidades suficientes, sin embargo, la incidencia de radiación solar es abundante, uniforme y llega a todo el territorio nacional durante todo el año. La insolación media anual a la cual se somete el archipiélago cubano es de 7,1 h al día; en un sólo día inciden sobre nuestro país 10^8 Kwh/m² procedentes del sol, lo que representa unos 5 Kw-h/m². Esto nos permite comprender la utilidad y posibilidades que tiene para Cuba el uso de la energía solar y en particular su aprovechamiento por medios fotovoltaicos [2, 3, 4].

Por ello, y para satisfacer este objetivo, se realizó el estudio del fenómeno de difusión en pastillas semiconductoras de materiales ternarios calcopiríticos obtenidas por el método de sinterización, basándose en el método de Fischer para la difusión intercrystalina.

Se logra describir teóricamente mediante la creación de nuevos modelos este proceso difusivo, y establecer los parámetros experimentales óptimos requeridos para crear sistemas de homojunturas por difusión de Cd, en las pastillas antes mencionadas.

El Cd posee un coeficiente de difu

sión bastante elevado lo cual provoca una fuerte difusión. Para analizar el comportamiento de la concentración de impurezas con la variación de la temperatura y el tamaño del grano estructural al realizarse una difusión de Cd sobre una pastilla semiconductor, se construyó un modelo basado en el método de Fischer (1951) para la difusión intercrystalina, en el que se suponen los granos de la estructura sean tan grandes, que los flujos de difusión de las fronteras vecinas no lleguen a encontrarse [1].

Se consideraron como fronteras de los granos hexágonos de aristas iguales, quedando separados unos de otros por un canal de ancho δ , como se aprecia en la fig. 1. Se supuso que el coeficiente de difusión para los policristales D' es mucho mayor que el coeficiente de difusión en el volumen D , además se consideró que ambos coeficientes no dependían de la concentración difusante, y que la concentración era constante en la superficie C_0 y en la sección δ de la frontera. En el modelo también se consideró que el flujo de difusión viaja en el sentido de dirección y , y que el aporte a la difusión se realiza en una sola dirección a partir de una cara. No se consideraron la suma de los aportes de los flujos provenientes de las diferentes caras al investigar la concentración en un punto.

Para esta difusión, la ecuación

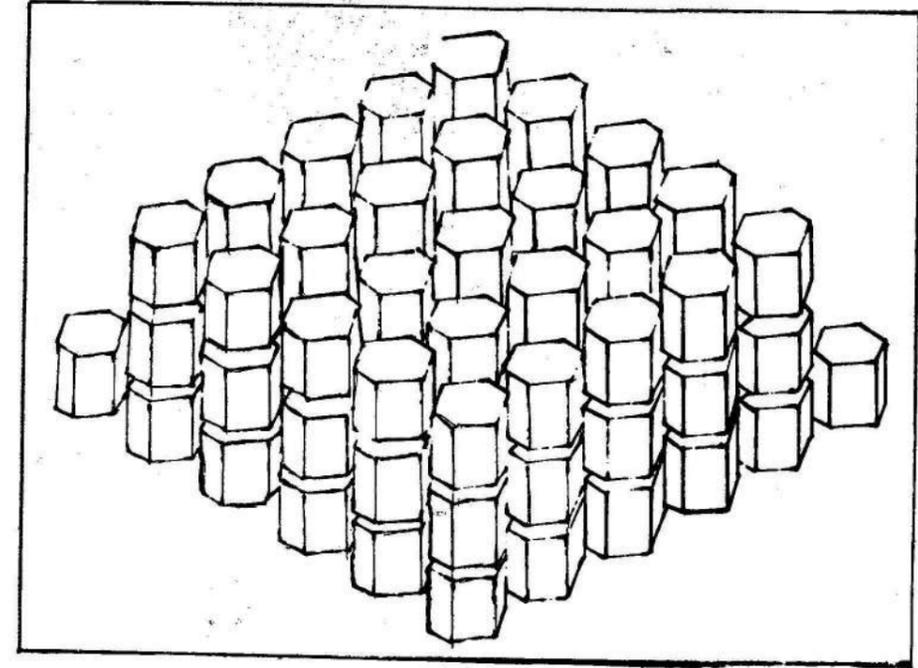


Fig. 1 Modelo en el que se considera como granos de la pastilla semiconductor hexágonos de aristas iguales, quedando separados unos de otros por un canal de ancho delta.

