

Revista de la Facultad de
CIENCIAS de la UNI
REVCUNI

Editor: *Heriberto Sánchez Córdova*

Asesoría: *Félix Escalante Del Águila*
Manfred Horn
Luis Quispe Paredes
Holger Valqui Casas

Oficina de publicación:

Facultad de Ciencias - UNI
Av. Túpac Amaru 210 - Rímac
Teléfono: (0051) (1) 481-0824
E-mail: hsanchez@fc.uni.pe

I.S.B.N.: 9972-9098-0-2

Revista de la Facultad de
CIENCIAS de la UNI
REVCUNI

Presentación

El presente número es signo del esfuerzo por crear la tradición de publicar los resultados de las investigaciones y, en general, los estudios de los científicos de la Facultad de Ciencias de la UNI.

REVCIUNI constituye un estímulo para producir y publicar resultados de nivel científico generosamente amplio.

Aquí queremos invitar a los miembros de la Facultad de Ciencias, y de la comunidad UNI, a presentar sus trabajos científicos, para ofrecerlos al conocimiento y crítica del país.

El editor.

Investigación

Caracterización física y estudio de la respuesta eléctrica a diferentes gases del tungstato estannoso

José Luis Solís Véliz (*)

RESUMEN

Los polvos de las fases α y β del tungstato estannoso se obtuvieron a partir de la fusión de una mezcla equimolar del SnO y WO_3 en una atmósfera inerte (Ar) y en ampollas selladas al vacío. Los polvos fueron caracterizados estructuralmente mediante las técnicas de Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer de Transmisión. Los resultados de Mössbauer muestran que el estaño está presente en la forma divalente, Sn^{2+} , en ambas fases del tungstato estannoso. Los dobletes de las fases α y β muestran una asimetría debido al efecto de Goldanskii-Karyagin. Se imprimió rectángulos de $5 \times 8 \text{ mm}^2$ de $30 \mu\text{m}$ de espesor de SnWO_4 sobre substratos de alúmina con calentador de Pt y contactos de Au previamente impresos. Las propiedades como sensor de gas del SnWO_4 fueron medidas a diferentes temperaturas entre temperatura ambiente y 500°C cuando se expusieron a diferentes concentraciones de gases como el H_2S , H_2 , CO , CH_4 y SO_2 en aire sintético. La película gruesa del $\alpha\text{-SnWO}_4$ obtenida del polvo en la ampolla sellada al vacío tiene una mejor respuesta a

(*) Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, casilla postal 31-139, Lima-Perú.

gases respecto a la que se obtuvo en atmósfera de Argón. La temperatura de sinterizado de las películas tiene efecto en la respuesta a gases, se encontró que la temperatura óptima de sinterizado es 550°C. El α -SnWO₄ es muy sensible y selectivo a bajas concentraciones de H₂S en aire sintético a 300°C. La fase metaestable β no es de interés práctico debido a su baja conductancia debajo de 400°C.

Introducción

Mejorar los métodos para la medición y control de los gases que se emanan o utilizan en muchas actividades industriales y domésticas puede mejorar significativamente el proceso empleado. Esto conlleva a una mejor calidad de vida incluyendo la salubridad y seguridad en la industria, así como en el ambiente doméstico, y mayor cuidado por el medio ambiente. Existen dos técnicas de detección. La primera utiliza la instrumentación química donde la muestra del gas se lleva a través de un tubo hacia el equipo de análisis. La detección está basada en la cromatografía de gases, espectroscopías de emisión de flama, infrarroja o ultravioleta y de masas, etc. Para eso se requiere de un complejo y costoso equipo, además de operadores capacitados para conducir el análisis. La otra técnica utiliza sensores de gas que consiste de un semiconductor entre dos electrodos de metal por medio de los cuales se mide la conductancia a una determinada temperatura y humedad constante, la que varía si la composición del medio que lo rodea cambia [1, 2, 3]. El uso de sensores de estado sólido está incrementando rápidamente. Se espera que la importancia de estos sensores de gas se incremente en el futuro inmediato debido a su sencillo funcionamiento, reducido tamaño, bajo costo, y compatibilidad microelectrónica. Existen potenciales usos para estos sensores, algunos de los cuales se muestran en la tabla 1 [4]. Debido a las características asociados con estos sensores ya han sido utilizados en algunos de ellos, tales como en seguridad, amenidad y control de procesos.

Tabla 1 Potenciales usos de los sensores químicos

| | |
|-------------------|---|
| 1. Seguridad | Gases explosivos, gases tóxicos. |
| 2. Medicina | Diagnóstico, tratamientos médicos, órganos artificiales. |
| 3. Amenidad | Equipos para la cocina, ventilación y aire acondicionado. |
| 4. Procesos | Control de calidad, eficiencia del proceso, ahorro de energía. |
| 5. Medio ambiente | Control de emisiones, determinación de contaminantes en el aire y agua. |
| 6. Alimentos | Producción, procesamiento, almacenaje. |
| 7. Monitoreo | <i>in situ</i> y continuo (mar profundo, subterráneo, etc.). |

Sensores de gas semiconductor están siendo usados en los motores de automóviles (O_2), alarmas domésticas (hidrocarburos), minas de carbón (CO), plantas industriales de acero (CO y O_2), lugares de estacionamiento subterráneos para automóviles (CO), etc. Muchos de los sensores de gas comerciales disponibles están basados en SnO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 . Óxidos semiconductores con ancho de banda prohibida típico de los aislantes son utilizados como material sensible en los sensores de gas. Una gran variedad de cerámicos, películas delgadas y gruesas han sido desarrollados. El estado actual de la investigación y desarrollo ha sido revisado por Moseley *et al.* [5] y Sberveglieri [6]. Los posibles mecanismos de sensado del sensor de gas por el cual la atmósfera gaseosa afecta la conductancia de un óxido metálico semiconductor tipo n fueron revisados por Romppainen [7]:

1. *Oxidación/reducción de un semiconductor.* Los gases participan en una reacción de defecto que altera la estequiometría de la superficie o del sólido. Donde el estado electrónico nativo donador dominante es un defecto estequiométrico, entonces la concentración del gas se refleja en la estructura electrónica y concentración de portadores de carga del material.
2. *Intercambio iónico.* Como resultado del intercambio iónico se forma una capa superficial, la cual tiene una diferente estructura electrónica y conductividad respecto del material base.
3. *Adsorción de gas directa.* Una molécula de gas es adsorbida a la superficie del material y actúa como un centro que atrapa o dona electrones a la banda de conducción. Un agente oxidante (por ejemplo el oxígeno) extrae uno o dos electrones del semiconductor.
4. *Reacciones superficiales con las especies adsorbidas.* Un gas, usualmente oxígeno, es adsorbido a la superficie del material, atrapando electrones de la banda de conducción. Un agente reductor produce una reacción con los estados superficiales asociados con el oxígeno pre-adsorbido y uno o dos electrones son donados al semiconductor.

Existen evidencias experimentales que cualquiera de los mecanismos puede prevalecer o al menos estar presente una combinación de ellas cuando un material sensible interactúa con el gas [8]. La adsorción/desorción directa de gases y una reacción superficial con las especies adsorbidas son los mecanismos dominantes en los sensores de gas semiconductores.

La mayor desventaja de los sensores químicos de estado sólido es su falta de estabilidad, reproducibilidad y selectividad, así como su baja sensibilidad para ciertos propósitos. Los métodos que pueden usarse para mejorar la selectividad pueden generalmente dividirse en cuatro áreas [7]:

1. Control de la atmósfera que lo rodea.
2. Control de la temperatura de operación.
3. Uso de arreglos de sensores.
4. Uso de nuevos materiales.

El primer método incluye el uso de filtros químicos y mecánicos que han dado buenos resultados en sensores comerciales [9]. El uso de ciclos de temperatura entre dos valores de temperatura ha mostrado ser eficiente en reducir, por ejemplo, la sensibilidad a CH_4 cuando se desea sensor CO [10]. Un arreglo de varios sensores con diferentes sensibilidades a diferentes gases juntamente con un programa de reconocimiento puede ser usado para extraer información acerca del ambiente sujeto al análisis [11]. El cuarto método incluye el uso de nuevos materiales así como aditivos catalizadores. Solís *et al.* [12, 13] estudió las propiedades eléctricas de películas delgadas de $\alpha\text{-SnWO}_4$ expuesta a CO y obtuvo un comportamiento inusual de este material. No se encontró referencias en la literatura científica acerca de las propiedades eléctricas de los polvos de la fase α - y $\beta\text{-SnWO}_4$ ante la presencia de gases. En el presente trabajo se estudió las propiedades eléctricas de este nuevo material, tungstato estannoso, cuando fue expuesta a diferentes gases.

Óxidos binarios y ternarios representan la más importante clase de materiales sensibles a gases que operan bajo condiciones ambientales. Recientemente, se han realizado estudios con semiconductores producidos mezclando óxidos. Por ejemplo, el sistema mixto ZnO-SnO_2 , el cual contiene óxidos como el ZnSnO_3 y el Zn_2SnO_4 , es sensible a gases [14]. El semiconductor Cd_2SnO_4 tiene interesantes propiedades eléctricas y ópticas. Ha sido estudiada como material anódico para celdas electroquímicas [15] y para aplicaciones en energía solar. El óxido ternario, $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$, el cual contiene estaño, ha sido estudiado para aplicaciones como sensor de gas [16]. En los óxidos mencionados el estado de valencia del estaño es Sn^{4+} . La síntesis del SnWO_4 fue reportado en 1972 [17]. La fase α del tungstato estannoso es estable hasta 670°C . El $\alpha\text{-SnWO}_4$ es un semiconductor tipo n cuya estructura cristalina es ortorrómbica y tiene un color rojo oscuro. En ambas fases los átomos metálicos de Sn forman octaedros distorsionados con los oxígenos. Sin embargo a diferencia del SnO_2 y algunos óxidos ternarios de estaño, el Sn aparece en la forma divalente,

Sn^{2+} , en la estructura del SnWO_4 [17, 18]. La fase estable a altas temperaturas, $\beta\text{-SnWO}_4$, cuya estructura cristalina es cúbica [18] tiene una estructura metaestable a temperatura ambiente.

Se conoce muy poco acerca de los materiales que poseen estaño divalente en sus óxidos ternarios con metales de transición. El estudio de la variación de la conductancia del tungstato estannoso cuando es expuesta a la presencia de diversos gases es posible debido a que esta fase es estable hasta 670°C , por lo cual se puede calentar hasta 400°C en aire. La fase α no muestra una descomposición detectable o conversión a la fase β . Se han obtenido las fases α y β del tungstato estannoso y caracterizado por Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer de transmisión. Además se reporta las características como sensor de gas de ambas fases del SnWO_4 expuestas a gases como el CO , H_2S , H_2 , CH_4 y SO_2 , a diferentes temperaturas y concentraciones de las mismas en aire sintético (O_2 : 20% y H_2 : 80%).

Parte experimental

Los polvos de tungstato estannoso se obtuvieron a partir de la fusión de una mezcla equimolar de SnO y WO_3 . Para evitar que el estaño se oxide (de Sn^{2+} a Sn^{4+}) durante el tratamiento térmico, el proceso se llevó a cabo en una atmósfera que no contenía oxígeno. Esto se logró sellando la mezcla en una ampolla de cuarzo al vacío o utilizando una atmósfera de argón. El $\alpha\text{-SnWO}_4$ se obtuvo mediante un tratamiento térmico de la mezcla en la ampolla sellada o en una atmósfera de argón a 600°C por 15 h. La fase β del tungstato estannoso se obtuvo después que la mezcla sellada en la ampolla se mantuvo a 800°C por 15 h, después se enfrió lentamente hasta 700°C y luego se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente.

Para imprimir el material sobre la alúmina se preparó una pasta mezclando 27% en peso de un vehículo orgánico (compuesto de etylcelulosa y terpeneol) a 73% en peso del polvo obtenido. Los substratos utilizados son alúmina (Al_2O_3) donde en una cara se encuentra impreso los electrodos de Au y en la otra una resistencia de Pt ($\sim 10\Omega$) que puede calentarse hasta 500°C . El sistema se calienta aplicando un voltaje a través de ella con una fuente de poder DC. Se imprimieron películas rectangulares de $5 \times 8 \text{ mm}^2$ sobre los electrodos de Au que se encuentran en los substratos de alúmina (figura 1).

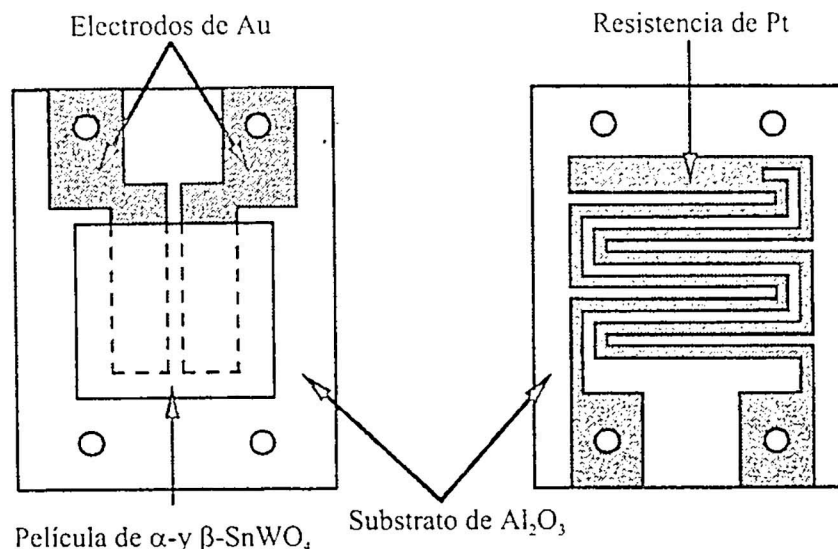


Figura 1. Vista superior de la película de tungstato estannoso sobre un sustrato de alúmina con electrodos de Au (izquierda) y la resistencia de Pt en el lado reverso de la alúmina (derecha).

Los experimentos de Mössbauer se llevó a cabo utilizando la geometría de transmisión en un espectrómetro ELCINT. Los polvos de tungstato estannoso fueron mezclados con BN para formar una masa homogénea y así poder dispersarla sobre toda el área de medición. Se hicieron pastillas de 2 mm de espesor. El espectrómetro se operó en el modo de aceleración constante. La velocidad se calibró usando una fuente de $^{57}\text{CoRh}$ y un absorbente de hierro natural. La fuente utilizada para obtener los espectros Mössbauer fue $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ (2 mCi). Las medidas se realizaron a temperatura ambiente. La estructura cristalina fue determinado usando un Difractómetro de Rayos X marca Phillips modelo 1353/00 con más radiación de $\text{CuK}\alpha$.

Para las medidas eléctricas se adhirieron alambres de Pt mediante una pasta conductora de oro (ESL 8835-18) a los electrodos de Au y el calentador de Pt impresas en la alúmina. La caracterización de la respuesta a gases del tungstato estannoso se realizaron en un sistema controlado por una computadora como se muestra en la figura 2. Un gas mezclado con aire sintético fluye a través de una cámara de acero inoxidable, donde se encuentra la muestra y se puede controlar parámetros como la temperatura del material, la concentración del gas y se mide continuamente la conductancia del material. La conductancia del material fue obtenida midiendo la corriente que circula a través de los electrodos de Au cuando se aplica un voltaje constante de 1 V.

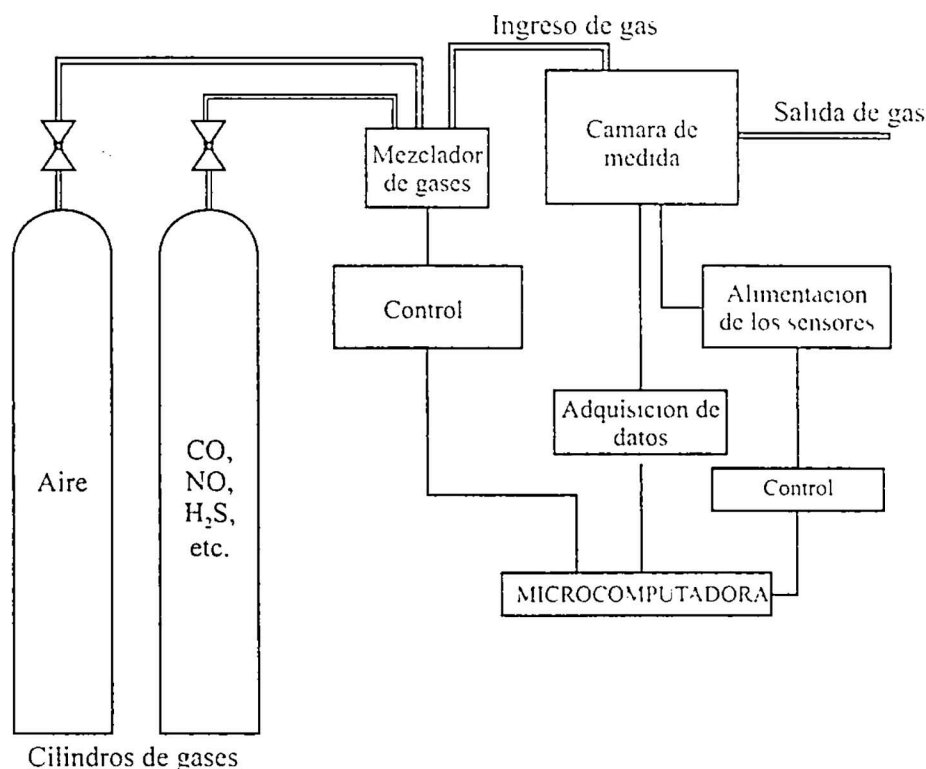


Figura 2. Arreglo experimental para estudiar las propiedades eléctricas de muestras semiconductoras cuando son expuestas a diferentes gases.

Resultados y discusión

Las figuras 3(a) y 3(b) muestran los difractogramas de rayos X de los polvos de α -SnWO₄ obtenidos en una ampolla sellada al vacío y argón, respectivamente. Se puede observar que ambos difractogramas son muy similares. El difractograma del β -SnWO₄ se puede observar en la figura 3(c). La identificación de las fases α y β del tungstato estannoso es directa porque todas las reflexiones encontradas corresponden a dichas fases.

Los espectros Mössbauer característicos del tungstato estannoso se muestran en la figura 4. En la tabla 2 se tienen los parámetros Mössbauer (desplazamiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q), intensidad (I) y anchura de línea (Γ)) obtenidos ajustando los espectros que se muestran en la figura 4. Los parámetros del pequeño doblete alrededor de 0 mm/s corresponden al SnO₂ [19]. Se tiene que una pequeña cantidad de dióxido de estaño está presente en los polvos obtenidos de tungstato estannoso. Un doblete asimétrico de mayor intensidad corresponden a las fases α y β de tungstato estannoso (figura 4). Los picos de este doblete tienen diferentes intensidades, la razón entre ellas se domina G-K. Los

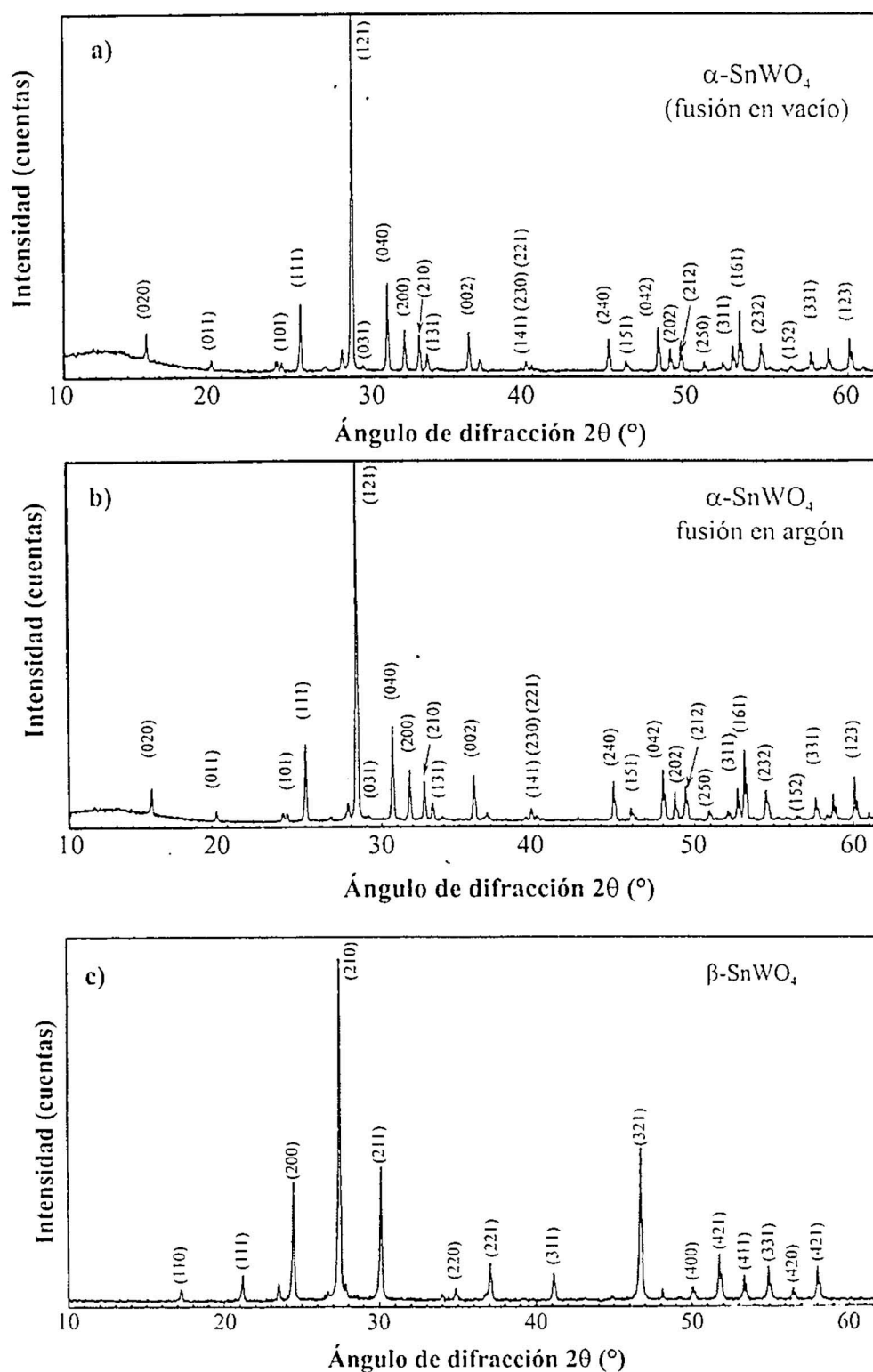


Figura 3. Difractograma del polvo de $\alpha\text{-SnWO}_4$ obtenido por la fusión en: (a) una ampolla sellada al vacío y (b) una atmósfera de argón. (c) Difractograma del polvo de $\beta\text{-SnWO}_4$ obtenida por la fusión y enfriamiento rápido en una ampolla sellada al vacío.

parámetros hiperfinos concuerdan muy bien con los obtenidos por Ballard y Birchall [20] para el tungstato estannoso. El ancho de línea (Γ) del polvo de α - SnWO_4 obtenida por la fusión en vacío es menor respecto a la obtenida en una atmósfera de argón. Esto indica que el polvo obtenido por la fusión en la ampolla sellada al vacío fue mejor cristalizada. Debido a que el doblete del tungstato estannoso es asimétrico se realizó un experimento adicional para descartar que era un efecto de textura, se llenó un cubo (1cm^3) con BN y 13 mg de Sn por cm^3 . Los respectivos espectros Mössbauer obtenidos colocando el cubo en las 3 direcciones (x, y, z) muestran el mismo comportamiento. Esta asimetría del doblete se debe a que el factor f para que se produzca emisión o absorción resonante sin efecto de retroceso es anisotrópica, esto se conoce como efecto Goldanskii-Karyagin [21, 22].

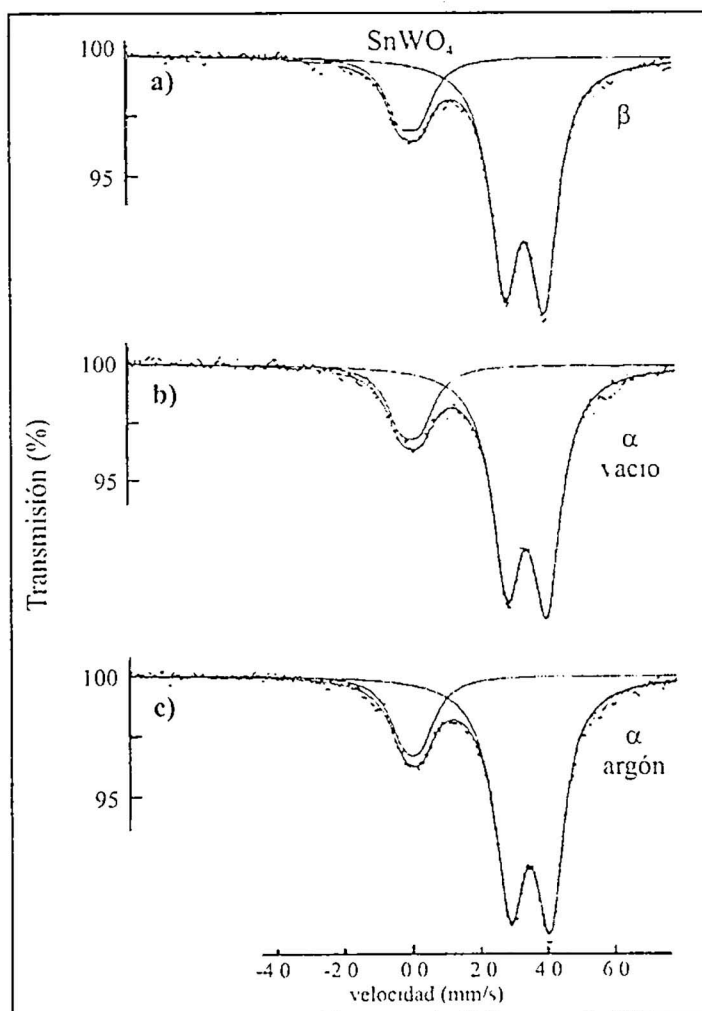


Figura 4. (a) Espectro Mössbauer a temperatura ambiente del polvo de β - SnWO_4 , obtenida por la fusión y enfriamiento rápido en una ampolla sellada al vacío. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente del polvo de α - SnWO_4 obtenido por la fusión en: (b) una ampolla sellada al vacío y (c) una atmósfera de argón.

Tabla 2

Resultados del ajuste de los espectros Mössbauer. Donde el ancho de línea es Γ , la intensidad es I , el desplazamiento isomérico es δ , el desdoblamiento cuadrupolar es ΔE_Q y G-K es el cociente de las intensidades del doblete correspondiente al tungstato estannoso.

| Muestra | Parámetros del Sn^{4+} | | | | Parámetros del Sn^{2+} | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|------------|
| | Γ | I | δ | ΔE_Q | I | δ | ΔE_Q | G-k |
| | (mm/s) $\pm 0,01$ | (%) $\pm 1,0$ | (mm/s) $\pm 0,02$ | (mm/s) $\pm 0,03$ | (%) $\pm 1,0$ | (mm/s) $\pm 0,01$ | (mm/s) $\pm 0,01$ | $\pm 0,02$ |
| $\alpha\text{-SnWO}_4$ (argón) | 0,66 | 19,5 | 0,03 | 0,52 | 80,5 | 3,42 | 1,18 | 1,08 |
| $\alpha\text{-SnWO}_4$ (vacío) | 0,58 | 19,7 | 0,02 | 0,55 | 80,3 | 3,42 | 1,18 | 1,06 |
| $\beta\text{-SnWO}_4$ | 0,47 | 14,0 | -0,01 | 0,49 | 86,0 | 3,50 | 1,30 | 1,08 |

El desdoblamiento cuadrupolar del espectro se debe a que los oxígenos forman un octaedro distorsionado alrededor del estaño en ambas fases del tungstato estannoso produciendo un gradiente de campo eléctrico que interacciona con el momento cuadrupolar nuclear del Sn (figura 5). El factor f viene dado por:

$$f(\theta, \varphi) = \exp \left(-k^2 \left[\left(\langle r_x^2 \rangle \cos^2 \varphi + \langle r_y^2 \rangle \sin^2 \varphi \right) \sin^2 \theta + \langle r_z^2 \rangle \cos^2 \theta \right] \right) \quad (1)$$

donde k es el vector de onda del fotón γ . Es necesario conocer el cuadrado del desplazamiento medio del estaño a lo largo de los ejes. El fotón incidente forma un ángulo θ y φ con la dirección del gradiente de campo eléctrico. Jeitschko y Sleight reportaron los coeficientes anisotrópicos del factor de estructura β_{ij} de las fases α - y β - SnWO_4 [17, 18]. A partir de estos parámetros se puede determinar la matriz de desplazamientos medios al cuadrado del estaño (\mathbf{B}). La matriz \mathbf{B} diagonalizada nos da directamente $\langle r_x^2 \rangle$, $\langle r_y^2 \rangle$ y $\langle r_z^2 \rangle$ en ese nuevo sistema coordenado. La matriz \mathbf{B} de la fase α se diagonalizó realizando una rotación alrededor del eje z , en esta nueva coordenada el par libre del Sn se encuentra en la dirección de z . Ese par libre es el causante de la distorsión del octaedro (figura 5(a)). Análogamente para la fase β se diagonaliza su matriz \mathbf{B} haciendo una rotación alrededor de la dirección [111], nuevamente el causante de la distorsión del octaedro es el par libre de Sn que se encuentra a lo largo de la nueva dirección z' ([111]) (figura 5(b)). La fórmula general para deter-

minar el cociente entre las intensidades de los picos del doblete para un gradiente de campo eléctrico no simétrico es:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\iint P_1(\theta, \varphi) h(\theta) f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi}{\iint P_2(\theta, \varphi) h(\theta) f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi} \quad (2)$$

donde $h(\theta)=1$ (asumiendo que no hay textura). $P_1(\theta, \varphi)$ y $P_2(\theta, \varphi)$ representa la dependencia angular de las probabilidades de absorción para las transiciones $\left(\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\right) \rightarrow \left(\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2}\right)$ y $\left(\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\right) \rightarrow \left(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}\right)$, respectivamente.

