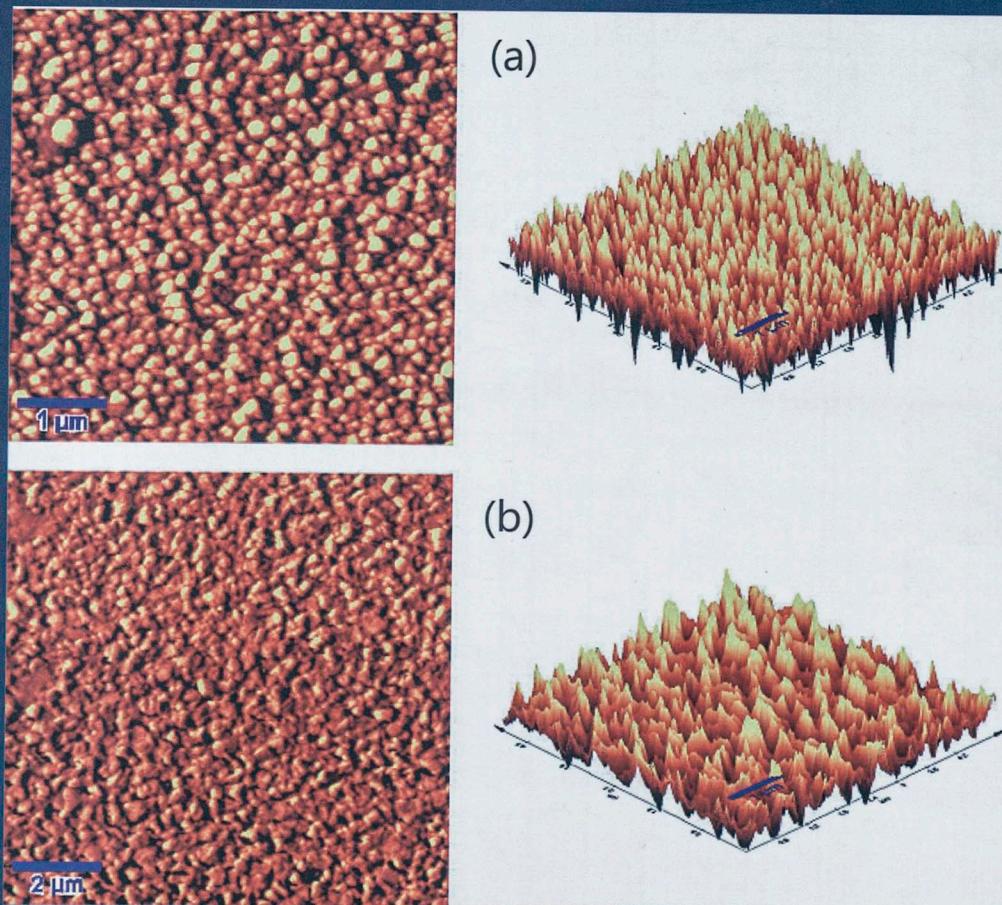


# Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI - REVCIUNI

Publicada por el Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias  
de la Universidad Nacional de Ingeniería



## **AUTORIDADES UNIVERSITARIAS**

### **RECTOR**

**Dr. Jorge Elías Alva Hurtado**

### **VICERRECTOR ACADÉMICO**

**Dr. Gilberto Becerra Arévalo**

### **VICERRECTOR DE INVESTIGACIÓN**

**Dr. Walter Francisco Estrada López**

### **DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS**

**Dr. Orlando Pereyra Ravinez**

**Carátula:** *Imágenes AFM de la superficie de Ag-C.*

**Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI – REVCIUNI**  
Volumen 19, Número 1, enero-diciembre 2016  
ISSN: 1813-3894

Publicada por el Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias  
de la Universidad Nacional de Ingeniería

Director del Instituto de Investigación:  
Dr. Rosendo Ochoa Jimenez

Comité Editorial:

- Dr. Héctor Loro (Universidad Nacional de Ingeniería, UNI - Perú)
- Dr. Juan Dávalos (Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, España)
- Dr. Jose Manuel Hernández Alcántara (IFUNAM, México)

Comité Científico:

- Dr. Roger Metzger (Universidad Nacional de Ingeniería, UNI - Perú)
- Dr. Andrés La Rosa (Portland State University, PSU - EE.UU.)
- Dr. Armando Bernui (Observatorio Nacional, ON - Brasil)

La revista se distribuye en la Facultad de Ciencias – UNI  
Av. Túpac Amaru 210 - Rímac  
Lima - Perú  
Página web: <http://fc.uni.edu.pe/revciuni>  
E-mail: [postgradofc@uni.edu.pe](mailto:postgradofc@uni.edu.pe)  
Frecuencia de publicación: Anual

**HECHO EL DEPÓSITO LEGAL EN LA  
BIBLIOTECA NACIONAL DEL PERÚ N° 2017-15886  
Revista indexada en el LATINDEX**

---

Impreso en los Talleres Gráficos  
imprenta ATP SOLUCIONES  
Jr. José Mendiburo y Bonet 132, Urb. Condevilla, S.M.P., Lima  
correo: [ameliamensajes@yahoo.com](mailto:ameliamensajes@yahoo.com)  
móvil: 975 031 367

---



## **EDITORIAL**

REVCIUNI, la Revista de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, llega a su Volumen número 19 cumpliendo la tarea de difundir los trabajos de investigación que desarrollan nuestros docentes y motivar futuros trabajos de investigación. Es importante remarcar que en nuestro país, la labor de investigación enfrenta muchos problemas que van desde la escasa disponibilidad de información científica actual, hasta las inmensas barreras administrativas para conseguir equipos de investigación. Es por esto que resulta gratificante presentar una revista con trabajos de investigación de alto nivel científico como los que se presentan periódicamente en REVCIUNI, legado que debemos a destacados docentes de nuestra Facultad como el Profesor Holger Valqui quien nos dejó, pero cuyo recuerdo perdura en cada artículo de nuestra revista, ya que siempre defendió e impulsó la idea de una Revista Científica en nuestra Facultad, contribuyendo además permanentemente como autor de artículos de alto nivel científico en REVCIUNI.

Desde estas líneas invoco a todos los docentes de nuestra Facultad a enviar sus artículos a nuestra Unidad de Investigación para que sean publicados en REVCIUNI, pues nuestro objetivo es incrementar la frecuencia de su publicación para así cumplir con criterios internacionales necesarios para incluir a nuestra revista en los sistemas de información bibliográfica de las publicaciones seriadas científicas en América Latina.

Esperamos que los artículos presentados en este Volumen motiven no solo a nuestros docentes sino también a nuestros queridos alumnos, futuros autores de artículos en REVCIUNI y continuadores de su legado.

Dr. Orlando Pereyra Ravinez  
Decano  
Facultad de Ciencias  
Universidad Nacional de Ingeniería



# Construcción de un prototipo de mezcla bifásica radioactiva para evaluación de mapas de corrección extrínsecos en Cámaras Gamma SPECT

María Velásquez<sup>1†</sup>, Irla Mantilla N.<sup>2‡</sup>, Josep Martí<sup>3</sup>, Alex Pachas<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas

<sup>2</sup>Laboratorio de Simulación e Investigación Numérica, Facultad de Ciencias,  
Universidad Nacional de Ingeniería

<sup>3</sup>Universidad de Navarra-Pamplona, España

<sup>4</sup>Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de Ingeniería Mecánica

<sup>†</sup>mvelasquez@inen.sld.pe, <sup>‡</sup>irlamn@uni.edu.pe

Recibido el 3 de Mayo del 2016; aceptado el 17 de Mayo del 2016

El buen funcionamiento del Hardware y Software de una Cámara Gamma SPECT, depende de la correcta configuración y del control de calidad. Estas acciones son esenciales para la obtención de imágenes clínicamente válidas. Los fabricantes, recomiendan estas acciones, sin embargo, no existen técnicas descritas en los manuales correspondientes a estos equipos. Los objetivos del presente trabajo consisten en proponer una técnica exclusiva para el control de calidad extrínseca de una Cámara Gamma SPECT de fabricación variable que estén reconocidas en NEMA, IEC. Para ello se construye un módulo mezclador automático para preparar fantomas de campo uniforme, mediante el cual nos permitirá realizar los controles de calidad de los equipos SPECT. El módulo está constituido por un equipo mezclador automático y un maniquí (denominado fantoma). Mediante la homogeneidad de mezclas bifásicas, obtenemos mapas de corrección extrínsecos, los mismos que nos sirven para evaluar la calidad del equipo. Se puede observar que depende de la homogeneidad de la mezcla y la distribución óptima de la mezcla miscible en el fantoma y en cantidades de volúmenes precisos, tales como: Cloruro de sodio 0.9% (3.5 litros) y Pertecnetato de sodio Tc 99m ( $\sim$  20mCi) de 0.1 a 0.4 ml. Considerando además la exposición a la radiación al preparar la mezcla fluida al tratar de conseguir que una pequeña cantidad de Tc 99m, se concentre adecuadamente por el volumen de agua destilada en el maniquí, en el menor tiempo posible. El rendimiento del módulo mezclador analizado ha sido un trabajo de investigación muy importante, éste depende del diseño apropiado del sistema mezclador (impulsor), conformado por la geometría, el modelo matemático de la mezcla, análisis de la concentración, pruebas (geometría recipiente, volumen, diámetros), velocidad (potencia del motor), forma de las paletas mezcladoras (ángulo y número) componentes muy importantes en los objetivos trazados. La eficacia de la mezcla bifásica se muestra con la adquisición óptima de las imágenes de calidad de la Cámara Gamma SPECT, que actualmente se usan en los centros de Medicina Nuclear, INEN.

**Palabras Claves:** equipos SPECT, líquidos miscibles, mezcla newtoniana, uniformidad extrínseca, uniformidad tomográfica, evaluación de operación total.

The good functioning of the Hardware and Software of a SPECT Gamma Camera, depends on the correct configuration and quality control. These actions are essential for obtaining clinically valid images. The manufacturers recommend these actions, however, there are no techniques described in the manuals corresponding to these equipments. The objectives of the present work are to propose a unique technique for the extrinsic quality control of a Variable Manufacturing SPECT Gamma Camera recognized in NEMA, IEC. For this purpose, an automatic mixer module is prepared to prepare uniform field phantoms, which will allow us to perform the quality controls of the SPECT equipment. The module consists of an automatic mixer and a dummy (called phantom). Through the homogeneity of biphasic mixtures, we obtain extrinsic correction maps, the same ones that serve to evaluate the quality of the equipment. It can be seen that it depends on the homogeneity of the mixture and its optimal distribution of the miscible mixture in the phantom and in precise volume quantities, such as: Sodium chloride 0.9% (3.5 liters) and Sodium Pertechnetate Tc 99m ( $\sim$ 20mCi) From 0.1 to 0.4 ml. Considering also the exposure to radiation when preparing the fluid mixture in trying to get a small amount of Tc 99m to be adequately concentrated by the volume of distilled water in the manikin in the shortest possible time. The performance of the analyzed mixer module has been a very important research work, this depends on the appropriate design of the mixing system (impeller), conformed by geometry, mathematical model of the mixture, concentration analysis, tests container (geometry, volumen, diameter), Speed (motor power), shape of mixing blades (angle and number) very important components in the drawn targets. The efficacy of the biphasic mixture is shown with the optimal acquisition of SPECT Gamma Camera quality images, which are currently used in INEN, Nuclear Medicine centers.

**Keywords:** Equipment SPECT, size of pixel, center of rotation, tomographic uniformity, total evaluation of system.

## 1 Introducción

El control de calidad en una Cámara Gama SPECT, puede sustentarse según las mediciones que se realizan, tales como las medidas intrínsecas que se realizan sin el colimador y las medidas extrínsecas que se realizan con el colimador. Estos indicadores, según [1, 2] determinan si el equipo está en condiciones de efectuar estudios con imágenes clínicamente válidas, como se puede ver en [3, 4, 5].

En consecuencia, las medidas intrínsecas evalúan el funcionamiento interno de la Cámara, mientras que las medidas extrínsecas reflejan el funcionamiento de todo el sistema de la cámara. Las medidas intrínsecas pueden realizarse, generalmente, con una fuente puntual a una distancia que lo determina el fabricante.

Las medidas extrínsecas requieren de una fuente recargable, y estas son más difíciles de realizar con exactitud ya que la mezcla en la fuente debe quedar bien uniforme. Existe otra opción la cual consiste en utilizar una fuente sellada de Co-57 ver figura (1), cuya vida media es de aproximadamente 270 días, es descartable, de alto costo y difícil de importar.

En el Perú, se cuenta actualmente con 42 Servicios de Medicina Nuclear, la mayoría de estos servicios no cuenta con una fuente del tipo Co-57.



**Figura 1.** Co – 57 fuente de 10-15 mCi, nueva de 122 keV  $\gamma$ m y Vida media 270 días.

El trabajo desarrollado, consiste en la elaboración de un recipiente (reactor de mezcla bifásica) para un procedimiento óptimo de modo automatizado de la mezcla y del llenado preciso en el fantoma (maniquí), figura 3 y figura 5, con la finalidad de una distribución de la mezcla y de concentración homogénea.

Este procedimiento se debe realizar con el máximo cuidado y con la debida protección radiológica por parte, del operador. Aunque existe poca información sobre evidencias detectadas y daños producidos a futuro en relación a las dosis absorbidas por el operador, se tiene un margen de incertidumbre según las referencias [6, 7, 8].

La evaluación de la mezcla en el maniquí, es muy importante, estos resultados se requieren para controlar el equipo de la Cámara Gamma SPECT.

El objetivo principal del trabajo desarrollado, consiste en la construcción de un reactor (recipiente de mezcla bifásica óptima) que funcione de modo automatizado, para reemplazar al provisional usado en la preparación de la mezcla y en el llenado del fantoma (maniquí) con la finalidad de una distribución uniforme de la mezcla homogénea [9] y dicho procedimiento sea en el menor tiempo posible.

## 2 Uniformidad del sistema Cámara Gamma

La uniformidad es una propiedad del equipo, caracterizada como un indicador de rendimiento de la cámara gamma. Éste es el más importante del proceso porque de este modo se brinda la confianza y seguridad al experto en Control de Calidad Extrínseco y es el que evalúa la diferencia de la respuesta del equipo en diferentes puntos del campo visual, figura 3.

Según [5, 10, 11], se tienen dos formas de estimar la Uniformidad del campo visual. La primera es la denominada Uniformidad Integral (UI) que considera en todos los píxeles del campo visual y la segunda, la Uniformidad diferencial (UD) que calcula el promedio de las variaciones sobre 5 píxeles.

Para lograr una buena uniformidad [11], es necesario que el equipo cuente con un mapa de corrección de la energía y linealidad, además de una ventana de energía bien centrada sobre el fotópico del espectro de radiación del radionúclido.

Dado que es importante evitar la contribución de la radiación dispersa, a veces se eligen ventanas de medición asimétricas hacia las altas energías. Este procedimiento degrada la uniformidad y por lo tanto se recomienda volver a evaluar la UI para verificar que el valor siga siendo aceptable. De acuerdo a las especificaciones de los fabricantes, debe cumplirse que  $UI \leq 5\%$ ,  $UD \leq 5\%$ , intrínseca y  $UI \leq 10\%$ ,  $UD \leq 10\%$ , extrínseca.

## 3 Preparación de la fuente de uniformidad

Se debe llenar el fantoma hasta la mitad con agua, luego se añade el material radioactivo agitando manualmente la mezcla por unos 10 minutos en el aire, después se rellena con agua la otra mitad, dejando una burbuja grande de aire, nuevamente se agita la nueva mezcla sosteniéndolo en el aire por otros 10 minutos, procurando que la mezcla se produzca en todo el campo; el peso aproximado es de 7 kilos (acrílico más agua y 99mTc). Otra recomendación de otros países latinos es llenar como se mencionó en dos partes, luego se realiza la agitación por medio de una hamaca (sábana) sostenida por dos personas, se mueve el fantoma y finalmente se rellena con agua dejando una

burbuja, se continúa el movimiento como en el caso anterior. En estos dos métodos la cercanía a la fuente es muy próxima a las manos, casi en contacto, a cuerpo entero entre 20 a 30 cms, y por la hamaca a 50 cms, el tiempo de agitación está en un promedio de 20 minutos.

En estos dos métodos se obtuvo como resultado valores extrínsecos altos y próximos al 10% en UI y UD.

Un método antiguo y necesario que habíamos adaptado en el centro de Medicina Nuclear del Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas de Lima, para la preparación de mezcla y traslado al fantoma (Maniquí), figura 2 y figura 3, de modo externo y manual, en un recipiente de plástico apoyados con una paleta, girando y a una distancia entre las manos y el recipiente de 25 cms, y a cuerpo entero con una distancia de 40 cms, el promedio de tiempo en la agitación de la mezcla era de 20 minutos. Luego se llenaba el maniquí con cuidado (en 12 minutos), para finalmente trasladar el maniquí conteniendo la mezcla hacia la sala de adquisición de imágenes, permitiendo el alto riesgo de irradiación.



**Figura 2.** Cubeta (anterior) de plástico, con mezcla fluida radioactiva y Ducto de transporte de la mezcla hacia el fantoma (maniquí).



**Figura 3.** Ubicación de TLDs-100 encima de la cara superior del fantoma.

Se evaluó la mezcla ubicando TLDs-100 en cinco sectores del fantoma (maniquí), como se puede observar en la figura 3, se utiliza mayor tiempo de mezcla (20 minutos) y exposición radioactiva en la preparación de mapas de corrección y adquisición de imágenes clínicas válidas.

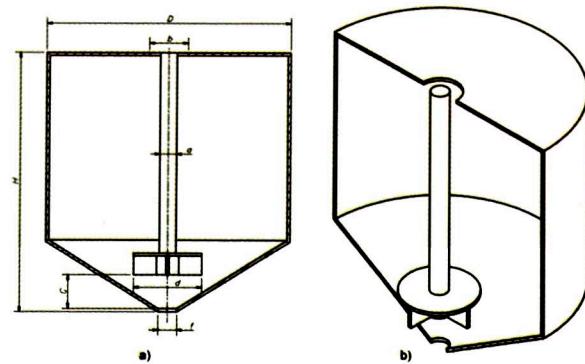
## 4 Justificación de la Investigación

Dada la importancia de realizar las calibraciones intrínsecas y extrínsecas de los equipos SPECT con colimador, o juego de colimadores, y así conseguir: imágenes médicas de calidad, libre de errores, así también protección del especialista en los controles de calidad radiológica, protección del medio ambiente y de un costo accesible. En el Perú se incrementa cada día el número de pacientes usuarios de este servicio, la gestión de adquisición de estas fuentes es compleja por los permisos restringidos y sumado al alto costo. En ese sentido nos hemos propuesto diseñar y construir el prototipo del procedimiento automatizado, que cumpla la normativa vigente [6, 7], con bajo costo y respetando las consideraciones expuestas anteriormente.

La contribución fundamental en esta investigación, es la *construcción de un prototipo de mezcla bifásica de sustancias líquidas apropiadas para evaluación de mapas de corrección Extrínsecos en cámaras gamma SPECT, con una técnica automatizada de mezclado y llenado del fantoma (Maniquí) libre de riesgo y con la calidad requerida según la normatividad expuesta en las referencias[12]*.

## 5 Métodos y Materiales de la construcción de un prototipo de preparación mezcla y llenado del fantoma de modo automatizado para la obtención de mapas de Corrección Extrínsecos

Se ha diseñado primero en la plataforma de Ansys, la geometría de la cubeta, figura 5, con el fin de aprovechar toda la mezcla, sin dejar residuo radiactivo.



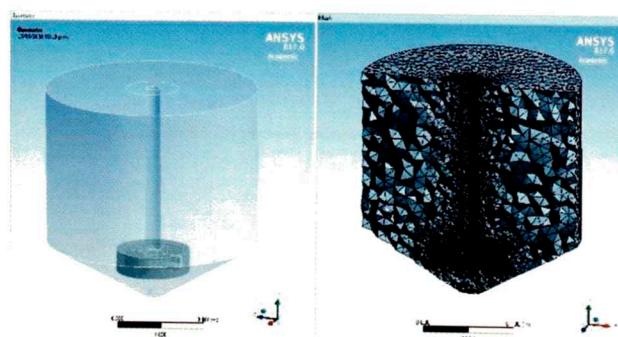
**Figura 4.** a) Vista de Corte radial del tanque agitador. b) Vista Isométrica del tanque.

El mezclado y/o agitación de líquidos miscibles se efectúa con el objeto de lograr una distribución uniforme del componente radioactivo en el volumen total del agua por

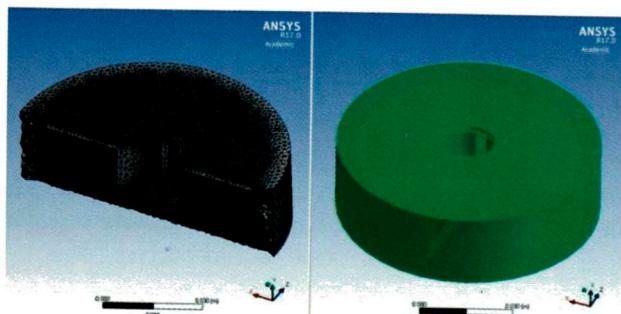
medio de una fuerza motora.

Se considera que para acelerar la difusión molecular dentro de los líquidos que intervienen en la mezcla, se puede utilizar energía mecánica proveniente de un agitador rotacional como se puede observar [13, 14, 15], y de este modo es posible obtener buenos resultados.

Luego procedemos a la construcción del prototipo. En la implementación del prototipo utilizamos un motor de fase partida de 1800 RPM, al cual acoplamos un eje de acero inoxidable, cuya longitud es de con un diámetro de 17 mm, en él se ha soldado cuatro alabes rectangulares (paletas) en forma de cruz cuya dimensión de área es de  $20 \times 24 \text{ mm}^2$ , la cubeta tiene las dimensiones de: diámetro 25.3 cms, altura del cilindro 17 cms, altura del cono 10 cms como se muestra en la figura 5.



**Figura 5.** Paleta y tanque agitador mallado con el Método de Elementos Finitos 3D de la aplicación de diseño en la plataforma de ANSYS.



**Figura 6.** Diseño del impulsor mallado con MEF y con refinamiento de malla cerca de la superficie de las paletas.

El equipo para la adquisición de imágenes en esta investigación es de tipo SPECT, marca SIEMENS, modelo ECAM de 1 y 2 detectores.

El tiempo de mezclado y la homogeneidad de la mezcla son variables muy importantes y la homogeneidad no aumenta indefinidamente con el tiempo, sino que existe un tiempo de mezclado óptimo en un cierto intervalo finito [9].



**Figura 7.** Prototipo de tanque (nueva cubeta) construido para la simulación experimental y computacional del sistema automatizado de mezcla y llenado del fantoma.

Los resultados obtenidos se requieren para evaluar el equipo y de este modo se brinda la confianza y seguridad al experto en realizar los procedimientos de Control de Calidad Extrínseco.

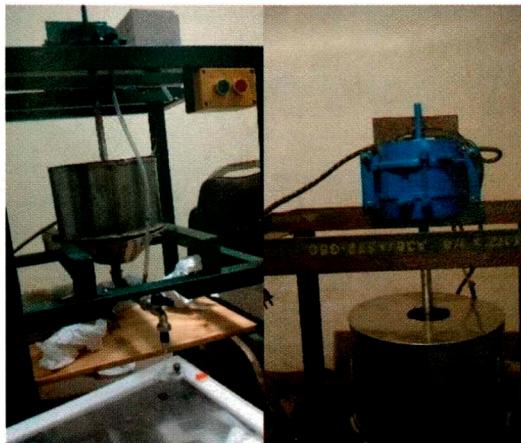


**Figura 8.** Contador de pozo con Display, modelo VPA-Veenstra.



**Figura 9.** Cubeta (anterior) de plástico, con mezcla fluida radioactiva y Ducto de transporte de la mezcla hacia el fantoma (maniquí).

## 6 Proceso de Evaluación experimental del sistema creado para preparación de la mezcla bifásica y llenado automatizado del fantoma



**Figura 10.** Mezclador diseñado y el motor de conexión externa

Se ha utilizado un contador de pozo modelo VPA à Veenstra, para contar microgotas radiactivas (cps) de diferentes sectores del recipiente, se ha extraído las gotas con una Micropipeta Oxford de 40 microlitros, además se ha medido las gotas con un Curímetro PTW FREIBURG, se ha utilizado aproximadamente 740 MBq (20 mCi) de  $^{99m}\text{Tc}$  para la mezcla, por cada experimento se han extraído más de 20 muestras con sus respectivos Tips (punta o succionador) del material radiactivo.

### Procedimiento Experimental

- Se llena el reactor, figura 6 (cubeta) con 3.5 litros de agua destilada. Hasta una marca que tiene el ducto externo (que señala el nivel de agua).
- Se conecta el ducto del caño (llave cerrada) al maniquí.
- Se mide el material radiactivo que se va a echar al reactor
- Se enciende el reactor por 5 segundos, hasta que el impulso de arranque cese y se establece el movimiento.
- Se agrega el material radiactivo  $^{99m}\text{Tc}$ , se espera que el movimiento continúe entre 30 a 60 segundos.
- Se apaga el motor, figura 5, para que cese el movimiento,
- Se abre la llave del reactor, 5, cuyo terminal está conectado al maniquí, se registra el tiempo de ingreso de material, se espera que se llene el maniquí, figura 5, en 12 minutos, luego se cierra el maniquí con cuidado de derrame que provoque contaminación.
- En el visualizador externo, figura 5, se debe prever que no haya material radiactivo en el interior del reactor.

Se puede Observar que el módulo completo, figura 6, con el que la mezcla resultante es homogénea y se obtiene a partir de los 25 a 30 segundos. También se puede verificar la homogeneidad de la mezcla extrayendo muestras

de 40 microlitros con la micropipeta y relacionando la ubicación de cada tip con el contenido radiactivo en un tubo de ensayo.

Se ha recolectado muestras de la mezcla en los tiempos de: 5, 10, 15, 20 25, 30, 35, 40 y 45 segundos. Ver tablas 1, 2, 3, 4 y 5.

En cada muestreo se ha cuantificado por dos indicadores. Cuentas (cps) y uCi de cada tip extraído.

Después de 30 segundos de mezclado automatizado se considera que es el tiempo mínimo para lograr que se mezclen los dos líquidos, luego se ha procedido a llenar el maniquí, posteriormente se ha adquirido los mapas de corrección extrínseco. Cualitativamente es homogéneo y Cuantitativamente se obtuvo resultados menores de 10% en la UI y UD en el CFOV y UFOV.



**Figura 11.** Gradilla de tubos de ensayo (Sobre una mesa ) conteniendo los tips cargados de  $^{99m}\text{Tc}$ .



**Figura 12.** Rotulación de tubos para la toma de muestras de la mezcla.

## 7 Modelo de Simulación numérica de la Concentración volumétrica, velocidad y cálculo del tiempo de mezcla

Una de las variables importantes que se determinan en el modelo de mezcla bifásica homogénea, es el tiempo de mezcla, y la concentración volumétrica asumiendo una

velocidad de mezcla constante, para esto se utiliza las ecuaciones de continuidad y movimiento de la Dinámica de fluidos bifásicos [9, 10]. Entre los Parámetros importantes considerados que caracterizan la Hidrodinámica del tanque de Agitación son:

### Número de Reynolds

Según las leyes de conservación de la Dinámica de fluidos, Si un fluido es laminar o turbulento esto se debe al número adimensional de Reynolds.

En particular, el número de Reynolds para el sistema con impulsores rotatorios, lo obtenemos del análisis experimental y se evalúa a través de la siguiente ecuación expresada por:

$$Re = \frac{ND^2}{\nu}$$

Donde D es el diámetro del tanque, N es la velocidad rotacional del impulsor y  $\nu$  la viscosidad cinemática del fluido de la mezcla. El flujo en un tanque se considera turbulento, si el número de Reynolds,  $Re > 10\,000$ , según la referencia [14].

Para el análisis experimental y computacional se realiza el procedimiento que a continuación se detalla:

- i. Se toman muestras de la mezcla en diferentes intervalos de tiempo durante la operación de mezclado.
- ii. Las muestras se analizan para determinar la concentración volumétrica del material radiactivo en el agua destilada.
- iii. La desviación Estándar  $\sigma$ , es variable y depende de la concentración volumétrica que se obtiene del conteo promedio de cada grupo de muestras con referencia a la muestra que tiene más cuentas (cps), realizadas en el correspondiente tiempo de mezcla ( $t_m$ ). Ésta se obtiene de cada lote de muestras tomadas para cada  $t_i$ .
- iv. Se obtiene las gráfica de índices de mezclado vs tiempo, la cual indican el funcionamiento de la mezcladora y la eficiencia del mezclado.
- v. Se calcula el tiempo óptimo de mezclado asignado como  $t_m$ .

El objetivo del presente trabajo es conseguir una mezcla homogénea en el menor tiempo posible, sin exponerse al riesgo de preparación de la mezcla, en particular el número de Reynolds calculado a continuación es:

$$Re = 30 \times (25.3)^2 / 0.8 \times 10^{-6} = 2400337.5 > 10\,000$$

Por lo tanto se trata de un modelo de mezcla turbulento.

Cuando se mezclan fluidos de baja viscosidad se obtienen mezclas de elevada homogeneidad [9], por lo que pueden utilizarse pocas muestras en el análisis de mezclado, en particular consideramos la mezcla de los líquidos agua y

Pertecnetato de Sodio - 99mTc.

En el caso de los líquidos usados, se puede utilizar la velocidad Nominal (VN) y el tiempo de mezclado (tm) para definir un parámetro (K), el cual depende del tipo de recipiente mezclador y naturaleza de los líquidos componentes a mezclar. En particular, definiremos a éste por:

$$K = \alpha(D^3 VN) / (D_t^2 Z),$$

$$t_m = \alpha \ln[\sigma/K]$$

Donde:

Z: altura del líquido (m)

D : Diámetro del agitador (m)

VN : Velocidad Nominal de agitación (rps)

Dt : Diámetro del recipiente (m)

$\alpha$ : Constante de proporcionalidad

$\sigma$ : Desviación estándar

Luego de realizar el procedimiento (i)-(v), hemos observado heurísticamente, que con  $\alpha = 5$  , se alcanza la homogeneidad de la mezcla, tanto experimentalmente como en simulación numérica, que a partir de un intervalo de tiempo  $5 \leq t_i \leq 45$  , en segundos, se obtienen los resultados que se muestran en las tablas {1,...10} y los gráficos que se muestran a continuación:

Hemos considerado heurísticamente, que con  $\alpha \geq 5$ , tanto experimentalmente como en la simulación numérica, que a partir de  $t_i$  en segundos,  $25 \leq t_i \leq 45$  se alcanza la homogeneidad de la mezcla, para el mezclador en particular:

$$K = 5 \times (1.11831461) = 5.59157306$$

y el tiempo de mezcla es

$$t_m = \alpha \ln[\sigma/K] = 5 \times 5.28117151$$

$$t_m = 26.4058575 \text{ segundos}$$

Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

**Tabla 1.** Tiempo de mezcla  $t_m = 5$  segundos y conteo radiactivo (cps) en 15 segundos.

# muestra	Fecha y hora	cps	Contaje total
1	09/07/2016 14:01	4.20	63
2	09/07/2016 14:02	4.33	65
3	09/07/2016 14:03	4.07	61
4	09/07/2016 14:05	3.87	58
	promedio	4.12	
	desvest	0.19619293	
	cv	0.04764856	

**Tabla 4.** Tiempo de mezcla  $t_m = 20$  segundos y conteo radiactivo (cps) en 15 segundos.

# muestra	Fecha y hora	cps	Contaje total
1	09/07/2016 14:26	1777.13	26657
2	09/07/2016 14:29	1846.53	27698
3	09/07/2016 14:30	1717.00	25755
4	09/07/2016 14:31	1707.13	25607
	promedio	1761.95	
	desvest	64.3167777	
	cv	0.03650323	

**Tabla 2.** Tiempo de mezcla  $t_m = 10$  segundos y conteo radiactivo (cps) en 15 segundos.

# muestra	Fecha y hora	cps	Contaje total
1	09/07/2016 14:06	258.93	3884
2	09/07/2016 14:07	262.87	3943
3	09/07/2016 14:09	265.73	3986
4	09/07/2016 14:10	248.53	3728
	promedio	259.02	
	desvest	7.5253947	
	cv	0.0290539	

**Tabla 5.** Tiempo de mezcla  $t_m = 25$  segundos y conteo radiactivo (cps) en 15 segundos.

# muestra	Fecha y hora	cps	Contaje total
1	09/07/2016 14:34	2376.07	35641
2	09/07/2016 14:36	1984.00	29760
3	09/07/2016 14:38	2119.47	31792
4	09/07/2016 14:39	2095.47	31432
	promedio	2143.75	
	desvest	165.743901	
	cv	0.07731485	

**Tabla 3.** Tiempo de mezcla  $t_m = 15$  segundos y conteo radiactivo (cps) en 15 segundos.

# muestra	Fecha y hora	cps	Contaje total
1	09/07/2016 14:14	903.27	13549
2	09/07/2016 14:16	930.27	13954
3	09/07/2016 14:18	944.73	14171
4	09/07/2016 14:19	975.27	14629
	promedio	938.39	
	desvest	29.9982149	
	cv	0.03196792	

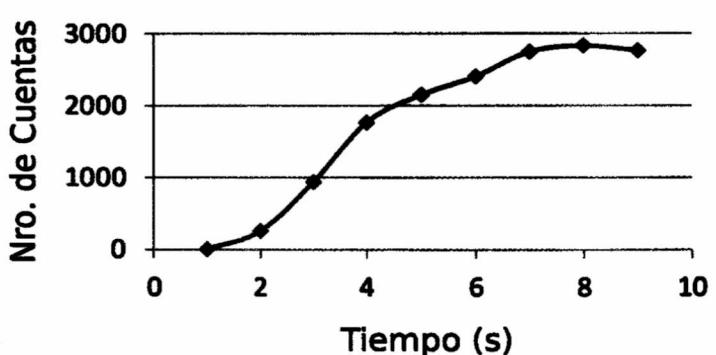
**Tabla 6.** Tiempo de mezcla  $t_m = 30$  segundos y conteo radiactivo (cps) en 15 segundos.