diferencial que rige el proceso de balance de la sustancia en la frontera es:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 C(y,t)}{\partial y^2} + \frac{2}{b} D \frac{\partial C(x,y,t)}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

donde el segundo término del miembro derecho de la ecuación describe la aspiración desde la frontera hacia el grano.

La misma ecuación, con las condiciones iniciales y de fronteras necesarias para satisfacer las suposiciones iniciales, tiene la solución:

$$C(x,y,t) = C_0 \exp - \left(\frac{4D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} / (D'\delta)^{\frac{1}{2}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

en la cual el coeficiente de difusión viene dado por:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_a}{Kt} \right)$$

El ancho del canal δ se obtuvo como resultado de la solución numérica de una ecuación de tercer grado. Para establecer la misma, se tomaron todos los granos que forman la pastilla, e imaginariamente se comprimieron unos con otros de manera que dejase de existir la separación δ

entre ellos, apareciendo por lo tanto las zonas en la pastilla fig. 2a, una con la densidad teórica del material y otra completamente vacía. Esto puede realizarse igualmente para cada grano, por lo que puede definirse una densidad de masa de cada grano como el cociente entre la masa y el volumen V_c comprimido correspondiente al grano, esto es:

$$\rho_r = \frac{m}{V_c}$$

que es el valor de la densidad de masa que teóricamente debía tener

la pastilla. Si luego se vuelve a colocar cada grano en su lugar, se obtiene que la densidad de masa se verá modificada por el volumen a ocupar por el grano, incrementándose por una capa de espesor $\delta/2$ como se aprecia en la fig. 2b, quedando definida una nueva densidad como:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Haciendo la relación: ρ/ρ_r , se cumplirá que:

