

Temas actuales de la Física y la Ciencia de Materiales

Editores:

F. Pérez Rodríguez

M. P. Sampedro

E. de L. Juárez Ruiz

IF-BUAP

Puebla, México. 2013

"El diseño de la portada contiene imágenes tomadas por el SEM de un ópalo de dióxido de silicio y su inverso. Los ópalos fueron sintetizados en el IFUAP por el Dr. Enrique Sánchez Mora."

Temas actuales de la Física y la Ciencia de Materiales

Editores:

F. Pérez Rodríguez

M. P. Sampedro

E. de L. Juárez Ruiz

ISBN: 978-607-487-534-8

**INSTITUTO DE FÍSICA
BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
PUEBLA, MÉXICO. 2013**

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Roberto Enrique Agüera Ibáñez
Rector

José Alfonso Esparza Ortiz
Secretario General

Pedro Hugo Hernández Tejeda
Vicerrector de Investigación y Estudios de Posgrado

Juan Francisco Rivas Silva
Director del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”

Carlos Contreras Cruz
Director de Fomento Editorial

Primera edición 2013
ISBN: 978-607-487-534-8

D.R. © Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
4 Sur 104, Centro Histórico
CP 72000
Puebla, Pue., México

Hecho en México

Editores

F. Pérez Rodríguez

M. Portillo Sampedro

E. de L. Juárez Ruiz

Consejo Editorial

M. González Melchor, IF-BUAP

M. A. Palomino Ovando, FCFM-BUAP

J. C. Ramírez García, FCQ-BUAP

J. M. Gracia y Jiménez, IF-BUAP

X. Saldaña Saldaña, IF-BUAP

J. L. Carrillo Estrada, IF-BUAP

G. Hernández Cocoltzi, IF-BUAP

A. Escalante Hernández, IF-BUAP

A. Escobedo Morales, FIQ-BUAP

E. Barradas Guevara, FCFM, BUAP

R. Cartas Fuentes, IF-BUAP

V. M. Chapela Castañares, IC-BUAP

A. Flores Riveros, IF-BUAP

V. García Vázquez, IF-BUAP

E. Gómez Barojas, IC-BUAP

G. García Salgado, IC-BUAP

M. Pal, IF-BUAP

E. Rubio Rosas, CUV-BUAP

J. Martínez Juárez, IC-BUAP

R. Lozada Morales, FCFM, BUAP

D. Cruz González, FIQ-BUAP

E. Chigo Anota, FIQ-BUAP

J. Soto Manríquez, IF-BUAP

Y. G. Gurevich, CINVESTAV-IPN

J. A. Méndez Bermúdez, IF-BUAP

H. Hernández Cocoltzi, FIQ-BUAP

E. Águila Almaza, FIQ-BUAP

A. Méndez Blas, IF-BUAP

M. Portillo Sampedro, FIQ-BUAP

N. Tepale Ochoa, FIQ-BUAP

C. Pando Lambruschini, IF-BUAP

M. J. Percino Zacarías, IC-BUAP

C. Ramírez Romero, FCFM-BUAP

J. F. Rivas Silva, IF-BUAP

H. Ruiz Estrada, FCFM-BUAP

E. López Cruz, IF-BUAP

E. Sánchez Mora, IF-BUAP

R. L. Lozada Morales, FCFM-BUAP

N. R. Silva González, IF-BUAP

L. Meza Montes, IF-BUAP

J. L. Sosa Sánchez, IC-BUAP

R. Noriega Papaqui, IF-BUAP

C. Tabares Muñoz[†], IF-BUAP

A. Reyes Coronado, IF-BUAP

A. L. González Ronquillo, IF-BUAP

E. Reyes Ayona, IF-BUAP

O. de la Peña Seaman, IF-BUAP

N. Sosnyts'ka, BSPU, Ucrania

PRESENTACIÓN

Este libro contiene artículos en extenso de trabajos de investigación desarrollados por estudiantes e investigadores adscritos a programas educativos en áreas afines a la Física y la Ciencia de Materiales. La mayoría de los artículos fueron seleccionados de los trabajos que han sido presentados en Talleres y Simposios organizados con el apoyo financiero del Cuerpo Académico de “Materiales Avanzados” (BUAP-CA-250) del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) a través de proyectos de PIFI, PIFCA, PROMEP-SEP, VIEP-BUAP, de Ciencia Básica de SEP-CONACYT, y de las Redes Temáticas de CONACYT de “Nanociencias y Nanotecnología”, y de “Complejidad, Ciencia y Sociedad”. También, se ha incluido un artículo que fue preparado en el Departamento de Física y Metodología de la Enseñanza de la Física en la Universidad Pedagógica Estatal de Berdyansk, Ucrania, con el cual el cuerpo académico de “Materiales Avanzados” mantiene una colaboración estrecha sobre su nueva línea de generación del conocimiento: “Investigación educativa en Física y Ciencia de Materiales”.

Los artículos, aquí publicados, fueron sometidos a un proceso de arbitraje estricto y permiten al lector conocer los temas de investigaciones parciales o concluidas que corresponden a trabajos de tesis de posgrados relacionados con la Física y la Ciencia de Materiales.

Puebla, Pue. Enero de 2013.

F. Pérez Rodríguez
M. P. Sampedro
E. de L. Juárez Ruiz

CONTENIDO

EDITORES	IV
CONSEJO EDITORIAL	IV
PRESENTACIÓN	V
CONTENIDO	VII
PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOALEACIONES DE ORO Y PLATA TIPO NÚCLEO-CAPA	3
<i>B. S. Martínez-Aguila, et al.</i>	
RESPUESTA MAGNÉTICA DE SUPERCONDUCTORES TIPO-II SEMIRREVERSIBLES SOMETIDOS A CAMPOS ROTANTES	15
<i>R. Cortés-Maldonado</i>	
UN ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE LÍQUIDO-VAPOR DE LÍQUIDOS PUROS.	27
<i>P. Mendoza Méndez, et al.</i>	
HOMOGENEIZACIÓN DE CRISTALES FOTÓNICOS 1D DIELECTRICO-MAGNÉTICOS Y METAL-MAGNÉTICOS: RESPUESTA E-M NO LOCAL	34
<i>B. Zenteno-Mateo, et al.</i>	
ESPEJOS OMNIDIRECCIONALES BASADOS EN MULTICAPAS DE SILICIO POROSO	44
<i>J. O. Estevez, et al.</i>	
ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO DE PRIMEROS PRINCIPIOS PARA LA MOLÉCULA DE OZONO	50
<i>D. García Toral, et al.</i>	
EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN RECUBRIMIENTOS PROTECTORES A BASE DE POLI-3-OCTILTIOFENOS CONTRA LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE TIPO 304	57
<i>U. León-Silva, et al.</i>	
CRECIMIENTO SUPERFICIAL DE Al_2O_3 POR MÉTODOS TÉRMICOS EN MUESTRAS METÁLICAS DE FEAL PULIDAS Y EROSIONADAS	65
<i>J. I. Guzmán-Castañeda, et al.</i>	

EFFECTS OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE CONTROL OF MORPHOLOGY AND SIZE OF SILICA NANOPARTICLES	73
<i>D. Cornejo-Monroy, et al.</i>	
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL LUMINISCENTE SrIn₂O₄:EU³⁺	84
<i>C. E. Rodríguez-García, et al.</i>	
SÍNTESIS DE NUEVOS MONÓMEROS Y POLÍMEROS CON GRUPOS ÁCIDO FOSFÓNICO PARA APLICACIONES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE	92
<i>M. Ocampo-Fernández, et al.</i>	
OLIGO Y POLIFENILIMINAS CON ESPACIADORES ALIFÁTICOS DE DIFERENTE LONGITUD ENTRE ANILLOS AROMÁTICOS. MECANOSÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ELABORACIÓN DE NANOPELÍCULAS ORIENTADAS PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS	100
<i>V. H. Flores Sanchez, et al</i>	
PROPIEDADES ÓPTICAS DE ÓPALOS	107
<i>V. Cerdán Ramírez, et al.</i>	
LA ESTRUCTURA ESTÁTICA PROMEDIO DE LÍQUIDOS PUROS: APROXIMACIÓN ESFÉRICA MEDIA	115
<i>L. López Flores, et al.</i>	
EL ESTADO DE RESONANCIA EN EL COMPUESTO ZnO DOPADO CON IMPUREZAS DE LANTÁNIDOS	121
<i>A. Blanca-Romero, et al.</i>	
ON THE CONFORMAL CURVATURE SPINOR IN TOPOLOGICAL FOUR-DIMENSIONAL GRAVITY	129
<i>J.F. Tlapanco-Limón, et al.</i>	
A CONNECTION-BASED APPROACH TO TOPOLOGICAL GRAVITY	134
<i>J. M. Solano Altamirano, et al.</i>	
APLICACIÓN DE PELÍCULAS DE POLI(3-HEXILTIOFENO) COMO PROTECTORES CONTRA LA CORROSIÓN DEL ACERO AISI 1018 EN MEDIO ÁCIDO (H₂SO₄ 0.5 M)	140
<i>M.G. Medrano Baca, et al.</i>	

MECANOSÍNTESIS EN HÚMEDO DE NANOPARTÍCULAS DE FeAl	151
<i>E. Garcia de León, et al.</i>	
OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE SnO₂:F, CRECIDAS POR PIRÓLISIS Y SU CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	158
<i>E. I. Velázquez-Cruz, et al.</i>	
DETERMINACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO MALÓNICO EN CARBONATO DE CALCIO A TRAVÉS DE LA DIMENSIÓN FRACTAL OBTENIDA POR SAXS	170
<i>M. F. Salinas Nolasco, et al.</i>	
PRUEBAS MECÁNICAS A SILISUROS DE Mo CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE Nb	176
<i>J. A. Ruiz Ochoa, et al.</i>	
TECHNIQUE OF EXPERIMENTAL RESEARCH OF THE MECHANISM OF SEMICONDUCTORS PHOTOCONDUCTIVITY	184
<i>G. Shyshkin, et al.</i>	

ARTÍCULOS EN EXTENSO

Propiedades ópticas de nanoaleaciones de oro y plata tipo núcleo-capa

B. S. Martínez-Aguila, A. L. González, F. Pérez-Rodríguez
Instituto de Física, BUAP, Apdo. Post. J-48, Puebla, Pue. C.P. 72570, México

Resumen

Las nanoaleaciones bimetálicas ofrecen toda una gama de nuevos materiales dadas las ilimitadas combinaciones que se pueden presentar entre los más de 50 metales existentes. En consecuencia, el rango de aplicaciones que se vislumbra es mucho más amplio que el ofrecido por las nanopartículas monometálicas. En cuanto a sus propiedades físicas, su comportamiento es similar al de las monometálicas en el sentido de que se sigue observando una dependencia con el tamaño, morfología, medio ambiente y composición. Actualmente se producen mediante procesos químicos nanopartículas del tipo núcleo-capa de varios tamaños y morfologías. Las compuestas por Au y Ag resultan de particular interés ya que su respuesta óptica promete aplicaciones en disciplinas como la química, biología y medicina. Para obtener el máximo beneficio de la respuesta óptica de partículas núcleo-capa es necesario entender el comportamiento de sus plasmones de superficie. En el presente trabajo mostramos un estudio teórico de los plasmones de superficie de nanoaleaciones esféricas donde el núcleo es de Au y la capa de Ag, y viceversa. El núcleo es de tamaño fijo y consideramos distintos grosores de capa. Además consideramos efectos del medio al suponer a la partícula en aire, agua y vidrio.

Introducción

Una partícula nanométrica se puede definir como aquella cuyas dimensiones son del orden de una milmillonésima parte del metro [1]. Las nanopartículas (NPs) son notables e importantes porque presentan propiedades físicas y químicas que dependen de su tamaño, forma y composición química. Por ejemplo, una solución coloidal de NPs de oro presenta tonalidad rojiza o anaranjada dependiendo de la forma y tamaño de las NPs, comportamiento que no se observa en el material en bulto [2,3]. Actualmente, el deseo de fabricar materiales con propiedades bien definidas y controlables a escala nanométrica, junto con la flexibilidad que ofrecen los compuestos intermetálicos ha generado interés en nanoaleaciones (NAs) bimetálicas. En particular, NAs de metales nobles como Au y Ag han causado mucho interés debido a sus excelentes propiedades eléctricas [4], ópticas

[5] y catalíticas [6]; a su fácil preparación, resistencia a la oxidación [7] y potencialidad en aplicaciones médicas [8]. Generalmente las técnicas experimentales que se emplean para sintetizar nanoaleaciones tipo núcleo-capa constan de dos pasos; el primer paso consiste en la síntesis del núcleo o partícula semilla, y una vez que la solución es estable se procede al segundo paso, el cual básicamente consiste en agregar una solución salina del metal que servirá para cubrir el núcleo con una capa de grosor específico, de tal manera que el tamaño total de la NA está definido por el radio del núcleo más el grosor de la capa. Dependiendo de las condiciones y reactivos involucrados en la síntesis es posible obtener núcleos de varios tamaños y formas con capas de grosor uniforme sobre la superficie del núcleo. Además, el grosor de la capa depende de la cantidad de sal metálica empleada y en ocasiones resulta no uniforme.

R. Ferrando ha clasificado las NAs tomando en cuenta su patrón de mezclado, es decir, de acuerdo a la distribución de los átomos que la conforman [9]. NAs tipo núcleo-capa son aquellas que tienen un núcleo de material A cubierto por una capa de material B. Actualmente existen técnicas experimentales que permiten la síntesis de NAs tipo núcleo-capa con núcleo de Au y capa de Ag y viceversa, logrando un excelente control del tamaño del núcleo y grosor de la capa. En espectros ópticos de NAs tipo esfera-esfera, medidos experimentalmente, se han identificado dos resonancias de plasmones de superficie (PS), asociando una al material del núcleo y otra al material de la capa. Por otro lado, el núcleo y la capa pueden tener igual o diferente morfología; por ejemplo, Yanyun Ma y colegas han reportado la síntesis de NAs con un núcleo esférico de Au y una capa de Ag de forma cúbica [10]. Mientras que, Tsuji y colaboradores obtienen núcleos y capas, ambos, de forma decaedrales [11]. Sin embargo, en NAs núcleo-capa no esféricas los espectros ópticos son bastante complejos, de tal manera que resulta difícil identificar las frecuencias de resonancia y el número de los PS asociados a cada componente de la NA.

Consideremos una NP metálica de tamaño arbitrario que se encuentra en un medio ambiente no absorbente de índice de refracción conocido. Supongamos por simplicidad, y sin perder generalidad, que la NP es iluminada con una onda plana monocromática. Al interactuar la NP con la onda, la primera será capaz de absorber parte de la energía incidente, y otra parte será dispersada, al efecto sumado por la absorción y la dispersión se le conoce como extinción. La capacidad de absorción y dispersión se representan por las eficiencias adimensionales Q_{abs} y Q_{dis} , respectivamente, y se relacionan con la eficiencia de extinción como: $Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{dis}$

La energía absorbida por la partícula puede ser transformada en otros tipos de energía, por ejemplo, en energía térmica al sufrir un calentamiento. Además, los electrones de conducción del metal interactúan con el campo electromagnético (EM), absorben energía, y empiezan a oscilar. De tal manera que en vecindades

cercanas a la interface formada por la superficie de la partícula y el medio ambiente, se originan oscilaciones de distribución de carga, y a los modos normales de oscilación se les llama plasmones de superficie. La longitud de onda de las resonancias de PS (RPS) y el número de ellas, dependen de la forma, tamaño y medio ambiente de la partícula; de tal suerte que al tener un control de éstos parámetros, estamos controlando a la vez la posición y número de las RPS [12, 13, 14]. En el caso de NAs bimetalicas tipo núcleo-capa se cuenta con dos interfaces, una formada por los átomos del metal A y B y la otra formada por el metal B y el medio ambiente, así que es de esperar la presencia de PS asociados a las dos interfaces.

Se tiene bien estudiado que en NPs de radio menores a unos 15 nm los efectos de dispersión son despreciables, por lo que $Q_{ext} \approx Q_{abs}$. Sin embargo, a tamaños entre 20 nm y 70 nm, sucede que la absorción y dispersión son importantes; y a mayores tamaños la dispersión contribuye en gran medida, tal que $Q_{ext} \approx Q_{dis}$ [15].

En el presente trabajo mostramos un estudio basado en núcleos de dos tamaños representativos, 5 nm y 45 nm; en el primer caso el proceso de absorción es predominante, y en el segundo la absorción y dispersión son similarmente importantes. El acoplamiento entre los PS del Au y la Ag es estudiado al considerar núcleo de Au y capa de Ag y el arreglo inverso, núcleo de Ag y capa de Au, además tomamos en cuenta capas de varios grosores. También hemos examinado los efectos del medio ambiente al suponer NAs inmersas en aire, agua y vidrio, con índices de refracción 1, 1.33 y 1.52, respectivamente.

Metodología

La respuesta óptica de una partícula esférica, de radio arbitrario, inmersa en un medio no absorbente fue estudiada analíticamente por Gustav Mie en 1908 [16]. Considerando una onda EM plana incidente, la solución a las ecuaciones de Maxwell consiste en expresar los campos eléctrico y magnético dentro y fuera de la partícula como una combinación lineal de armónicos esféricos vectoriales. Estableciendo condiciones en la frontera adecuadas entre la NP y el medio que la rodea es posible calcular los coeficientes de expansión del campo dispersado y extinguido. Los coeficientes que definen la combinación lineal de los campos se conocen como coeficientes de Mie: a_n , b_n . Mayores detalles sobre la solución y expresiones para los campos se pueden revisar en [16]. Lo importante a resaltar es que los coeficientes a_n , b_n dependen de la razón entre el tamaño de la NP y la longitud de onda de la radiación incidente; además del índice de refracción relativo entre el medio ambiente y el material de la NP.

Una vez calculados los campos dispersados y extinguidos es posible conocer las eficiencias de extinción y dispersión, y por lo tanto la de absorción ya que $Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{dis}$.

Para una NP metálica y menor a 10 nm es suficiente considerar sólo el primer término de la serie de Mie (término dipolar), de tal manera que:

$$Q_{ext} \propto I_m\{\alpha\} = Im\left\{4\pi a^3 \frac{\epsilon_{esf} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{esf} - 2\epsilon_{med}}\right\}, \quad (1)$$

donde α es la polarizabilidad. ϵ_{esf} y ϵ_{med} son la función dieléctrica del material de la partícula y del medio ambiente, respectivamente.

En el caso de partículas de mayor tamaño es necesario conservar términos de orden superior en la serie de Mie.

Aden y Kerker, basados en las ideas de la teoría de Mie, presentaron las expresiones para los campos dentro y fuera de una esfera homogénea cubierta por una capa de espesor uniforme [16]. La fig. (1) muestra un esquema de la sección transversal de una partícula de radio r_1 , cubierta por una capa de radio externo r_2 , d es el grosor de la capa definido como $r_2 - r_1$. ϵ_1, ϵ_2 y ϵ_m representan la función dieléctrica del material del núcleo, de la capa y del medio ambiente que rodea la partícula, respectivamente. Las expresiones para las eficiencias ópticas dependen de la longitud de onda del haz incidente, del material del núcleo y de la capa a través de las funciones dieléctricas respectivas, del medio en el cual se encuentra la partícula, y del parámetro geométrico $d = r_2 - r_1$.

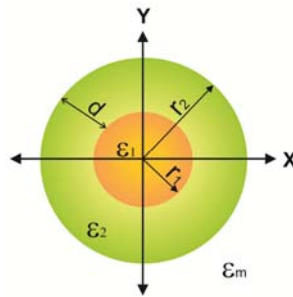


Fig.1. Esquema de una nanoaleación tipo núcleo-capa con simetría esférica. r_1 es el radio del núcleo, r_2 es el radio externo de la cubierta o capa, d es el grosor de la capa ($d = r_2 - r_1$), y ϵ_1, ϵ_2 y ϵ_m representan la función dieléctrica del material del núcleo, de la capa y del medio, respectivamente.

La función dieléctrica del material en bulto tiene dos contribuciones, una debida a las transiciones interbanda (electrones ligados) y otra a las transiciones intrabanda (electrones libres), es decir:

$$\epsilon_{bulto}(\omega) = \epsilon_{inter}(\omega) + \epsilon_{intra}(\omega), \quad (2)$$

donde la contribución de las transiciones intrabanda es descrita por el modelo de Drude:

$$\varepsilon_{intra} = \varepsilon_{Drude} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)}, \quad (3)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma y γ_b es la constante de amortiguamiento del material en bulto $\gamma_b = 1/\tau$, y τ es el tiempo de relajación. En un metal en bulto los electrones de conducción se encuentran en movimiento sufriendo colisiones instantáneas con los iones positivos inmóviles, la distancia que recorre un electrón entre dos colisiones sucesivas se le conoce como el camino libre medio ℓ_d y el tiempo que tarda el electrón en recorrer esa distancia es τ . En una NP metálica, ℓ_d puede ser del orden o mayor que las dimensiones de la NP, lo cual provoca que los electrones sean dispersados por la superficie de la misma. Kreibig desarrolló una teoría para contemplar los efectos de camino libre o de tamaño finito (ETF) en la función dieléctrica del metal [17]. Considerando que $\varepsilon_{inter}(\omega)$ es independiente del tamaño de la NP y de la ec. (2):

$$\varepsilon_{inter}(\omega) = \varepsilon_{bulto}(\omega) - \varepsilon_{Drude}. \quad (4)$$

La función dieléctrica de la NP se puede expresar como:

$$\varepsilon(\omega, a) = \varepsilon_{inter}(\omega) + \varepsilon_{intra}(\omega, a), \quad (5)$$

donde $\varepsilon_{intra}(\omega, a)$ toma la forma:

$$\varepsilon_{intra}(\omega, a) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i\gamma_b + iv_F/a]}, \quad (6)$$

donde v_F es la velocidad de Fermi y a es el tamaño de la partícula.

De las expresiones (4) a (6) se obtiene la función dieléctrica del metal considerando ETF:

$$\varepsilon(\omega, a) = \varepsilon_{bulto}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)} - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i\gamma_b + iv_F/a]}, \quad (7)$$

Los valores para el Au y la Ag están tabulados en la siguiente tabla.

Elemento	ω_p (eV)	γ_b (eV)	$v_F(10^{12} \mu\text{m/s})$
Plata (Ag)	9.6	0.00188	1.4
Oro (Au)	8.55	0.0126	1.41

Tabla 1. Datos empleados para calcular la función dieléctrica del Au y la Ag considerando efectos de tamaño finito (ETF).