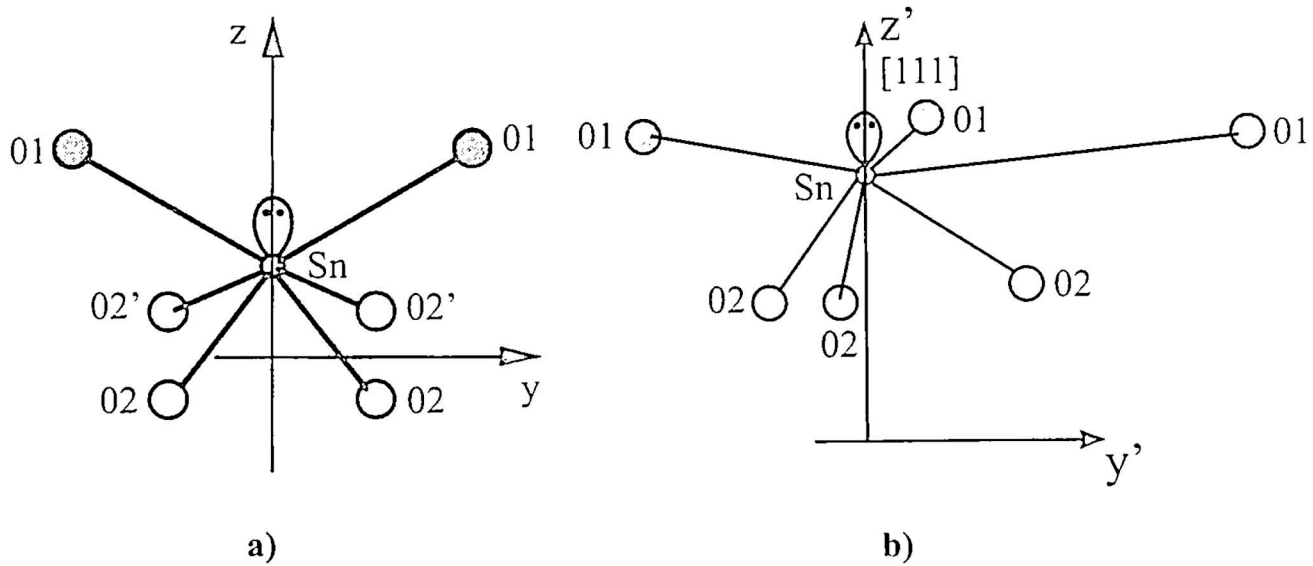


Figura 5. Los oxígenos vecinos alrededor del Sn forman un octaedro distorsionado debido al par libre del Sn en el (a) α -Sn WO₄ y (b) β -Sn WO₄.

Las transiciones de probabilidad para un cristal aleatoriamente orientado viene dado por:

$$P_1(\theta, \varphi) = 4 \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} + (3\cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi) \quad (3)$$

$$P_2(\theta, \varphi) = 4 \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} - (3\cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi)$$

El cociente I_1/I_2 para diferentes parámetros de asimetría se puede calcular integrando numéricamente la ecuación (2), utilizando las ecuaciones (3) y (1). En la tabla 2 se tiene el parámetro G-K que es igual al cociente I_1/I_2 . El resultado experimental obtenido para la fase α -SnWO₄ es de 1,08(2); el cual comparado con los valores calculados están en el rango de 1,06 - 1,14; lo cual nos da un parámetro de asimetría η está entre 0,5 y 1,0. Para el cálculo del cociente I_1/I_2 del doblete correspondiente al β -SnWO₄, debido a que el Sn tiene una simetría cilíndrica alrededor del eje z' , entonces el parámetro de asimetría η es cero. El valor de I_1/I_2 calculado es igual a 1,098 concuerda bastante bien con el valor experimental 1,08(2) (tabla 2).

Los electrones 5s del Sn toman parte en el enlace. La interacción cuadrupolar eléctrica para sistemas covalentes del Sn se debe básicamente al desbalance en la población de los orbitales p y la densidad electrónica de los átomos o iones vecinos se puede ignorar. El desdoblamiento cuadrupolar para el Sn ha sido expresado empíricamente mediante la siguiente expresión [23].

$$\Delta E_Q \approx -(-4,0) \left[n_z - \frac{1}{2} (n_x + n_y) \right] \text{ mm/s} \quad (4)$$

donde n_x , n_y y n_z son las diferentes poblaciones electrónicas de los diferentes orbitales p.

El corrimiento isomérico depende de la densidad electrónica en el núcleo. Flinn [24] sugirió la siguiente fórmula para el corrimiento isomérico para el Sn cuando el absorbente y la fuente están a una temperatura de 77 °K:

$$\delta(\text{vs BaSnO}_3) \approx [3,01 n_s - 0,20 n_s^2 - 0,17 n_s n_p - 0,38] \text{ mm/s} \quad (5)$$

donde n_s y n_p son las poblaciones electrónicas 5s y 5p. En nuestro caso el corrimiento isomérico es referido al CaSnO₃ con el absorbente y la fuente a temperatura ambiente. Asumiendo la misma temperatura de Debye para los óxidos involucrados, esta fórmula también se puede usar a temperatura ambiente. En nuestro caso $n_s + n_p = 2$, y $n_p = (n_x + n_y) + n_z$. Como tenemos cuatro ecuaciones con 4 variables se puede determinar n_s , n_p , $(n_x + n_y)$ y n_z . Los resultados para el α -SnWO₄ fueron: $n_s = 1,45$; $n_p = 0,55$; $(n_x + n_y) = 0,17$ y $n_z = 0,38$; esto concuerda con la dirección que se asumió para el par libre del Sn, como se muestra en la figura 5 (a). Análogamente las poblaciones de ocupación de los electrones 5s y 5p se

pueden obtener para el β -SnWO₄. Como la fase β tiene simetría cilíndrica, entonces $n_x = n_y$. Los resultados que se obtuvieron son: $n_s = 1,48$; $n_p = 0,52$; $n_x = n_y = 0,065$ y $n_z = 0,39$. Nuevamente la dirección del par libre del Sn asumido concuerda con los resultados obtenidos ver figura 5 (b)).

Para fijar la película impresa sobre la alúmina, esta se sinteriza a una determinada temperatura. Se estudió como influye esta temperatura en la estructura del material, así como en su propiedad eléctrica cuando es expuesta a gases. Las películas de α -SnWO₄ obtenidas desde el polvo fusionada en vacío presentaron una mayor sensibilidad a los gases estudiados, posiblemente se debe a que según los resultados de Mössbauer este polvo fue mejor cristalizado. A continuación se reporta solamente las propiedades eléctricas de las películas de α -SnWO₄ obtenidas del polvo fusionado en vacío expuesta a diferentes gases. Las películas se sinterizaron por 1 h a diferentes temperaturas entre 550°C y 850°C. Los difractogramas de las películas sinterizadas a temperaturas mayores de 550°C muestran que el α -SnWO₄ comienza a descomponerse sin cambio de fase en SnO₂ y WO₃. La cantidad relativa de α -SnWO₄ en las películas disminuye con el aumento de la temperatura de sinterizado. La descomposición de la fase α cuando se sinterizan a mayores temperaturas de 550°C destruye drásticamente la sensibilidad de H₂S, como se observa en la figura 6. La sensibilidad se define como G/G_0 , donde G es la conductancia del material cuando está siendo expuesta a un determinado gas y G_0 es la conductancia del mismo en aire puro. La figura 6 muestra la sensibilidad G/G_0 a 20 ppm de H₂S a 300°C en función de la temperatura de sinterización. Se determinó que la temperatura óptima de sinterizado es 550°C, donde tenemos una buena sensibilidad y el α -SnWO₄ todavía no se descompone.

La figura 7 muestra la sensibilidad (G/G_0) de la película de α -SnWO₄ obtenida del polvo fusionado al vacío y sinterizada a 550°C a H₂S, H₂, CO, SO₂ y CH₄ en aire sintético a temperaturas entre 150°C y 450°C. Se observa que la película es prácticamente insensible a CH₄, SO₂ y CO en dicho rango de temperaturas. La película de α -SnWO₄ es muy sensible a H₂S en el rango de bajas temperaturas entre 150°C y 300°C. La mayor respuesta para el H₂ se encuentra entre 250°C y 300°C. El tiempo de respuesta al H₂S disminuye cuando la temperatura aumenta, pero la sensibilidad disminuye, se encontró que la temperatura óptima de operación del sensor es de 300°C donde se tiene que el tiempo de respuesta es menor a 5 min, pero el tiempo de restablecimiento de la conductividad en aire puro G_0 es de unos 15 min.

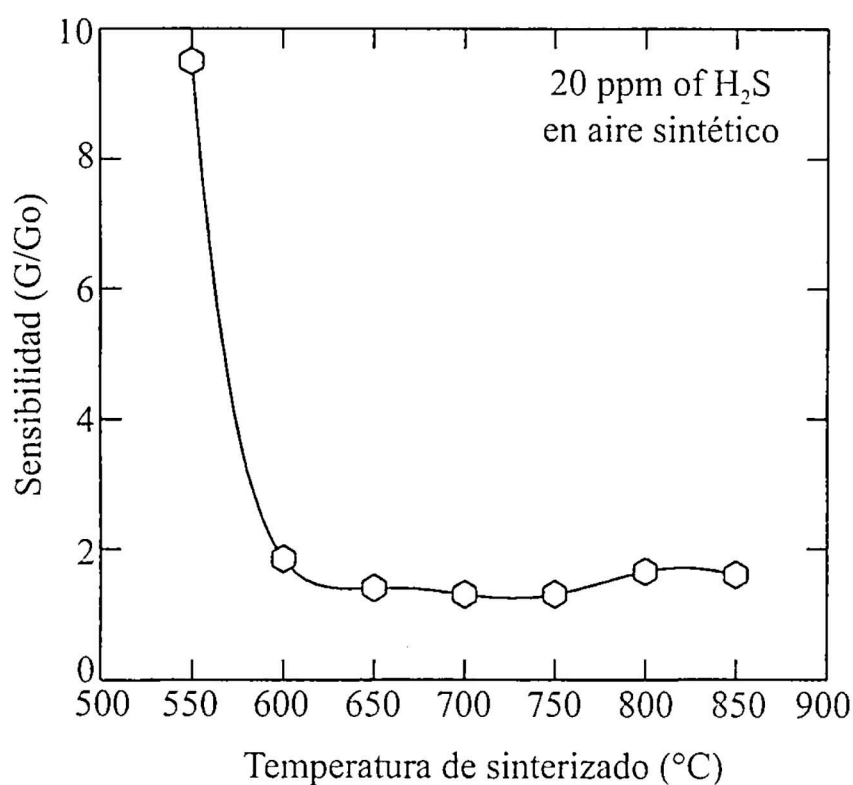


Figura 6. Sensibilidad G/Go a 20 ppm de H_2S en aire sintético a 300°C de las películas de $\alpha-SnWO_4$ obtenidas del polvo fusionado al vacío en función de sus temperaturas de sinterizado.

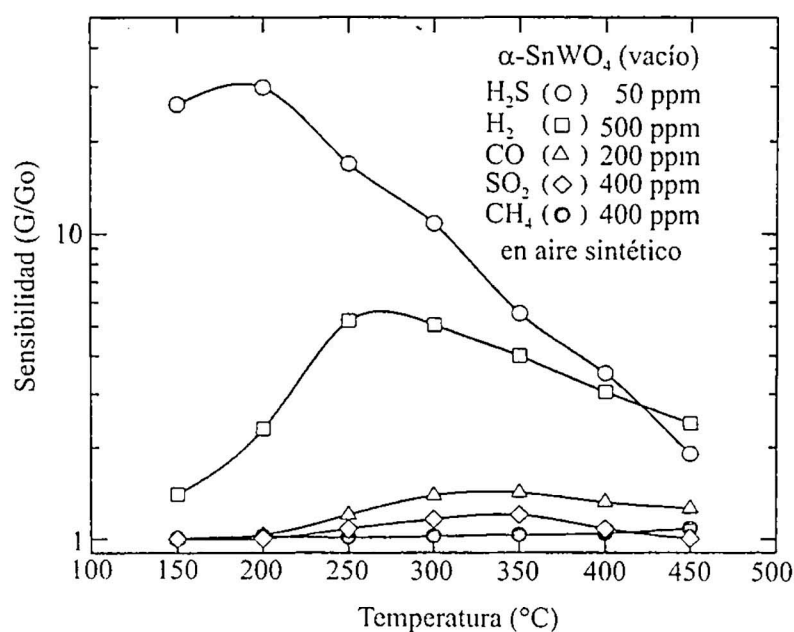


Figura 7. Sensibilidad G/Go de la película de $\alpha-SnWO_4$ obtenido del polvo fusionado al vacío a 50 ppm de H_2S (○), 500 ppm de H_2 (□), 200 ppm de CO (△), 200 ppm de SO_2 (◇) y 400 ppm de CH_4 (○) en aire sintético como función de la temperatura de la película.

La respuesta del α -SnWO₄ a diferentes concentraciones de H₂S, H₂, CO, SO₂ y CH₄ a 300°C se muestra en la figura 8. La respuesta a CH₄ y SO₂ es muy pequeña hasta concentraciones de 1000 ppm. La sensibilidad a H₂S aumenta con el incremento de su concentración en el aire sintético. Se tiene que la respuesta que se obtiene a 5 ppm de H₂S es aproximadamente la misma para 100 ppm de H₂ y 1000 ppm de CO.

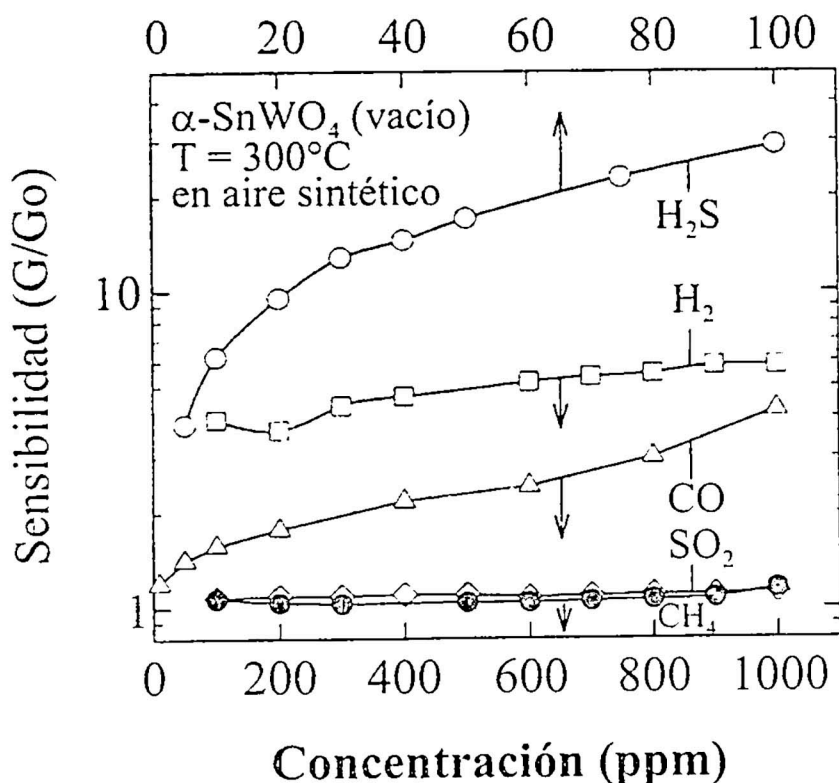


Figura 8. Sensibilidad G/Go de la película de α -SnWO₄ obtenido del polvo fusionado al vacío a varias concentraciones de H₂S (o), H₂ (□), CO (Δ), SO₂ (◊) CH₄ (●) en aire sintético a 300°C.

La variación de la conductancia en función de tiempo cuando se ingresan pulsos periódicos de diferentes concentraciones de H₂S en aire a 300°C se muestra en la figura 9. Las concentraciones de H₂S que se ingresó a la cámara varía desde 5 ppm hasta 100 ppm. Estos resultados muestran que películas de α -SnWO₄ a 300°C se pueden utilizar para sensar H₂S en el rango de ppm.

Las películas de β -SnWO₄ impresas sobre sustratos de alúmina se sinterizaron a 450°C debido a que comienza a descomponerse en SnO₂ y WO₃ a temperaturas de sinterizado mayores de 450°C. Las películas de la

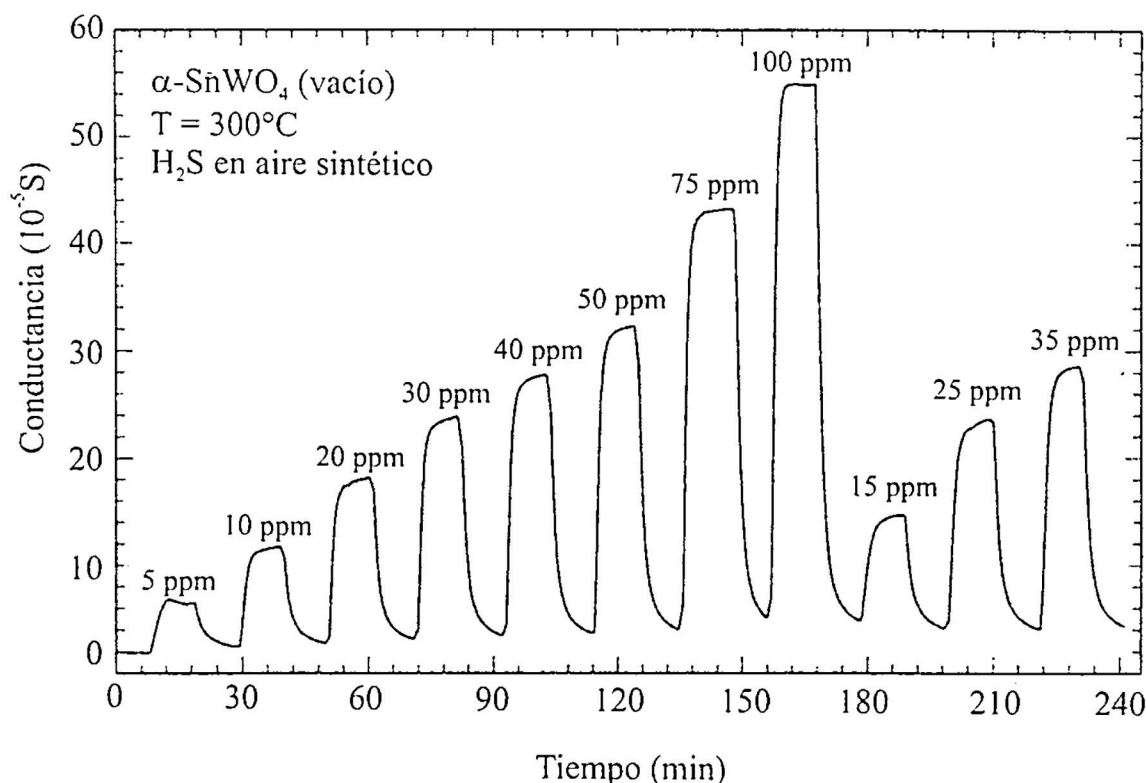


Figura 9. La conductancia en función del tiempo de la película de α -SnWO₄ obtenida del polvo fusionado al vacío, a diferentes pulsos de concentraciones de H₂S en aire sintético a 300°C.

fase β del tungstato estannoso tiene muy baja conductancia (menor de 10^{-10} S a 450°C), por tanto la corriente fue muy pequeña para medirla. Cuando se calentaba por encima de 450°C, la fase β se descomponía y la conductancia aumentaba, pero la muestra ya no era β -SnWO₄. La fase metaestable β no es de interés práctico debido a su baja conductancia.

Conclusiones

Mediante la espectroscopía Mössbauer se encontró que el estado de valencia del estaño es +2 en ambas fases (α y β) del tungstato estannoso. Los dobletes que presentan ambas fases son asimétricos debido a que el factor f es asimétrico (efecto Goldanskii-Karyagin). El par libre es el causante de que el octaedro que forma con los oxígenos vecinos sea distorsionado en ambas fases.

La fase α -SnWO₄ obtenida por fusión en vacío tiene las mejores características eléctricas cuando es expuesto a H₂S. Según la espectros-

copía Mössbauer el α -SnWO₄ obtenida por la fusión en vacío está mejor cristalizada que la obtenida en argón. La temperatura óptima de sinterizado es 550°C. La película de α -SnWO₄ tiene buena sensibilidad y selectibilidad a bajas concentraciones de H₂S a temperaturas entre 150 - 300°C. La temperatura óptima de operación es 300°C, a menores temperaturas es muy lenta la respuesta. El α -SnWO₄ puede ser utilizado como material sensible en un sensor de gas capaz de detectar bajas concentraciones de H₂S (orden de ppm).

La fase β del tungstato estannoso tiene una conductancia muy baja y comienza a descomponerse a temperaturas mayores que 450°C. No es de interés práctico debido a su baja conductancia y poca estabilidad.

Agradecimientos

Al Profesor Wilho Lantto y Dr. Walter Estrada por las fructíferas discusiones durante la ejecución del trabajo.

Al International Science Programs in Physics de la Universidad de Uppsala, la Universidad Nacional de Ingeniería y al CONCYTEC por el apoyo económico para la ejecución del proyecto.

REFERENCIAS

1. **Madou, J. J. and Morrison, S. R.** (1989), *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, San Diego, USA.
2. **Sberveglieri, G.** (ed.), (1992), *Gas Sensors*, Kluwer, Dordrecht.
3. **Göpel, W., Hesse, J. and Zemel, J. N.** (eds), (1991), *Sensors: A Comprehensive Survey*, Vol. 2, WCH, Weinheim.
4. **Yamazoe, N.**, (1992), *Sensors and Actuators B* 6: 9.
5. **Moseley, P. T., Stoneham, A. M. and Williams D. E.** (1991), *Oxide Semiconductors: Patterns of Gas Response Behaviour According to Material Type*, in *Techniques and Mechanism in Gas Sensing*, Moseley, P. T., Norris, J. O. W. and Williams D. E. (eds), Adam Hilger, Bristol, pp. 108-138.
6. **Sberveglieri, G.** (1995), *Sensors and Actuators B* 23: 103.
7. **Romppanien P.** (1988). *Electrical Studies on the Response Characteristics of Tin Dioxide-Based Semiconductor Gas Sensors*, Acta Univ. Oul. C 47, Oulu, Finland.

8. *Morrison S. R.*, (1982). *Sensors and Actuators* **2**: 329.
9. *Watson, J. and Yates R. A.*, (1985), *Electronic Engineering* **57 (701)**: 47.
10. *Lantto V. and Romppainen P.* (1988). *J. Electrochem Soc.***135**: 2550.
11. *Di Natale, C. Davide, F. A. M., D'Amico, A., Sberveglieri, G., Nelli, P. Faglia, G. and Perego, C.*, (1995), *Sensors and Actuators B* **24-25**: 801.
12. *Solís, J. L., Golovanov, V., Lantto, V. and Leppävuori, S.*, (1994), *Physica Scripta* **T54**, 248-251.
13. *Solís, J. L. and Lantto V.*, (1995), *Sensors and Actuators B* **24-25**, 591-595.
14. *Shen, Y. S., and Zhang, T. S.*, (1993), *Sensors and Actuators B* **12**: 5.
15. *Mackenzic K. J. D., Cardile, C. M., and Meinhold, R. H.* (1991), *J. Phys, Chem. Solids* **52**: 969.
16. *Sberveglieri, G., Perego, C. Parmigiani, F., Dinelli, G., and Quattroni, G.*, (1994), *Sensors and Actuators B* **20**: 163.
17. *Jeitschko, W., and Sleight, A. W.* (1972), *Acta Cryst. B* **28**: 3174.
18. *Jeitschko, W., and Sleight, A. W.*, (1974), *Acta Cryst. B* **30**: 2088.
19. *Leja, E., Korecki, J., Krop, K., and Tool, K.*, (1979), *J. de Physique* **40**: C2-408.
20. *Ballard, J. G., and Birchall, T.*, (1975), *Can. J. Chem.* **53**: 3371.
21. *Karyagin, S. V.*, (1963), *Dokl. Akad Nauk. SSSR* **148**: 1102.
22. *Goldanskii, V. L., Makarov, E. F., and Kharпов, V. V.*, (1963), *Phys, Lett.* **3**: 344.
23. *Parish, R. V.*, (1984), in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, G. J. Long, (ed.), Vol. 1, Plenum Press.
24. *Flinn, P.A.*, (1978), in *Mössbauer Isomer Shift*, G.K. Shenoy and F.W. Wagner, (eds), North-Holland, p. 593.

Tesis

Estudio de los efectos del fluor en las propiedades estructurales y eléctricas del SnO_2

H. Bedon, W. Estrada (*)

RESUMEN

Se obtuvieron películas delgadas de dióxido de estaño dopado con diferentes concentraciones de flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) por el método de rociado pirolítico sobre sustratos de vidrio a una temperatura de 350°C . Los diferentes porcentajes de F en las películas delgadas fueron obtenidos variando el porcentaje en peso de F en la solución inicial, para estudiar el efecto del dopaje de F en las características estructurales y eléctricas. Las películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ fueron caracterizadas estructuralmente por espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión (CEMS) y difracción de rayos X, la morfología fue observada por microscopía de fuerza atómica (AFM), la caracterización eléctrica se hizo midiendo la resistividad, la movilidad y el número de portadores usando el efecto Hall, y para medir el espesor de las mismas se usó espectroscopía visible. Los resultados de CEMS y difracción de rayos X indican la predominancia de la fase

(*) Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Casilla 31-139, Lima, Perú.

policristalina del SnO_2 , de donde podemos establecer que el átomo de flúor actúa únicamente como impureza dopante substitucional y/o intersticial. De la difracción de rayos X se pudo observar cambios en la dirección de crecimiento preferencial con el incremento del porcentaje del dopaje de F. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X, muestran que el tamaño de grano de las películas delgadas disminuyen con el incremento de dopaje. Las mediciones de resistividad, movilidad y número de portadores muestran que probablemente el F ingresa a la red como impureza substitucional para dopajes menores al 20% y en posiciones intersticiales para mayores dopajes. Las micrografías obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM) muestran que la rugosidad disminuye con el incremento de dopaje.

Las mediciones realizadas por espectroscopía visible, muestran que el espesor de las películas disminuye con el incremento de dopaje.

Introducción

Películas delgadas de SnO_2 obtenidas por el método de rociado pirolítico han sido ampliamente estudiadas [1,2,3]. Debido a su alta transmitancia óptica, su baja resistividad y su alta estabilidad química, las películas de dióxido de estaño (SnO_2) y sus formas dopadas son usadas hoy en día en equipos de conversión de energía y otras diversas aplicaciones [4]. Entre los diversos dopantes, el flúor parece ser el dopante más efectivo debido probablemente al parecido radio iónico que tiene con el oxígeno.