$$\frac{\rho}{\rho_r} = \frac{V_c}{V}$$

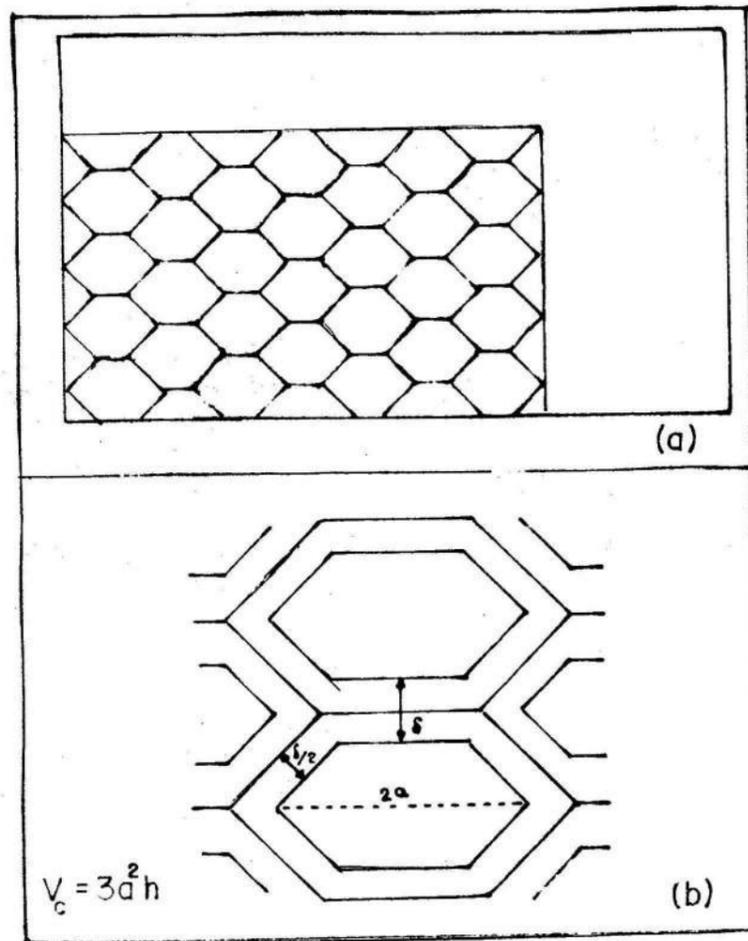


Fig. 2 (a) Agrupamiento de los granos estructurales en el modelo hexagonal. (b) Incremento del volumen.

Teniendo en cuenta que el volumen V_c estará expresado a través de los 6 volúmenes correspondientes a los prismas en que se descompone el hexágono, y que al avanzar al borde de éste en la magnitud δ su arista se incrementa en $2x$, entonces se obtiene la ecuación de tercer grado:

$$a^3 \delta^3 + b \delta^2 + c \delta + d = 0$$

donde:

$$a^3 = 1, b = 3a, c = 3a^2,$$

$$d = a^3 \left(1 - \frac{\rho_r}{\rho}\right)$$

Esta ecuación fue resuelta por métodos numéricos a través de una computadora, obteniéndose los valores para el ancho δ del canal como función del valor de la arista del grano.

Para calcular el camino recorrido Y_s por la partícula difundente a través de los granos estructurales, primeramente se calculó el camino a recorrer por la partícula en un grano como función de las aristas de éste y luego se multiplicó por el número de granos que existen en una distancia virtual y en la que se desea determinar el valor $C(x,t)$ de la concentración de impurezas, esto es:

$$Y_s = n \cdot Y$$

donde, de acuerdo con la fig. 3, el número de granos existentes en Y está dado por:

$$n = \frac{Y - \delta}{a + \delta}$$

donde:

$$a = \frac{b \operatorname{Sen} A}{\operatorname{Sen} B}$$

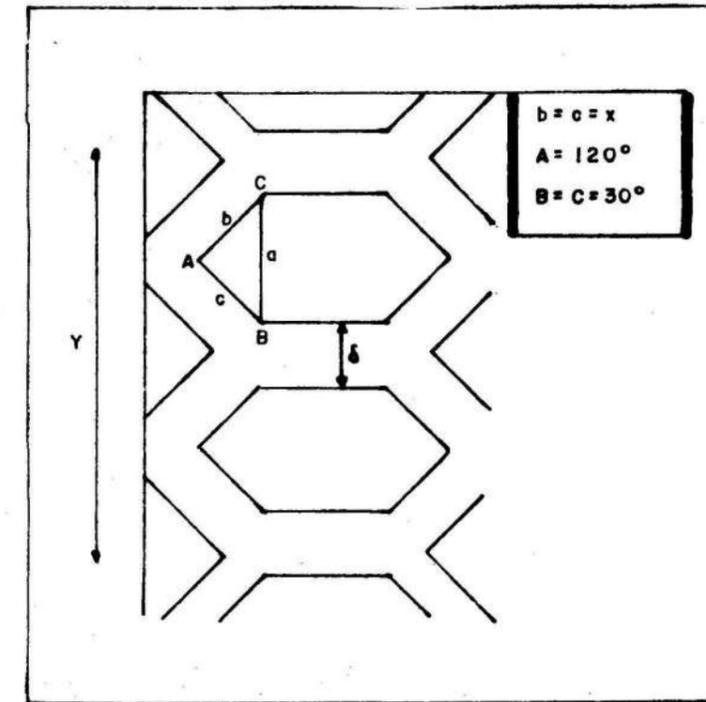


Fig. 3 Esquema para el cálculo del número de granos que existen en Y .

Con este modelo se obtuvo la variación de la concentración de impurezas con respecto al tamaño del grano. Los valores fueron obtenidos para una temperatura de 800 °C y un tiempo de difusión de 15 seg. La concentración superficial de Cd utilizada fue $C_0 = 6,84 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, calculada sobre la base de 0,1 at de presión de vapor y para una profundidad de 0,02 cm en el interior de la pastilla.