En la fig. (2) se muestra la función dieléctrica del oro y la plata. La línea color naranja corresponde a los datos experimentales para el metal en bulto medidos por Jhonson & Christy [18]. Usando los datos de la Tabla 1 hemos calculado la contribución interbanda (línea azul) e intrabanda (línea verde) para cada metal. Se observa que las transiciones interbanda predominan para el Au a longitudes de onda menores a 510 nm y para la plata a menos de 325 nm. Por otro lado, el modelo de Drude reproduce de manera aceptable las funciones dieléctricas a longitudes de onda mayores a unos 600 nm.

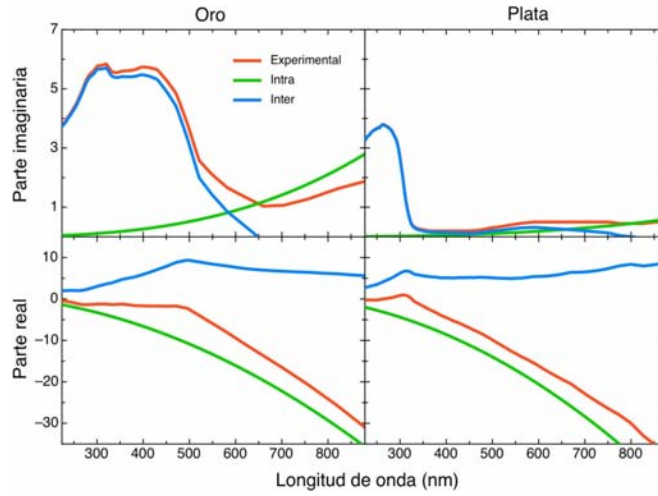


Fig.2. Contribución de las transiciones intra e interbanda a la parte imaginaria y parte real de la función dieléctrica del oro y la plata.

En el caso de una NA bimetalica tipo núcleo-capa, tenemos la presencia de dos interfaces, una formada por metal-metal y otra por metal-medio ambiente. De tal suerte que los electrones de la capa pueden ser dispersados por ambas interfaces. M. G. Blaber y colaboradores [19] proponen como expresión para la función dieléctrica del material de la capa:

$$\varepsilon_{intra}(\omega, a) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b + iv_F/L_B)}, \quad (8)$$

donde \mathcal{L}_B es el camino libre medio de los electrones expresado como [20]

$$\mathcal{L}_B = \frac{4(r_2^3 - r_1^3)}{3(r_2^2 + r_1^2)}, \quad (9)$$

donde r_2 y r_1 están definidos como en la fig. 1.

Considerando efectos de tamaño finito la función dieléctrica del metal de la capa se expresa como:

$$\varepsilon(\omega, a) = \varepsilon_{bulto}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)} - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i\gamma_b + iv_F/\mathcal{L}_B]}, \quad (10)$$

Para calcular las eficiencias ópticas de nanoaleaciones núcleo-capa hemos utilizado las soluciones para una esfera cubierta por una capa[16] y las ecuaciones (7) y (10) para la función dieléctrica del núcleo y capa, respectivamente.

Resultados y discusión

La fig. 3) muestra la eficiencia óptica de una NA con núcleo de $r_1 = 5$ nm y capa de distintos grosores d ; para las composiciones: núcleo de Au y capa de Ag, fig. 3a); y núcleo de Ag y capa de Au, fig. 3b). El tamaño del núcleo se mantiene fijo y se varía el grosor de la capa: $d = 0, 1, 2.5, 5$ y 10 nm; así que las dimensiones totales de las NAs son $r_1 + d = 5, 6, 7.5, 10$ y 15 nm, respectivamente. Dadas las dimensiones de las NAs la dispersión es despreciable y entonces $Q_{ext} \approx Q_{abs}$. La leyenda “esfera núcleo” corresponde a una esfera hecha sólo del material del núcleo ($d = 0$ y $r = 5$ nm), mientras que la leyenda “esfera capa” denota a una esfera hecha sólo del material de la capa ($d = 0$ y $r = 15$ nm), ambas líneas se han agregado para fines de comparación con la NA.

En la fig. 3a) se muestra el espectro de extinción de una NA con núcleo de Au y capa de Ag a distintos grosores, tal y como se ha descrito en el párrafo anterior. La esfera de Au de 5 nm se caracteriza por un PS localizado alrededor de 510 nm (línea amarilla en 3a), ver recuadro de la fig. 3a). El mismo recuadro nos permite identificar que, a medida que el grosor de la capa de Ag aumenta, la RPS asociada al Au sufre un corrimiento hacia menores longitudes de onda y es cada vez menos intensa hasta desvanecer. Aún con una capa delgada ($d = 1$ nm) ya es posible identificar la RPS asociada a la Ag en 336 nm debido a que es más intensa que la del Au. La RSP de la Ag se va corriendo hacia el rojo hasta llegar a una posición de 356 nm para el mayor grosor aquí estudiado ($d = 10$ nm). Es importante señalar que la RPS de la esfera de Ag (línea gris en 3a) está en 357 nm y su intensidad es mayor que la RPS de cualquiera de las NAs núcleo-capa consideradas.

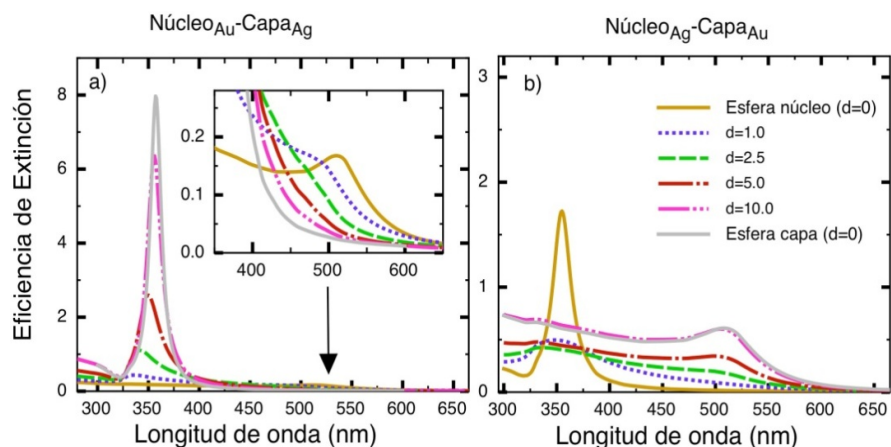


Fig 3. Eficiencia de extinción, en aire, de nanoaleaciones núcleo-capa con núcleo de $r_1=5$ nm y capa de grosor 0 nm hasta 10 nm. $d=0$ corresponde a esferas monometálicas con $r=5$ y 15 nm hechas del material del núcleo y de la capa, respectivamente. a) Núcleo de Au y capa de Ag. El recuadro muestra un acercamiento donde se aprecian los PS asociados a Ag y capa de Au. b) Núcleo de Ag y capa de Au.

En la fig. 3b) se presenta la eficiencia de extinción de una NA con núcleo de Ag y capa de Au con tamaños y grosores similares a los de 3a). Las intensidades en el espectro de extinción son menores que en el caso de la NA de composición invertida, tal como se observa de las escalas al comparar las figuras 3a) y 3b). La esfera núcleo de Ag (línea amarilla en 3b) presenta una RPS cercana a los 355 nm, la cual disminuye cerca de un 70% al incorporar la capa de Au. La línea espectral de las núcleo-capa es muy parecida a la de la esfera de Au (línea gris en 3b), pero de menor intensidad. Se observa que una capa de Au con grosor $d=10$ nm brinda la misma respuesta óptica que una esfera de Au. A medida que el grosor de la capa aumenta el PS asociado al Au se va corriendo hacia el rojo, teniendo como límite la posición del PS de la esfera de Au ($d=0$ $r=15$ nm) ubicado en 508 nm. Es importante hacer notar que en el intervalo de la banda plasmónica de 330-400 nm, donde se encuentra la RPS del núcleo de Ag, ahí la intensidad del espectro es consecuencia de dos fenómenos de absorción: 1) electrones del Au absorben energía y sufren transiciones interbanda, y 2) electrones de conducción de la Ag absorben energía y dan origen a PS.

En la fig. 4) presentamos la eficiencia de extinción de una NA de núcleo de $r_1=45$ nm y capa de distintos grosores para las composiciones: núcleo de Au y capa de Ag, figs. 4a)-a’); y núcleo de Ag y capa de Au, figs. 4b)-b’). La capa que cubre al núcleo va de 0 a 10 nm de grueso, por lo que las dimensiones totales de la NA son $r_1+d=45,46,47.5,50$ y 55 nm, respectivamente. Para los tamaños mencionados los efectos por dispersión y absorción son similarmente importantes en la extinción. Las gráficas superiores de la fig. 4) muestran la eficiencia de extinción,

las inferiores la de absorción; la eficiencia de dispersión se obtiene de la diferencia entre la extinción y la absorción.

La fig. 4a') muestra las eficiencias de absorción de una NA de núcleo de Au y capa de Ag de distintos grosores, los detalles se han descrito en el párrafo anterior. Se aprecia como comportamiento general que el ancho del espectro está delimitado por las posiciones de las RPS asociadas a la esfera núcleo de Au ($r_1=45$ nm, línea amarilla en 4a') y esfera de Ag ($r_1=55$ nm, línea gris en 4a') en 510 nm y 357 nm, respectivamente. Para los grosores considerados, se observa que la línea espectral es muy similar a la de la esfera de Au, con ligeras diferencias en intensidad, por ejemplo, para la capa más gruesa de Ag ($d=10$ nm) el PS del Au disminuye en intensidad un 20%, mientras que el PS de la Ag aumenta el mismo porcentaje. A medida que d aumenta el PS asociado al Au se va corriendo hacia el azul y el de la Ag se corre unos cuantos nanómetros hacia el rojo, comportamiento que se sigue observando en el espectro de extinción, fig. 4a).

En la fig. 4b) se muestran las eficiencias de extinción de una NA de núcleo de Ag ($r_1=45$ nm) y capa de Au, mismos detalles que el caso anterior. Se observa que al ir engrosando la capa de Au, el máximo de extinción asociado a la Ag va disminuyendo y corriéndose hacia el rojo, mientras que el del Au va aumentando en intensidad y corriéndose hacia el azul. Dada la forma de la línea y el ancho de los espectros no es posible estimar los intervalos de corrimiento. La fig. 4b') muestra la absorción de las NAs.

Las eficiencias ópticas de las NAs estudiadas hasta ahora se calcularon considerando aire como el medio ambiente. Sin embargo, las NAs usualmente son sintetizadas en otros medios, como puede ser una solución acuosa o vidrio.

La Fig. 5. muestra la respuesta óptica de una NA con núcleo de Au y capa de Ag cuando se encuentra en aire, agua y vidrio, con índice de refracción 1.0, 1.333 y 1.52, respectivamente. La Fig. 5a) muestra el caso de NA con núcleo $r_1= 5$ nm y la fig. 5b) $r_1= 45$ nm. En general se observa que la intensidad del espectro es mayor a mayor índice de refracción. Sin embargo, se aprecia que la RPS asociada al Au es más sensible a los efectos del medio ya que su intensidad crece hasta un 65%, tal como se observa en 5a) y 5b). Mientras que la RPS de Ag aumenta a lo más un 45%. La posición de las RPS para ambos metales cambia sólo unos cuantos nanómetros.

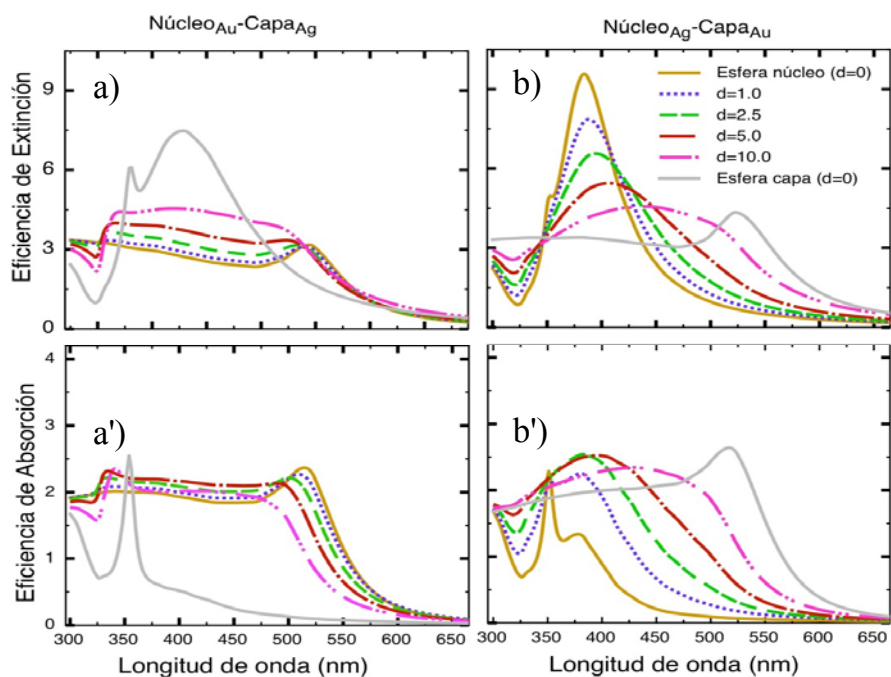


Fig. 4. Eficiencia de extinción de nanoaleaciones núcleo-capa con un núcleo de $r_1 = 45$ nm y capa de grosor 0 nm hasta 10 nm. $d=0$ corresponde a esferas monometálicas con $r = 45$ y 55 nm hechas del material del núcleo y de la capa, respectivamente. Las gráficas del lado izquierdo corresponden a NAs con núcleo de Au y capa de Ag. Las gráficas del lado derecho corresponden a NAs con núcleo de Ag y capa de Au.

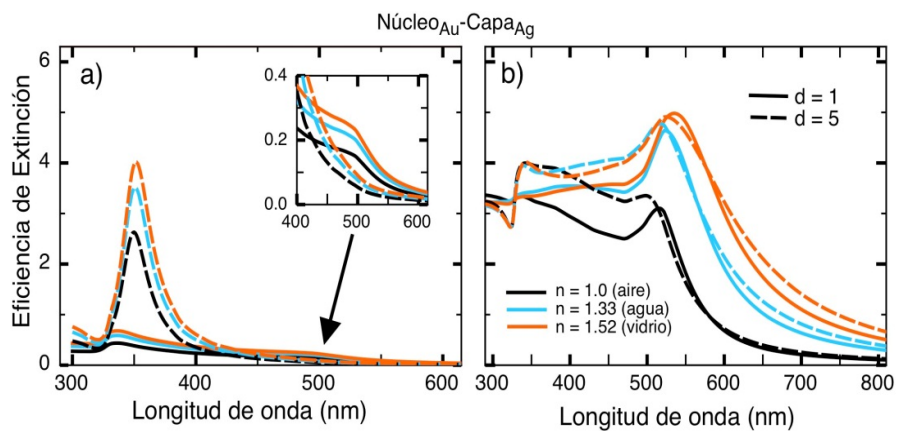


Fig. 5. Eficiencias de extinción de NAs con núcleo de Au y capa de Ag de grosor $d=1$ y 5 nm y en diferentes medios. Núcleo de a) $r_1 = 5$ nm. b) $r_1 = 45$ nm.

Conclusiones

Se estudiaron las propiedades ópticas de NPs de Au y Ag tipo núcleo-capa considerando dos composiciones: 1) núcleo de Au y capa de Ag y 2) núcleo de Ag y capa de Au. Se consideraron dos tamaños de núcleo: $r_1 = 5$ nm y $r_1 = 45$ nm, en el primer caso la dispersión es prácticamente nula, por lo que $Q_{ext} \approx Q_{abs}$; en el segundo caso es más general ya que la dispersión y absorción son importantes y entonces $Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{dis}$. Se tomaron en cuenta los efectos del grosor de la capa al considerar distintos grosores y fijando el tamaño del núcleo.

Los espectros calculados indican que la respuesta óptica de la NA es sensible a la composición ya que la respuesta es notablemente diferente entre el caso 1) y 2). En el caso 1) se observa un corrimiento de la RPS asociada al Au hacia el azul y de la RPS asociada a la Ag hacia el rojo, mientras que en el caso 2) la RPS asociada al Au se corre hacia el rojo, pero el ancho del espectro no permite identificar hacia donde se corre la RPS asociada a la Ag.

Los efectos del medio ambiente fueron estudiados considerando una NA inmersa en una matriz de aire, agua y vidrio con índice de refracción 1.0, 1.333 y 1.52, respectivamente. A mayor índice de refracción del medio hay un corrimiento del espectro hacia el rojo y aumento de intensidad. Sin embargo, el corrimiento y aumento de intensidad es diferente para la RPS asociada a cada metal dependiendo del tamaño del núcleo y grosor de la capa. Para el caso de núcleo de Au y capa de Ag se observó que la RPS del Au es más sensible a los efectos del medio, alcanzando un aumento de intensidad de hasta 65%, mientras que la de la Ag tuvo un aumento máximo del 45%.

Esperamos que los resultados y el análisis aquí presentado sirvan de base para entender las propiedades ópticas de NAs tipo núcleo-capa de Au y Ag con morfologías más complejas.

Agradecimientos

B.S. Martínez agradece a CONACyT por la beca de posgrado (número de becario 242768) y al CONCYTEP por la beca tesis 2012. Además, este trabajo fue apoyado a través del proyecto de CONACyT con clave CB-2011-01 No. 166382.

Referencias

- [1] C. P. Poole Jr. and F. J. Owens, "Introducción a la nanotecnología", Cap. 6, Edit. Reverté.
- [2] E. K. Payne, K. L. Shuford, S. Park, G. C. Schatz and C. A. Mirkin, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 2150-2154.
- [3] S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 3529-3533.

- [4] A. V. Moskalenko, S. N. Gordeev, O. F. Koentjoro, P. R. Raithby, R. W. French, F. Marken, and S. E. Savel'ev, *Phys. Rev. B*, 2009, 79, 241403.
- [5] A. W. Sanders, D. A. Routenberg, B. J. Wiley, Y. Xia, E. R. Dufresne and M. A. Reed, *Nano Lett.*, 6, 1822 (2006).
- [6] R. Zanella, L. Cedeño Caero, O. Viveros, E. Mireles, *Rev. Mex. Ing. Quim.*, 6, 147 (2007).
- [7] M. S. Shore, J. Wang, A. C. Johnston-Peck, A. L. Oldenburg and J. B. Tracy, *Small*, 7, 230 (2011).
- [8] M. Singh, S. Singh, S. Prasada, I. S. Gambhir, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 3, 115 (2008).
- [9] R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, *Chemical Reviews*, 108, 847 (2008).
- [10] Y. Ma, W. Li, E. C. Cho, Z. Li, T. Yu, J. Zeng, Z. Xie and Y. Xia; *ACS NANO* 4, 6725 (2010).
- [11] M. Tsuji, R. Matsuo, P. Jiang, N. Miyamae, D. Ueyama, M. Nishio, S. Hikino, H. Kumagai, K. S. N. Kamarudin and X.-L. Tang *Crystal Growth & Design*, 8, 2528 (2008).
- [12] N. A. M. Barakat, K-D Woo, M. A. Kanjwal, K. E. Choi, M. S. Khil and H. Y. Kim, *Langmuir*, 24, 11982 (2008).
- [13] K-S. Lee and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 110, 19220 (2006).
- [14] Y. Sun and Y. Xia, *Science*, 298, 2176 (2002).
- [15] C. Noguez, *Optical Materials*, 27, 1204 (2005).
- [16] C. F. Bohren, D. R. Huffman. "Absorption and scattering of light by small particles", Cap. 3, Edit. John Wiley and Sons Inc., New York, 1983.
- [17] U. Kreibig, *J. Phys. F.: Met. Phys.*, 4, 1014 (1974).
- [18] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B.*, 6, 4370 (1972).
- [19] M. G. Blaber, M. D. Arnold, and M. J. Ford, *Phys. Chem. C*, 113, 3041 (2009).
- [20] Moroz. A. J. *Phys. Chem. C*, 112, 10641 (2008).

Respuesta magnética de superconductores tipo-II semirreversibles sometidos a campos rotantes

R. Cortés Maldonado

Instituto de Física, BUAP, Apdo. Post. J-48, Puebla, Pue. C.P. 72570, México

Resumen

Se presenta el estudio teórico de la respuesta magnética de bloques superconductores tipo-II semirreversibles sometidos a un campo magnético rotante paralelo a sus superficies. El estudio se realizó aplicando los modelos de estado crítico elíptico [1] y elíptico extendido [2,3] para explicar los resultados experimentales obtenidos en un disco de PbIn el cual es rotado en presencia de un campo magnético aplicado H_a , paralelo a sus superficies [4]. En los cálculos el perfil de la inducción magnética inicial, es decir cuando el ángulo de rotación $\theta=0$, se obtiene después del enfriamiento en campo. De ésta manera, el perfil es homogéneo en $T>T_c$ y, en $T<T_c$ el perfil es alterado debido a un efecto Meissner parcial.

I. Introducción

El modelo de estado crítico elíptico [1] ha reproducido exitosamente diferentes fenómenos como el colapso cuasi-simétrico de la magnetización promedio $\langle M_z \rangle$ en experimentos con $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [5,6], así como el comportamiento de las funciones $\langle M_y \rangle(H_y)$ y $\langle M_z \rangle(H_y)$ en campos cruzados para cintas de VTi con un estado inicial no magnético [7,8]. A pesar del buen acuerdo entre los resultados obtenidos con el modelo elíptico y los experimentos, Clem en [2,3], ha extendido el modelo elíptico original permitiendo el estudio del comportamiento magnético cuando $J>J_c$ y $E>0$, es decir en la región disipativa.

Los resultados reportados en [9], al aplicar los modelos elíptico y elíptico extendido para explicar los resultados experimentales de un disco de PbBi el cual es rotado en presencia de un campo magnético estático, muestran que el modelo elíptico original reproduce las principales características de las curvas de magnetización experimental y, el modelo elíptico extendido el cual es una generalización del elíptico original, permitió un estudio entre la relación E y J en

la región disipativa sin elucidar claramente los efectos asociados a las resistividades de corte y transporte de flujo propuestas en el modelo.

El propósito del presente trabajo es investigar el comportamiento de superconductores tipo-II semirreversibles sometidos a un campo magnético paralelo rotante mediante los modelos de estado crítico elíptico y elíptico extendido y, comparar los resultados obtenidos con el experimento.