El trabajo trata de establecer la correlación entre los parámetros estructurales y eléctricos de películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ obtenidas por el método de rociado pirolítico y por ende una mejor comprensión de las características ya mostradas por este material[5].

Procedimiento experimental

Las películas delgadas fueron obtenidas por el método de rociado pirolítico descrito en [1, 3, 5, 6]. Las soluciones usadas fueron hechas de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelta en etanol absoluto (0,4 M), agregándose a esta diferentes volúmenes de NH_4F disuelta en agua destilada (5,0 M) para obtener diferentes concentraciones de F en la solución. Se tomó 100 ml de SnCl_4 (0,4 M), luego se agregó 0; 2,5; 5; 10; 15; 20; 25 y 30 ml de NH_4F

(5,0M) para obtener 0, 5, 9, 17, 23, 28, 33, y 38% en peso de F en la solución. Esta mezcla se diluyó, agregando etanol hasta tener un volumen de 200 ml. Del trabajo realizado previamente por E. Montoya[5] se establece que la concentración de F en la solución está en proporción directa a la concentración de F en la película por lo que para facilidad de lenguaje en adelante el grado de dopaje se refiere a la concentración de F en la solución. Los substratos utilizados fueron láminas de vidrio de 2,5 cm x 7,5 cm. Los parámetros de referencia se fijaron tomando como referencia los trabajos hechos por A. Gutarra[1] y E. Montoya[5]. Se usó temperaturas del substrato entre 350° y 360° con un tiempo de deposición de 8 minutos. Todas las películas fueron obtenidas bajo las mismas condiciones, tratando de que la variación relevante fuera únicamente con el nivel de dopaje.

Las propiedades estructurales fueron estudiadas por la espectroscopía Mössbauer, modalidad CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) y difracción de rayos X. Los espectros CEMS, fueron obtenidos a temperatura ambiente. Se empleó una fuente de $\text{Ca}^{119\text{m}} \text{SnO}_3$; la velocidad fue calibrada usando una fuente de $^{57}\text{CoRh}$ y un absorbente de $\alpha\text{-Fe}$. Los difractogramas de rayos X, fueron obtenidos usando un difractómetro Siemens D5000 operado a 45 kV usando una radiación $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1,5406 Å.

La topografía de las muestras fueron obtenidas con un microscopio de fuerza atómica (AFM) NanoScope III. La transmitancia óptica, el índice de refracción y el espesor de las películas fueron obtenidas por la técnica de espectroscopía visible, usando un espectrofotómetro marca Optometrics Corporation, modelo RS-325 (Rango 325-800 nm).

Las mediciones eléctricas fueron halladas por la técnica de van der Paw^[7]. Para las mediciones por efecto Hall se empleó un campo magnético desde 0-0,5 T. Las muestras usadas fueron de 1x1 cm².

Resultados y discusiones

De los resultados obtenidos por CEMS (ver figura 1) se puede deducir que el óxido de estaño en las películas delgadas lo conforman básicamente estaños del tipo Sn^{+4} . En efecto, hemos obtenido que el corrimiento isomérico (δ) está entre -0,02 y 0,07 mm/s y el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) es menor que 0,64 mm/s que según trabajos previos (3,8)

corresponden a los parámetros hiperfinos del Sn^{+4} . Por otro lado aparentemente el átomo de F en las proporciones utilizadas no forma compuestos con el Sn actuando básicamente como impureza; sin embargo no se descarta la posibilidad de que se formen compuestos en proporciones tales que escapen del límite de detección de la técnica Mössbauer.

El incremento observado en el corrimiento isomérico (ver figura 1) a medida que se aumenta el dopaje, cuando estos son menores del 20%, puede asociarse al proceso de sustitución de O por F. En este proceso se espera que se libere un electrón hacia la banda de conducción incrementándose el potencial atractivo coulombiano y por lo tanto una expansión de la función de probabilidad de los electrones s. La ligera tendencia decreciente del corrimiento isomérico para porcentajes en peso del fluoruro de amonio en la solución mayores que el 20% (ver figura 1) puede atribuirse a la presencia de F en las posiciones intersticiales de la red, que debido a su fuerte electronegatividad podría localizar los electrones disminuyendo la densidad de portadores libres y el potencial coulombiano, y con esto la disminución en la densidad de probabilidad de los electrones tipo s en el núcleo. Sin embargo no se descarta la posibilidad de que se esté formando un compuesto de SnF_4 el cual también provocaría una disminución del corrimiento isomérico.

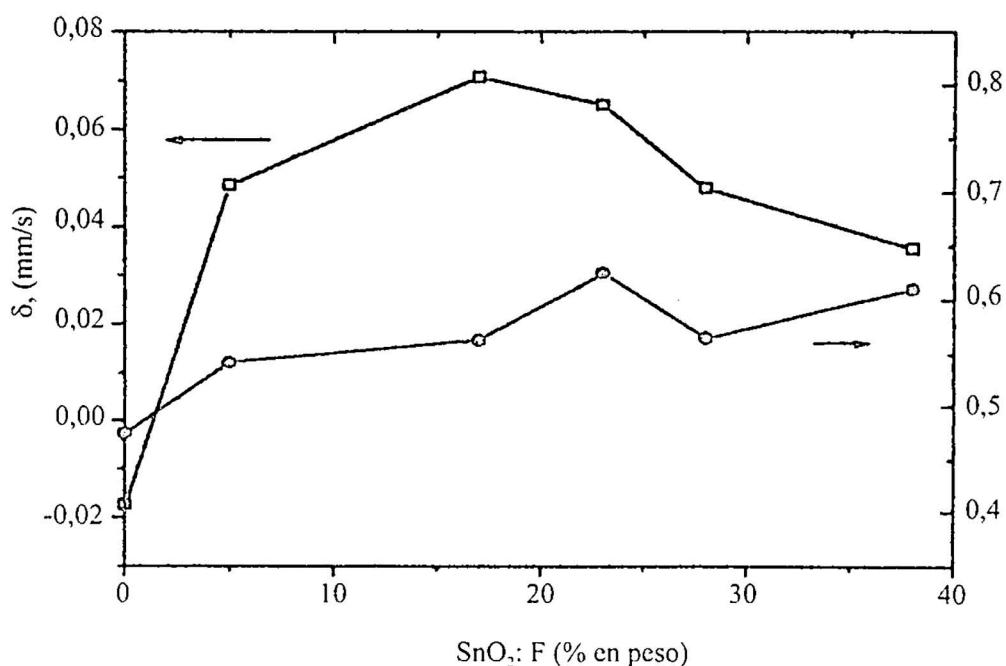


Figura 1. Los parámetros hiperfinos de películas delgadas de $\text{SnO}_2:\text{F}$ como el corrimiento isomérico (δ) y el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) en función del dopaje.

De la figura 1 se observa que el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) se incrementa a medida que aumenta el grado de dopaje (cuando la proporción del fluoruro de amonio en la solución es $<20\%$); este comportamiento puede estar correlacionado al decrecimiento del tamaño de grano con el dopaje. Según podemos deducir de las medidas de AFM (ver figura 2) y de los picos de difracción (ver figura 4), el tamaño de grano disminuye con el dopaje generando una distorsión de la red. La ligera disminución del desdoblamiento cuadrupolar para dopajes mayores al 20% indica una mejora en la cristalinidad. Este resultado es consistente con aquellos obtenidos por J. Solis ^[3] en donde se muestra que los parámetros hiperfinos del SnO_2 amorfo (o nanoestructurado) son mayores a los del SnO_2 cristalino.

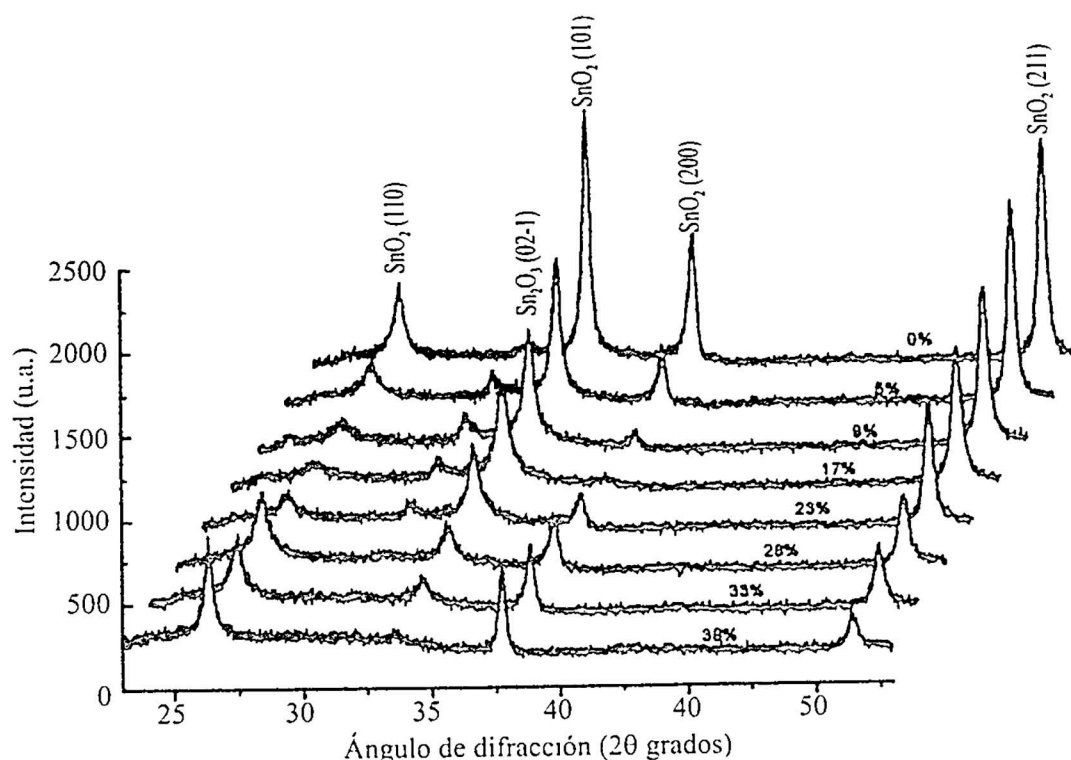


Figura 2. Micrografía AFM de una muestra de SnO_2 con un dopaje de 38% en peso de flúor.

Los resultados obtenidos en los difractogramas de rayos X (figura 3) indican la predominancia de la fase SnO_2 . Los resultados indican que las películas obtenidas son policristalinas y con una estructura tipo rutilo; el grado de cristalinidad (ver figura 4) disminuye a medida que se incrementa el dopaje (mientras la concentración sea $<20\%$). Este efecto se manifiesta por la sistemática disminución de los picos de difracción; para los dopajes mayores al 20% se observa un incremento en la intensidad de los picos (110) y (200) lo que estaría indicando un mejoramiento de la cristalinidad de las películas. Este resultado es consistente con la

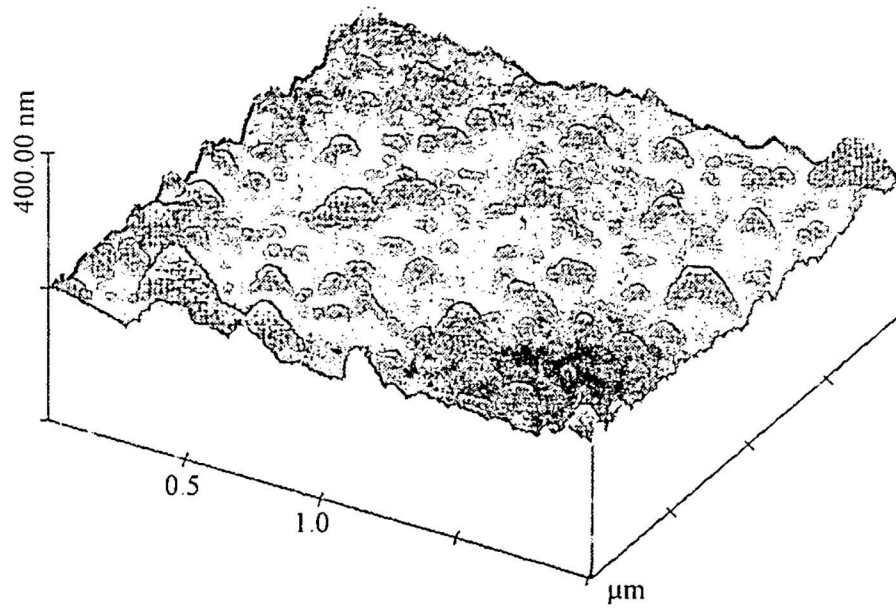


Figura 3. Difractogramas de rayos X de películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$, obtenidas a 350°C con diferentes grados de dopaje.

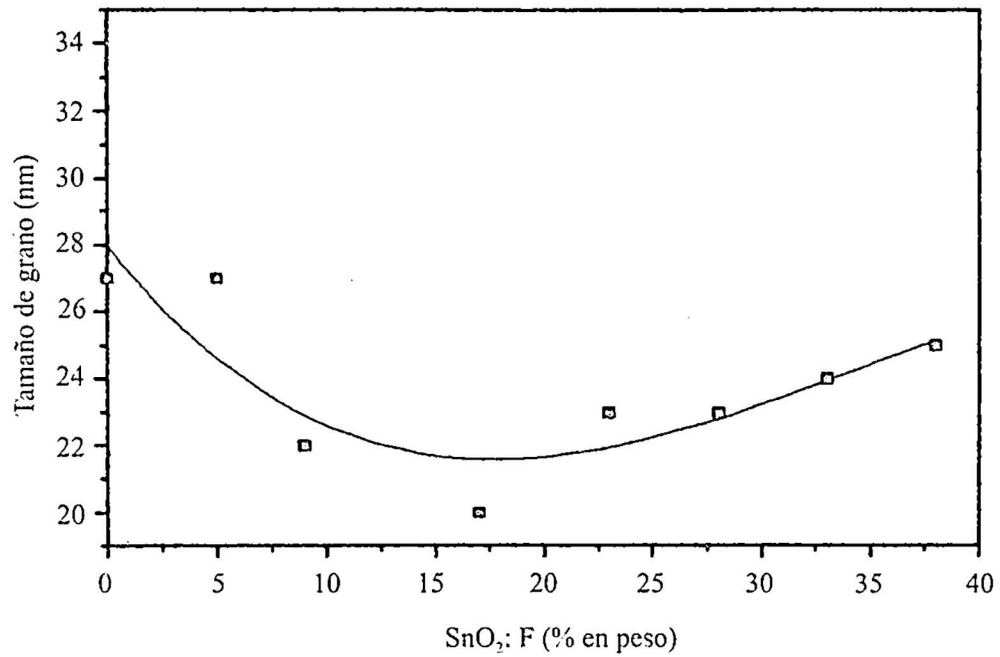


Figura 4. Dependencia del tamaño de grano a medida que se incrementa el dopaje en las películas de $\text{SnO}_2\text{:F}$.

variación del momento cuadrupolar (ver figura 1). Claramente se observa también que la textura del material varía de una manera sistemática con el dopaje, en donde los casos extremos claramente se observan comparando los picos para 0%F con 38%F. Una variación similar en la intensidad de los picos de difracción también fue observada por E. Montoya [5].

La figura 5 muestra la variación del espesor y la velocidad de crecimiento de las películas con el incremento del dopaje. En ella se puede observar que ambos disminuyen paulatinamente en la región de 0% - 20% en peso de F, para luego permanecer aproximadamente constante para mayores proporciones de F. Este efecto aparentemente estaría implicando un efecto de pasivación del flúor que estaría retardando la cinética de formación del SnO_2 . Este efecto sugiere que algún compuesto de Sn-F estaría formándose en la superficie del material, sin embargo no hemos encontrado una evidencia clara de ella por CEMS.

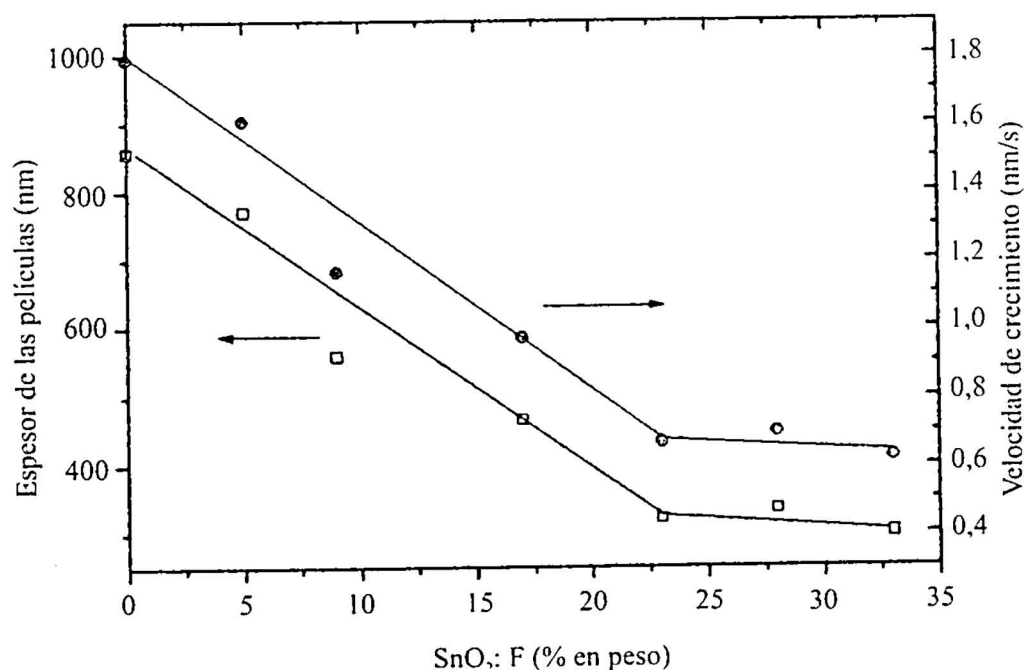


Figura 5. Dependencia del espesor y velocidad de crecimiento de las películas delgadas a medida que se incrementa el dopaje.

Se conoce que la dirección de crecimiento preferencial varía con la temperatura [9]; a la luz de nuestros resultados podemos afirmar que este también puede ser variado con el dopaje cuando este se incorpora a niveles particularmente drásticos. Se puede señalar entonces que las

orientaciones de crecimiento para las películas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ dependen tanto de la temperatura como del dopaje.

En los difractogramas de rayos X, también se observa un pico en la posición $2\theta = 31,5^\circ$ que indica la presencia de la fase Sn_2O_3 . Sin embargo este pico disminuye sistemáticamente con el incremento de flúor, implicando que la presencia del flúor disminuye la posibilidad de formación del Sn_2O_3 (esto es, de la presencia de SnO).

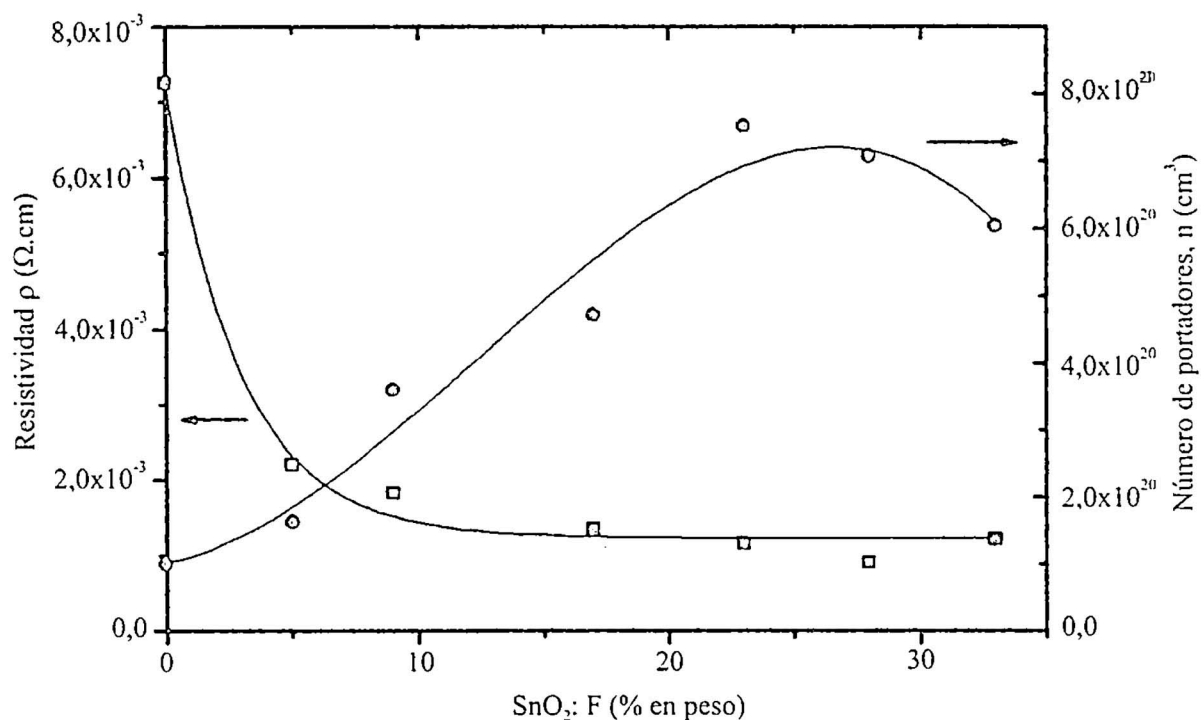


Figura 6. Resistividad y número de portadores de carga en las películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ como función del dopaje de flúor.

De los resultados mostrados en la figura 6 podemos señalar que el número de portadores aumenta con el incremento de F. Este incremento se produce hasta aproximadamente 20% en flúor. Este hecho sugiere que el F sustituye al O; cuando el dopaje es mayor del 20% el número de portadores disminuye, que podría implicar la presencia del F en las posiciones intersticiales. Estos resultados son coherentes con las medidas de la resistividad. De la figura 6 se puede observar que la resistividad, ρ , es gobernada básicamente por el comportamiento del número de portadores, n , resultado que no es sorprendente ya que como se sabe el SnO_2 , es un

semiconductor degenerado ^[10]. La ligera caída de n para concentraciones en flúor mayores del 20% es compensada por el incremento de la movilidad en esa región (ver figura 7), de modo que la resistividad se mantiene aproximadamente constante para los diferentes valores de %F.

El comportamiento de la movilidad a medida que se incrementa el dopaje podría explicarse de la manera siguiente: considerando que en las películas sin dopar la red está distorsionada alrededor de las vacancias de oxígeno, que actúan como fuertes centros de dispersión, cuando los niveles de dopaje son bajos (<5%) los átomos de F llenarían inicialmente estas vacancias lo que conllevaría a un abrupto incremento en la movilidad, tal como se observa en la figura 7. Este mecanismo tendría lugar en los bordes de grano, proceso que incrementaría la movilidad ^[11]. La reducción en la movilidad para mayores niveles de concentración del dopante, podría deberse a una disminución en el tamaño de grano (figura 4) provocando el incremento en la dispersión en los bordes de grano; la disminución en el espesor de las películas (850 a 300 nm) y/o a la dispersión que producen las impurezas ionizadas son factores que también habría que considerar.

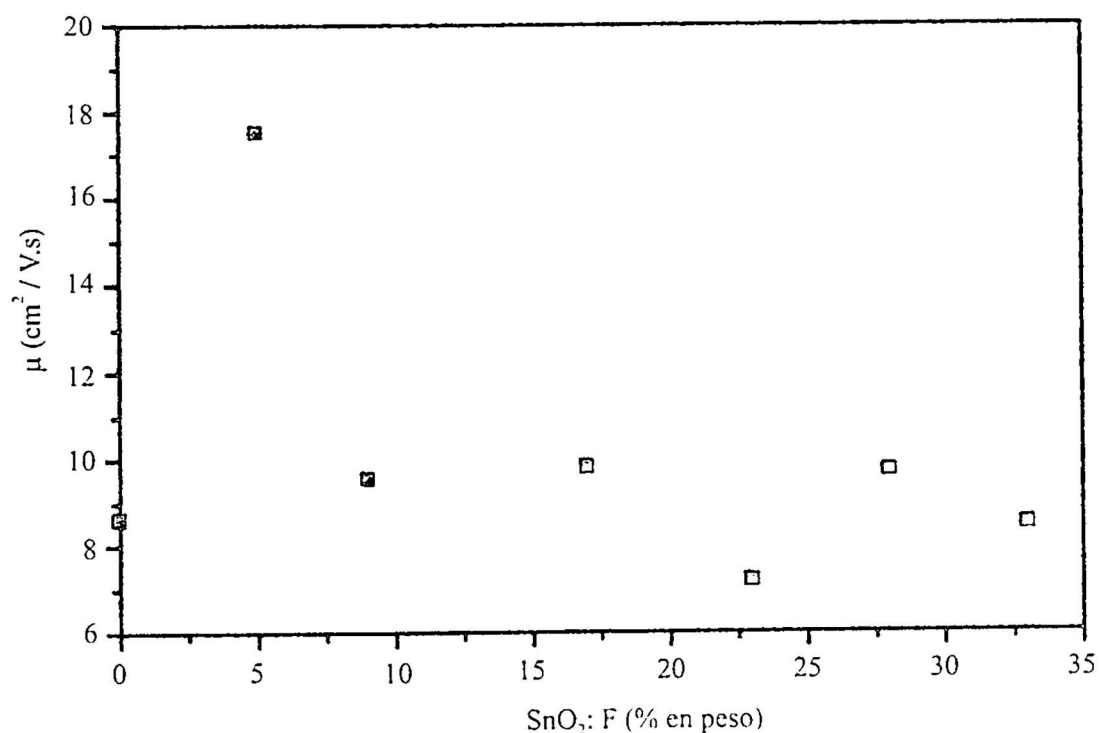


Figura 7. Movilidad de los portadores en las películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ como función del dopaje de Flúor.

Conclusiones

Los parámetros hiperfinos de la Espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión (CEMS), esto es el corrimiento isomérico (δ) y desdoblamiento cuadrupolar (Δ), sugieren que las muestras analizadas tienen los óxidos de estaño en la forma Sn^{+4} y que el átomo dopante de F actúa únicamente como impureza en la red cristalina debido a que no forma compuesto con el Sn. El comportamiento del corrimiento isomérico estaría indicando que el F ingresa como impureza substitucional para dopajes $<20\%$ y como impureza intersticial a mayores grados de dopaje. El aumento del desdoblamiento cuadrupolar observado cuando se incrementa el dopaje indica que se produce una distorsión en la red incrementando la asimetría. Los difractogramas de rayos X indican la existencia de la fase policristalina de SnO_2 ; se mantiene la estructura tipo rutilo no se altera con el incremento de dopaje; pero las orientaciones de crecimiento de la película delgada si son alteradas con el nivel de dopaje. La resistividad eléctrica disminuye con el dopaje en un 80%. La variación del número de portadores asociado a la presencia de F en las posiciones substitucionales (para dopajes $<20\%$) y en las posiciones intersticiales (para dopajes mayores $>20\%$) concuerda con los resultados obtenidos por CEMS. Los valores más altos de movilidad corresponden a bajas concentraciones ($<5\%$), valores de baja resistividad pueden ser obtenidos con dopajes $>5\%$.

Agradecimientos

Agradecemos al IPPS, Universidad de Uppsala, Suecia, y a la Facultad de Ciencias, UNI, por el financiamiento al presente proyecto.

REFERENCIAS

- [1] **A. Gutarra.** *Obtención de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño, su caracterización óptica, eléctrica y estructural. Tesis de licenciatura, UNI, Lima, 1991.*
- [2] **V. Vasu y A. Subrahmanyam.** *Thin Solid Films*, **202** (1991) 283.
- [3] **J. Solís.** *Investigación de Películas Delgadas de SnO_x como Sensores de Gas, Tesis de licenciatura, UNI, Lima, 1992.*
- [4] **H. Haitjema.** *Spectrally Selective Tin oxide and Indium oxide Coatings, PhD Thesis, Applied Physics Department, Delft University of Technology, The Netherlands, 1989.*

- [5] **E. Montoya**, *Estudio de las Propiedades Estructurales, Ópticas y Eléctricas de SnO:F obtenido de Soluciones Pirolíticas con Alto Contenido de Flúor. Tesis de Maestría, UNI, Lima, 1996.*
- [6] **G. Blandeniet, M. Court y Y. Lagarde**, *Thin Solid Films*, **77** (1981) 81.
- [7] **J. V. Der Paw**, *Philips Research Report*, 1958.
- [8] **B. Stjerna**, *Electrical and Optical Propierties of Non-stoichiometric Tin Oxide Films*, Department of Physics, Göteborg, Sweden, 1990.
- [9] **C. Agashe, B. R. Marathe, M. G. Takwale y V. G. Bhide**, *Thin Solid Films*, **164** (1988) 261.
- [10] **C. Agashe y S. S. Major**, *J. Mater. Sci. Lett.* **15** (1996) 497.
- [11] **K. L. Chopra, S. Major y D. K. Pandya**, *Thin Solid Films* **102** (1983) 1.