# muestra	Fecha y hora	cps	Contaje total
1	09/07/2016 14:42	2358.00	35370
2	09/07/2016 14:45	2507.87	37618
3	09/07/2016 14:46	2555.13	38327
4	09/07/2016 14:48	2185.67	32785
	promedio	2401.67	
	desvest	166.724804	
	cv	0.06942044	

**Tabla 7.** Tiempo de mezcla  $t_m = 35$  segundos y contejo radiactivo (cps) en 15 segundos.

# muestra	Fecha y hora	cps	Contaje total
1	09/07/2016 14:51	2749.07	41236
2	09/07/2016 14:54	2700.00	40500
3	09/07/2016 14:56	2740.93	41114
4	09/07/2016 14:58	2777.20	41658
	promedio desvest cv	2741.80 31.9061635 0.01163694	

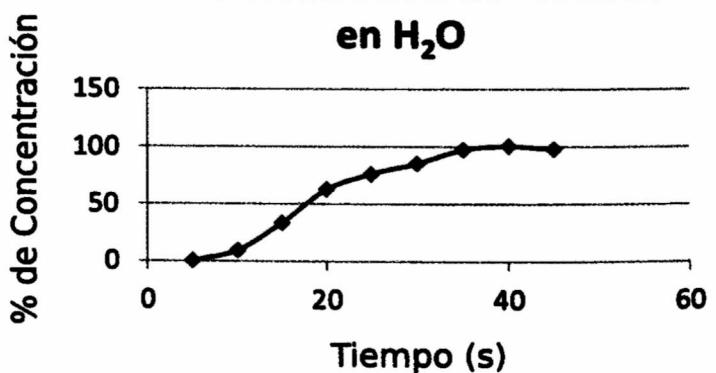
### Cuentas Por Segundo



**Tabla 8.** Tiempo de mezcla  $t_m = 40$  segundos y contejo radiactivo (cps) en 15 segundos.

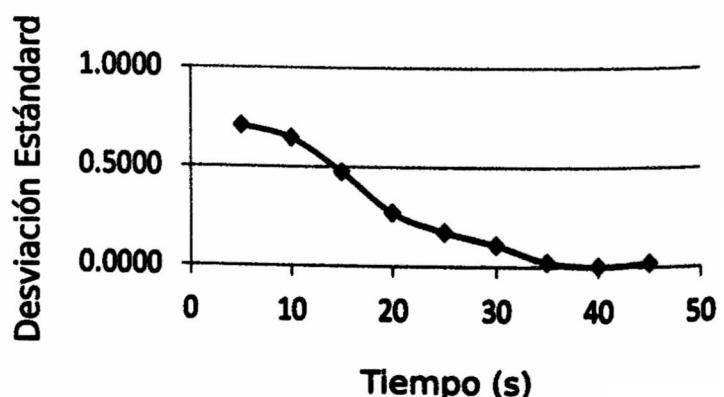
# muestra	Fecha y hora	cps	Contaje total
1	09/07/2016 14:51	2830.00	41236
2	09/07/2016 14:54	2830.93	40500
3	09/07/2016 14:56	2854.93	41114
4	09/07/2016 14:58	2790.87	41658
	promedio desvest cv	2826.68 26.5173118 0.00938107	

### % Concentracion de Tc 99m en H<sub>2</sub>O



**Tabla 9.** Tiempo de mezcla  $t_m = 45$  segundos y contejo radiactivo (cps) en 15 segundos.

# muestra	Fecha y hora	cps	Contaje total
1	09/07/2016 15:10	2782.93	41744
2	09/07/2016 15:12	2749.20	41238
3	09/07/2016 15:15	2734.40	41016
4	09/07/2016 15:17	2765.20	41478
	promedio desvest cv	2757.93 20.8784313 0.00757032	



**Figura 15.** Desviación Estándar respecto a la concentración volumétrica en el intervalo de tiempo entre 5 y 45 segundos de mezclado.

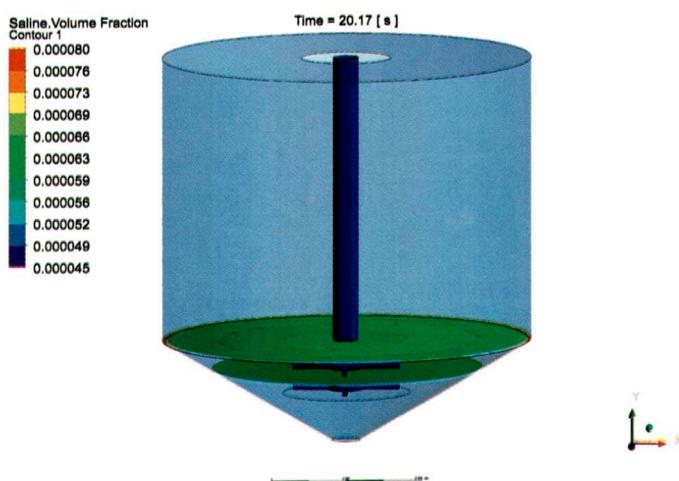
**Tabla 10.** Conteo de las muestras con respecto a 10 segundos de mezcla

$t_m$	Fecha /hora	Cal. Dec. mCi	$\mu Ci$	cps c/tip	cps valor exper.	cps/ $\mu Ci$	% Concentración
5	09/07/2016 14:01	0.000128914	0.128914286	4769.828571	4.1175	31.93982713	0.145665458
10	09/07/2016 14:06	0.000127679	0.127679177	4724.129547	259.015	2028.63933	9.163215182
15	09/07/2016 14:14	0.000125728	0.125727569	4651.92006	938.385	7463.637499	33.19739659
20	09/07/2016 14:26	0.000122856	0.122855948	4545.670059	1761.9475	14341.57267	62.3326992
25	09/07/2016 14:31	0.000121679	0.121678883	4502.118664	2143.7525	17618.11458	75.8398759
30	09/07/2016 14:42	0.000119129	0.119128865	4407.768017	2401.6675	20160.24826	84.9641762
35	09/07/2016 14:51	0.000117082	0.11708234	4332.046591	2741.8	23417.70752	96.99709819
40	09/07/2016 15:01	0.00011485	0.114849627	4249.436205	2826.6825	24612.03027	100
45	09/07/2016 15:10	0.000112877	0.112876561	4176.432765	2757.9325	24433.17258	97.56782023

**Tabla 11.** Desviación Estándar respecto a la concentración volumétrica.

$t_m$	% concentración	Desv. Standard
5	0.145665458	0.7061
10	9.163215182	0.6423
15	33.19739659	0.4724
20	62.3326992	0.2663
25	75.8398759	0.1708
30	84.9641762	0.1063
35	96.99709819	0.0212
40	100	0.0000
45	97.56782023	0.0172

y paleta de mezcla con dos alabes y sus respectivas dimensiones), tiempo de descargue al fantoma, depende del área de la sección transversal, altura y ángulo de sección cónica del tanque, el óptimo, es aprox. 12 minutos. Los resultados se han hecho utilizando las librerías disponibles en la Plataforma de ANSYS, como se pueden observar en los resultados que a continuación se muestran.

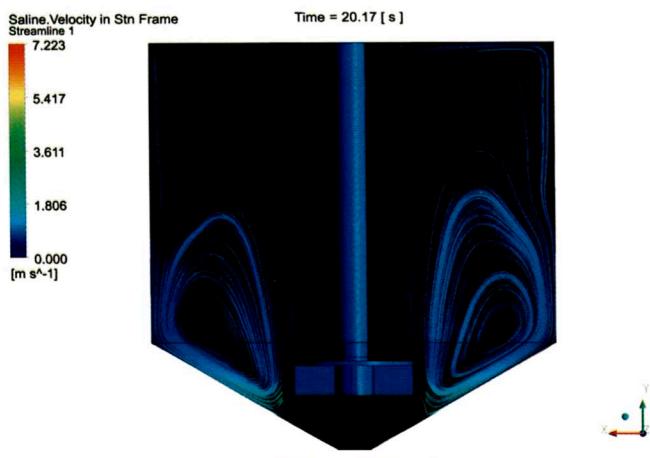


## 8 Resultados Numéricicos

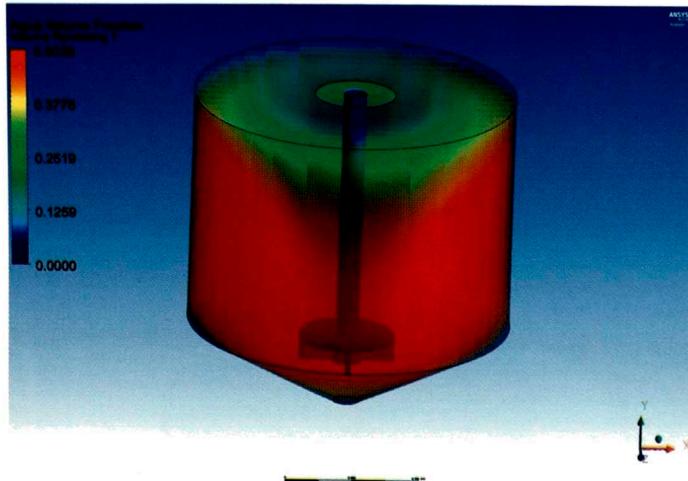
Para la simulación numérica de la Concentración volumétrica del flujo de mezcla se considera los prototipos de tanque e impulsor diseñados y construidos mostrados en las figuras 7 y 10, y un modelo de tipo Turbulento resuelto numéricamente en base al Método de Elementos Finitos [9, 16] para el modelo de mezcla, en este caso líquido - líquido, considerando la respectiva densidad y viscosidad cinemática de los líquidos que intervienen.

En la simulación numérica, figuras 13, 14, 15 y 16, se considera como dato la concentración volumétrica inicial (el promedio de los valores del análisis experimental), la geometría del recipiente del prototipo construido (cubeta cilindro con base cónica y orificio de salida de 3cm

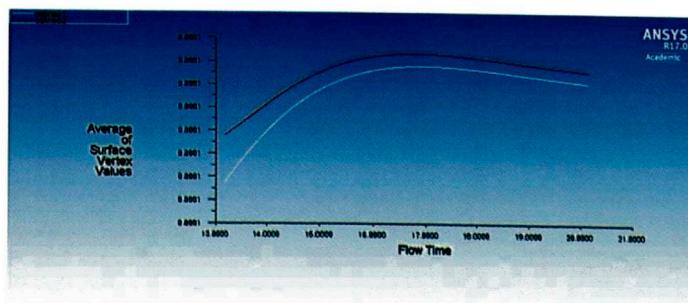
**Figura 16.** Distribución del flujo de la mezcla homogénea, en una sección transversal del tanque, y a 0.05 m y 0.07 m de altura respecto a la base del tanque, se observa la velocidad y captura de las líneas de corriente.



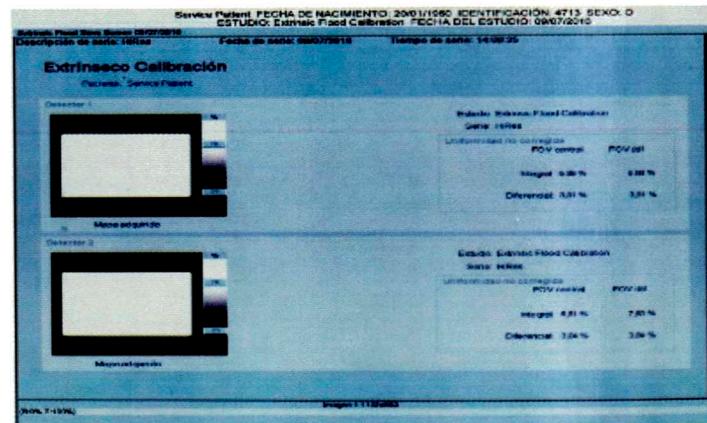
**Figura 17.** Distribución del flujo de la mezcla homogénea, en una sección transversal del tanque, y a 0.05 m y 0.07 m de altura respecto a la base del tanque, se observa la velocidad y captura de las líneas de corriente.



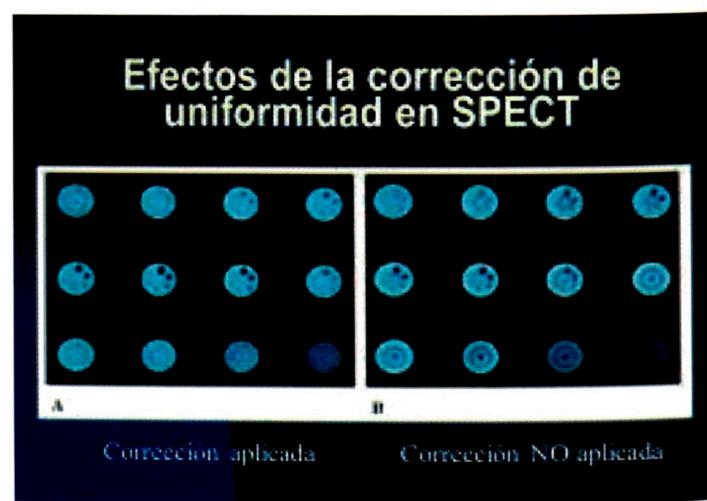
**Figura 18.** Desarrollo de la concentración volumétrica de la mezcla homogénea y velocidad del flujo de mezcla en el tanque, vista 3D.



**Figura 19.** Comportamiento de la concentración volumétrica del flujo de mezcla salino ( $Tc-99m$ ) en el tanque de agitación, respecto al tiempo de mezcla y según los puntos de monitoreo de alturas, Punto1 (blanco) 0.05 m y Punto 2 (rojo) 0.12 m respectivamente.



**Figura 20.** Mapa de corrección extrínseco obtenido después de utilizar el prototipo diseñado con sistema automatizado, tiempo de mezcla 45 segundos.



**Figura 21.** Aquí se observan los efectos de los mapas de corrección extrínsecos en las imágenes obtenidas en un Equipo SPECT antes y después de la corrección.

## 9 Conclusiones

1. Los resultados fundamentales de esta investigación sirven para evaluar la eficiencia del prototipo de mezcla con el nuevo método de la mezcla automatizada, como se observa en las tablas y gráficos de los resultados. Las experiencias con el método antiguo, fueron casi similares en calidad de la imagen, y menores al 10% en la UI. Pero el riesgo radiológico era alto en la preparación de la mezcla.
2. El nuevo método es mejor también por la disminución del tiempo de mezcla y menor exposición del operador en la preparación de la mezcla.
3. En cuanto a la protección del medio ambiente, es menor la posibilidad de contaminación en su eliminación de la mezcla, puesto que el decaimiento del material radioactivo es de menor tiempo, vida media de 6 horas, el maniquí, es recargable, como se puede observar en la figura 9, en comparación con el maniquí descartable y cuyo decaimiento del material radioactivo es de 270 días, ver figura 8, y además del alto costo.
4. En la construcción del nuevo módulo de mezcla fun-

ciona con un motor de 1800 RPM, y se ha diseñado una cubeta especial de geometría cónica, y los álabes del sistema automatizado de mezcla y llenado del fantoma, y de modo digital tiene un encendido, facilitando, la mezcla en el menor tiempo, con una calidad de mezcla homogénea se transporta la mezcla hacia el fantoma sin exposición del operador, puesto que todo el material radioactivo está totalmente aislado, alcanzando obtenerse un mapa de corrección extrínseco de calidad óptima en 45 segundos de mezcla y 12 minutos de descargue al fantoma, se puede observar en las figuras 16, 17 y 18.

5. En la simulación numérica se observa las líneas de corriente de velocidad del flujo de la mezcla homogénea en 20 segundos y se contrasta con los resultados exper-

imentales de las tablas y gráficos y se puede ver que su distribución es uniforme en la mayor parte del volumen del tanque a velocidades entre 2 a 6 m/s, muy semejantes a la evaluación experimental.

## 10 Agradecimientos

Agradecemos al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, al Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas, Universidad de Navarra y a la Pontificia Universidad Católica del Perú, por el apoyo brindado para realizar esta investigación.

1. BOE, REAL DECRETO 1841/05/12/1997, Criterios de calidad en medicina nuclear, Publicado 19/12/ (1997).
2. EANM Physics Committee., Eur Journal Nucl Med Mol Imaging 37: pp. 662-671 (2010).
3. IAEA. Quality Assurance for SPECT Systems, Human Health Edit. Series, Viena (2009).
4. Strand, S. E., Larsson I., J Nucl Med 19: 407-413, (1978).
5. National Electrical Manufacturers Association- NEMA and International Electrotechnical Commission- IEC. Performance Measurements of Scintillation Cameras, and ISO rules Standards. Publication Nro. 1 USA ( 2010).
6. International Commission on Radiological Protection (ICRP). Recomendaciones de la Comisión Internacional de Protección Radiológica. Publicación Nro. 103. Madrid (2007).
7. Oficina Técnica de la Autoridad Nacional (OTAN), Norma Técnica IR.002, Requisitos de Protección Radiológica y Seguridad en Medicina Nuclear (2012).
8. Cherry S., Sorenson J., Phelps M., Physics in Nuclear Medicine. Saunders Elsevier. Four edition (2012).
9. Mantilla Núñez, I., De Vicente S., pp:1-6, ISBN : 181015- Proceedings - Conference COMSOL, Boston, USA (2013).
10. Kleinstreuer C., Modern Fluid Dynamics, Springer, ISBN 978-1-4020-8670-0. ( 2010).
11. International Agency Energy Atomic - IAEA-TECDOC-602/S: 30. Control de Calidad de los Instrumentos de Medicina Nuclear. (1997).
12. Hernández, Pablo Martín. Predicción de datos de diseño en reactores provistos de turbina de flujo axial mediante CFD. Departament d'Enginyeria Química, Universitat Politècnica de Catalunya. 2007.
13. Holland, F.A. and Chapman, F.S. Liquid Mixing and Processing in stirred tanks. Reinhold Publishing Corporation, First edition, ( 1966).
14. Perry, R.H., Green, D.W., Manual del Ingeniero Químico, Mexico, Editorial McGraw-Hill,6ta. edition, pp. 19-6 a 19-10. (1992).
15. Brucato, S., Ciofalo, M., Grisafi, F. and Micale, G., Chemical Engineering Science, Volume 53, Issue 21, pp. 3653-3684 November (1998).
16. Manual de Ansys Fluid-S. Sarkar and L. Balakrishnan. "Application of a Reynolds-Stress Turbulence Model to the Compressible Shear Layer". ICASE Report 90-18 NASA CR 182002. (1990).

# “Super PI”: Clúster mejorado y optimizado para menor consumo de energía con Raspberry Pi3

César Martín Cruz Salazar<sup>†</sup> & Yuri Nuñez Medrano

*Escuela de Ciencia de la Computación - Facultad de Ciencias.*

*Universidad Nacional de Ingeniería;*

<sup>†</sup>[ccruz@uni.edu.pe](mailto:ccruz@uni.edu.pe)

Recibido el 30 de Mayo del 2016; aceptado el 14 de Junio del 2016

Este trabajo de investigación usa minicomputadores Raspberry Pi3 basados en ARM con el fin de construir un clúster llamado “Super PI” potente y optimizado para bajo consumo energético y bajo costo. Se ha dado especial énfasis en obtener un clúster de una potencia de procesamiento que sea mayor a las computadoras PCs que se usan en nuestra universidad. Quisimos demostrar que aumentando el número de nodos logramos aumentar en forma considerable la potencia de computo del clúster obteniendo de esta manera una máquina potente en comparación con otras máquinas. El resultado de las comparaciones del clúster con computadoras PCs comunes son mostrados aquí. Al mismo tiempo que se construía este clúster, se construía otro clúster con placas Odroid XU4 basados en ARM. Se muestran, también las comparaciones con este clúster en este artículo.

**Palabras Claves:** clúster, raspberry pi versiones 2 y 3, programación paralela, programación distribuida, clúster educativo, odroid xu4.

This research work uses Raspberry Pi3 minicomputers based in ARM in order to build a powerful and optimized for low energy consumption and low cost cluster called “Super PI”. Special emphasis has been placed on obtaining a cluster of processing power that is larger than PC computers that are used in our university. We wanted to show that increasing the number of nodes the computing power of the cluster considerably increased obtaining thus a powerful machine compared to PCs. The result of these cluster comparisons with PC computers are shown here. At the same time that this cluster was being built, another cluster with Odroid XU4 boards based in ARM was built. We show the comparisons of computing power with this one in this paper.

**Keywords:** cluster, raspberry pi version 2 and 3, parallel programming, distributive programming, educational cluster, odroid xu4.

## 1 Introducción

## 2 Especificaciones del clúster Súper PI

Proporcionamos una descripción de sus componentes de hardware y del software instalado.

Nuestro grupo tiene ya una acumulada experiencia en la construcción de clústeres [1, 2], aunque estos no lograron obtener una potencia de computo ni siquiera mayor a las computadoras PCs; es por esto que quisimos esta vez ir mas allá en la potencia de procesamiento. Esta vez, pusimos hincapié en construir un clúster(figura 2) que supere en potencia de procesamiento a las computadoras PC comunes que se utilizan en nuestra Universidad. Este clúster, también debía superar al “Clúster CTIC” construido con máquinas PCs recicladas [3]. Es así, que en ese intento construimos un clúster con 29 nodos equivalente a 116 núcleos. De las cuales un nodo(4 núcleos) es para el maestro que corresponde a una placa Raspberry Pi2 y los demás nodos(28) son los esclavos que corresponden a placas Raspberry Pi3 (figura 1). En el mismo tiempo, que se construía el Súper PI se construía otro clúster con un objetivo distinto usando en este caso 20 placas Odroid XU4 [4]. La construcción de este clúster será descrito más en detalle en otro artículo.

### 2.1 Hardware

El clúster se construyó con una configuración maestro/esclavo (figura 3). Para el nodo maestro se usó un Raspberry Pi versión 2 y para los nodos esclavos se usó un Raspberry Pi(RPI) versión 3. Estas placas son del tamaño de una tarjeta de crédito, cada una cuenta con 1 Gigabyte de RAM, un sistema sobre un Chip(SoC, System on a Chip) Broadcom BCM2837(RPI3) y Broadcom BCM2836(RPI2), que integra un procesador quad core ARM Cortex-A53 de 1.2GHz, una arquitectura de 64 bits, un GPU Broadcom VideoCore IV con salida HDMI y salida de video RCA, y un controlador USB. La placa también contiene, un adaptador para puerto Ethernet externo de 10/100 Mbits, y un adaptador de cuatro puertos USB 2.0. En la tabla 1 se muestra un resumen de las especificaciones del RPI3. El almacenamiento local del sistema operativo y archivos de datos se colocó en una tarjeta de memoria microSD de 32 gigabytes cl 10(figura 5) que se coloca en una ranura acondicionada

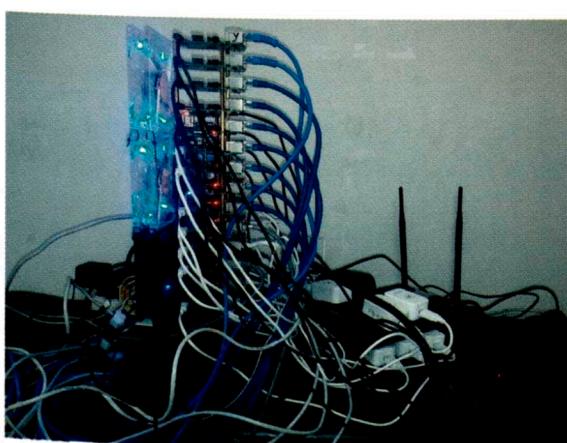
en la placa. La placa RPI3 se alimenta con un adaptador de voltaje de 5V a 3A. Se consideró necesario instalar varios ventiladores iguales a los mostrados en la (figura 4). Sin estos ventiladores la temperatura que se tenía era 45 grados centígrados en estado standby y 84 grados durante la ejecución de un programa en todos los nodos. Con los ventiladores la temperatura bajó a 39 grados centígrados en estado standby y 76 grados en promedio durante la ejecución de un programa.



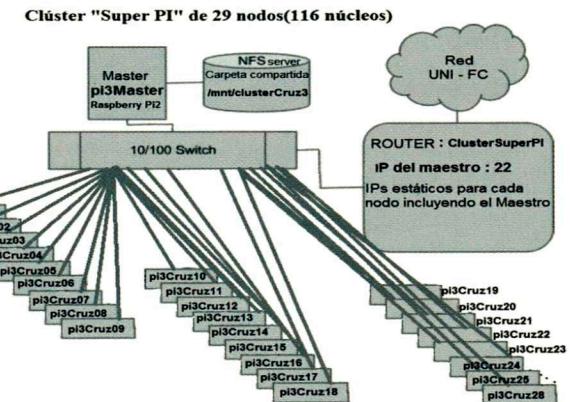
**Figure 1.** *Raspberry Pi 3 modelo B*

**Tabla 1.** Especificaciones para Raspberry pi 3 modelo B.

SoC	Broadcom BCM2837
SoC	Broadcom BCM2837
CPU	1.2GHz quad-core ARM Cortex-A53
GPU	Dual Core VideoCore
RAM	1GB LPDDR2 SDRAM
Ethernet	Un jack 10/100 RJ45
USB	Cuatro conectores USB 2.0
Memoria	Micro SD card slot



**Figure 2.** *Clúster Super PI de 116 núcleos con Raspberry Pi2 y Raspberry Pi3.*



**Figure 3.** *Arquitectura del Clúster Super PI de 116 núcleos.*



**Figure 4.** *Ventilador usado en el clúster.*

## 2.2 Software

Se instaló como sistema operativo Raspbian Jessie Lite, que es una versión optimizada de la distribución Debian GNU/Linux para la Raspberry pi y se trata de una versión aligerada en comparación con Raspbian Jessie. Para ello se preparó una tarjeta MicroSD (figura 5) con una imagen del Raspbian Jessie Lite, descargada del sitio web de la Fundación Raspberry pi ([raspberrypi.org](http://raspberrypi.org)).



**Figure 5.** *Tarjeta de memoria microSD usada en el Clúster Super PI.*

### 2.2.1 Instalación y Configuración del clúster Súper PI

La secuencia de instalación e configuración del MPICH3, MPIPY y NFS SERVER se detallan en el Apéndice.

### **2.2.2 Overclock realizado a los nodos del clúster Súper PI**

El overclock nos ha permitido elevar la potencia de computo del clúster. Pero para hacer overclock es necesario disponer de una buena refrigeración(ventiladores) así como de fuentes de alimentación apropiadas para cada nodo como son 5v a 3A(Ver Figura 6) Para tener overclock, esto es una frecuencia de reloj que se eleva a 1,35GHz se modifica el archivo /boot/config.txt (de [5, 6]) de cada nodo, ingresando las líneas:

```
arm_freq=1350  
over_voltage=5  
sdram_freq=500  
gpu_freq=500
```



**Figure 6.** Adaptador utilizado como fuente de alimentación para cada nodo en el Clúster Sínter PI

### 2.2.3 Temperatura máxima de cada nodo obtenida usando "stress"

El comando "stress" no viene por defecto instalado en Raspbian. Es necesario instalar:

```
sudo apt-get install stress
```

Ejecutamos en cada nodo el comando:

stress = any 4 8-

luego, ingresamos la siguiente línea de comandos para observar la temperatura y la fuerza gravitacional.

```
watch '(vcgencmd measure_temp;vcgencmd \\ measure_clock > /dev/null)';
```

El resultado se observa en la siguiente figura.

```
Every 2.0s: (vcgencmd measure_temp;vcgen... Mon Feb 20 16:56:52  
temp=73.1'C  
frequency(45)=13500000000
```

**Figure 7.** Medida de la temperatura y frecuencia de un nodo cualquiera en plena ejecución del comando `git`.

#### **2.2.4 Ejecución de programas que calculan el valor de Pi y números primos**

Realizado el overclock para cada nodo, entonces se ejecutan en el clúster Súper PI el programa `cpi3`, `cpri`, `cpib`.

para 800 millones de intervalos y mpiprime1000m que calcula la cantidad de primos encontrados hasta 1000 millones, así como el primo más grande. Ver listado fuente de estos programas cpi3, icpi y mpiprime1000m en el Apéndice.

Resultados obtenidos al ejecutar estos programas:  
(Ver Figuras 8, 9 y 10)

**Figure 8.** Ejecución del programa cálculo de  $\pi$  (*cpi3.c*) en el Clúster Super PL.

```
pi@pi3Master: ~ mpiexec -f machinefile -n 112 /mnt/clusterCruz3/icpi  
Enter the number of intervals: (0 quits) 800000000  
pi is approximately 3.1415926535898144, Error is 0.000000000000213  
wall clock time = 0.406778  
Enter the number of intervals: (0 quits) 0
```

**Figure 9.** Ejecución del programa cálculo de Pi interactivo(*icpi.c*) en el Clíster Símpon PI.

```
pi@opti3Master: ~ mpiexec -f machinefile -n 100 /mnt/cl  
1000m  
Using 100 tasks to scan 1000000000 numbers  
Done. Largest prime is 999999937 Total primes 50847534  
Wallclock time elapsed: 523.67 seconds
```

**Figure 10.** Ejecución del programa cálculo de números primos hasta 1000 millones(*mpiprime1000m.c*) en el Clúster Super PJ(se usarón 100 núcleos).

### 3 Optimización del consumo de energía en el clúster Super PI

Con el objetivo de bajar el consumo de energía en el clúster, se llevaron a cabo varias acciones que se detallan a continuación.

### 3.1 Deshabilitando HDMI

Cuando se usa un Raspberry Pi sin monitor, no hay necesidad de encender el circuito del display y se puede ahorrar energía (de [7]), ejecutando :

```
/usr/bin/tvservice -o
```

Así mismo añadiendo la línea a /etc/rc.local se deshabilita HDMI al arrancar.

### 3.2 deshabilitando el LED ACT y el LED PWR

Se puede ahorrar energía deshabilitando también el LED ACT y el LED PWR. Esto se logra si modifica el archivo /boot/config.txt (de [8]), ingresando las siguientes líneas:

```
dtparam=act_led_trigger=none
dtparam=act_led_activelow=on
```

```
dtparam=pwr_led_trigger=none
dtparam=pwr_led_activelow=off
```

### 3.3 Se deshabilitan el Wifi y Bluetooth

En el clúster que hemos construido no se utilizan las funciones de Wifi y Bluetooth, entonces, para deshabilitar completamente el Wifi y Bluetooth(de [9]) se hace deshabilitando módulos del kernel en Raspbian / OSMC y añadiendo en /etc/modprobe.d/raspi-blacklist.conf las siguientes líneas:

```
#wifi
blacklist brcmfmac
blacklist brcmutil
```

```
#bt
blacklist btbcm
blacklist hci_uart
```

### 4.1 Especificaciones de la computadora PC y clústeres

En la siguiente tabla se listan estas especificaciones.

Tabla 2. Especificaciones de máquinas usadas para las comparaciones.

Máquina	Núcleos	Procesador	RAM
PC	8	i7-4770 3.40GHz	8 GB
clúster CTIC	54	Core2 duo 2.3GHz	27GB
clúster Odroid	80	ARM-2000MHz	40GB
clúster Súper PI	112	ARM-1350MHz	29GB

### 4.2 Tabla de tiempos de ejecución

La tabla 3 muestra los tiempos obtenidos para cada máquina.

Tabla 3. Tiempos calculados al ejecutar diversos programas para cada máquina.

Máquina	Programa	Tiempo
PC	cpi3	0,774s
PC	icpi	0,763s
PC	mpiprime1000m	357.54s
clúster CTIC	cpi3	0,563s
clúster Súper PI	cpi3	0.477s
clúster Súper PI	icpi	0.406s
clúster Súper PI	mpiprime1000m	523.67s
clúster Odroid	cpi3	0.255s
clúster Odroid	icpi	0.248s
clúster Odroid	mpiprime1000m	473.61s

En las siguientes gráficas(figuras 11, 12 y 13 ) podemos notar mejor las comparaciones entre las máquinas. Dependiendo de los programas ejecutados una máquina supera a otra. El clúster ODROID supera a los demás en el tiempo de ejecución de los programas CPI3 y ICPI. El clúster SUPER PI supera a la PC y al clúster CTIC en los tiempos de ejecución de los programas CPI3 y ICPI. La PC supera al clúster ODROID y el clúster Súper PI en el tiempo de ejecución del programa cálculo de números primos hasta un límite de 1000 millones.

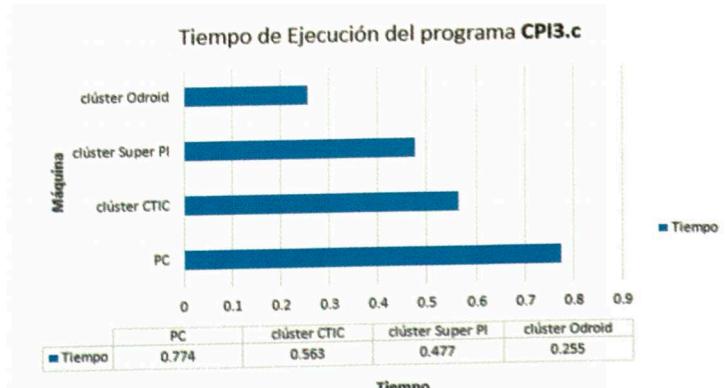


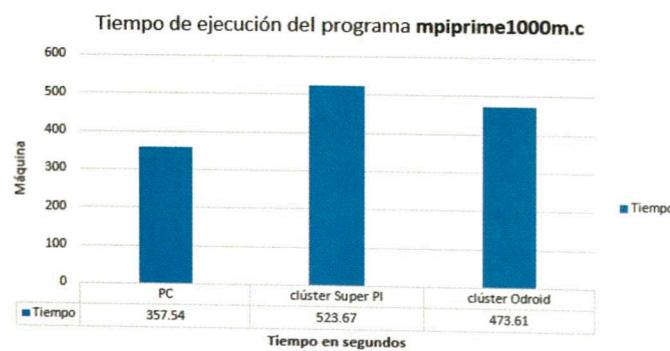
Figure 11. Gráfica de tiempos de ejecución del programa cálculo de Pi(cpi3.c) en diferentes máquinas(Menor tiempo es mejor performance).

## 4 Comparaciones de tiempo de ejecución entre el Clúster Súper PI y otras Máquinas

En esta sección compararemos los tiempos calculados de programas al ejecutarlos en diferentes computadoras y clústeres. Especificaciones de las máquinas utilizadas en las comparaciones.



**Figure 12.** Gráfica de tiempos de ejecución del programa cálculo de Pi interactivo(icpi.c) en diferentes máquinas(Menor tiempo es mejor performance)



**Figure 13.** Ejecución del programa de cálculo de números primos hasta 1000 millones(mpiprime1000m.c) en diferentes máquinas(Menor tiempo es mejor performance).

## 5 Conclusiones

Concluimos que con placas Raspberry Pi3 ha sido posible construir un clúster de una potencia de computo superior al clúster de PCs recicladas del año 2008(clúster CTIC). El clúster Súper PI frente al clúster CTIC tiene como otras ventajas de ser de menor consumo de energía y de menor costo en su mantenimiento. El clúster Súper PI ocupa un espacio reducido, una quinta parte de lo que ocupa el clúster CTIC. El funcionamiento de los nodos es estable en comparación con los nodos del clúster CTIC. El uso de minicomputadores Raspberry Pi3 basados en procesadores ARM para construir un clúster es una alternativa válida al uso de los computadores clásicos basados en procesadores INTEL o AMD. Este hecho es igualmente corroborado por el clúster ODROID que ha sido construido con 20 placas ODROID XU4 y tiene una potencia de computo nada despreciable. Si una ventaja podemos nombrar del clúster Súper PI frente al clúster ODROID es que consume menos energía. En un futuro, con el desarrollo tecnológico aparecerán procesadores basados en ARM más potentes que harán que

se recorte cada vez más la brecha en potencia de computo frente a los procesadores clásicos INTEL o AMD. Los resultados obtenidos nos animan a seguir escalando el clúster Super PI y seguir usando procesadores basados en ARM, hasta conseguir una verdadera SUPER COMPUTADORA !!.

## 6 Trabajo Futuro

Como una continuidad de este trabajo se usarán en un futuro cercano para construir un clúster placas PINE64 que son superiores en rendimiento a las placas Raspberry pi 3.

## 7 Agradecimientos

Agradecemos a Dios, a la UNI y a la Facultad de Ciencias (Of. R2-313).