II. Formalismo teórico

Consideremos un bloque superconductor tipo-II semirreversible de grosor d con sus superficies ubicadas en $x=0$ y $x=d$. Un campo magnético externo,

$$\mathbf{H}_a = H_a \hat{\alpha}_s = H_a [\hat{y} \sin \alpha_s + \hat{z} \cos \alpha_s], \quad (1)$$

es aplicado paralelo a las superficies del bloque, donde H_a y α_s son la magnitud y el ángulo con respecto al eje z del campo magnético aplicado, respectivamente. La inducción magnética, $\mathbf{B}(x,t)$, en el interior del superconductor puede expresarse como

$$\mathbf{B} = B \hat{\alpha}(x,t) = B(x,t) [\hat{y} \sin \alpha(x,t) + \hat{z} \cos \alpha(x,t)], \quad (2)$$

donde B y α son la magnitud y el ángulo de inclinación de la inducción magnética, respectivamente. Por conveniencia reescribimos los campos inducidos, $\mathbf{E}(x,t)$ y $\mathbf{J}(x,t)$ en términos de sus componentes paralelas y perpendiculares a la inducción magnética local, $\mathbf{B}(x,t)$:

$$\mathbf{E}(x,t) = E_{\parallel}(x,t) \hat{\alpha}(x,t) + E_{\perp}(x,t) \hat{\beta}(x,t), \quad (3)$$

$$\mathbf{J}(x,t) = J_{\parallel}(x,t) \hat{\alpha}(x,t) + J_{\perp}(x,t) \hat{\beta}(x,t), \quad (4)$$

donde $\hat{\beta}(x,t) = \hat{\alpha}(x,t) \times \hat{x}$. De acuerdo a la geometría plana del problema y, a partir de la ley de Ampère $\nabla \times \mathbf{B}(x,t) = \mu_0 \mathbf{J}(x,t)$, obtenemos:

$$\frac{\partial B}{\partial x} = -\mu_0 J_{\perp}, \quad (5)$$

$$B \frac{\partial \alpha}{\partial x} = \mu_0 J_{\parallel}. \quad (6)$$

A partir de la ley de Faraday, $\nabla \times \mathbf{E}(x, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$, obtenemos:

$$\frac{\partial E_{\perp}}{\partial x} + E_{\parallel} \frac{\partial \alpha}{\partial x} = -\frac{\partial B}{\partial t}, \quad (7)$$

$$E_{\perp} \frac{\partial \alpha}{\partial x} - \frac{\partial E_{\parallel}}{\partial x} = -B \frac{\partial \alpha}{\partial t}. \quad (8)$$

De este modo, para un superconductor semirreversible el cual exhibe un efecto Meissner parcial, las condiciones de frontera para $B(x)$ son:

$$B(x = 0) = F(\mu_0 H_a), \quad (9)$$

$$B(x = d) = F(\mu_0 H_a), \quad (10)$$

donde F es una expresión que permite modelar el comportamiento de la inducción magnética en el interior de un superconductor tipo II y está dada por:

$$F = B = \mu_0 \begin{cases} (H_a - H_0) \left(1 - \exp\left[-2 \frac{(H_a - H_{c1})}{(H_2 - H_{c1})}\right]\right); & H_a > H_{c1} \\ 0 & ; H_a < H_{c1} \end{cases} \quad (11)$$

En la Ec. (11) H_a es el campo aplicado y H_{c1} representa el primer campo crítico, el cual es seleccionado a partir de la curva de magnetización virgen experimental (Figura 2 panel a)). Los parámetros H_0 y H_2 son seleccionados de modo que se obtenga una aproximación satisfactoria del comportamiento de la inducción magnética en la superficie de un superconductor tipo II (ver Figura 1).

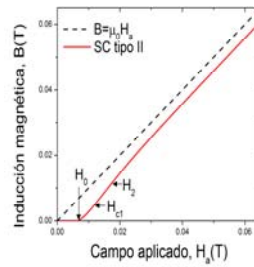


Figura 1. Inducción magnética de equilibrio para un superconductor tipo II obtenida a partir de la Ec. (11).

La importancia de la condición de frontera, Ecs. (9) y (10), radica en la inclusión de la zona en donde existe el efecto Meissner parcial (expulsión parcial de flujo).

Además, dicha condición modifica el perfil inicial de la inducción magnética en el interior del superconductor, es decir, el perfil inicial es homogéneo en $T > T_c$ y en $T < T_c$ el perfil es alterado debido a un efecto Meissner parcial; a diferencia de aquella condición de frontera empleada en [9] que no considera la zona de expulsión parcial de flujo y, en donde el perfil inicial es homogéneo.

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales resultante para \mathbf{E} , \mathbf{B} y \mathbf{J} debemos hacer uso de la ecuación material correspondiente a cada modelo de estado crítico, elíptico y elíptico extendido.

II.A Modelo elíptico

El modelo de estado crítico elíptico [1] describe adecuadamente el comportamiento de superconductores sometidos a campos magnéticos cruzados o rotantes. De acuerdo con este modelo, la ecuación material está dada por la convolución:

$$J_i = (J_c)_{ik} \frac{E_k}{E}, \quad (12)$$

donde

$$(J_c)_{ik} = J_{c,i}(B) \delta_{ij}, \quad i, j = \perp, \parallel. \quad (13)$$

En la Ec. (13), δ_{ij} representa la delta de Kronecker. Es importante mencionar que la magnitud de J_c traza una elipse en el plano $J_\perp - J_\parallel$. El modelo de estado crítico elíptico hace uso de dos parámetros, $J_{c\perp}$ y $J_{c\parallel}$, los cuales corresponden al radio de la elipse trazada por J_c . Para resolver numéricamente el sistema de Ecs. (5)-(8), la expresión (9) se reescribe en la siguiente forma:

$$E_i = E(J)(J_c^{-1})_{ik} J_k, \quad (14)$$

$$E_j = \begin{cases} 0, & J \leq J_c(B, \varphi) \\ \rho(J - J_c(B, \varphi)), & J \geq J_c(B, \varphi) \end{cases}, \quad (15)$$

donde $(J_c^{-1})_{ik}$ es el inverso de la matriz $(J_c)_{ik}$ en (9) y la resistividad ρ es un parámetro auxiliar. La cantidad $J_c(B, \varphi)$ denota la magnitud de la densidad de corriente crítica, la cual forma un ángulo $\varphi(x)$ con respecto a la dirección de la densidad de flujo \mathbf{B} . La expresión para $J_c(B, \varphi)$ está dada por:

$$J_c(B, \varphi) = \left[\frac{\cos^2 \varphi}{J_{c\parallel}^2(B)} + \frac{\sin^2 \varphi}{J_{c\perp}^2(B)} \right]^{-1/2}. \quad (16)$$

II.B Modelo elíptico extendido

El modelo de estado crítico elíptico extendido [2,3] es una extensión del modelo elíptico original, según el cual los fenómenos de corte y transporte de líneas de flujo están inter-relacionados. En Refs. [2,3] el modelo de estado crítico fue extendido introduciendo ecuaciones adicionales con el fin de explicar el comportamiento de los superconductores cuando $J > J_c$ y $E > 0$. Dichas expresiones son:

$$E_{\perp} = \rho_{\perp} J_{\perp}, \quad (17)$$

$$E_{\parallel} = \rho_{\parallel} J_{\parallel}. \quad (18)$$

Donde ρ_{\perp} y ρ_{\parallel} son resistividades efectivas no lineales asociadas con el desenclavamiento y corte de líneas de flujo, respectivamente. Un parámetro útil introducido en el modelo elíptico extendido es la razón $r = \rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$, la cual es una cantidad independiente de J cuando $J > J_c$ como fue encontrado experimentalmente en Ref. [2]. Un modelo para las resistividades efectivas ha sido propuesto en [3]

$$E_{\perp} = \begin{cases} 0, & 0 \leq J_{\perp} \leq J_{cd} \\ \rho_d (|J_{\perp} - J_{cd}|) \text{sign}|J_{\perp}|, & |J_{\perp}| \geq J_{cd} \end{cases} \quad (19)$$

$$E_{\parallel} = \begin{cases} 0, & 0 \leq J_{\parallel} \leq J_{cc} \\ \rho_c (|J_{\parallel} - J_{cc}|) \text{sign}|J_{\parallel}|, & |J_{\parallel}| \geq J_{cc} \end{cases} \quad (20)$$

Donde, los subíndices d y c indican desenclavamiento y corte, respectivamente. Además, $J_{cd} = J_c(B, \varphi) |\sin(\varphi)|$ y $J_{cc} = J_c(B, \varphi) |\cos(\varphi)|$, donde $J_c(B, \varphi)$ es definida de acuerdo al modelo de estado crítico elíptico (Ec. 16).

III. Resultados numéricos y comparación con el experimento

A continuación, explicaremos las curvas de magnetización experimentales de un disco superconductor semirreversible (superconductor con enclavamiento débil

que exhibe un efecto Meissner parcial) de PbIn haciendo uso de los modelos de estado crítico descritos anteriormente. En el experimento el disco se encuentra rotando en presencia de un campo magnético externo \mathbf{H}_a el cual es paralelo a las superficies planas del disco (en la dirección z) y perpendicular al eje de rotación. La evolución del momento magnético en z inicia en la región diamagnética de las curvas de magnetización, es decir, $\langle B_z \rangle$ disminuye por debajo de $B_a = \mu_0 H_a$. Con la finalidad de comparar las magnitudes de las componentes de magnetización, la línea de referencia para M_z versus θ se ha corrido verticalmente hacia el primer cuadrante una cantidad igual a la magnitud de la magnetización durante el efecto Meissner parcial, el cual ocurre durante el enfriamiento en campo. Del mismo modo, se ha seleccionado arbitrariamente el signo positivo para M_y ; dicha selección es posible debido a que no existe un campo aplicado en la dirección y [4].

La Figura 2 muestra las curvas de magnetización virgen, $\langle M_z \rangle$ vs H_a , así como los puntos que representan la expulsión de Meissner parcial (círculos) para un disco de PbIn de grosor $d=0.8mm$ [4]. El ciclo de histéresis (por tanto el enclavamiento) corresponde al comportamiento de un superconductor tipo-II semirreversible, es decir, el retorno del ciclo (vea la línea continua en la Fig. 2) se encuentra en el régimen diamagnético excepto para una cierta cantidad de flujo atrapado en la región de campos muy bajos $H_a \ll H_P$ y, un efecto Meissner parcial es observado (círculos en la Fig. 2) cuando la muestra es enfriada a partir de T_c a $T < T_c$ en presencia de diferentes campos magnéticos estáticos aplicados, \mathbf{H}_a .

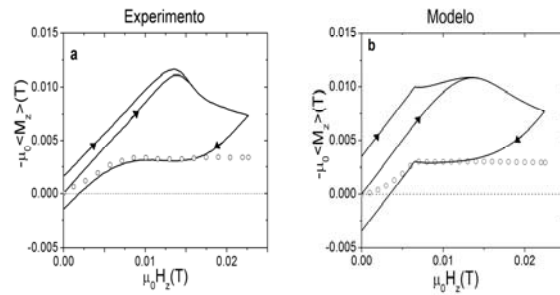


Figura 2. Curvas de magnetización virgen para a) disco de PbIn, tomada de Ref. [4]. Curvas de magnetización teórica b) obtenidas con una densidad de corriente crítica $J_{c\perp}(\mathbf{B})$ como en la Ec. (23). Los círculos muestran los valores de la magnetización después del enfriamiento en campo (efecto Meissner parcial).

La Figura 3 muestra la evolución de las componentes de la magnetización, $\langle M_y \rangle = \langle B_y \rangle / \mu_0$ y $-\langle M_z \rangle = H_a - \langle B_z \rangle / \mu_0$, versus el ángulo de rotación θ medidas en [4] para un disco de PbIn rotando en presencia de un campo magnético aplicado

H_a . Las mediciones iniciaron en el estado diamagnético, el cual evoluciona a lo largo del eje z (a lo largo de H_a); el estado diamagnético es obtenido después de enfriar el superconductor en presencia de los campos $H_a/H_P=0.5$ (panel a), 1.0 (panel b) y 2.0 (panel c), donde H_P ($\mu_0 H_P=15.7 \times 10^3 T$) es el campo de penetración. En los cálculos, el perfil de la inducción magnética inicial, en $\theta=0$, es obtenido después del enfriamiento en campo. De este modo, el perfil es homogéneo en $T>T_c$ y, en $T<T_c$ el perfil es alterado debido a un efecto Meissner parcial.

A partir de las mediciones para el disco de PbIn, Figura 3, se puede observar un contraste en el comportamiento de las componentes de la magnetización. Para el rango completo de H_a/H_P el valor de $-<M_z>_{max}$ es mayor que $<M_y>_{max}$, a diferencia de lo observado en superconductores tipo-II irreversibles [9]. La Figura 3 panel a) muestra el comportamiento amonótono de las componentes y y z de la magnetización como función de θ cuando $H_a=0.5H_P$; $<M_y>(\theta)$ tiene un valor máximo en 70° aproximadamente y $-<M_z>(\theta)$ tiene su valor máximo en 180° . Para $H_a/H_P=1$, Figura 2 panel b), las componentes de la magnetización, $<M_y>(\theta)$ y $-<M_z>(\theta)$, inicialmente crecen a medida que θ se incrementa hasta alcanzar un máximo local en $\theta=40^\circ$ y $\theta=120^\circ$, respectivamente. Posteriormente, a medida que el ángulo se incrementa, las componentes de la magnetización decrecen hasta un mínimo local en $\theta=135^\circ$ para $<M_y>(\theta)$ y en $\theta=195^\circ$ para $-<M_z>(\theta)$. Finalmente, el último máximo local y mínimo local para $<M_y>(\theta)$ se encuentran en $\theta=230^\circ$ y en $\theta=330^\circ$; para la componente z de la magnetización, $-<M_z>(\theta)$, su último máximo local se encuentra en $\theta=320^\circ$. Para valores mayores de H_a , $H_a=2H_P$, Figura 2 panel c), la componente $-<M_z>(\theta)$ adquiere valores mayores que aquellos para $<M_y>(\theta)$. En este caso, ambas componentes son funciones constantes del ángulo para $\theta>180^\circ$. Por otro lado, en ángulos de rotación pequeños $\theta<60^\circ$, la componente $<M_y>(\theta)$ crece de forma rápida hasta alcanzar su máximo en $\theta \approx 40^\circ$.

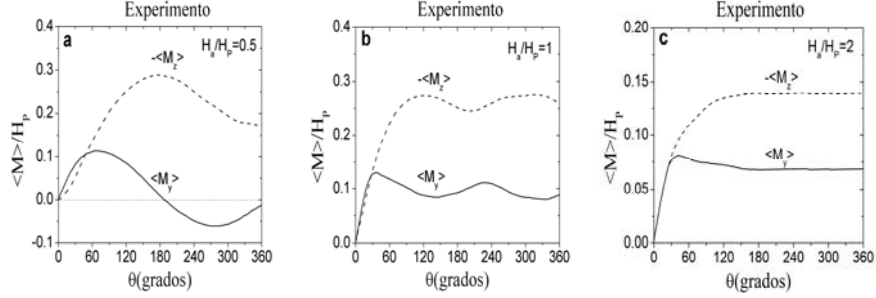


Figura 3. Componentes de la magnetización promedio medidas en Ref. [4] para un disco de PbIn. La magnetización $-\langle M_z \rangle(\theta)$ es corrida verticalmente hacia el primer cuadrante una cantidad igual a la magnitud de la magnetización del efecto Meissner parcial, la cual ocurrió durante el enfriamiento en campo.

III.A Predicciones teóricas

A continuación aplicamos la teoría de la sección I para explicar el experimento en un disco de PbIn rotando en presencia de un campo magnético estático \mathbf{H}_a paralelo a sus superficies. Con el fin de reproducir los resultados experimentales se hace uso de la equivalencia experimental con aquella teórica, al mantener el disco fijo bajo la acción de un campo magnético paralelo, \mathbf{H}_a , rotando un ángulo $\alpha_s = -\theta$ en el sentido opuesto. Por lo tanto, los valores experimentales de las componentes de la magnetización, $\langle M_y \rangle$ y $-\langle M_z \rangle$, corresponden respectivamente a las siguientes cantidades:

$$\langle M_y \rangle = \frac{1}{\mu_0 d} \int_0^d dx B'_y(x), \quad (19)$$

$$-\langle M_z \rangle = H_a - \frac{1}{\mu_0 d} \int_0^d dx B'_z(x), \quad (21)$$

donde

$$B'_y(x) = \hat{\alpha}_s \times \hat{x} \cdot \mathbf{B} = B(x) \sin[\alpha(x) - \alpha_s] \quad (22)$$

y

$$B'_z(x) = \hat{\alpha}_s \cdot \mathbf{B} = B(x) \cos[\alpha(x) - \alpha_s]. \quad (23)$$

En los modelos de estado crítico descritos en la sección I es necesario especificar la forma de los parámetros $J_{c\perp}(B)$ y $J_{c\parallel}(B)$, ambos parámetros dependen de la

inducción magnética. Experimentalmente es posible determinar $J_{c\perp}(B)$ sin tomar en cuenta $J_{c\parallel}(B)$, esto se hace al variar la magnitud de \mathbf{H}_a manteniendo fija la orientación del disco. En los cálculos de las componentes de la magnetización, $\langle M_y \rangle(\theta)$ y $-\langle M_z \rangle(\theta)$, hemos empleado una dependencia de la inducción de campo magnético de la forma:

$$J_{c\perp}(B) = \frac{J_{c\perp}(0) \left(1 + \frac{\gamma(B - \mu_0 H_{c1})}{\mu_0 H_{c1}}\right)}{\left(1 + \frac{B}{\mu_0 H_p}\right)^{n_{\perp} + 1}}, \quad (24)$$

donde, H_{c1} es el primer campo crítico, $J_{c\perp}(0) = 7.29 \times 10^7$ A/m². El valor de $n_{\perp} = 2$ y $\gamma = 0.93$ proporcionan un buen acuerdo entre las curvas de magnetización virgen experimentales (Figura 2 panel a) y teóricas (Figura 2 panel b)). Los parámetros restantes de los modelos de estado crítico son encontrados mediante el ajuste de las curvas de magnetización teóricas con las experimentales (Figura 3).

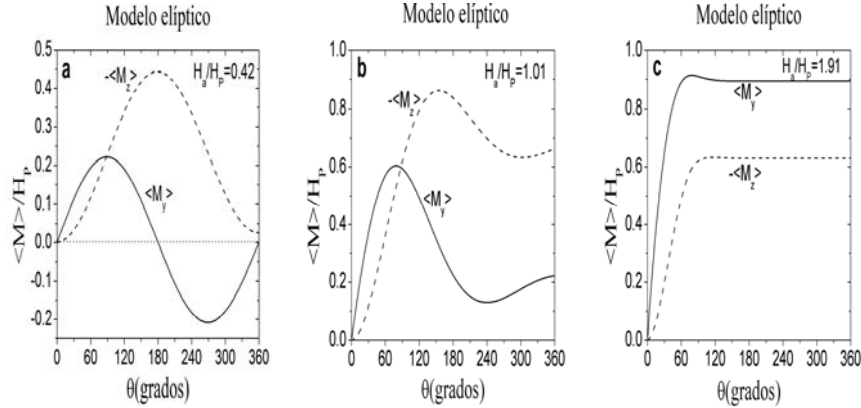


Figura 4. Curvas de las componentes de la magnetización promedio vs el ángulo de rotación, calculadas con el modelo de estado crítico elíptico. La magnetización $-\langle M_z \rangle(\theta)$ ha sido corrida verticalmente hacia el primer cuadrante una cantidad igual a la magnitud de la magnetización del efecto Meissner parcial, el cual ocurrió durante el enfriamiento en campo, obtenida a partir de la Figura 1 panel b).

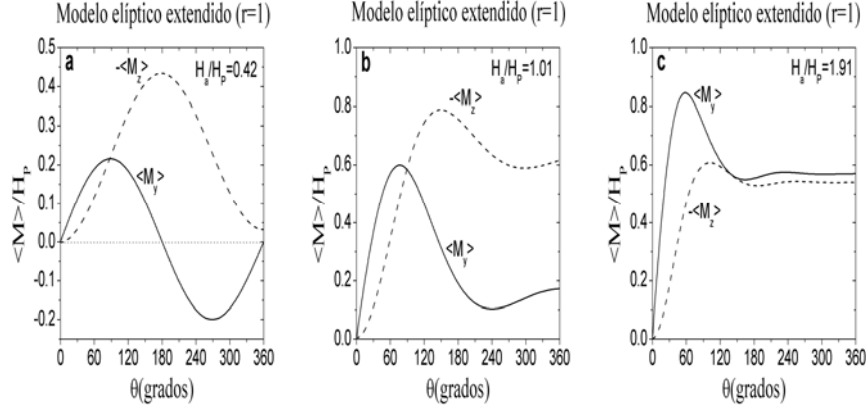


Figura 5. Curvas de las componentes de la magnetización promedio vs el ángulo de rotación, calculadas con el modelo de estado crítico elíptico extendido. La magnetización $-\langle M_z \rangle(\theta)$ ha sido corrida verticalmente hacia el primer cuadrante una cantidad igual a la magnitud de la magnetización del efecto Meissner parcial, el cual ocurrió durante el enfriamiento en campo, obtenida a partir de la Figura 1 panel b).

III.B Modelo elíptico

Las componentes de magnetización obtenidas en el marco del modelo de estado crítico elíptico son mostradas en la Figura 4. La elección de $J_{c\perp}(B)$ como en la Ec. (23) y $J_{c\parallel}(B)$ de la siguiente forma:

$$J_{c\parallel}(B) = \frac{J_{c\parallel}(0) \left(1 + \frac{\gamma(B - \mu_0 H_{c1})}{\mu_0 H_{c1}}\right)}{\left(1 + \frac{B}{\mu_0 H_P}\right)^{n_{\perp} + 1}}, \quad (25)$$

donde $J_{c\parallel}(0) = 1.5J_{c\perp}(0)$, $n_{\parallel} = 1$ y $H_{P\parallel} = H_{P\perp} = 15.7 \times 10^{-3}$ proporciona un buen acuerdo entre las curvas experimentales y las teóricas.

III.C Modelo elíptico extendido

El modelo elíptico original es un caso particular del modelo elíptico extendido. Los resultados mostrados en la Figura 4 pueden ser obtenidos con el modelo de estado crítico elíptico extendido y el parámetro $r = J_{c\perp}/J_{c\parallel}$, es decir $\frac{\rho_c}{\rho_d} = \frac{J_{c\perp}}{J_{c\parallel}}$. De acuerdo a los parámetros empleados en las Ecs. (23) y (24) la razón de las densidades de corrientes críticas es menor que la unidad ($r < 1$).