Desarrollo de un espectrómetro fotoacústico y su aplicación a materiales fotovoltaicos y biológicos

Carmen Eyzaguirre Gorvenia, Aníbal Valera Palacios (*)

RESUMEN

En este trabajo se presenta el desarrollo local de un espectrómetro fotoacústico y su aplicación sistemática a diversos materiales, resaltando el diseño y construcción de diversas modalidades de celdas fotoacústicas, las que fueron utilizadas en la caracterización PAS de los siguientes materiales: semiconductores en forma de película delgada (CdS, α -Si:H), capas finas metálicas (oro) y plantas en vivo (maíz).

ABSTRACT

At this work we present the results of a local development of a Photoacoustical spectrometer and its systematic application to certain materials. The main improvement done, was the construction and optimization of a sortment of Photoacoustical cells appropriated for measurements in the following materials: thin film semiconductors (CdS, α - Si:H), metallic thin films and plants (Maize).

(*) Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, casilla 31-139, Lima, Perú.

Introducción

En 1881, G. Bell descubrió el efecto fotoacústico, describiéndolo así: Una muestra sólida era colocada en un recinto cerrado pequeño, el cual estaba acoplado directamente a un audífono "cornetilla". Por una ventana se iluminaba la muestra con una fuente de luz modulada, detectándose una señal audible, que resultaba más intensa, cuanto más negra era la muestra sólida usada.

Esta descripción hecha por Bell corresponde al esquema actual de una celda fotoacústica actual, en donde, la principal modificación moderna es la incorporación de un micrófono muy sensible y la amplificación electrónica (figura 1).

El efecto fotoacústico observado inicialmente en sólidos tuvo que ser interpretado correctamente antes de poder ser aplicado a la espectroscopía.

Recién en 1971, con los trabajos de A. Rosenzweig /Ref.1/, resurge el efecto fotoacústico. Lo que Rosenzweig mostró de primera intención es que el efecto no depende del estado de la superficie del sólido sino de su volumen, otra conclusión es que, la señal no depende mucho del mayor o menor grado de reactividad del gas encerrado en la célula. Más aún, se demostró que las variaciones de presión no están relacionadas con eventuales dilataciones o concentraciones del sólido por efecto del calor encerrado en la cavidad.

Según Rosenzweig, la energía electromagnética absorbida por el sólido cuando la frecuencia de la luz corresponde a una de sus frecuencias de absorción sirve en un primer momento, para trasladar a los átomos del sólido a un estado excitado, para luego pasar inmediatamente al estado fundamental, de este modo una parte de la energía así absorbida es devuelta de una forma no radiativa (es decir sin dar lugar a una emisión de luz) y se transforma en calor; produciéndose así una transferencia de calor del sólido hacia el gas, transferencia que es modulada a la frecuencia de iluminación a la que es sometida la célula. Las variaciones de temperatura debido a esta transferencia periódica de calor van a afectar solamente una capa muy pequeña del gas cerca de la superficie del sólido y esta parte del gas, es la que al agitarse como una membrana de tambor en el recinto acústico, es el origen al sonido emitido.

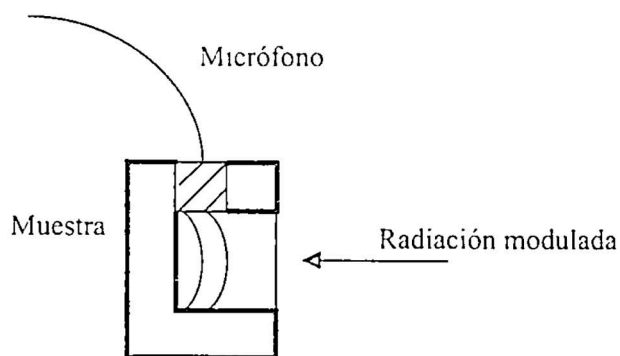


Figura 1. Diagrama esquemático de la configuración interna de una celda fotoacústica moderna.

Se observa que el gas, en este caso, sirve solo como agente de transferencia, lo que implica que sus frecuencias propias de absorción son básicamente distintas de aquellas del sólido estudiado. Rosenzweig mostró la correlación que había entre la intensidad y la fase de la señal acústica emitida y los parámetros característicos de la absorción del sólido estudiado.

Al analizar la respuesta fotoacústica haciendo variar la frecuencia de la luz incidente, se va a obtener un espectro comparable en todo a los espectros de absorción obtenidos por espectroscopía convencional.

Es así que Rosenzweig, en base a la tecnología actual, pone a punto el primer espectrómetro Fotoacústico (Laboratorios de la Bell), reconociéndose sus potenciales aplicaciones, que rebasan notablemente en la actualidad las limitaciones de la espectroscopía óptica convencional, permitiendo incluso estudiar ciertos materiales que no podían ser estudiados por las técnicas espectroscópicas habituales, llámense Transmitancia o Reflectancia.

Fundamento

En esta sección se presentan de un modo resumido los resultados de la Teoría RG referente a la respuesta fotoacústica "Q". En el trabajo de tesis desarrollado (sección VII) se presentan los lineamientos generales de esta Teoría.

Los resultados generales de la Teoría RG se agrupan de acuerdo a la magnitud de tres parámetros:

- d: el espesor de la muestra.
 L_α : el espesor "óptico" de la muestra y
 μ : la longitud de difusión térmica de la muestra.

El término L_α está relacionada por la ley de Lambert-Beer, con la amortiguación que sufre un rayo de luz al atravesar un medio de coeficiente de absorción α :

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

donde: x es el trecho recorrido por el rayo dentro del material.

Luego de recorrer el rayo un trecho $L_\alpha = 1/\alpha$, el rayo se ha amortiguado por absorción en la muestra a un valor $(1/e) \cong 37\%$, resultando así cerca del 63% de la radiación absorbida, motivo por el cual se le denomina el espesor "óptico" de la muestra.

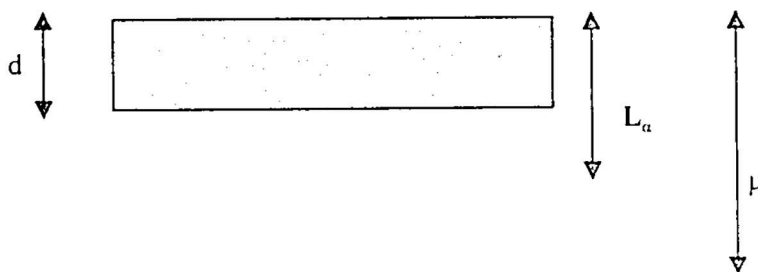
El término μ está relacionado con la solución de las ecuaciones diferenciales referentes a la respuesta térmica de la muestra, las que constituyen ondas de calor, que son amortiguadas en su trayectoria por un factor exponencial $\exp(-ax)$, donde a es el coeficiente de difusión térmica de la muestra. De manera análoga al caso óptico, se define a la distancia $\mu = 1/a$, como la longitud de difusión térmica del material. El valor de μ depende de la frecuencia de modulación ω , según la relación:

$$\mu = (\beta / \omega)^{1/2}$$

donde: β = conductividad térmica del material.

De este modo, la respuesta fotoacústica Q resulta /Ref. 1/:

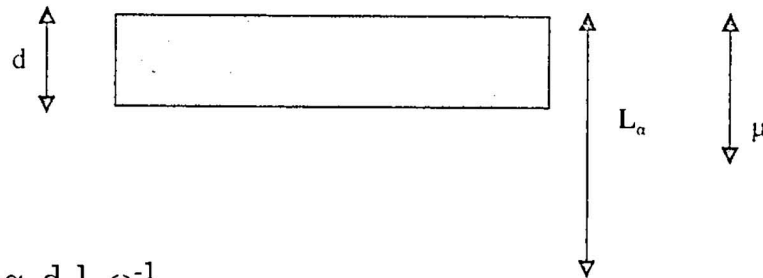
- A. Materiales ópticamente delgados ($L_\alpha > d$)
 térmicamente delgados (1) ($\mu \gg d, \mu > L_\alpha$)



$$Q = K_A \alpha d l \omega^{-1}$$

En este caso K_A es una constante que incluye las propiedades térmicas del sustrato empleado.

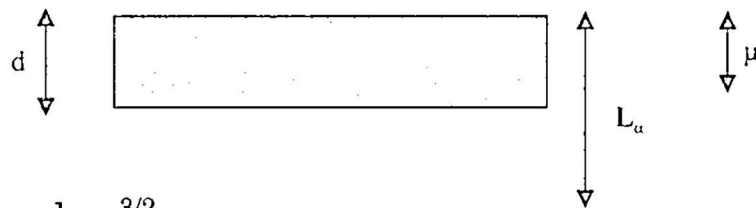
- B.** Materiales ópticamente delgados ($L_\alpha > d$)
 térmicamente delgados (2) ($\mu > d, \mu < L_\alpha$)



$$Q = K_B \propto d \, l \, \omega^{-1}$$

La respuesta es idéntica al caso anterior ($K_B = K_A$)

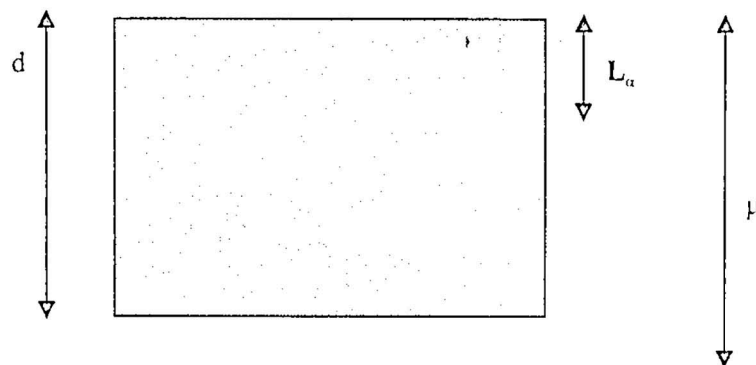
- C.** Materiales ópticamente delgados ($L_\alpha > d$)
 térmicamente gruesos ($\mu < d, \mu \ll L_\alpha$)



$$Q = K_C \propto \mu \, l \, \omega^{-3/2}$$

K_C es una constante de proporcionalidad.

- D.** Materiales ópticamente gruesos ($L_\alpha < d$)
 térmicamente delgados ($\mu > d, \mu > L_\alpha$)

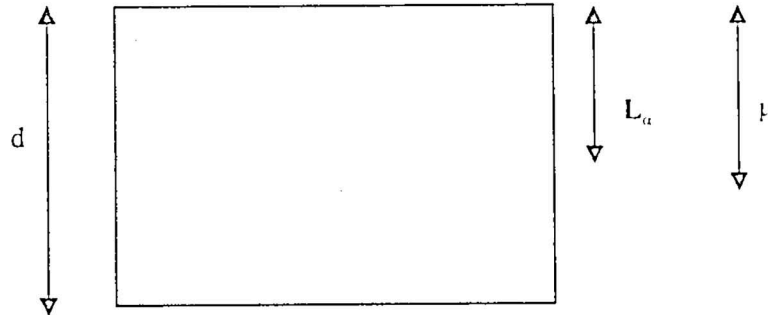


$$Q = K_D \, l \, \omega^{-1}$$

En este caso $K_D = K_A$ es una constante que incluye las propiedades térmicas del sustrato empleado.

La respuesta fotoacústica es independiente del coeficiente de absorción α de la muestra "efecto de saturación". La señal es muy intensa ($1/\alpha d$) mayor que en el caso A. Este es el caso típico de respuesta de una muestra de negro de humo.

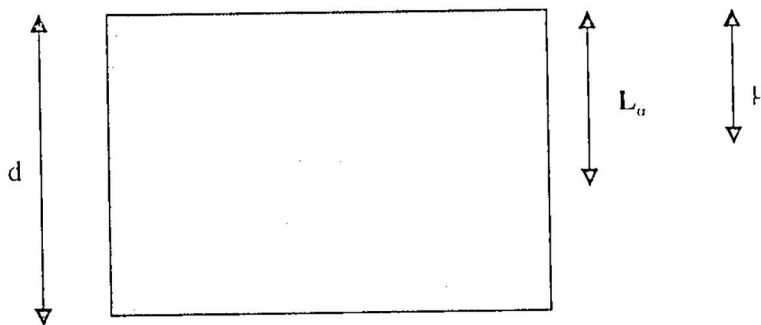
- E. Materiales ópticamente gruesos ($L_\alpha < d$)
térmicamente gruesos (1) ($\mu < d, \mu > L_\alpha$)



$$Q = K_E \mu l \omega^{-1}$$

En este caso K_E es una constante que incluye las propiedades térmicas de la muestra. Nuevamente la respuesta es independiente del coeficiente α "saturación".

- F. Materiales ópticamente gruesos ($L_\alpha < d$),
térmicamente gruesos (2) ($\mu \ll d, \mu < L_\alpha$)



$$Q = K_F \alpha \mu l \omega^{-3/2}$$

K_F es una constante que incluye las propiedades térmicas de la muestra. Nuevamente la respuesta es linealmente dependiente del coeficiente α .

Experimental

EQUIPO EMPLEADO

Espectrómetro fotoacústico final

El arreglo experimental empleado se muestra esquemáticamente en la figura 3.1: La luz blanca de una lámpara halógena (600 W) es dirigida por una lente (L_1) a un **monocromador**, pasando previamente el haz de luz por un **modulador chopper**. La radiación monocromática emergente del monocromador va a ser dirigida por otra lente (L_2) hacia la celda fotoacústica, en donde se encuentra adosada la muestra.

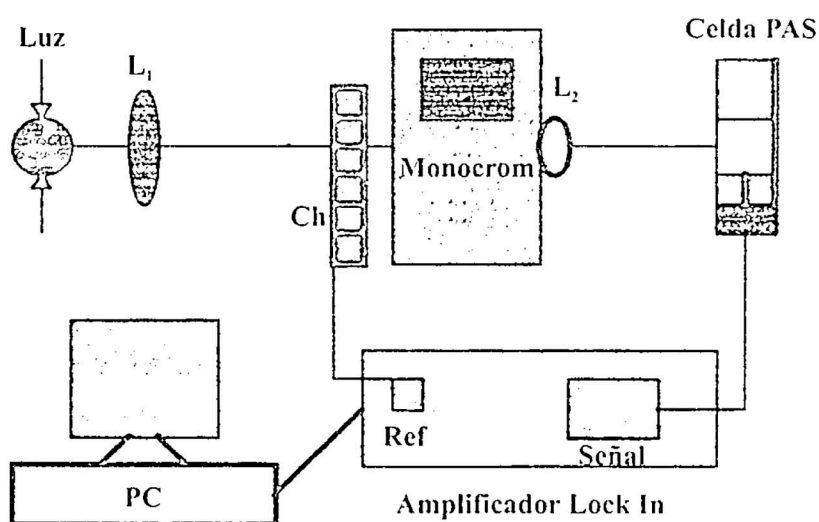


Figura 2. Diagrama esquemático del espectrómetro fotoacústico (PAS) desarrollado en este trabajo: Luz: lámpara halógena /600w, Ch: chopper, Monocrom: monocromador, Ref: señal de referencia, Señal: Señal PAS, PC: computadora y L: lentes.

En el caso de disponer una muestra inerte en la celda PAS, ésta absorberá una fracción de la radiación monocromática incidente, traduciéndose esa absorción en un aumento de la energía interna del material (calentamiento), modulado a la misma frecuencia que fija el chopper. El calentamiento del material va a producir una onda sonora en el aire contenido en la celda que es captada por el micrófono (electreto) y detectada sincrónicamente por el amplificador **lock in**, de donde es derivada finalmente a una PC para su almacenamiento y procesamiento.

Amplificador lock in:

En el transcurso de este trabajo se ha utilizado dos amplificadores lock-in diferentes. Inicialmente se utilizó un amplificador lock-in construido localmente (J. Agreda /Ref 2/): JA, y en una segunda etapa se empleó un Amplificador lock-in PAR (Modelo 124): PAR. En el trabajo de tesis se presenta las curvas de calibración obtenidas.

No obstante casi la totalidad de los datos presentados en esta tesis fueron realizados y/o repetidos con el lock-in PAR, de respuesta lineal y de alta sensibilidad ($\sim \mu\text{V}$).

Celdas fotoacústicas

En el transcurso de este trabajo se desarrollaron celdas fotoacústicas de diversos tipos, limitándonos en esta ocasión a presentar la celda fotoacústica de acople a una fibra óptica.

Celda fotoacústica / Fibra óptica

Para el acople a una fibra óptica, se empleó un modelo acrílico de la celda fotoacústica, efectuando el acople según se indica en la figura 3.

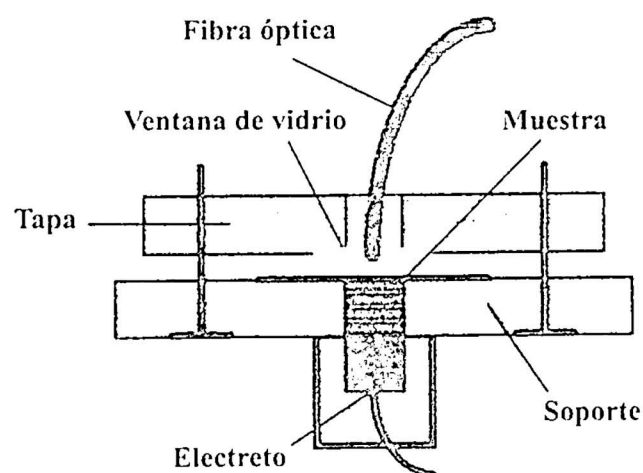


Figura 3. *Diseño de celda fotoacústica (acrílica) con acople de fibra óptica apropiada para mediciones remotas.*

La fibra óptica empleada en esta aplicación fue (3m) de fibra polímera polimetil metaacrilato (PMMA)/0,980 mm de diámetro, con una buena ventana óptica en el rango visible. Este acople se usó en este

trabajo para medir espectros de absorción de plantas remotas (algunos metros alejada del espectrómetro). En la figura 3.9 se presenta un espectro fotoacústico básico determinado con este acople de una capa negra, usada de referencia.

A. Semiconductores policristalinos: CdS

Espectros de transmisión

El espectrómetro PAS permite obtener espectros de transmisión, como el mostrado en la figura 4 para una muestra de sulfuro de cadmio en película delgada ($\sim 0,5 \mu\text{m}$), sobre sustrato de mica.

Los espectros de transmisión permiten obtener con buena aproximación el espesor de las muestras, para lo cual se debe teniendo en cuenta los datos de índice de refracción del material, en base a lo cual se identifica de manera absoluta los máximos ocurrientes en ese espectro, para luego promediarlos y obtener el espesor de la muestra como factor común.

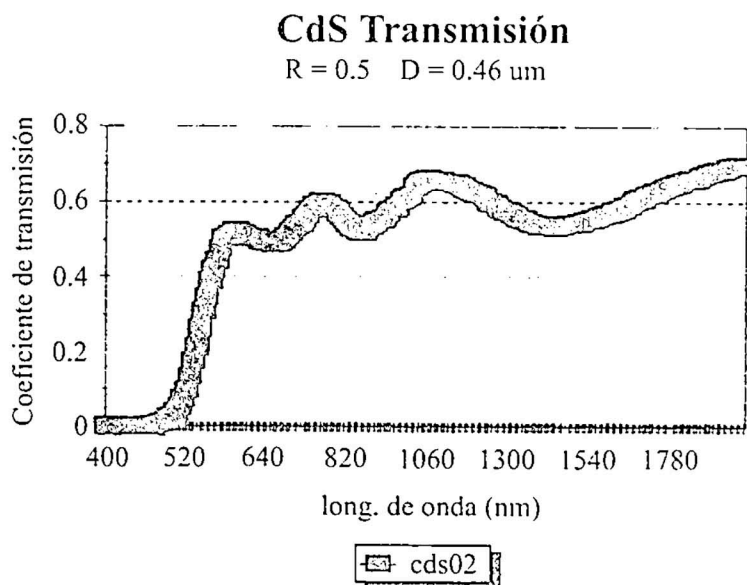


Figura 4. Espectro de transmisión PAS (cds02) de una película semiconductor de CdS de $0,46 \mu\text{m}$ de espesor.

Espectros de Absorción

Los espectros de transmisión son en sí referenciales, constituyendo la medición directa de espectros de absorción por la técnica PAS la parte central de este trabajo. En la figura 5 se muestra un espectro de absorción PAS obtenida para una película CdS de $0,46 \mu\text{m}$ de espesor.

Del espectro de absorción PAS, se determina inmediatamente el gap de la muestra semiconductor en 550 nm (2,25 eV), y como se discutirá más adelante, el efecto de saturación ocurrente en el rango de absorción servirá para calibrar los espectros PAS.

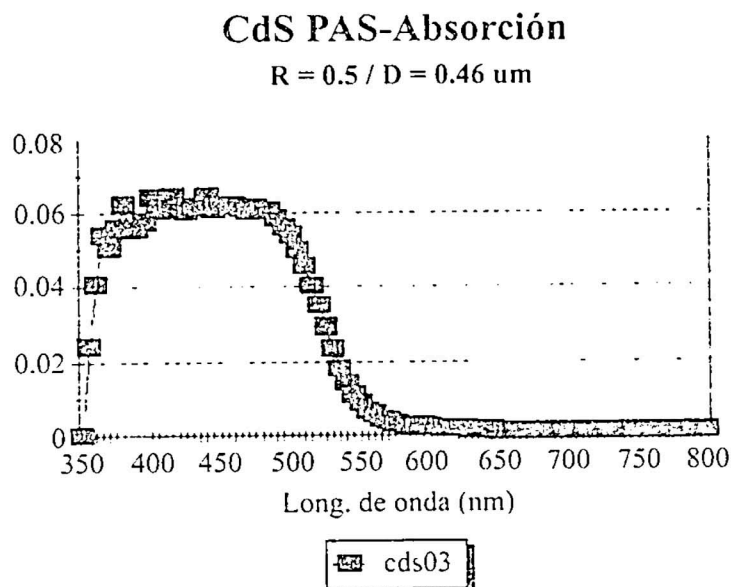


Figura 5. Espectro de absorción PAS (cds03) de una película semiconductor de CdS de 0,46 μm de espesor.

B. Semiconductores amorfos: a - Si: H

El equipo PAS desarrollado en este trabajo permitió caracterizar ópticamente muestras de a - Si: H. En la figura 6 se muestra un espectro de absorción típico (E. Rivas) y en la cual se puede distinguir claramente el efecto de saturación (absorción máxima) a ser utilizada más adelante en la calibración de espectros PAS.

C. Espectros de absorción PAS en plantas (maíz): Fotosíntesis

a) *La plantita es sometida inicialmente solo a la débil luz espectral*

En el caso de acople de la celda PAS a una hojita de la planta en vivo, se va a tener además de la contribución térmica, una interacción adicional: la fotosíntesis, proceso por el cual, dependiendo de la longitud de onda, parte de la radiación va a ser canalizada por la planta para producir internamente compuestos orgánicos y liberar oxígeno, disminuyendo así substancialmente la energía disponible para producir calor y por ende produciéndose también una reducción de la señal PAS.

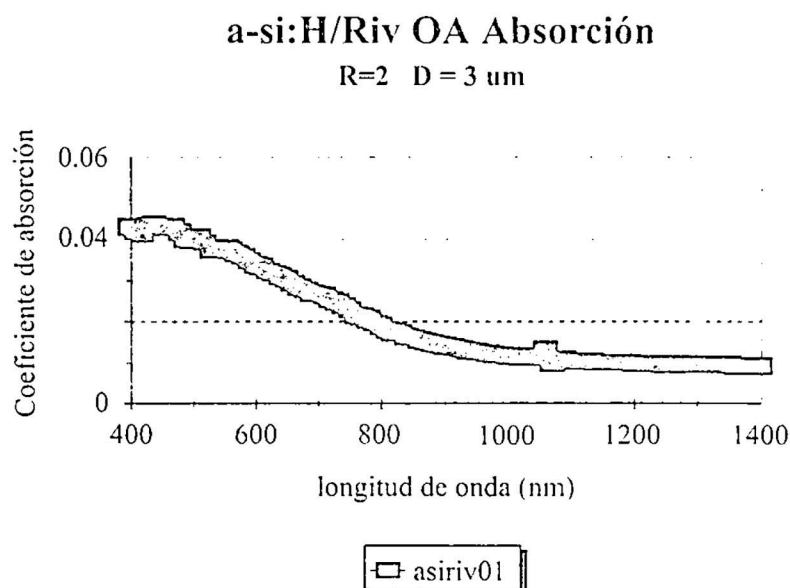


Figura 6. Espectro de absorción PAS de una muestra de silicio amorfo [Ref. 25/.

- b) La plantita es sometida a una luz blanca de alta intensidad además de la débil luz espectral.

Por una guía óptica se ilumina con una fuente blanca intensa (160 W) la celda fotoacústica, a la vez que llega la señal monocromática modulada. La luz blanca DC va a saturar los centros que producen la fotosíntesis, detectándose en el espectro PAS solo la contribución térmica. De la diferencia de B y A se encuentra la contribución neta de la fotosíntesis, la que se muestra finalmente en el espectro de la figura 7.

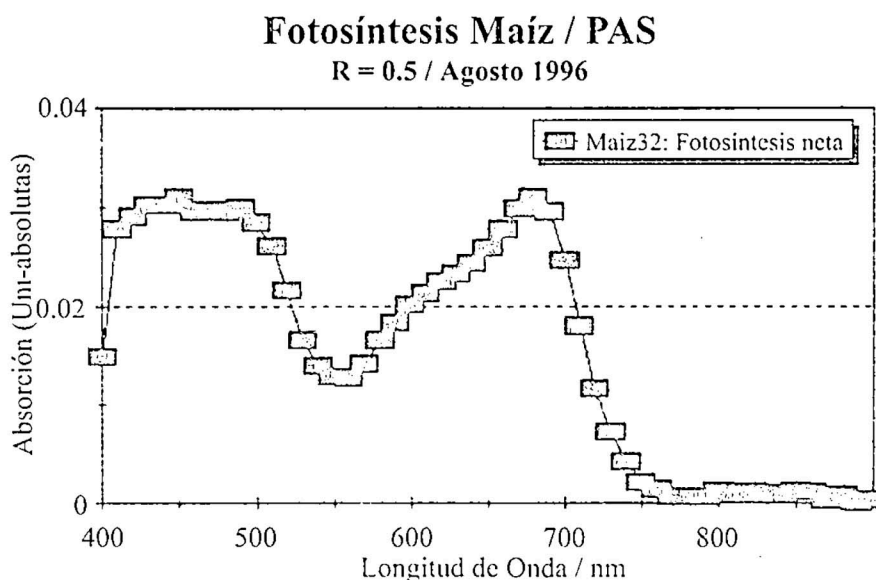


Figura 7. Espectro de la fotosíntesis de maíz (vivo), obtenida por el método PAS.

D. Películas metálicas: oro

El caso de la aplicación de la técnica PAS para caracterizar muestras metálicas de oro (Transmitancia, absortancia) será tratada oportunamente en otra publicación.

Discusión de los resultados

En lo que sigue se discute y comenta los resultados PAS obtenidos en los casos específicos: Sulfuro de cadmio, silicio amorfo, maíz.

A. Caso: Sulfuro de cadmio (CdS)

En el caso del semiconductor CdS, como así con otros materiales, comparamos nuestros resultados PAS con espectros referenciales, en particular para comparar el espectro de la figura 5, se calculó el espectro de absortancia correspondiente al espesor $d = 0,46 \mu\text{m}$ en base a datos referenciales. La evolución espectral del espectro referencial es muy semejante al mostrado en la figura 5, no obstante la saturación máxima que se obtiene es 0,68.