## Apéndice

### Instalación y configuración de MPICH3, MPI4PY y NFS SERVER [10, 11]

Una vez grabado la imagen del sistema operativo Raspbian Jessie Lite en el microSD insertamos \ este en el raspberry pi. En el terminal, \ ingrese sudo raspi-config. Aquí, expandimos el \ sistema de archivos, cambiamos de acuerdo al \ idioma y país las opciones de internalización,\ habilitamos ssh, cambiamos la memoria GPU a \ 16MB, seleccionamos arranque en consola \ automáticamente logueado como usuario pi,\ cambiamos hostname a pi3Master \ y finalmente reiniciamos. Actualización\ de Linux

```

sudo apt-get update
mkdir mpich3
wget http://www.mpich.org/static/downloads \
/3.2/mpich-3.2.tar.gz
cd mpich3
cp /home/pi/mpich-3.2.tar.gz /home/pi/mpich3
tar xfz mpich-3.2.tar.gz
sudo mkdir /home/rpimpi
sudo mkdir /home/rpimpi/mpi-install
mkdir /home/pi/mpi-build
cd /home/pi/mpi_build
Instalación de Fortran
sudo apt-get install gfortran
sudo make
sudo make install
cd
sudo nano .bashrc
Añade ruta para mpi dentro de este archivo
PATH=$PATH:/home/rpimpi/mpi-install/bin
sudo reboot
Prueba si mpi está trabajando en este nodo
mpexec -n 1 hostname
Instalación librerías de desarrollo en Python

```

```

sudo aptitude install Python-dev
Instalación mpi4py
Usar wget para descargar archivo \
mpi4py-1.3.1.tar.gz
wget https://mpi4py.googlecode.com/files \
/mpi4py-1.3.1.tar.gz
tar -zxf mpi4py-1.3.1.tar.gz
cd mpi4py-1.3.1/
python setup.py build
sudo python setup.py install
Fijamos ruta de ambiente
export PYTHONPATH=/home/pi/mpi4py-1.3.1
Prueba mpi4py sobre el nodo 1
mpiexec -n 4 python demo/helloworld.py
Removemos el microSD del nodo 1 e insertamos \
en la laptop para hacer una copia de esta \
imagen que se usará para el nodo 2.
Usamos Win32DiskImager para leer la imagen \
hacia la PC.
Regresamos el microSD al nodo1.
Grabamos la imagen a un nuevo microSD que \
se insertará en el nodo 2.
Asignamos IPs estáticos
Para ello ingresamos a interfaces y escribimos \
la dirección IP para cada nodo
Nodo 1: 192.168.0.140
Nodo 2: 192.168.0.141
sudo nano /etc/network/interfaces
Luego, reiniciar el nodo correspondiente
sudo reboot
Cambiamos el hostname del nodo 2 a pi3Cruz01
sudo raspi-config
Reiniciamos
Cambiamos los nombres de hosts del nodo 1 y\
el nodo 2. Añadimos
los IPs estáticos
sudo nano /etc/hosts
El nodo maestro necesita automáticamente \
autenticarse. Añadimos algunas llaves.
En el nodo maestro
ssh-keygen
cd .ssh
cp id_res_pub pi3Master
En el nodo 2
ssh pi3Cruz01
ssh-keygen
cd .ssh
scp 192.168.0.140:/home/pi/.ssh/pi3Master .
cat pi3Master>>authorized-keys
exit
Ahora, el ssh al nodo 2 debería \
de trabajar sin password
ssh pi3Cruz01
Clonamos el microSD del nodo pi3Cruz01\
para los demás nodos.
Instalación del NFS Server
Necesitamos una carpeta compartida que todos \
los nodos puedan accesar.
En el nodo 1(pi3Master) hacemos:
sudo apt-get install nfs-kernel-server
sudo mkdir /mnt/clusterCruz3

```

Edita el archivo exports para añadir una ruta a \
la carpeta compartida  
sudo nano /etc/exports  
Incluir al final:  
/mnt/clusterCruz3 \*(rw,sync,no\_root\_squash, \
no\_subtree\_check)  
Modificar acceso a carpeta compartida  
sudo chmod -R 777 /mnt/clusterCruz3/  
Aplica cambios al nfs server  
sudo update-rc.d rpcbind enable  
sudo service rpcbind restart  
sudo exportfs -a  
sudo service nfs-kernel-server restart  
Sobre el nodo 2(pi3Cruz01) se monta la \
carpeta compartida del nodo 1(pi3Master)  
Ir al nodo 2:  
ssh pi3Cruz01  
sudo mkdir /mnt/clusterCruz3  
sudo mount pi3Master:/mnt/clusterCruz3 \
/mnt/clusterCruz3/  
df -h  
Importante:  
Evitamos el automontaje de la carpeta \
compartida porque reduce el rendimiento \
de cada nodo a la mitad.  
Por eso motivo no se necesita editar el \
archivo fstab.

Modificación del clone de la imagen \
pi3Cruz01 para obtener otros nodos \
como por ejemplo pi3Cruz21  
En el master, añado un nuevo nodo 192.168.0.161\
pi3Cruz21 en hosts  
pi@pi3Master:~ \$ sudo nano /etc/hosts  
Aquí también modiflico el archivo machinefile \
añadiendo una nueva línea a pi3Cruz21  
pi@pi3Master:~ \$ nano machinefile  
Vamos al nodo pi3Cruz01 que es la que vamos \
a convertir en el nodo pi3Cruz21  
pi@pi3Master:~ \$ ssh pi3Cruz01  
En el nodo ?pi3Cruz01? realizo la modificación \
del IP para tener 192.168.0.161  
pi@pi3Cruz01:~ \$ sudo nano /etc/network/interface  
Añado el IP en el archivo hosts  
pi@pi3Cruz01:~ \$ sudo nano /etc/hosts  
Ingreso al archivo fstab  
pi@pi3Cruz01:~ \$ sudo nano /etc/fstab  
En fstab comento la línea pi3Master:/mnt \
/clusterCruz3 /mnt/clusterCruz3 nfs rw 0 0  
Ejecuto raspi-config  
pi@pi3Cruz01:~ \$ sudo raspi-config  
Selecciono ?opciones avanzadas?

Es hora de probar el clúster  
Chequeamos si todos los nodos están \
activos (probamos para 4 nodos)  
En el maestro:  
mpiexec -n 4 -hosts pi3Cruz01,pi3Cruz02, \
pi3Cruz03,pi3Cruz04 hostname  
pi3Cruz04  
pi3Cruz02

```

pi3Cruz03
pi3Cruz01
o ejecutamos:
mpiexec -f machinefile -n 4 hostname
pi3Cruz04
pi3Cruz02
pi3Cruz01
pi3Cruz03
Ahora probamos MPI4Py
mpiexec -hosts pi3Cruz01,pi3Cruz02,pi3Cruz03,\ 
pi3Cruz04 -n 16 python /mnt/clusterCruz3\
/helloworld.py
Hello, World! I am process 0 of 16 on pi3Cruz01.
Hello, World! I am process 2 of 16 on pi3Cruz03.
Hello, World! I am process 4 of 16 on pi3Cruz01.
Hello, World! I am process 6 of 16 on pi3Cruz03.
Hello, World! I am process 8 of 16 on pi3Cruz01.
Hello, World! I am process 10 of 16 on pi3Cruz03.
Hello, World! I am process 12 of 16 on pi3Cruz01.
Hello, World! I am process 14 of 16 on pi3Cruz03.
Hello, World! I am process 5 of 16 on pi3Cruz02.
Hello, World! I am process 9 of 16 on pi3Cruz02.
Hello, World! I am process 1 of 16 on pi3Cruz02.
Hello, World! I am process 13 of 16 on pi3Cruz02.
Hello, World! I am process 7 of 16 on pi3Cruz04.
Hello, World! I am process 15 of 16 on pi3Cruz04.
Hello, World! I am process 11 of 16 on pi3Cruz04.
Hello, World! I am process 3 of 16 on pi3Cruz04.

```

### Programa cpi3.c

```

/* -- Mode: C; c-basic-offset:4 ; \
indent-tabs-mode:nil ; -*- */
/*
* (C) 2001 by Argonne National Laboratory.
*/
#include "mpi.h"
#include <stdio.h>
#include <math.h>

double f(double);

double f(double a)
{
    return (4.0 / (1.0 + a*a));
}

int main(int argc,char *argv[])
{
    int n, myid, numprocs, i;
    double PI25DT = 3.141592653589793238462643;
    double mypi, pi, h, sum, x;
    double starttime = 0.0, endwtime;
    int namerlen;
    {
        return (4.0 / (1.0 + a*a));
    }

    int main(int argc,char *argv[])
    {
        int n, myid, numprocs, i;

```

```

        double PI25DT = 3.141592653589793238462643;
        double mypi, pi, h, sum, x;
        double starttime = 0.0, endwtime;
        int namerlen;
        char processor_name[MPI_MAX_PROCESSOR_NAME];

        MPI_Init(&argc,&argv);
        MPI_Comm_size(MPI_COMM_WORLD,&numprocs);
        MPI_Comm_rank(MPI_COMM_WORLD,&myid);
        MPI_Get_processor_name(processor_name,&namerlen);

        fprintf(stdout,"Process %d of %d is on %s\n",
            myid, numprocs, processor_name);
        fflush(stdout);
        n = 800000000; /* # de intervalos modificado */
        if (myid == 0)
            starttime = MPI_Wtime();
        MPI_Bcast(&n, 1, MPI_INT, 0, MPI_COMM_WORLD);
        h = 1.0 / (double) n;
        sum = 0.0;
        /* A slightly better approach starts from \
        large i and works back */
        for (i = myid + 1; i <= n; i += numprocs)
        {
            x = h * ((double)i - 0.5);
            sum += f(x);
        }
        mypi = h * sum;
        MPI_Reduce(&mypi, &pi, 1, MPI_DOUBLE, \
        MPI_SUM, 0, MPI_COMM_WORLD);

        if (myid == 0) {
            endwtime = MPI_Wtime();
            printf("pi is approximately %.16f, Error \
            is %.16f\n",
                pi, fabs(pi - PI25DT));
            printf("wall clock time = %f\n", \
            endwtime-starttime);
            fflush(stdout);
        }
        MPI_Finalize();
        return 0;
    }

```

### Programa icpi.c

```

/* -- Mode: C; c-basic-offset:4 ; \
indent-tabs-mode:nil ; -*- */
/*
* (C) 2001 by Argonne National Laboratory.
*/
/* This is an interactive version of cpi */
#include "mpi.h"
#include <stdio.h>
#include <math.h>

double f(double);

double f(double a)
{

```

```

return (4.0 / (1.0 + a*a));
}

int main(int argc,char *argv[])
{
int done = 0, n, myid, numprocs, i;
double PI25DT = 3.141592653589793238462643;
double mypi, pi, h, sum, x;
double startwtime = 0.0, endwtime;
int namelen;
char processor_name[MPI_MAX_PROCESSOR_NAME];
MPI_Init(&argc,&argv);
MPI_Comm_size(MPI_COMM_WORLD,&numprocs);
MPI_Comm_rank(MPI_COMM_WORLD,&myid);
MPI_Get_processor_name(processor_name,&namelen);
while (!done) {
if (myid == 0) {
fprintf(stdout, "Enter the number of intervals: \n(0 quits) ");
fflush(stdout);
if (scanf("%d",&n) != 1) {
fprintf( stdout, "No number entered; quitting\n" );
n = 0;
}
startwtime = MPI_Wtime();
}
MPI_Bcast(&n, 1, MPI_INT, 0, MPI_COMM_WORLD);
if (n == 0)
done = 1;
else {
h = 1.0 / (double) n;
sum = 0.0;
for (i = myid + 1; i <= n; i += numprocs) {
x = h * ((double)i - 0.5);
sum += f(x);
}
mypi = h * sum;
MPI_Reduce(&mypi, &pi, 1, MPI_DOUBLE, \
MPI_SUM, 0, MPI_COMM_WORLD);

if (myid == 0) {
printf("pi is approximately %.16f, \
Error is %.16f\n",
pi, fabs(pi - PI25DT));
endwtime = MPI_Wtime();
printf("wall clock time = %f\n", \
endwtime-startwtime);
fflush( stdout );
}
}
MPI_Finalize();
return 0;
}

```

\* Generates prime numbers.  
\* AUTHOR: Blaise Barney 11/25/95 - adapted from\  
\* version contributed by Richard Ng & Wong Sze\  
\* Cheong during MHPCC Singapore Workshop (8/22/95).  
\* LAST REVISED: 04/13/05  
\*\*\*\*\*

```

#include "mpi.h"
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>

#define LIMIT 1000000000 /* Increase this\
to find more primes */
#define FIRST 0 /* Rank of first task */

int isprime(int n) {
int i,squareroot;
if (n>10) {
squareroot = (int) sqrt(n);
for (i=3; i<=squareroot; i=i+2)
if ((n%i)==0)
return 0;
return 1;
}
/* Assume first four primes are counted \
elsewhere. Forget everything else */
else
return 0;
}

int main (int argc, char *argv[])
{
int ntasks, /* total number of \
tasks in partition */
rank, /* task identifier */
n, /* loop variable */
pc, /* prime counter */
pcsum, /* number of primes \
found by all tasks */
foundone, /* most recent \
prime found */
maxprime, /* largest prime found */
mystart, /* where to start \
calculating */
stride; /* calculate every nth \
number */

double start_time,end_time;
MPI_Init(&argc,&argv);
MPI_Comm_rank(MPI_COMM_WORLD,&rank);
MPI_Comm_size(MPI_COMM_WORLD,&ntasks);
if (((ntasks%2) !=0) || ((LIMIT%ntasks) !=0)) {
printf("Sorry - this exercise requires \
an even number of tasks.\n");
printf("evenly divisible into %d. Try 4 or \
8.\n",LIMIT);
MPI_Finalize();
exit(0);
}

start_time = MPI_Wtime(); /* Initialize \

```

## Programa mpiprime1000m.c

```

*****
* FILE: mpiprime1000m.c
* DESCRIPTION:

```

```

start time */
mystart = (rank*2)+1;      /* Find my \
starting point\
 - must be odd number */
stride = ntasks*2;          /* Determine stride, \
skipping even numbers */
pc=0;                      /* Initialize \
prime counter */
foundone = 0;               /* Initialize */

/** task with rank 0 does this part ***/
if (rank == FIRST) {
printf("Using %d tasks to scan %d numbers\n"\
,ntasks,LIMIT);
pc = 4;                   /* Assume first\
four primes are \
counted here */
for (n=mystart; n<=LIMIT; n=n+stride) {
if (isprime(n)) {
pc++;
foundone = n;
***** Optional: print each prime \
as it is found
printf("%d\n",foundone);
*****}
}
}

MPI_Reduce(&pc,&pcsum,1,MPI_INT,MPI_SUM,FIRST,\

MPI_COMM_WORLD);
MPI_Reduce(&foundone,&maxprime,1,MPI_INT,MPI_\
FIRST,MPI_COMM_WORLD);
end_time=MPI_Wtime();
printf("Done. Largest prime is %d Total prime \
%d\n",maxprime,pcsum);
printf("Wallclock time elapsed: %.2lf seconds \
end_time-start_time");
}

/** all other tasks do this part ***/
if (rank > FIRST) {
for (n=mystart; n<=LIMIT; n=n+stride) {
if (isprime(n)) {
pc++;
foundone = n;
***** Optional: print each prime as it is fo
printf("%d\n",foundone);
*****}
}
MPI_Reduce(&pc,&pcsum,1,MPI_INT,MPI_SUM,FIRST,\

MPI_COMM_WORLD);
MPI_Reduce(&foundone,&maxprime,1,MPI_INT,\

MPI_MAX,FIRST,MPI_COMM_WORLD);
}
MPI_Finalize();
}

```

- 
1. Cruz C. M., REVCUNI, 16(1),1-6, 6 (2013)
  2. Cruz, C. M.,REVCUNI, 17(1),9-16, 8 (2014)
  3. Cruz C. M., REVCUNI, 17(1), 50-57, 10 (2014)
  4. ODROID XU4. <https://www.hardkernel.com/main/products/prdtinfo.php?gcode=G143452239825> (2016)
  5. Overclocking the Raspberry PI3. <https://jonlennartaasenden.wordpress.com/2016/11/17/overclocking-the-raspberry-pi-3/> , November 17 (2016)
  6. James H., Raspberry Pi 3 Overclock and Turbo Config <https://haydenjames.io/raspberry-pi-3-overclock>, May 13 (2016)
  7. Geerling J., Raspberry Pi Zero. Conserve power and reduce draw to 80mA <https://www.jeffgeerling.com/blogs/jeff-geerling> /raspberry-pi-zero-conserve-energy/ , November 29 (2015)
  8. Geerling J., Controlling PWR and ACT LEDs on the Raspberry Pi. <https://www.jeffgeerling.com/blogs/jeff-geerling/controlling-pwr-act-leds-raspberry-pi>, March 15th (2015)
  9. Raspberry Pi3 disable bluetooth and wifi. <http://pingtool.org/raspberry-pi-3-disable-bluetooth-wifi/>, June 14th, (2016)
  10. Cluster computing with three Raspberry Pi 3 boards <https://www.raspberrypi.org/magpi/cluster-computing-raspberry-pi-3/> , October (2016)
  11. Raspberry Pi 3 Cluster Supercomputer <http://www.rasmurtech.com/raspberry-pi-3-cluster-supercomputer/> (2016)

# Espectroscopía por Electrones Auger de Películas Delgadas de Ti-Cr-N Obtenidas Mediante DC Magnetron Sputtering

J. L. Ampuero<sup>†</sup>, A. Huaranga, C. Bendorf, A. Talledo, A. Lopez

*Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú.*

<sup>†</sup>jampuerotorres@gmail.com

Recibido el 21 de Junio del 2016; aceptado el 21 de Junio del 2016

La Espectroscopía de Electrones Auger se a utilizado para análisis de la cuantificación química de las superficies de los recubrimientos de Ti-Cr-N, los cuales han obtenidos mediante la técnica de pulverización catódica reactiva DC. Estos recubrimientos también fueron analizados mediante la difracción de rayos X para obtener información de la estructura y de las fases obtenidas en los recubrimientos. Así como también se realizó la medida de la dureza mediante la microindentación Vickers.

**Palabras Claves:** AES, Películas Delgadas, Pulverización Católica.

Auger Electron Spectroscopy (AES) was used to obtain the chemical composition of Ti-Cr-N coatings obtained by DC reactive magnetron sputtering. These coatings were also analyzed by XRD for information on the structure and the phases obtained in the coatings. And the hardness measurement was also performed by Vickers microindentation.

**Keywords:** AES, Thin Films, DC magnetron sputtering.

## 1 Introducción

La Espectroscopía de Electrones Auger (AES) es una técnica no destructiva para el análisis de superficies en los materiales, la cual proporciona la composición química de materiales conductores. Con esta técnica de análisis de superficies se puede verificar si la superficie de la muestra está limpia de impurezas y conocer los posibles contaminantes.

Obtener una aproximación exacta de la composición química de muestras con multicomponentes con esta técnica es complicado debido al efecto de matriz. Para dicho análisis se usa el factor de sensibilidad relativo (RSF) obtenido de muestras puras. El efecto de matriz incluye la densidad atómica, longitud de atenuación de los electrones y el factor de los electrones retrodispersados. Usando este método la concentración ( $C$ ) del elemento  $x$  en la muestra de  $n$  componentes está dada por (Lawrence, 1976)[1]:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i^n (I_i/S_i)} \quad (1)$$

Recubrimientos ternarios son de gran interés ya que proporcionan un gran rango de estructuras permitiendo el control en las propiedades mecánicas y electrónicas. Propiedades como el parámetro de red, elasticidad y coeficiente de expansión térmica pueden ser controlados optimizando el desempeño del recubrimiento. Además recubrimientos de compuestos ternarios frecuentemente muestran granos finos mostrando una alta dureza. Un gran número de nitruros a base de titanio tales como (Ti,Al)N [2,3], (Ti,Z)N [4], (Ti,Nb)N [5] y (Ti,V)N

[6] tienen buenas propiedades tribológicas. Así como también nitruros a base cromo tales como (Ti,Cr)N [7-9], (Cr,Al)N [10] y (Cr,Ta)N [11] tienen aplicaciones como protección ante la corrosión y el desgaste. En este estudio recubrimientos de Ti-Cr-N se han obtenido mediante DC-magnetron sputtering. Además se han obtenido la medida de la dureza, composición química y las fases que presenta.

## 2 Procedimiento Experimental

Las películas delgadas de Ti-Cr-N han sido producidas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva DC asistida por campo magnético sobre acero de alta velocidad S700 (HSS: High Speed Steel), dicho sustrato se ha elegido debido a su uso comercial en la industria.

Antes de introducir los sustratos en la cámara de vacío se realiza un proceso de limpieza mediante un baño de alcohol durante 6 minutos en ultrasonido. El equipo utilizado es una modificación del UNIVEX 300, que consta de una cámara de 50 cm de altura por 50 cm de diámetro. Para la evacuación del aire dentro de la cámara se usa una bomba mecánica de paletas rotatorias de 10 m<sup>3</sup>/h (Pfeiffer Duo 10M) en serie con dos bombas turbomoleculares, una Turbovac 151 de 151 l/s y otra Pfeiffer HiPace 400 de 320 l/s. Para la medición de la presión se usa un vacuómetro compacto de la compañía Leybold la cual posee un Pirani gauge (que mide presiones de hasta 10<sup>-3</sup> mbar) y un manómetro tipo Penning (que mide presiones en el rango de 10<sup>-3</sup> hasta 10<sup>-9</sup> mbar). Primero se crece una película de Ti durante 2 minutos en un ambiente de argón cuya presión es 5,2 × 10<sup>-3</sup> mbar a una temper-

atura de 384 °C para tener una buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato en todas las muestras. El blanco de cromo tiene una pureza de 99,995%.

Las películas delgadas de Ti-Cr-N se obtuvieron manteniendo una corriente en los blancos de Ti y Cr, de 0,5 A y 0,3 A respectivamente durante 60 minutos, en un ambiente mixto de argón y nitrógeno con una presión de  $5,4 \times 10^{-3}$  mbar. La muestra se mantuvo a una temperatura de 384 °C y aplicando un voltaje bias de -120V.

La difracción de los rayos X se llevó a cabo en la geometría Bragg-Brentano usando el difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex II con un radiación monocromática  $CuK\alpha$  de  $\lambda = 0.154060$  nm, la cual se encuentra en el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

La espectroscopía de electrones Auger se ha llevado a cabo en una cámara de vacío en condiciones de ultra alto vacío (ultra high vacuum, UHV) con una presión base de  $10^{-9}$  mmbar, estas condiciones se han obtenido mediante la acción combinada de una bomba iónica (Riber modelo 401 150) y una bomba de sublimación de titanio (Leybold-Heraeus NV12). Antes de introducir la muestra, ésta se coloca en un portamuestra de aluminio usando pintura de carbono para tener un buen contacto, de tal manera que la muestra no se carga durante el análisis. La muestra se limpia impactando átomos de argón sobre la superficie, la cual extrae material de la muestra (sputtering). Esta limpieza se logra mediante un cañón de iones de Ar con una corriente de 10 mA, la energía de los iones de Ar es aproximadamente de 1500 eV y la corriente de  $10^{-6}$  A.

un microscopio que se encuentra instalado en el equipo, las cuales se deben promediar para obtener el valor d. Para obtener un valor confiable en la medida de la dureza se deben realizar varias medidas sobre la superficie de la muestra.

### 3 Resultados

La muestra obtenida mediante la pulverización catódica conjunta de Ti y Cr en un ambiente mixto de Ar y N<sub>2</sub> presenta un pico de Ti en  $2\theta = 38,01^\circ$  con la orientación (111) con un ancho muy grande correspondiente a una fase amorfá (Figura 2). También presenta un pico de la fase cúbica de TiN en  $2\theta = 60,80^\circ$  perteneciente a la orientación preferencial (022), y dos picos pertenecientes al sustrato Fe en  $2\theta = 43,36^\circ$  y  $50,46^\circ$  correspondientes a los planos (111) y (002), respectivamente. Además se presentan picos de la fase hexagonal del Cr<sub>2</sub>N en  $2\theta = 54,49^\circ$  y  $65,31^\circ$  pertenecientes a los planos (112) y (030). Los picos del TiN y Cr<sub>2</sub>N se mueven hacia ángulos mucho menores, lo que indica la presencia de un alto esfuerzo compresivo. Estos resultados sugieren que la muestra está sometida a una segregación de fase debido al proceso de calentamiento. De acuerdo al diagrama de fase existe una gran zona del tipo (Ti,Cr)N + Cr<sub>2</sub>N en la vecindad de la zona (Ti,Cr)N. Esta región está caracterizada por fases con bajo contenido estequiométrico de nitrógeno.

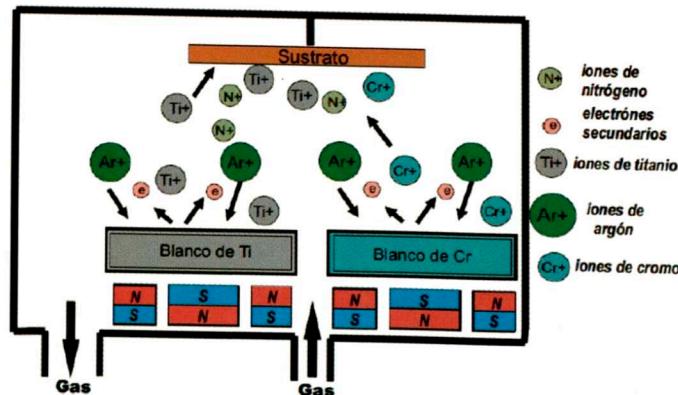
Según la espectroscopía Auger (Figura 3) la muestra contiene Ti, Cr, C, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. La cuantificación elemental es difícil de obtener según la ecuación (1) debido a que hay una superposición entre el titanio y nitrógeno en 387 eV (Figura 3), por lo que se usa la relación (2) (Melnik, 1999) [12] para obtener la razón entre las concentraciones de C (N<sub>2</sub>)/C (Ti), para luego usar la relación (1) y obtener las concentraciones de los elementos.

$$\frac{C(N_2)}{C(Ti)} = \frac{1,5Ti_1 - Ti_2}{2Ti_2} \quad (2)$$

**Tabla 1. Energía de los picos Auger.**

Elemento	Energía (eV)
Ti <sub>1</sub> (L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub> ) + N (KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub> )	387
Ti <sub>2</sub> (L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> V)	422
Cr <sub>1</sub> (L <sub>23</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub> )	531
Cr <sub>2</sub> (L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub> )	494
O (KLL)	513
Ar	222
C	276

Según la ecuación (2) la razón de C (N<sub>2</sub>)/C (Ti) = 1,09 con lo cual usando la relación (1) se obtiene las concentraciones de los demás elementos como se muestra en la tabla 2. Se obtiene mayor concentración de Cr que de Ti, lo cual es coherente con los resultados de difracción de rayos X. Esto se debe a que el rendimiento en la pulverización catódica del cromo es aproximadamente el doble que para el titanio, lo que quiere decir que se debe disminuir la corriente en el blanco del cromo para poder obtener el compuesto ternario TiCrN. Estos resultados



**Figura 1. Disposición del sustrato y los blancos de Ti y Cr.**

La microindentación se realiza mediante un microindentador comercial BUEHLER, el cual usa una punta de diamante en forma de pirámide de base cuadrada con 136° en la punta. El indentador se aplica perpendicular a la muestra bajo la acción de una carga la cual puede ser de 0,005 kgf; 0,010 kgf; 0,020 kg; 0,050 kgf o 0,100 kgf. Esta carga se mantiene durante 30 s, después de los cuales se retira y se mide la diagonal de la impresión que quedó en la superficie de la muestra. Las diagonales se miden con

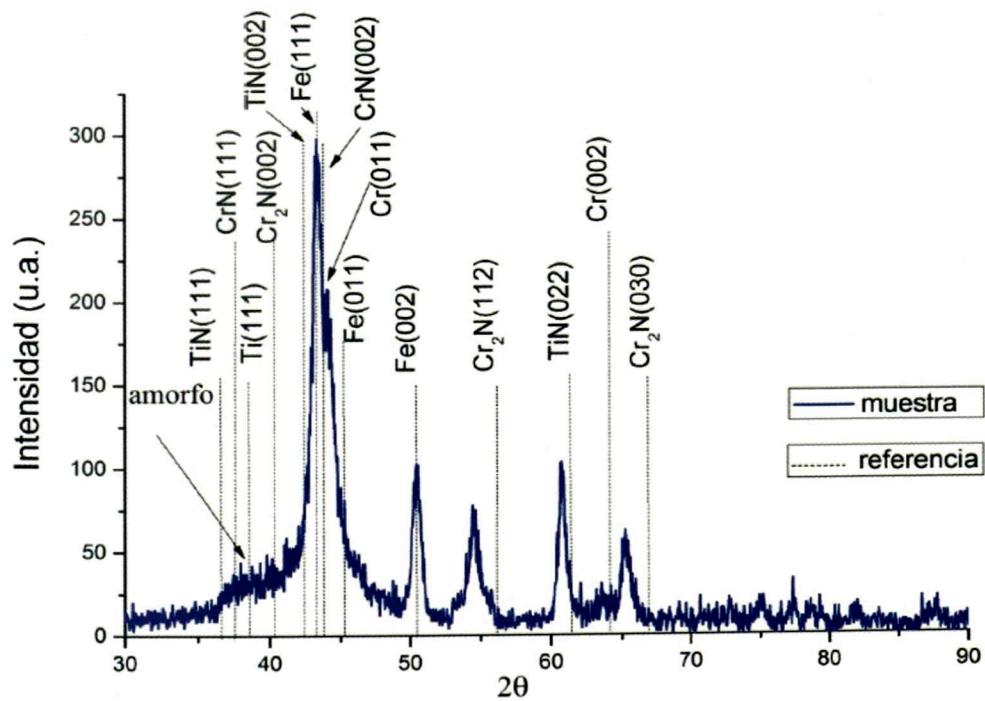


Figura 2. Diffractograma de rayos X.

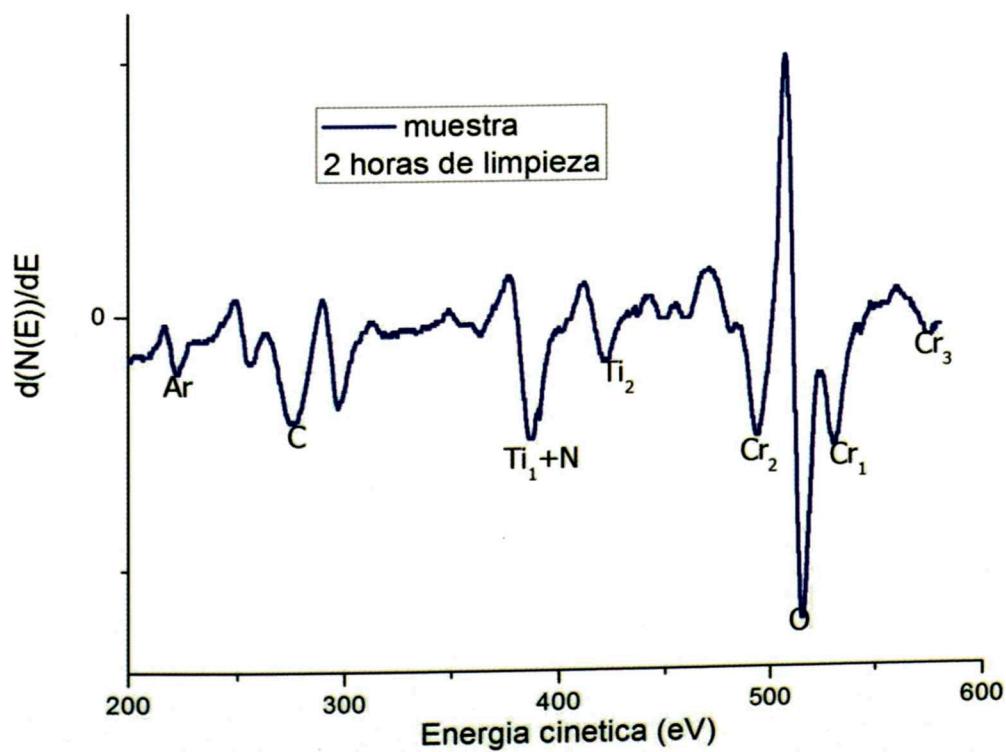


Figura 3. Espectro Auger de la muestra luego de 2 horas de limpieza.

indican que la muestra esta conformada por materiales con multifase ( $TiN-Cr-Cr_2N$ ).

**Tabla 2. Concentraciones obtenidas por AES.**

Elemento	Concentración (%)
Ti	6,2
Cr	21,3
N	6,8
O	40,2
Ar	2,1
C	23,4

En la tabla 3 se muestra la diferencia en la dureza entre el sustrato sin recubrimiento y con recubrimiento. La dureza aumenta al recubrir el sustrato con  $Ti-Cr-N$ . Los compuestos ternarios tienen generalmente mayor dureza que los compuestos binarios.

**Tabla 3. Medidas de la dureza.**

Muestra	Carga (kg)	Dureza HV (kg/mm <sup>2</sup> )	Dureza (GPa)
HSS	0,005	740	$7,3 \pm 0,5$
Ti-Cr-N/HSS	0,010	1455	$14,27 \pm 1,86$

## 4 Discusiones

En este artículo se reporta la obtención de un recubrimiento nanocrystalino de  $Ti-Cr-N$ , el cual está formado principalmente de las fases de  $TiN$  y  $Cr$ . Investigaciones sobre  $TiCrN$  reportados en la literatura, muestran que la composición elemental de  $TiCrN$  en la cual se tiene

que el contenido de nitrógeno es aproximadamente del 50% y que la razón de  $C(Ti)/C(Cr)$  es el parámetro en investigación. Hones et al. [7] y Lee et al [13], obtuvieron recubrimientos de  $TiCrN$  mediante pulverización catódica reactiva y ion-plating respectivamente. En la cual obtuvieron que las películas forman una solución sólida con una estructura cristalina  $B1 NaCl$  en todas las concentraciones. Sin embargo, Nainaparampil et al.[8] en sus recubrimientos obtenidos mediante cathodic arc evaporation se muestra una mezcla de  $TiN$  y  $CrN$ . Vetter et al. [9] obtuvieron  $TiCrN$  mediante la misma técnica y observaron dos fases: una fase cúbica de  $(Ti,Cr)N$  y una fase hexagonal de  $(Ti,Cr)_2N$ . Fabricar la mezcla de  $TiN-Cr$  es promotor ya que el recubrimiento posee una fase cerámica de  $TiN$  nanocrystalino en una matriz de fase metálica ( $Cr$ ) amorfa. Realizando una mayor investigación en el estudio de este recubrimiento en función de la temperatura y de la composición elemental (potencia en blanco de  $Cr$ ) se podrá obtener un mejor entendimiento en la fabricación para su aplicación.

## 5 Conclusiones

Todas las muestras se han obtenido mediante la técnica DC reactive magnetron sputtering sobre el sustrato de acero de alta velocidad Böhler S700, donde la estructura cristalina fue estudiada por difracción de rayos X y la dureza fue medida mediante la microdureza Vickers. Las muestras están conformadas por materiales con multi fase ( $TiN-Cr-Cr_2N$ ), en la cual el contenido de nitrógeno es ligeramente mayor que el  $Ti$ . La dureza de la muestra es de 14,27 GPa, el cual es menor que la dureza del  $TiN$  y  $CrN$ .