Con el fin de estudiar la influencia del parametro r en la relacion del campo electrico E y la densidad de corriente J cuando $J > J_c$, se han calculado las curvas de magnetizacion aplicando el modelo de estado crítico elíptico extendido con los mismos parametros que fueron empleados en la Figura 3, sin embargo el parametro $r = \frac{\rho_c}{\rho_d} = 1$, lo cual indica que E y J son paralelos cuando $J > J_c$. Los resultados se muestran en la Figura 5.

IV. Conclusiones

Se han aplicado de forma satisfactoria los modelos de estado crítico elíptico y elíptico extendido para estudiar el comportamiento magnético de superconductores tipo-II semirreversibles sometidos a un campo magnético paralelo rotante. La comparación de las predicciones teóricas de ambos modelos, elíptico y elíptico extendido, con las mediciones experimentales sobre un disco de PbIn que es rotado en presencia de un campo magnético estático muestra que ambos modelos solo reproducen de forma cualitativa los resultados experimentales, siendo la mejor aproximación cuando $H_a/H_p = 0.42$. Sin embargo, el parámetro r del modelo elíptico extendido, adquiere relevancia cuando $H_a/H_p > 1$ siendo independiente de las densidades de corriente crítica. Finalmente, el efecto Meissner parcial ha modificado el perfil inicial de la inducción magnética en el interior del superconductor, en $T > T_c$ el perfil es homogéneo y en $T < T_c$ el perfil ha sido modificado debido a la expulsión parcial de flujo, del cual la evolución del momento magnético en z inicia en la región diamagnética de las curvas de magnetización.

Agradecimientos

Al cuerpo académico de Materiales Avanzados del IFUAP, especialmente al Dr. Felipe Pérez Rodríguez por sus valiosas conversaciones y aportaciones.

Esta investigación fue realizada con el apoyo de la VIEP-BUAP (proyecto con clave GAVV-EXC12-G) y el CONACyT (proyecto No. 183673).

Referencias

- [1] C. Romero-Salazar and F. Pérez-Rodríguez, Appl. Phys. Lett. **83**, 5256 (2003).
- [2] J.R. Clem, Phys. Rev. B **83**, 214511 (2011).
- [3] J.R. Clem, M. Weigand, J.H. Durrell, and A.M. Campbell, Supercond. Sci. Technol. **24**, 6 (2011)
- [4] J. Sekerka, M.Sc. thesis "Flux cutting in semi-reversible and irreversible type II superconductors", University of Ottawa, 1989.
- [5] L. M. Fisher, A. V. Kalinov, I. F. Voloshin, I. V. Baltaga, K. V. Il'enko, V. A. Yampol'skii, Solid State Commun. **97**, 833 (1996).

- [6] L. M. Fisher, K. V. Il'enko, A. V. Kalinov, M. A. R. LeBlanc, F. Perez-Rodriguez, S. E. Savel'ev, I. F. Voloshin, V. A. Yampol'skii, **61**, 15382 (2000).
- [7] M. A. R. LeBlanc and J. P. Lorrain, *J. Appl. Phys.* **55**, 4035 (1984).
- [8] J. P. Lorrain, M. A. R. LeBlanc, and A. Lachaine, *Can. J. Phys.* **57**, 1458 (1979).
- [9] R. Cortés-Maldonado, J.E. Espinosa-Rosales, A.F. Carballo-Sánchez, F. Pérez-Rodríguez, *Low Temp. Phys.* **37**, 947 (2011).

Un estudio de la transición de fase líquido-vapor de líquidos puros.

P. Mendoza Méndez, H. Ruiz Estrada.

*Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,,
C.P. 72570, Puebla, Pue. México.*

Resumen

En este trabajo se estudia la transición de fase líquido-vapor de líquidos puros usando la ecuación de estado de Van der Waals y la ecuación de estado vía la energía de la cerradura de Yukawa. En particular, se calcula: el diagrama P-V-T, la curva espinodal, la curva de coexistencia y los coeficientes termodinámicos como la compresibilidad isotérmica y la expansión volumétrica.

Introducción

Una ecuación de estado es la relación que existe entre las variables de estado de un sistema en equilibrio térmico. Dado que la presión, volumen y la temperatura pueden ser medidos directamente, se han desarrollado diversas ecuaciones de estado utilizando métodos empíricos en donde intervienen estas propiedades; una de ellas es la ecuación de Van der Waals^[1], y algunas otras que surgen directamente de la mecánica estadística, en particular, en este trabajo teórico estudiamos la ecuación de estado vía la energía de la cerradura de Yukawa^[2]. Observamos que estas ecuaciones, para líquidos puros, describen la transición de fase y una línea de coexistencia entre las fases líquido-vapor que termina en un punto crítico, así como la curva espinodal, la cual delimita la aplicación de la ecuación de estado en el espacio de estados termodinámicos.

Ecuación de Van der Waals

Propuesta en 1873 por el físico Johannes Diderik Van der Waals. Esta ecuación surge con la finalidad de suplir en parte las deficiencias de la ecuación de gas ideal, la cual supone que las moléculas del gas son puntos, de manera que la atracción molecular entre partículas es despreciablemente pequeña en

comparación con su energía cinética y el volumen real de las moléculas es pequeño en comparación con el volumen que ocupan.

La ecuación de Van der Waals toma en cuenta las propiedades reales del gas: los efectos de la interacción molecular y el volumen propio de las moléculas que lo forman. La forma de esta ecuación es la siguiente:

$$P(v,T) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1)$$

donde **P** es la presión, **R** la constante universal de los gases, **V** es el volumen molar; **a** refleja como las moléculas se atraen entre sí y **b** da cuenta del tamaño de las moléculas. **a** y **b** son constantes específicas para cada gas y cuando estas son cero, la ecuación se reduce a la ecuación de gas ideal.

En la siguiente tabla se muestran las constantes **a** y **b** para algunas sustancias [1] .

Especies	a (dm ⁶ .bar.mol ⁻²)	a (dm ⁶ .atm.mol ⁻²)	b (dm ³ .mol ⁻¹)
Helio	0.034598	0.034145	0.023733
Hidrógeno	0.24646	0.24324	0.026665
Oxígeno	1.3820	1.3639	0.031860
Argón	1.3483	1.3307	0.031830
Neon	0.21666	0.21382	0.017383

Tabla1. Constantes de Van der Waals.

La ecuación de Van der Waals describe la existencia de un punto crítico, en el cual se debe cumplir que la isoterma crítica tiene un punto de inflexión, expresado matemáticamente por:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0. \quad (2)$$

Manteniendo T constante y efectuando las derivaciones de la ecuación (2) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}. \quad (3)$$

Las ecuaciones dadas en (2) y (3) se resuelven simultáneamente y se encuentra que:

$$v_c = 3b, \quad RT_c = \frac{8a}{27b} \quad \text{y} \quad P_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (4)$$

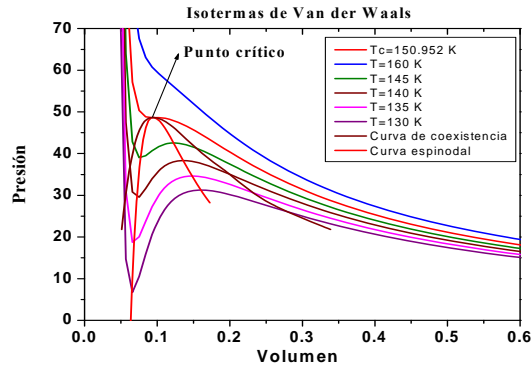
El líquido que estudiamos es el Argón y los datos con los que trabajamos son siguientes:

$$\mathbf{a} = 1.3307 \text{ atm.dm}^6/\text{mol}^2, \quad \mathbf{b} = 0.031830 \text{ dm}^3/\text{mol} \quad \text{y} \quad R = 0.083145 \text{ atm.L/mol.K}$$

De acuerdo con (4), se encuentra que el punto crítico es:

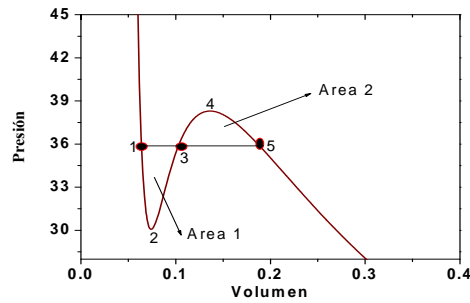
$$v_c = 0.0954 \text{ dm}^3 / \text{mol}, \quad T_c = 150.95 \text{ K} \quad \text{y} \quad P_c = 48.64 \text{ atm}.$$

Graficamos las isothermas de Van der Waals a partir de la ecuación (1), dando una temperatura fija, y variando el volumen desde $0.5 v_c$ a $10 v_c$.



Gráfica 1. Diagrama P-V-T de la ecuación de Van der Waals

La dependencia de v con respecto a P según las isothermas se representa en el diagrama $P-v$ de la gráfica 1. Las isothermas arriba de la temperatura crítica responden cualitativamente a las isothermas de un gas ideal. Para isothermas debajo de la temperatura crítica tienen una parte ondulada.



Gráfica 2. Isotherma $T < T_c$

En la gráfica 2 la parte 1-2 corresponde al estado metaestable del líquido, la parte 5-4 al estado metaestable del vapor. La recta horizontal 1-3-5 une los puntos correspondientes a la transición de fase “líquido-vapor”, a diferencia de las partes 1-2 y 5-4, esta recta corresponde a los estados estables de la sustancia. Finalmente como en el trozo 2-3-4 de la curva ondulada $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0$, los estados son irrealizables físicamente y carecen de sentido físico.

Luego entonces obtenemos la curva espinodal que delimita la región físicamente aceptable predicha por Van der Waals por medio de la condición de que la

compresibilidad es infinita en esos estados termodinámicos, calculando los máximos y mínimos de la curva de presión en función de la densidad. Por otra parte, la curva de coexistencia, que marca la región de coexistencia de las fases líquido-vapor, se calcula por medio de la igualdad de los potenciales químicos en las fases líquido y de vapor coexistentes [3], que conduce a la igualdad de las áreas 1 y 2 mostradas en la gráfica 2 para cada isoterma.

Ecuación de estado para un fluido vía la energía de la cerradura de Yukawa.

A diferencia de la ecuación de estado de Van der Waals, la cual es un intento de descripción cualitativa para describir la transición de fase líquido-vapor, considero ahora una ecuación de estado obtenida de la mecánica estadística. El modelo de interacción a pares está dado por un potencial de Yukawa más esfera dura.

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & r < \sigma \\ \text{Exp}\left[-z\left(\frac{r}{\sigma} - 1\right)\right], & r > \sigma \\ -\varepsilon\sigma \frac{\text{Exp}\left[-z\left(\frac{r}{\sigma} - 1\right)\right]}{r}, & r > \sigma \end{cases} \quad (5)$$

Donde ε es la amplitud del potencial de Yukawa, z es el inverso del alcance del potencial, σ es el diámetro molecular, que consideramos como la unidad de longitud.

La presión del sistema está dada por:

$$\frac{Pv_0}{k_B T_0} = \frac{P_{ED} v_0}{k_B T_0} + \frac{P_{EXC} v_0}{k_B T_0}, \quad (6)$$

donde, la ecuación del sistema de referencia (el gas de esferas duras) es la de Carnahan y Starling[5].

$$\frac{P_{ED} v_0}{k_B T_0} = \frac{1}{X(T)} \left(\frac{\eta + \eta^2 + \eta^3 - \eta^4}{(1 - \eta)^3} \right), \quad (7)$$

con v_0 siendo el volumen que ocupa una partícula del líquido y $T_0 = \varepsilon/k_B$ la temperatura característica del sistema. La presión de exceso (vía la energía)

$$\frac{P_{EXC} v_0}{k_B T} = \frac{1}{X(T)} F(\eta, T, z, \varepsilon, \Gamma) \quad (8)$$

proviene de la solución para la cerradura de Yukawa [2].

En esta ecuación, $\frac{1}{X(T)} = \frac{T_0}{T}$ y $F(\eta, T, z, \varepsilon, \Gamma)$ es una función que depende de la

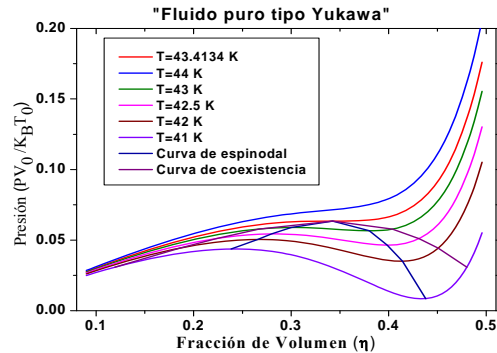
fracción de volumen η , la temperatura T , el inverso del alcance del potencial ε , z la amplitud del potencial de Yukawa y $\Gamma = \Gamma(\eta, T)$, un parámetro acumulativo que satisface la ecuación cuártica[4]:

$$\Gamma[\eta, T](\Gamma[\eta, T] + z)(1 + \gamma\psi[\eta])^2 + X(T)w[\eta] = 0 \quad (9)$$

Se considera un fluido tipo Yukawa con los parámetros:

$$z=10 \text{ (inverso del alcance del potencial)}$$

$$T_0=\varepsilon/K_\beta=120 \text{ K y se construye el siguiente diagrama PV.}$$



Gráfica 3. Diagrama P-V-T "Líquido tipo Yukawa"

La ecuación de estado ha sido graficada sin dimensiones, en ella se muestra la curva espinodal para este sistema y aplicando el criterio de la primera y segunda derivada de la presión, se obtiene que:

$$T_c=43.4134 \text{ K, } \eta_c=0.3425 \text{ y } P_c=0.0634854$$

La forma de determinar las curvas de coexistencia y espinodal se calculan bajo el mismo criterio que ya hemos comentado en la ecuación de Van de Waals.

Coefficientes termodinámicos.

Revisamos dos propiedades térmicas importantes: el coeficiente de compresibilidad isotérmica y el coeficiente de expansión volumétrica; estos pueden ser determinados de forma experimental; aquí los calculamos teóricamente, a partir de su definición y usando la ecuación de estado.

Coefficiente de Compresibilidad Isotérmica.

Definido como el cambio del volumen con la presión a temperatura constante.

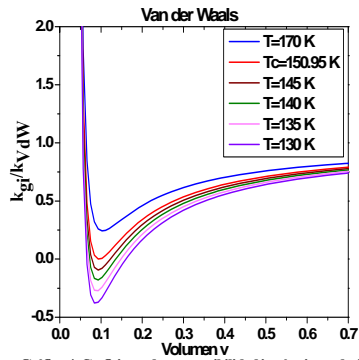
$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T.$$

Coefficiente de Expansión Volumétrica.

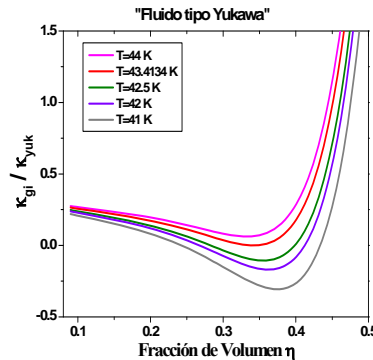
Definido como el cambio del volumen con la temperatura a presión constante.

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P.$$

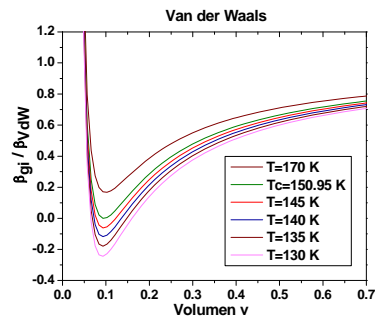
Estos coeficientes han sido obtenidos tanto para la ecuación de Van der Waals así como para el fluido tipo Yukawa.



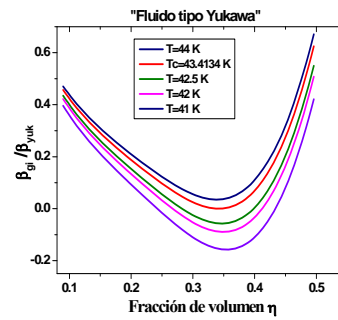
Gráfica 4. Coeficiente de compresibilidad isotérmica reducida.



Gráfica 5. Coeficiente de compresibilidad isotérmica reducida.



Gráfica 6. Coeficiente de Expansión Volumétrica reducido.



Gráfica 7. Coeficiente de Expansión Volumétrica reducido.

Conclusiones

Se ha estudiado la transición de fase para la misma sustancia (argón), mediante dos ecuaciones, una totalmente empírica como la ecuación de Van der Waals y una surgida por métodos de la mecánica estadística como en el caso de la ecuación de estado vía la energía de la cerradura de Yukawa. A diferencia de la ecuación de Van der Waals, en la ecuación vía la energía se puede controlar parámetros del potencial con el cual interactúan las moléculas del gas, de las cuales solo tenemos dos opciones: cambiar z (el inverso del alcance del potencia) o la amplitud de interacción ϵ .

Si tomamos $z=1.8$, se encuentra que la temperatura crítica para el líquido tipo Yukawa es de 148.46 K, que es un valor muy cercano dato experimental 150.95 K

con el cual trabajamos la ecuación de Van der Waals. Daremos seguimiento a este trabajo, y determinaremos el valor adecuado de z ó el de la amplitud ϵ , que nos conduzca al valor de la temperatura crítica experimental y con ello ver si las curvas de coexistencia y espinodal, provenientes de las ecuaciones de estado (1) y (6), se corresponden.

Agradecimientos. Trabajo apoyado por la FCFM-BUAP.

Referencias

- [1] PHYSICAL CHEMISTRY, A Molecular Approach, Donald A. McQuarrie and Jhon D. Simon, First Edition 1998.
- [2] J.N. Herrera, H. Ruiz-Estrada and L. Blum, J. Chem. Phys. 104, 16327 (1996).
- [3] Formalismo y métodos de la termodinámica, Vol. 1, Jesus Biel Gaye., Editorial Reverte.
- [4] M. Ginoza, Mol. Phys. 71, 145 (1990)
- [5] N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys. 51. 635 (1969).

Homogeneización de cristales fotónicos 1D dieléctrico-magnéticos y metal-magnéticos: respuesta ϵ - μ no local

B. Zenteno-Mateo¹, B. Flores-Desirena¹, F. Pérez-Rodríguez²

¹Física Aplicada, FCFM-BUAP, Av. San Claudio y 18 Sur, C.U.,
Puebla, Pue. C.P. 72570;

²Instituto de Física, BUAP, Apdo. Post. J-48, Puebla, Pue. C.P. 72570, México

Resumen

Desarrollamos una teoría para calcular la respuesta óptica efectiva de cristales fotónicos con inclusiones metálicas y magnéticas en el caso cuando la longitud de onda de los campos electromagnéticos es mucho mayor que la constante de red. La teoría es válida para cualquier tipo de red de Bravais y forma arbitraria de las inclusiones en la celda unitaria. Expandiendo los campos electromagnéticos microscópicos en ondas de Bloch, obtenemos un sistema de ecuaciones para las componentes macroscópicas del campo eléctrico e inducción magnética. Comparando las ecuaciones anteriores con las macroscópicas de un medio homogéneo no local anisotrópico obtenemos los tensores efectivos de la permitividad y la permeabilidad. A diferencia de otras teorías de homogeneización, la teoría desarrollada aquí sólo hace uso de dos tensores, es decir, la permitividad y la permeabilidad no locales. La ventaja de esta teoría es que las fórmulas para la permeabilidad no sólo son exactas, sino también muy simples. Presentaremos de manera explícita estos tensores en el caso de cristales fotónicos 1D binarios.

Introducción

El estudio de las propiedades de los materiales, así como el de sus potenciales aplicaciones es hoy en día de suma importancia tanto en el ámbito industrial como en el científico; no obstante, esto no sería posible lograrlo sin los grandes avances desarrollados en la ciencia de los materiales en los últimos cien años. Gracias a los avances en metalurgia, cerámica, y plásticos, los ingenieros han podido crear materiales con un amplio rango de propiedades mecánicas y eléctricas. Los avances en la física de semiconductores han permitido ajustar las propiedades conductoras de ciertos materiales, iniciando con ello la revolución de la electrónica. Con nuevas aleaciones y cerámicas, los científicos han descubierto los superconductores de alta temperatura. Es imposible citar tantas aplicaciones que se han logrado a partir de la ciencia de los materiales. Sin embargo, en estos

últimos años los científicos se hayan ante un nuevo reto, estudiar las propiedades ópticas de materiales artificiales. Uno de los grandes avances en esta área es lo que se conoce como la nanofotónica, la cual intenta resolver el problema de la transmisión de información sin pérdidas por medio de la luz. En la continua búsqueda de nuevas tecnologías ha surgido una nueva clase de materiales con sorprendentes propiedades conocidos como cristales fotónicos (CF) [1]. Estos materiales artificiales pueden servir como la nueva materia prima para fabricar por ejemplo, circuitos fotónicos. Estas aplicaciones incluirían tanto fuentes láser de tamaño submicrométrico como canales de conducción (guías ópticas), componentes lógicos (amplificadores, transistores fotónicos etc.). Esencialmente, un cristal fotónico es un material compuesto por múltiples elementos periódicamente distribuidos que dispersan la luz de una manera coherente y conjunta, cooperativa. Este hecho produce, de manera similar a lo que ocurre con los electrones en los semiconductores, un rango de energías prohibido para la propagación de los fotones, en este caso, una brecha prohibida (gap) fotónico, la cual permite el control de propagación de la luz. Mediante la combinación y estructuración de estos elementos es posible diseñar circuitos fotónicos similares a los electrónicos, con sus cables, interruptores, divisores, etc.

Si la longitud de onda de la luz es mucho mayor que la constante de red del cristal fotónico, sus propiedades pueden ser descritas por medio de parámetros efectivos para un medio homogéneo. Los parámetros efectivos permiten explicar las propiedades ópticas de los cristales fotónicos de una manera simple y clara. El cálculo de estos parámetros efectivos es uno de los problemas teóricos de gran interés en el presente.