La saturación observada por el método PAS es $A_{\text{PAS}} = 0,06$. Resultando en este caso, un factor de proporcionalidad $F = 11,33$ entre el valor del espectro A real y el obtenido por el método PAS (A_{PAS}). Los resultados se dejan explicar según el caso teórico (RG) "F" (Materiales ópticamente y térmicamente gruesos), en donde la constante de proporcionalidad encontrado experimentalmente (11.33) corresponde a los distintos factores incluidos en Q.

B. Caso: Silicio amorfo

De modo análogo el caso de CdS se compara los resultados PAS con espectros referenciales. Así, al comparar el espectro PAS de la figura 6 con su espectro referencial se constata una gran semejanza, no obstante, obtenerse el valor de saturación ($A = 0,9$) correspondiente a valores $A_{\text{PAS}} \cong 0,04$. Este mismo valor de saturación PAS se obtiene para casi todas las muestras de silicio amorfo elaboradas en nuestro grupo de trabajo, de manera casi independiente del espesor, concluyéndose que existe un factor $F = 22,5$, entre el espesor A (real) y el medido por el método PAS: A_{PAS} .

Para espesores del orden de 3 μm como es el caso, se puede afirmar que se trata de un material ópticamente grueso, de otro lado, al poder determinarse la dependencia $\alpha(\lambda)$ correctamente nos indica que nuestro material amorfo se comporta según el caso teórico "F", en donde la constante de proporcionalidad encontrado experimentalmente (22,5) corresponde a los distintos factores incluidos en Q.

C. Caso: Fotosíntesis de maíz

Los espectros de fotosíntesis de maíz obtenidos por la técnica PAS en este trabajo (por ejemplo: figura 7) coinciden plenamente con los presentados en la Literatura. La respuesta fotoacústica de este tipo de muestras (plantitas jóvenes de maíz) se dejan explicar por la teoría correspondiente a muestras "ópticamente transparente" y "térmicamente gruesa", correspondiendo al caso C de la descripción teórica.

$$Q_C \cong K_C \alpha \mu I \omega^{-3/2}$$

Las respuestas PAS obtenidas en este trabajo son válidas en general en el rango de 500 nm hasta 2000 nm, debido a las limitaciones impuestas por la lámpara utilizada (Lámpara halógena), siendo muy inciertos los valores obtenidos fuera de estos rangos.

Conclusiones

El objetivo central de este trabajo de Tesis fue el de implementar un espectrómetro fotoacústico y aplicarlo a diversos tipos de muestras de interés, lo cual se ha realizado satisfactoriamente:

- A. Se ha construido y evaluado diversos tipos de celdas fotoacústicas de alta sensibilidad.
- B. Se ha optimizado el equipo PAS y determinado sus características básicas: Rangos de sensibilidad espectral y calibraciones radiométricas.
- C. Se ha desarrollado algoritmos que permiten calcular de manera precisa la absortancia de muestras a partir de sus constantes ópticas (n , α).
- D. Se ha efectuado e interpretado medidas sistemáticas PAS en muestras de:

Silicio amorfo hidrogenado.

Sulfuro de cadmio.

Películas finas de oro.

Plantitas de maíz.

E. Se ha comprobado la potencialidad del método fotoacústico en el estudio de este tipo de muestras.

REFERENCIAS

- /1/ **Rosencwaig, A.** "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy". J. Wiley & Sons, NW York, 1980.
- /2/ **Agreda, Jesús.** "Desarrollo de un sistema de espectroscopía fotoacústica y su aplicación a muestras sólidas". Tesis de Maestría /UNI/ Abril 1992.
- /3/ **León, Jorge.** "Elaboración de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado por glow discharge DC y su caracterización eléctrica y óptica". Tesis de Licenciatura /UNI/ Nov. 1996.
- /4/ **Zegadi, A. Slifkin, MA. y Tomlinson R.D.** "A photoacoustic spectrometer for measuring subgap absorption spectra of semiconductors". Rev. Sci. Instrum. 65 (7), July 1994.
- /5/ **Ferreira da Silva, A. y col.** "Photoacoustic spectroscopy of GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As heterostructure grown by molecular beam epitaxy". J. Appl. Phys. 78(8) Oct. 1995 (in press).
- /6/ **Azuma, K. y Yamada, T.** "Photoacoustic study of metal-Film/metal-Foil System". Journal de Physique. Coll. C6, Supp. N° 10, T 44, Oct. 1983.
- /7/ **C. Eyzaguirre, A. Valera.** "Desarrollo de un espectrómetro fotoacústico y sus aplicaciones a materiales fotovoltaicos". Tecnia, Vol. 6, N° 1, Pág. 29-31. Nov. 96/Lima-Perú.

Síntesis y caracterización de películas de óxido de tungsteno y de óxido de tungsteno fosforado. Aplicación como materiales electrocrómicos

Angela Medina, Abel Gutarra, Walter Estrada (*)

RESUMEN

Se han fabricado películas de óxido de tungsteno y óxido de tungsteno fosforado, basándose en la técnica sol-gel, con una variante que consiste en la pulverización del gel de ácido politungsténico y del producto condensado que contiene aniones fosfotungstatos. Las soluciones condensadas y los recubrimientos fabricados se han caracterizado morfológica, elemental, electroquímica y estructuralmente.

Se encontró que las películas de óxido de tungsteno presentan rugosidades consistentes en partículas esféricas de 1 μm de

(*) Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Casilla 31-139, Lima - Perú.

diámetro. Las películas de óxido de tungsteno fosforado, presentan rugosidades consistentes en partículas de 1 μm de diámetro y sobre éstas, puentes fibrosos que forman cavidades de 10 μm de diámetro, posiblemente una fase hidratada del material. Los análisis por espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, indican que el material depositado es ácido fosfotúngstico. Este material muestra electrocromismo pronunciado, inclusive en mayor proporción que el óxido de tungsteno.

Introducción

Las superficies de alta rugosidad son la base para la fabricación de catalizadores, celdas fotoelectroquímicas, dispositivos electrocrómicos, sensores de gas, filtros, abrasivos, etc. En este sentido, se procuran obtener recubrimientos rugosos compuestos de partículas de tamaño homogéneo y controlado.

Este trabajo se basa en la obtención de superficies rugosas de óxido de tungsteno y óxido de tungsteno fosforado y su evaluación como materiales electrocrómicos. Estos materiales cambian reversiblemente sus propiedades ópticas bajo la acción de un campo eléctrico. El efecto electrocrómico fue descubierto inicialmente en WO_3 y ha sido observado en otros óxidos de metales de transición (Ti, V, Ni, Mo, Co, etc.) así como en numerosas sustancias orgánicas e inorgánicas [1].

Por otro lado, en los últimos años, se ha desarrollado el proceso sol-gel para la preparación de materiales con propiedades especiales [2]. La química del sol-gel se basa en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares dando lugar a la formación del sol y posteriormente del gel. Convencionalmente este material se deposita sobre un sustrato por simple inmersión (dip-coating), y posteriormente se calienta a temperaturas elevadas obteniéndose un recubrimiento denso no poroso [2]. En este trabajo se ha aplicado un método de depósito diferente, para obtener recubrimientos rugosos, que consiste en aplicar el gel mediante un spray neumático, sobre una superficie caliente. Esta técnica la hemos denominado *spray-gel*.

Condiciones experimentales

Para la fabricación de los recubrimientos de óxido de tungsteno y del óxido de tungsteno fosforado, se emplearon los siguientes reactivos:

Tungstato de sodio dihidratado $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p.A. MERCK); ácido ortofosfórico H_3PO_4 85% (q.p. Riedel-de Haën); resina intercambiadora de iones Dowex 50WX8, 60-170 mesh (MERCK); ácido clorhídrico HCl 37% (p.A. MERCK).

Los sustratos empleados fueron láminas de vidrio Corning y láminas de vidrio precubiertas con un conductor eléctrico transparente, hecho de óxido de indio dopado con estaño (ITO) de $20 \Omega/\text{cm}^2$. Este último tipo de sustrato fue utilizado para la caracterización electroquímica de los materiales.

El sistema de spray neumático es descrito en detalle en un trabajo previo [3].

Para observar el proceso de polimerización del gel de tungsteno se utilizó un equipo de dispersión de luz (light scattering) construido en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias [4]. Las medidas de reflectancia infrarroja se realizaron con un equipo Carl Zeiss Jena 73 (Specord). Para el análisis por difracción de rayos X se utilizó un difractómetro Siemens con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ operados a 10 mA con un voltaje de 30 kV. El estudio morfológico de los recubrimientos se llevó a cabo utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) Philips 500. El análisis elemental se realizó por espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).

La caracterización electroquímica de los recubrimientos que incluyen pruebas de voltametría cíclica se realizaron con un potenciostato Wenking POS 73, conectado a una computadora personal para la adquisición de los valores de voltaje y corriente. Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos, en donde como electrodo de trabajo (ET) se utilizó a la muestra electrocrómica, como contraelectrodo (CE) se usó una lámina de platino y como electrodo de referencia Calomel Saturado (ER). Las medidas de voltametría cíclica se realizaron en un intervalo de -1,5 y 1,5 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s y para el caso de los recubrimientos de óxido de tungsteno fosforado, fueron hechas "in-situ" con las medidas de transmitancia óptica monocromática (632,8 nm) de un haz láser He-Ne y fotodetector de silicio. Los valores de transmitancia que se reportan están referidos al sistema celda + electrólito + muestra, usándose como 100% de transmitancia aquella que corresponde al sistema celda + electrólito.

Fabricación de recubrimientos rugosos de óxido de tungsteno y óxido de tungsteno fosforado

Todo el proceso experimental seguido para la obtención de los recubrimientos rugosos de óxido de tungsteno y óxido de tungsteno fosforado se muestran en las figuras 1(a) y 1(b) respectivamente.

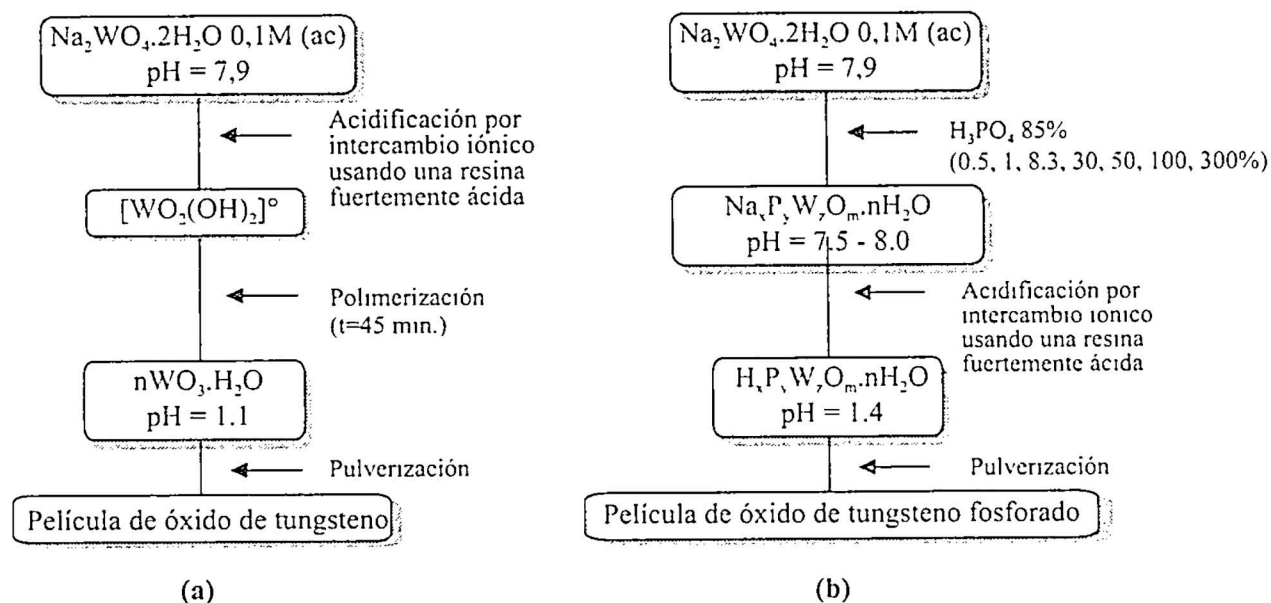


Figura 1. Representación esquemática del procedimiento seguido en la fabricación de las películas de (a) óxido de tungsteno y (b) óxido de tungsteno fosforado.

Las condiciones de depósito por spray del gel de ácido politungsténico y de la solución de tungsteno con fósforo fueron: temperatura del sustrato 430°C, flujo de aire 11 litros/minuto, presión de aire 9 Kg/cm² y distancia tobera-sustrato 1,1 cm.

Con estos parámetros de deposición se obtuvieron recubrimientos que presentaban electrocromismo pronunciado y buena adherencia, sobre sustratos de vidrio y de vidrio pre-recubierto con el conductor transparente ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$).

Utilizando un equipo de dispersión de luz se pudo estudiar el proceso de gelificación del ácido politungsténico (0% P:W). Además se realizaron curvas de peso molecular vs. tiempo para diferentes proporciones de fósforo: 1; 5 y 8,3% P:W (P:W=1:12) observándose que la inserción de fósforo inhibe la polimerización. En la figura 2 se pueden observar los resultados.

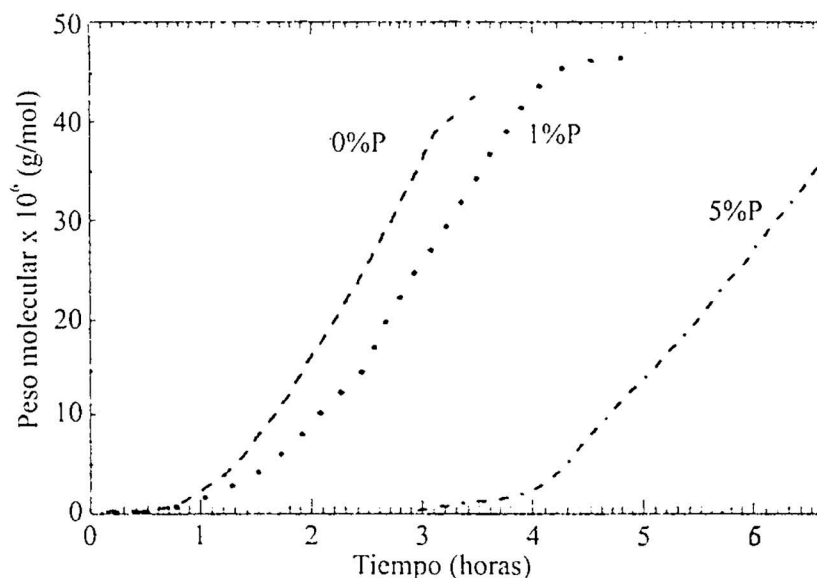


Figura 2. Curvas de polimerización para diferentes proporciones $P:W$, que muestran el tiempo de inicio de la polimerización.

Caracterización de los recubrimientos

Para el análisis por reflexión infrarroja se depositó el recubrimiento sobre sustratos de vidrio prerrecubiertos con una película delgada de aluminio. El ángulo de incidencia empleado en la reflexión fue 45° . En la figura 3 se muestran dos espectros de reflectancia infrarroja, uno de ellos corresponde a un recubrimiento de óxido de tungsteno (a) y el otro a un recubrimiento que contiene fósforo y tungsteno en proporción molar de $P:W=1:12$ (b).

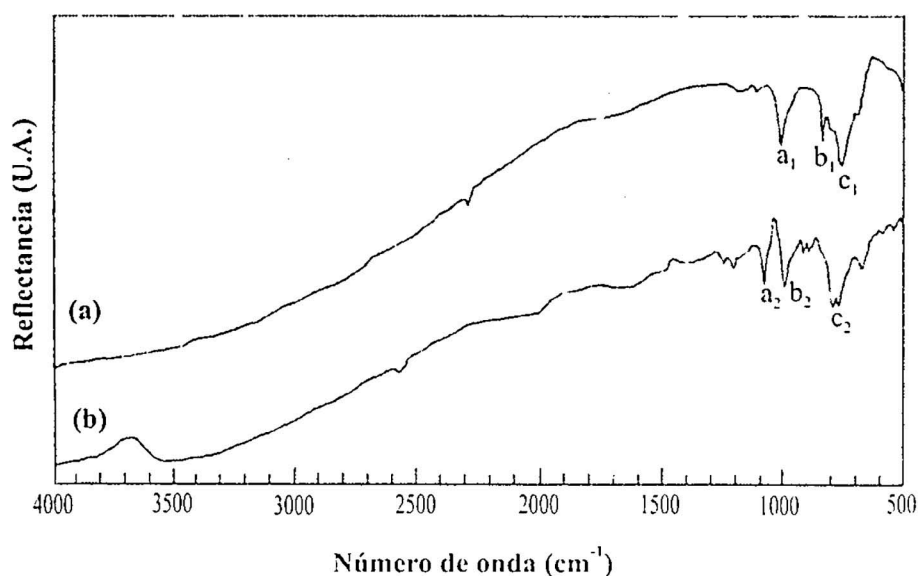


Figura 3. Espectros de reflexión infrarroja para una película de (a) óxido de tungsteno y (b) óxido de tungsteno fosforado con $P:W = 1:12$.

A 3500 cm^{-1} se presenta la banda típica del H_2O , la cual aparece también pero menos resuelta alrededor de 1600 cm^{-1} . Para el caso de $\text{P:W}=1:12$, el pico a_2 es atribuido al enlace P-O del ácido fosfotúngstico $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$. Los picos b_1 y c_1 son atribuidos a las vibraciones W-O-W del WO_3 , así también el pico c_2 es atribuido a la vibración W-O_c-W donde O_c es un oxígeno interno en la estructura del ácido fosfotúngstico (PWA).

La figura 4 muestra los difractogramas de rayos X obtenidos, para películas de óxido de tungsteno fosforado ($\text{P:W}=1:12$), depositadas a 300, 350 y 430°C. Además se señalan con líneas verticales, las posiciones de los picos de difracción para el compuesto $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$, graficado de acuerdo a los valores del ángulo de Bragg y de intensidad que se encuentran en la tabla JCDPS-ICDD.

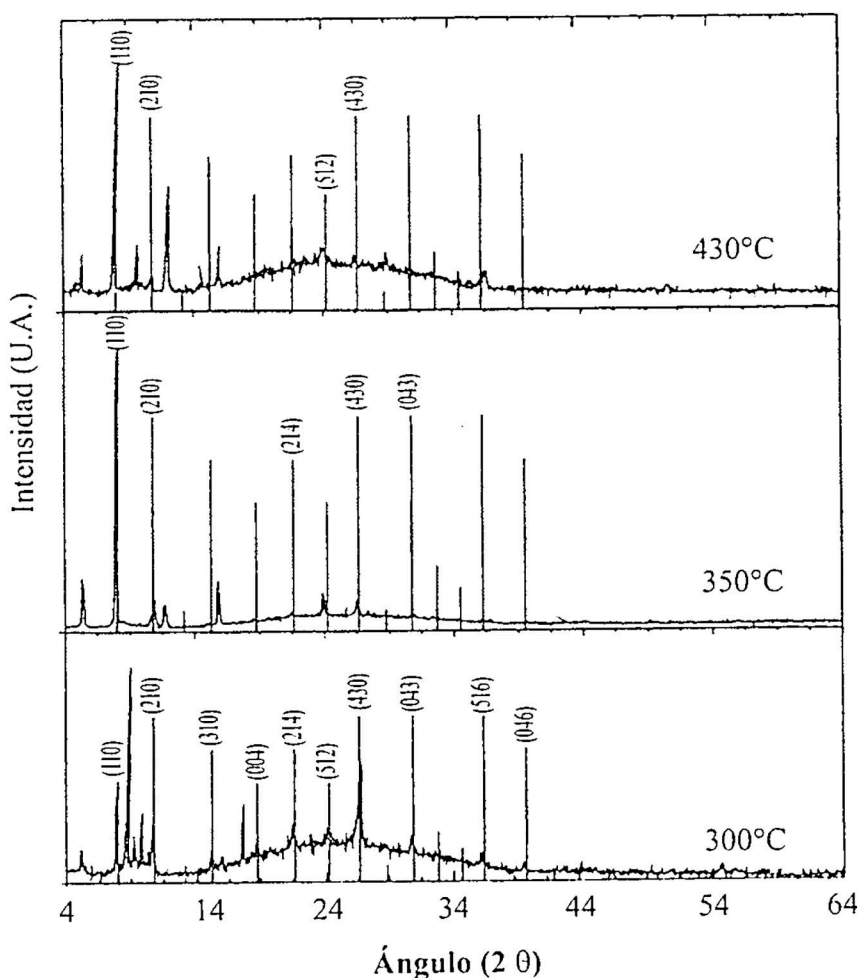


Figura 4. Espectro de difracción de rayos X de una película con $\text{P:W} = 1:12$, depositada sobre vidrio a diferentes temperaturas. Las líneas punteadas corresponden a las reportadas en el JCDPS-ICDD, para el compuesto $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$.

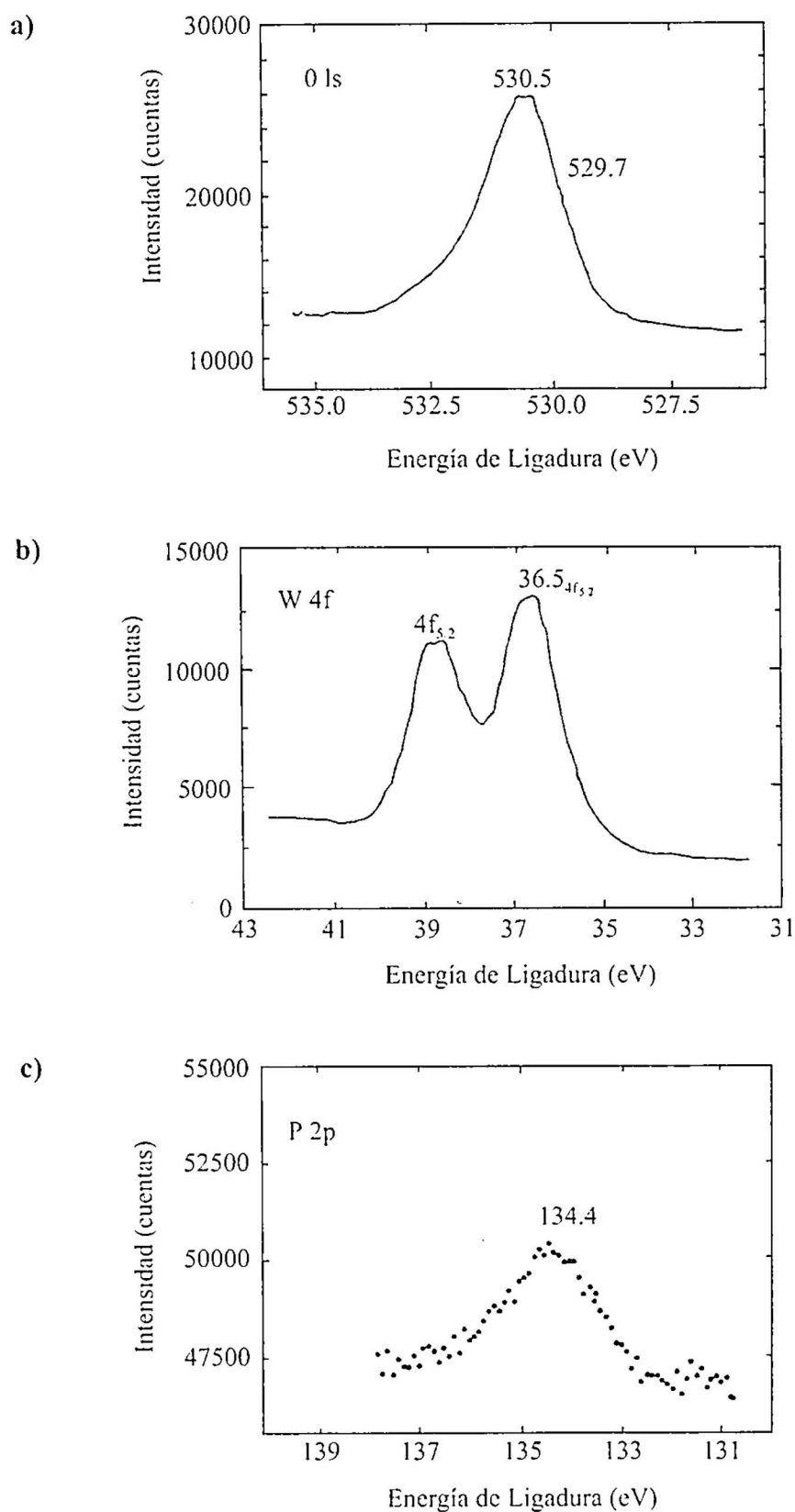
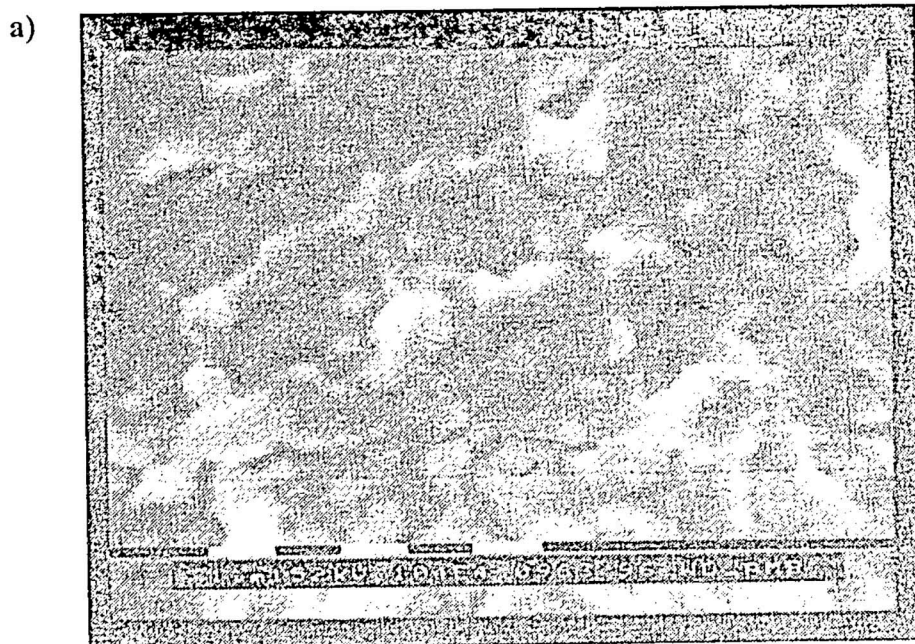


Figura 5. Espectro XPS para una película óxido de tungsteno fosforado P:W=1:12; (a) ampliación del pico de oxígeno O 1s (b) ampliación del pico de tungsteno W 4f; (c) ampliación del pico de fósforo P 2p.

Los recubrimientos con P:W=1:12 que hasta el momento indican la formación de PWA, fueron analizados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, obteniéndose los espectros mostrados en la figura 5. El espectro muestra un pico de tungsteno, que tiene una contribución del W 4f con una energía de ligadura $EL = 36,5$ eV lo cual indica la presencia de un compuesto que contiene enlaces W-O. El pico de oxígeno tiene una contribución predominante del O 1s de 530 eV, lo cual podría ser un enlace O-H. Esto indicaría que el compuesto se encuentra hidratado. La señal del fósforo P 2p con 134,4 eV. podría estar asociada con un compuesto donde se encuentren enlaces P-O. La relación entre P:W obtenido a partir de la relación de las áreas del espectro: singlete P 2p/doblete W4f, multiplicado por las correspondientes sensibilidades nos determinó aproximadamente la relación de P:W de 1:14.

Se estudió la morfología de los recubrimientos de óxido de tungsteno y de óxido de tungsteno fosforado con P:W=1:12. las micrografías se muestran en la figura 6. Se puede distinguir que la que corresponde al recubrimiento de WO_3 muestra una estructura homogénea de partículas semiesféricas de aproximadamente $1\ \mu m$ de diámetro en estados intermedios de coalescencia. Por otro lado el recubrimiento que contiene fósforo y tungsteno está formado por dos fases, una de ellas crece en la parte superior y muestra largos puentes fibrosos que forman cavidades de alrededor de $10\ \mu m$. Debajo de esta primera capa se observa una estructura de partículas de menor diámetro $\sim 1\ \mu m$ similar a las encontradas en los recubrimientos de WO_3 .