1. Davis, L. E., MacDonald, N. C., Palmberg, P. W., Riach and G. E. Weber, R. E., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Second Edition, Physical Electronics Division Perkin, Elmer Corporation, Minnesota (1976).
2. Leyendecker, T., Lemmer Ebberink O. and Esser, S., Surf. Coat. Technol. 48, 175 (1991).
3. Kim B. J., Lee, S. H. and J. Mater. Sci. Lett. 16, 1597 (1997).
4. Knotek, O., Munz, W. D. and Keyendecker, T., J. Vac. Sci. Technol. A5, 2173 (1987).
5. Boeleus, S. and Veltrup, V., Surf. Coat. Technol. 33, 63 (1987).
6. Konig, V., Surf. Coat. Technol. 33 (1987) 91.
7. Hones, P., Sanjines, R. and Levy, F., Thin Solid Films 332, 240 (1998).
8. Nainaparampil, J. J., Zabinski, J. S. and A. Korenyi-Both, Thin Solid Films 333, 88 (1998).
9. Vetter, J., Scholl, H. J. and Knotek, O., Surf. Coat. Technol. 82, 42 (1996).
10. Pakala, M. and Lin, R. Y., Surf. Coat. Technol. 81, 233 (1996).
11. Sara, R., Inturi, R. B. and Barnard, J. A., Surf. Coat. Technol. 82, 42 (1996).
12. Melnik V., Popov V., Kruger D. and Oberemok O., Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2, 3, 81-85 (1999).
13. Lee K. H., Park, C. H., Yan, Y. S. and Lee, J. J., Thin Solid Films 385, 167 (2001).

# Influence of deposition parameters on the properties of Ag-C films deposited by rf magnetron sputtering

B.R. Pujada<sup>1</sup> †, J.L. Ampuero<sup>1</sup>, N.Z. Calderon<sup>1</sup>, S. Ponce<sup>1</sup>, P. Valenzuela<sup>2</sup> and W. Gacitúa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science, National University of Engineering, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú.

<sup>2</sup> Faculty of Engineering, University of Bío-Bío, Av. Collao 1202, Concepción, Chile.

† [bpujadab@uni.edu.pe](mailto:bpujadab@uni.edu.pe)

Recibido el 21 de Octubre del 2016; aceptado el 22 de Noviembre del 2016

Surface morphology, chemical composition and hardness of silver-carbon (Ag-C) films, rich in silver, deposited by reactive sputter deposition from a silver (Ag) target onto silicon (100) substrate in an argon/acetylene plasma, have been studied as a function of acetylene flow, cathode power and substrate bias. Ag-C films were obtained at acetylene flow rates from 0 to 10 scc, and cathode powers of 120 and 150 W. Ag-C films were characterized by x-ray diffraction, Raman spectroscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy and nanoindentation. It has been observed the increase of graphite-like bonds in the Ag-C films with the acetylene flow. The AFM revealed that the acetylene gas promotes changes on the surface morphology. Also, the density and hardness decrease with the acetylene flow rate. In particular, for Ag-C films deposited at acetylene flow rates from 2 to 8 sccm, the hardness decreases from 1,8 GPa to 0,40 GPa. These changes on the surface morphology and hardness are discussed in terms of atoms diffusion on the surface and the chemical composition of the Ag-C films.

**Keywords:** Thin Films, Sputtering, Hardness.

## 1 Introduction

Ag-C (silver-carbon) and Ag-DLC (silver-diamond like carbon) films which are composed of silver and amorphous carbon, have attracted increasing scientific and industrial interest in large measure to the fact that such films exhibit interesting properties like low friction coefficient, chemical inertness and antibacterial properties, constituting an multifunctional bio-film, attractive to the biomedical industry [1-16].

Depending on the carbon content and the ratio  $sp^3/sp^2$ , Ag-C films can also derivate in a silver-doped diamond-like-carbon (Ag-DLC) film, which shows high wear resistance and high hardness in comparison to Ag-C films.

Ag-C and also Ag-DLC films can be prepared by several deposition techniques including plasma assisted physical vapour deposition (PVD). PVD magnetron sputtering is an atomistic deposition process that occurs at very low pressures and consists in the vaporization of material from a solid target surface caused when energetic particles of positively charged ions bombard the surface. The target surface is negatively biased to make it the cathode of the discharge and an inert gas is ionized by an electric discharge to form plasma [17]. Ag-C and Ag-DLC films are commonly deposited by reactive magnetron sputtering from silver (Ag) target in an argon-hydrocarbon plasma.

In order to understand the structure-property relationship of Ag-C and Ag-DLC films and ultimately be able to predict their physical behavior, it is imperative to gather as much information on morphology, phase com-

position and microstructure as possible. In this sense, advanced deposition and characterization techniques for Ag-C and Ag-DLC films are required to get a deeper understanding of the relationship between different sputter process conditions and the film properties. During the last years, much work has been devoted to the study and understanding of the properties of Ag-C and Ag-DLC films. These works have shown that the microstructure, mechanical and antibacterial properties of these materials are largely dependent on the deposition conditions. Choi et al., using a hybrid ion beam deposition system, studied the composition, microstructure and mechanical properties of Ag-C films deposited onto Si (100), as a function of the argon fraction in the argon/hydrocarbon reaction gas [1]. They found that by increasing the argon fraction in the plasma, the silver concentration increases. Also, the hardness and compressive stress of the Ag-DLC films decrease with the silver content. The authors related their results to the variation of the chemical composition in the film and to the  $sp^2/sp^3$  bonding ratio. Wang et al., studied the microstructure and mechanical properties of Ag-C films deposited by PVD magnetron sputtering on silicon substrate, as a function of silver content [5]. They found that the intrinsic compressive stress decreases with silver content into the DLC matrix whereas the hardness present a maximum value at silver content of around 10%. These results were associated to the content and size of the silver nanograins into the Ag-DLC films. Garcia-Zarco et al., studied the influence of the magnetron power supply and target-substrate distance on the structure and composition of nanocomposite a-C:Ag films deposited by PVD magnetron sputtering [7]. They found a nanostructure of silver crystalline clusters uniformly distributed in the amorphous carbon matrix at

a cathode power of 40 W and a target-distance of 28 mm.

In the present paper we report and analyse surface morphology, chemical composition and hardness of a series of Ag-C films rich in silver, prepared on silicon substrate by reactive RF magnetron sputtering at various acetylene flows and rf cathode power. The correlations between the acetylene flow and rf cathode power with the hardness, chemistry and microstructure are discussed.

## 2 Experimental details

Ag-C films were produced in a home-made sputter deposition system. The samples were deposited by reactive rf magnetron sputtering of Ag target in an argon-acetylene plasma on a rotating (100) silicon wafer substrate during 10 minutes. The diameter of the target is 5.04 cm and the substrate to target distance 6 cm. Before deposition the chamber was pumped down to a base pressure of  $6 \times 10^{-4}$  Pa and the substrate heated at 210 °C. The argon gas flow was held constant at 30 sccm for the complete series of samples. Before deposition, the silicon substrate was sputter etched for 5 minutes in Ar plasma with a negative substrate bias power of 30 W at pressure of 2,6 Pa. In order to obtain a silver-rich composition, a short substrate-to-target distance and high cathode power were used. A first set of Ag-C films was deposited at rf cathode power of 120 W and acetylene gas flows between 0 and 10 sccm. Also, one sample of Ag-C film was deposited at 5 sccm of acetylene flow but a rf cathode power of 150 W. In order to study the effect of the substrate bias on the hardness, we deposited a series of Ag-C films at 120 W of cathode power and 5 sccm of acetylene flow, and substrate bias of 10, 20 and 40 W.

The structure of the Ag-C films was determined by x-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer. The surface morphology and fractured cross-sectional images of Ag-C films were characterized using atomic force microscopy (WITec Mercury 100 AFM) and scanning electron microscopy (FEI QuantaTM 250). Ag and C contents in Ag-C films were determined by using energy dispersive spectrometer (EDS) attached on the scanning electron microscopy. Raman spectroscopy of Ag-C films was used to characterize the structural arrangement of C sites in the films. Raman spectra were obtained using a WITEC Alpha300 spectrometer. Nanoindentation tests were carried out at room temperature in order to determinate the hardness of Ag-C films. For these measurements we used a Hysitron TI-900 TribolIndenter system with a Berkovich diamond indenter tip. Hardness was determined from the load-displacement curves and calculated by the Oliver and Pharr method [18].

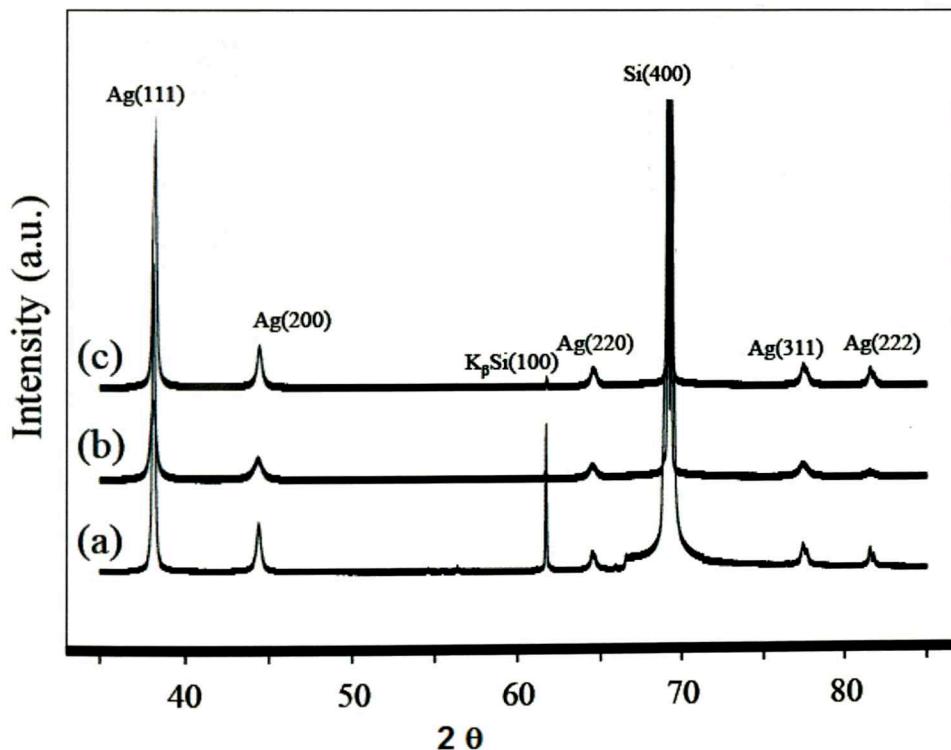
## 3 Results

XRD patterns of Ag-C films deposited at rf cathode power of 120 W and acetylene flows of 2 and 5 sccm are indicated in figure 1-(a) and -(b), respectively. Figure 1-(c) shows the XRD pattern for Ag-C film deposited at 5 sccm of acetylene flow and rf cathode power of 150 W.

From cross sectional SEM micrographs we measured the thickness of the Ag-C films. The densities of the Ag-C films were determined by dividing the deposited mass of the films on the substrate by their volume (the volume of the films is obtained from the product of its thickness and the deposited area on the silicon substrate). The density for pure silver is 10,5 gr/cm<sup>3</sup>. For Ag-C films deposited at cathode power of 120 W and acetylene flows of 2 and 5 sccm, the densities were calculated in 7,92 gr/cm<sup>3</sup> and 7,01 gr/cm<sup>3</sup>, respectively. EDS results show that the silver content decreases approximately from 90 to 77 (in at%) when increasing the acetylene flow from 2 to 5 sccm, respectively. Figure 2 shows the Raman spectra for Ag-C films at different acetylene flows and cathode power. The double peak Raman spectra of the Ag-C films were deconvoluted into D and G peaks commonly named as the disorder and graphite lines, respectively. The intensity ratio of D peak to G peak (ID/IG) was also determined. At cathode power of 120 W, the Raman spectra for Ag-C films deposited at 2 sccm of acetylene shows the D and G peaks at 1347,55 cm<sup>-1</sup> and 1584,49 cm<sup>-1</sup>, respectively, and an ID/IG ratio of 1,43 (figure 3-a). For Ag-C films deposited to 5 sccm of acetylene, the Raman spectra exhibits the D and G peaks at 1352,69 cm<sup>-1</sup> and 1579,47 cm<sup>-1</sup>, respectively, and an ID/IG ratio of 1,28 (figure 3-b). Also, Raman measurement was performed for a Ag-C film deposited at acetylene flow of 5 sccm, and cathode power of 150 W (figure 3-c). For this sample, the Raman spectra exhibits the D and G peaks at 1341,62 cm<sup>-1</sup> and 1578,31 cm<sup>-1</sup>, respectively, and an ID/IG ratio of 1,50.

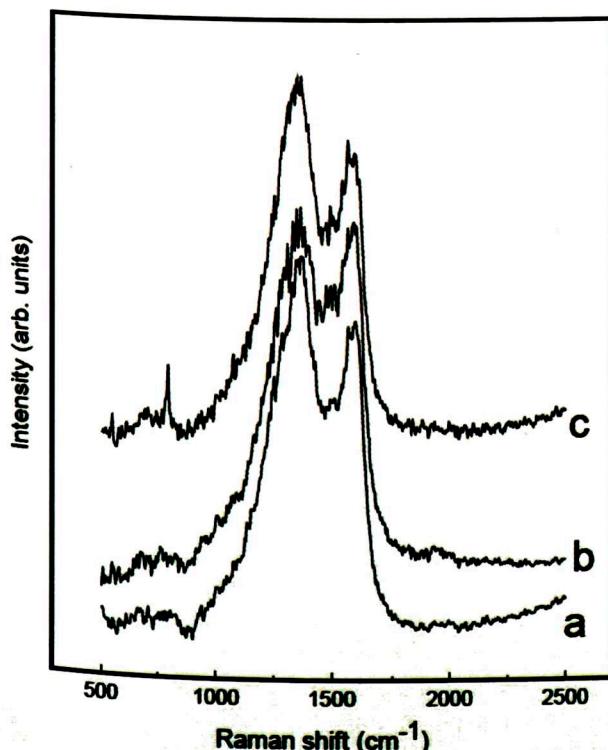
Figure 3-a and 3-b, shows AFM images of the surface of the Ag-C films deposited at rf cathode power of 120 W and acetylene flows of 2 and 10 sccm, respectively. It can be seen from figure 2 that the surface morphology changes during growth with the acetylene flow rates. The surface of Ag-C deposited at 2 sccm of acetylene consists of many granular structures with similar sizes whereas the film deposited at 10 sccm of acetylene is principally composed of islands with different sizes distributed irregularly on the surface. At 150W of rf cathode power, the surface morphology of the Ag-C film was not significantly affected.

Figure 4 shows the dependence of the hardness of Ag-C films obtained by nanoindentation, on the acetylene flow rate. The obtained hardness for pure Ag film was 0,4 GPa. For Ag-C film deposited at 2 sccm of acetylene flow, the hardness increases up to 1,8 GPa, but for higher acetylene flows the hardness start to decreases monotonically in the studied range of acetylene. Figure 5 (inset) also shows the effect of applying bias to the substrate.

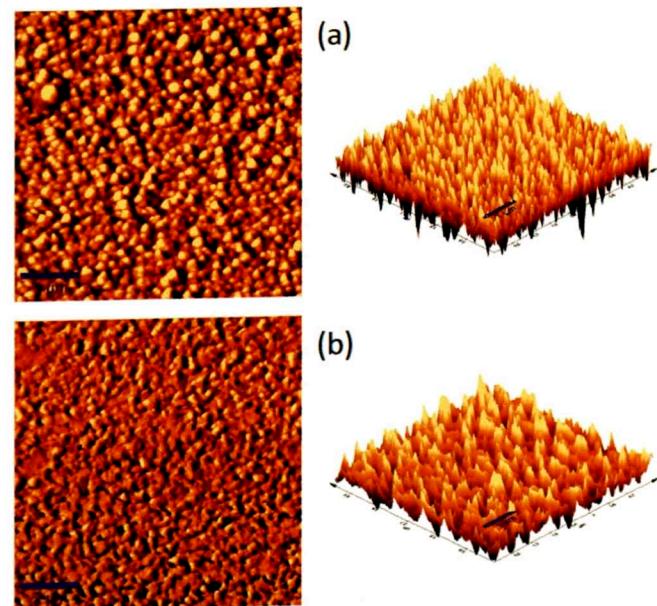


**Figure 1.** X-ray diffraction pattern for Ag-C film, (a) at 2 sccm of scetylene flow and 120 W , (b) at 5 sccm of scetylene flow and 120 W and (c) at 5 sccm of scetylene flow and 150 W.

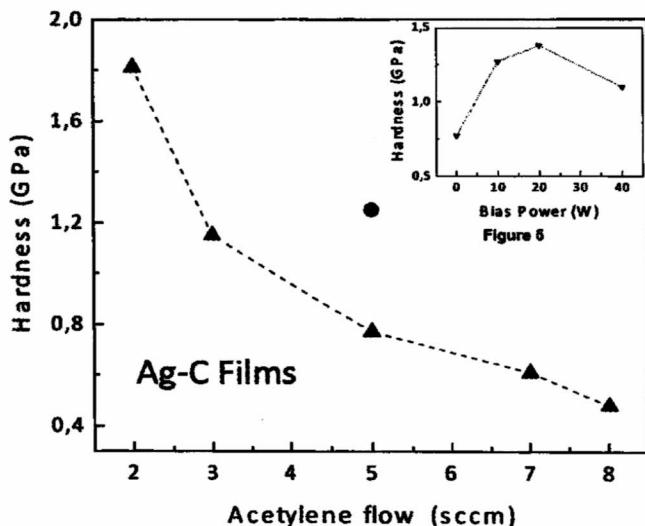
An increase in substrate bias up to 20 W (for samples deposited at 5 sccm of acetylene and 120 W of cathode power), leads to the increase of hardness, however, further increase of bias power leads a slight hardness decrease.



**Figure 2.** Raman spectra of Ag-C films at different acetylene flows.



**Figure 3.** AFM images of the surface of Ag-C films.



**Figure 4.** Dependence of the hardness of Ag-C films obtained by nanoindentation, on the acetylene flow rate.

## 4 Discussion

The high rate deposition in Ag-C films is consequence of the short substrate-to-target distance and high rf cathode power, producing silver-rich predominant composition films in agree with the XRD patterns. The density for Ag-C films diminishes with the acetylene flow rate. This effect is expected and can be attributed to the increase of the carbon content in the Ag-C films due to the acetylene dissociation during discharge [19].

The XRD patterns for Ag-C films indicate a slight dependence on the parameters deposition. From figure 1, it is clear the presence of peaks arising out from the (111), (200), (220) and (331) planes of Ag crystalline phase. Ionescu et al., in their studies of silver containing carbon amorphous nanocomposite films deposited by termionic vacuum arc technique, observed similar results in their XRD pattern, confirming the existence of Ag nanocrystalline phases in their films [8]. Chen et al., also observed similar results in their studies of phase transformation of DLC/silver composite films deposited by magnetron sputtering [20]. A slight broadening of the peaks of the Ag-C films with the acetylene flow (not shown here) was also observed, this effect could be caused by the structural disorder in silver grains due to the increase of carbon content in the film as observed from EDS results.

From Raman measurements for Ag-C films we found that by varying the acetylene flow from 2 to 5 sccm the ID/IG ratio decreases. From EDS results, the Ag content decreases with the acetylene. Also, at higher cathode power the ID/IG ratio increases with the cathode power. Choi et al., in their studies of Ag-incorporated DLC films deposited by a hybrid ion beam system, found the same dependence of the ID/IG ratio with the incorporation of Ag [1], indicating therefore the increase of  $sp^2$ -bonded clusters in the Ag-C film with acetylene flow.

The morphology changes revealed that adding acetylene gas into the argon plasma, its promote changes on the surface morphology. Due to the physics of the sputtering process, these changes are closely related with changes in the atoms diffusion on the surface, producing an atomic rearrangement of the silver and carbon atoms in the structure and consequently on the surface morphology of the Ag-C films. At low acetylene flow, the characteristic of AFM is the island structure with a small diameter, whereas at high acetylene flow, the average grain sizes increase but separated by deep trenches. By increasing the substrate bias, the surface morphology changes to a bigger and closely compacted islands (not shown here).

Compared with Ag-DLC films, the hardness values decrease tremendously in Ag-C films rich in silver.

Due to the acetylene dissociation, the observed hardening in Ag-C films is triggered by incorporation of carbon into the film. By increasing the acetylene flow, the changes in morphology of the Ag-C films suggest that the hardness decreases with increasing the grain size. At cathode power of 150 W (figure 4, black circle), the hardness increases in approximately 50%. The observed changes with the cathode power can be attributed to the variations in the  $sp^2$  fraction in agree with Raman results. The increases of Ag-C film hardness with bias power can be associated to the energy of argon ions that penetrate through the film, removing away carbon atoms and increasing its density. However, by increasing the substrate bias from 0 to 20 W, the grain size increases and the hardness also increases. This discrepancy may be due to the formation of denser islands product of the differences in the relaxation mechanisms that dominate the morphology evolution of the Ag-C films. At higher rf bias power, the argon ions have enough energy to penetrate into the subsurface, decreasing its hardness.

## 5 Conclusions

Ag-C films produced by reactive RF magnetron sputtering were characterised for their chemistry, surface morphology and mechanical properties. The results showed that the surface morphology, chemical composition and hardness of the Ag-C films can be altered by changing the acetylene flow rate, rf cathode power and substrate bias. The Ag-C films exhibited a structure composed of silver-rich predominant composition and carbon. The XRD patterns indicated that the addition of acetylene does not change substantially the crystallographic structure of the samples. By increasing the acetylene flow rate, the hardness and density decrease whereas the carbon content and  $sp^2$  bonds increase. At 150W of rf cathode power, the surface morphology of the Ag-C film was not affected but its hardness showed a higher value which was associated to the variation of the  $sp^2$  bonds. The increases of the hardness of the Ag-C films with the substrate bias have been attributed to the formation of denser island. Finally, the results are useful in understanding of

process parameters affect the deposition of Ag-C films and consequently its properties.

geniería (Lima, Perú). Pujada express his thanks to the Universidad de Chile and the Proyecto Fondecyt 1110148 (Conicyt, Chile) for financial assistance.

## Acknowledgements

The authors would like to express their thanks to Prof. Arturo Talledo of the Universidad Nacional de In-

1. H.W. Choi, J.H. Choi, K.R. Lee, J.P. Ahn and K.H. Oh, *Thin Solid Films* 516, 248-251 (2007).
2. Marciano, F. R., Bonetti, L. F., Pessoa, R. S., Marcuzzo, J. S., Massi, M., Santos, L. V. and Trava-Airoldi V. J. , *Diam. Relat. Mater.* 17, 1674-1679 (2008).
3. Zhang, H.-S, Endrino J.L. and Anders A., *Appl. Surf. Sci.* 255, 2551-2556 (2008).
4. Choi H. W., Dauskardt, R. H., Lee, S. C., Lee K. R. and K.H. Oh, *Diamond Relat. Mater.* 17, 252-257 (2008).
5. Wang, C., Yu X. and Hua, M. *Appl. Surf. Sci.* 256, 1431-1435 (2009) .
6. Ahmed, S. F., Moon, M.W. and Lee, K. R., *Thin Solid Films* 517, 4035-4038 (2009) .
7. Garcia-Zarco O., Rodil S. E. and Camacho-López, M.A., *Thin Solid Films* 518, (2009) 1493-1497 (2009) .
8. Ionescu V., Lungu, C. P., Osiac M. and Ciupina, V., *Rom. Journ. Phys.*, 55, 119-126 (2010) .
9. Schwarz, F. P., Hauser-Gerpach, I., Waltimo T. and Stritzker, B., *Surf. Coat. Technol.* 205, 4850-4854 (2011).
10. Kato, K., Omoto H. and Takamatsu, A., *Thin Solid Films* 520, 4139-4143 (2012) .
11. Onoprienko A. A. and Danylenko, M. I., *Surf. Coat. Technol.* 206, 3450-3453 (2012) .
12. Baba, K., Hatada, R., Flege, S., Ensinger, W., Shibata, Y., Nakashima, J., Sawase T. and Morimura T., *Vacuum* 89, 179-184 (2013) .
13. X. Yu, Y. Qin, C.B. Wang, Y.Q. Yang and X.C. Ma, *Vacuum* 89, 82-85 (2013) .
14. Chekan, N. M., Beliauski, N. M., Akulich, V. V., Pozdnjak, L. V., Sergeeva, E. K., Chernov, A. N., Kazbanov V. V. and Kulchitsky, V. A. *Diamond Relat. Mater.* 18, 1006-1009 (2009) .
15. Lan, W.C., Ou, S.F., Lin, M.H., Ou K. L. and Tsai, M. Y., *Ceram. Intern.* 39, 4099-4104 (2013) .
16. Love, C. A., Cook, R. B., Harvey, T. J., Dearnley, P. A., Wood, R.J.K., *Tribology International* 63, 141?150 (2013) .
17. Westwood, W. D., *Sputter Deposition*, Published by AVS (2003).
18. Oliver, W. C. and Pharr, G. M., *J. Mater Res.* 7, 1569 (1992).
19. Pujada B. R. and Janssen, G.C.A.M., *Surf. Coat. Tech.* 201, 4284-4289 (2006).
20. Chen, S.Y., Ou, K. L., Huang, W. C., Chu K. T. and Ou, S. F., *Ceramics International* 39, 2575-2580 (2013) .

# Resolución de las Ecuaciones Diferenciales Parciales del tipo Hiperbólico con término fuente mediante la Fórmula de D'Alembert

Irla Mantilla N.<sup>†</sup> y Isaac Suaña Bellido<sup>‡</sup>

*Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú*

<sup>†</sup>*irlamn@uni.edu.pe*, <sup>‡</sup>*ysuanab@uni.pe*

Recibido el 2 de Diciembre del 2016; aceptado el 16 de Diciembre del 2016

En el presente trabajo se estudia una Ecuación Diferencial Parcial Hiperbólica con término fuente no homogéneo de segundo orden, su forma canónica, su resolución mediante la fórmula de D'Alembert y el Teorema de Green. Para la resolución de este problema solo se requiere las condiciones iniciales mixtas. Existen diversos problemas físicos que conducen a este tipo de modelo matemático, por lo cual esta técnica de resolución contribuye al conocimiento de encontrar soluciones explícitas de problemas como por ejemplo tipo onda bidimensional sometidos a fuerzas exteriores. Dentro de los resultados se genera la solución explícita de tres casos: respecto a la homogeneidad y no homogeneidad de las condiciones iniciales y del término fuente, desde el punto de vista de solución analítica para funciones de clase  $C^2$ .

**Palabras claves:** Ecuación diferencial parcial hiperbólica con término fuente y condiciones iniciales no homogéneas, fórmula de D'Alembert, Teorema de Green.

In the present work, we study a non-homogeneous second-order partial hyperbolic differential equation, its canonical form, its resolution using D'Alembert's formula and Green's theorem. Only mixed initial conditions that are not homogeneous are required to solve this problem. There are several physical problems that lead to this type of mathematical model, so this technique of resolution contributes to the knowledge of finding explicit solutions of problems such as two-dimensional wave type. Within the results the explicit solution of three cases is generated: regarding the homogeneity and non-homogeneity of the initial conditions and the term source, from the point of view of analytical solution for continuous functions.

**Keywords:** Partial differential equation of hyperbolic type with term source non homogeneous, D'Alembert's formula, Green's theorem.

## 1 Introducción

Los fenómenos oscilatorios de diferente naturaleza ya sean vibraciones de cuerdas, membranas, oscilaciones acústicas, desplazamiento del gas en tuberías, oscilaciones electromagnéticas son descritas en términos de Ecuaciones diferenciales parciales del tipo hiperbólico con término fuente no homogéneas, para el caso de una dimensión, dos y tres dimensiones espaciales respectivamente como se muestra a continuación

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + G(x, t),$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + G(x, t),$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + G(x, t).$$

Siendo  $x, y, z$  las coordenadas espaciales y  $t$  la temporal.

En el caso que se deseé agrandar la variable espacial a una dimensión mayor, uno de los problemas frecuentes y complejos es su resolución. Un caso es el de vibraciones o oscilaciones de membranas que conducen a este tipo de problema con valores de frontera y de valor inicial, el cual usualmente se resuelve en sentido homogéneo.

En el presente trabajo se propone la aplicación del método de la fórmula D'Alembert, a un modelo matemático de vibraciones ampliado en el término fuente no homogéneo, previa demostración de la fórmula, y el principio de superposición con lo que se obtiene la solución final del problema.

En la literatura estos modelos muy poco tratados, son muy importantes puesto que resultan de los diversos fenómenos físicos mencionados anteriormente, cuando son impulsados por fuerzas externas al fenómeno, por tanto su estudio contribuye al conocimiento.

## 2 Clasificación de las EDP's de segundo orden

Sean  $u, G$  funciones de clase  $C^2$ ,  $x$  e  $y$  son las variables dependientes, en este caso esquematizaremos EDP de variables independientes donde además  $A, B, C, D, E$ , son constantes en  $\mathbb{R}$ .

Sea la EDP de segundo orden de dos variables in

dientes [1]:

$$\begin{aligned} A \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial x^2} + B \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial x \partial y} + C \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial y^2} + \\ D \frac{\partial u(x, y)}{\partial x} + E \frac{\partial u(x, y)}{\partial y} + F \cdot u(x, y) = G(x, y) \end{aligned} \quad (1)$$

Cuando  $G(x, y) \equiv 0$ , la EDP es homogénea; caso contrario, es no homogénea.

Para las siguientes ecuaciones representaremos a la variable  $y$  como la variable temporal  $t$ .

En una cierta región  $\Omega \subset \mathbb{R}^2$  (plano OXY). Segundo [2]

- i) Hiperbólica en  $\Omega$ , si  $\Delta = B^2 - 4AC > 0$
- ii) Parabólica en  $\Omega$ , si  $\Delta = B^2 - 4AC = 0$
- iii) Elíptica en  $\Omega$ , si  $\Delta = B^2 - 4AC < 0$

Nos vamos a centrar al estudio de las Ecuaciones Diferenciales Parciales Lineales Hiperbólicas (EDPLH) de segundo orden con término fuente no homogénea, pero antes haremos una breve introducción de la aplicación de la fórmula de D'Alembert para las homogéneas.

### Ecuaciones de tipo hiperbólico:

Usualmente a los fenómenos físicos que conducen a señales oscilatorias se describen por las ecuaciones del tipo hiperbólico, tales como la ecuación de la onda homogénea que se describe a continuación:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad u = u(x, t) \quad (2)$$

Siendo  $x$  la coordenada espacial unidimensional,  $t$  la temporal y  $a \neq 0$ . A semejantes ecuaciones pueden reducirse un gran número de diferentes problemas físicos.

## 3 Método de D'Alembert para las EDPLH

Puede resumirse en las siguientes etapas para una ecuación homogénea en primer lugar:

- Mediante un cambio de variables se obtienen todas las soluciones de la nueva ecuación.
- Se determina una solución que satisfaga las condiciones iniciales.
- Se comprueba que hay una única solución.

La idea del cambio de variable a realizar viene sugerida por una sencilla observación.

Si suponemos que la función  $u \in C^2(\mathbb{R}^2)$ , se tiene la composición [1]

$$u_{tt} - u_{xx} = \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \right) \circ \left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \right) u \quad (3)$$

### Modelo matemático:

La idea es considerar nuevas variables  $\bar{x}$ ,  $\bar{t}$  de forma que se verifique:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial \bar{x}} = \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial}{\partial \bar{t}} = \left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$

Con lo que la ecuación (3) se convierta en

$$u_{tt} - u_{xx} = \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left( \frac{\partial}{\partial \bar{t}} u \right) = u_{\bar{t}\bar{x}} \quad (4)$$

### Solución del problema de Cauchy (problema inicial)

Problema de valor inicial de una onda móvil, descrito de la siguiente forma, será resuelto usando la solución de D'Alembert

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (x, t) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R} \quad (5)$$

$$u(x, 0) = f(x) \quad x \in \mathbb{R} \quad (6)$$

$$u_t(x, 0) = g(x) \quad x \in \mathbb{R} \quad (7)$$

Donde suponemos los datos con regularidad suficiente para que podamos efectuar todos los cálculos.

Aquí  $u(x, t)$  es el desplazamiento de los puntos de la cuerda respecto a la posición de equilibrio en el momento de tiempo  $t$ .

Para cada valor fijo de la  $t$  la gráfica de la función  $u = u(x, t)$  da la forma de cuerda en el momento de tiempo  $t$ .

Hagamos el cambio de variable siguiente:

$$\xi = x - at$$

$$\eta = x + at$$

Entonces la ecuación en las nuevas variables adopta la forma:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \left( \frac{\partial u}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) = \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial \eta}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial u}{\partial x} \right] = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} \quad (8)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \left( \frac{\partial u}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t} \right) = a \left( \frac{\partial u}{\partial \eta} - \frac{\partial u}{\partial \xi} \right)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} - 2a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} + a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} \quad (9)$$

Al reemplazar con nuestras nuevas variables, considerando las ecuaciones (7), (9) y (8), concluimos que:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} = 0 \quad (10)$$

En la ecuación canónica (10), denotando de una manera más simple  $u_{\eta\xi} = 0$ , se puede integrar respecto a las variables  $\xi$  y  $\eta$ ,

$$u_\eta(\xi) = w_1(\eta) \rightarrow u(\xi, \eta) = w_2(\xi) + \int^\eta w_1(s) ds,$$

asignando a  $w_2(\xi) = \theta_1(\xi)$  y  $\int^\eta w_1(s) ds = \theta_2(\eta)$ . Se obtiene que  $u(\xi, \eta) = \theta_1(\xi) + \theta_2(\eta)$ , y regresando a las variables originales:

$$u(x, t) = \theta_1(x - at) + \theta_2(x + at) \quad (11)$$

Siendo la ecuación (11) la solución general de la ecuación (10) representada en las variables originales.

El problema de Cauchy formulado en las ecuaciones (5), (6), (7), donde  $u(x, t) \in C^2(R^2)$  y cuya solución está dada por (11), involucran dos funciones, las cuales se requieren determinar, para ello utilizamos las condiciones iniciales (6) y (7)

Sean

$$u(x, 0) = \theta_1(x) + \theta_2(x) = f(x) \quad (12)$$

$$\frac{\partial u(x, 0)}{\partial t} = -a[\theta'_1(x) - \theta'_2(x)] = g(x)$$

$$\text{Donde } \theta'_1(x) - \theta'_2(x) = -\frac{1}{a}g(x).$$

Integrando con respecto a  $x$ , se tiene:

$$\int_0^x [\theta'_1(\alpha) - \theta'_2(\alpha)] d\alpha = -\frac{1}{a} \int_0^x g(\alpha) d\alpha + C, \quad C := \text{cte}$$

$$\theta_1(x) - \theta_2(x) = -\frac{1}{a} \int_0^x g(\alpha) d\alpha + C. \quad (13)$$

Entonces de (12) y (13) se tiene:

$$\theta_1(x) = \frac{1}{2}f(x) - \frac{1}{2a} \int_0^x g(\alpha) d\alpha + \frac{C}{2} \quad (14)$$

$$\theta_2(x) = \frac{1}{2}f(x) + \frac{1}{2a} \int_0^x g(\alpha) d\alpha - \frac{C}{2} \quad (15)$$

De la ecuación (11) y las expresiones obtenidas en (14) y (15) se obtiene:

$$u(x, t) = \frac{1}{2}f(x - at) - \frac{1}{2a} \int_0^{x-at} g(\alpha) d\alpha + \frac{1}{2}f(x + at) + \frac{1}{2a} \int_0^{x+at} g(\alpha) d\alpha$$

$$u(x, t) = \frac{f(x - at) + f(x + at)}{2} + \frac{1}{2a} \int_{x-at}^{x+at} g(\alpha) d\alpha \quad (16)$$

A la que se denomina Fórmula de D'Alembert para la EDPLH homogénea.