En este trabajo presentaremos una teoría de homogeneización de cristales fotónicos con inclusiones metálicas y magnéticas (Secciones 2-3). Presentaremos fórmulas explícitas para el cálculo de los tensores de permitividad y permeabilidad (Sección 3) no locales. En la sección 4, ilustraremos la aplicación de las fórmulas derivadas para el cálculo de los parámetros efectivos de un cristal fotónico dieléctrico-magnético con periodicidad 1D. En la sección 5 se compararán los resultados de esta teoría con los de teorías basadas en una respuesta bianisotrópica.

Caracterización material

- **Homogeneización de redes con inclusiones metalomagnéticas**

Consideremos un cristal fotónico (CF) 1D compuesto por inclusiones metálicas y magnéticas. Una representación de un cristal binario 1D (compuesto de dos materiales), se muestra en la figura 1.

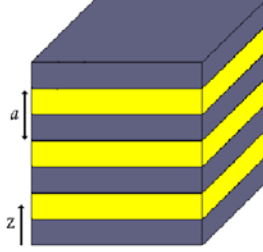


Figura 1. Superred o cristal fotónico 1D binario con periodicidad en la dirección z .

Las propiedades metalomagnéticas de las inclusiones isotrópicas del cristal fotónico estarán completamente descritas por dos parámetros materiales: la permitividad y la permeabilidad, las cuales son funciones de la posición. Es decir,

$$\begin{aligned}\varepsilon(z) &= \varepsilon_0 + \frac{i}{\omega} \hat{\sigma}(z), \quad \mu(z) \\ \hat{\sigma}(z) &= \sigma(z) - i\omega\varepsilon_0\chi(z),\end{aligned}\tag{1}$$

que tienen la misma periodicidad que el CF 1D. Aquí, $\sigma(z)$ y $\chi(z)$ son, la conductividad usual y la susceptibilidad eléctrica para materiales isotrópicos en la celda unitaria. Notemos que para metales, $\hat{\sigma} = \sigma$, para dieléctricos, $\hat{\sigma} = -i\omega\chi$, y para aire, $\hat{\sigma} = 0$.

De acuerdo con nuestras suposiciones podemos estudiar el comportamiento de los campos electromagnéticos dentro del CF a nivel de la estructura utilizando para ello las ecuaciones de Maxwell “microscópicas”:

$$\nabla \times \mathbf{h}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}(\mathbf{r}) - i\omega\varepsilon_0\mathbf{e}(\mathbf{r})\tag{2}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}) = -\frac{i}{\varepsilon_0\omega} \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}),\tag{3}$$

$$\nabla \times \mathbf{e}(\mathbf{r}) = i\omega\mathbf{b}(\mathbf{r}),\tag{4}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r}) = 0.\tag{5}$$

Por otro lado, la densidad de corriente \mathbf{j} y la inducción magnética \mathbf{b} están relacionadas con los campos eléctrico \mathbf{e} y magnético \mathbf{h} por las ecuaciones materiales:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \hat{\sigma}(z)\mathbf{e}(\mathbf{r}),\tag{6}$$

$$\mathbf{b}(\mathbf{r}) = \mu(z)\mathbf{h}(\mathbf{r}).\tag{7}$$

Tomando en cuenta la periodicidad del CF 1D la conductividad generalizada y la permeabilidad magnética pueden expandirse en una serie de Fourier:

$$\hat{\sigma}(z) = \sum_{G_z} \hat{\sigma}(G_z) e^{iG_z z}, \quad (8)$$

$$\mu(z) = \sum_{G_z} \mu(G_z) e^{iG_z z}, \quad (9)$$

siendo G_z vectores de la red recíproca 1D.

Promediación de los campos

Los campos “microscópicos” $\mathbf{e}(\mathbf{r})$ y $\mathbf{b}(\mathbf{r})$ dentro de la estructura periódica obedecen el teorema de Bloch. Por consiguiente, buscaremos los campos en forma de ondas de Bloch:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{G_z} \mathbf{e}(G_z) e^{iG_z z} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}(G_z = 0) \\ &+ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{G_z}' \mathbf{e}(G_z) e^{iG_z z}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{b}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{G_z} \mathbf{b}(G_z) e^{iG_z z} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{b}(G_z = 0) \\ &+ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{G_z}' \mathbf{b}(G_z) e^{iG_z z}, \end{aligned} \quad (11)$$

donde las primas indican que el término con $G_z = 0$ es excluido de la suma.

Para obtener los campos electromagnéticos macroscópicos, debemos promediar los campos microscópicos correspondientes (10) y (11) sobre una longitud L mucho mayor que la constante de red a , pero mucho menor que la longitud de onda $2\pi/k$ ($a \ll L \ll 2\pi/k$). Este procedimiento de promediación suaviza las oscilaciones rápidas de los campos microscópicos dentro del intervalo de longitud L . De esta manera, el caso de longitudes de onda mucho mayores que la constante de red a ,

$$ka \ll 1, \quad (12)$$

los campos macroscópicos se describen como **ondas planas**:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{e}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{e}(G_z = 0) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (13)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{b}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{b}(G_z = 0) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \mathbf{B}_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (14)$$

Cabe mencionar, que una forma equivalente de definir los campos macroscópicos, consiste en eliminar los términos con $G_z \neq 0$ en las expansiones (10) y (11). Esta definición es correcta cuando se cumple la desigualdad (12) y la componente con $G_z = 0$ en tales expansiones resulta ser una función suave que varía a distancias mucho mayores que la constante de red.

Permitividad y permeabilidad efectivas

En un medio magnético homogéneo, las ecuaciones constitutivas que describen la relación de los vectores de desplazamiento \mathbf{D} y la inducción magnética \mathbf{B} con el campo eléctrico \mathbf{E} y el campo magnético \mathbf{H} se pueden escribir como

$$\mathbf{D} = \bar{\epsilon} \cdot \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \bar{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad (15)$$

donde $\bar{\epsilon}$ y $\bar{\mu}$ son los tensores de permitividad y permeabilidad. Las ecuaciones de Maxwell, en este caso se escriben en la forma

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega \bar{\epsilon} \cdot \mathbf{E}, \quad (16)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (17)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega \mathbf{B}, \quad (18)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \quad (19)$$

Eliminando el campo magnético \mathbf{H} de las ecuaciones (16) y (18), y usando (15), obtenemos la ecuación de onda en términos del campo eléctrico \mathbf{E} :

$$\mathbf{k} \times \bar{\mu}^{-1} \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0) + \omega^2 \bar{\epsilon} \cdot \mathbf{E}_0 = 0. \quad (20)$$

De manera equivalente, podemos eliminar el campo eléctrico \mathbf{E} de las ecuaciones (16) y (18), y escribir la ecuación de onda para el campo magnético \mathbf{H} :

$$\mathbf{k} \times \bar{\epsilon}^{-1} \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{H}_0) + \omega^2 \bar{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 = 0. \quad (21)$$

Para obtener los tensores efectivos de un cristal fotónico, debemos comparar las ecuaciones (20) y (21) con las ecuaciones exactas que satisfacen las amplitudes $\mathbf{E}_0 = \mathbf{e}(0)$ y $\mathbf{H}_0 = \mathbf{h}(0)$ de los campos macroscópicos. Con este fin, sustituyamos (6) – (11) en (2) y (4) y usemos las expansiones:

$$\frac{1}{\varepsilon(z)} = \sum_{G_z} \eta(G_z) e^{-iG_z z}, \quad (22)$$

$$\frac{1}{\mu(z)} = \sum_{G_z} \xi(G_z) e^{-iG_z z} \quad (23)$$

Después de eliminar las componentes del campo magnético, obtenemos un sistema de ecuaciones para las componentes del campo eléctrico:

$$\sum_{G'_z} \vec{\mathbf{D}}_E(\mathbf{k}; G_z, G'_z) \cdot \mathbf{e}(G'_z) = 0, \quad (24)$$

donde

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{D}}_E(\mathbf{k}; G_z, G'_z) = & (\mathbf{k} + G_z \hat{z}) \times \xi(G_z - G'_z) (\mathbf{k} + G'_z \hat{z}) \times \vec{\mathbf{I}} \\ & + (i\omega \hat{\sigma}(G_z - G'_z) + \varepsilon_0 \omega^2) \vec{\mathbf{I}}. \end{aligned} \quad (25)$$

Aquí $\vec{\mathbf{I}}$ es el diádico unitario. De las ecuaciones con G_z distinto de cero en (24), podemos expresar las componentes $\mathbf{e}(G_z)$ en términos de la componente $\mathbf{e}(0)$. Sustituyendo en la ecuación para $G_z = 0$, el sistema de ecuaciones, (24), adquiere entonces la forma:

$$\{\vec{\mathbf{D}}_E^{-1}(\mathbf{k}; G_z = 0, G'_z = 0)\}^{-1} \cdot \mathbf{e}(G_z = 0) = 0. \quad (26)$$

Aquí, $\vec{\mathbf{D}}_E^{-1}(0,0)$ es un bloque matricial 3×3 de la inversa de la matriz (25). De igual manera, podemos obtener un sistema de ecuaciones para las componentes $\mathbf{e}(G_z)$ del campo magnético:

$$\sum_{G'_z} \vec{\mathbf{D}}_H(\mathbf{k}, G_z, G'_z) \cdot \mathbf{h}(G'_z) = 0, \quad (27)$$

donde

$$\vec{\mathbf{D}}_{\mathbf{H}}(\mathbf{k}; G_z, G'_z) = (\mathbf{k} + G_z \hat{z}) \times \eta(G_z - G'_z)(\mathbf{k} + G'_z \hat{z}) \times \vec{\mathbf{I}} + \omega^2 \mu(G_z - G'_z) \vec{\mathbf{I}} \quad (28)$$

Eliminando las componentes con G_z distinto de cero en (27), obtenemos una ecuación algebraica homogénea para $\mathbf{h}(0)$:

$$\{\vec{\mathbf{D}}_{\mathbf{H}}^{-1}(\mathbf{k}, G_z = 0, G'_z = 0)\}^{-1} \cdot \mathbf{h}(G_z = 0) = 0, \quad (29)$$

donde $\vec{\mathbf{D}}_{\mathbf{H}}^{-1}(0, 0)$ es un bloque matricial 3×3 de la inversa de la matriz (28).

Igualando las ecuaciones (20) y (21) con (26) y (29), correspondientemente, se obtiene un sistema de dos ecuaciones algebraicas que definen los tensores efectivos $\vec{\varepsilon}$ y $\vec{\mu}$:

$$\vec{\varepsilon}_{\text{ef}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\omega^2} \left\{ [\vec{\mathbf{D}}_{\mathbf{E}}^{-1}(\mathbf{k}; 0, 0)]^{-1} - \mathbf{k} \times \vec{\mu}_{\text{ef}} \cdot \mathbf{k} \times \vec{\mathbf{I}} \right\}, \quad (30)$$

$$\vec{\mu}_{\text{ef}}(k) = \frac{1}{\omega^2} \left\{ [\vec{\mathbf{D}}_{\mathbf{H}}^{-1}(\mathbf{k}; 0, 0)]^{-1} - \mathbf{k} \times \vec{\varepsilon}_{\text{ef}} \cdot \mathbf{k} \times \vec{\mathbf{I}} \right\}. \quad (31)$$

En el caso límite de grandes longitudes de onda ($\mathbf{k} = 0$), los tensores efectivos están dados de manera explícita por:

$$\vec{\varepsilon}_{\text{ef}}(0) = \frac{1}{\omega^2} [\vec{\mathbf{D}}_{\mathbf{E}}^{-1}(0; 0, 0)]^{-1}, \quad (32)$$

$$\vec{\mu}_{\text{ef}}(0) = \frac{1}{\omega^2} [\vec{\mathbf{D}}_{\mathbf{H}}^{-1}(0; 0, 0)]^{-1}. \quad (33)$$

Resultados y discusión

A continuación mostramos los resultados obtenidos con la teoría desarrollada en la sección anterior. Hemos calculado la permitividad y la permeabilidad efectivas para un cristal fotónico 1D compuesto de capas alternas de materiales dieléctrico y magnético en la dirección de z . El conjunto de parámetros para el cálculo son $\varepsilon_b = 12.25$ y $\mu_b = 1$ para el anfitrión dieléctrico (host), y $\varepsilon_a = 13$ y $\mu_a = 8$ para la capa de ferrita isotrópica (inclusión).

En las Figs. 2 y 3 presentamos el comportamiento de las componentes perpendiculares: $\varepsilon_{ef} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ y $\mu_{ef} = \mu_{xx} = \mu_{yy}$, de los tensores de permitividad y permeabilidad efectivos en función de la fracción de llenado de la inclusión magnética ($f = d_a / a$, donde d_a es el espesor de la capa magnética).

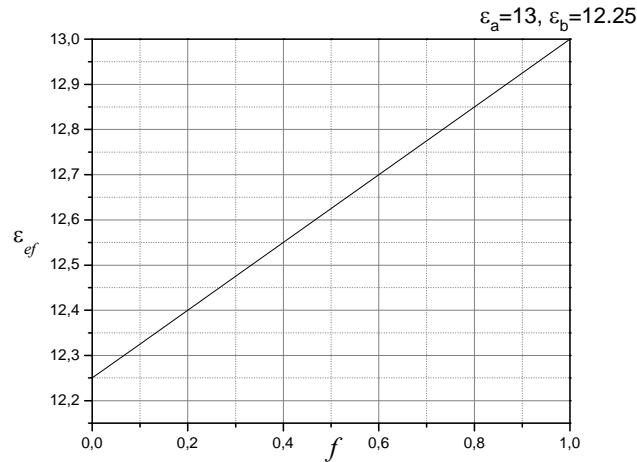


Figura 2. Representación gráfica de la permitividad efectiva en función de la fracción de llenado.

En el cálculo se utilizó la aproximación local, es decir, $\mathbf{k}=0$ (ver las fórmulas (32) y (33)). Como puede observarse, la permitividad ε_{ef} y la permeabilidad μ_{ef} calculadas son funciones de la fracción de llenado f y coinciden con los resultados clásicos cuasiestáticos: $\varepsilon_{ef} = \varepsilon_a f + \varepsilon_b (1 - f)$, $\mu_{ef} = \mu_a f + \mu_b (1 - f)$. Estos resultados comprueban la validez de las fórmulas obtenidas en la sección anterior y que podrán ser muy útiles para el estudio futuro de los efectos no locales en la propagación de ondas electromagnéticas en CF 1D. En ese estudio será necesario incluir la relación de dispersión $\mathbf{k}(\omega)$ en las fórmulas generales, aquí derivadas, (30) y (31). Tomando en cuenta la condición $ka \ll 1$ (12), nuestras fórmulas dan las correcciones no locales a la permitividad y permeabilidad efectivas.

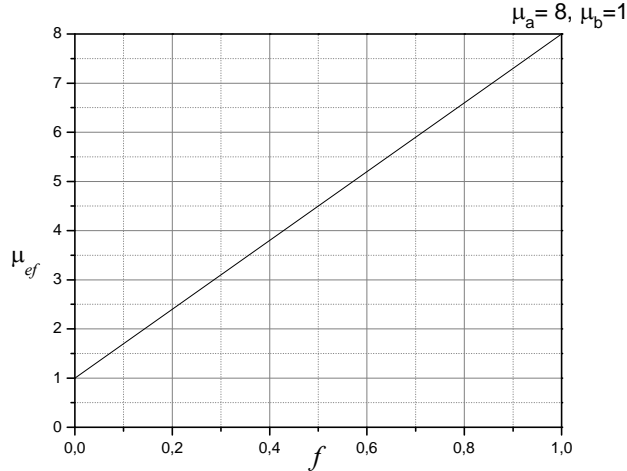


Figura 3. Representación gráfica de la permeabilidad efectiva en función de la fracción de llenado.

Conclusiones

Se han obtenido fórmulas analíticas para calcular los tensores de permitividad y permeabilidad efectivos de un cristal fotónico con periodicidad 1D. Se mostró que, en general, la respuesta material $\varepsilon - \mu$ efectiva del cristal fotónico es no local (ecs. (30) y (31)). Es decir, los parámetros efectivos del cristal fotónico homogeneizado dependen del vector de onda. Las fórmulas (30) y (31) son el resultado central de este trabajo. Cabe destacar que el formalismo teórico desarrollado en este trabajo utiliza sólo dos tensores efectivos, la permitividad y la permeabilidad (ecs. (30) y (31)), a diferencia de la respuesta bianisotrópica [2-5], la cual utiliza cuatro tensores efectivos (permitividad, permeabilidad y dos tensores magnetoeléctricos). Evidentemente, las definiciones de permitividad y permeabilidad empleadas aquí y las del enfoque bianisotrópico [2-5] son diferentes para vectores de onda finitos. Sin embargo, en el caso local ($\mathbf{k} = 0$), las definiciones coinciden. En este límite, nuestras fórmulas reproducen la dependencia de los parámetros efectivos del cristal fotónico en función de la fracción de llenado de las inclusiones que predicen otros formalismos de homogeneización [3,4].

Agradecimientos. Este trabajo fue parcialmente apoyado por CONACyT (proyecto: SEP-2004-C01-46425).

Referencias

- [1] John D. Joannopoulos, Robert D. Meade, Joshua N. Winn, Photonic Crystals: Molding the Flow of Light (Princeton, September 1995).
- [2] P. Halevi, F. Pérez-Rodríguez, Proc. SPIE **6320**, 63200T, (2006).
- [3] E. Reyes-Ayona, P. Halevi, Proc. SPIE **6638**, 6638G (2007).
- [4] V. Cerdán-Ramírez, B. Zenteno-Mateo, M. P. Sampedro, M.A. Palomino-Ovando, B. Flores-Desirena, and F. Pérez-Rodríguez, J. Appl. Phys. 106, 103520 (2009).
- [5] J.A. Reyes-Avendaño, U. Algreto-Badillo, P. Halevi, and F. Pérez-Rodríguez, New J. Phys. 13, 073041 (2011).

Espejos omnidireccionales basados en multicapas de silicio poroso

J. O. Estevez¹, J. Arriaga¹, A Méndez Blas¹, V. Agarwal²

¹*Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, C.P. 72570, Puebla, Pue., México*

²*CIICAP, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, C.P. 62209, Cuernavaca Mor., México*

Resumen

Usando el método de la matriz de transferencia, se calculó la estructura de bandas para un cristal fotónico unidimensional que consiste de dos capas alternantes de materiales dieléctricos A y B , donde el índice de refracción de la capa A varía de acuerdo a la envolvente de una función Gaussiana, mientras que el índice de refracción de la capa B se mantiene constante. Con base en la tecnología del silicio poroso, se seleccionaron los parámetros adecuados para obtener una estructura con la mayor omnidireccionalidad en la región del infrarrojo cercano. Este tipo de estructuras son fabricadas con el fin de tener interfaces suaves entre las capas que conforman el material.

Introducción

Con el fin de construir dispositivos cada vez más rápidos para la transferencia de información, en los últimos años ha surgido un gran interés por controlar las propiedades ópticas de los materiales. Esto ha dado origen al campo de los cristales fotónicos (CF). Los CF son novedosos materiales ópticos que poseen cualidades que antes no podían ser alcanzadas. A diferencia de los cristales naturales, o cristales semiconductores, los CF son estructuras periódicas artificiales. Para determinadas combinaciones de los materiales y determinadas geometrías, es posible obtener regiones de frecuencia prohibida para la propagación de las ondas electromagnéticas [1]. Cuando se ilumina el cristal con ondas electromagnéticas con una frecuencia dentro del rango de frecuencias de la banda prohibida fotónica (gap fotónico), toda la radiación es reflejada independientemente de su polarización y ángulo de incidencia; esto es, el CF se comporta como un espejo perfecto para aquel intervalo de frecuencias [2].

Muchas de las propiedades de los cristales fotónicos se deducen a partir de su estructura de bandas, de la misma forma que en los semiconductores. Se ha

demostrado que las estructuras periódicas unidimensionales (1D), al igual que las 2D y 3D, también exhiben propiedades de reflexión omnidireccional, siempre y cuando los parámetros de la estructura sean escogidos apropiadamente. Sin embargo, debido a que la estructura 1D no posee un gap fotónico absoluto (una banda prohibida para cualquier valor del vector de onda), la propiedad de reflexión omnidireccional requiere que la luz incidente sea lanzada desde el vacío o desde un sustrato con un índice de refracción más bajo que cualquiera de los índices de refracción de los materiales que forman la estructura. Un CF-1D se genera al construir una superred dieléctrica al superponer periódicamente dos materiales dieléctricos. Si tanto el contraste de índices de refracción como la razón de espesores de los materiales constituyentes son elegidos apropiadamente, estos dispositivos pueden presentar una alta reflectividad sobre un amplio rango de longitudes de onda. El silicio es uno de los materiales de mayor interés para la fabricación de dispositivos fotónicos en el infrarrojo cercano [3]. Podemos generar una variación periódica de los índices de refracción usando silicio poroso. El silicio con diferente porosidad es obtenido por ataque electroquímico en una solución de ácido fluorhídrico cuando se le aplica una densidad de corriente [4]. En este trabajo se desarrolla una estructura periódica a base de silicio poroso, compuesta por dos capas A y B , con grosores d_A y d_B respectivamente. El índice de refracción de la capa B es constante y tiene un valor de n_B , mientras que para la capa A su índice de refracción es variado de acuerdo a la envolvente de una función Gaussiana descrita por la siguiente ecuación:

$$n(z) = (n_{Max} - n_B) \exp(-z^2 / \sigma^2) + n_B \quad (1)$$

Siendo n_{Max} el índice de refracción máximo de la estructura y n_B el índice de refracción de la parte B , $\sigma/\sqrt{2}$ la desviación estándar de la envolvente, y z la dirección de crecimiento del sistema. Debido a la periodicidad del sistema, el valor de z en la función Gaussiana se restringe al intervalo $0 \leq z \leq d_B$ [5]. Con los parámetros adecuados de acuerdo al silicio poroso caracterizado en el laboratorio, calcularemos la estructura de bandas y la reflectividad resolviendo las ecuaciones de Maxwell usando el método de la matriz de transferencia [6]. La esencia del método es el siguiente: para una onda electromagnética propagándose en una estructura periódica unidimensional, es posible relacionar las intensidades del campo eléctrico para cada uno de los modos independientes (TE o TM) en la n -ésima celda unitaria con las intensidades en la celda $n+1$ de acuerdo a:

$$\begin{pmatrix} E_{n\mu}^+ \\ E_{n\mu}^- \end{pmatrix} = M_\mu \begin{pmatrix} E_{n+1,\mu}^+ \\ E_{n+1,\mu}^- \end{pmatrix} \quad (2)$$

Donde $E_{n\mu}^+$ ($E_{n\mu}^-$) es la amplitud del campo en la n -ésima celda con polarización μ viajando hacia la derecha (izquierda) del medio, y M_μ es la matriz de

transferencia que conecta dos celdas vecinas. Por otro lado, debido al teorema de Bloch [2,4], la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\begin{pmatrix} E_{n\mu}^+ \\ E_{n\mu}^- \end{pmatrix} = e^{-iKD} \begin{pmatrix} E_{n+1\mu}^+ \\ E_{n+1\mu}^- \end{pmatrix} \quad (3)$$

En esta ecuación, K es el vector de Bloch de la estructura. Usando éstas dos ecuaciones la estructura de bandas para una onda electromagnética con polarización $\mu=s, p$ se obtiene de la condición: $Det(M_\mu - Ie^{iKD})=0$, siendo I la matriz unitaria. La relación de dispersión se obtiene de: $Cos(KD)=(M_{11}+M_{22})/2$. Regímenes para los cuales $|(M_{11}+M_{22})/2|<1$ corresponden a valores reales de K , y por lo tanto son ondas que se propagan en la estructura. Para calcular la reflectividad, es necesario suponer el sistema con tamaño finito. Si una onda electromagnética, con determinada polarización, incide desde uno de los extremos del sistema, el método de la matriz de transferencia nos permite relacionar las intensidades de los campos entre los extremos del sistema. La reflectividad se obtiene mediante una razón de los elementos de la matriz de transferencia total conectando los dos extremos del sistema [4].