Se observó como el tamaño de los granos influye grandemente en el proceso difusivo del material. En la medida que aumenta el tamaño del grano estructural, el valor de la concentración a una profundidad de 0,02 cm disminuye, tomando el valor de $7,50 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ para un tamaño granular de 120 micrones.

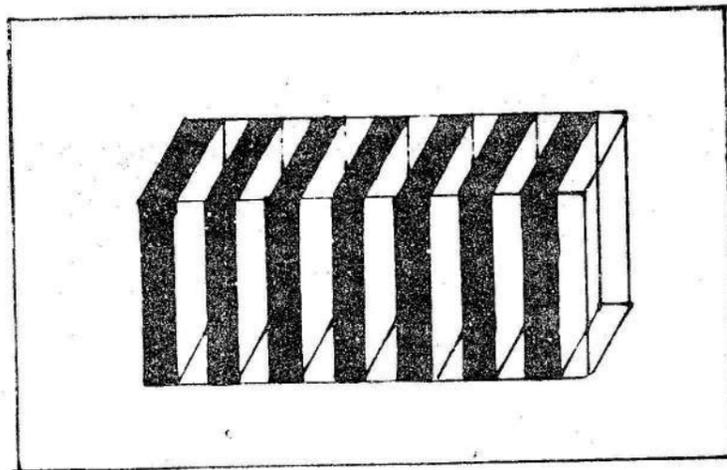


Fig. 4 Modelo de placas paralelas para los granos estructurales.

Si todos los granos en forma de placas se unen imaginariamente llenando una parte del volumen de

Con el fin de estimar mejor el comportamiento de la concentración de impurezas, según varían los parámetros de los que ella depende en forma espacial, se decidió modelar uno más sencillo desde el punto de vista tridimensional.

En este modelo se consideraron los granos formados por placas paralelas separadas unas de otras, igualmente, por un canal de ancho δ , fig. 4, y se mantuvieron las mismas condiciones del modelo anterior, pero considerando además que el flujo volumétrico va dirigido normalmente a la placa frontera. De esta manera, la sustancia difundente no puede alcanzar el volumen evitando la frontera.

la pastilla y dejando la otra vacía, entonces igualmente se puede calcular el ancho del canal δ como

el cociente de la diferencia entre las densidades teóricas calculadas y la densidad medida en la muestra sobre esta última, y multiplicando por el tamaño del grano:

$$\delta = \frac{A - B}{B} x$$

donde A es la densidad de masa teórica (en %) y x el tamaño del grano.

Los resultados obtenidos en este modelo fueron similares al anterior pero incrementados en un orden de magnitud, los que se aceptaron ya que en el primer modelo se hicieron suposiciones que tendían a disminuir los valores de $C(x,t)$.

Ahora bien, el modelo permitió calcular las variaciones de la concentración de impurezas al variar el tiempo de difusión, la temperatura, las densidades y la profundi-

dad a la cual se investigó la variación de la misma.

Se pudo apreciar como al disminuir la temperatura de trabajo de 200 a 400 °C las concentraciones disminuyeron en magnitud con relación a las obtenidas para una temperatura de 800 °C, y como disminuye pobremente la concentración en la medida que nos introducimos a una distancia de 200 micras en el interior de la pastilla. Semejantes resultados se obtienen si se aumenta la densidad de masa de la pastilla (que trae aparejado una disminución en el ancho del canal δ), al igual que cuando se aumenta a 0.10 cm en la profundidad a la que se realiza el análisis o se disminuye el tiempo de difusión a 5 seg.

Estos resultados se dan en las figuras 5a, b, c y d.