## 4 Casos particulares de la condición inicial según la fórmula de D'Alembert

Estudiemos dos casos particulares que permiten figurar el comportamiento de la solución de la ecuación  $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$  en el caso general.[3]

- **Caso primero:** Sea  $g(x) = 0$ . Sin pérdida de generalidad y para simplificar consideremos que  $a = 1$ . Entonces la fórmula de D'Alembert adopta la expresión

$$u(x, t) = \frac{f(x - t) + f(x + t)}{2}$$

Donde  $f(x) \neq 0$  es un dato del problema dado.

- **Caso Segundo:** Sean:

$$f(x) \equiv 0, \quad g(x) = \begin{cases} 1, & |x| \leq \frac{1}{2} \\ 0, & |x| > \frac{1}{2} \end{cases}$$

y sigamos considerando  $a = 1$ .

Entonces se presenta lo siguiente:

- La onda tiene solo un impulso inicial y la expresión para  $t > 0$  toma la forma:

$$u(x, t) = \frac{1}{2} \int_{x-t}^{x+t} g(\alpha) d\alpha$$

- Para cada  $x$  fijo la solución  $u(x, t)$  será igual a cero hasta que la intersección de los intervalos  $[x-t, x+t]$  y  $[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$  sea no vacío.

- $u(x, t)$  varía respecto a  $x$  mientras  $[x-t, x+t]$  cubra cada vez mayor parte del intervalo  $[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ .

- Despues de que el intervalo  $[x-t, x+t]$  tendrá en su interior el intervalo  $[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ ,  $u(x, t)$  permanecerá invariable respecto a  $x$  y variable respecto a  $t$ , es decir:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int_{-\frac{1}{2}+t}^{\frac{1}{2}-t} g(\alpha) d\alpha \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\frac{1}{2}+t}^{\frac{1}{2}-t} 1 d\alpha = \frac{1}{2}(1 - 2t); \quad \forall x \in [-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}] \end{aligned}$$

## 5 Método de D'Alembert para las EDPLH con término fuente no homogénea de segundo orden

Si se considera a los fenómenos físicos que conducen a señales oscilatorias sometidas a fuerzas externas, estas conducen a modelos de EDPLH con término fuente no homogéneo y condiciones iniciales mixtas. Este tipo de ecuaciones es un caso particular de la ecuación (1) cuando  $G(x, y) \neq 0$ .

- El término fuente no homogéneo en una EDPLH de segundo orden, aparece debido a que en la práctica describe los efectos de las fuentes de onda en el medio que las porta o en el caso de vibraciones sometidas a fuerzas externas. [4]

Siguiendo nuestra notación para una EDPLH de segundo orden, representaremos a ésta en el caso no homogéneo por el siguiente problema de valor inicial, asignándole a  $G(x, t)$  como fuente a la función  $s(x, t) \neq 0$ , de clase  $C^2(\mathcal{R}_D)$ .

$$a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = s(x, t) \quad (17)$$

$$u(x, 0) = f(x), \quad x \in \mathbb{R} \quad (18)$$

$$u_t(x, 0) = g(x), \quad x \in \mathbb{R} \quad (19)$$

Para hallar una solución a (17), el área que necesita ser considerada es la que abarque a todos los puntos que podrían afectar el punto que se está considerando.

Designando el área que afecta causalmente al punto  $(x, t)$  como  $\mathcal{R}_D$ .

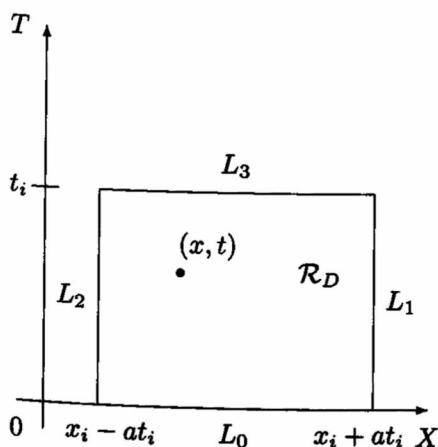


Figura 1. Área  $\mathcal{R}_D$  que afecta causalmente al punto  $(x, t)$ .

$$\iint_{\mathcal{R}_D} \left( a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right) dx dt = \iint_{\mathcal{R}_D} s(x, t) dx dt$$

Recordar el Teorema de Green, aquel que enuncia

Sea  $C$  una curva cerrada simple regular a trozos, positivamente orientada, en el plano  $R^2$  y sea  $\mathcal{R}_D$  la unión de la región interior a  $C$  con la propia curva  $C$ . Sea  $F = (P, Q) : \mathcal{R}_D \rightarrow R^2$  un campo vectorial de clase  $C^1$ . Entonces se tiene que [5]

$$\int_C P dx + Q dy = \iint_{\mathcal{R}_D} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dx dy \quad (20)$$

Mediante el uso del teorema de Green al lado izquierdo, obtenemos para

$$P = -a^2 \frac{\partial u}{\partial x}, \quad y \quad Q = -\frac{\partial u}{\partial t}$$

Sea  $L = L_0 + L_1 + L_2 + L_3$ :

$$\int_L (-a^2 u_x(x, t) dt - u_t(x, t) dx) = \iint_{\mathcal{R}_D} s(x, t) dx dt \quad (21)$$

La parte izquierda es ahora la suma de cuatro integrales de línea a lo largo de la frontera de la región de causalidad. Estas resultan ser bastante fáciles de calcular para  $L_0, L_3$

$$\int_{x_i - at_i}^{x_i + at_i} -u_t(x, 0) dx = - \int_{x_i - at_i}^{x_i + at_i} g(x) dx \quad (22)$$

En (21) el término a ser integrado con respecto al tiempo desaparece, debido a que la variación de  $u$  respecto la variable temporal es constante en los intervalos  $L_0$  y  $L_3$ , de este modo se tiene que  $dt = 0$ .

Para los otros dos lados de la región, cabe señalar que  $x \pm at$  es una constante, renombrada  $x_i \pm at_i$ , donde el signo se escoge adecuadamente.

aproximado math

De este modo, podemos obtener la relación  $dx \pm adt = 0$ , escogiendo de nuevo el signo positivo (+):

$$\begin{aligned} \int_{L_1} (-a^2 u_x(x, t) dt - u_t(x, t) dx) &= \\ &\int_{L_1} (au_x(x, t) dx + au_t(x, t) dt) \end{aligned}$$

29733

$$= a \int_{L_1} du(x, t) = au(x_i, t_i) - af(x_i + at_i)$$

De forma similar para el último segmento de frontera

$$\int_{L_2} (-a^2 u_x(x, t) dt - u_t(x, t) dx) =$$

$$- \int_{L_2} (au_x(x, t) dx + au_t(x, t) dt)$$

$$\begin{aligned} &= -a \int_{L_2} du(x, t) = -a(f(x_i + at_i) - u(x_i, t_i)) \\ &= au(x_i, t_i) - af(x_i - at_i) \end{aligned}$$

Sumando los tres resultados juntos y poniéndolos de vuelta en la integral original

$$- \int_{x_i - at_i}^{x_i + at_i} g(x) dx + au(x_i, t_i) -$$

$$\begin{aligned} af(x_i + at_i) + au(x_i, t_i) - af(x_i - at_i) \\ = \iint_{\mathcal{R}_D} s(x, t) dx dt \end{aligned}$$

Obteniendo

$$\begin{aligned} 2au(x_i, t_i) - \int_{x_i - at_i}^{x_i + at_i} g(x) dx - \\ a(f(x_i + at_i) + f(x_i - at_i)) = \iint_{\mathcal{R}_D} s(x, t) dx dt \end{aligned}$$

Al despejar  $u(x, t)$  obtenemos la solución de D'Alembert adicionada a la solución con término fuente y por el principio de superposición se tiene:

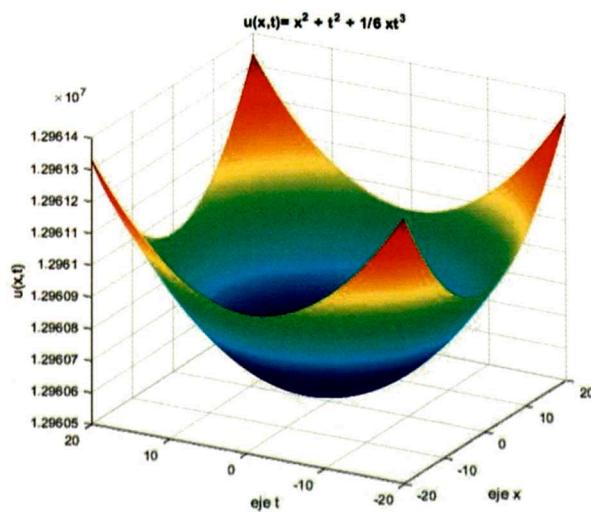
$$\begin{aligned} u(x_i, t_i) = \frac{f(x_i + at_i) + f(x_i - at_i)}{2} + \frac{1}{2a} \int_{x_i - at_i}^{x_i + at_i} g(x) dx \\ + \frac{1}{2a} \iint_{\mathcal{R}_D} s(x, t) dx dt \end{aligned}$$

Por lo que afirmamos que  $u(x_i, t_i)$  es la solución de (17), para regiones del plano convenientes expresaremos la solución de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} u(x_i, t_i) = \frac{f(x_i + at_i) + f(x_i - at_i)}{2} + \frac{1}{2a} \int_{x_i - at_i}^{x_i + at_i} g(x) dx \\ + \frac{1}{4a} \int_0^{t_i} \int_{x_i - at_i}^{x_i + at_i} s(x, t) dx dt \end{aligned}$$

## 6 Resultados obtenidos

Para ambos casos, la función término fuente estará dada por  $s(x, t) = xt$ , considerando  $a = 1$ .



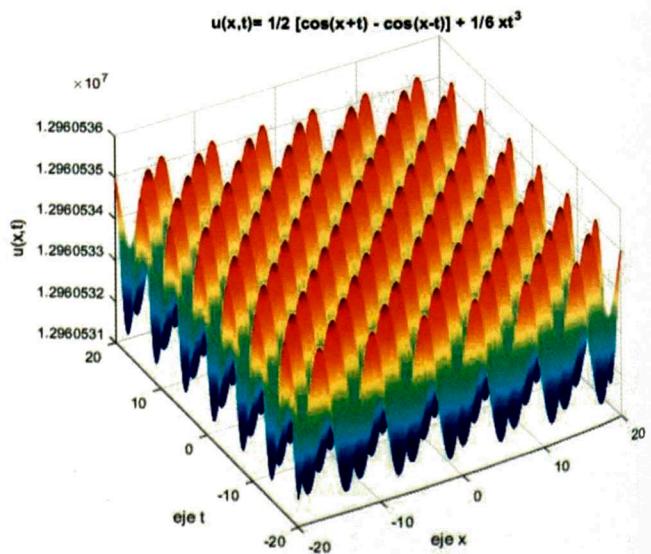
**Figura 2.**  $u(x, t)$  para  $x \in [-20, 20]$  y  $t \in [-20, 20]$ . <sup>1</sup>

I) Sea  $g(x) = 0$  y  $f(x) = x^2$ , obteniendo como solución

$$\begin{aligned} u(x, t) &= \frac{f(x - t) + f(x + t)}{2} + \frac{1}{4} \int_0^t \int_{x-t}^{x+t} (pq) dp dq \\ u(x, t) &= \frac{(x - t)^2 + (x + t)^2}{2} + \frac{1}{6} xt^3 \\ u(x, t) &= x^2 + t^2 + \frac{1}{6} xt^3 \end{aligned}$$

II) Sea  $g(x) = -\sin(x)$  y  $f(x) = 0$ , obteniendo como solución

$$\begin{aligned} u(x, t) &= \frac{1}{2a} \int_{x-at}^{x+at} g(\eta) d\eta + \\ &\quad \frac{1}{4a} \int_0^t \int_{x-at}^{x+at} s(\xi, \tau) d\xi d\tau \\ u(x, t) &= \frac{1}{2} \int_{x-t}^{x+t} -\sin(\eta) d\eta + \\ &\quad \frac{1}{4} \int_0^t \int_{x-t}^{x+t} \xi \tau d\xi d\tau \\ u(x, t) &= \frac{1}{2} [\cos(x + t) - \cos(x - t)] + \frac{1}{6} xt^3 \end{aligned}$$

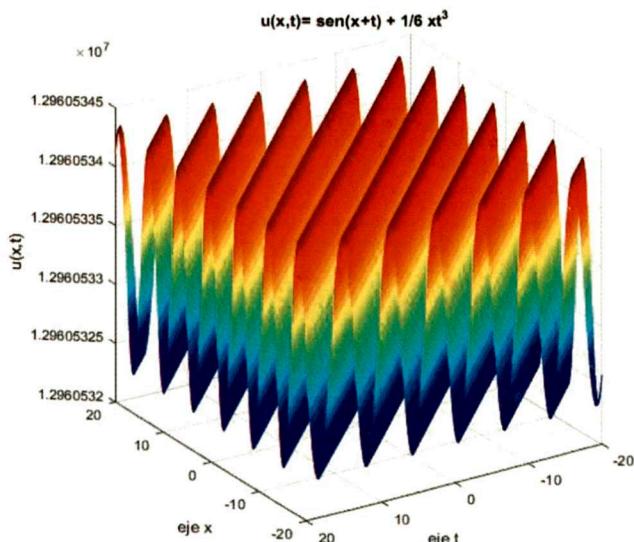


**Figura 3.**  $u(x, t)$  para  $x \in [-20, 20]$  y  $t \in [-20, 20]$

III) Sea  $g(x) = \cos(x)$  y  $f(x) = \sin(x)$ , obteniendo como solución

<sup>1</sup> Los gráficos fueron realizados en Matlab 2016Ra

$$\begin{aligned}
 u(x, t) &= \frac{f(x+at) + f(x-at)}{2} + \frac{1}{2a} \int_{x-at}^{x+at} g(\eta) d\eta \\
 &\quad + \frac{1}{4a} \int_0^t \int_{x-at}^{x+at} s(\xi, \tau) d\xi d\tau \\
 u(x, t) &= \frac{\operatorname{sen}(x+t) + \operatorname{sen}(x-t)}{2} + \frac{1}{2} \int_{x-t}^{x+t} \cos(\eta) d\eta \\
 &\quad + \frac{1}{4} \int_0^t \int_{x-t}^{x+t} \xi \tau d\xi d\tau \\
 u(x, t) &= \frac{\operatorname{sen}(x+t) + \operatorname{sen}(x-t)}{2} \\
 &\quad + \frac{1}{2} [\operatorname{sen}(x+t) - \operatorname{sen}(x-t)] + \frac{1}{6} xt^3 \\
 u(x, t) &= \operatorname{sen}(x+t) + \frac{1}{6} xt^3
 \end{aligned}$$



**Figura 4.**  $u(x, t)$  para  $x \in [-20, 20]$  y  $t \in [-20, 20]$ .

## 7 Conclusiones

1. Usualmente la Fórmula de D'Alembert se aplica a problemas de EDPL del tipo Hiperbólico homogéneo, en este trabajo se ha contribuido con la aplicación en la resolución de EDPL del tipo Hiperbólico no homogéneo, como una técnica alternativa en combinación con el Teorema de Green.
2. Dentro de los resultados se presentan tres casos como se puede observar en las figuras 1,2 y 3 con condiciones mixtas, donde se consideran las condiciones iniciales de manera alternada; es decir, cuando se conoce el valor de la función  $u$  en  $t = 0$  y la variación de ésta respecto a  $t$  en  $t = 0$ .
3. La ventaja de usar esta técnica en la resolución de problemas tipo onda asociados a fuerzas externas es que llegamos a determinar la solución del problema en forma explícita.
4. Así mismo con esta técnica solo se requiere que el problema esté definido en base a las condiciones iniciales, sin embargo también se puede aplicar a problemas del tipo onda que tienen ambas condiciones iniciales y de contorno.
5. En el caso del problema hiperbólico no homogéneo de segundo orden, además de la técnica exacta presentada también se pueden usar aproximaciones numéricas como el método de diferencias finitas o elementos finitos [6].

## 8 Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Simulación e Investigación Numérica, LABOSIN-FC-UNI y fue expuesto en el CIMAC 2016, patrocinado por la SPMAC-PERÚ y la Facultad de Ciencias. Agradecemos por el apoyo brindado para la presentación de este trabajo al Instituto General de Investigación de la UNI y de la Facultad de Ciencias quienes colaboraron en la realización de este evento.

1. Romero S., Moreno, F. J. y Rodríguez, I. M.. Introducción a las Ecuaciones en Derivadas Parciales. Servicio de Publicaciones. Universidad de Huelva, Spain (2001)
2. Polyanin, A. D., Handbook of Linear Partial Differential Equations for Engineers and Scientists, Chapman & Hall/CRC (2002).
3. Iório Júnior R. - de Magalhães Iório V., Ecuacões Diferenciais Parciais: Uma Introdução, Instituto de Matemática

Pura e Aplicada (1988).

4. Lawrence C. E., Partial Differential Equations. American Mathematical Society. Providence, Rhode Island (1997).
5. Tijonov A., Samarsky A., Editorial MIR, Primera Edición. Moscú (1972).
6. Mantilla I. y Munguia J., TECNIA, ISSN N° 2309-0413, pag-35-44, Vol 22, Nro. 12, (2012).

# Síntesis del superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ por reacción de combustión en solución: la mezcla urea-glicina

<sup>1</sup>Jean Rodriguez Estela<sup>†</sup> y <sup>2</sup>Antonio Lazo Jara<sup>‡</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos  
Av. Venezuela, Lima 1, Perú

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica, Universidad Nacional de Ingeniería  
Av. Tupac Amaru, Lima 25, Perú

<sup>†</sup>[jeancarlosr1505@gmail.com](mailto:jeancarlosr1505@gmail.com), <sup>‡</sup>[tony2530@hotmail.com](mailto:tony2530@hotmail.com)

Recibido el 2 de Diciembre del 2016; aceptado el 16 de Diciembre del 2016

Los polvos del superconductor de alta temperatura de transición (HTS) fueron sintetizados por la reacción de combustión en solución usando un horno tipo manta térmica en diferentes mezclas de urea y Glicina balanceadas estoquiométricamente. Los polvos pre-sintetizados necesitaron un tratamiento térmico posterior a la reacción a 920 °C por 2 h en aire. La caracterización por difracción de rayos x (DRX) muestra que los polvos sintetizados tienen una fase superconductora  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  predominante con una estructura cristalina ortorrómica. Los resultados de la microscopía electrónica de transición MET confirman la fase Y123 con granos de diámetro de 1.5  $\mu\text{m}$ . En la medición de transporte eléctrico por el método de 4 puntas y magnetización en el SQUID se obtuvieron  $T_c \sim 91$  K y  $\sim 92$  K, respectivamente.

**Palabras Claves:** Reacción de combustión en solución, superconductor de alta  $T_c$ , método de 4 puntas, magnetización.

High temperature transition superconductor (HTS) powders were synthesized by the combustion reaction in solution using thermal blanket type for different stoichiometrically balanced mixtures of urea and glycine. The pre-synthesized powders required a post-reaction heat treatment at 920 °C for 2 h in air. X-ray diffraction (XRD) characterization shows that the synthesized powders have a predominant superconducting  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  phase with an orthorhombic crystal structure. The results of the MET transition electron microscopy confirm the Y123 phase with grains having a diameter of 1.5  $\mu\text{m}$ . In the measurement of electrical transport by the 4-probe method and magnetization in the SQUID were obtained  $T_c \sim 91$  K and  $\sim 92$  K, respectively.

**Keywords:** Combustion reaction in solution, high  $T_c$  superconductor, 4-probe method, magnetization.

## 1 Introducción

En la actualidad, los materiales superconductores son aplicados para diferentes propósitos tales como la producción de grandes campos magnéticos que se usan en equipos de resonancia magnética que se encuentran comúnmente en hospitales. Esto es posible debido a que los materiales superconductores que conducen corriente eléctrica sin pérdidas [1]. Otra de las aplicaciones está basada en el efecto Meissner o de levitación magnética donde el objetivo principal es evitar el rozamiento. Esta tecnología es aplicada en un prototipo de tren basado en levitación magnética con superconductores que ha podido alcanzar altas velocidades [1], [2].

El superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) fue sintetizado por primera vez por K. Wu *et al.* [3] en 1987 con temperatura de transición de 92 K. Adicionalmente el YBCO superconductor tiene una ventaja sobre los superconductores basados de Bi por las aplicaciones debido su alta densidad corriente crítica  $J_c$ . Este compuesto se ha reproducido por diferentes métodos teniendo en cuenta que la fase Y123 de la familia de los YBCO es formada a temperaturas superiores a 800°C necesitando un largo procedimiento de preparación, síntesis y/o tratamiento

térmico posterior. En 1993, Hsu *et al.* [4] sintetizaron este material por reacción espontánea necesitando para la mejor muestra obtenida un tratamiento térmico por 5 h a  $P_{O_2} = 1$  atm con la finalidad de disminuir las impurezas como  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  y  $BaCO_3$  encontradas. En 1997, Kato *et al.* [5] lograron sintetizar la fase pura del  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  a partir de óxidos y usando la síntesis por microondas sin tratamiento térmico posterior. Logrando disminuir el tiempo de síntesis a pocos minutos, sin embargo, este método requiere un laborioso procedimiento previo de preparación de la muestra.

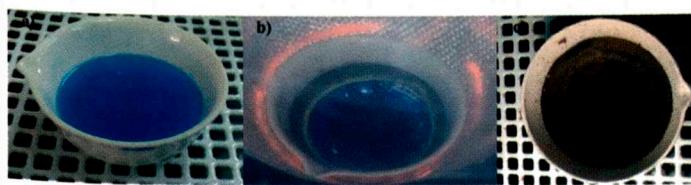
Por otro lado, Kogachi *et al.* [6] en 1989 reportó la importancia del contenido de oxígeno en el superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . La fase Y123 con estructura cristalina ortorrómica es rica en oxígeno cuando el contenido de oxígeno  $y \geq 6.8$  y pierde las propiedades superconductoras, es decir, sufre una transformación a la fase no superconductora, estructura cristalina tetragonal, cuando el contenido de oxígeno es  $y \leq 6.3$ . También Kogachi *et al.* confirmaron la existencia de una meseta en la temperatura de crítica  $T_c$  alrededor de 60 K para un rango de contenido de oxígeno de  $6.4 \leq y \leq 6.7$ , esta fase intermedia entre la fase ortorrómica y fase tetragonal es asociada a una fase ortorrómica-II. Otros autores

como Cava *et al.* [7] afirman que el déficit del contenido de oxígeno está relacionado con las cadenas incompletas de  $Cu - O$ .

En este trabajo, nosotros reportamos la síntesis de polvos del material superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  por primera vez mediante el método de combustión en solución usando como combustibles: Glicina y Urea. La temperatura requerida para la síntesis de la fase Y123 debe ser superior a  $800^{\circ}C$  [8] y la experiencia previa en la síntesis en otro compuesto de similar estructura cristalina [9] nos garantiza que la mezcla de estos combustibles alcancen temperatura superior a  $800^{\circ}C$ . Los polvos obtenidos necesitaron un tratamiento térmico posterior a la reacción.

## 2 Preparación de Muestras y Caracterización

Para sintetizar los polvos superconductores Y123 hemos utilizado el método de combustión en solución utilizando nitratos como reactantes:  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ba(NO_3)_2$  y  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ .



**Figura 1.** a) Solución de la mezcla de los nitratos, b) la misma solución cerca de Ti y c) los polvos pre-sintetizados.

Estos nitratos fueron pesados para obtener 4 g del compuesto YBCO con una relación molar de  $Y:Ba:Cu=1:2:3$ . Los combustibles usados en esta síntesis fueron urea (U) y glicina (G) donde las relaciones molares  $r = U/G$  fueron de 1.5 nombrado como  $Y123_1$  y 2.02 nombrado como  $Y123_2$ . Los nitratos reactantes y los combustibles fueron pesados estequiometricamente para luego ser disueltos en 10 ml de agua ultrapura en cada caso y mezclados homogéneamente.

La solución de la mezcla fue de color turquesa figura 1 a) y luego fue llevada a un horno tipo manta térmica. La mezcla fue calentada hasta la temperatura de ignición  $T_i \sim 390^{\circ}C$  en una rampa de  $10^{\circ}C/min$ . A esta temperatura  $T_i$ , los combustibles ejercen su rol iniciando un proceso de ignición alcanzando altas temperaturas. Este proceso de ignición duró alrededor de 1 min. Al final los polvos obtenidos para cada síntesis,  $Y123_1$  y  $Y123_2$ , fueron de color marrón oscuro figura 1 c) y sus respectivos espectro de DRX mostraron que los polvos no estaban totalmente ordenados por lo que requirieron un tratamiento térmico. Por ello se realizó un tratamiento térmico a  $920^{\circ}C$  en Mufla Yamato FO210CR para cada síntesis en aire.

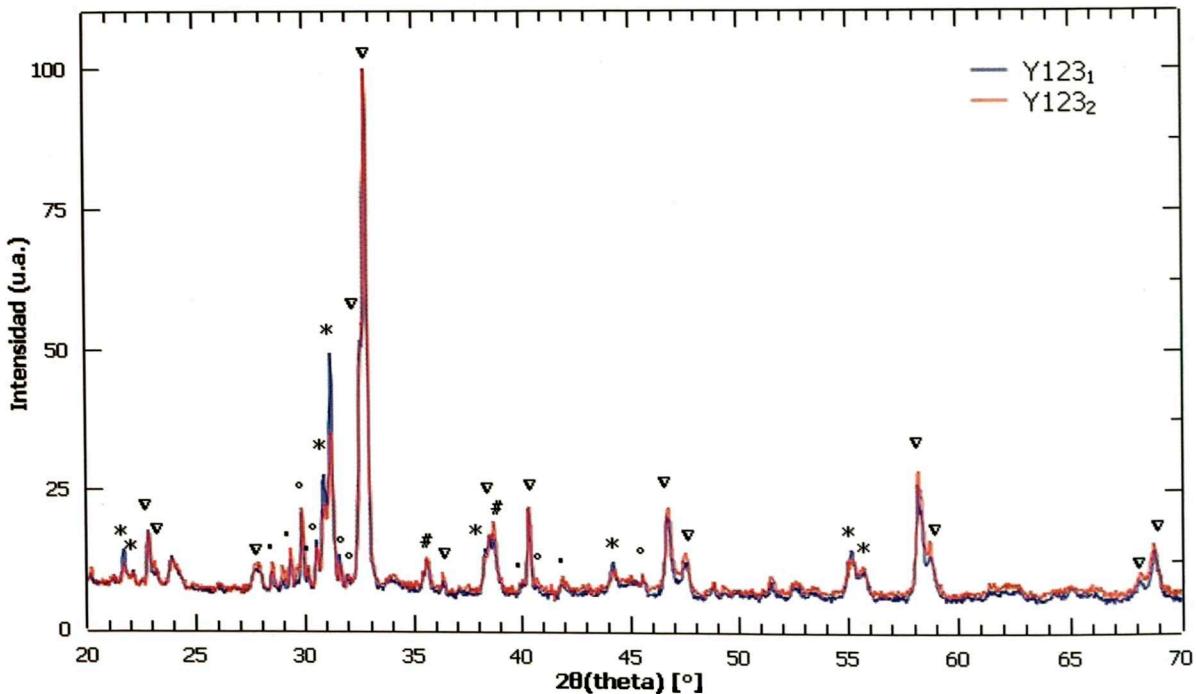
Los polvos sintetizados después del tratamiento térmico fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) usando una fuente de radiación de  $Cu K\alpha$  del equipo de Bruker D8-advanced XRD. Las posiciones de los picos y las intensidades fueron obtenidas entre  $20^{\circ}$  y  $70^{\circ}$  con una velocidad de  $0.02^{\circ}s^{-1}$ . Los resultados de difracción de rayos X indican que en ambas síntesis hay una fase predominante de  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  como muestra la figura 2. Los picos en  $2\theta = 47^{\circ}$  indican una estructura ortorrómica para la fase Y123 con grupo de simetría  $Pmmm$  de acuerdo al PDF 038-1433 [11]. También se observó la fase  $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$ , que sería una deformación ordenada de  $Y_1Ba_3Cu_2O_{6.5+\delta}$ , con un grupo de simetría  $P4/mmm$  [10] y pequeños picos correspondientes a  $Y_2BaCuO_5$  [?],  $BaCuO_2$  (PDF 038-1402) y  $CuO$  [?]. La presencia de estas impurezas es debido a la descomposición de la fase  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.5+\delta}$  de acuerdo [?] dado en el proceso de ignición de las síntesis. La fase extra  $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$  disminuye cuando se incrementa las relaciones molares de los combustibles r de 1.5 a 2.02, sin embargo, las impurezas como la fase verde  $Y_2BaCuO_5$  y  $BaCuO_2$  aumentan debido a una mayor descomposición del YBCO superconductor.

## 3 Resultados y Discusión

La microestructura de los granos fue determinado por microscopio electrónico de transmisión (MET) TECNAI G<sup>2</sup> F20 equipado con un detector de energía dispersiva EDAX para el análisis cuantitativo de espectroscopia por energía dispersiva (EDS). Se prepararon muestras de los polvos superconductores colocando una gota de los polvos diluidos en alcohol etílico sobre una rejilla de Cu revestida con carbono. Los resultados del microscopio electrónico de transición (MET) son mostrados en la figura 3 a) donde se observa la imagen de baja magnificación de un grano de la muestra identificada con  $Y123_1$ . El tamaño del grano fue de  $2.05\mu m \times 1.36\mu m$ .

Se realizó un análisis por TEM de alta resolución (HRTEM) en la región marcada como muestra la figura 3 b). En esta imagen se puede observar los planos cristalinos del material lo que demuestra que los polvos tiene una estructura ordenada. Es conocido que la fase Y123 tiene una orientación preferencial por los planos  $[00l]$  y el análisis de FFT (figura 3 c)) confirma este característica de los YBCO. Los parámetros de red obtenidos en la FFT fueron  $3.837\text{\AA}$  y  $3.862\text{\AA}$ , y los parámetros de red según la literatura [11]  $a = 3.8185$ ,  $b = 3.8856$  y  $c = 11.6804$ . Asumiendo la incertezza propia de la medición, los parámetros de red medidos son muy próximos a los parámetros  $a$  y  $b$  lo que indica que los planos están orientados en dirección  $[001]$  y corresponde a una estructura ortorrómica.

Se realizó un análisis por TEM de alta resolución (HRTEM) en la región marcada como muestra la figura 3 b). En esta imagen se puede observar los planos cristalinos del material lo que demuestra que los polvos tiene



**Figura 2.** Patrón de DRX de las muestras en polvo a) con  $r = 1.5$  (línea azul) b) sintetizadas con  $r = 2.02$  (línea roja). Los símbolos  $\nabla$ , \*,  $\circ$ , ■ y  $\#$  indican picos debido a  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $Y_3Ba_8Cu_5O_{18-\delta}$ ,  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$  y  $CuO$  respectivamente.

una estructura ordenada. Es conocido que la fase Y123 tiene una orientación preferencial por los planos [001] y el análisis de FFT (figura 3 c)) confirma este característica de los YBCO. Los parámetros de red obtenidos en la FFT fueron  $3.837\text{\AA}$  y  $3.862\text{\AA}$ , y los parámetros de red según la literatura [11]  $a = 3.8185$ ,  $b = 3.8856$  y  $c = 11.6804$ . Asumiendo la incerteza propia de la medición, los parámetros de red medidas son muy próximos a los parámetros  $a$  y  $b$  lo que indica que los planos están orientados en dirección [001] y corresponde a una estructura ortorrómica.

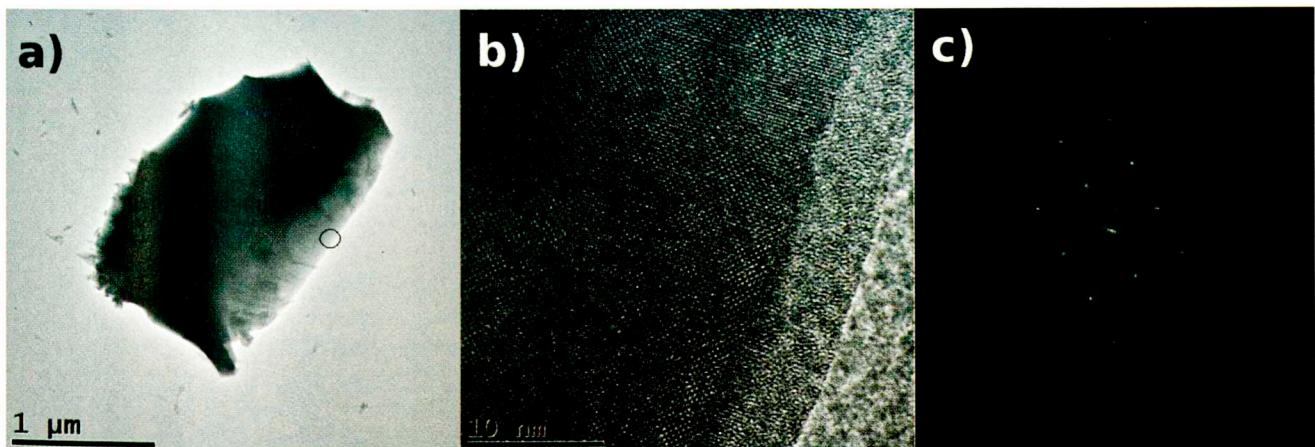
La medición del transporte eléctrico se realizó midiendo resistividad en función de la temperatura por el método de 4 puntas DC en un Dewar con nitrógeno líquido y Helio de la muestra Y1231. Para realizar esta medida se necesitó compactar los polvos sintetizados y sintetizar de nuevo a  $920^\circ\text{C}$  por 2 h en aire, seguido se cortó la pastilla para obtener un minibloque de  $5.8 \times 2 \times 1.22 \text{ mm}^3$ . En la figura 5 a) muestra la dependencia de la resistividad de la temperatura. Se observa que la muestra Y1231 presencia una transición superconductor pero tiene una caída un poco prolongada. La temperatura de transición superconductora de comienzo  $T_{c_{onset}}$  es  $90.7\text{ K}$ . La resistividad a temperatura de ambiente fue  $6.44 \Omega \text{mm}$  la cual es muy grande y tiene a aumentar hasta la temperatura  $T_c$  a diferencia de otros reportes [5] [?] donde la resistividad es mucho menor y disminuye desde temperatura de ambiente.

