

interfieren en la determinación de titanio en medio HCl 100 mol/m³, a diferencia del aluminio, cromo, hierro y níquel cuya presencia no permite la definición de la onda de titanio en este medio.

Efectos similares a los obtenidos en medio HCl 100 mol/m³, se observan también en H₂SO₄ mol/m³.

Al efectuar el análisis de las interferencias en medio H₂SO₄ 100 mol/m³ y en presencia de oxalato de sodio se encontró, que el cobalto, níquel, manganeso, cromo, cobre y aluminio no interfieren al igual que el hierro trivalente, hasta la relación Ti/Fe de 1:10.

CONCLUSIONES

Es posible la determinación de Ti (IV) en medio de HCl 100 mol/m³ y H₂SO₄ mol/m³ en el intervalo de concentraciones de 0,1 - 1,3 mg/25 mL; en medio de H₂SO₄ 100 mol/m³ y oxalato de sodio 200 mol/m³, el intervalo útil de concentraciones está comprendido entre 0,1 - 2 mg/25 mL, efectuando la determinación en un intervalo de 1,5 - 2 unidades de pH. Para los medios HCl 100 mol/m³ y H₂SO₄ 100 mol/m³ el registro polarográfico de la onda de titanio, debe realizarse antes de las 24 h de preparada la solución, en medio de H₂SO₄ mol/m³ y oxalato de sodio 100 mol/m³ antes de las 3 h. En los medios HCl 100 mol/m³ y

H₂SO₄ 100 mol/m³ en las relaciones estudiadas, los elementos cobalto, manganeso y cobre divalente no interfieren; níquel, cromo, hierro y aluminio interfieren. En el medio H₂SO₄ - oxalato, solamente interfiere el hierro trivalente.

REFERENCIAS

1. HILLEBRAND, W y F. LUNDELL: Applied Inorganic Analysis. 2da. Ed. [S.E] New York, 1962.
2. KOLTHOFF, I y L. ELVING: Treatise on analytical chemistry. Part II, Vol. 5, 1961.
3. MEITES, L.: Polarographic techniques 2da. Ed. New York, Interscience Publishers, 1965.
4. HEYROVSKY, J.: Principles of polarography. Praga, Publishing House of the Czechoslovak, 1969.
5. COTTON, F. y G. WILKINSON: Advanced inorganic chemistry. La Habana. Ed. Revolucionaria, 1966.
6. KOLTHOFF, I y J. LINGANG: Polarography. Vol. II. Second Edition, New York, Interscience Publishers, 1965.
7. PECSOK, R: Journal of Chemical Society. Vol. 73, p. 1 304 - 1 308, 1951.

* Electrodo de calomel saturado

CDU : 56.046.44 : 621.38.032

APLICACION DEL METODO DE SINTERIZACION A MATERIALES TERNARIOS CALCOPIRITICOS

Lic. Rolando Rodriguez M. Instituto Superior Minero Metalúrgico . Lic. Julio Vidal L. Universidad de La Habana .

RESUMEN

En este trabajo se describen y analizan los resultados de la aplicación del método de sinterización a un material ternario calcopirítico, con el objetivo de que éste pueda ser utilizado en la confección de juntas semiconductoras. Para ello se describe todo el proceso experimental desarrollado, y se brindan los parámetros óptimos para su aplicación. Como resultado, se obtuvieron pastillas semiconductoras con resistividades de 10 Ω cm y movilidades mayores de 50 V.cm² . seg⁻¹.

ABSTRACT

This work describes and analyzes the results of the application of the sinterization method to chalcopyritic ternary materials, so that they can be used

in the construction of semiconducting junctions. For this purpose, the whole experimental process developed is described, giving the optimum parameters for its application. As a result, semiconducting parts with a resistivity of 10 ohm/cm and mobility higher than 50 V.cm² . seg⁻¹ are obtained.

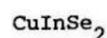
INTRODUCCION

La obtención de materiales de partida para ser utilizados en la confección de dispositivos electrónicos [10,2] a partir de los compuestos ternarios calcopiríticos y mediante el método de sinterización, es de gran importancia sobre todo para nuestro país, ya que puede resolver importantes dificultades

industriales (tecnológicas, económicas, etc) debido a que posee un bajo costo de producción.