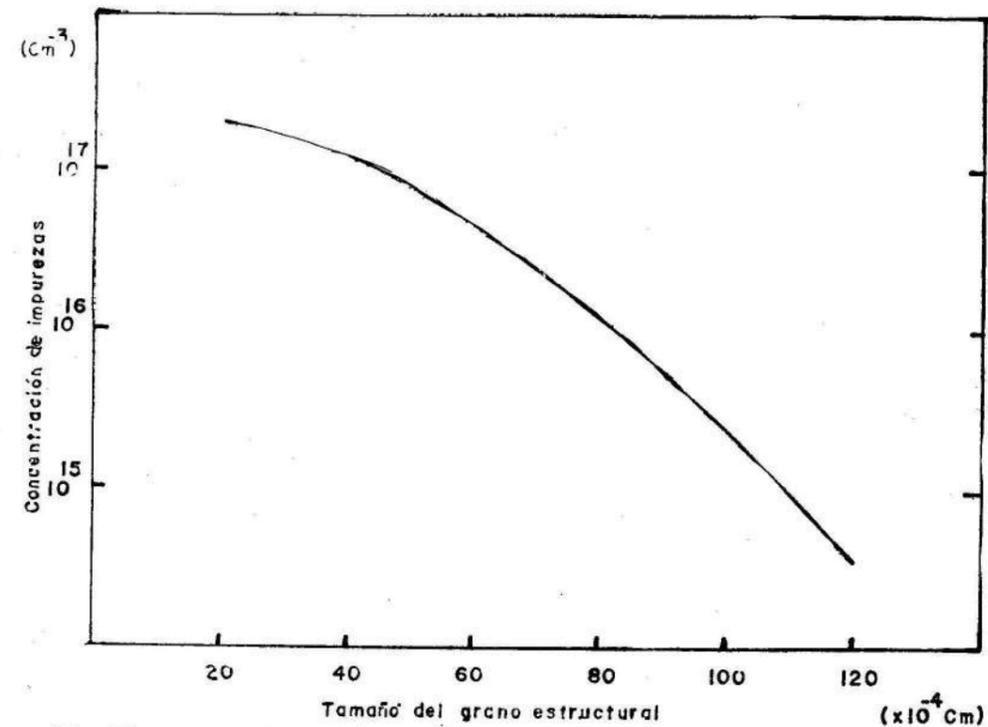


Fig. 5a Variación de la concentración de impurezas al variar el tamaño del grano estructural.

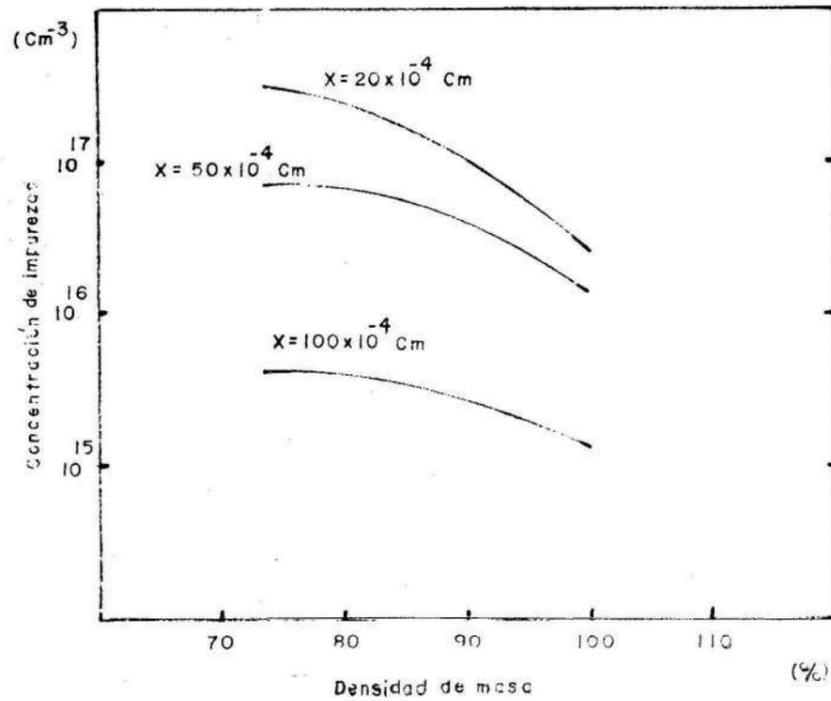


Fig. 5b Variación de la concentración de impurezas de Ca al variar la densidad de masa de la pastilla.