A este minibloque se oxigenó en una atmósfera de  $O_2$  por 6 h a  $460^\circ\text{C}$  y se realizó de nuevo la medición del

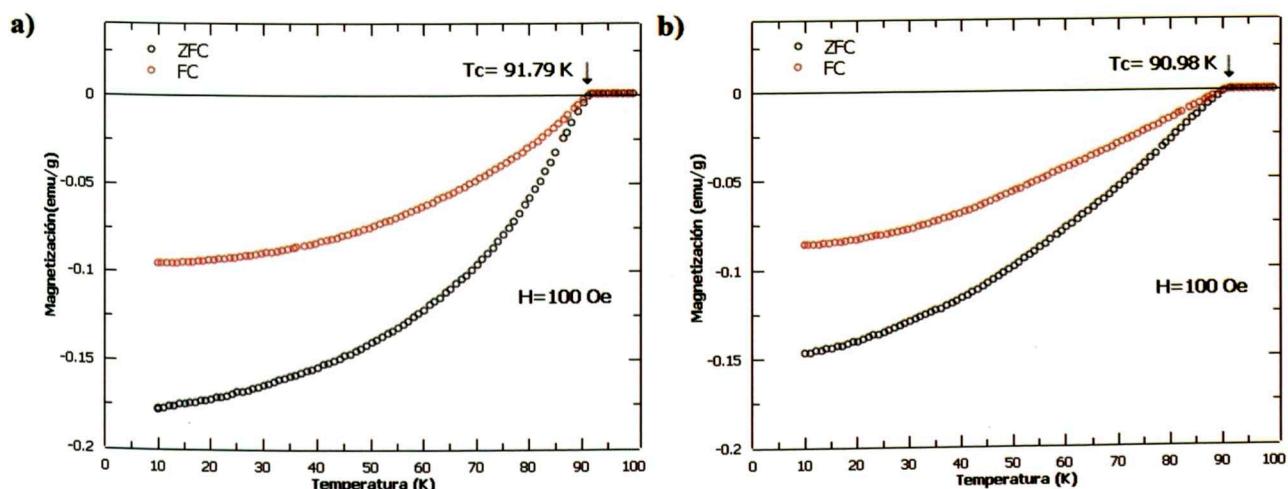
transporte eléctrico. En la figura 5 b) se observa que la contribución de la oxigenación en la misma muestra es prologar la caída en la transición superconductora y la temperatura  $T_{c_{onset}}$  de la muestra oxigenada ha incrementado ligeramente a  $90.85\text{ K}$ . El valor tan grande de la resistividad y esa prolongación de la caída de resistividad posiblemente sea por la percolación de la muestra (junturas de los granos) o por las impurezas. Cuando los granos están separados es más difícil inducir supercorrientes a su entorno obteniéndose una prolongación en la caída de la resistividad. Queda por descartado un déficit de oxígeno en la muestra ya que como se observó en la figura 5 b) al oxigenar la muestra la caída de la resistividad no mostró mucha mejora.

## 4 Conclusiones

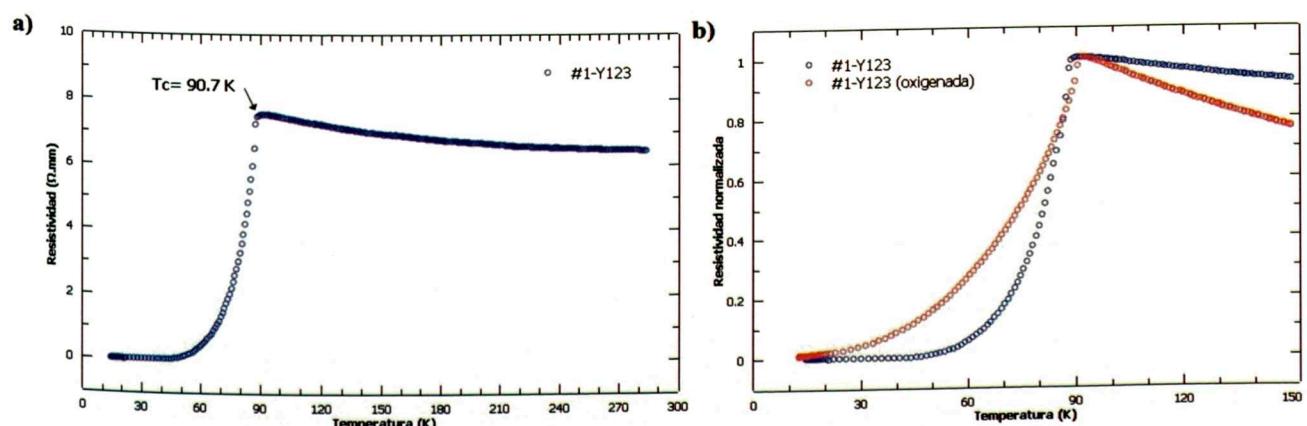
Se ha sintetizado muestras superconductoras de  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  usando un horno básico tipo manta térmica por el método de combustión en solución. Las mediciones de ZFC y FC fueron excelentes obteniendo una  $T_c \sim 92\text{ K}$  cuando la reacción fue con relación molar  $r$  de 1.5. A esta muestra se realizó la medición del transporte eléctrico encontrándose una  $T_c \sim 91\text{ K}$ . La caída de resistividad no pronunciada posiblemente es debido a las junturas de los granos de los polvos. Los resultados de  $T_c$  obtenidos superior a  $90\text{ K}$  están en concordancia con el contenido de oxígeno estimado  $\sim 6.9$ .



**Figura 3.** Imágenes de HR-TEM de, a) grano la muestra Y123<sub>1</sub>, b) la superficie del grano (región marcada en a)) y c) su respectiva FFT.



**Figura 4.** Magnetización ZFC y FC como función de la temperatura a  $H = 100$  Oe para a) la muestra Y123<sub>1</sub> y b) la muestra Y123<sub>2</sub>.



**Figura 5.** Medición del transporte eléctrico por el método de 4 puntas a) de la muestra Y123<sub>1</sub> y b) comparación con la muestra oxigenada.

## Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al programa de maestría UNI-CONCYTEC, convenio Nro 167, y el apoyo de: Dr. A. Baruk y Mg. P. Mendoza por las facilidades de los materiales; Dr. H Loro por la motivación y apoyo logístico; Ing. A. Iparraguirre (INGENIEROS FA), Dr. J. Bravo y Mg. Mirian Mejía por la caracterización de los DRX.

Nuestro agradecimiento al laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche y en especial con Dr. J. Guimpel, Dr. G. Nieve y Dr. A. Tolley por las mediciones eléctricas, magnéticas y TEM.

Nuestro agradecimiento al laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche y en especial con Dr. J. Guimpel, Dr. G. Nivea y Dr. A. Tolley por las mediciones eléctricas, magnéticas y TEM.

1. Bascones, L., Valenzuela B. and Calderón M., <http://icmm.csic.es/superconductividad/superconductividad> (2017).
2. British Broadcasting Corporation BBC <http://www.bbc.com/mundo/vert-tra-38803391> (2017)
3. Wu M. et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
4. Hsu S. et al., Physica C **207**, 159 (1993).
5. Kato M. et al., Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1291 (1997).
6. Kogachi M. et al., Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 609 (1989).
7. Cava R. et al., Phys. Rev. B **36**, 5719 (1987).
8. Schnepf Z. et al., Adv. Mater. **12**, 1782 (2008).
9. Ianos R. et al., J. Mater Sci. **50**, 6382 (2015).
10. De Leeuw W. et al., Physica B+C **152**, 39 (1988).
11. Wong-Ng W. et al., Powder Diffraction **2**, 192 (1987).

# Simulación de Supercapacitores lineales

Giancarlo Manuel Quispe Talledo <sup>†</sup> y Héctor Loro

*Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú*

<sup>†</sup>[g.quispe.t@gmail.com](mailto:g.quispe.t@gmail.com)

Recibido el 25 de Octubre del 2016; aceptado el 4 de Noviembre del 2016

En este trabajo se simula el desplazamiento de iones en un electrolito al interior de un nanotubo haciendo uso del método de Monte Carlo-Metropolis. En esta simulación se usan 20 iones (cada uno de carga  $2q$ ) y se estima la capacitancia final usando una carga impuesta que varia entre 0 a  $5q$  ubicada en los extremos del nanotubo. Los resultados muestran que la capacitancia depende de la carga impuesta alcanzando su máximo para un valor de carga impuesta igual a  $1.5q$ , la cual considerando  $q$  como la carga eléctrica del electrón, corresponde a una capacitancia de  $1,53 \times 10^{-16} F$ . Para cargas impuestas de entre  $3q$  y  $4.5q$  se observa que la capacitancia es prácticamente nula.

**Palabras Claves:** modelo Monte Carlo-Metropolis, electrólisis, nanotubo

This work simulates the displacement of ions in an electrolyte into a nanotube using the Monte Carlo-Metropolis method. In this simulation 20 ions (each one of  $2q$  charge) are used and the final capacitance is estimated using an imposed charge located in the extremes of the nanotube that varies between 0 and  $5q$ . The results show that the capacitance depends on the imposed charge, getting its maximum value for an imposed charge of  $1.5q$ , which considering  $q$  as the charge of the electron, corresponds to a capacitance of  $1.53 \times 10^{-16} F$ . For imposed charges between  $3q$  and  $4.5q$  the capacitance is almost zero.

**Keywords:** Monte Carlo-Metropolis model , electrolysis, nanotube

## 1 Introducción

En años recientes se han reportado [1, 2] sistemas que pueden almacenar grandes cantidades de energía eléctrica en espacios relativamente pequeños, es decir que se han reportado capacitores con valores de capacitancia muy altos. Estos supercapacitores tienen una matriz porosa, cuyos poros tienen dimensiones nanométricas, además la forma que suelen tener los nanoporos es una forma tubular alargada.

A final de los ochentas se desarrolló el primer supercapacitor de un faradio, y compañías rusas a principios de los noventa presentaron el primer supercapacitor que superaba los cien faradios. Estos dispositivos generaron un gran interés debido a su aplicación a automóviles híbridos, por lo que se impulsó su investigación en todo el mundo. Continúa la investigación en autos híbridos y su uso en sistemas de energía solar y energía eólica. Estos supercapacitores comerciales están constituidos por una matriz de carbono con un electrolito de metal alcalino o alcalinotérreo. Actualmente se usan en sistemas de potencia para la estabilización de voltaje, por lo que encontramos supercapacitores de 1500 y 3000 faradios, con un peso que va de un kilogramo y medio a los tres kilogramos.

Asimismo, dadas las dimensiones de estos sistemas, es posible simular el desplazamiento de los iones a través de matrices porosas tubulares considerando una cadena tubular unidimensional con el fin de estimar la capacitancia de estos sistemas. Trabajos recientes [3] muestran resultados satisfactorios al realizar estas simulaciones. En

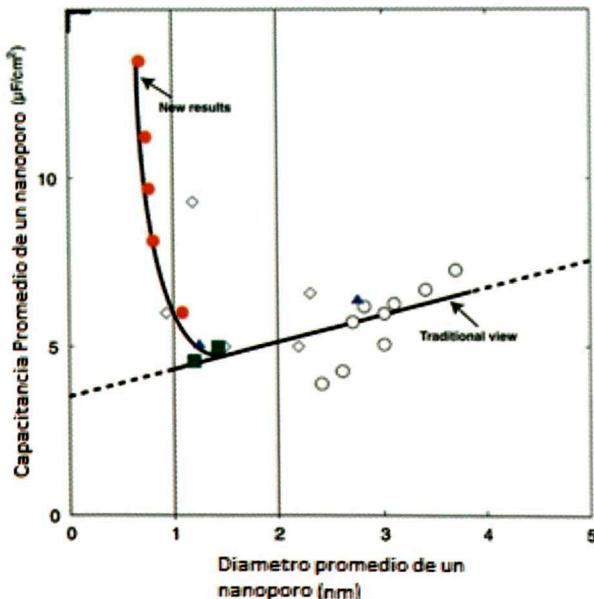
este trabajo se busca reproducir estos resultados usando rutinas de cálculo propias así como evaluar poros tubulares de distintos tamaños a los ya reportados y estudiar su comportamiento para diferentes temperaturas. Este trabajo permitirá también, más adelante, obtener simulaciones de sistemas más complejos.

## 2 Supercapacitores porosos

Este tipo de dispositivos están formados principalmente por una matriz porosa [4] (constituida por carbono) en cuyo interior se encuentra una sustancia llamada Ión Líquido [3], que es una sal cuyos iones son lo suficientemente grandes para que la interacción electrostática entre ellos sea tan débil que la sustancia se mantenga en estado líquido a temperatura ambiente, y tienen también una gran estabilidad electroquímica (dependiendo de los iones que lo conforman) lo que hace que permanescan estables aun bajo la presencia de altos potenciales eléctricos. Estos Iones Líquidos no necesitan de un disolvente para permanecer en estado líquido, por lo que su concentración es máxima. Esta alta concentración de iones son ideales para la construcción de los supercapacitores. Además, la viscosidad del Ión Líquido debe ser baja, debido a que debe introducirse por los pequeños nanoporos de la matriz porosa.

Los altos valores de capacitancia que tienen estos capaces permiten almacenar una considerable cantidad de energía. A través de varios experimentos [3, 5] se ha demostrado que el tamaño de los poros es un factor importante que determina la capacitancia del capacitor. La siguiente gráfica muestra los resultados de varios ex-

perimentos que relacionan el tamaño de los nanoporos de la matriz con el valor de la capacitancia.



**Figura 1:** Gráfico que muestra la dependencia de el valor de la capacitancia con el diámetro de los nanoporos de la matriz de carbono [6]

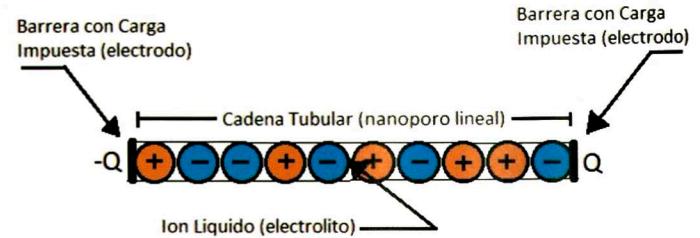
Mientras que en un capacitor clásico, la energía almacenada esta asociada a la acumulación de carga eléctrica entre las placas; para un supercapacitor la energía almacenada esta asociada con el tamaño de la superficie de contacto entre el ión líquido y las paredes de los nanoporos. En este tipo de captores, el valor de la capacitancia depende mucho del potencial eléctrico presente en los nanoporos, que ocasiona una variabilidad muy grande en el valor de la capacitancia. Se ha demostrado experimentalmente un incremento muy elevado de la capacitancia cuando el diámetro de un nanotubo se aproxima al diámetro de un ión, lo que indica un comportamiento diferente de la capacitancia cuando los iones no se pueden mover libremente.

### 3 Simulación de capacitor unidimensional poroso

Con el fin de simplificar la simulación de un capacitor poroso, se considerará un nanotubo, por donde pueden desplazarse los iones. Reportes de la literatura [3, 1] muestran resultados satisfactorios en este tipo de simulaciones. Al interior del nanotubo se establecen los puntos donde se pueden ubicar las cargas eléctricas, estos puntos se denominan "puntos de la red".

En esta simulación se considera que se tienen 20 iones y una carga total neutra. Consideraremos también en nuestros cálculos que las cargas eléctricas son de  $+2q$  y  $-2q$ . Además se considera que el diámetro de los iones y el diámetro del nanoporo es de 1 nm. El modelo representa a todos los iones como esferas sólidas cuyo diámetro es el mismo que el diámetro del nanoporo, y los electrodos son representados como cargas impuestas de

la misma magnitud pero de signos opuestos que están fijas en los 2 extremos de la matriz unidimensional porosa.



**Figura 2:** Red unidimensional de nanoporos.  $Q$  representa la carga eléctrica impuesta en ambos extremos de la cadena de nanoporos. En esta figura se muestran tanto los iones positivos como los iones negativos

Para estimar la capacitancia del capacitor tubular poroso. se calcula el potencial eléctrico entre las cargas del electrolito y la carga impuesta en los extremos (electrodos). Debemos considerar que el potencial eléctrico involucrado en el modelo depende de las cargas impuestas en los extremos y de la ubicación de los iones en el nanoporo. Además, los iones son libres de cambiar posiciones con otros iones de forma aleatoria, lo cual hace variar el potencial constantemente. Para ello, el modelo recurre al principio de mínima energía para determinar el potencial promedio, valiéndose del modelo de Montecarlo-Metropolis para determinar si los cambios dentro del modelo (es decir el intercambio de posición de los iones) ocurren o no.

### 4 Pasos del Modelo de Simulación

En el modelo de simulación unidimensional los iones al interior del nanoporo actúan como cargas eléctricas puntuales, además es necesario diferenciar entre las cargas eléctricas de los iones (cargas  $q$ ) y las cargas eléctricas impuestas en los extremos del modelo (cargas  $Q$ ). La energía eléctrica en el interior del nanoporo generada por la interacción entre las cargas eléctricas actúa como la energía en el modelo.

La energía potencial eléctrica  $E_{ij}$  entre 2 cargas  $q_i$  y  $q_j$  es:

$$E_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

donde  $\epsilon_r$  es la permitividad eléctrica relativa y  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica en el vacío

Con el objetivo de hacer más fácil el cálculo, usamos el parámetro adimensional de interacción  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d} \frac{e^2}{k_B T}$$

Donde  $d$  es la distancia entre dos puntos consecutivos de la red en el modelo (también es el diámetro de los iones),  $e$  es el valor absoluto de la carga de un electrón,  $T$  es la temperatura, y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

Considerando el parámetro  $\gamma$ , la energía potencial eléctrica  $E_{ij}$  se escribe como:

$$E_{ij} = \gamma \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j}{\tilde{r}_{ij}} k_B T, \tilde{a}$$

Donde  $\tilde{r}_{ij}$  es la distancia adimensional entre las cargas  $i$  y  $j$ , los valores que toma son valores enteros positivos.

$$\tilde{r}_{ij} = \frac{r_{ij}}{d},$$

Los parametros  $\tilde{q}_i$  y  $\tilde{q}_j$  son las cargas adimensionales, los cuales toman valores enteros.

$$\tilde{q}_i = \frac{q_i}{e}, \tilde{q}_j = \frac{q_j}{e},$$

Siendo  $e$  la carga del electrón.

Pero cuando una de las cargas electricas adimensionales en la ecuacion de la energia resulta ser una de las cargas impuestas en los extremos del modelo, entonces se debe considerar que la distancia adimensional entre la carga impuesta y el nodo mas cercano es de 0.5 .

En la ecuación anterior aparece la temperatura, pero al reemplazar el valor de  $\gamma$  la temperatura se cancela, lo cual es de esperarse ya que el potencial eléctrico no depende de la temperatura.

Considerando que  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.988 \times 10^9 N \frac{m^2}{C^2}$ ;  $\epsilon_r = 78.3$ ;  $d = 10^{-9} m$  y  $q = 1.602 \times 10^{-19} C$ , se tiene que  $\gamma = 0.0294 \times 10^{-19} \frac{J}{k_B T}$

Para  $T = 298K$ ,  $\gamma = 0.7157$ .

Siguiendo los pasos establecidos en el algoritmo de Montecarlo-Metropolis:

- a) Generar aleatoriamente una primera muestra.
- b) Calcular la energía potencial eléctrica entre los iones y la carga inducida en los extremos del nanoporo para la primera muestra.
- c) Elegir aleatoriamente dos iones e intercambiarlos de lugar, generando así una segunda muestra.
- d) Calcular la energía potencial eléctrica entre los iones y la carga inducida en los extremos del nanoporo para la segunda muestra.
- e) Si la energía potencial eléctrica de la primera muestra es mayor o igual que la energía potencial eléctrica de la segunda muestra. Entonces desechamos la primera muestra, tomamos nota de la ubicación de los iones de la segunda muestra, tomamos la segunda muestra como la primera muestra y repetimos los pasos desde el paso b.
- f) Pero si la energía potencial eléctrica de la primera muestra es menor que la energía potencial eléctrica de la segunda muestra, entonces elegimos un numero aleatorio  $\lambda$  entre 0 y 1. Luego hacemos el siguiente cálculo:

$$P = \exp(-\Delta E / k_B T)$$

Donde  $P$  es la probabilidad de que ocurra el cambio de un estado a otro. La diferencia de energía entre el primer estado y el segundo estado es  $\Delta E$  .

$$\Delta E = E_{SegundoEstado} - E_{PrimerEstado}$$

Si  $\lambda$  es menor que  $P$  entonces desechamos la primera muestra, tomamos nota de la ubicación de los iones de la segunda muestra, tomamos la segunda muestra como la primera muestra y repetimos los pasos desde el paso b .

Pero si  $\lambda$  es menor que  $P$  entonces desechamos la segunda muestra, tomamos nota de la ubicación de los iones de la primera muestra, mantenemos a la primera muestra como tal y repetimos los pasos desde b .

El presente trabajo repite este ciclo unas  $5 \times 10^5$  veces antes de dar una respuesta, esta respuesta consiste en la densidad promedio de carga en cada punto de la red unidimensional. Esta información se utiliza para hallar el potencial eléctrico en el nanoporo producido por los iones.

Para el presente trabajo se elaboró un programa basado en este modelo, con el fin de estimar las distribución electrónica, potencial eléctrico y capacitancia para distintos valores de temperatura y cargas impuestas. Los resultados del programa son valores adimensionales a partir de los cuales se pueden obtener los valores reales.

## 5 Resultados

Ahora se muestran los resultados obtenidos a partir de la aplicación del programa a un modelo compuesto por un nanotubo que tiene espacio para 20 cargas eléctricas adimensionales, 10 positivas (de valor +2) y 10 negativas (de valor -2), para valores del parámetro  $\gamma$  (que para el modelo representa la temperatura) de 0.1 y 1, que representan temperaturas altas y bajas respectivamente.

En las siguientes gráficas se mostrara solamente los resultados de las cargas adimensionales de la mitad del nanotubo debido a la simetría del modelo.

Los resultados que se muestran a continuacion corresponden a valores enteros de carga impuesta adimensional que varia desde 0 hasta 4. Es necesario recordar que todos los resultados que se presentan corresponden a sistemas que han alcanzado el equilibrio.

En estas gráficas se observa como aumenta la carga promedio adimensional en cada nodo de la red, al aumentar la carga impuesta en los extremos.

**Carga impuesta  $Q = 0$** : Cuando la carga impuesta es cero. La carga promedio adimensional de cada nodo es prácticamente cero. Debido a que la energía cinética promedio de los iones es grande comparada con la energía eléctrica entre los iones.

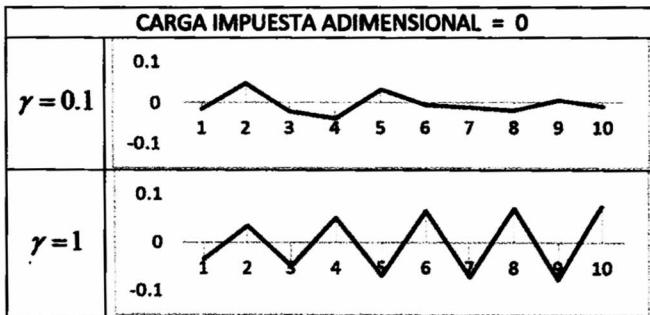


Figura 3: densidad electronica adimensional, obtenida a partir del programa en lenguaje C++ para una carga eléctrica adimensional nula. Se observa que todos los valores son bajos, por debajo de 0.1; para temperaturas bajas, los valores son mayores pero siempre por debajo de 0.1

**Carga impuesta  $Q = 1$** : cuando aumentamos la carga impuesta la carga promedio adimensional del primer nodo aumenta y su signo es contrario al de la carga impuesta. Además, en el segundo nodo la carga promedio adimensional depende mucho de la carga promedio adimensional del primer nodo, pero la carga impuesta tiene poco efecto sobre el segundo nodo debido a que el valor de la carga impuesta es todavía muy pequeño para influenciar en el valor de la carga promedio adimensional del segundo nodo. Esta es la razón por la cual las cargas promedio adimensionales en todos los nodos de la red tienen valores relativamente altos a pesar de que la mayoría son muy débilmente influenciados por la carga impuesta, pues dependen más del valor de la carga promedio adimensional del nodo vecino más próximo a la carga impuesta, y dicho nodo vecino tiene un valor relativamente alto. Pero este efecto no es apreciable a temperaturas altas, pues en esos casos la energía cinética es tan grande que los iones cambian fácilmente de lugar, lo que disminuye el valor de la carga promedio adimensional en cada nodo.

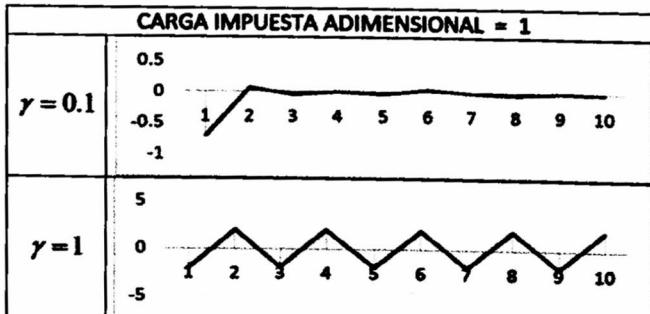


Figura 4: densidad electronica adimensional, obtenida a partir del programa en lenguaje C++ para una carga eléctrica adimensional de 1. Se observa que para bajas temperaturas la influencia de la carga impuesta es mucho mayor

**Carga impuesta  $Q = 2$** : Se observa que en el segundo nodo el resultado de la suma de potenciales de la carga

impuesta y la carga del primer nodo es más cercano a cero que en el caso anterior. Debido a esto, el promedio de carga adimensional en el segundo nodo disminuye, ya que la energía cinética promedio en el segundo nodo es grande comparada con la energía eléctrica. Y debido a que la carga promedio adimensional en un nodo depende de la carga promedio adimensional en el nodo vecino más cercano a la carga impuesta, el valor de la carga promedio adimensional en los siguientes nodos disminuye también.

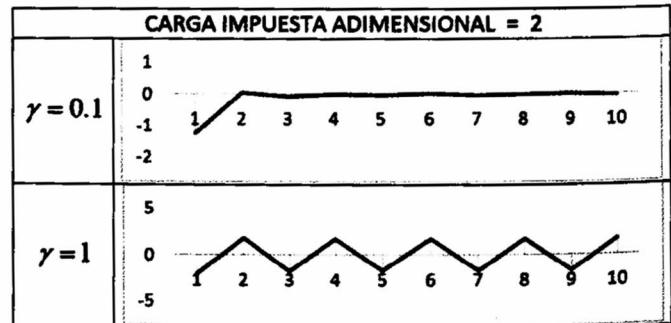


Figura 5: densidad electronica adimensional, obtenida a partir del programa en lenguaje C++ para una carga eléctrica adimensional de 2. Se observa que los valores comienzan a reducirse. Se observa que a menor temperatura los valores son mayores.

**Carga impuesta  $Q = 3$** : En este caso el potencial eléctrico de la carga impuesta sobre el segundo nodo tiene una magnitud mayor que el potencial eléctrico de la carga promedio adimensional del primer nodo sobre el segundo nodo, lo que ocasiona que el promedio de carga adimensional en el segundo nodo aumente, y su signo es contrario al de la carga impuesta.

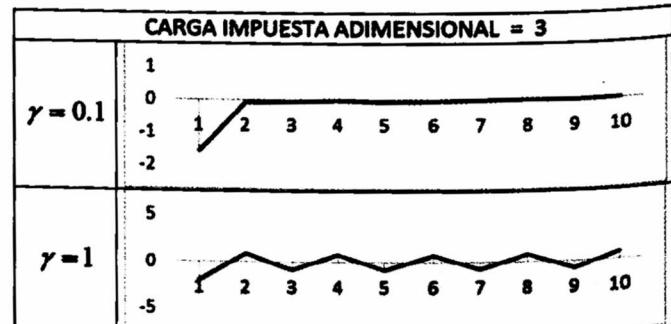
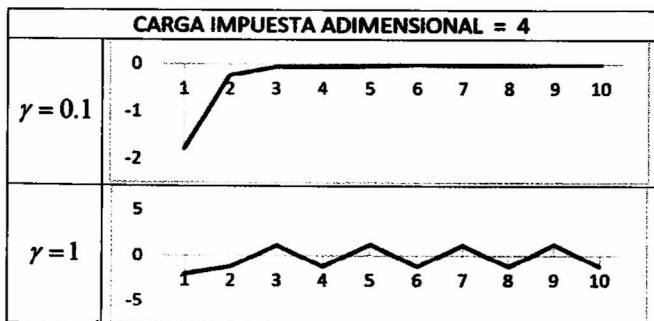


Figura 6: densidad electronica adimensional, obtenida a partir del programa en lenguaje C++ para una carga eléctrica adimensional de 3. Se observa que la reducción de valores es más notoria. Pero a menores temperaturas los valores son mayores

**Carga impuesta  $Q = 4$** : Se observa que la carga en el segundo nodo aumenta rápidamente y el proceso se vuelve a repetir de forma similar al caso 2, hasta saturar todos los nodos de la red.

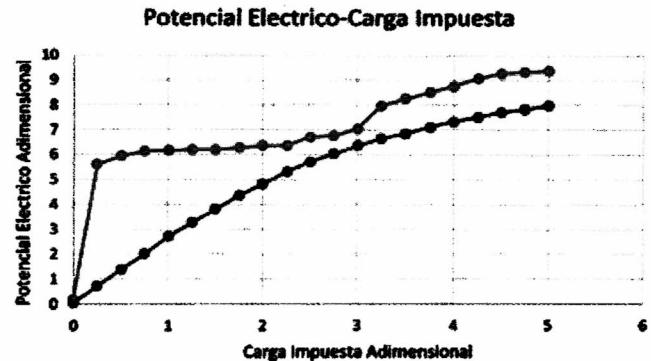


**Figura 7:** densidad electronica adimensional, obtenida a partir del programa en lenguaje C++ para una carga eléctrica adimensional de 4. Se observa que los valores vuelven a aumentar. Principalmente los 2 primeros puntos de la red. A menores temperaturas los valores son mayores.

Se puede explicar este comportamiento como una consecuencia de la distribución de Boltzmann usado en el algoritmo Montecarlo-Metrópolis. Cuanto más alta es la temperatura, es más probable que se efectúen cambios de un estado a otro en el sistema, razón por la cual en la mayoría de los nodos de la red el promedio de la carga adimensional es cercano a cero. Y cuanto más baja es la temperatura es menos probable que se efectúen cambios de un estado a otro en el sistema, razón por la cual en la mayoría de los nodos de la red el promedio de la carga adimensional está más lejos de cero que en el caso anterior. Para las bajas temperaturas, la energía cinética de las partículas del sistema es baja, eso dificulta el cambio de estados del sistema. Razón por la cual hay una menor variación en el valor de las cargas en cada nodo de la red, y es por eso que el valor de las cargas adimensionales es grande comparándolas con los valores de las cargas adimensionales a mayores temperaturas. Además, debido al principio de mínima energía (estabilidad del sistema), los signos de las cargas adimensionales promedio serán intercaladas, es decir un valor positivo al lado de un valor negativo y viceversa.

**En este modelo, la distribución promedio de las cargas adimensionales en un sistema dado será una consecuencia de la temperatura, la distribución de Boltzmann, el principio de mínima energía y la carga inducida.**

Luego, utilizando todas las distribuciones obtenidas con el programa se pueden hacer gráficas que relacionan el potencial eléctrico adimensional con la carga impuesta adimensional. Tomando valores de 1 y 0.1 para  $\gamma$ .



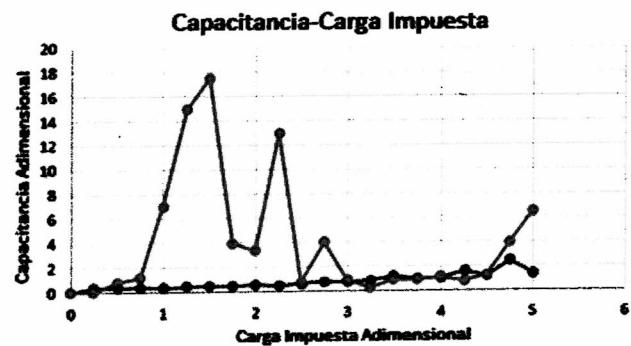
**Figura 8:** Relacion entre la carga impuesta y el potencial electrico en el nanoporo.

En la figura (8) las curvas azul y ambar representan los resultados obtenidos con los valores de 0.1 y 1 respectivamente para el parámetro  $\gamma$ .

A partir de la figura (8) se puede estimar la capacitancia adimensional  $\tilde{c}$  mediante la ecuación:

$$\tilde{c} = \left( \frac{\Delta(\text{Potencial Electrico Adimensional})}{\Delta(\text{Carga Impuesta Adimensional})} \right)^{-1}$$

A partir de esta relación podemos construir una gráfica que relate la carga impuesta adimensional con la capacitancia adimensional.



**Figura 9:** Relacion entre la carga impuesta adimensional y la capacitancia adimensional en el nanoporo.

En la figura (9) las curvas azul y ambar representan los resultados obtenidos con los valores de 0.1 y 1 respectivamente para el parámetro  $\gamma$ .

Es evidente que a bajas temperaturas el sistema presenta una capacitancia mucho mayor que a altas temperaturas.

Se calcula ahora la capacitancia de un nanoporo tubular de  $1\text{nm} \times 1\text{nm}$  con 20 nodos (las cuales son las condiciones con las que se desarrolla este modelo) para una carga inducida adimensional de 1.5 y un valor de 1 para  $\gamma$  (considerando los valores de la capacitancia adimensional de la figura anterior que corresponden a estos dos valores), para los cuales, según el modelo y el programa de simulación corresponde un valor de:

$$\tilde{c} = 17.52$$

Donde  $\tilde{c}$  es la capacitancia adimensional.

La expresión que nos permite incluir las dimensiones para la capacitancia  $c$  del nanotubo es:

$$c = \tilde{c} \left( \frac{e}{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{\epsilon_r d}} \right)$$

donde  $d$ , distancia entre los centros de 2 cargas eléctricas consecutivas, es  $1\text{nm}$ . Reemplazando los valores numéricos correspondientes:

$$c = 1.52627 \times 10^{-16} F$$

Ahora, en una matriz de carbono muy delgada de dimensiones  $1\text{m} \times 1\text{m}$  y cuyo grosor es del tamaño de la longitud de un nanoporo de este modelo ( $20\text{nm}$ ), considerando que cada nanoporo tiene  $1\text{nm}$  de diámetro tenemos aproximadamente:  $10^9 \times 10^9 = 10^{18}$  nanoporos en toda la matriz de carbono.

Con los resultados anteriores podemos estimar la capacitancia de la matriz de carbono:

$$c = 10^{18} \times 1.52627 \times 10^{-16} F = 152.62 F$$

Esta cantidad es mucho mayor que las capacitancias de capacitores convencionales, es decir que pueden ser muy

útiles en el almacenamiento de energía para aplicaciones industriales.