Mientras que otros procedimientos de crecimiento u obtención de monocristales [2,6] como por ejemplo el de fase vapor requieren de un alto consumo energético debido, entre otras cosas, a que los procesos se extienden durante decenas de días, mientras que la sinterización puede realizarse en pocas horas, sin requerir temperaturas en extremo altas, y es además un método de crecimiento masivo.

En el presente trabajo se describen y se analizan los resultados de este método aplicado sobre el compuesto ternario:



con el que se obtienen como resultados pastillas sinterizadas con resistividades comprendidas entre $10^{-2} - 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ y movilidades mayores de $50 \text{ V} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$. Este compuesto fue seleccionado por sus características de ajustar su GAP y parámetros reticulares a los valores del Cd, con vistas a la formación posterior de una juntura p-n [3-4]

DESARROLLO

La obtención de materiales de partida utilizados en la confección de dispositivos optoelectrónico, a partir de los compuestos ternarios calcopiríticos y mediante el método de sinterización, se realiza fabricando pastillas de estos compuestos partiendo del compuesto sinterizado en polvo fino, el cual es prensado generalmente a bajas presiones (9,8-29,4 Kpa) ya que las presiones altas tienden a deformar la estructura cristalina del compuesto. Esta presión acerca de forma mecánica los granos de polvo, suministrándoles la energía suficiente para unirlos.

Las pastillas así obtenidas son sometidas al proceso de sinterización, el cual consiste en someterlas a altas temperaturas (alrededor de 800°C) para lograr en ellas estructuras de dominio granular.

A través de este proceso se logra en el material una mayor compactación de los granos, al facilitarle a los dominios pequeños crecer en busca de la menor energía libre, disminuyendo en consecuencia el número de fronteras intergranulares y mejorando, de esta forma, las propiedades eléctricas de la pastilla como son la movilidad, resistibilidad, etc.

Experimentalmente se estableció que para obtener en las pastillas semiconductoras conseguidas por este método, resistividades del orden de $10^3 \Omega \cdot \text{m}$, son necesarias presiones de 20,2 Kpa de vapor de Se. Este valor de resistividad puede ser disminuido aún más, mediante el dopamiento de las mismas por difusión; por ello, luego de realizada la sinterización, deben ser sometidas nuevamente a sucesivos tratamientos térmicos en atmósfera de Se para mantener de esta forma el tipo p de conductibilidad.

Con el fin de ejemplificar más detalladamente este proceso de sinterización, a continuación se describe la obtención de una pastilla típica de este tipo.

Primeramente fueron tomados entre 300-350 mg de CuInSe_2 en forma de polvo con granos de una micra de tamaño los cuales fueron prensados en un troquel construido para este fin, bajo una presión mecánica de 29,4 Kpa durante un tiempo de 2 min. De esta forma se obtuvo una pastilla de 1,32 mm de espesor, 5,05 mm de ancho y 10,24 mm de largo, características de compactación superficial buenas y una densidad de $4,54 \text{ kg/m}^3$.

Esta pastilla fue sometida al proceso de sinterización colocándola en un ánupula de cuarzo de 24 cm^3 de volumen. Junto con la pastilla se introdujo dentro

del ánupula 3,4 mg de Se adicional en forma de pequeños balines con el fin de obtener, al elevar la temperatura del ánupula, una atmósfera de Se de 16,2 Kpa dentro de ella.

Esta ánupula fue sellada al vacío (1,33 mPa) e introducida en un horno horizontal con temperatura de 800°C durante una hora. Transcurrido éste, se obtuvo la pastilla ya sinterizada, la que presentó una resistencia de 500Ω y una densidad de $4,9 \text{ kg/m}^3$; mostró buenas condiciones superficiales.

A esta pastilla se le aplicó un nuevo tratamiento térmico (primer tratamiento térmico) a 800°C durante 2 h con el objetivo de lograr una disminución de su resistividad al aumentar la concentración de Se. Para ello se utilizó un ánupula de 22 cm^3 y 5,92 mg de Se. Para lograr una atmósfera de este elemento de 30,3 Kpa. La pastilla, luego de este tratamiento térmico presentó conductividad tipo p y una resistencia entre los $200-300 \Omega$, e igual densidad.

Posteriormente, la pastilla fue sometida a un segundo tratamiento térmico en un ánupula de 23 cm^3 a la temperatura de 600°C durante 30 min pero con 11,6 mg de Cd que garantizarán una atmósfera de 30,3 Kpa de dicho elemento dentro del ánupula.