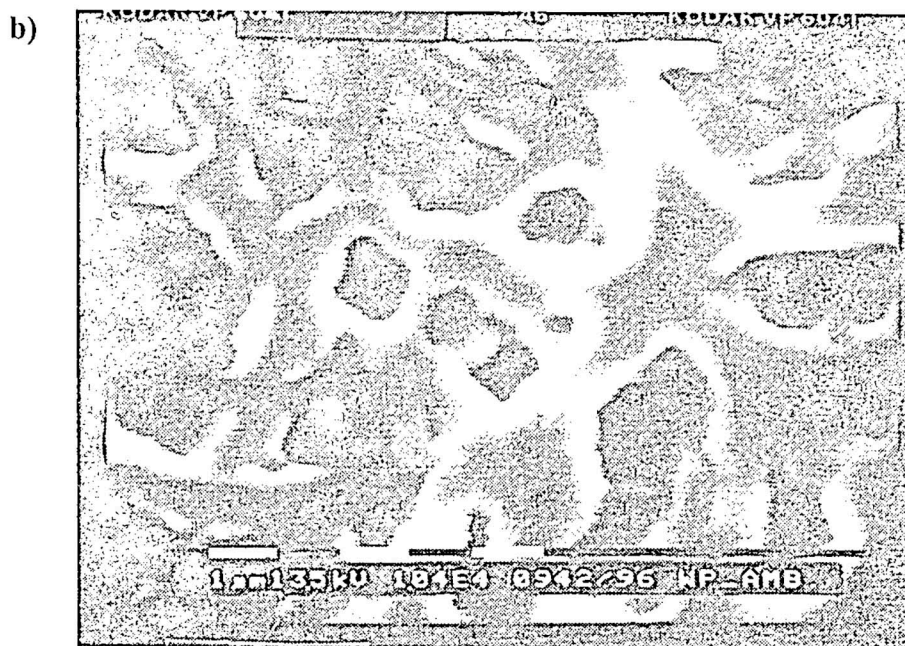


Figura 6. Micrografías SEM de (a) una película de óxido de tungsteno y (b) una película de óxido de tungsteno fosforado con P:W = 1:12.

Aplicaciones de los recubrimientos obtenidos como materiales electrocrómicos

Para caracterizar el comportamiento electrocrómico de los recubrimientos obtenidos, éstos fueron sujetos a un tratamiento electroquímico en una celda de tres electrodos conteniendo una solución de LiClO_4 (0,1 M) en carbonato de propileno.

En la figura 7 se muestran los voltagramas cíclicos de los recubrimientos de óxido de tungsteno fosforado y se observa su variación de acuerdo a la proporción molar de fósforo en 0, 1, 8.3, 30, 100 y 300% P:W que contiene el recubrimiento. Se puede observar una variación en el área encerrada por las curvas de voltametría cíclica, lo que corresponde a una variación de la carga insertada en cada material. En la figura 8 se muestra la variación de carga insertada con respecto a la cantidad de fósforo que contiene el recubrimiento.

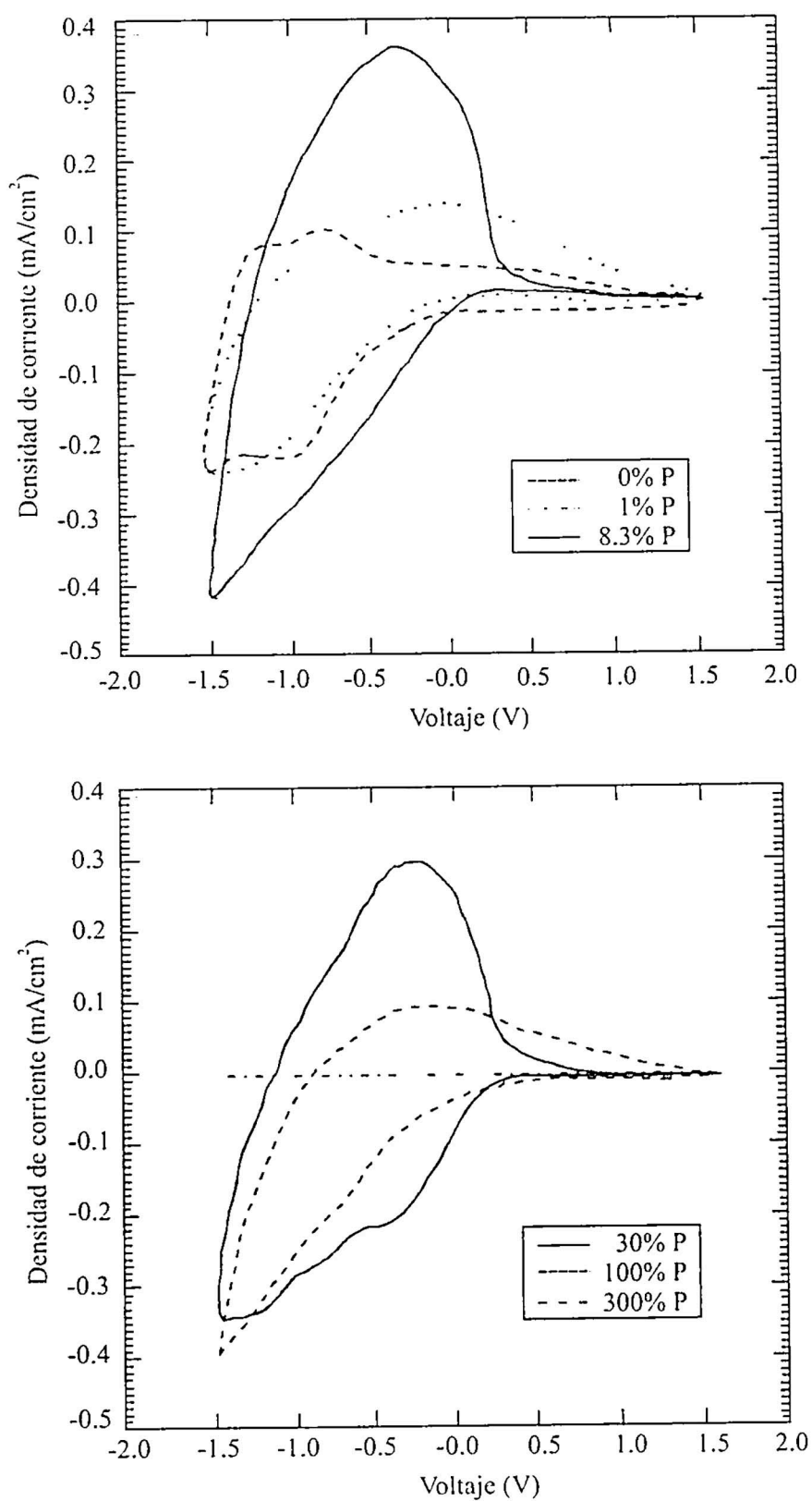


Figura 7. Voltametrías cíclicas de películas con diferentes %P:W. La velocidad de barrido fue 10 mV/s.

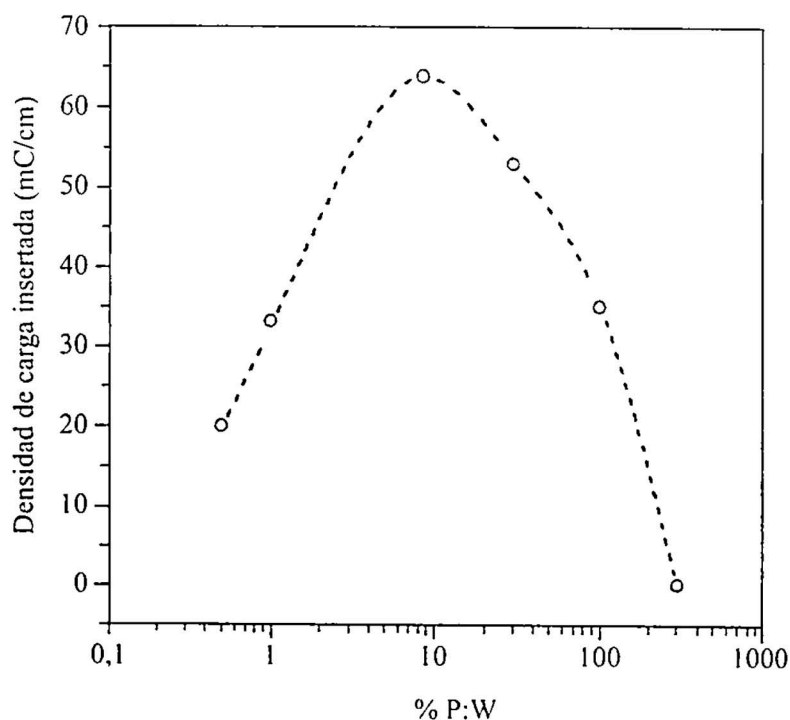


Figura 8. Variación de la cantidad de carga insertada en la película con respecto a la proporción P:W.

Se realizaron medidas de durabilidad al ciclaje voltamétrico, como se muestra en la figura 9, encontrándose que durante los 40 primeros ciclos el recubrimiento no presenta degradación y que para 630 nm hay un contraste óptico de ~48% con una carga insertada de 50 mC/cm². Sin embargo, en el ciclo 130 ya se observa degradación en el recubrimiento midiéndose 24,4 mC/cm² de carga insertada y un contraste óptico de 17%.

Discusión

Como se dijo en la primera parte de este trabajo, la técnica spray-gel es un método alternativo de fabricar recubrimientos rugosos con buena adherencia y con características morfológicas controladas. En esta técnica después de un tiempo de haber comenzado la polimerización, una gota del gel avanza verticalmente al sustrato empezando un proceso de gelificación acelerado por el incremento de la temperatura.

La ecuación que describe el tiempo de gelificación de acuerdo a Brinker [2] es:

$$t_g = A + B \exp^{E_A / KT}$$

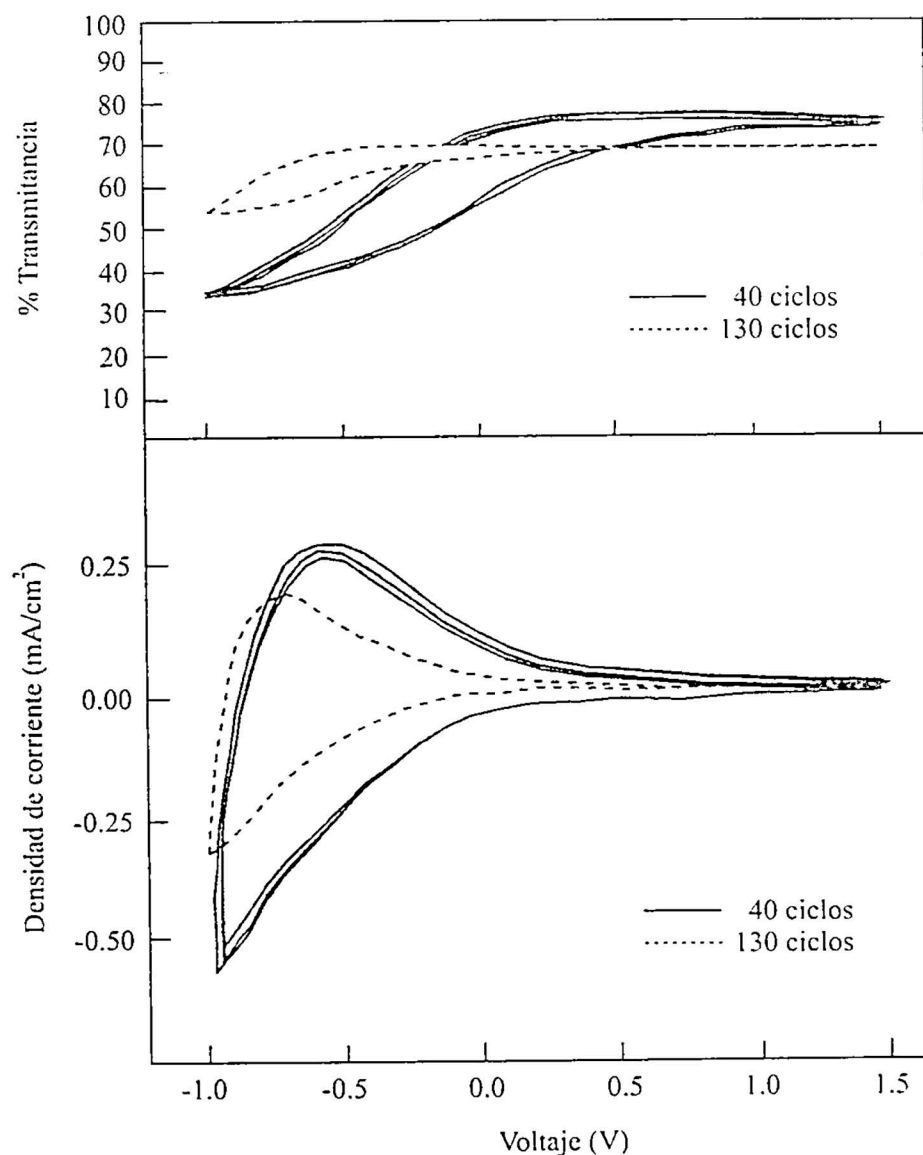


Figura 9. Voltametría cíclica con medidas de % de transmitancia in-situ ($\lambda=632,8$ nm) para una película de óxido de tungsteno fosforado (P:W=1:12). Velocidad de barrido 10 mV/s. Los 40 y 130 primeros ciclos están denotados por las curvas continuas y discontinuas respectivamente.

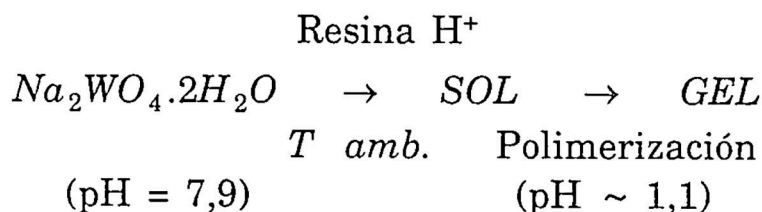
El proceso de secado es acelerado por el alto gradiente de temperatura que atraviesa la gota. En esta etapa, la pérdida de masa puede ser representada por la ecuación de evaporación [2]:

$$\frac{dV_E}{dt} = k(p_V - p_A)$$

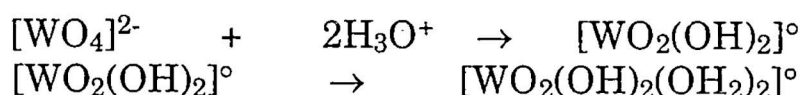
donde V_E : volumen evaporado; p_V : presión de vapor del solvente; y p_A : presión atmosférica.

Hasta donde sabemos no existe en la literatura un estudio sobre el proceso de secado de un gel en estas condiciones de partícula esférica aislada en altas temperaturas (alrededor de 400°C). Sin embargo es razonable suponer que la rapidez del proceso producirá geles viscosos de estructura poco ordenada en comparación con los obtenidos en procesos de secado lento.

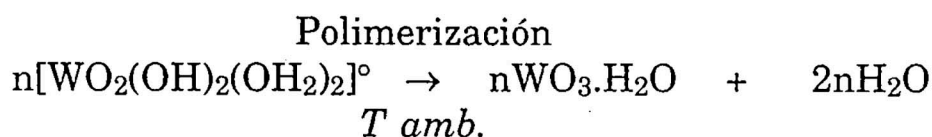
El proceso de formación del gel, pueden plantearse de la siguiente manera:



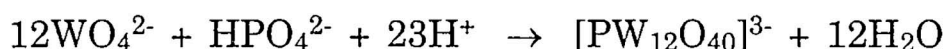
De acuerdo al diagrama carga-pH que presenta Livage et. al. [5] en la teoría del sol-gel que presenta, tenemos que $z = 6$ (carga del catión) para el caso del WO_4^{2-} produciendo entonces una especie del tipo $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-h}]^{(6-h)+}$ donde h viene a ser la proporción molar de hidrólisis y N es el número de coordinación del metal. La reacción de hidrólisis que se llevaría a cabo sería:



El mecanismo de polimerización transcurre de acuerdo a un mecanismo de oxolación [1], resultando:



Por otro lado al añadir determinadas cantidades de fósforo a la sal de tungsteno, se forman diferentes heteropolianiones [6]. Cuando añadimos fósforo, en la proporción molar de $\text{P}:\text{W}=1:12$ se encuentra una reacción conocida.



donde $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ es el anión fosfotungstato que en condiciones ácidas forma el ácido fosfotúngstico, que es un ácido sólido.

Al observar las curvas de dispersión de luz es notorio que el inicio de la polimerización es retardado por la adición de fósforo en la solución, ver figura 2. Esto se puede explicar porque a medida que se incrementa la cantidad de fósforo en el sistema, se van formando nuevas especies heteropolianiónicas [6] disminuyendo la cantidad de precursores acuosos de tungsteno disponibles para el inicio de la polimerización.

Por otro lado las pendientes de la porción lineal de las curvas son semejantes, lo cual indica que la cinética de la reacción presenta un mismo orden para los tres casos de 0, 1 y 5% P:W.

El inicio de la polimerización para el ácido politungsténico (0%P, 1%P) es de 45 min. Este es el tiempo esperado antes de pulverizar la solución. De esta manera se asegura que se está pulverizando la solución al inicio de su gelificación.

Las curvas voltaje-corriente obtenidas por voltametría cíclica muestran un incremento del área con la cantidad de fósforo en la solución pulverizada. El incremento del área podría ser atribuido a un incremento de la difusión iónica por la formación de ácido fosfotúngstico. Según la referencia [6] el ácido fosfotúngstico es un buen conductor iónico y se ha reportado su electrocromismo [7]. El incremento en el electrocromismo también podría ser explicado por un aumento en la rugosidad y por lo tanto del área efectiva disponible para la intercalación de los iones Li^+ del electrolito.

Por otro lado la espectroscopía de reflectancia infrarroja nos muestra picos correspondiente al WO_3 y PWA de las referencias, los cuales son una evidencia directa de la presencia de ambos compuestos. Además, según el espectro fotoelectrónico de rayos X (XPS), la composición superficial del compuesto que forma la película corresponde a P:W=1:14. Teóricamente la estequiometría esperada del compuesto debiera ser P:W=1:12, la cual corresponde al ácido fosfotúngstico como se deduce de la espectroscopía infrarroja. Esta pequeña variación puede atribuirse a que las capas superficiales que son las que analiza esta técnica, pueden haber perdido átomos de fósforo por hidratación y posterior evaporación.

De las micrografías obtenidas, se distinguió dos morfologías diferentes. La que corresponde a las películas de WO_3 , muestra una superficie homogénea de partículas semiesféricas de aproximadamente 1 μm de diámetro en estados intermedios de coalescencia. La otra correspondiente a recubrimientos con P:W=1:12 está formada por dos

fases, una de ellas crece en la parte superior y muestra largos puentes fibrosos que forman cavidades de alrededor de 10 μm . Por debajo de esta primera capa se observa una estructura de partículas de menor diámetro $\sim 1 \mu\text{m}$, similar a las encontradas en las películas hechas a partir del gel de tungsteno. Suponemos que la fase fibrosa de la parte superior está constituida por un compuesto abundante en fósforo y altamente hidratado, ya que por ejemplo el P_2O_5 y algunos fosfatos son utilizados en la tecnología de sinterizado como aglutinantes (binders) iniciales de las partículas sólidas [8].

De los espectros de XRD tomados para los recubrimientos con óxido de tungsteno fosforado, se observan cambios estructurales de acuerdo al grado de hidratación en que se encuentre el PWA. Con el incremento de la temperatura, se pierden moléculas de agua que están intercaladas en la estructura, y por tanto algunos picos tienden a desaparecer y otros nuevos aparecen, sin embargo, el tamaño de partícula para todos los casos resultó ser aproximadamente 64 nm.

Conclusiones

La pulverización neumática de un gel presenta novedosas posibilidades de fabricación de películas de alta porosidad. Las películas de WO_3 presentan alta rugosidad y su morfología muestra partículas semiesféricas de alrededor de 1 μm de diámetro. Las películas de óxido de tungsteno fosforado sin embargo muestran una aparente separación de fases que deberá ser estudiada en detalle.

A partir de los análisis de IR, XPS y XRD, podemos afirmar que la película depositada partiendo de la solución con proporción molar $\text{P}:\text{W}=1:12$, es ácido fosfotúngstico sólido.

El ácido fosfotúngstico fabricado en este trabajo, muestra mayor capacidad de inserción de carga en comparación con algunas películas de WO_3 publicadas [9-11].

Este método de fabricación de las películas, no produce vapores de ácidos corrosivos, ya que el gel pulverizado se encuentra exento de iones extraños (cloruros y nitratos). En tal sentido, este método es ventajoso frente aquellos que usan sales en solución como soluciones precursoras, o aquellos en los que se utiliza amoníaco como solvente [9].

REFERENCIAS

- [1] **Granqvist C. G.** *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [2] **Brinker J. C., Scherer G. W.** *Sol-gel Science*, Academic Press, 1990.
- [3] **J. Arakaki, R. Reyes, M. Horn and W. Estrada.** *Electrochromism in NiOx and WOx obtained by spray pyrolysis*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1206, 1995.
- [4] **Karlsson J.** *Static light scattering for molecular weight estimates in Sol-gel solution*. MSc. Thesis. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú, 1997.
- [5] **Livage J., M. Hery and C. Sanchez.** *Sol-gel. Chemistry of Transition Metal Oxides*, in *Prog. Solid St. Pergamon Press. Chem. Great Britain*, 18, 1988.
- [6] **Pope M. T.** *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 1983.
- [7] **Lavrenčič Š., B. Orel and M. G. Hutchins,** *Electrochromism of phosphotungstic acid incorporated in titanium alkoxide xerogel films*. SPIE. Vol. 2255, 261, Oxford, U. K.
- [8] **Richerson D.W.** *Modern Ceramic Engineering* (New York, USA, 1987).
- [9] **Reyes R.** *Óxido de Tungsteno pirolítico, caracterización electroquímica y estructural*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, Noviembre 1993.
- [10] **Burdis M. S., Siddle J. R. and Taylor S.** *An FTIR study of tungsten oxide thin films and their colouration by lithium*. SPIE. 2255/371.
- [11] **Davazoglou D. and Donnadieu A.** *Electrochromism in polycrystalline WO₃ thin films prepared by chemical vapour deposition at high temperature*. *Thin Solid Films*, 164 (1988).

Agradecimientos

Los autores agradecen a las siguientes personas: Al Dr. Antonio Alarco y al Dr. Juan Dávalos por su colaboración para la obtención de los espectros XRD y XPS.

Agradecen también a las siguientes instituciones: al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI, donde se elaboró el trabajo y al International Program for Physics Science, Uppsala University.

Fabricación de oxinitruros de silicio por depósito químico de vapor repotenciado con plasma

J. M. Rodriguez, W. Estrada(*)

RESUMEN

Se fabricaron películas de oxinitruro de silicio por depósito químico de vapor repotenciado con plasma y con diferentes concentraciones de oxígeno y nitrógeno, estas películas fueron analizadas con Espectroscopía Retrodispersiva de Rutherford (RBS) para determinar su composición, Elipsometría para determinar sus características ópticas, y Espectrofotometría IR para determinar la intensidad y la posición de sus picos de absorción. Se encontró que el pico principal de absorción está en el rango $759-1250\text{ cm}^{-1}$ (intervalo de la ventana atmosférica) y cuyo valor máximo experimenta un corrimiento hacia las frecuencias menores a medida que se incrementa la relación $[N]/([N]+[O])$. La proporción $[N]/([N]+[O])$ optimizada se encontró en 0,36 el cual cubre gran parte de la ventana atmosférica.

(*) Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, casilla 31-139, Lima - Perú.

Introducción

Los oxinitruros de silicio son materiales de mucho interés debido a sus aplicaciones potenciales en diversas áreas como en la microelectrónica, protectores anticorrosivos, etc. Para su fabricación se han empleado diversas técnicas tales como P.E.C.V.D^{1,3,6}, reactive RF magnetron sputtering^{2,4}, Electron-Beam⁵, etc. Entre las múltiples propiedades que poseen estos materiales hay una que merece destacar: poseen un pico significativo de absorción en la región de 8-13 μm . Como es ya bastante conocido, la radiación emitida por un cuerpo en esta región (en donde el cielo despejado es transparente) sale de la atmósfera terrestre, esto es, el cielo se comporta como una fuente de calor a 4K., (ver fig. 1). Esta propiedad es importante ya que es posible que la radiación térmica (región del infrarrojo) emitida por el "cielo despejado" y luego absorbida por un cuerpo, a la temperatura ambiente, puede ser menor que la radiación emitida por este cuerpo hacia el cielo, resultando en una pérdida efectiva de calor del cuerpo. Los

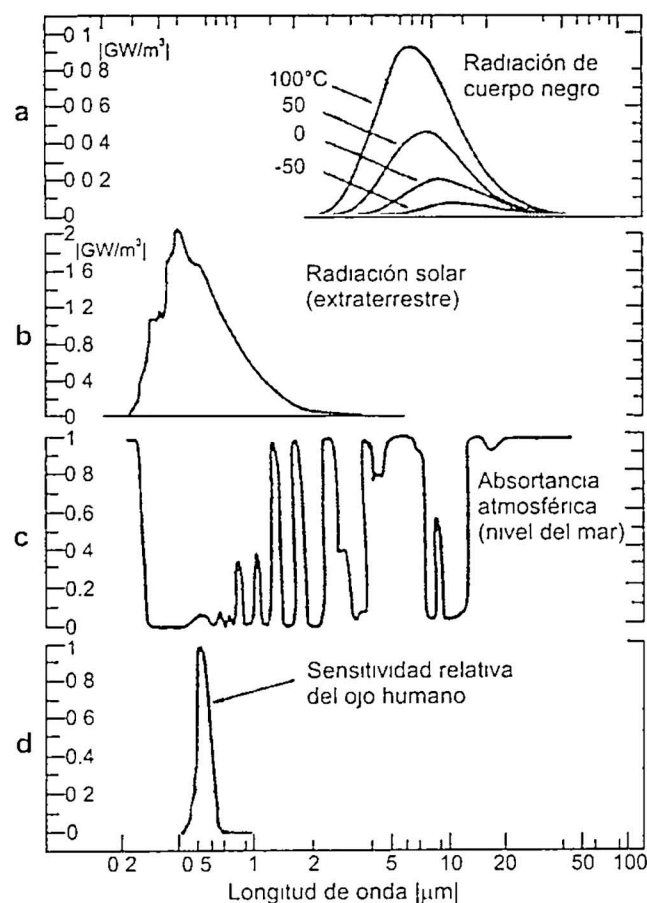


Figura 1: Espectro de (a) Radiación de cuerpo negro, para cuatro temperaturas, (b) Irradiación solar fuera de la atmósfera de la tierra, (c) Típica absorción de la atmósfera, (d) Sensibilidad relativa del ojo humano.

materiales con valores optimizados de su emitancia en este rango espectral (idealmente hablando reflectancia igual a 1 en todo el rango espectral excepto entre 8-13 μm , en donde es 0), son buenos para aplicaciones de enfriamiento pasivo por radiación.

En este trabajo se estudia el oxinitruro de silicio producido por depósito químico de vapor (CVD), en donde se examina la influencia de la relación $[N]/([N]+[O])$ en la posición de los picos de absorción infrarroja, los cuales están situados preferentemente en la región de la ventana atmosférica; también analizamos su influencia en el índice de refracción. De la posición de estos picos, seleccionamos como óptimo aquel que abarca en un mayor rango a la ventana atmosférica, permitiendo de este modo optimizar al material para aplicaciones de enfriamiento por radiación.