## 6 Conclusiones

- 1) En la simulación de un nanotubo con un electrolito y cargas impuestas en los extremos se encontró que a bajas temperaturas adquiere capacitancias altas, lo cual concuerda con los datos experimentales.
- 2) En este modelo, el potencial eléctrico y la capacitancia dependen del promedio de carga eléctrica en cada nodo de la red unidimensional.
- 3) El promedio de carga eléctrica en cada nodo de la red depende de 4 factores: la temperatura, la distribución de Boltzmann, el principio de mínima energía y la carga inducida.
- 4) Los resultados del sistema muestran que es posible almacenar grandes cantidades de energía en este tipo de capacitores.

## 7 Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias a la Universidad Nacional de Ingeneiria, a la Facultad de Ciencias de la UNI y a los hombres y mujeres cuyo trabajo de investigación es la base de todo lo expuesto en este artículo.

- 
1. Lee, A., Kondrat S. and Kornyshev, A., Physical Review Letter, 113, 048701 (2014)
  2. Demery, V., Podgornik, R., Dean, D. and Hammant, T., The Journal of Chemical Physics, 064901 (2012)
  3. Skeie, E., <https://brage.bibsys.no/xmlui/bitstream/handle/11250/2352110/13393.FULLTEXT.pdf?sequence=1>, Norwegian University of Science and Technology (2015)
  4. Wang, G., Zhang L. and Zhangb, J., Chemical Society Review, 797-828, DOI: 10.1039/c1cs15060j (2012)
  5. Simon, P. and Gogotsi, Y., Phil. Trans. R. Soc. A, 368, 3457-3467 (2010)
  6. Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P. and Taberna P., Science, 313(5794), 1760-1763 (2006)

# Nanotermómetros de $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ por Fluorescencia

Diana Vásquez Mazzotti<sup>1</sup>, Walter Acosta Quiroz<sup>1</sup>, Rubén Puga<sup>1</sup>, Luis Alvarado<sup>1</sup>, Carmen Eyzaguirre Gorvenia<sup>1</sup>, Jose Manuel Hernández<sup>2</sup>, Héctor Loro<sup>1</sup> †

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

<sup>2</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México

† [hloro@uni.edu.pe](mailto:hloro@uni.edu.pe)

Recibido el 3 de Octubre del 2016; aceptado el 17 de Octubre del 2016

Las emisiones por upconversion (UC) asociadas a iones dopantes de *Er*, *Yb* y *Nd* en  $NaYF_4$  han sido estudiadas con el fin de usarlas como termómetro remoto, capaz de medir la temperatura tanto de la nanopartícula como la de su entorno. En ausencia de *Nd*, estas nanopartículas producen radiación por upconversion usando una longitud de onda de bombeo de 980 nm. La incorporación adicional de  $Nd^{3+}$  en estas muestras, conformando el arreglo  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ , hace posible su excitación usando un laser de 808 nm logrando la misma emisión por upconversion producto de una proceso cross transfer entre el *Nd*, el *Yb* y el *Er*. Usando este arreglo de iones dopantes se ha estudiado el comportamiento de la fluorescencia de las nanopartículas de  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$  con *Y*(79.3%), *Yb*(18%), *Er*(2%), *Nd*(0.7%), sintetizadas en nuestro laboratorio, correspondientes a las transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Estas transiciones demuestran ser sensibles incluso para cambios de temperatura de algunos grados centígrados.

**Palabras Claves:** Nanotermómetros, Nanopartículas, upconversion, fluorescencia.

Upconversion (UC) emissions associated with Er, Yb and Nd doping ions have been studied in order to use them as a thermometer capable of measuring temperatures of both the nanoparticles and their surroundings. Additional incorporation of  $Nd^{3+}$ , conforming the arrange  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$  makes possible its excitation using a 808 nm laser obtaining the same emission by upconversion, product of a cross transfer process between *Er*, *Yb* and *Nd*. Using this arrange of dopant ions, the fluorescence behavior of

$NaYF_4 : Er, Yb, Nd$  with *Y*(79.3%), *Yb*(18%), *Er*(2%), *Nd*(0.7%) nanoparticles, synthesized in our laboratories, has been studied corresponding to the  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  and  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transitions. These transitions prove to be sensitive even in temperature changes of few degree Celcius.

**Keywords:** Nanoparticles, wet chemistry, non radiative transitions.

## 1 Introducción

En los últimos años, se ha observado un marcado interés en nanopartículas dopadas con lantánidos para upconversion (UCNPs) [1][2] por sus aplicaciones en el campo de la biomedicina [3][4], debido a que los fotones en el infrarrojo cercano (NIR) tienen una longitud de penetración efectiva en tejidos biológicos y una mínima autofluorescencia de fondo. Dentro de estas aplicaciones, destaca la posibilidad de medir la temperatura con un sensor totalmente óptico. En la literatura se pueden encontrar varias alternativas relacionadas con parámetros que se pueden medir y dan información de la temperatura del sistema tales como la relación entre bandas de emisión, intensidad absoluta luminiscente y vidas medianas de luminiscencia [5]. Dentro de los varios materiales y nanomateriales propuestos para este fin [5]-[9] destacan los nanocristales dopados con lantánidos debido a su eficiente conversión anti-Stokes de NIR a Visible, alta estabilidad fotónica y su razonable sensibilidad. Dentro de estos nanomateriales, los más estudiados son los sistemas para UC, dopados con *Er* e *Yb* donde los cambios en las relaciones de las intensidades de emisión de las transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  a  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  son usadas para termometría luminescente. Haciendo cambios en los dopantes y la matriz anfitriona se han propuesto

diferentes esquemas poniendo énfasis en el rango de temperatura fisiológico. Recientemente se ha observado un interés significativo en fósforos dopados con *Nd* [10] [11], debido a que ofrecen una mayor luminiscencia comparado con materiales para UC en la región NIR y la posibilidad de ser usado como calentador óptico de sistemas biológicos[12], termómetros sin contacto [13][14] o ambos[12][14].

Estos materiales permiten una termo-visión remota a escala nano o micrométrica, lo cual no solo es útil para aplicaciones biológicas sino también para aplicaciones industriales, donde la lectura instantánea de la temperatura permite prevenir daños a componentes mecánicos o eléctricos. Más aún una lectura remota, es decir, la no necesidad de conectar al sensor con un detector, permite la determinación remota de la temperatura de partes que rotan o se mueven en máquinas tales como motores, turbinas, alas de rotor o paletas. Los termómetros luminiscentes para las mencionadas aplicaciones deben caracterizarse por tener una alta intensidad de emisión absoluta, una alta sensibilidad de temperatura y una adecuada capacidad de resolución de temperaturas.

A pesar de los avances significativos en óptica nanotermométrica, las diferentes aplicaciones definen nuevas

demandas y requerimientos. Esta es la motivación para probar nuevos materiales que, con una adecuada combinación de componentes, puedan ser capaces de ofrecer características atractivas para las diversas aplicaciones.

En este artículo mostramos el diseño, la síntesis y la aplicación de nanomateriales de  $NaYF_4$  dopados con  $Er$ ,  $Yb$  y  $Nd$ , denominados  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ , como marcadores fluorescentes y como nanotermómetros. Los resultados obtenidos para este sistema son satisfactorios y muestran que puede usarse como un nanotermómetro por UC.

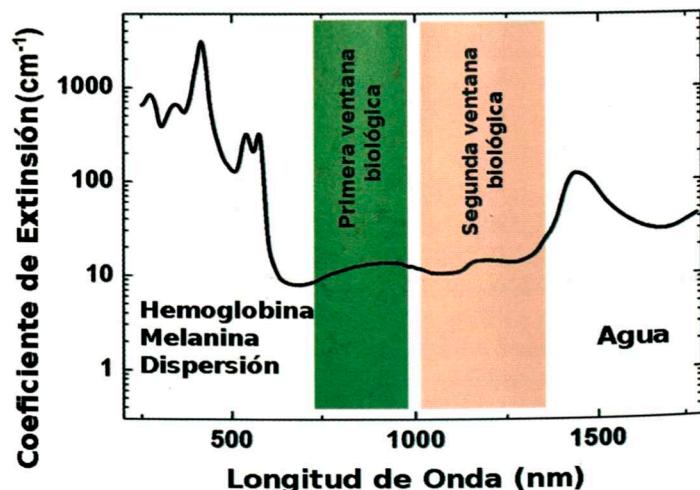
## 2 Emisión por upconversion en $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$

En general las NP dopadas con lantánidos usadas para UC contienen tres componentes esenciales: (i) el sensibilizador (usualmente  $Yb^{3+}$ ), (ii) el emisor (usualmente  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  o  $Ho^{3+}$ ) y (iii) la matriz anfitriona, la cual debe tener baja energía de fonones de tal manera que las tensiones de la red y transiciones no radiativas puedan ser minimizadas. La matriz cristalina  $NaYF_4$  es considerada una de las mejores matrices para UCNPs [15].

En los materiales dopados con  $Yb$  y  $Er$  usados para producir UC, como es el caso del  $NaYF_4 : Er, Yb$ , los iones de  $Yb^{3+}$  son eficientes sensibilizadores debido a que poseen solamente un estado excitado (el estado  $^2F_{5/2}$ ) el cual es resonante en energía con el otro estado involucrado en este proceso, el estado  $^4I_{11/2}$  del  $Er$ . Más aún, este estado tiene un coeficiente de extinción diez veces mayor que el del  $Er$ , aunque algunos órdenes de magnitud menor que en los colorantes orgánicos y los fluoróforos. Así el  $Er^{3+}$  es excitado a su estado  $^4F_{7/2}$  vía dos sucesivas transferencias de energía de iones  $Yb^{3+}$  cercanos, promoviéndolo desde su estado fundamental  $^4I_{15/2}$  al estado intermedio  $^4I_{11/2}$  y subsecuentemente al estado excitado  $^4F_{7/2}$ .

Usando el  $Nd^{3+}$  es posible conseguir un sensibilizador con longitud de onda de excitación cerca de los  $800\text{ nm}$  debido a su fuerte absorción cerca de esta longitud de onda, la cual es adecuada pues se ubica dentro de la primera ventana biológica del tejido humano como puede verse en la figura 1, donde se muestra el espectro de extinción el cual toma en cuenta la absorción y la dispersión del tejido humano. En este espectro se pueden identificar la presencia de varias bandas de absorción las cuales se usan para definir dos ventanas biológicas importantes. La primera ventana se extiende desde los  $700\text{ nm}$  hasta los  $980\text{ nm}$  y corresponde al rangopectral definido entre la banda de absorción visible de la hemoglobina y la característica banda de absorción del agua cercano a los  $980\text{ nm}$ . En esta regiónpectral la absorción de luz disminuye fuertemente pero la extinción óptica todavía es importante debido a la dispersión residual cuya relevancia decrece para longitudes de onda mayores. La segunda ventana biológica se extiende desde los  $1000\text{ nm}$  hasta los  $1400\text{ nm}$ , ambos límites correspondientes a

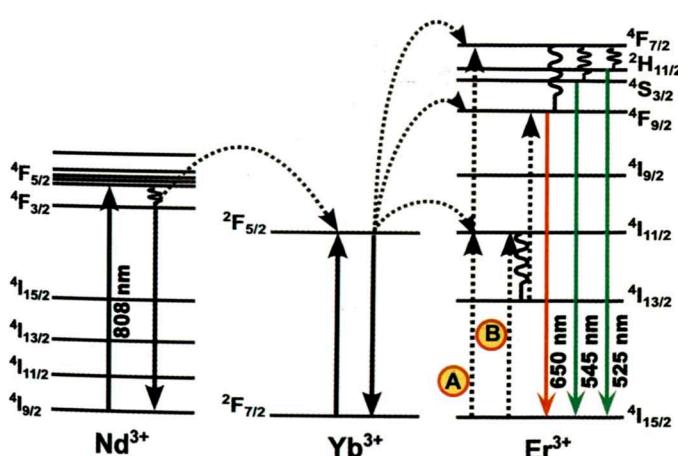
bandas de absorción del agua. En esta ventanapectral la absorción óptica no se anula completamente (el coeficiente de absorción del agua es cercano a  $0.5\text{ cm}^{-1}$ ) sin embargo la dispersión óptica es menor comparado con la de la primera ventana biológica debido a las mayores longitudes de onda.



**Figura 1:** Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda en el tejido humano donde se destaca la Primera y Segunda ventana biológica.

Por otro lado el ion  $Nd^{3+}$  puede emitir en longitudes de onda de los  $980\text{ nm}$  lo cual permite excitar al ion  $Yb^{3+}$  con el fin de producir UC entre los iones  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$ . Esto es lo que se observa de los experimentos realizados. Los niveles de energía involucrados para producir UC en nanopartículas de  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$  se muestran en la figura 2. Para producir UC en estas nanopartículas se debe contar con una longitud de onda de bombeo inicial cercana a los  $800\text{ nm}$  la cual produce una transferencia de energía cercana a los  $980\text{ nm}$  al  $Yb^{3+}$ . Las emisiones del ion  $Yb^{3+}$  producen una segunda transferencia de energía al ion  $Er^{3+}$  cuyo espectro de emisión en el rango visible está formado por tres emisiones atribuidas a las transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $525\text{ nm}$ ),  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $545\text{ nm}$ ) ambas verdes y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $650\text{ nm}$ ) (roja). La generación de estas transiciones es posible debido a una eficiente transferencia de energía que involucra a los iones  $Yb^{3+} - Er^{3+}$  y  $Nd^{3+} - Yb^{3+}$ . Del  $Yb^{3+}$  al  $Er^{3+}$  la energía de excitación puede ser transferida al nivel de energía  $^4I_{11/2}$  del  $Er^{3+}$ , via un proceso de cross-relaxation:  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  ( $Yb^{3+}$ )  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  ( $Er^{3+}$ ), marcado como A en la figura 2. Adicionalmente un segundo cross-relaxation del  $Yb^{3+}$  a un ion de  $Er^{3+}$  previamente excitado da lugar a la excitación del ion  $Er^{3+}$  a niveles de energía superiores vía un nuevo proceso de transferencia:  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  ( $Yb^{3+}$ )  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  ( $Er^{3+}$ ) que permite la emisión verde. Los procesos térmicos o la presencia de defectos cercanos producen decaimientos no radiativos a los niveles  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  y  $^2H_{11/2}$  que dan lugar a las transiciones  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de  $650\text{ nm}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de  $540\text{ nm}$  y  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de  $520\text{ nm}$  en el  $Er^{3+}$ , lo que da lugar a una competencia entre las

emisiones roja y verde. Otro probable mecanismo de la emisión roja se muestra marcada como B en la figura 2.



**Figura 2:** Diagrama que muestra el proceso de cross transfer en el  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$ . Se muestran dos posibles mecanismos A y B que contribuyen a las emisiones del  $Er^{3+}$ . La longitud de onda inicial es de 808 nm.

### 3 Temperatura y Probabilidades de transición

La emisión en el verde del ion  $Er^{3+}$ , producto de la transferencia de energía del ion  $Yb^{3+}$ , consiste de dos bandas entre los 515 nm y 535 nm, centrado en 525 nm y entre los 535 nm y 570 nm, centrado en 545 nm los cuales provienen de transiciones desde los estados excitados  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  respectivamente al estado fundamental. Estos dos estados son muy próximos, separados solamente por cientos de números de onda, por lo que alcanzan un equilibrio térmico gobernado por el factor de Boltzmann:

$$\frac{I_{525}}{I_{545}} = Ae^{-\Delta E/k_B T} \quad (1)$$

donde A es una constante,  $I_{525}$  y  $I_{545}$  son las intensidades integradas de las transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  respectivamente,  $\Delta E$  es el gap de energía que separa los dos estados excitados,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. Esto lleva a cambios en las intensidades de emisión de estas bandas como función de la temperatura. Así es posible obtener una escala termométrica que nos dé información de la temperatura de las nanopartículas y de su entorno.

A partir de esta ecuación se encuentra una relación lineal entre  $\ln(I_{525}/I_{545})$  y  $1/T$ , dada por la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{I_{525}}{I_{545}} = \frac{-\Delta E}{k_B T} + B \quad (2)$$

donde B es una constante. Calculando la diferencia de energías entre las transiciones de interés se tiene que  $\Delta E = 1.389 \times 10^{-20} J$ , además a temperatura ambiente se tiene que  $k_B T$  es aproximadamente  $0.414 \times 10^{-20} J$ , es decir que  $\Delta E$  es del orden de  $k_B T$ , por lo que se espera

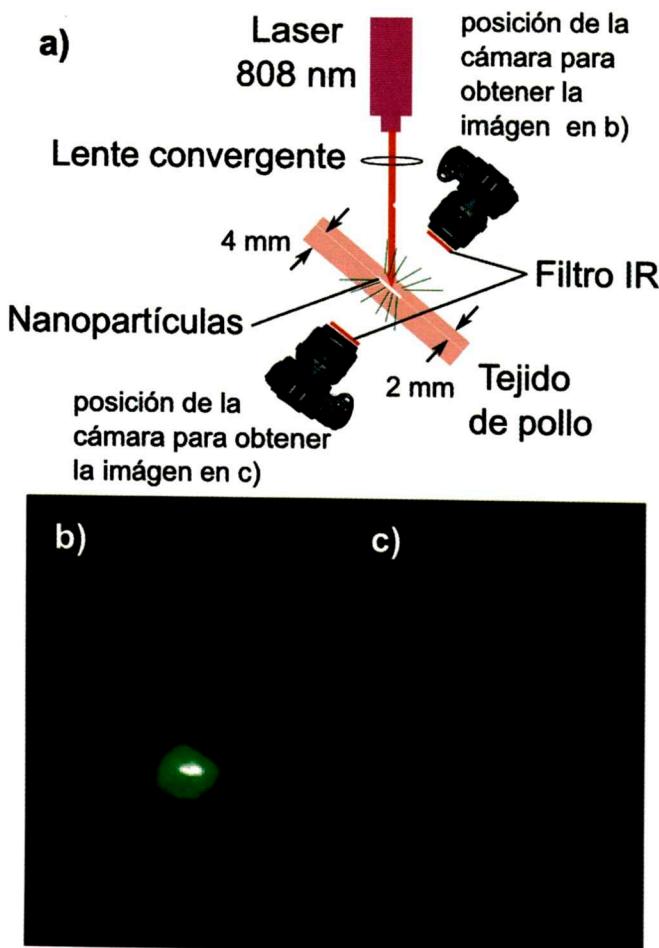
que sea posible medir la dependencia de  $\ln \frac{I_{525}}{I_{545}}$  con la temperatura a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Esto es en realidad lo que se ha observado. Además usando los resultados anteriores se puede estimar el valor de la pendiente  $\Delta E/k_B$  en la ecuación 2. El valor calculado es de  $1.00686 K$  que debe ser cercano al valor a encontrar experimentalmente.

### 4 Resultados Experimentales

Siguiendo un proceso similar al reportado anteriormente, usando el método solvotermal [16], se han sintetizado nanopartículas de  $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}$ , dividiendo el porcentaje de iones de Y, Yb, Er y Nd como: Y(79.3%), Yb(18%), Er(2%), Nd(0.7%). Para esto inicialmente se disolvieron 3.6 mmol de  $NaCl$  (Sigma Aldrich), 1.427 mmol de  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  (Sigma Aldrich), 0.036 mmol de  $ErCl_3 \cdot 6H_2O$  (Sigma Aldrich), 0.324 mmol de  $YbCl_3 \cdot 6H_2O$  y 0.013 mmol de  $NdCl_3$  (Sigma Aldrich) en una solución de 27 ml de etilenglicol que contiene 0.45 g de polietilenimina ramificada (Sigma Aldrich). La mezcla se agitó por 60 min usando un agitador magnético. Posteriormente, una solución de 17 ml de etilenglicol con 7.2 mmol de  $NH_4F$  (Sigma Aldrich) se añade a la solución inicial que contiene los cloruros y se agita durante otros 30 min. La solución clara resultante se calentó en un autoclave con un recipiente de teflón de 85 ml en un horno a  $170^\circ C$  por 5 horas. Se realizó luego un proceso de centrifugación a 6 000 RPM usando una mezcla de agua destilada y etanol durante 15 minutos con el fin de lavarlas. Este proceso se repitió varias veces. El producto resultante se secó a  $80^\circ C$  por 12 horas. A esta muestra se le realizó un tratamiento térmico por 5 horas a  $500^\circ C$ . El producto final obtenido fue un polvo fino blanquecino.

Como ya se mencionó anteriormente, estas NPs convierten radiación de 808 nm en radiación de menor longitud de onda tales como el verde y el rojo. Las emisiones en verde corresponden a las transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Con el fin de observar esta emisión bajo un tejido biológico, se montó un arreglo experimental, esquematizado en la figura 3 a). Para este experimento se usó un diodo láser de 2W de potencia, una cámara Nikon modelo D3300 con un filtro IR para registrar las imágenes observadas, eliminando la fuente de excitación y atenuando la emisión en rojo. Las NPs se colocaron dentro del tejido de pollo. La figura 3 b) corresponde a la emisión de las NPs luego de atravesar un espesor de 2mm de tejido de pollo. La figura 3 c) corresponde a la emisión de las NPs luego de atravesar un espesor de 2mm de tejido de pollo.

Del análisis de las figuras 3 b) y 3 c) se concluye que es posible detectar la radiación verde emitida por las NPs usando un diodo láser de 2W de potencia, aún cuando las NPs se encuentran cubiertas por 4 mm de tejido de pollo. La eficiencia de las emisiones es mucho mayor cuando estas NPs están cubiertas por 2 mm de tejido de pollo.

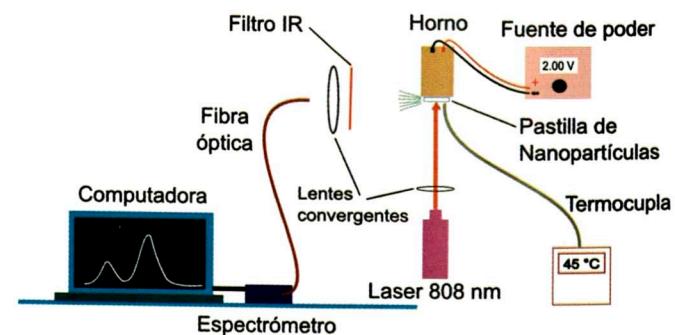


**Figura 3:** a) Disposición de los equipos para registrar las imágenes obtenidas por la emisión de las nanopartículas dentro de tejido de pollo. b) Emisión de las nanopartículas cubiertas por 2 mm de tejido de pollo. c) Emisión de las nanopartículas cubiertas por 4 mm de tejido de pollo.

Con el fin de observar los cambios en las intensidades de las bandas de emisión  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  del  $Er^{3+}$  en NPs de  $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}$  al variar la temperatura, se analizaron los espectros de emisión de estas NPs para diferentes temperaturas cercanas a temperaturas fisiológicas. El montaje de este experimento se muestra en la figura 4. Para esto se usó un diodo laser de 808 nm y de hasta 2 W de potencia de salida, un espectrómetro B&W Tek Model BTC-110S conectado a una fibra óptica y controlado por una PC donde también se almacenan los datos obtenidos, un filtro IR para eliminar la fuente de excitación de las NPs. Las emisiones observadas corresponden a una pastilla de  $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}$ . Esta pastilla de 0,02gr de masa se obtuvo luego de comprimir la muestra en polvo para formar una pastilla de 0,2 mm de espesor y 6 mm radio. Esta pastilla fue colocada sobre una barra de cobre de 22 mm de diámetro y 23 mm de altura. La barra de cobre estaba envuelta por alambre de nicrom revestido conectado a una fuente de voltaje variable entre 0 y 5V con el fin de variar la temperatura de la pastilla de las NPs. Para registrar la temperatura y poder calibrar los espectros de emisión, se usó una termocupla tipo J la

cual hacía contacto con la pastilla.

Asimismo se usaron lentes convergentes para focalizar tanto la radiación incidente como la radiación emitida por las nanopartículas.

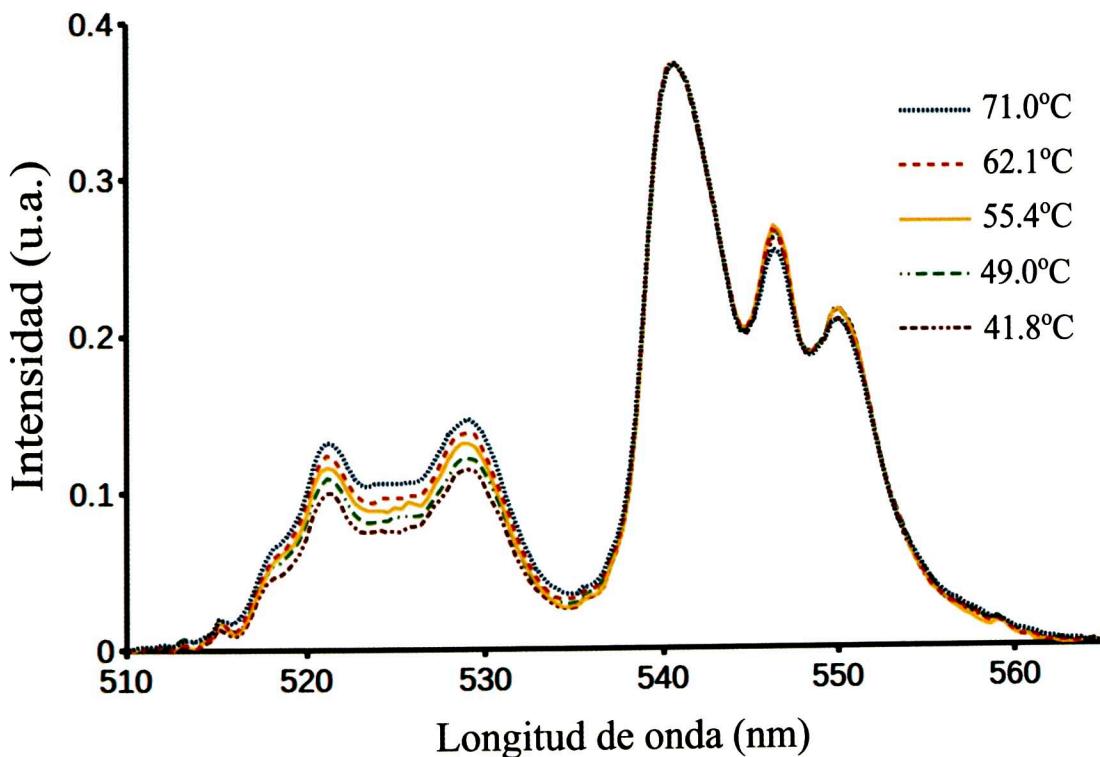


**Figura 4:** Espectros de emisión del  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd^{3+}$  con longitud de onda de excitación de 808 nm

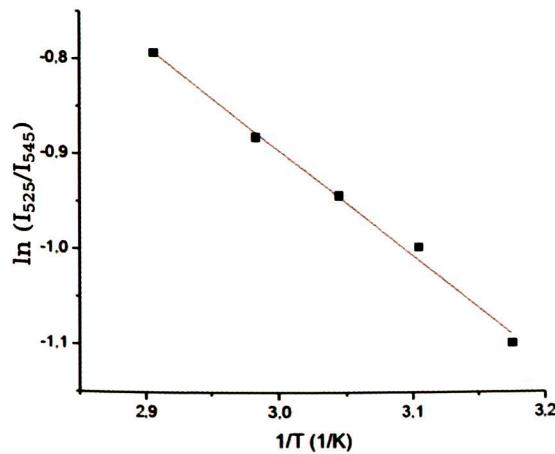
Usando el arreglo experimental mostrado en la figura 4 se tomaron espectros de emisión de la pastilla de NPs con una longitud de onda de excitación de 808 nm.

Los espectros de emisión obtenidos consisten de dos bandas entre los 510 nm y 565 nm. Al variar la temperatura de las nanopartículas, se observa que la intensidad relativa entre estas bandas cambia, registrándose un crecimiento relativo de la banda entre 510 nm y 535 nm (correspondiente a la transición  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) con respecto a la banda entre 535 nm y 565 nm (correspondiente a la transición  $^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), manteniendo las mismas formas de las bandas. El resultado obtenido muestra la hipersensibilidad de la relación entre las intensidades de estas bandas con la temperatura. Esta relación puede usarse como parámetro para medir las temperaturas de las NPs.

Con el fin de estudiar la dependencia de esta relación de intensidades, se analizó las intensidades integradas de los espectros de emisión obtenidos. Para esto se integró el área cubierta por la primera banda ( $I_{525}$ ), así como el área cubierta por la segunda banda ( $I_{545}$ ). La figura 5 muestra el gráfico de  $\ln(\frac{I_{525}}{I_{545}})$  en función de  $\frac{1}{T}$ . Se observa una dependencia lineal donde la pendiente corresponde a  $\Delta E/k_B$ .



**Figura 5:** Espectros de emisión del  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd^{3+}$  con longitud de onda de excitación de 808 nm para 41.8°C, 49°C, 55.4°C, 62.1°C y 71.0°C.



**Figura 6:**  $\ln(\frac{I_{525}}{I_{545}})$  en función de la Temperatura de una pastilla de  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd^{3+}$  al ser excitados con un laser de 808 nm de 2W de potencia. Los puntos son los datos experimentales y la linea es el mejor ajuste.

Mediante un ajuste de los datos experimentales a la expresión 2 se encontró que la pendiente de la recta es  $-1.1 \times 10^{-20}$  que está de acuerdo con el resultado de  $-1.0 \times 10^{-20}$  calculado anteriormente. La diferencia puede atribuirse a que las bandas no están centradas realmente en 525 nm y 545 nm. El ajuste de la curva tiene

un R cuadrado de 0.99478, lo cual muestra la bondad del ajuste. Esta recta permite calibrar el nanotermómetro. El comportamiento lineal observado en la figura 6 revela que una determinación precisa de la relación entre las intensidades luminiscentes de estas líneas hipersensitivas permite determinar la temperatura de las nanopartículas de  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$  para temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

## 5 Conclusiones

- Se ha observado emisión luminiscente al incidir radiación laser de 808 nm y 2W de potencia sobre nanopartículas de  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$  colocadas dentro de tejido de pollo.
- Se han usado las emisiones de 525 nm y 545 nm de nanopartículas de  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$  dentro de tejido de pollo para obtener la temperatura de las nanopartículas y la de su entorno.

## 6 Agradecimientos

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Fotónica de la Facultad de Ciencias de la UNI. Este trabajo fue posible gracias al apoyo económico de FONDECYT-CONCYTEC, convenios Nro. 167 y Nro. 168.

1. Tian, L., Xu, Z., Zhao, S. Cui, Y., Liang, Z., Zhang, J. and Xu, X. *Materials* 7(11), 7289-7303 (2014)
2. Jaque, D., Martínez Maestro, L., del Rosal, B., Haro-Gonzalez, P., Benayas, A., Plaza, J. Martín, E. and García Solé J., *Nanoscale*, 6, 9494-9530 (2014).
3. Peng, H., Stich, M., Yu, J., Sun, L., Fischer L. and Wolfbeis, O., *Adv. Mater.*, 22, 6, 716-719 (2010)
4. Zhou, J., Liu, Q., Feng, W., Sun Y. and Li, F. *Chem. Rev.*, 115 , 395 (2015)
5. Albers, A., Chan, E., McBride, P., Ajo-Franklin, C., Cohen B. and B. Helms, B., *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 9565 (2012)
6. Ye, F., Wu, C., Jin, Y., Chan, Y., Zhang X. and Chiu, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 8146 (2011)
7. Kim, M., Yoda M. and Meas M., *Sci. Technol.*, 22, 085401 (2011)
8. Zhou, J., Xu, S., Zhang J. and J. Qiu, *Nanoscale*, 7, 15026 (2015)
9. Debasu, M., Ananias, D., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L., Rocha J. and Carlos L., *Adv. Mater.*, 25, 4868 (2013)
10. Bednarkiewicz, A., Wawrzynczyk, D., Nyk M. and Strek, W. *App. Phys. B*, 103, 847 (2011)
11. Xue F. and H. Talanta, W., 99, 1057 (2012).
12. del Rosal, B., Pérez-Delgado, A., Misiak, M., Bednarkiewicz, A., Vanetsev, A., Orlovskii, Y., Jovanović, D., Dramićanin, M., Rocha, U., Upendra Kumar K., Jacinto, C., Navarro, E., Martí Rodríguez, E., Pedroni, M., Speghini, A., Hirata, G., Martín I. and Jaque, D., *J. Appl. Phys.*, 118, 143104 (2015)
13. Wawrzynczyk, D., Bednarkiewicz, A., Nyk, M., Strek W. and Samoc, M. *Nanoscale*, 4, 6959 (2012)
14. Marciniak, L., Bednarkiewicz, A., Stefanski, M., Tomala, R., Hreniak D. and Strek, W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 24315 (2015)
15. Idris, N., Jayakumar, M., Bansal, A., Zhang, Y., *Chem. Soc. Rev.*, 44, 1449-1478(2015)
16. Puga R., Palacios E., Velasco M., Hernández J. M. y Loro, H., *REVCIUNI*,1, 39-41(2014)

# La ecuación de Helmholtz y las soluciones armónicas de las Ecuaciones de Maxwell

Irla Mantilla N.<sup>†</sup>, Marco Quiñones

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú.

<sup>†</sup>irlamn@uni.edu.pe

Recibido el 23 de Noviembre del 2016; aceptado el 19 de Diciembre del 2016

Con la finalidad de interpretar matemáticamente las soluciones armónicas de las Ecuaciones de Maxwell, que determinan el comportamiento de la propagación de ondas electromagnéticas en forma estacionaria se formula una alternativa de resolución del sistema de Maxwell vía la transformación de éste en un problema de Helmholtz, asociado a valores de contorno mixtos del tipo Dirichlet(homogéneo) y Neumann(no homogéneo). En este proceso utilizamos la transformada de Fourier y el potencial de polarización.

Asumiendo la solución analítica del problema de Helmholtz mediante la aplicación del método de separación de variables, definida sobre un conjunto abierto bidimensional de forma rectangular, demostramos la regularidad y existencia de su solución.

**Palabras Claves:** Sistema de Maxwell, Problema de Helmholtz con condiciones Dirichlet(homogénea)-Neumann(no homogénea).

In order to interpret the solutions of the system Equations Maxwell, which determine the behavior of the propagation of electromagnetic waves in a stationary set, it is formulated an alternative of resolution of the system and the transformation in a Helmholtz problem, associated with mixed boundary values Dirichlet (homogeneous) and Neumann (non-homogeneous). In this process we use the Fourier transform and the polarization potential.

Assuming the analytical solution of the Helmholtz problem by applying the method of separation of variables , defined on a two-dimensional open set of rectangular form we showed the regularity and existence of its solution.