Este tratamiento se realizó con el objetivo de difundir Cd en la pastilla, para de esta forma invertir en ella el tipo de conductividad de p a n .

Después de este tratamiento se comprobó, desbastando la muestra en los espesores de 1,40 ; 1,28 ; 1,24 ; 1,05 ; 0,98 ; 0,90 ; 0,74 ; 0,64 ; 0,50 y 0,41 mm , medidos desde la superficie, que la difusión de Cd en la pastilla fue total, invirtiendo la conductibilidad a tipo n .

En general, y según este procedimiento, del CuInSe_2 se hicieron pastillas de unos 50 mm^2 de área y 1 mm de espesor, las que se prensaron con presiones comprendidas entre 9,8 y 29,4 Kpa . Las características superficiales de las mismas dependen en gran medida del tamaño del grano del polvo empleado.

Las pastillas se obtuvieron con resistividades entre los 0,1 y $0,5 \Omega \cdot \text{m}$ después del segundo tratamiento térmico y una movilidad de más de $50 \text{ V.cm}^2.\text{seg}^{-1}$.

Para la obtención de estas pastillas se usaron polvos con tamaños de granos desde 1 hasta 120 micras. Las mejores cualidades estructurales y eléctricas se lograron en el tamaño comprendido entre los 40-90 micrones.

Las presiones mecánicas variaron desde los 9,8 Kpa hasta 9,8 MPa , obteniéndose los mejores resultados entre 9,8 y 29,4

Kpa ; a presiones superiores en general no se logró la cohesión granular óptima.

El prensado se realizó tanto de forma instantánea, como en un tiempo de 2 min . Aparentemente no existe una dependencia fuerte entre las características fundamentales de la pastilla y este parámetro.

Las presiones de vapor de Se o Cd que se utilizaron oscilan entre los 20,2 y 40,5 Kpa , verificándose así mismo que con presiones mayores de 50,6 Kpa las pastillas sufren alteraciones estructurales irreversibles que las inutilizan.

Se varió el tiempo y la temperatura de los tratamientos tanto de la sinterización como de los restantes procesos térmicos. El tiempo fluctuó entre 1 a 8 h en total entre la difusión y el primer tratamiento térmico y el rango de la temperatura varió de 800 a 900 °C. Los mejores resultados se obtuvieron para procesos a 800 °C con una hora de sinterización y 6 h de tratamiento térmico posterior.

La densidad de las pastillas fluctuó entre el 75 % y el 85 % de la teórica. Las variaciones de la densidad antes y después del tratamiento térmico no fueron notables, aspecto éste que no coincide con los resultados obtenidos

de aplicar esta técnica a ma-

teriales magnéticos.

CONCLUSIONES

Con este trabajo se comprobó la técnica de sinterización con materiales ternarios calcopiríticos, determinándose los parámetros óptimos de tamaño de grano, presión mecánica, temperatura, presión de Se en el ánupula y tiempo de tratamiento térmico.

Se obtuvieron pastillas con resistividades de $0,1 \Omega \cdot \text{m}$ y movilidades de más de $50.\text{cm}^2.\text{seg}^{-1}$, y se estableció la posibilidad de

cambiar el tipo de conductibilidad de estas pastillas por difusión de Cd, estableciéndose las mejores condiciones para ello.

Se estableció la conveniencia de continuar trabajando en la obtención de pastillas semiconductoras de estos materiales, sobre todo con el objetivo de obtener juntas en ellas ya sea por difusión o por crecimiento de capas delgadas.

REFERENCIAS

1. HAUPT , H. AND K. HESS : Institute Physics Conference Service, p.5 , 1977.
2. ISOMURA. S.; H. KANEKO ; S. TOMIOKA ; y NAKATANI AND K. MANMOTO : Journal Applied physics . Vol. 2 p . 23 , 1980.
3. IRIE, T. y S. ENDO AND S. KIMURA : Journal Applied Physics, p. 1 303 , 1979.
4. PAMPLIN, B. AND R.S. FEIGELSON: Thin Solid Films, p. 144, 1979.
5. WAGNER, S. AND P.M. BRIDENBAUGH: Journal of Crystal Growth, p 130, 1979.