Preparación de las muestras

Las películas de SiO_xN_y , fueron fabricadas usando la técnica del CVD repotenciada con plasma, en cooperación con la Universidad Técnica de Lisboa. El procedimiento se presenta esquemáticamente en la fig. 2. Cuando la cámara llega a una presión de 10^{-6} Torr a través de un sistema turbomolecular de bombeo, un flujo de gas precalentado a 350°C (una mezcla de SiH_3 , NH_3 , N_2O y N_2), ingresa a la cámara, y un plasma es provocado por una fuente de poder de radiofrecuencia; las películas son depositadas en un sustrato caliente a 300°C . La tabla 1 presenta las muestras obtenidas bajo diferentes condiciones de fabricación.

| Muestra | $\frac{[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{N}_2\text{O}] + [\text{NH}_3]}$ | NH_3 (sccm) | N_2O (sccm) | N_2 (sccm) | $\frac{[\text{N}]}{[\text{N}]+[\text{O}]} \text{ (RBS)}$ |
|---------|---|----------------------|-----------------------------|---------------------|--|
| M1 | 1,00 | - | 2500 | - | 0 |
| M2 | 0,80 | 500 | 2000 | - | 0,36 |
| M3 | 0,67 | 500 | 1000 | 1000 | 0,54 |
| M4 | 0,5 | 500 | 500 | 1500 | 0,64 |
| M5 | 0,17 | 500 | 100 | 3000 | 0,87 |
| M6 | 0,09 | 500 | 50 | 3500 | 0,89 |
| M7 | 0,00 | 500 | - | 3500 | 1 |

Tabla 1. Identificación de las películas de oxinitruros de silicio obtenidas por CVD, reforzada con una descarga plasmática de una fuente de radiofrecuencia de SiH_3 , NH_3 , NO_2 , y N_2 . En todos los casos fue utilizado un flujo constante de 500 s.c.c.m. para SiH_3 , y un sustrato a una temperatura de 300°C . Se muestra además la relación $[N]/([N]+[O])$ obtenida por RBS.

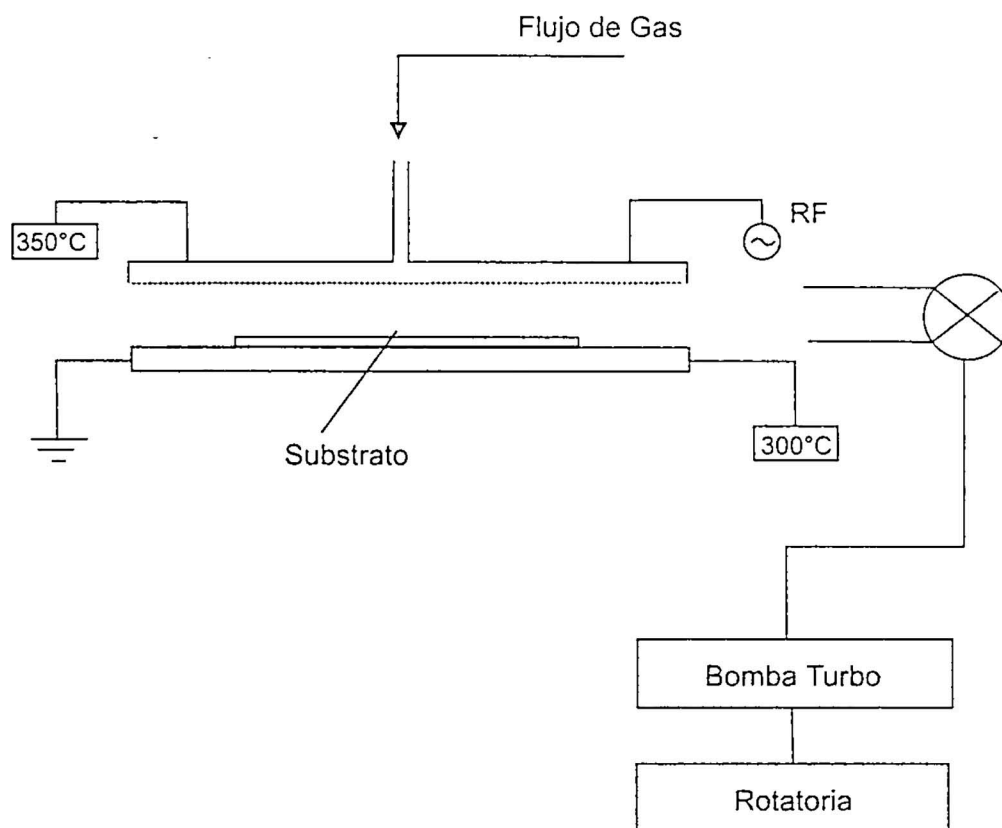


Figura 2: Representación esquemática del sistema por depósito de químico de vapor repotenciado con plasma.

Se usó silicio doblemente pulido como substrato; este tipo de substrato fue elegido en función de las caracterizaciones a realizar: transmitancia infrarroja, RBS y perfilometría.

Caracterización óptica y de composición

Los recubrimientos obtenidos fueron analizados en sus propiedades ópticas tomando en función de la composición N/O. La transmitancia infrarroja fue obtenida con un espectrofotómetro FTIR Nicolet modelo 800. El índice de refracción fue calculado con un Elipsómetro Rudolph Research auto EI a $632,8\text{ nm}$. Para determinar el espesor de las películas se utilizó un perfilómetro alpha-step Tencor modelo 200. La concentración de N, O y Si fue obtenida por (RBS), con un haz de partículas alfa de 2 MeV de energía. Este trabajo de caracterización se efectuó en cooperación con la Universidad Técnica de Lisboa.

Resultados y discusión

La fig. 3 muestra los valores de la absorción en la región del infrarrojo para las películas obtenidas según se especifica en la tabla 1. Los espectros de absorción, (α), han sido obtenidos a partir de los espectros de transmisión infrarroja utilizando la ecuación de Lambert B. $I/I_0 = \exp(-\alpha d)$, donde I_0 , es la intensidad incidente normal, I es la intensidad transmitida por la muestra y d , el espesor de la película (obtenido con el perfilómetro). Las principales características a destacarse en el espectro de absorción son las siguientes: comenzando por la muestra M1 (SiO_2 puro), se observa un pico de absorción en 450 cm^{-1} debido a enlaces Si-O-Si tipo bending³, en el rango espectral correspondiente a la ventana atmosférica se observa un pico de absorción en 840 cm^{-1} debido a enlaces Si-O tipo estretching^{3,6} y uno más intenso en 1050 cm^{-1} debido a enlaces Si-O-Si tipo bending; también se observa un pico de absorción de 3340 cm^{-1} debido a enlaces N-H tipo estretching³. En el intervalo de frecuencias correspondiente a la ventana atmosférica se observa un corrimiento en los picos de absorción de acuerdo a un aumento en la proporción $[N]/([N]+[O])$ de 1050 cm^{-1} (SiO_2 puro) a 850 cm^{-1} (Si_3N_4 puro). Para los picos situados a 3340 cm^{-1} , correspondientes al enlace N-H y para los picos Si-H situados en 2100 cm^{-1} , el área de los picos de absorción va aumentando a medida que aumenta la relación $[N]/([N]+[O])$, mientras que en el caso de los picos Si-O situados en 450 cm^{-1} , el área decae a medida que aumenta la relación $[N]/([N]+[O])$.

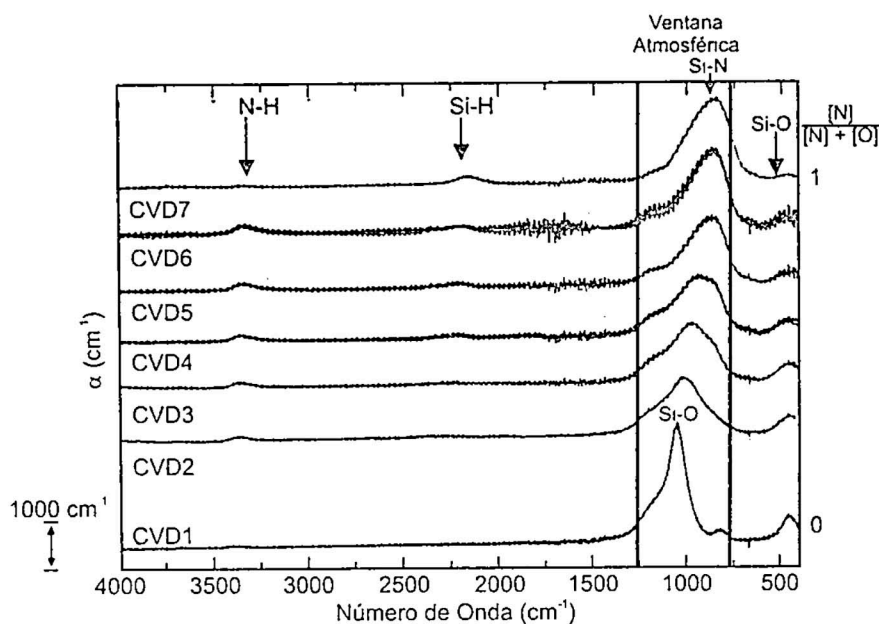


Figura 3: Absorción infrarroja de películas de oxinitruro de silicio $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$. Se muestran los picos de absorción correspondientes a Si-N, Si-O, Si-H, se muestra también la "ventana atmosférica" situada en el rango de 769 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} .

De los resultados obtenidos podemos concluir que la proporción óptima N/O, a fin de utilizar la película como superficie selectiva para enfriamiento pasivo; es 0,56 el cual cubre gran parte de la ventana atmosférica (M3 en la fig.).

La fig. 4 muestra el índice de refracción n ; a 632,8 nm de longitud de onda para diferentes relaciones $[N]/([N]+[O])$, el valor de n se incrementa proporcionalmente con la relación $[N]/([N]+[O])$.

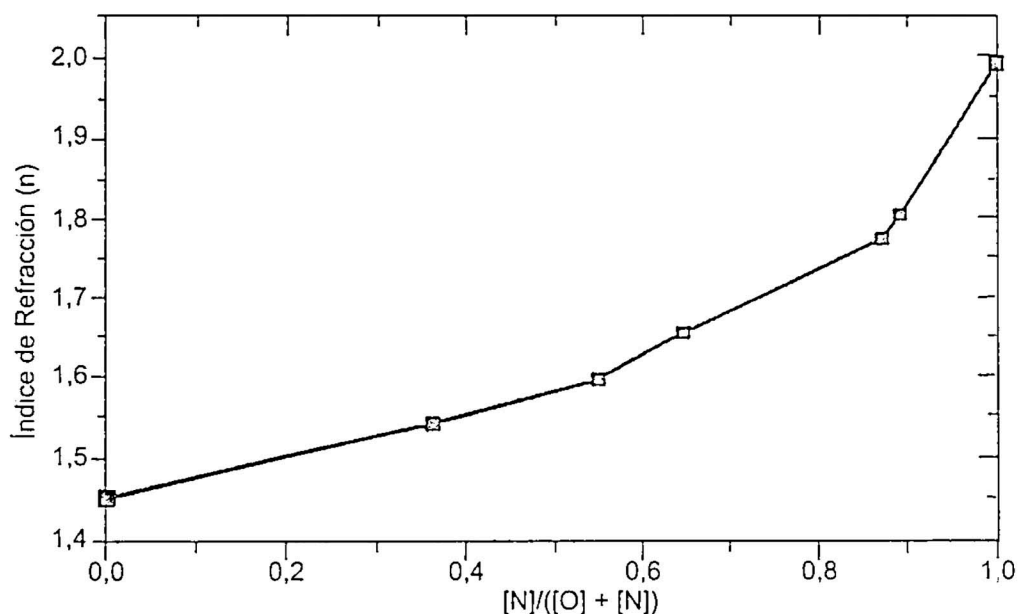


Figura 4: Índice de refracción de las películas de oxinitruros de silicio como una función de la razón $[N]/([N]+[O])$, obtenida por RBS.

Para la muestra M7, el índice de refracción obtenido es $n = 1,99$ y la posición del pico de absorción es Si-N es 850 cm^{-1} . El valor de n difiere con lo reportado por Schalch⁽⁴⁾ quien para el Si_3N_4 puro obtiene $n = 2$ y la posición del pico de absorción Si-N en la ventana atmosférica es 830 cm^{-1} ⁽⁴⁾. Este último resultado puede ser atribuido a la inserción de hidrógeno en nuestras muestras, como se puede ver en los espectros infrarrojos, pero que no puede ser cuantificado por RBS por ser un elemento muy liviano.

Conclusiones

La composición puede ser deducida ópticamente evaluando el índice de refracción de los recubrimientos.

Se puede deducir que la proporción de $[N]/([N]+[O])$ optimizada es la correspondiente a una proporción cercana a la concentración correspondiente a la de la muestra M2 (Tabla 1), es decir $[N]/([N]+[O]) = 0,36$; la cual cubre en mayor proporción a la ventana atmosférica.

Reconocimiento

Los autores agradecen al Instituto de Investigación de la UNI y al CONCYTEC por la ayuda financiera al trabajo. De igual forma nuestro agradecimiento al CYTED, que hizo posible la estadía de trabajo de J. Rodriguez en los Laboratorios del I.S.T, INESC e INETI en Portugal.

REFERENCIAS

1. **W.A.P. Claassen, H.A.J Th. V.D.Pol, and A.H.Goemans, J. Electrochem. Soc: Solid-State Science and Technology, Vol 137, N° 7, 1458 (1986)**
2. **T. S. Erikson and C.G Granqvist, J. Applied Phys, 60 (6), 2081 (1986).**
3. **C. Ance, F. de Chelle, J. P Ferraton, and G. Leveque, J Applied Phys. Lett. 60 (11), 1399 (1992).**
4. **Dirk Schalch, Arthur Scharmann and Robert Wolfrat, Thin Solid Films, 124, 301 (1985) .**
5. **T.S. Eriksson and C.G. Granqvist, Applied Optics, Vol 22, N° 20, 15, 3204 (1983)**
6. **Q. A. Shams, W. D. Brown, J. Electrochem. Soc. Vol 137, N° 4, 1244 (1990).**

Divulgación especializada

El problema de los 3 cuerpos como problema de valores iniciales

Armando Bernui *

RESUMEN

Se estudian, como un problema de valores iniciales, las soluciones analíticas de Lagrange al problema de 3 cuerpos, de masas arbitrarias, que interactúan de acuerdo a la ley de gravitación universal de Newton. Una solución analítica al sistema de ecuaciones de movimiento depende de la aparición de un número suficiente de constantes de movimiento, por eso aquí también verificamos que el número de constantes de movimiento del sistema para las soluciones de Lagrange es el apropiado.

Introducción

La mecánica clásica considera los cuerpos como partículas puntuales, de este modo la palabra cuerpo es aquí sinónimo de partícula puntual.

Consideremos primero el problema de 2 cuerpos de masa arbitraria m_1, m_2 que interactúan mutuamente en el espacio Euclidiano 3-dimensional \mathcal{R}^3 debido a una función potencial que depende solo de la masa de

(*) Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Casilla Postal 31-139, Lima - Perú. E-mail: bernui@fc-uni.edu.pe

los cuerpos y de la distancia que los separa. Escribimos las ecuaciones de movimiento en el sistema de referencia centro de masa y con origen en el centro de masas del sistema (CM). \vec{r}_i , $i = 1, 2$ son los vectores posición de las partículas, luego las ecuaciones de movimiento del sistema tienen la forma:

$$m_1 \ddot{\vec{r}}_1 = -\nabla_1 V, \quad m_2 \ddot{\vec{r}}_2 = -\nabla_2 V, \quad (1)$$

donde $V = V(m_1, m_2, |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$. Así el problema de los 2 cuerpos consiste en, dada la función V , encontrar las funciones (trayectorias) $\vec{r}_i = \vec{r}_i(t)$, $i=1,2$, $t \in [t_0, \infty)$, que satisfacen el sistema de ecuaciones (1), para condiciones iniciales dadas. Realizando el cambio de variables $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ y restando las ecuaciones anteriores encontramos

$$\mu \ddot{\vec{r}} = -\nabla V, \quad (2)$$

donde $\mu \equiv m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ y $V = m_1 m_2 / |\vec{r}|$. Como se observa ésta ecuación sólo depende de la variable \vec{r} . Es decir, ha sido posible reducir el problema de 2 cuerpos (de masas m_i) en interacción mutua al problema de un cuerpo de masa μ que se mueve sometido al potencial central V .

Corolario. En el problema de potenciales centrales, si $V(r) = -k/r$, $k \in \mathcal{R}^+$ (denominado potencial newtoniano) entonces los cuerpos describen secciones cónicas alrededor del centro de masa del sistema (que es un foco para ambas partículas).

El problema de los 3 cuerpos

Consideremos ahora el movimiento de 3 cuerpos de masas arbitrarias m_1, m_2, m_3 que interactúan dos a dos con potenciales newtonianos (es decir, que dependen directamente del producto de las masas e inversamente de la distancia que separa los cuerpos) [1]. Para comprender el salto cualitativo del estudio del problema de 2 cuerpos al estudio del problema de los 3 cuerpos, escribamos las ecuaciones de movimiento referidas al sistema centro de masa

$$\ddot{\vec{r}} = m_2 \frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}^3} + m_3 \frac{\vec{r}_{13}}{r_{13}^3},$$

$$\ddot{\vec{r}}_2 = m_1 \frac{\vec{r}_{21}}{r_{21}^3} + m_3 \frac{\vec{r}_{23}}{r_{23}^3},$$

$$\ddot{\vec{r}}_3 = m_1 \frac{\vec{r}_{31}}{r_{31}^3} + m_2 \frac{\vec{r}_{32}}{r_{32}^3},$$

o en forma abreviada

$$\ddot{\vec{r}}_i = \sum_{j=1}^3 m_j \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3}, \quad (3)$$

donde $\vec{r}_{ij} \equiv \vec{r}_j - \vec{r}_i$, $r_{ij} \equiv |\vec{r}_{ij}|$ y $\vec{r}_i = \vec{r}_i(t)$, $t \in [t_0, \infty)$ es el vector posición del cuerpo i ; la suma excluye el término $j = i$. Como se puede observar, una reducción de este sistema de ecuaciones a uno equivalente al sistema (1) no es posible por la no-linealidad de las ecuaciones (hemos asumido que las masas m_i son arbitrarias y no nulas).

Problema de valores iniciales: Problema de Cauchy

Asumimos que las funciones \vec{r}_i , $\dot{\vec{r}}_i$, $i = 1, 2, 3$, son funciones analíticas en el intervalo $[t_0, \alpha]$, $t_0 < \alpha \in \mathcal{R}$ con $\alpha < \infty$. Sean $\vec{r}_{i0} \equiv \vec{r}_i(t_0)$, y $\dot{\vec{r}}_{i0} \equiv \dot{\vec{r}}_i(t_0)$ los valores iniciales de la posición y velocidad de la i -ésima partícula. El siguiente teorema de Cauchy garantiza la existencia y unicidad de la solución [2].

Teorema.- El sistema de ecuaciones (3) tiene una única solución dada por la serie

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_{i0} + (t - t_0) \dot{\vec{r}}_{i0} + \frac{1}{2!} (t - t_0)^2 \ddot{\vec{r}}_{i0} + \dots, \quad (4)$$

$i = 1, 2, 3$, donde \vec{r}_i , $\dot{\vec{r}}_i$ son funciones analíticas para $t \in [t_0, \alpha]$ y satisfacen las condiciones iniciales para $t = t_0$.

Es claro que la relación (4) solo es de utilidad para calcular la trayectoria de la partícula i cuando se conozcan los (infinitos) valores iniciales

$$\vec{r}_{i0}^{(n)} \equiv d^{(n)} \vec{r}_i / dt^{(n)} |_{t_0}, n = 0, 1, 2, \dots$$

A priori, para condiciones iniciales arbitrarias, es imposible garantizar que las funciones \vec{r}_i y $\dot{\vec{r}}_i$ sean funciones analíticas en un intervalo de tiempo arbitrario tal como $[t_0, \alpha]$ y esto porque no es posible saber a priori si dos o más partículas colisionarán en un tiempo finito. Esto es así porque si al menos dos partículas chocan en un tiempo finito, digamos t_1 , luego de la definición de U , tendremos que $|U| \rightarrow \infty$ cuando $t \rightarrow t_1$. De la Ley de conservación de la energía se obtiene entonces que al menos para algún i , $\dot{\vec{r}}_i \rightarrow \infty$ en un lapso de tiempo finito. Naturalmente existe también la posibilidad que todas las partículas se encuentren en un mismo punto (el centro de masa) simultáneamente, a este evento se le conoce como colapso total. Sin embargo, como demostró Sundman, para evitar el colapso total del sistema basta tomar el momentum angular inicial del sistema diferente de cero [3].

Teorema.- El colapso total del sistema no puede ocurrir a menos que el momentum angular total sea cero.

En este trabajo no consideramos el colapso total del sistema, por esta razón asumimos $\vec{L}_{tot} = \sum_{i=1}^3 \vec{r}_i \times \dot{\vec{r}}_i \neq \vec{0}$.

Retornemos ahora al sistema de ecuaciones (3). El método de las integrales primeras para sistemas de ecuaciones diferenciales consiste en hallar suficientes funciones (de las variables consideradas) que permanezcan constantes a lo largo de cualquier solución del sistema, donde la constante depende de la solución de que se trate. Cada integral primera (escalar) permite la reducción de la dimensión del sistema en una unidad. Las ecuaciones de movimiento, expresadas en (3), de nuestro sistema de 3 cuerpos representan un sistema de orden 18, es decir tenemos 18 incógnitas escalares o 6 incógnitas vectoriales: $\vec{r}_i(t)$, $\dot{\vec{r}}_i(t)$, $i = 1, 2, 3$. Necesitamos entonces 18 relaciones (también llamadas constantes de movimiento) entre estas funciones incógnitas, las masas y los valores iniciales arbitrarios \vec{r}_{i0} , $\dot{\vec{r}}_{i0}$, $i = 1, 2, 3$ para resolver completamente el sistema (3). Un ejemplo de estas relaciones se obtiene de la ley de conservación de la energía:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{2} |\dot{\vec{r}}_i|^2 - \sum_{i \neq j}^{3,3} \frac{m_i m_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = E = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{2} |\dot{\vec{r}}_{i0}|^2 - \sum_{i \neq j}^{3,3} \frac{m_i m_j}{|\vec{r}_{i0} - \vec{r}_{j0}|},$$

que es una constante de movimiento del sistema. Sin embargo, como demostró Bruns en 1887 (también Poincaré en 1890), en el caso general (i.e. con condiciones iniciales arbitrarias) de n -cuerpos en interacción gravitacional newtoniana sólo existen 10 constantes de movimiento independientes. Estas constantes son:

◦ **Definición del Centro de Masa:**

$$\sum_{i=1}^n m_i \vec{r}_i = 0, \quad (5)$$

◦ **Conservación del Momentum Lineal:**

$$\sum_{i=1}^n m_i \dot{\vec{r}}_i = 0, \quad (6)$$

◦ **Conservación del Momentum Angular:**

$$\sum_{i=1}^n m_i \vec{r}_i \times \dot{\vec{r}}_i = 0, \quad (7)$$

◦ **Conservación de la Energía:**

$$E = T + U. \quad (8)$$

Por lo tanto se concluye que, si el sistema no presenta más simetrías (por ejemplo con condiciones iniciales particulares) de las cuales puedan obtenerse 8 constantes más de movimiento, entonces, en general, el problema de los 3 cuerpos es irresoluble usando el método de las *integrales primeras* [1].

Analicemos en detalle el problema de los 2 cuerpos. Sabemos que en el problema de los n cuerpos el número de constantes de movimiento necesarias y suficientes para resolver las ecuaciones de movimiento por el

método de las *integrales primeras* es $6n$, así en el problema de los 2 cuerpos necesitamos 12 de dichas constantes. De lo que vimos anteriormente, el número de constantes en este caso es solo 10 y sin embargo sabemos que tal problema es soluble por dicho método. ¿De dónde surgen las 2 constantes extras que hacen soluble (analíticamente) este problema?

Como se vió en el Corolario de la sección Introducción, cada partícula describe una cónica alrededor del centro de masa, lo cual implica que cada partícula conserva separadamente su momentum angular y una *pseudoenergía* (no es la energía porque la masa que aparece no es la masa de la partícula). Dado que el movimiento se realiza en un plano, de lo dicho tenemos entonces 3 constantes de movimiento por cada cuerpo, que sumadas a las 6 constantes dadas por las relaciones (5) y (6), obtenemos las 12 constantes necesarias. De esto deducimos que, si cada cuerpo se moviera como si estuviese sólo en un campo central él describiría una cónica y entonces se tendría que el momentum angular y una *pseudoenergía* se conservarían separadamente para cada partícula, aumentando así el número de integrales de movimiento. Lagrange (1772) [4, 5] aplicó estas ideas al problema de los 3 cuerpos y se dió cuenta que, si cada partícula orbita alrededor del centro de masa como si estuviese sola en un campo central, entonces el número de constantes de movimiento es exactamente 18: 6 son dadas por las relaciones (5) y (6), $3 + 3 + 3 = 9$ vienen de la conservación del momentum angular de cada partícula y finalmente $1 + 1 + 1 = 3$ constantes de pseudoenergía dando un total de 18 constantes.

Luego se dedicó a buscar las condiciones iniciales que harían posible un movimiento de este tipo y encontró:

- (i) Las posiciones iniciales de los cuerpos debe ser tal, que formen un triángulo equilátero.
- (ii) Las magnitudes de los vectores velocidad inicial deben ser proporcionales a las distancias de las partículas al centro de masa, y por otra parte, deben formar ángulos iguales con los vectores posición de las partículas (con origen en el CM). Además los vectores posición y velocidad iniciales deben ser coplanares.

La solución al problema de los 3 cuerpos con estas condiciones iniciales se conoce como **solución de Lagrange** (hago notar que las originales condiciones iniciales de Lagrange son un poco más generales pues incluyen el caso en el cual las 3 partículas están alineadas, caso que no será considerado aquí) [4-6]. Cabe señalar también que en la literatura

el problema de los tres cuerpos no aparece como un problema de valores iniciales, por esta razón el objetivo de este artículo es demostrar que a partir de las condiciones iniciales (i) e (ii) la trayectoria de cada partícula (para masas arbitrarias) es una cónica alrededor del CM.

Proposición 1.- Si se cumplen las condiciones (ii), es decir las magnitudes de los vectores velocidad inicial son proporcionales a las distancias de las partículas al CM, es decir

$$|\dot{\vec{r}}_{i0}| = \alpha r_{i0}, \quad (9)$$

y si estos vectores forman ángulos iguales con los vectores posición de las partículas (con origen en el CM y donde todos los vectores posición y velocidad iniciales son coplanares), es decir

$$\frac{\vec{r}_{10} \cdot \dot{\vec{r}}_{10}}{r_{10} |\dot{\vec{r}}_{10}|} = \frac{\vec{r}_{20} \cdot \dot{\vec{r}}_{20}}{r_{20} |\dot{\vec{r}}_{20}|} = \frac{\vec{r}_{30} \cdot \dot{\vec{r}}_{30}}{r_{30} |\dot{\vec{r}}_{30}|}, \quad (10)$$

entonces

$$\frac{\dot{\vec{r}}_{i0}}{r_{i0}} = k \in \mathcal{R}, \quad (11)$$

para $i = 1, 2, 3$.

Demostración.- Sabemos que,

$$\vec{r}_i = r_i \vec{e}_{r_i}, \quad (12)$$

$$\dot{\vec{r}}_i = \dot{r}_i \vec{e}_{r_i} + r_i \dot{\theta}_i \vec{e}_{\theta_i}, \quad (13)$$

donde \vec{e}_{r_i} y \vec{e}_{θ_i} definen el plano de movimiento de los 3 cuerpos y θ_i es el ángulo que forma el vector \vec{e}_{r_i} con un eje de referencia de dicho plano. Luego de (13), para $t = t_0$, tenemos

$$|\dot{\vec{r}}_{i0}|^2 = \dot{r}_{i0}^2 + r_{i0}^2 \dot{\theta}_{i0}^2 = \alpha^2 r_{i0}^2. \quad (14)$$

Usando (12) y (13), para $t = t_0$, en (10) obtenemos

$$\frac{r_{10} \dot{r}_{10}}{r_{10} |\dot{r}_{10}|} = \frac{r_{20} \dot{r}_{20}}{r_{20} |\dot{r}_{20}|} = \frac{r_{30} \dot{r}_{30}}{r_{30} |\dot{r}_{30}|} = \frac{1}{\beta}. \quad (15)$$

luego

$$|\dot{r}_{i0}| = \beta \dot{r}_{i0}. \quad (16)$$

Así de (14) y (16) encontramos

$$\frac{\dot{r}_{i0}}{r_{i0}} = \frac{\alpha}{\beta} \equiv k \in \mathcal{R}. \quad (17)$$

Proposición 2.- Si se cumplen (9) y (10) (condiciones (ii)), entonces $\dot{\theta}_{10} = \dot{\theta}_{20} = \dot{\theta}_{30}$, donde $\dot{\theta}_{i0}$, es la velocidad angular inicial de la partícula i , es decir

$$\dot{\theta}_{i0} = \dot{\theta}_0. \quad (18)$$

Demostración.- De las relaciones (12) y (13) y usando el resultado de la proposición 1, es decir $\dot{r}_{i0}/r_{i0} = k$, tenemos

$$\vec{r}_{i0} \cdot \dot{\vec{r}}_{i0} = r_{i0} \dot{r}_{i0} = k r_{i0}^2, \quad (19)$$

con lo cual la hipótesis (10) se convierte en

$$\frac{k r_{10}^2}{r_{10} |\dot{r}_{10}|} = \frac{k r_{20}^2}{r_{20} |\dot{r}_{20}|} = \frac{k r_{30}^2}{r_{30} |\dot{r}_{30}|}. \quad (20)$$

Usando ahora $\dot{r}_{i0}/r_{i0} = k$ en la ecuación (13): $|\dot{r}_{i0}| = r_{i0} \sqrt{k^2 + \dot{\theta}_{i0}^2}$ y reemplazando esta relación en (20) tenemos

$$\frac{k r_{10}}{r_{10} \sqrt{k^2 + \dot{\theta}_{10}^2}} = \frac{k r_{20}}{r_{20} \sqrt{k^2 + \dot{\theta}_{20}^2}} = \frac{k r_{30}}{r_{30} \sqrt{k^2 + \dot{\theta}_{30}^2}},$$

de donde concluimos

$$\dot{\theta}_{10} = \dot{\theta}_{20} = \dot{\theta}_{30}. \quad (21)$$

Ahora vamos a considerar la proposición más importante.