**Keywords:** Maxwell System, Helmholtz problem with Dirichlet conditions (homogeneous)-Neumann(non homogeneous).

## 1 Introducción

[<sup>1</sup>] La propagación de ondas electromagnéticas se describe mediante leyes físicas conducentes a un conjunto de cuatro ecuaciones diferenciales parciales que conforman el denominado sistema de Maxwell (SM), el cual relaciona los vectores de campo  $\mathcal{E}$ ,  $\mathcal{D}$ ,  $\mathcal{H}$ ,  $\mathcal{B}$ ,  $\mathcal{J}$  y el campo escalar  $\rho$ , cuya descripción es de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial t} + \text{rot}_x \mathcal{E} &= 0 & (\text{Ley de inducción de Faraday}) \\ \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial t} - \text{rot}_x \mathcal{H} &= -\mathcal{J} & (\text{Ley de Ampere}) \\ \text{div}_x \mathcal{D} &= \rho & (\text{Ley Eléctrica de Gauss}) \\ \text{div}_x \mathcal{B} &= 0 & (\text{Ley Magnética de Gauss}) \end{aligned}$$

Las ecuaciones constitutivas del sistema electromagnético se definen en base a los campos:

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}(\mathcal{E}, \mathcal{H}) \quad y \quad \mathcal{B} = \mathcal{B}(\mathcal{E}, \mathcal{H}).$$

Donde  $\mathcal{E}$  es el campo eléctrico y  $\mathcal{H}$  es el campo magnético. Demostrar las propiedades eléctricas del material, que conducen a estas relaciones son complicadas. En general, ellas no solo dependen del carácter molecular, sino también de las cantidades macroscópicas como la densidad y temperatura del material. También hay una dependencia del tiempo por efecto histórico del compor-

tamiento de los campos.

Una primera representación de  $\mathcal{D}$  y  $\mathcal{B}$  puede expresarse según la referencia [2], en la siguiente forma:

$$\mathcal{D} = \epsilon \mathcal{E} + 4\pi \mathcal{P} \quad y \quad \mathcal{B} = \mu \mathcal{H} - 4\pi \mathcal{M}$$

donde  $\mathcal{P}$ , denota el vector de polarización en la región eléctrica y  $\mathcal{M}$  la magnetización del medio.

Estas relaciones pueden ser interpretadas como valores medios de los efectos microscópicos en el medio. Análogamente  $\rho$  y  $\mathcal{J}$  representarán los valores medios macroscópicos de la densidad de carga libre y la densidad de corriente en el medio, respectivamente.

Ahora, si obviamos los efectos macroscópicos éstas relaciones se pueden modelar matemáticamente por las ecuaciones lineales de la forma que a continuación se detalla:

$$\mathcal{D} = \epsilon \mathcal{E} \quad y \quad \mathcal{B} = \mu \mathcal{H}$$

donde las funciones escalares

$$\epsilon, \mu : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$$

En el caso simple estas funciones  $\epsilon$  y  $\mu$  son constantes y llamamos a este medio homogéneo, por ejemplo el vacío.

Notamos también que  $\rho$  y  $\mathcal{J}$  pueden depender del material y de los campos. Por lo tanto necesitamos una

relación futura que describa esta aproximación, es decir la relación entre el medio de conducción, el campo eléctrico y la corriente eléctrica inducida.

Una buena representación es descrita por la ley de Ohm es dado por la siguiente igualdad:

$$\mathcal{J} = \sigma \mathcal{E} + \mathcal{J}_e$$

donde  $\mathcal{J}_e$  es la densidad de corriente externa, para un medio isotrópico y la función  $\sigma : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$  es la conductividad.

Si  $\sigma = 0$  entonces el material es llamado dialéctrico. Por ejemplo en el vacío se tiene  $\sigma = 0$  y  $\epsilon = \epsilon_0 \approx 8.854 \cdot 10^{-12} C^2/Nm^2$ ;  $\mu = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} Vs/Am$ .

En un medio anisotrópico la función  $\sigma$  es una matriz valuada.

## 2 Transformación de las Ecuaciones de Maxwell armónicas en el tiempo

Consideramos campos ondulatorios, describiendo los campos armónicos en el tiempo. Definimos  $E$  y  $H$ , como las transformaciones de Fourier del campo eléctrico y magnético respectivamente, es decir:

$$E(x; \omega) = (\mathcal{F}, \mathcal{E})(x, \omega) = \int_{\mathbb{R}} \mathcal{E}(x, t) e^{i\omega t} dt$$

$$H(x, \omega) = (\mathcal{F}, \mathcal{H})(x, \omega) = \int_{\mathbb{R}} \mathcal{H}(x, t) e^{i\omega t} dt$$

Como podemos observar los campos  $E$  y  $H$  son ahora valores complejos,  $E(\cdot; \omega), H(\cdot; \omega) : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}^3$ .

Como se puede ver se trata de campos vectoriales a los que denotamos con letras latinas mayúsculas.  $\mathcal{F}_t(u') = -i\omega \mathcal{F}_t u$  es la transformada de la ecuación de Maxwell armónica en el tiempo y esta dada por:

$$\begin{aligned} -i\omega B + \text{rot} E &= 0, \\ i\omega D + \text{rot} H &= \sigma E + J_e, \\ \text{div} D &= \rho \\ \text{div} B &= 0 \end{aligned}$$

El sistema de Maxwell armónico en el tiempo puede obtenerse de la suposición que todos los campos se comportan periódicamente con respecto al tiempo con la misma frecuencia  $\omega$ , entonces las funciones de valores complejos:

$$\mathcal{E}(x, t) = e^{-i\omega t} E(x), \quad \mathcal{H}(x, t) = e^{-i\omega t} H(x),$$

corresponden a las partes reales e imaginarias del sistema de Maxwell armónico en el tiempo.

Con las ecuaciones constitutivas  $D = \epsilon E$  y  $B = \mu H$  tenemos que:

$$\text{rot} E - i\omega \mu H = 0 \quad (1a)$$

$$\text{rot} H + (i\omega \epsilon - \sigma) E = J_e, \quad (1b)$$

$$\text{div}(\epsilon E) = \rho, \quad (1c)$$

$$\text{div}(\mu H) = 0 \quad (1d)$$

Asumiendo (por simplicidad) un medio isotrópico podemos eliminar  $H$  ó  $E$  de la ecuación (1a) y (1b) lo que conduce a las siguientes expresiones:

$$\text{rot} \left( \frac{1}{i\omega \mu} \text{rot} E \right) + (i\omega \epsilon - \sigma) E = J_e \quad (2)$$

y

$$\text{rot} \left( \frac{1}{i\omega \epsilon - \sigma} \text{rot} H \right) + i\omega \mu H = \text{rot} \left( \frac{1}{i\omega \epsilon - \sigma} J_e \right) \quad (3)$$

Introduciendo los valores  $\epsilon_0 > 0$  y  $\mu_0 > 0$  en el vacío y sus valores adimensionales relativos  $\mu_r(x)$ ,  $E_r(x) \in \mathbb{R}$  y  $\epsilon_c(x) \in \mathbb{C}$  definidos por

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}, \quad \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}, \quad \epsilon_c = \epsilon_r + i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}$$

las ecuaciones (2) y (3) toman la forma

$$\text{rot} \left( \frac{1}{\mu_r} \text{rot} E \right) - k^2 \epsilon_c E = i\omega \mu_0 J_e,$$

$$\text{rot} \left( \frac{1}{\epsilon_c} \text{rot} H \right) - k^2 \mu_r H = \text{rot} \left( \frac{1}{\epsilon_c} J_e \right)$$

con el número de onda  $k = \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ , nosotros concluimos que según la ecuación 1.1.d,

$$\text{div}(\mu_r H) = 0, \text{ puesto que } \text{div}(\text{rot}) \text{ es cero.}$$

Para el campo eléctrico se tiene que,

$$(\epsilon_c E) = -\frac{i\omega \mu_0}{k^2} \text{div} J_e = -\frac{i}{\omega \epsilon_0} \text{div} J_e.$$

En el vacío se tiene que:  $\epsilon_c = 1$ ,  $\mu_r = 1$ , por lo tanto las ecuaciones se reducen al sistema:

$$\text{rot} \text{rot} E - k^2 E = i\omega \mu_0 J_e \quad (4)$$

$$\text{rot} \text{rot} H - k^2 H = \text{rot} J_e. \quad (5)$$

$$\text{rot} \text{rot} = \nabla \text{div} - \Delta \quad (6)$$

Según las ecuaciones constitutivas de la Transformada de Fourier del sistema de Maxwell, usando la propiedad (6) y considerando la corriente externa  $J_e = 0$ , las ecuaciones anteriores se reducen a las siguientes ecuaciones en derivadas parciales denominadas ecuaciones de Helmholtz:

$$\Delta E + k^2 E = 0 \quad \text{y} \quad \Delta H + k^2 H = 0.$$

## 3 Ecuación de Helmholtz mediante ondas en tubos cilíndricos

El estudio de las ondas en tubos cilíndricos es muy importante para nuestra investigación puesto que más adelante trataremos de medir el campo eléctrico y el

campo magnético en la ionósfera utilizando un modelo matemático tipo sistema no estacionario bajo ciertas condiciones iniciales y de frontera de Maxwell.

En la construcción de distintos aparatos radiotérmicos es importante analizar la transmisión de energía electromagnética desde el transmisor a la antena transmisora o lo contrario desde la antena al receptor.

Consideremos el comportamiento de una onda en un medio. Para esto:

- 1) Consideramos una sección transversal arbitraria de un tubo cilíndrico que se extiende ilimitadamente a lo largo del eje  $Z$ . Supondremos que las paredes del cilindro son conductores ideales. Denotamos mediante  $\mathcal{E}$  la superficie y mediante  $\mathcal{S}$  el corte transversal del tubo. Sea  $C$  contorno que limita este corte.
- 2) Las características del medio en el desplazamiento con parámetros eléctrico y magnético  $\epsilon$  y  $\mu$  son iguales a 1,  $\delta = 0$ .
- 3) En el desplazamiento de ondas no hay fuente exterior.
- 4) Los campos varían periódicamente según la transformada de Fourier del sistema de Maxwell ley  $e^{-i\omega t}$ . Las ecuaciones de Maxwell pueden ser expresadas por el conjunto de ecuaciones que a continuación se detalla:

$$(A_1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{rot } H = -ikE \\ \text{rot } E = ikH \\ \text{div } H = 0 \\ \text{Div } E = 0 \end{array} \right.$$

$$\text{donde } k = \frac{\omega}{c}.$$

Como se ha supuesto que las paredes por donde se desplazan las ondas son conductores ideales, la componente tangencial de  $E_t$  es igual a cero, es decir:

$$\frac{\partial E}{\partial t} \backslash \epsilon = 0$$

Hipótesis: Se puede demostrar que en el desplazamiento de una onda definida en (2) y (3), existe una propagación de ondas electromagnéticas.

Demostrar esta afirmación nos conduce a buscar la solución del sistema  $(A_1)$ , por lo visto en el proceso anterior, esto nos conduce a buscar una solución del sistema  $(A_2)$ , es decir resolver la ecuación de Helmholtz para potencial de polarización  $\Pi$  denotado por  $(A_3)$  mas las condiciones dadas en el contorno.

Buscaremos la solución de las ecuaciones  $(A_1)$  de la forma

$$(A_2) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = \text{grad div } H + k^2\Pi \\ H = -ik\text{rot}\Pi \end{array} \right.$$

donde  $\Pi$  es el potencial de polarización.

Consideraremos el caso en que el vector  $\Pi$  dirigido a lo largo del eje  $z$  ( $H = 0$ )

$$\text{rot}(-ik\text{rot}\Pi) = -ikE = -ik[\text{grad}(\text{div}\Pi) + k^2\Pi]$$

$$\text{rot}(\text{grad}(\text{div}\Pi) + k^2\Pi) = ikH = ik(-ik\text{rot}(\Pi))$$

Luego tenemos:

$$\overbrace{\text{rot}(-ik\text{rot}(\Pi))}^0 = \overbrace{-ik\text{grad}(\text{div}\Pi) - ik^3\Pi}^{(*)}$$

$$\text{rot}(\text{grad}(\text{div}\Pi) + k^2\Pi) = k^2\text{rot}\Pi$$

De (\*) en la ecuación de Helmholtz:

$$\Delta\Pi + k^2\Pi = 0$$

o:

$$\Delta_2\Pi \frac{\partial^2\Pi}{\partial z^2} + k^2\Pi = 0$$

**Observación:**

$$\text{rot}\text{rot}\Pi = \Delta(\Delta.\Pi) - \Delta^2\Pi$$

$$= \frac{\partial^2\Pi}{\partial z^2} - \frac{\partial^2\Pi}{\partial z^2}$$

donde:

$$\Pi = \Pi e_z$$

luego concluimos que:

$$\text{rot}\text{rot}\Pi = 0$$

Resolveremos

$$(A_3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta\Pi + k^2\Pi = 0 \\ \text{CC, (por definir)} \end{array} \right.$$

**Observación:** Se tiene la ecuación de Helmholtz que incluye la función de potencial de polarización a partir de la cual se determinará el campo electromagnético.

## 4 Formulación del problema Helmholtz con condiciones de contorno por definir

$$(PCCH) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta\Pi + k^2\Pi = 0 \\ \text{CC, (por definir)} \end{array} \right.$$

Para la resolución clásica de este problema utilizamos el método de variables separables, pero necesitamos definir las condiciones de contorno no conocidas, entonces asumimos una solución que satisface (PCCH).

Sea:

$$\Pi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Pi}{\partial x}(x, y, z) &= \left( \frac{\partial X(x)}{\partial x} \right) Y(y) Z(z) \\ \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2}(x, y, z) &= \left( \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \right) Y(y) Z(z) \\ \frac{\partial \Pi}{\partial y}(x, y, z) &= X(x) \left( \frac{\partial Y(y)}{\partial y} \right) Z(z) \\ \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y^2}(x, y, z) &= X(x) \left( \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \right) Y(y) Z(z) \\ \frac{\partial \Pi}{\partial z}(x, y, z) &= X(x) Y(y) \left( \frac{\partial Z(z)}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial^2 \Pi}{\partial z^2}(x, y, z) &= X(x) Y(y) \left( \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right)\end{aligned}$$

De la ecuación de Helmholtz

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial z^2} + k^2 \Pi &= 0 \\ \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} Y(y) Z(z) + X(x) \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} Z(z) + \\ + X(x) Y(y) \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + k^2 X(x) Y(y) Z(z) &= 0\end{aligned}$$

haciendo cambio de variables  $\psi(M) = X(x)Y(y)$ , entonces

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \psi(M)}{\partial x^2} Z(z) + \frac{\partial^2 \psi(M)}{\partial y^2} Z(z) + \psi(M) \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + \\ + k^2 \psi(M) Z(z) &= 0 \\ \left( \frac{\psi(M)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(M)}{\partial y^2} \right) Z(z) + \psi(M) \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + \\ + k^2 \psi(M) Z(z) &= 0 \\ (*)_1 \left\{ \begin{array}{l} (\Delta_2 \psi(M)) Z(z) + \\ + \psi(M) \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + \\ + k^2 \psi(M) Z(z) = 0 \\ \psi(M) Z(z) = \Pi(x, y, z) \\ \Pi_n(M, z) = \psi_n(M) Z_n(z) = \lambda_n \end{array} \right.\end{aligned}$$

Planteamos una ecuación diferencial ordinaria que satisface  $(*)_1$

$$\begin{aligned}Z_n''(z) + (k^2 - \lambda) Z(z) &= 0 \quad (**)_2 \\ \Delta_2 \psi(M) Z(z) + \psi(M)(\lambda - k^2) Z_n(z) + \\ + K^2 \psi_n(M) Z_n(z) &= 0 \\ \Delta_2 \psi(M) Z(z) + \lambda \psi(M) Z(z) &= 0 \\ (\Delta_2 \psi(M) + \lambda \psi(M)) Z(z) &= 0\end{aligned}$$

si  $Z(z) \neq 0$ , entonces

$$\left. \begin{array}{l} \Delta_2 \psi(M) + \lambda \psi(M) = 0 \\ \psi|_C = 0 \end{array} \right\}$$

la solución del problema  $(*)_1$  tiene la forma  $\Pi_n(M, z) = \psi_n(M) Z_n(z)$  donde  $Z_n(z)$  se determina por la ecuación

$$f_n'' + (k^2 - \lambda_n) f_n = 0$$

cuya solución general será:

$$Z_n(z) = A_n e^{i\gamma_n z} + B_n e^{-i\gamma_n z}$$

donde,  $\gamma_n = \sqrt{k^2 - \lambda_n} > 0$  son raíces conjugadas de la solución de  $(**)_2$  en  $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ .

De la ecuación:

$$\begin{aligned}\Delta_2 \psi(M) + \lambda \psi(M) &= 0 \\ \psi|_C &= 0\end{aligned}$$

Asignando a la función:  $U = \psi(M)$ , se tiene el siguiente problema () el cual resolvemos de modo analítico

$$() \left\{ \begin{array}{l} \Delta U + \lambda U = 0 \\ U|_C = 0 \\ \nabla U \cdot \bar{\eta} = A_1 \text{ en } \partial \omega_3 \\ \nabla U \cdot \bar{\eta} = A_2 \text{ en } \partial \omega_2 \end{array} \right.$$

Para el cual consideraremos el siguiente dominio particular en dos dimensiones.

## 5 Ecuación de Helmholtz en dos dimensiones

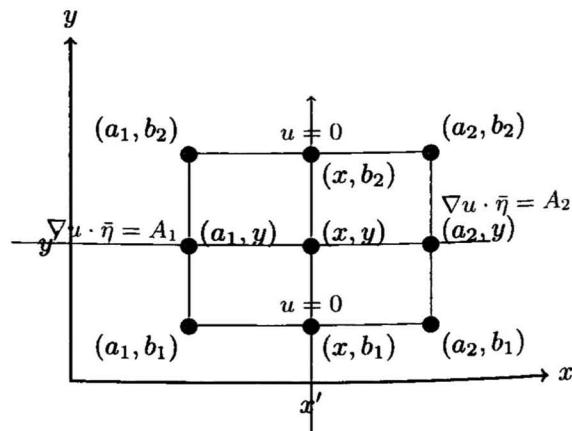


Figura 1. Dominio rectangular y condiciones mixtas Dirichlet-Neumann constantes.

**Teorema 1.** Dada la ecuación de Helmholtz bidimensional:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \lambda w = 0 \quad (7)$$

en el sistema de coordenadas cartesianas, donde  $(x, y) \in \Omega \subset \mathbb{R}^2$ ,  $\Omega$  abierto y  $w \in C^2(\Omega)$ , y las funciones

$$\begin{aligned}w(x, y) &= (A \cos \mu_1 x + B \sin \mu_1 x)(C \cos \mu_2 y + D \sin \mu_2 y); \lambda = \mu_1^2 + \mu_2^2; \\ w(x, y) &= (A \cos \mu_1 x + B \sin \mu_1 x)(C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y); \lambda = \mu_1^2 - \mu_2^2; \\ w(x, y) &= (A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x)(C \cos \mu_2 y + D \sin \mu_2 y); \lambda = -\mu_1^2 + \mu_2^2; \\ w(x, y) &= (A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x)(C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y); \lambda = -\mu_1^2 - \mu_2^2;\end{aligned}$$

donde  $A, B, C$  y  $D$  son constantes arbitrarias, entonces el problema de Helmholtz tiene solución si solo sí satisface la ecuación (2.1).

*Proof.* Sea:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \lambda w = 0, \quad \lambda = \mu_1^2 + \mu_2^2$$

Supongamos que:

i)

$$w = (A \cos \mu_1 x + B \sin \mu_1 x)(C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y), \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial x} &= (-A \mu_1 \sin \mu_1 x + B \mu_1 \cos \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} &= (-\mu_1^2 A \cos \mu_1 x - \mu_1^2 B \sin \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y), \\ &= -\mu_1^2 w, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial y} &= (A \cos \mu_1 x + B \sin \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (-\mu_2 C \sinh \mu_2 y + \mu_2 D \cosh \mu_2 y), \\ \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} &= (A \cos \mu_1 x + B \sin \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (-\mu_2^2 C \cosh \mu_2 y - \mu_2^2 D \sinh \mu_2 y), \\ &= -\mu_2^2 w \end{aligned} \quad (11)$$

sumando la ecuación (10) y (11), tenemos:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \lambda w = -(\mu_1^2 + \mu_2^2)w + (\mu_1^2 + \mu_2^2)w = 0$$

por lo tanto  $w$  es solución.

ii) Verifiquemos ahora que

$$w = (A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x)(C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y)$$

con  $\lambda = -\mu_1^2 - \mu_2^2$  es solución de la ecuación de Helmholtz

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial x} &= (A \mu_1 \sinh \mu_1 x + B \mu_1 \cosh \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \mu_1^2 w, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial y} &= (A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (\mu_2 C \sinh \mu_2 y + \mu_2 D \cosh \mu_2 y), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} &= (A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (\mu_2^2 C \cosh \mu_2 y + \mu_2^2 D \sinh \mu_2 y), \\ &= \mu_2^2 w \end{aligned} \quad (14)$$

sumando la ecuación (13) y (14), tenemos:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \lambda w = (\mu_1^2 + \mu_2^2)w + (-\mu_1^2 - \mu_2^2)w = 0$$

iii) Para el caso cuando  $\lambda = -\mu_1^2 + \mu_2^2$

$$\begin{aligned} w &= (A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y) \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial x} &= (\mu_1 A \sinh \mu_1 x + \mu_1 B \cosh \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} &= (\mu_1^2 A \sinh \mu_1 x + \mu_1^2 B \cosh \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y) \\ &= \mu_1^2 w, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial y} &= (A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (-\mu_2 C \sinh \mu_2 y + \mu_2 D \cosh \mu_2 y), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} &= (A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (-\mu_2^2 C \cosh \mu_2 y - \mu_2^2 D \sinh \mu_2 y), \\ &= -\mu_2^2 w \end{aligned} \quad (18)$$

sumando la ecuación (17) y (18), tenemos:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \lambda w = (\mu_1^2 - \mu_2^2)w + (-\mu_1^2 + \mu_2^2)w = 0$$

iv) Para el caso cuando  $\lambda = \mu_1^2 - \mu_2^2$

$$\begin{aligned} w &= (A \cos \mu_1 x + B \sin \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial x} &= (-\mu_1 A \sin \mu_1 x + \mu_1 B \cos \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y) \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} &= (-\mu_1^2 A \cos \mu_1 x - \mu_1^2 B \sin \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y) \\ &= -\mu_1^2 w, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial y} &= (A \cos \mu_1 x + B \sin \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (\mu_2 C \sin \mu_2 y + \mu_2 D \cos \mu_2 y), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} &= (A \cos \mu_1 x + B \sin \mu_1 x) \\ &\quad \cdot (\mu_2^2 C \cosh \mu_2 y + \mu_2^2 D \sinh \mu_2 y), \\ &= \mu_2^2 w \end{aligned} \quad (21)$$

sumando la ecuación (20) y (21), tenemos:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \lambda w = (-\mu_1^2 + \mu_2^2)w + (\mu_1^2 - \mu_2^2)w = 0$$

Ahora reunimos las condiciones para resolver la ecuación de Helmholtz homogénea:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \lambda u = 0,$$

usaremos el método analítico de variables separables:  $u(x, y) = X(x)Y(y)$ , derivando respecto a  $x$

$$\frac{\partial u(x, y)}{\partial x} = Y(y) \frac{\partial X(x)}{\partial x} \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial x^2} = Y(y) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \quad (23)$$

luego derivando respecto a  $y$

$$\frac{\partial u(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial Y(y)}{\partial y} X(x) \quad (24)$$

$$\frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} X(x) \quad (25)$$

Sumando (22) y (24)

$$Y(y) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + X(x) \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \lambda X(x)Y(y) = 0$$

$\lambda$  tiene más posibilidades si  $\lambda = \mu_1^2 + \mu_2^2$  así tendríamos:

$$\begin{aligned} & Y(y) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + X(x) \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \\ & + \mu_1^2 X(x)Y(y) + \mu_2^2 X(x)Y(y) = 0 \\ & Y(y) \left[ \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \mu_1^2 X(x) \right] + \\ & + X(x) \left[ \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \mu_1^2 Y(y) \right] = 0 \end{aligned}$$

entonces tendremos que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \mu_1^2 X(x) &= 0 \\ \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \mu_1^2 Y(y) &= 0 \end{aligned}$$

y el polinomio característico sería:

$$m^2 + \mu_1^2 = 0, \quad m = \pm \mu_1$$

luego

$$X(x) = e^{0x}(A \cos \mu_1 x + B \sin \mu_1 x)$$

$$Y(y) = e^{0y}(C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y)$$

entonces  $w = X(x)Y(y)$ .

Si  $\lambda = \mu_1^2 - \mu_2^2$ , entonces

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \mu_1^2 X(x) = 0$$

$$\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} - \mu_1^2 Y(y) = 0$$

luego  $m^2 + \mu_1^2 = 0$ , entonces

$$X(x) = e^{0x}(A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x)$$

y  $m^2 - \mu_1^2 = 0$ , entonces

$$Y(y) = e^{0y}(C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y)$$

Por lo tanto  $w = (A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x)(C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y)$

Si  $\lambda = -\mu_1^2 + \mu_2^2$ , entonces

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - \mu_1^2 X(x) = 0$$

$$\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \mu_1^2 Y(y) = 0$$

luego  $m^2 - \mu_1^2 = 0$ , entonces

$$X(x) = A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x$$

y  $m^2 + \mu_1^2 = 0$ , entonces

$$Y(y) = C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y$$

Por lo tanto  $w = (A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x)(C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y)$

Si  $\lambda = -\mu_1^2 - \mu_2^2$ , entonces

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - \mu_1^2 X(x) = 0$$

$$\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} - \mu_1^2 Y(y) = 0$$

el polinomio característico sería:  $m^2 - \mu_1^2 = 0$ , entonces

$$X(x) = A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x$$

y  $m^2 - \mu_2^2 = 0$ , entonces:  $Y(y) = C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y$

Por lo tanto:

$$w = (A \cosh \mu_1 x + B \sinh \mu_1 x)(C \cosh \mu_2 y + D \sinh \mu_2 y)$$

□

### Observación:

Sin pérdida de generalidad podemos definir en particular las condiciones de Dirichlet-Newman para nuestro problema en estudio:

$$a_1 \leq x \leq b_1$$

$$a_2 \leq y \leq b_2$$

$$\nabla \mu \cdot \eta = g(x)|_{\Gamma_1}$$

$$\nabla \mu \cdot \eta = f(x)|_{\Gamma_3}$$

$$\mu = 0|_{\Gamma_2 = \Gamma_4}$$

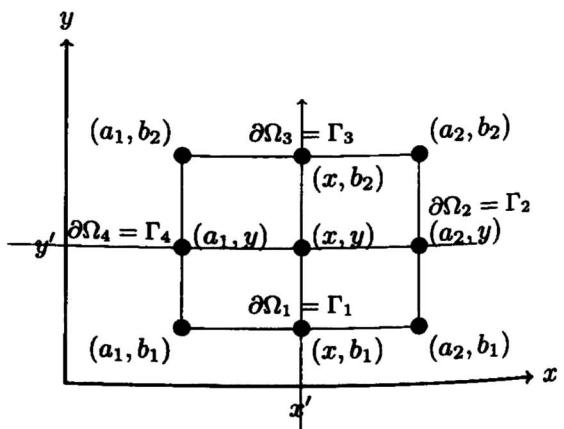


Figura 2. Dominio rectangular y condiciones mixtas Dirichlet-Neumann variables.

## 6 Conclusiones

1. Se ha obtenido la solución del problema de Helmholtz tipo estacionaria, la cual es una Ecuación del tipo elíptica. A esta ecuación se le asocia las condiciones de contorno mixtas Dirichlet-Neumann, no conocidas a priori.
2. Como se ha podido observar, utilizando las técnicas de los campos armónicos y las ondas en tubos cilíndricos nos conducen ambas a la formulación del problema de Helmholtz en el caso estacionario, objetivos del trabajo realizado.
3. Una contribución muy importante en este trabajo es la obtención del potencial de polarización a través de la solución del problema de Helmholtz, puesto que de la obtención de esta función depende encontrar los campos eléctricos y magnéticos en el sistema Maxwell.

4. Existen antecedentes sobre la inestabilidad en el estudio directo de la propagación de ondas electromagnéticas gobernados por el sistema de Maxwell no estacionario, modelo muy importante en el análisis de diversos fenómenos físicos, por lo que recomendamos esta técnica basada en la resolución del problema de Helmholtz como una alternativa eficiente.

## Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Simulación e Investigación Numérica, LABOSIN-FC-UNI y es un primer resultado del proyecto de Investigación, patrocinado por la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Agradecemos por el apoyo brindado para la presentación de este trabajo a los Editores de la Revista REVCIUNI.

Villalba L. A., 2016,  
[www.http://repositoriodigital.academica.mx/jspui/bitstream/987654321/183889/1/La Ionomera y Las comunicaciones \(E.M.T.\).pdf](http://repositoriodigital.academica.mx/jspui/bitstream/987654321/183889/1/La%20Ionomera%20y%20Las%20comunicaciones%20(E.M.T.).pdf)

2. Kirsch A. and Hettlich F., *The Mathematical Theory of Maxwell's Equations*, 2014.
3. Tijonov A. N. y Samarsky A. A.. *Ecuaciones de la física Matemática*, 1983.



# Reglas para la Preparación de Artículos para la Revista REVCIUNI

En la revista REVCIUNI se publican artículos de investigación actual y de divulgación científica, básica o aplicada, en las áreas de Física, Matemática, Química, Ciencia de la Computación, y afines. Los artículos se reciben en la Unidad de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI.

Los artículos deben de ser originales, inéditos, que no se hayan publicado previamente ni se encuentren bajo consideración para ser publicados en otras revistas. Los artículos no deben presentar conclusiones conocidas, triviales, obvias y/o sin fundamento.

Los artículos serán recibidos por el Comité Científico el cual los enviará a uno o más árbitros para su revisión. El Comité Científico comunicará a los autores que sometieron el artículo la decisión de publicación así como las observaciones de los árbitros. Todos los artículos serán tratados de forma confidencial hasta su publicación.

Los artículos deben de ser escritos preferentemente en LaTex. La redacción y el formato del artículo deben seguir las siguientes indicaciones:

- El tipo de letra es normal Roman o equivalentes.
- Los márgenes son: de los lados derecho e izquierdo 1,5 cm y de arriba y abajo 2 cm.
- El título debe de estar centrado y escrito con letra normal de tamaño 14pt y en negrita.
- Debajo del título deben de ir los nombres completos de los autores con letra normal de tamaño 10pt. Después del nombre de cada autor, deben indicarse el lugar de trabajo y el correo electrónico de correspondencia (de uno de los autores) con letra cursiva y tamaño 10pt.
- El resumen debe escribirse en inglés y/o español, con letra normal tamaño 9pt. con un ancho del texto de 16,2 cm. debe contener entre 50 y 150 palabras e indicar al final las palabras claves. Primero va el resumen en el idioma en que se redactó el artículo.
- El texto se escribe con letra normal tamaño 10pt. En dos columnas separadas en 0,7 cm. Y debe ser dividido en secciones numeradas con números arábigos. El nombre de las secciones debe ser escrita en negrita tamaño 12pt. y centradas. Las subsecciones con letra negrita y centradas. Se recomienda que los artículos contengan las siguientes secciones: Introducción, Conclusiones y Agradecimientos (esta última no se numera).
- Al final va la sección sin numerar designada como Apéndice: Nombre del apéndice, en caso de haber varios apéndices van en secciones designadas como Apéndice A, Apéndice B, etc.
- Las fórmulas deben ser numeradas con números arábigos entre paréntesis en la margen derecha. La referencia de las fórmulas en el texto se hace colocando el número correspondiente de la fórmula entre paréntesis.
- Toda letra latina que se utiliza en las fórmulas debe estar escrita en cursiva.
- Las funciones seno, coseno, logaritmo natural, y otras en esta categoría, se escriben sen, cos, ln, etc.
- Las tablas y figuras se enumeran con números arábigos. En la parte inferior de la figura (tabla), se colocará: Figura (Tabla), seguido del número correspondiente y un punto con letra negrita. La leyenda debe escribirse con letra cursiva, tamaño 10pt.
- Las citaciones del texto se hacen colocando el número correspondiente de la lista de referencias entre corchetes.
- Lista de referencias
  - Las referencias que se citan en el artículo se etiquetan con números arábigos, en el orden de citación y va al final del artículo debajo de una línea horizontal, en dos columnas separadas en 0,7 cm. El tamaño de las letras es de 9pt.
  - Cada entrada en la lista de referencias debe estar citada en el texto.
  - Las comunicaciones personales se citan en el texto, pero no se incluyen en la lista de referencias.
  - Apellidos primero, seguidos de las iniciales del nombre.
  - Se utiliza el signo & antes del último autor. En español, se acepta la *y* en vez de &. En inglés, se acepta la *and* en vez de &.
  - En el caso de que la obra no tenga un autor, se coloca primero el título de la obra y luego la fecha.
  - Después de los nombres de los autores se coloca el nombre de la revista o libro con indicación al volumen, páginas y año entre paréntesis.  
Frittelli S., Kozameh C. and Newman E. T., J Math. Phys. 36, 4975 (1995).
  - Cuando la referencia es a un capítulo de un libro editado, se escribe el nombre del editor, precedido por la abreviatura Ed.  
Arnold V. I., Mathematical Methods of Classical Mechanics, Ed. Springer, Berlín (1980).

Los artículos serán presentados previamente para su revisión en formato Portable Document Format (PDF) al e-mail: postgradofc@uni.edu.pe.

# Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI - REVCIUNI

Volumen 19, Número 1, enero-diciembre 2016

ISSN: 1813-3894

Publicada por el Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias  
de la Universidad Nacional de Ingeniería

## CONTENIDO

- **Construcción de un prototipo de mezcla bifásica radioaudioactiva para evaluación de mapas de corrección extrínsecos en Cámaras Gamma SPECT** 1 - 11  
*María Velásquez, Irla Mantilla N., Josep Martí, Alex Pachas*
- **“Super PI”: Clúster mejorado y optimizado para menor consumo de energía con Raspberry Pi3** 12 - 20  
*César Martín Cruz Salazar, Yuri Nuez Medrano*
- **Espectroscopía por Electrones Auger de Películas Delgadas de Ti-Cr-N Obtenidas Mediante DC Magnetron Sputtering** 21 - 24  
*J. L. Ampuero, A. Huaranga, C. Bendorf, A. Talledo, A. Lopez*
- **Influence of deposition parameters on the properties of Ag-C films deposited by rf magnetron sputtering** 25 - 29  
*B.R. Pujada, J.L. Ampuero, N.Z. Calderon, S. Ponce, P. Valenzuela, W. Gacitúa*
- **Resolución de las Ecuaciones Diferenciales Parciales del tipo Hiperbólico con término fuente mediante la Fórmula de D’Alembert** 30 - 35  
*Irla Mantilla N., Ysaac Suaña Bellido.*
- **Síntesis del superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  por reacción de combustión en solución: la mezcla urea-glicina** 36 - 40  
*Jean Rodriguez Estela, Antonio Lazo Jara*
- **Simulación de Supercapacitores lineales** 41 - 46  
*Giancarlo Manuel Quispe Talledo, Héctor Loro*
- **Nanotermómetros de  $NaYF_4 : Er, Yb, Nd$  por Fluorescencia** 47 - 52  
*Diana Vásquez Mazzotti, Walter Acosta Quiroz, Rubén Puga, Luis Alvarado, Carmen Eyzaguirre Gorvenia, Jose Manuel Hernández, Héctor Loro*
- **La ecuación de Helmholtz y las soluciones armónicas en el tiempo de las Ecuaciones de Maxwell** 53 - 59  
*Irla Mantilla N., Marco Quiñones*