Experimento

La estructura multicapas de silicio poroso se fabricó por el método de anodización electroquímica [4,7] de un sustrato altamente dopado con boro (p+, 0.01-0.02 Ωcm), en una solución 1:1 de ácido fluorhídrico (40%) y etanol respectivamente. El montaje del experimento se muestra en la Figura 1(a); se usó una celda de teflón, donde se coloca la oblea de silicio, soportada por una placa de cobre (ánodo), el cátodo usado es una malla de platino. Las corrientes para generar los diferentes índices de refracción se lograron por medio de un programa en LabView con interface GPIB a la fuente de corriente (Keythley-2400). Una vez obtenidas las muestras fueron enjuagadas con etanol y posteriormente secadas con pentano. El espectro de reflectancia se obtuvo con un equipo Perkin Elmer-Lambda 950 UV/VIS Spectrometer.

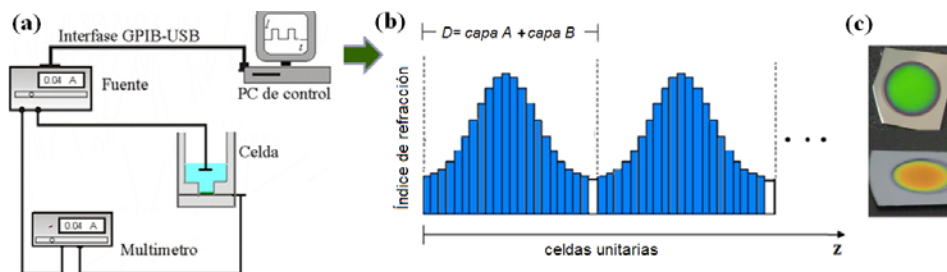


Figura 1. (a) Esquema del montaje experimental. (b) Estructura con perfil Gaussiano, donde una celda unitaria se compone de dos capas (capa A y capa B). (c) Imagen de las estructuras obtenidas por anodización electroquímica.

La porosidad y la velocidad de ataque electroquímico se determinaron por análisis gravimétrico [7]. Posteriormente para determinar el índice de refracción a partir de la porosidad se usó el modelo de Bruggeman [8]. Éste modelo considera un índice de refracción efectivo que relaciona ambas fases (silicio y poros de aire) en función de la porosidad de la capa.

La región de longitudes de onda se seleccionó a partir de los resultados de la estructura de bandas con los parámetros adecuados; debido a que el rango de frecuencias donde la estructura es omnidireccional, es escalable de acuerdo a $\Omega = D/\lambda$, esto es, podemos seleccionar el intervalo de longitudes de onda de nuestro espejo variando el espesor D . En este caso para el infrarrojo cercano, el rango omnidireccional para nuestra estructura es centrado en 1300 nm como se muestra en la Figura 2(a).

Resultados y discusión

Los espejos omnidireccionales fabricados por anodización electroquímica se muestran en la Figura 1(c), como podemos observar son homogéneos a simple vista, indicando que el ataque electroquímico se realizó adecuadamente en la superficie expuesta a la solución de ácido fluorhídrico y etanol. En la Figura 1(b), se muestran dos celdas unitarias, donde en cada celda se observa como el índice de refracción varía de acuerdo a una envolvente Gaussiana. Los valores de los parámetros considerados de acuerdo al silicio poroso obtenido en el laboratorio son $n_{Max}=2.5$, $n_B=1.34$ y considerando 21 capas del perfil Gaussiano y para una fracción de llenado $f=0.9A$ (es decir, 90% de la capa A en la celda unitaria) se obtiene el máximo rango de la banda prohibida fotónica omnidireccional. Con estos datos, el intervalo de frecuencias con omnidireccionalidad va desde $\Omega_1=0.304$ hasta $\Omega_2=0.3161$. El espejo fabricado a partir de los resultados teóricos, tiene un espesor de la celda unitaria $D=400$ nm. En la Figura 2, se muestra el espectro de reflectancia teórico y experimental de la estructura estudiada en este trabajo.

Para calcular la reflectividad de la estructura, es necesario considerar un sistema de tamaño finito como ya se ha mencionado en el texto, pero sólo necesitamos un número pequeño de celdas unitarias para reproducir los resultados experimentales, esto es, el espectro de reflectividad experimental se aproxima rápidamente al espectro de reflectividad teórica cuando se aumenta el número de periodos de la celda unitaria. En los espectros de reflectividad teórica y experimental se consideraron solo 15 periodos de la celda unitaria. Como se observa en el espectro teórico (ver Figura 2(a)), el intervalo donde la luz se refleja totalmente entre 8° y 68° de incidencia de la luz es de 106 nm, esto es, de 1262 a 1378 nm. En la Figura 2(b) se muestra el espectro de reflectancia experimental, donde el intervalo de reflectancia máxima para el mismo intervalo de ángulos es de 117 nm (desde 1334 a 1451 nm). Debido a que se usó un método de aproximación de medio efectivo para el cálculo de los índices de refracción a partir de las porosidades, el espectro de reflectancia experimental aparece recorrido aproximadamente 70 nm con respecto al espectro teórico.

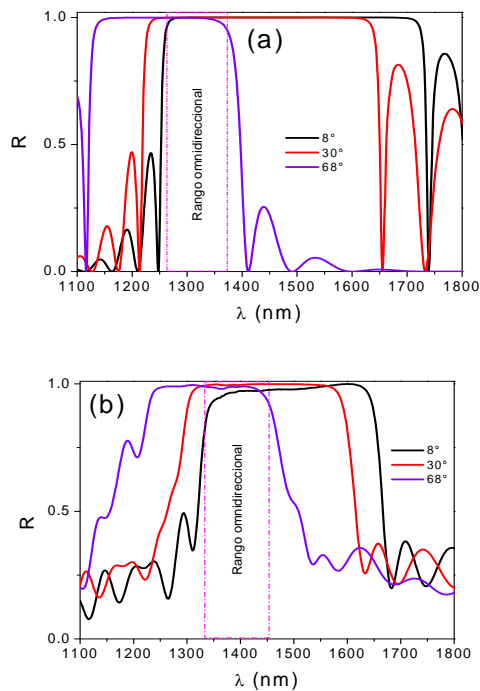


Figura 2. Gráficas de reflectividad teórica (a) y reflectancia experimental (b) para la estructura Gaussiana estudiada en este trabajo, con $D=400$ nm y considerando 15 periodos de la celda unitaria. La estructura fabricada tiene un rango de 117 nm donde la luz se refleja totalmente en un intervalo de 8° a 68° .

Conclusiones

El cristal fotónico con perfil Gaussiano fue fabricado satisfactoriamente por el método de anodización electroquímica. Se obtuvo el espectro de reflectancia para 8° , 30° y 68° de ángulo de incidencia de la luz tanto teórica como experimentalmente en la región infrarroja del espectro. Obtenemos un rango de 117 nm donde la luz es reflejada totalmente. La estructura puede ser diseñada en otras regiones del espectro cambiando, por ejemplo, el espesor D de la celda unitaria o el contraste de índices de refracción.

Referencias

- [1] Eli Yablonovitch, Phys. Rev. Lett., 58, 2059 (1987).
- [2] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, "Photonic Crystals: Molding the flow of light", Princeton University Press, 1995.
- [3] Lorenzo Pavesi and David J. Lockwood, "Silicon Photonics", Springer (2004).
- [4] V. Agarwal and J. A. del Río, Appl. Phys. Lett. 82, 1512 (2003).
- [5] J. Arriaga and X. I. Saldaña, J. Appl. Phys., 100, 044911 (2006).
- [6] Pochi Yeh, "Optical Waves in Layered Media", Jhon Wiley and Sons (1998).
- [7] Properties of Porous Silicon, Edited by Leigh Canham DERA, Malvern, UK. Published by: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom (1997).
- [8] Andrea Edit Pap *et al*, Optical Materials, 28 (2006).

Estudio químico cuántico de primeros principios para la molécula de ozono

D. García Toral¹, J.F. Rivas Silva²

¹*Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas. BUAP, C.U., 72570, Puebla, México.*

²*Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas" Apdo. Postal J-48, C.U., 72570, BUAP.*

Resumen

Se realiza una revisión del estudio químico cuántico de la molécula de ozono. Esta molécula es de gran interés en muchas áreas de la ciencia. Por ejemplo, en biología se estudia debido a su existencia en las capas altas de la atmósfera donde desempeña un papel fundamental para el filtraje de los rayos UV del Sol, y es de suma importancia para la vida en el planeta. Así mismo se han comprobado en la medicina sus propiedades como cicatrizante y antiséptico. Este estudio plantea la complejidad del cálculo de la estructura electrónica y geométrica en el estado base y estados excitados de esta molécula aparentemente tan simple. Se hace una comparación de la estructura molecular del ozono obtenida con diversas metodologías moleculares (HF, postHF y diversos DFT), así como con datos experimentales reportados en la literatura.

Introducción

Este trabajo tiene varias motivaciones pertenecientes de manera especial a la ciencia de la atmósfera y a la ciencia médica. Por una parte se sabe que en las ciencias atmosféricas y ambientales se tiene el interés particular de la molécula de ozono porque desempeña un papel fundamental para el filtraje de los rayos UV del Sol, siendo por ello de suma importancia para la vida en el planeta [1]; se sabe también que el ozono es atacado por átomos de cloro producidos por la contaminación. Por otra parte, en la medicina se conoce que el estrés oxidativo influye en la vida del ser humano, y recientes estudios reportan que la terapia de ozono puede activar el sistema antioxidante influyendo en el nivel de glucosa dentro del flujo sanguíneo y en el área y perímetro de una lesión. Debido a que la oxidación se relaciona directamente con el metabolismo del cuerpo humano, esto influye directamente con la patología de la diabetes y sus complicaciones, tales como amputaciones. G. Mtz. Saied M, Al-Dalain *et. al.* [2] reportan interesantes resultados mostrando que el tratamiento médico con ozono puede ser una terapia alternativa para la diabetes. Existe una variada información sobre el uso del ozono en la medicina y sus detalles en los tratamientos a diversas enfermedades [3]

aunque debemos mencionar que la aplicación de la ozonoterapia no alcanza aún una aceptación por completo en la ciencia médica.

De todo ese interés, resulta importante hacer una revisión de los resultados que la Química Cuántica ha proveído sobre la estructura electrónica de este compuesto.

En la primera parte de este trabajo se describen las metodologías de la Química Cuántica según las teorías fundamentales. En la segunda parte se mencionan brevemente los códigos utilizados en este trabajo. En la tercera parte se dan detalles de las opciones de los códigos que se eligieron y en la cuarta parte se muestran los resultados obtenidos. Finalmente se mencionan las conclusiones del trabajo. El principal objetivo es comparar los resultados de los parámetros geométricos de la molécula de ozono según las diferentes metodologías presentadas así como algunas de sus propiedades electrónicas, como los orbitales moleculares HOMO y LUMO.

Metodología

Las metodologías empleadas en el presente trabajo son las que provienen de la aplicación de la Mecánica Cuántica al estudio de sistemas con varias partículas, en particular átomos y moléculas. Esto abarca a la denominada Química Cuántica, con sus aproximaciones Hartree-Fock (HF) y Teoría de la funcional de la densidad (DFT). En particular al emplearlas al sistema molecular O_3 , debemos hallar una solución numérica estable usando el método autoconsistente (SCF) que resuelve la ecuación de Schrödinger para la molécula y que satisfaga el principio de mínima energía. Esto no es fácil debido a la naturaleza *biradical* de la molécula de O_3 [4].

Cuando se habla de la optimización de esa función de onda, no nos referimos a la optimización de la geometría, sino a la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock (HF) o de Khon-Sham (KS). Al realizar los cálculos Hartree-Fock con ciertos conjuntos base (recuérdese la aproximación de la combinación lineal de orbitales atómicos para formar un orbital molecular, o LCAO) uno se expone a gastar mucho más tiempo para encontrar la solución estable al SCF si no se eligen bien esos orbitales. Algunas veces las dificultades tienen que ver con el tratamiento del spin del sistema y en otras ocasiones, por descuidar la correlación electrónica. El sistema molecular puede generar una inestabilidad cuando está modelado con un conjunto de base (BSSE) más grande que lo conveniente.

Ahora bien, la estructura de la molécula de ozono es bien conocida como perteneciente a estos casos difíciles. Calcular su estructura requiere como se mencionó, del empleo de técnicas que cuiden la estabilidad de las soluciones y en

general, casi todos los distintos niveles de aproximación cuántica no dan buenos resultados. Ya se ha mostrado en la literatura que prácticamente para obtener buenos resultados para este sistema, deben usarse las técnicas más finas que hay, como lo son los métodos de multiconfiguración electrónica (MC-SCF), ya que los demás sólo se aproximan medianamente a los valores experimentales, y es importante estudiar como lo hacen [5].

Métodos Moleculares

Para resolver la ecuación de Hartree-Fock existen distintos métodos clasificados en los llamados métodos *ab-initio* y los semiempíricos. Entre los primeros están el HF y los postHF. Entre los códigos a utilizar, están el Gaussian y el ADF (Amsterdam Density Functional) entre otros. Los métodos *ab-initio* son métodos exactos que calculan todas las integrales involucradas en la teoría usando solo constantes universales, y se reconocen como más “limpios” y completos en este sentido teórico. Los métodos semiempíricos combinan la teoría con ciertos datos experimentales para obtener expresiones aproximadas ya que la idea principal es reducir el número de integrales a calcular dentro del método auto-consistente, para así reducir su dificultad. Esto sucede por ejemplo en el código MOPAC [6].

Programas y códigos de trabajo

ADF es un programa caracterizado por su código de integración numérica. El potencial coulombiano y funciones base tipo Slater son manejados numéricamente; también cuenta con diferentes potenciales cuánticos e híbridos. En este programa también se cuenta con la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT), que actualmente tiene una enorme popularidad en la literatura, y es una herramienta fundamental para el cálculo de los estados excitados de la estructura electrónica de los sistemas moleculares. Sus antecedentes desde luego son los trabajos realizados por Hohenberg y Kohn [7,8].

GAUSSIAN es otro programa muy conocido que maneja las integrales mono- y bi-electrónicas usando funciones gaussianas generales contraídas. El costo computacional puede linealizarse para ciertas clases de cálculos mediante el método FMM (fast multipole method) y técnicas de matrices. Cuenta con algoritmos para el cálculo de las integrales moleculares a partir de las bases atómicas “in-core” (almacenamiento de las integrales atómicas en memoria), “directo” (las integrales se recalculan según se necesitan), “semi-directo” (se almacenan ciertas partes de las integrales en el disco) y “convencional” (todas las integrales atómicas se almacenan en el disco) [5].

MOPAC es un paquete computacional semiempírico cuántico para la predicción de propiedades químicas y modelado de reacciones químicas. Es usado por físicos y químicos tanto para la investigación como para la enseñanza. Es bueno para calcular la formación y geometría de todos los elementos de los grupos principales y metales de transición, e implementa PM3 Y AM1 que son métodos semiempíricos [9,10] desarrollados en la literatura. Recientemente ha sido mejorado al agregarle la parametrización de muchos de los elementos metálicos, haciendo posible trabajar con el hierro, por ejemplo, como es nuestro caso.

Algunos detalles de trabajo

Como este es un trabajo que se relaciona con amplias y diferentes teorías, sólo mencionaremos algunas de sus principales características: Los cálculos semiempíricos usan los Hamiltonianos modelos con CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, y PM3. Nosotros usaremos aquí la implementación PM6 [11].

Para el cálculo de la energía de correlación es frecuentemente utilizada la teoría de perturbaciones Møller-Plesset hasta quinto orden (MP2, MP3, MP4 y MP5).

El mejor nivel de teoría en el SCF para realizar cálculos de energía de correlación es la llamada teoría de interacción de configuraciones (CI), donde se emplean las excitaciones dobles (CID) o simples (CIS) a partir del determinante de Slater base de HF. También se pueden usar excitaciones mayores que incluye mezclas de ellas (CISD o QCISD).

De los niveles de teorías utilizadas por los autores del presente trabajo es la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), que incluye su forma básica de trabajo (LDA o GGA), los métodos híbridos de HF y DFT configurables por el usuario, según las opciones elegidas a trabajar.

Otra metodología para calcular la energía con alta precisión es la teoría G1, G2, G2 (MP2), G3, G3(MP2), y otras variantes como los métodos de base completa (CBS): CBS-4, CBS-q, CBS-Q, CBS-Q//B3 [6]. Todos ellos son métodos que involucran expresiones aproximadas para la energía de correlación a través de términos dependientes de parámetros ajustables y de elementos numéricos que se obtienen de las aproximaciones HF, MP2, y demás, en particular, la búsqueda por extrapolación de una base atómica completa.

Resultados

Aquí reportamos las distancias intermoleculares entre los átomos de oxígeno y el ángulo formado en la molécula triatómica del ozono, obtenidos por los varios

métodos y códigos mencionados. Esto se hace después de optimizar el sistema para encontrar la geometría más estable.

Cuando hablamos de energías “exactas” generalmente nos referimos a errores de longitudes de enlace entre 0.01-0.02 Å y para ángulos entre 1 a 2 grados, con respecto al observado experimentalmente, según lo aceptado en la literatura [5]. La longitud de enlace reportada experimentalmente para la distancia O-O es de 1.22 Å y para el ángulo O-O-O 116.8 grados [5].

Aquí se muestran los resultados que obtenemos con diferentes metodologías de primeros principios y semiempíricos con ADF [12] y MOPAC [6,13], así como su comparación con datos experimentales.

Método	Distancia	Ángulo
MoPAC	1.222 Å	114.04°
DFT, B3LyP	1.264 Å	117.92°
DFT,PW91	1.28 Å	117.0 °
Experimental	1.27 Å	116.87°

Tabla 1 Muestra los cálculos realizados por los autores de este trabajo utilizando las diferentes metodologías de primeros principios como MOPAC y ADF; así como la comparación experimental [14].

Como ejemplo de las propiedades electrónicas, se muestran las siguientes figuras que presentan al último orbital ocupado por electrones (HOMO), y el primer orbital desocupado (LUMO), así como el potencial electrostático de la molécula O_3 obtenidos con el código MOPAC.

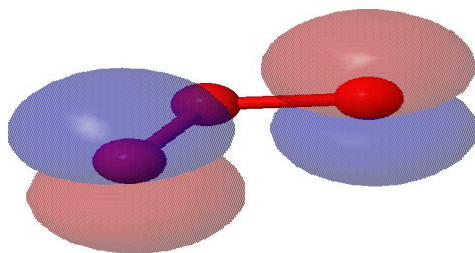


Figura 1. Ilustra el orbital HOMO para la molécula de ozono

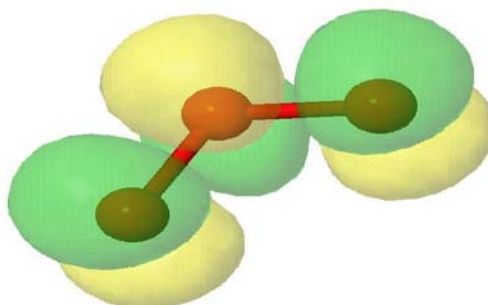


Figura 2. Ilustra el orbital LUMO para la molécula de ozono.

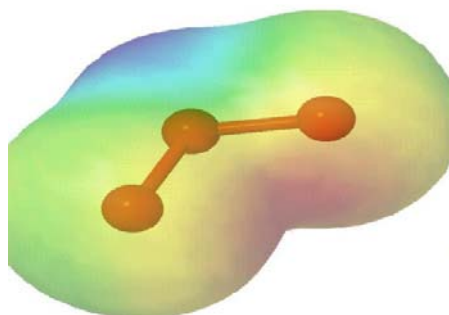


Figura 3. Ilustra el potencial electrostático para la molécula de ozono.

Nótese que el HOMO es compartido principalmente por los dos átomos externos, mientras que el LUMO lo es por los tres átomos de la molécula, indicando que una excitación se da en uno de los átomos externos al vecino central. El carácter *biradical* del ozono se nota en la forma del HOMO, donde cada oxígeno lateral se queda con un electrón desapareado. En el potencial electrostático se nota la parte central superior como la que lleva más carga positiva, con la negativa presentándose en el ángulo inferior de la molécula.

Como un dato adicional a remarcar, algunos autores indican que para el estudio correcto de la configuración de la molécula de ozono, se sugiere el método MCSCF/CI como el más apropiado, para el estudio de moléculas triatómicas [4]. En la siguiente tabla se muestran estudios reportados en la literatura con el uso de la base 6-31G(d).

Parámetros	MP2	QCISD	QCISD(T)	Experimento
R(O-O)	1.307	1.311	1.298	1.27
R(O-O-O)	113.2	114.6	116.7	116.8

Tabla 2. Muestra una comparación de diferentes métodos *ab initio* ya reportados [6].

Conclusiones

La literatura reporta que el método MCSCF/CI es el más apropiado para el estudio de sistemas triatómicos [14]. Sin embargo, la metodología de DFT en ADF [12] usando el potencial de PW91 permite un buen cálculo, reportado en este trabajo. Por otra parte, el método semiempírico MOPAC [6,13] da un error comparable al de un CI, con un tiempo mucho menor de cálculo, siendo esto muy conveniente para futuros trabajos que involucren sistemas más complejos, donde el ozono interactúa con sistemas más complejos como proteínas.