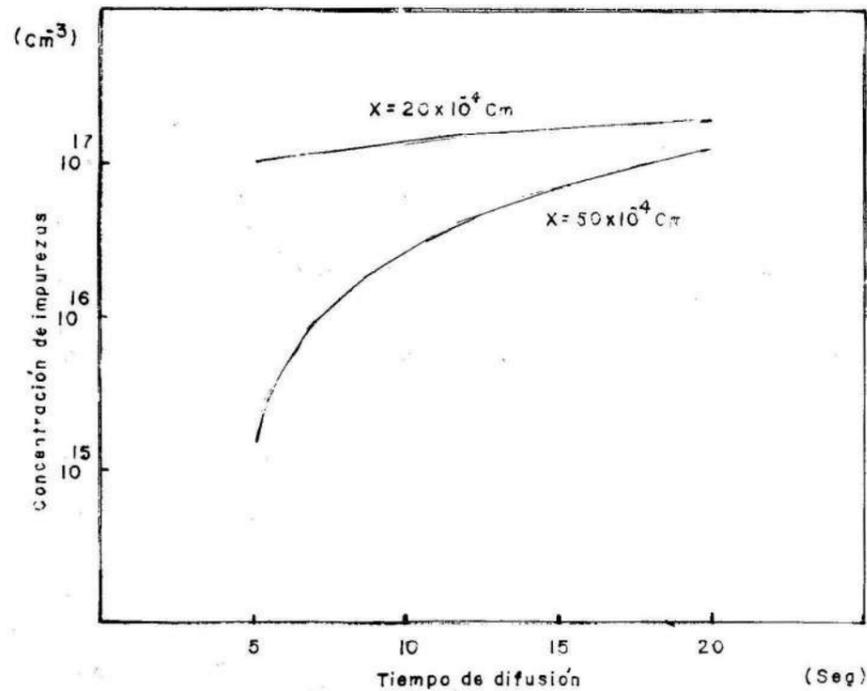


Fig. 5c Variación de la concentración de impurezas de Ca al el tiempo de difusión.

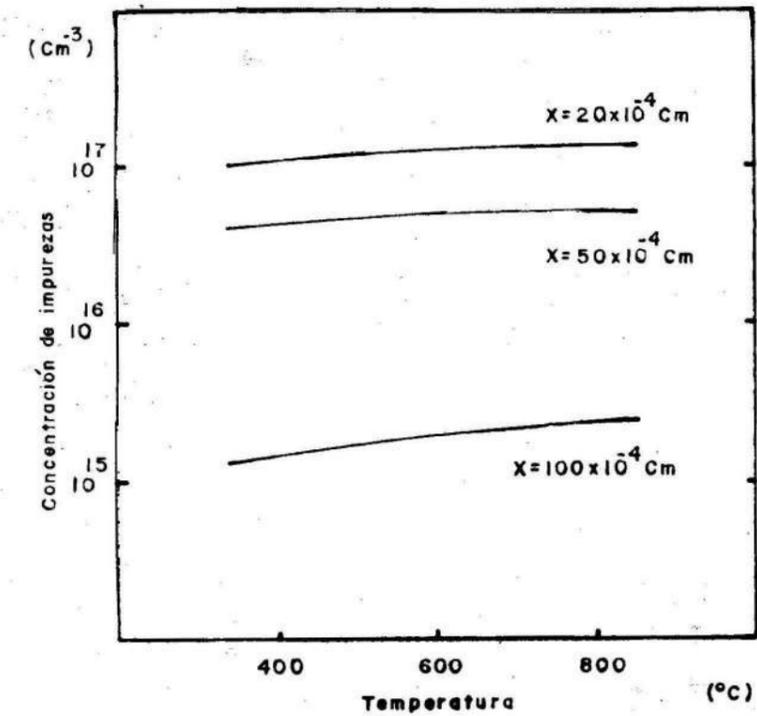


Fig. 5d Variación de la concentración de impurezas al variar la temperatura.