Proposición 3.- Si se cumplen las ecuaciones de movimiento (3) y las condiciones (i) e (ii), entonces

$$\theta_{i0}^{(n)} = a_n \dot{\theta}_0, \quad (22)$$

$$r_{i0}^{(n)} = b_n r_{i0}, \quad (23)$$

$$r_{ij0}^{(n)} = c_n r_{ij0}, \quad (24)$$

$$(\bar{r}_{io})^{(n+2)} = d_n r_{i0} \bar{e}_{r_{i0}} + h_n r_{i0} \dot{\theta}_0 \bar{e}_{\theta_{i0}}, \quad (25)$$

$i, j = 1, 2, 3$ donde $a_n, b_n, c_n, d_n, h_n, n \geq 1$ son constantes, y donde $\Phi_{\mu 0}^{(n)} \equiv d^n \Phi_{\mu}(t)/dt^n|_{t=t_0}$.

Demostración.- Asumiendo las condiciones (i) e (ii), el orden de las demostraciones será:

(a) (22) y (23) \Rightarrow (24)

(b) (3) y (24) \Rightarrow (25)

(c) (25) \Rightarrow (22) y (23)

Veamos,

(a) De (18) y (11) sabemos

$$\dot{\theta}_{i0} = \dot{\theta}_0, \quad \dot{r}_{i0} = k r_{i0},$$

por lo tanto (22) y (23) son verdaderas para $n = 1$, esto es:

$$\theta_{i0}^{(1)} = \dot{\theta}_{i0} = \dot{\theta}_0 = a_1 \dot{\theta}_0, \quad r_{i0}^{(1)} = \dot{r}_{i0} = k r_{i0} = b_1 r_{i0}.$$

Como

$$r_{ij} = \sqrt{r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos \beta_{ij}},$$

donde $\beta_{ij} \equiv \theta_i - \theta_j$, luego es fácil verificar que

$$r_{ij0}^{(1)} = \dot{r}_{ij0} = \frac{1}{r_{ij0}} \left\{ r_{i0} \dot{r}_{i0} + r_{j0} \dot{r}_{j0} - (r_{i0} \dot{r}_{j0} + r_{j0} \dot{r}_{i0}) \cos \beta_{ij0} + r_i r_j \sin \beta_{ij0} \dot{\beta}_{ij0} \right\}$$

Según lo obtenido en (18) $\dot{\beta}_{ij0} = \dot{\theta}_{i0} - \dot{\theta}_{j0} = 0$, así usando (11) resulta

$$\dot{r}_{ij0} = \frac{k r_{ij0}^2}{r_{ij0}} = k r_{ij0},$$

es decir (22) y (23) implican (24) para $n = 1$. Calculando la derivada n -ésima ($n > 1$) de r_{ij} se obtiene:

$$r_{ij}^{(n)} = \sum_{k=1}^n \left\{ \alpha_k \Lambda_{n-k+1} \prod_{l=1}^k (\rho_{ij}^{(l)})^{\alpha_{lk}} \right\}, \quad (26)$$

donde $\rho_{ij} \equiv r_{ij}^2 = r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos \beta_{ij}$ y donde las potencias α_{lk} satisfacen $\sum_{l=1}^k l \alpha_{lk} = n$ y $\sum_{l=1}^k \alpha_{lk} = n - k + 1$. Además $\Lambda(x) \equiv \sqrt{x}$, y

$$\Lambda_m \equiv \Lambda^{(m)} \circ \rho_{ij} \equiv (\Lambda(\rho_{ij}))^{(m)} = d^m \sqrt{\rho_{ij}} / d\rho_{ij}^m = \phi_m r_{ij}^{1-2m},$$

donde $\phi_m \equiv (-1)^{m-1} 2^{-m} (2m-3) \cdot (2m-5) \dots 3 \cdot 1$, con $m > 1$. Ahora bien, calculando la l -ésima derivada de ρ_{ij} , evaluando ella en $t = t_0$ y usando (22) y (23) obtenemos

$$\rho_{ij}^{(l)}|_{t=t_0} = \gamma_l r_{ij0}^2,$$

donde γ_l es una combinación de los coeficientes b_l . Luego

$$r_{ij0}^{(n)} = \sum_{k=1}^n \alpha_k \phi_{n-k+1} r_{ij0}^{-2n+2k-1} \gamma_1 r_{ij0}^{2\alpha_{1k}} \gamma_2 r_{ij0}^{2\alpha_{2k}} \dots \gamma_k r_{ij0}^{2\alpha_{kk}} = c_n r_{ij0}, \quad (27)$$

donde $c_n \equiv \sum_{k=1}^n \alpha_k \phi_{n-k+1} \prod_{l=1}^k \gamma_l$, y además hemos usado $a_{1k} + a_{2k} + \dots + a_{kk} = n - k + 1$. En consecuencia

$$r_{ij0}^{(n)} = c_n r_{ij0}. \quad (28)$$

(b) Probaremos ahora que (3) y (24) implican (25). Derivando la ecuación de movimiento (3) con respecto al tiempo, evaluando en $t = t_0$, y usando (22) y (23) con $n = 1$ encontramos

$$(\vec{r}_{i0})^{(1+2)} = \frac{2kM}{R^3} r_{i0} \vec{e}_{r_{i0}} + \frac{(-M)}{R^3} r_{i0} \dot{\theta}_0 \vec{e}_{\theta_{i0}}, \quad (29)$$

donde $M \equiv \sum m_i$, $R \equiv r_{ij0}$ (triángulo equilátero inicial). Haciendo $d_1 = 2kM/R^3$, $h_1 = -M/R^3$ verificamos que (25) es válida para $n = 1$. Asumamos entonces que ella vale para $2, 3 \dots n-3, n-2$. Tomando la n -ésima derivada a ambos lados de la ecuación (3) se obtiene

$$(\vec{r}_i)^{(n+2)} = \sum_{j=1}^3 m_j \left\{ \sum_{s=0}^n \lambda_s (r_{ij}^{-3})^{(s)} (\vec{r}_j)^{(n-s)} \right\} \quad (30)$$

Calculando ahora $(r_{ij}^{-3})^{(n)}$ encontramos

$$(r_{ij}^{-3})^{(n)} = \sum_{k=1}^n \sigma_k r_{ij}^{-4-n+k} \prod_{l=1}^k (r_{ij}^{(l)})^{a_{lk}}$$

Al evaluar esta expresión en $t = t_0$, usar (24) y $\sum_{l=1}^k a_{lk} = n - k + 1$ resulta

$$(r_{ij0}^{-3})^{(n)} = (r_{ij0})^{-3} \sum_{k=1}^n \sigma_k \prod_{l=1}^k (c_l)^{a_{lk}} = R^{-3} \hat{\sigma}_n. \quad (31)$$

Evaluando (30) en $t = t_0$, y usando allí las ecuaciones (5) -es decir $\sum m_i \vec{r}_i^{(n)} = 0$ -, (31) y (25) (con el reemplazo $n \rightarrow n-s-2$) obtenemos finalmente (25)

$$(\vec{r}_{i0})^{(n+2)} = -\frac{M}{R^3} \sum_{s=0}^n \lambda_s \hat{\sigma}_s [d_{n-s-2} r_{i0} \vec{e}_{r_{i0}} + h_{n-s-2} r_{i0} \dot{\theta}_0 \vec{e}_{\theta_{i0}}] = d_n r_{i0} \vec{e}_{r_{i0}} + h_n r_{i0} \dot{\theta}_0 \vec{e}_{\theta_{i0}}. \quad (32)$$

(c) Como (18) y (11) muestran que (22) y (23) son válidas para $n = 1$, asumamos ahora que ambas son válidas para $n - 1$. Probaremos entonces que (25) implica (22) y (23). Así, la derivada n -ésima de $\vec{r}_i = r_i \vec{e}_{r_i}$ es

$$(\vec{r}_i)^{(n)} = \sum_{k=1}^{n+1} r_i^{(n+1-k)} \left\{ \sum_{l=1}^k \delta_{lk} \prod_{s=1}^l [\theta^{(s)}]^{p_{sk}} \vec{e}_{r_i} + \sum_{m=1}^k \eta_{mk} \prod_{s=1}^m [\theta^{(s)}]^{q_{sk}} \vec{e}_{\theta_i} \right\}, \quad (33)$$

donde δ_{lk} , η_{mk} son coeficientes constantes, los superíndices p_{sk} , q_{sk} indican potencia y son tales que satisfacen $\sum_{s=1}^k s p_{sk} = \sum_{s=1}^k s q_{sk} = k - 1$. Evaluando esta ecuación en $t = t_0$, comparando el resultado con la ecuación (25) (con el cambio $n \rightarrow n - 2$) y usando la hipótesis (para 2, 3, \dots , $n - 2$, $n - 1$) obtenemos (22) y (23).

$$\begin{aligned} \theta_{i0}^{(n)} &= a_n \dot{\theta}_0, \\ r_{i0}^{(n)} &= b_n r_{i0}, \end{aligned}$$

como queríamos demostrar.

Corolario.- Si se cumplen las ecuaciones de movimiento (3) y las condiciones iniciales de la solución de Lagrange ((i) e (ii)), entonces

$$r_{ij}(t) = R f(t) \quad (34)$$

donde $R \equiv r_{ij0}$ es la longitud de los lados del triángulo equilátero inicial y $f(t)$ es independiente de los índices i, j .

Demostración.- Expandiendo en serie de Taylor la función $r_{ij}(t)$ obtenemos

$$r_{ij}(t) = r_{ij0} + (t - t_0) \dot{r}_{ij0} + \frac{1}{2!} (t - t_0)^2 \ddot{r}_{ij0} + \dots \quad (35)$$

Usando la ecuación (24) en esta expresión

$$r_{ij}(t) = r_{ij0} \left\{ 1 + c_1 (t - t_0) + c_2 \frac{1}{2!} (t - t_0)^2 + \dots \right\} = R f(t), \quad (36)$$

donde $R \equiv r_{ij}$ y $f(t)$ queda entonces definido por la relación (36). En efecto observamos que $f(t)$ es independiente de los índices i, j .

Por lo tanto concluimos que

$$r_{12}(t) = r_{13}(t) = r_{23}(t),$$

con lo cual queda demostrado que las condiciones iniciales de Lagrange determinan que el triángulo equilátero formado inicialmente por los 3 cuerpos se mantiene $\forall t > t_0$ (si bien tal triángulo puede rotar y puede cambiar de tamaño).

Agradecimientos.- Agradezco al Prof. H. Valqui por revisar críticamente este artículo y por ayudarme en la deducción de la fórmula (26).

REFERENCIAS

1. *Diacu, F., The Mathematical Intelligencer, 18, # 3, 66 (1996).*
2. *Davis, H. T., Introduction to Nonlinear Differential and Integral Equations, Dover Pub., N. Y., 1962.*
3. *Pollard, D. H., Mathematical Introduction to Celestial Mechanics, Prentice-Hall Inc., N. Y. 1966.*
4. *Roy, A. E., The Foundations of Astrodynamics, MacMillan Co., N. Y., 1965.*
5. *Mc Cuskey, S.W., Introduction to Celestial Mechanics, Addison-Wesley Publ, Mass., 1963.*
6. *Roy, A. E., Orbital Motion, Adam Hilger, Bristol, 1988.*

Construcción de las funciones de Green

Caso n-dimensional

H. G. Valqui(*)

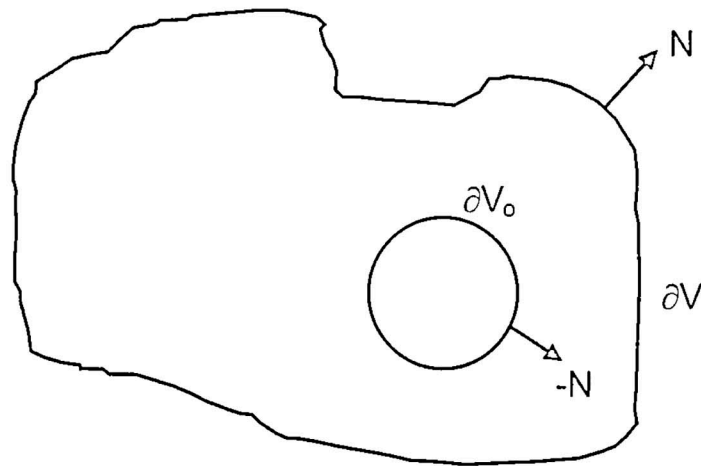
RESUMEN

En esta segunda parte mostramos las condiciones que conviene imponer a una función de Green n-dimensional, para lograr 'despejar' la función incógnita de una ecuación diferencial lineal, en derivadas parciales, en un espacio n-dimensional. Aquí, como en el caso unidimensional [1], se evita el uso de la delta de Dirac. Al final se ofrece un ejemplo para ilustrar alguna de las ventajas del método.

- 01: Sean las funciones diferenciables $p, q : R^n \rightarrow C$, $u; R^n \rightarrow R^n$, y los operadores Λ y Λ^* definidos de la siguiente manera: $\Lambda = \nabla \circ p \nabla + u \circ \nabla + q$, $\Lambda^* = \nabla \circ p \nabla - \nabla \circ u + q$, donde las citadas funciones actúan como operadores multiplicativos.

(*) Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Casilla Postal 31-139, Lima - Perú.

- 02: Ahora, dada una región (conexa) V de R^n , con su borde ∂V y la función $F : R^n \rightarrow C$ queremos hallar alguna función $\psi : R^n \rightarrow C$ que sea solución de la ecuación diferencial $\Delta\psi = F$, es decir, $\nabla \bullet (p\nabla\psi) + (\mathbf{u} \bullet \nabla)\psi + q\psi = F$ de manera que ψ y su gradiente tengan valores predeterminados en el borde ∂V (problemas de Dirichlet y Neumann, que no son motivo de este artículo).
- 03: Sea ζ un cierto punto de V ; sea G_ζ una familia n -paramétrica de funciones de R^n en C , a la que impondremos, paso a paso, ciertas condiciones.
- 04: Definamos la función vectorial (en realidad una familia de funciones, una para cada función G . Por ahora dejaremos de escribir el subíndice) $\mathbf{B} = p(G\nabla\psi - \psi\nabla G) + \mathbf{u}\psi G$.
- 05: Tomando la divergencia (similarmente al caso 3-dimensional) de \mathbf{B} , tenemos que
- $$\begin{aligned} \nabla \bullet \mathbf{B} &= \nabla G \bullet (p\nabla\psi) + G\nabla \bullet (p\nabla\psi) - \nabla\psi \bullet (p\nabla G) - \psi\nabla \bullet (p\nabla G) + \\ &+ (\mathbf{u}G) \bullet \nabla\psi + \psi\nabla \bullet (\mathbf{u}G) = G[\nabla \bullet (p\nabla\psi) + \mathbf{u} \bullet \nabla\psi] - \psi[\nabla \bullet (p\nabla G) - \nabla \bullet (\mathbf{u}G)] \\ &= G[\nabla \bullet (p\nabla\psi) + \mathbf{u} \bullet \nabla\psi + q\psi] - \psi[\nabla \bullet (p\nabla G) - \nabla \bullet (\mathbf{u}G) + qG] \text{ es decir} \\ \nabla \bullet \mathbf{B} &= G\Delta\psi - \psi\Delta G. \end{aligned}$$
- 06: Multiplicando por G a la ecuación diferencial dada obtenemos: $\nabla \bullet \mathbf{B} + \psi\Delta G = FG$. A partir de aquí iremos imponiendo a G condiciones que nos permitan ‘despejar’ la función incógnita ψ .
- 07: Mientras que las funciones ψ y $\nabla\psi$ son diferenciables en todo punto de V y del borde ∂V , la función G ó ∇G podrían tener una singularidad en ζ , por ello aislaremos dicho punto por medio de una esferita, V_0 con centro en ζ , radio R , y borde ∂V_0 .



- 08: Como primera condición para G exigiremos que ella satisfaga la ecuación

$$\Delta^* G = 0 \text{ en } V - V_0 \quad [G1]$$

Es decir, en $V - V_0$ se cumple que $\nabla \circ \mathbf{B} = FG$.

- 09: En el espacio n -dimensional el volumen de una hiperesfera de radio ε queda expresado por $V(\varepsilon) = v_n \varepsilon^n$ y el área por $A(\varepsilon) = n v_n \varepsilon^{n-1}$, donde $\Omega = n v_n$ es el ángulo espacial alrededor de un punto, y según que la dimensión sea par o impar se cumple que $v_{2n} = \pi^n / n!$ ó $v_{2n+1} = n! 2^{2n+1} \pi^n / (2n+1)!$, respectivamente.

- 10: Notemos que el borde de $V - V_0$ está constituido por las superficies ∂V y ∂V_0 , cuyas normales deben orientarse saliendo de la región en consideración; pero en ∂V_0 vamos a considerar la normal que sale de la esferita (y, entonces, entra a la región $V - V_0$) lo que exigirá el cambio de signo en la integral de área. Integrando la ecuación dada en 08 tendremos $\int_{V-V_0} \nabla \circ \mathbf{B} d\mathbf{v} = \int_{V-V_0} F G dV$, de donde, aplicando el teorema de Gauss, obtenemos
- $$\int_{\partial V} \mathbf{B} \circ d\mathbf{a} - \int_{\partial V_0} \mathbf{B} \circ d\mathbf{a} = \int_{V-V_0} F G d\mathbf{v}.$$

11: Analicemos la integral

$$Y(R) = \int_{\partial V_o} \mathbf{B} \circ d\mathbf{a} = \int_{\partial V_o} [p(G\nabla\psi - \psi\nabla G) + \mathbf{u}\psi G] \circ d\mathbf{a}.$$

Tengamos presente que $d\mathbf{a} = \mathbf{N}R^{n-1}d\Omega$, donde $\mathbf{N} = \mathbf{R}/R$ es el vector normal unitario saliente. Por otra parte, las funciones ψ y $\nabla\psi$ son continuas sobre ∂V_o por lo cual podemos aplicar el teorema del valor intermedio, obteniendo $Y(R) = p\mathbf{N} \circ \nabla\psi(\mathbf{x}_1) \int_{\partial V_o} G R^{n-1} d\Omega - p\psi(\mathbf{x}_2) \int_{\partial V_o} (\mathbf{N} \circ \nabla G) R^{n-1} d\Omega + \mathbf{u} \circ \mathbf{N}\psi(\mathbf{x}_3) \int_{\partial V_o} G R^{n-1} d\Omega$, donde los \mathbf{x}_k son ciertos puntos de la superficie ∂V_o .

12: Tengamos presente que si las funciones bajo la integral son evaluadas en un punto $\mathbf{x} \in \partial V_o$, entonces $\mathbf{R} = \mathbf{x} - \zeta$. Por otra parte, podemos escribir, $G_\zeta(\mathbf{x}) \equiv G(\mathbf{x}, \zeta)$. Ahora, con el objeto de obtener el valor $\psi(\zeta)$ vamos a imponer a la familia G dos condiciones adicionales:

$$\lim R^{n-1}G(\mathbf{x}, \zeta) = 0 \text{ para } R \rightarrow 0 \quad [\text{G2}]$$

$$\lim R^{n-1}\mathbf{N} \circ \nabla G(\mathbf{x}, \zeta) = \lambda \neq 0 \text{ para } R \rightarrow 0 \quad [\text{G3}]$$

donde λ es una cierta constante. Notemos que, al pasar al límite, los puntos $\mathbf{x}_k \rightarrow \zeta$. Entonces tendremos $Y(0+) = -\lambda p(\zeta)\psi(\zeta) \int_{\partial V_o} d\Omega = -n v_n \lambda p(\zeta)\psi(\zeta)$.

13: Reemplazando en 11: y 10: tendremos

$$n v_n \lambda p(\zeta)\psi(\zeta) = \int_{\partial V} \mathbf{B} \circ d\mathbf{a} - \int_V F G d v \quad [*]$$

Notemos que aquí se pueden calcular, en principio, los valores $\psi(\zeta)$ en todo punto de V , siempre que se conozca el valor de dicha función en el borde, y que se conozca a la función G , la misma que debe ser obtenida de las condiciones G1, G2 y G3. El problema se reduce, entonces, a construir la citada solución de la ecuación [G1].

14: Debe mencionarse que los valores de ψ y $\nabla\psi$ en el borde ∂V no son independientes pues ellos deben satisfacer, también allí, la ecuación diferencial $\Delta\psi = F$, es decir,

$$\nabla \circ (p\nabla\psi) + (\mathbf{u} \circ \nabla)\psi + q\psi = F \text{ en } \partial V.$$

- 15: Con el objeto de ilustrar el uso de la función de Green, consideraremos el caso de la ecuación diferencial de onda:

$$\partial^2 \psi / \partial^2 t - \alpha^2 \nabla^2 \psi = \mu(t, \mathbf{r}).$$

- 16: Denotemos con f^* la transformada de Fourier temporal de la función f , es decir, $f^*(w, \mathbf{r})$ es la (evaluación de la) función transformada de la función (que se evalúa como) $f(t, \mathbf{r})$. Entonces, usando la linealidad de la transformada y la transformada de la derivada, la ecuación anterior se transforma en $-w^2 \psi^*(w, \mathbf{r}) - \alpha^2 \nabla^2 \psi^*(w, \mathbf{r}) = \mu^*(w, \mathbf{r})$, lo que también podemos escribir como $\nabla^2 \psi^*(w, \mathbf{r}) + k^2 \psi^*(w, \mathbf{r}) = -(1/\alpha^2) \mu^*(w, \mathbf{r})$. En este caso tenemos: $n = 3$, $v_n = 4\pi/3$, $p = 1$, $\mathbf{u} = \mathbf{0}$, $F = -(1/\alpha^2) \mu^*$ de donde obtenemos que $4\pi \lambda \psi^*(w, \zeta) = \int_{\partial V} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{a} + (1/\alpha^2) \int_V \mu^*(w, \mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \zeta) d\mathbf{v}$ con $\nabla^2 G(\mathbf{r}, \zeta) + k^2 G(\mathbf{r}, \zeta) = 0$.

- 17: Denotando $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \zeta$ podemos verificar que las funciones $H_{\pm}(\mathbf{R}) e^{\pm i k R} / R$ satisfacen la ecuación $\nabla^2 H(\mathbf{R}) + k^2 H(\mathbf{R}) = 0$. Entonces H_{\pm} serían las funciones de Green buscadas, si ellas satisficieran las condiciones G1 y G2. Teniendo presente que $\nabla H_{\pm}(\mathbf{R}) = (\pm i k R - 1) \mathbf{R} e^{\pm i k R} / R^3$ verificamos que aquellas realmente se satisfacen, resultando $\lambda = -1$. Es decir, se cumple que $-4\pi \psi^*(w, \zeta) \int_{\partial V} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{a} + (1/\alpha^2) \int_V \mu^*(w, \mathbf{r}) e^{i k R} / R d\mathbf{v}$. Tengamos presente que el resultado sería el mismo si se reemplazase $-k$ en vez de k .

- 18: Notemos que $\mathbf{B} = G \nabla \psi - \psi \nabla G$; en nuestro caso V es todo el espacio, por lo cual, en el infinito, tanto ψ^* como $\nabla \psi^*$ deben ser consideradas nulas (en ∂V). Por otra parte, de $\psi^*(w, \zeta)$ podemos recuperar $\psi(t, \zeta) = (1/2\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(w, \zeta) e^{i w t} dw$ de donde obtenemos $-4\pi \psi(t, \zeta) = (1/2\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} [(1/\alpha^2) \int_V \mu^*(w, \mathbf{r}) e^{i k R} / R d\mathbf{v}] e^{i w t} dw$

y, asumiendo que es lícito permutar el orden de integración,

$$-4\pi\psi(t, \zeta) = (1/a^2) \int_V (1/R) \left[(1/2\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[(1/a^2) \int_V \mu^*(w, \mathbf{r}) e^{\pm ikR} e^{i\omega t} dw \right] dv \right] (1/2\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \mu^*(w, \mathbf{r}) e^{i\omega(t \pm kR/w)} dw dv$$

Ahora, teniendo presente que dentro del corchete se encuentra una antitransformada, ya que $k/w = 1/a$, entonces dicho corchete es la función $\mu(t \pm R/a, \mathbf{r})$, luego,

$$4\pi\psi(t, \zeta) = (-1/a^2) \int_V [\mu(t \pm \frac{R}{a}, \mathbf{r})/R] dv$$


que es la expresión buscada, y donde puede apreciarse que entre el instante $t \pm R/a$ en el que actúa la fuente y el instante t en el que se manifiesta el efecto en el campo ψ , existe una diferencia de tiempo (de retraso o adelanto) igual a R/c , que es lo que demora una onda electromagnética (por ejemplo, la luz) en recorrer tal distancia R . En el caso del signo positivo se tiene lo que se conoce como el efecto adelantado. Como la ecuación diferencial es lineal, la solución deberíamos escribirla como una combinación lineal de las dos soluciones (una para cada signo). Es decir,

$$4\pi\psi(t, \zeta) = (-1/a^2) \int_V [A\mu(t + R/c, \mathbf{r}) + B\mu(t - R/c, \mathbf{r})]/R dv$$

- 19: Existen algunas funciones de Green conocidas, para el caso de todo el espacio. También se conocen algunas funciones de Green cuando el borde esférico o es un plano infinito. Finalmente debo mencionar que la función de Green es fundamental en el problema de la dispersión (scattering) y en la construcción del operador llamado el Propagador de Feynman.

REFERENCIAS

1. **G. Arfken**, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, 1970.
2. **Courant-Hilbert**, *Methoden der Mathematischen Physik*, Springer, 1968.
3. **W. I. Smirnov**, *Lehrgang der Hoehern Mathematik*, VEB, D. V. der Wissenschaften, Berlín 1960.
4. [1] **H. G. Valqui**, *Construcción de las funciones de Green, Caso unidimensional*, REVCUNI, Vol 2. N° 3.

 edición, diagramación e impresión por
Editorial **HOZLO S.R.L.**

Psje. Santa Rosa 191-501, Lima - Perú
Telefax: 428-4071
E-mail: hozlo@correo.dnet.com.pe

Esta edición consta de 0500 ejemplares.

Lima, Setiembre de 1998.

Í N D I C E

Presentación

Investigación

- Caracterización física y estudio de la respuesta eléctrica a diferentes gases del tungstato estannoso.
José Luis Solís Véliz 3

Tesis

- Estudio de los efectos del flúor en las propiedades estructurales y eléctricas del SnO_2 .
H. Bedon, W. Estrada 23
- Desarrollo de un espectrómetro fotoacústico y su aplicación a materiales fotovoltaicos y biológicos.
Carmen Eyzaguirre Gorvenia, Aníbal Valera Palacios 34
- Síntesis y caracterización de películas de óxido de tungsteno y de óxido de tungsteno fosforado. Aplicación como materiales electrocrómicos.
Angela Medina, Abel Gutarra, Walter Estrada 48
- Fabricación de oxinitrúridos de silicio por depósito químico de vapor repotenciado con plasma.
J. M. Rodríguez, W. Estrada 64

Divulgación especializada

- El problema de los 3 cuerpos como problema de valores iniciales.
Armando Bernui 73
- Construcción de las funciones de Green.
Caso n -dimensional.
H. G. Valqui 86