Estos cálculos nos permitirán emplear con confianza los códigos mencionados en la interacción del O_3 con la molécula de hemoglobina, dentro de la motivación referida en la introducción de este trabajo.

Agradecimientos. A CONACyT y VIEP-BUAP por los apoyos económicos.

Bibliografía

- [1] H. Okabe, in Photochemistry of Small Molecules (Wiley, New York, 1976).
- [2] G. Martínez-Sánchez et al, European Journal of Pharmacology 523, 151-161 (2005).
- [3] ozonoterapia.html/drmansilla.com
- [4] N. Kosugi, H. Kuroda, and S. Iwata, Chem. Phys. 58 (1981) 267.
- [5] James B. Foresman, "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", Gaussian, Inc., Pittsburgh (2000).
- [6] Manual de MOPAC7, J. Istvan Cserny, Nucl. Research cserny@atomki.hu
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev A 140, 1133 (1965).
- [9] M. Dewar and W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc. 99, 4499(1977).
- [10] M.J.S. Dewar, E. G. Zoebisch and E. F. Healy, "AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model," J. Amer. Chem. Soc. 107, 3902-3909
- [11] L. P. Davis et. Al., J. Comp. Chem. 2, 433 (1981).
- [12] Program ADF V2004, con funcional Beck3Lyp, base de Slater doblez, sin core, polarizabilidad dipolar, véase <http://www.scm.com>.
- [13] J. Frisch, E. Frisch and J. B. Foresman, Gaussian 94 user 's Reference (Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1995).
- [14] C. Woodrow Wilson, Jr. And Darrel G. Hopper, J. Chem. Phys.74(1), 1 Jan. (1981).

Efecto de la temperatura en recubrimientos protectores a base de Poli-3-Octiltiofenos contra la corrosión del acero inoxidable tipo 304

U. León-Silva¹, M.E. Nicho², J.G. González-Rodríguez², J.G. Chacón-Nava³

¹ *Instituto de Investigaciones Eléctricas.*

Av. Reforma # 113, Temixco, C.P. 62490, Morelos, México

² *Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, UAEMor. Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209, Cuernavaca, Morelos, México.*

FAX: +52-777-3297984.

³ *Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.,*

División de Deterioro de Materiales e Integridad Estructural / Grupo Corrosión Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31109. Chihuahua, Chih., México. Tel: 439-11-35, 439-11-45, Fax: 439-11-12

Resumen

Se depositaron químicamente películas de poli-3-octiltiofeno (P3OT) sobre acero inoxidable tipo 304. La síntesis del P3OT fue realizada por polimerización oxidativa del monómero (3-octiltiofeno) con cloruro férrico (FeCl_3) como catalizador/oxidante. Los recubrimientos a base de P3OT se depositaron empleando la técnica de drop-casting (depósito por goteo) sobre placas de acero inoxidable ($A=1 \text{ cm}^2$) pulidas hasta un acabado espejo. Dichos recubrimiento una vez depositados, se sometieron a un tratamiento térmico por un tiempo de 30 h a tres diferentes temperaturas: 55 °C, 80 °C y 100 °C. Este tratamiento térmico se realizó con la finalidad de ver su efecto en su aplicación para la prevención a la corrosión del acero inoxidable tipo 304. Para determinar la factibilidad de aplicación de los recubrimientos, estos se sometieron a un ambiente corrosivo acuoso (NaCl 0.5M) y se determinó el grado de corrosión con el tiempo mediante las siguientes mediciones: curvas de polarización potenciodinámicas, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. En los resultados obtenidos se observó una mejor protección del acero inoxidable en las temperaturas de 80 y 100 °C. La impedancia electroquímica mostró que el mecanismo de corrosión es debido a procesos de difusión de los agentes corrosivos a través del recubrimiento. Para estudiar el efecto de la temperatura en la morfología de los recubrimientos antes y después de ser sometidos al ambiente corrosivo se utilizaron la microscopia de fuerza atómica (MFA) y la microscopia electrónica de barrido (MEB).

Palabras claves: corrosión, tratamiento térmico, poli-3-octiltiofeno, recubrimientos, acero inoxidable.

Introducción

Nada más cotidiano que utilizar cables eléctricos de cobre aislados por un material plástico, el cual está constituido esencialmente de polímeros. Sin embargo, a finales de los años 70, fue descubierta una nueva clase de polímeros capaces de conducir electricidad, por ejemplo: politiofenos (PTs), polipirroles (PPys) y polianilinas (PANIs) [1]. Los materiales conocidos como polímeros conductores (CPs) combinan las propiedades eléctricas de los conductores metálicos con las múltiples ventajas de los plásticos. Los CPs son materiales con enormes posibilidades de aplicación: protección contra la corrosión [2, 3], músculos artificiales [4], dispositivos electrocromáticos [5], sensores de gases [6], biosensores [7], supercapacitores electroquímicos [8], sistemas liberadores de fármacos [9], entre otros.

La protección superficial de los materiales contra la corrosión mediante la aplicación de recubrimientos orgánicos ha tenido un enorme desarrollo. Dichos recubrimientos actúan como una barrera frente a la difusión de los agentes oxidantes, aislando el metal y evitando su acumulación sobre la superficie [10]. Sin embargo, algunos problemas serios podían presentarse en su uso práctico, debido a la variedad y complejidad de ambientes corrosivos. Este caso favorece a los estudios que apuntan a desarrollar recubrimientos de una mejor calidad para usos anticorrosivos [2]. Estos últimos años, la electropolimerización del tiofeno y sus derivados han atraído considerablemente la atención debido a su alta conductividad en la forma oxidada y porque son estables en el estado oxidado y neutral [11]. La modificación de la estructura química por la sustitución del anillo del tiofeno ha permitido la síntesis de una gran cantidad de derivados, dando por resultado numerosos polímeros con diversos grados de estabilidad, conductividad, solubilidad y *bandgap*. Por ejemplo, sustituir cadenas largas alquil en la posición-3 del anillo del tiofeno produce una serie de poli-3-alkiltiofenos (P3ATs) entre ellos el poli-3-octiltiofeno (P3OT) que son altamente conductores y procesables [12]. Por otra parte, el alto valor del potencial de oxidación del tiofeno constituye una desventaja sustancial para la síntesis de la película de politiofeno en metales oxidables. Sin embargo, ha habido algunos intentos para su uso en aplicaciones anticorrosivas. Ren y Barkely alcanzaron la síntesis de politiofeno en acero inoxidable y demostraron que la película protegió eficientemente al substrato cuando estaba sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M aireado o desaireado. En otro estudio, películas de poli-3-metiltiofeno fueron depositadas electroquímicamente en Ti/TiO₂, pero se encontró que sus propiedades anticorrosivas eran muy pobres [2].

En el presente trabajo de investigación se evaluó la protección contra la corrosión del acero inoxidable tipo 304 (SS304) en cloruro de sodio (NaCl) 0.5 M empleando recubrimientos poliméricos a base de P3OT. Se realizó un tratamiento térmico a los recubrimientos con la finalidad de ver su efecto en su aplicación

para la prevención a la corrosión. La morfología superficial de los recubrimientos se estudió antes y después de la exposición al medio corrosivo.

Procedimiento experimental

Para la síntesis química del P3OT se utilizaron los siguientes reactivos: 3-octiltiofeno (3OT) (Aldrich), cloruro férrico (FeCl_3 , 98%) (Aldrich), metanol (CH_3OH) (Fermont), cloroformo (CHCl_3) (Baker), tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) (Aldrich), ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Baker), ácido clorhídrico (HCl) (Baker) y acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) (Baker).

El P3OT se obtuvo por polimerización oxidativa del 3OT con FeCl_3 como catalizador/oxidante. Para esto se llevaron a cabo los siguientes pasos:

1. Dentro de una cámara de guantes con atmósfera inerte se prepararon las siguientes mezclas: A) 6.22 g de FeCl_3 + 207.33 mL de CHCl_3 , B) 5.43 mL de 3OT y 62.17 mL de CHCl_3 y C) se agregó lentamente la mezcla B) a la mezcla A) a través de una cánula.
2. Se agitó la mezcla C) a temperatura ambiente por 25 h.
3. Se vació dicha mezcla en 800 ml de metanol y se agitó la solución $\frac{1}{2}$ h para precipitar el polímero.
4. Se filtró la solución con un embudo Buchner.
5. Se lavó el precipitado subsecuentemente con metanol, ácido clorhídrico (10%), agua destilada y acetona. (El producto es un polvo negro).
6. El precipitado se secó en un horno a 55 °C por 12 h.

Resultados y discusión

Microscopio de Fuerza Atómica (MFA)

Las imágenes obtenidas en el MFA (Figura 1) mostraron una morfología granular homogénea. Se puede observar el menor tamaño de grano para el recubrimiento tratado a 55 °C (Figura 3a). También se puede observar que el tamaño de grano aumentó con el aumento de la temperatura como se muestra en las Figuras 1b) y c). En el recubrimiento tratado a 100 °C se observa como los granos a esta temperatura tienden a incorporarse.

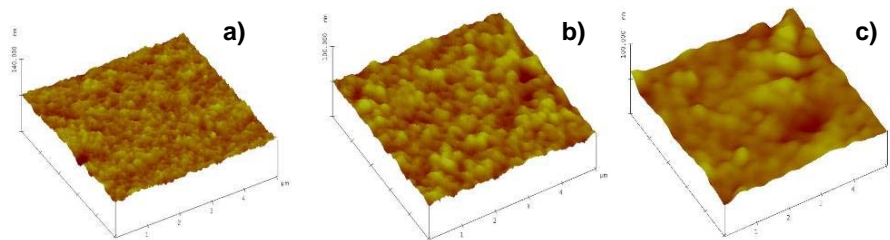


Figura 1. Imágenes del MFA del SS304 recubierto con P3OT tratado a: a) 55 °C, rugosidad en Rms = 2.84 nm, b) 80 °C, rugosidad en Rms = 2.087 nm and c) 100 °C, rugosidad en Rms = 2.716 nm.

Resistencia a la corrosión del acero inoxidable tipo 304 (SS304)

La Figura 2a) muestra el efecto de la temperatura en las curvas de polarización para el SS304 recubierto y sin recubrir después de media hora de exposición en una solución de NaCl 0.5 M. El SS304 sin recubrir tiene un potencial de corrosión (E_{corr}) aproximadamente de -200 mV y una densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) igual a $5E-5$ mA/cm². El acero no se pasivó en este medio y su potencial de picadura (E_{pic}) fue de 150 mV.

La presencia de los recubrimientos poliméricos aumentó los valores de E_{corr} respecto a los obtenidos para el SS304 sin recubrir por lo menos 270 mV (P3OT-100 °C), 450 mV (P3OT-80 °C) y 418 mV (P3OT-55 °C). En el caso del P3OT-100 °C los valores de I_{corr} son menores que los obtenidos para el SS304 sin recubrir, aproximadamente dos ordenes de magnitud. Los valores de I_{corr} para el P3OT tratado a 80 y 55 °C fueron del mismo orden que los obtenidos para el SS304 sin recubrir. Todo esto nos indica la protección a la corrosión de los recubrimientos a base de P3OT tratados térmicamente, debido a que, el potencial de corrosión obtenido con dichos recubrimientos es más noble. Además como la densidad de corriente de corrosión es directamente proporcional a la velocidad de corrosión se obtuvo la menor velocidad con el recubrimiento tratado a 100 °C. La tendencia que se observa en la zona anódica tanto para el SS304 sin recubrir y recubierto con P3OT, es decir, el aumento en la densidad de corriente con el tiempo, nos está indicando la disolución del metal y la degradación del polímero respectivamente.

En la Figura 2b) se muestra el efecto de la temperatura en el cambio de la resistencia a la polarización (R_p) con el tiempo para el SS304 sin recubrir y recubierto con P3OT. Se puede observar que para el recubrimiento tratado a 100 °C en la primera hora los valores de R_p son aproximadamente tres órdenes de magnitud mayor que los valores obtenidos para el SS304 sin recubrir. Después de dos horas los valores de R_p se estabilizan en más de un orden de magnitud mayor

que los valores de R_p obtenidos para el SS304 sin recubrir. En el caso del recubrimiento tratado a 80 °C en las primeras cuatro horas los valores de R_p son dos órdenes de magnitud mayor que los obtenidos para el SS304 sin recubrir, pasado este tiempo los valores se estabilizan a la misma magnitud de los valores obtenidos para el recubrimiento tratado a 100 °C. Para el recubrimiento tratado a 55 °C en la primera hora se observa que los valores de R_p son un orden de magnitud mayor que los valores del SS304 sin recubrir. Después de una hora y hasta dieciocho horas los valores de R_p se estabilizan en valores ligeramente mayores a los obtenidos para el SS304 sin recubrir (ver Figura 2b). Después de dieciocho horas los valores de R_p son ligeramente menores a los obtenidos para el SS304 sin recubrir, esto debido a que el recubrimiento pierde su función como barrera y las especies difunden hacia la superficie del acero para posteriormente corroerlo.

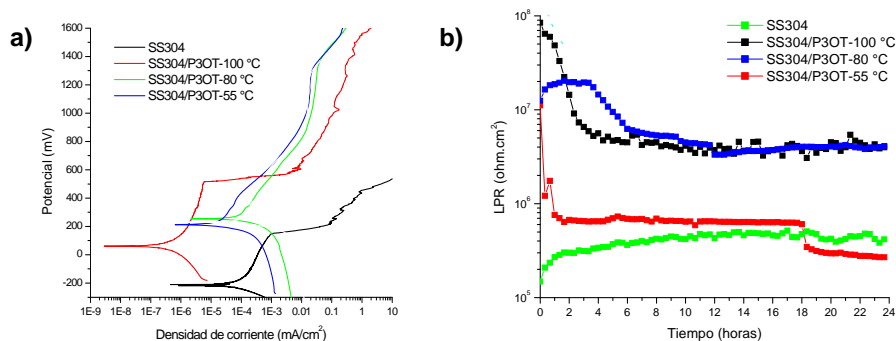


Figura 2. Efecto de la temperatura en a) las curvas de polarización y b) el cambio de la resistencia a la polarización (R_p) con el tiempo para el SS304 sin recubrir y recubierto con P3OT en NaCl 0.5 M.

En la Figura 3 se muestran los diagramas Nyquist para el SS304 sin recubrir (a) y recubierto con P3OT tratado a b) 100 °C, c) 80 °C y d) 55 °C. En la Figura 3 a) se puede observar un comportamiento difusional, es decir existe una difusión, posiblemente de los iones del metal a la solución. Presentándose esto a mayor tiempo de exposición.

En el caso del SS304 con los recubrimientos poliméricos se presenta una tendencia a formarse un semicírculo en alta frecuencia, esto debido a la formación de la doble capa difusa. El valor del diámetro del semicírculo esta asociado con la resistencia a la polarización (R_p). Este comportamiento es acoplado a procesos de difusión o impedancia Warburg, los cuales pueden ser debidos a la difusión de las especies corrosivas a través del recubrimiento. En el caso del recubrimiento tratado a 100 °C (Figura 3 b) se observó la mayor R_p (alrededor de 3.5E6 ohms) manteniéndose estable en todas las horas de exposición. El recubrimiento tratado

a 55 °C fue el que presentó la menor R_p (alrededor de 2.5E4 ohms). Esto concuerda con los resultados obtenidos en la prueba de resistencia a la polarización lineal (Figura 2b). En el caso del recubrimiento tratado a 80 °C (Figura 3 c) el diámetro del semicírculo disminuye con el tiempo, indicando que la velocidad de corrosión aumenta [14].

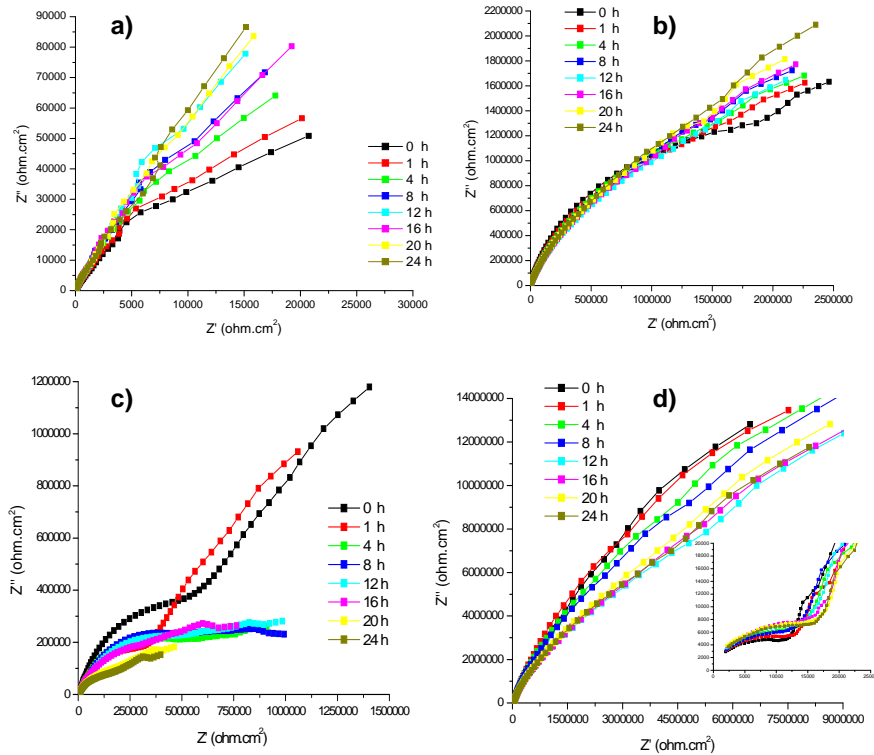


Figura 3. Diagramas Nyquist de a) SS304 sin recubrir, b) SS304/P3OT-100 °C, c) SS304/P3OT-80 °C y d) SS304/P3OT-55 °C. Solución acuosa de NaCl 0.5 M.

Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Las imágenes obtenidas en el MEB corroboraron los resultados obtenidos en las pruebas de corrosión. La Figura 4 muestra las imágenes de los recubrimientos tratados térmicamente antes de la prueba de corrosión. Estas imágenes muestran una morfología granular homogénea con defectos en la superficie, tales como, precipitados y poros. La Figura 5 muestra las imágenes de los mismos recubrimientos después de la prueba de corrosión. En el caso del recubrimiento tratado a 55 °C (Figura 5a) se pueden observar ampollas en casi toda la superficie, esto debido a que el recubrimiento pierde su adherencia al sustrato en zonas

localizadas y permite la difusión del electrolito a la interfase recubrimiento/metal para posteriormente corroer al material. Los recubrimientos tratados a 80 y 100 °C (Figura 5b y c) presentan una degradación (se observa un recubrimiento demasiado poroso) en este medio y en el caso del tratado a 80 °C (Figura 5b) la aparición de pequeñas ampollas. Con los resultados obtenidos se podría decir que el recubrimiento primeramente se degrada para después permitir la difusión del electrolito hacia la superficie metálica y posteriormente la aparición de las ampollas. Finalmente el material se corroe (Figura 5a).

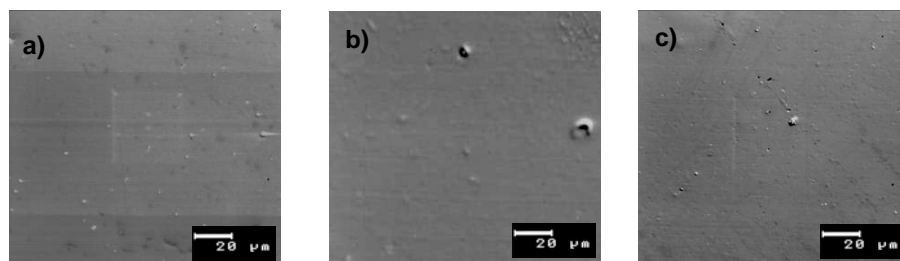


Figura 4. Imágenes del MEB del SS304 recubierto con P3OT tratado a: a) 55 °C, b) 80 °C y c) 100 °C.

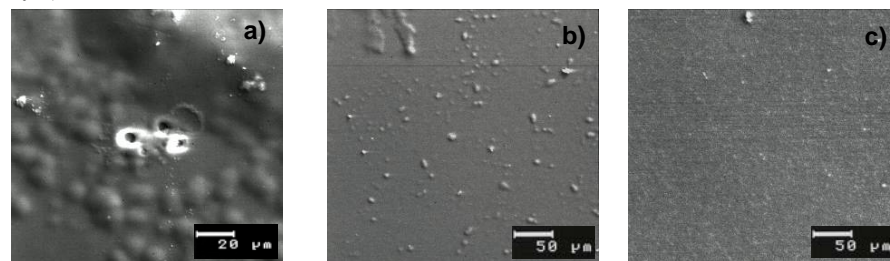


Figura 5. Imágenes del MEB del SS304 recubierto con P3OT tratado a: a) 55 °C, b) 80 °C y c) 100 °C. Después de la prueba de corrosión.

Conclusiones

Se investigó el efecto de la temperatura en las propiedades de corrosión de recubrimientos a base de P3OT en NaCl 0.5M utilizando sustratos de acero inoxidable tipo 304. Las curvas de polarización mostraron que el acero inoxidable bajo las condiciones presentadas no pasivó en este medio. En las curvas de polarización se observó que la presencia de los recubrimientos aumentó el valor de los potenciales de corrosión respecto a los valores obtenidos para el acero sin recubrir. La mayor resistencia a la polarización se obtuvo con los recubrimientos tratados a 80 y 100 °C y por lo tanto la menor velocidad de corrosión. Los

diagramas Nyquist mostraron que el mecanismo de corrosión es debido a procesos de difusión (Impedancia Warburg) de las especies corrosivas a través del recubrimiento. Todo esto fue corroborado por medio del Microscopio Electrónico de Barrido.

Agradecemos el apoyo financiero de CONACYT (No. Proy. 52598). Los autores agradecen a Daniel Bahena Uribe por las imágenes de MFA.