Se pudo establecer con posterioridad que los aportes a la concentración dados por las difusiones laterales no llegan a ser tan fuertes como para modificar considerable-

mente la concentración de impurezas producto de la difusión a través de la mayor superficie de la pastilla. (sólo se consideraron 3 lados)

CONCLUSIONES

En el trabajo se estableció la posibilidad de cambiar la conductibilidad de pastillas semiconductoras por difusión de Cd, estableciéndose las mejores condiciones para lograrlo, tanto en la granulometría como en el tiempo y temperatura de trabajo.

Además se realiza, a través del modelo de Fischer, el estudio de la difusión en pastillas semiconductoras sinterizadas creándose para ello nuevos modelos, y concluyéndose

se a partir de los mismos, que son necesarias presiones de vapor de Cd muy bajas (menores de 0,1 atm) al realizar el dopamiento para lograr las homojunturas

El trabajo recoge una serie de informaciones teóricas y experimentales que resultan de gran importancia, dado que la obtención de homojunturas por el método de sinterización es de nueva aplicación, y tanto nacional como internacionalmente apenas existe conocimiento

de ello; hasta donde hemos podido conocer; por lo tanto, el trabajo

resulta ser uno de los iniciales.

REFERENCIAS

1. BOKSHTEIN, B. S. : *Difusión en metales*. Moscú, Editorial Mir, 1980.
2. GOMBIA, E. ; F. LECCABUE, G. SALUATI y D. SEURET : "Large grain growth compounds", in *Journal of Crystal Growth*, p. 240. 277, 1983.
3. KAZWERSKI, L. L. : *5TH. Conference on Ternary and Multinary Compounds*, Cagliari, 1982.
4. MANNING, J. R. : *Difusion Kinetics for atoms in crystals*. Inc. Princeton, Toronto, 1968.

CDU: 549.02 : 543.426

DETERMINACION POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE ELEMENTOS DE INTERES GEOLOGICO EN MENAS POLIMETALICAS DEL OCCIDENTE DE CUBA

C.Dr. Fermín de la Fuente C. , C.Dr. Juan M. Meitin C., C.Dr. Manuel Marre-ro D., Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Lic. Juan Alfonso S. Centro de Investigaciones Geológicas.

RESUMEN

Se presentan por primera vez los resultados de la determinación del contenido de Fe, Zn, Pb, Ba y S en menas polimetálicas del occidente de Cuba, mediante Fluorescencia de Rayos X Dispersiva de Energía (FRXDE), usando como fuentes de excitación de Fe 55 y Pu 238 y un espectrómetro de rayos x (con detector de Ge puro) acoplado a una microcomputadora.

Se desarrollaron programas de computación en lenguaje BASIC para la corrección de los efectos de la matriz y el cálculo de las concentraciones.

Para la calibración se emplearon un grupo de muestras de contenido conocido y de elementos puros.

Se midieron los contenidos de los elementos con los errores siguientes:

Fe (0,90 %), Zn (0,21 %), Pb (0,04 %), Ba (0,40 %) y S (3,75 %) , respectivamente.

Se prevé el desarrollo de equipos de laboratorio y de campo basados en esta técnica rápida, confiable y no destructiva.

ABSTRACT

The results of Fe, Zn, Pb, Ba, and S content determination in polymetallic ores by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Analysis, using Pu 238 and Fe 55 as exciting sources and a High-purity Ge X-Ray spectrometer with microcomputer , are presented.

Computer programs in BASIC for overcoming matrix for overcoming effects and computing concentrations.

For calibration a set of pure-element-and-known-content samples were used.

Element contents were measured yielding the following errors:

Zn (0,21 %), Pb (0,04 %) and S (3,75 %), respectively.

It is foreseen the development of laboratory and field equipments based on this quick, reliable and nondestructive technique.