Bibliografía

- [1] Atualpa Albert Carmo Braga y Silvio Luis Toledo de Lima, Revista científica de IMAPES 1 (2003).
- [2] T. Tüken, B. Yazıcı, M. Erbil, Applied Surface Science 239 (2005) 398–409.
- [3] Martí Barroso, Mireia, Tesis de ingeniería: Caracterización y propiedades anticorrosivas de pinturas marinas modificadas con polímeros conductores, Universitat Politècnica de Catalunya, abril de 2005.
- [4] Yoseph Bar-Cohen and Sean Leary, electroactive polymers as artificial muscles changing robotics paradigms, National Space and Missile Materials Symposium, 27 Feb. to 2 March 2000, San Diego, CA.
- [5] M.E. Nicho, Hailin Hu, C. Lopez-Mata, J. Escalante, Solar Energy Materials & Solar Cells 82 (2004) 105–118.
- [6] Hailin Hu, L. Echavarría, and M.E. Nicho, Revista Mexicana de Física 50 (5), (2004) 471-477.
- [7] Kathleen Grennan, Anthony J. Killard, Claire J. Hanson, Attilio A. Cafolla, Malcolm R. Smyth, Talanta 68 (2006) 1591–1600.
- [8] T.C. Girija, M.V. Sangaranarayanan, Synthetic Metals 156 (2006) 244–250.
- [9] H. G. Milà, Construcción de un sistema de movimiento biomimético empleando polímeros conductores, Universidad Politècnica de Catalunya (UPC), 2006.
- [10] María Teresa Cortés M. y Pablo Ortiz H., Revista Hipótesis, Apuntes Científicos Uniandinos 4 (2004).
- [11] Yasemin Arslan Udum, Kadir Pekmez, Attila Yildiz, European Polymer Journal 40 (2004) 1057–1062.
- [12] Teketel Yohannes, J.C. Carlberg, O. Inganäs, Theodoros Solomon, Synthetic Metals 88 (1997) 15-21.
- [13] S. Ren y D. Barkey, Journal of the Electrochemical Society 139 (1992) 1021-1026.
- [14] M.G. Medrano-Vaca, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M.E. Nicho, M. Casales, V.M. Salinas-Bravo, Electrochim. Acta (2008), doi:10.1016/j.electacta.2007.12.003.

Crecimiento superficial de Al_2O_3 por métodos térmicos en muestras metálicas de FeCrAl pulidas y erosionadas

J. I. Guzmán-Castañeda, A. García-Bórquez
ESFM-IPN, Dep. Ciencia de Materiales, Ed. 9-UPALM, 07738 México, D.F.
jigc_x@yahoo.com.mx

Resumen

La capacidad del aluminio a oxidarse superficialmente, genera una capa de alúmina pasivante y protectora que puede ser modificada morfológicamente, variando algunos de los parámetros de formación. Para comprobar esto, muestras de FeCrAl en forma de placas fueron pulidas a espejo (FeCrAIP) y otras más sometidas a una erosión mecánica severa (FeCrAIE). Posteriormente ambas fueron sometidas al mismo proceso de oxidación, a 900 °C por 24 horas con la intención de generar un crecimiento de alúmina superficial.

Con Microscopía Óptica (OM) se compararon superficialmente las muestras pulidas y erosionadas, observando la diferencia en su morfología siendo una muy lisa y sin defectos superficiales mientras la otra se presenta muy abrupta y con una gran rugosidad superficial. Las muestras, después del tratamiento térmico de oxidación fueron observadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-FEG) revelando diferentes morfologías en las muestras; por un lado las muestras pulidas se observan aglomeraciones de pequeños granos equi-axiales que al parecer son la forma pasivante de la alúmina y en las otras se observó la formación de triquitas con espesores nanométricos. El análisis de EDXS muestra que hay un enriquecimiento de Al y O en la superficie que antes del tratamiento térmico no se presentaba. Con lo que podemos concluir que la diferencia en morfología de los óxidos está relacionada directamente con la rugosidad superficial preliminar a la oxidación.

1.- Introducción

Los cementos, vidrios y refractarios son generalmente usados como cerámica estructural y están conformados principalmente por óxidos [1] los cuales tienen gran estabilidad al medio ambiente y son de fácil fabricación en comparación con otros materiales. Los óxidos cerámicos como por ejemplo alúmina, zirconia, cordierita, titanato de aluminio, magnesia y calcita pueden ser utilizados a elevadas temperaturas por que presentan buena estabilidad sin embargo la

alúmina es la mejor opción, comercialmente hablando, debido a su estabilidad química y su bajo costo de producción.

La estructura química de la alúmina es compleja por las diferentes fases polimórficas que presenta y por su método de obtención [2]. Cuando el óxido es formado desde un sólido de aluminio, su naturaleza amorfa o cristalina así como la fase que se forma, es determinada por el precursor (sólido o polvo) y por las condiciones de formación (temperatura, presión, pH, etc.) [2]. Sin embargo, cuando la obtención de la alúmina se realiza a través de una aleación con contenido de aluminio, la morfología puede llegar a ser bastante diferente.

La alúmina proviene de la familia de los $\text{Al}(\text{OH})_3$ de transición meta-estable, ya que se obtienen diferentes transiciones polimórficas al incrementar la temperatura algunos cientos de grados Celsius [3]. Incrementando la temperatura hasta 1200 °C, se pueden tener las cuatro transformaciones polimórficas en el sólidos con sus respectivos cambios estructurales (γ , δ , θ , y α) lo que ocurre en este proceso es que primero se rompen los enlaces de OH llevando esto a que se pierda toda su superficie interna y se colapse, finalmente llegando a la estabilidad cristalina, extremadamente dura como la α alúmina (corundum) la cual tiene un punto de fusión de 2100 °C [3].

Las alúminas de transición son usadas en materiales de soporte para catálisis por varias razones: son económicas estables a relativamente altas temperaturas (incluso bajo condiciones hidrotermales) [4]. Pero también poseen otras aplicaciones, la alúmina de alta pureza se emplea en abrasivos, pasando por aislantes térmicos, refractarios, soportes catalíticos, hasta materiales biomédicos (prótesis, implantes) [5]. Sin dejar fuera las utilidades en semiconductores y las propiedades fotoluminiscientes, dieléctricas, emisiones termoiónicas entre otras [7]. Es por esto que la morfología de la alúmina es muy importante.

2.- Experimentación

Muestras de FeCrAl (Kanthal A1) fueron pulidas por técnicas metalográficas, con ayuda de una solución coloidal de diamante de 0.003 μm hasta obtener la superficie tipo espejo (FeCrAlP), para crear una superficie libre de cualquier irregularidad y defecto que pudieran generar cambios morfológicos en la capa de óxido. Otras más recibieron un tratamiento mecánico de erosión superficial con papel abrasivo, el cual contiene granos de Al_2O_3 de un tamaño de 500 μm con la intención de crear una cantidad considerable de defectos e irregularidades de forma superficial (FeCrAlE). Posteriormente las muestras de FeCrAlP y FeCrAlE fueron sometidas a un proceso de oxidación a una temperatura de 900°C, por 24 horas en una mufla de la marca Carbolite, modelo HTC 1500.

Las muestras FeCrAIP y FeCrAIE fueron caracterizadas morfológicamente antes del tratamiento de oxidación mediante microscopía óptica (MO) de la marca Olympus modelo PM3, posteriormente al proceso de oxidación se analizaron con microscopía electrónica de barrido (SEM-FEG) marca FEI, modelo Sirion, con fuente de emisión de campo y finalmente la composición química se realizó mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDXS) con un sistema EDAXS acoplado al SEM-FEG utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV.

3.- Resultados

3.1 Morfología superficial

La morfología superficial de las muestras de FeCrAl fue observada en un microscopio óptico después de los tratamientos de pulido y erosionada que se realizaron con el fin de poder verificar las superficies obtenidas después de cada una de las preparaciones y se exhibe en la figura 1 mostrando resultados ya anteriormente descritos y esperados.

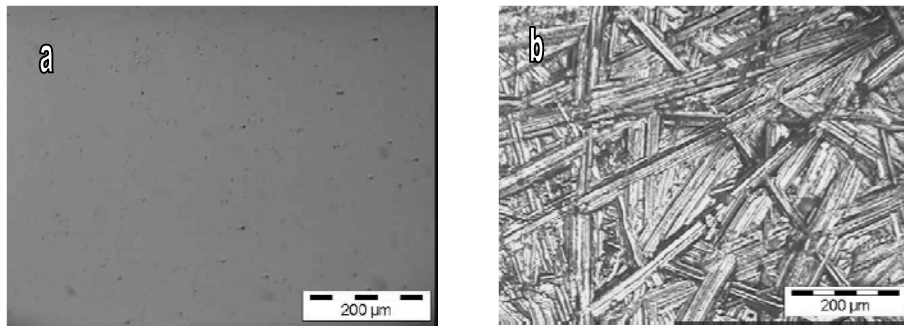


Figura 1. Imagen por MO de la placa FeCrAl; a) después del tratamiento de pulido (FeCrAIP) y b) después del tratamiento mecánico (FeCrAIE).

La morfología obtenida después del tratamiento térmico para las muestras FeCrAIE y FeCrAIP se observa en la figura 2. La muestra FeCrAIP después del tratamiento térmico se observa una formación de una capa superficial constituida por aglomeraciones de pequeños granos equi-axiales de 0.5-1 µm aproximadamente, figura 2a. Mientras que en la figura 2b se observa la superficie de la muestra FeCrAIE después del tratamiento térmico donde se aprecia en su superficie, una gran densidad de óxidos alargados en forma de plaquetas (1-2 µm de longitud) con espesores nanométricos conocidos en la literatura como triquitas.

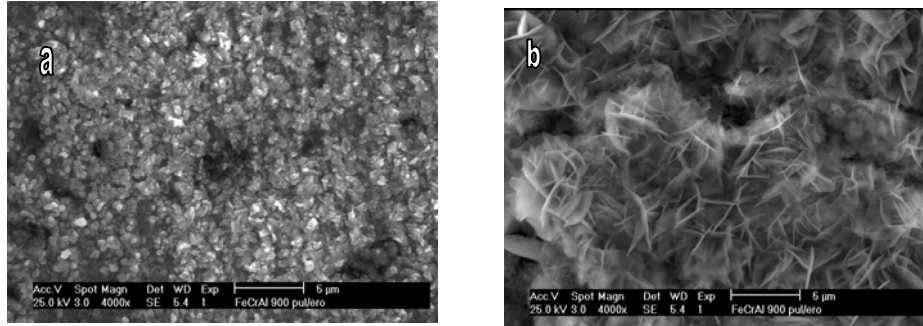


Figura 2. Imagen por SEM de la superficie de la muestra a) FeCrAlP y b) FeCrAlE ambas después del tratamiento térmico de oxidación.

3.2.- *Análisis composicional por EDXS.*

Mediante la espectroscopía de dispersión de energías de rayos-X (EDXS) fue determinada la composición química de la superficie de las muestras antes y después del tratamiento térmico de oxidación. La figura 3a muestra el espectro del análisis de composición de la aleación sin ningún tratamiento, en donde se pueden observar los elementos que constituyen a la aleación, los cuales son Fe, Cr y Al. En los espectros siguientes (figura 3b y 3c) se muestran los análisis de las muestras FeCrAlP y FeCrAlE tratadas térmicamente donde se aprecia el incremento de las señales pertenecientes a Al y O, con una disminución de las señales de Fe y Cr pertenecientes al sustrato [6].

4.- **Discusión**

La regularidad geométrica en la superficie de cualquier, compuesto, no es suficiente desde un punto de vista estequiométrico ya que este compuesto puede diferir desde la superficie hacia la inter-face estequiométricamente hablando. En un futuro cercano puede ser posible que la preparación de un óxido superficial que corresponda a un modelo teórico ideal que desafortunadamente es muy difícil conseguir en el cual los metales no absorban átomos diferentes al de los cationes para formar el óxido y solo absorban aniones de O y se obtenga el crecimiento del óxido de manera estequiométrica [7] este intercambio iónico es un proceso de tipo difusivo en el cual hay transferencia de aniones y cationes [8]. La asociación de este intercambio iónico con la variación de energías libres requerida para la formación de óxidos es de vital importancia por que con esto se conoce la energía mínima para la formación o transformación de un elemento o compuesto, para nuestro caso la energía de formación de óxidos es de -220, -150 y -110 GG° kcal para el Al, Cr y el Fe respectivamente para la temperatura de 900 °C [9]. Estos

valores aunque aproximados nos indican que el aluminio reduce el óxido formado por el Cr y el Fe impidiendo su formación [9].

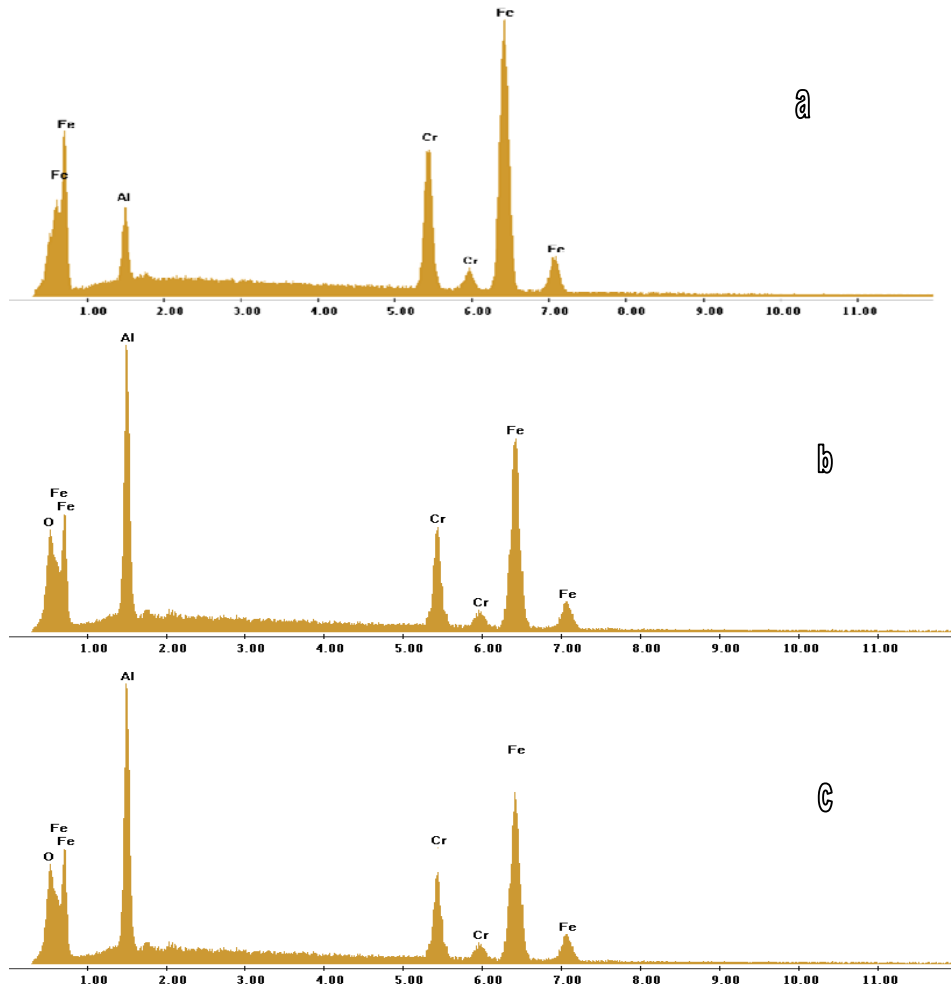


Figura 3. Análisis de EDXS de la muestra de FeCrAl a) antes de cualquier tratamiento, b) para FeCrAlP y c) FeCrAlE después del tratamiento térmico de oxidación.

Es sabido que la morfología de los precursores en la formación de óxidos superficiales juega un papel importante en la morfología final. Es por esta razón que se estudia el proceso de crecimiento de óxidos cambiando drásticamente la morfología superficial del precursor del óxido que formará una nueva superficie [10]. La nucleación es un proceso en el cual se requiere generar nueva superficie

y poder llevar a cabo la formación de una nueva fase, estructura o morfología. Los núcleos se crean en límites de grano, interfaces, dislocaciones, inclusiones y zonas de deformación donde hay mayor energía debido a que hay enlaces no saturados es decir que no están ligados y están listos para reaccionar e interactuar con otros elementos [11].

Suponiendo el caso más sencillo donde la nucleación es esférica (figura 4), el ángulo de contacto θ es determinado por balance mecánico de energía libre de superficie del óxido (γ_{ox}), del sustrato (γ_{sub}), y de la interfase óxido-sustrato (γ_{ox-sub}) como lo indica la ecuación 1 [12].

$$\gamma_{sub} = \gamma_{ox} \cos \theta + \gamma_{ox-sub} \quad (1)$$

Y la energía de barrera para la nucleación, ΔG^* , es dada por

$$\Delta G^* = (16\pi\gamma_{ox}^3 / 3\Delta G_v^2) f(\theta) \quad (2)$$

$$f(\theta) = (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) / 4 \quad (3)$$

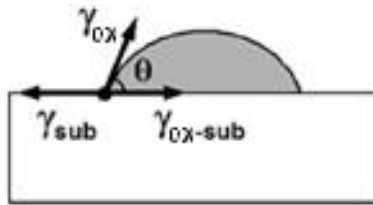


Figura 4. Balance de energías libres entre el sustrato y la formación del nuevo núcleo.

Donde ΔG_v es el cambio de la energía química libre o potencial químico por unidad de volumen y $f(\theta)$ es el factor de mojado el cual varía desde 0 hasta 1 para $\theta = 0-180^\circ$. Cuando $\theta = 0^\circ$, la ΔG de la superficie está completamente mojada y no hay barrera de nucleación, mientras $\theta > 0$ conduce al crecimiento del núcleo [12]. La barrera de energía de nucleación está en función de ΔG_v . Por que una serie de procesos ocurren en la superficie del sustrato, como la absorción (ΔG_a), disociación (ΔG_s) y la desorción (ΔG_d) y está dado por la siguiente ecuación [12].

$$\Delta G_v = \Delta G_a + \Delta G_s + \Delta G_d \quad (4)$$

Aparentemente ΔG_v depende principalmente de interacciones dentro el sustrato y el producto que se genera [12] en este es caso el óxido por que ellos determinan la energía de absorción, disociación y la desorción. Los diferentes sustratos por consiguiente generan diferentes ΔG_v y diferentes barreras de nucleación y por ende diferentes morfologías. Es por esta razón que para las muestras FeCrAlP se forman morfologías equi-axiales, parecidas al modelo más simple mientras que las muestras de FeCrAlE presentan una morfología diferente debido a que tiene muchas zonas abruptas y una mayor cantidad de defectos superficiales, logrando con esto muchos más sitios activos para reaccionar y no permitiendo formar superficies nodulares, sino formando crecimientos verticales obteniendo una mayor superficie en forma de triquitas u hojuelas a diferencia de la muestra FeCrAlP.

Conclusiones

1. Se propicia un crecimiento de óxido con dos morfologías diferentes considerando que fueron sometidas al mismo tratamiento térmico.
2. Existe un gran enriquecimiento de Al y O en la superficie del material después del tratamiento térmico detectado por EDXS.
3. El crecimiento de triquitas se logró con ayuda del tratamiento de erosión mecánica previa al tratamiento térmico observado por SEM.
4. La morfología del óxido en la muestra pulida tiene la forma pasivante de la alúmina.

Agradecimientos: El coautor A. García-Bórquez agradece el apoyo de COFAA-IPN, J. I. Guzmán-Castañeda agradece al IPN y CONACyT por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Materials Science and Technology, Structure and Properties of Ceramics, Germany 1994, Vol 11.
- [2] J. R. Anderson, Structure of Metallic Catalysts, J. Wiley. & Sons London 1975.
- [3] Bruce C. Gates, Catalytic Chemistry, J. Wiley & Sons, USA 1992, Cap. 6.
- [4] Baes W., and Mesmer J., The Hydrolysis of Cations, J.Wiley & Sons, USA 1976, Cap. 6.
- [5] Burkin A. R., Production of Aluminum and Alumina, J.Wiley & Sons USA (1987), Cap. 12-16.
- [6] J. I. Guzman Castañeda, A. García Bórquez, "Formación de whiskers nanométricos en placas oxidadas de Fe22%wtCr5%wtAl" Revista Mexicana de Física, 53 (5) (2007) 44-48.
- [7] V. E. Henrich, P.A. Cox, The surface Science of Metal Oxide, Cambridge, USA 2000, p. 1-11, 378-384.

- [8] M. Garcia Mendez, Study of thermal diffusion between Al and Al₂O₃ thin films, Applied Science, 151 (1999), pp 139-147.
- [9] El Aluminio y sus Aleaciones. Frank King, Limusa, México 1992, p. 24-49.
- [10] Xiaoli Wang, Dongfeng Xue, Direct observation of the shape evolution of MgO whiskers in a solution system, Materials Letters, 60 (2006) 3160-3164.
- [11] Merton C. Flemings, Solidification Processing, Mc Graw-Hill, USA 1974, p. 284-324.
- [12] Yonghua Liu, Lawrence Overzet, Matthew Goeckner, Effect of substrate on the nucleation and growth of aluminum films deposited from methylpyrrolidine alane, Thin Solid Films 515 (2007) 6730-6736.

Effects of synthesis conditions on the control of morphology and size of silica nanoparticles

D. Cornejo-Monroy¹, U. Pal², M.P. González-Araoz³, and J.F. Sánchez-Ramírez⁴

¹*Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada UNAM, Boulevard Juriquilla No. 3001, Juriquilla Querétaro, C.P. 76230, Querétaro, México.*

²*Instituto de Física Luis Rivera Terrazas de la BUAP, Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur, San Manuel, Ciudad Universitaria, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México.*

³*Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, IPN, San Juan Molino Km 1.5 de la Carretera Estatal Sta. Inés Tecuexcomac-Tepetitla, C.P. 90700, Tlaxcala, México.*

⁴*Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas del IPN, Avenida Instituto Politécnico Nacional No. 2580, Col. La Laguna Ticomán, C.P. 07340 México D. F., México.*

E-mail: delfinocm@gmail.com

Abstract

Based on Stöber process for the synthesis of silica particles, effects of sample volume, simultaneous and successive addition of the tetraethyl orthosilicate (TEOS) precursor on the size, size distribution, and surface morphology of the silica nanoparticles are investigated. Our results indicate that the silica particles in the 20 and 300 nm size range can be obtained by hydrolysis and condensation of TEOS in a mixture of alcohol and water varying the ammonia concentration. Bigger and monodispersed silica particles can be produced at higher ammonia contents. The volume of the reaction mixture does not have notable effect on the morphology and chemical composition of the silica particles. The morphologies of the silica particles produced by simultaneous and successive addition of TEOS into the reaction mixture are quite different. While the silica particles prepared by simultaneous addition of TEOS have smooth surface, the silica particles produced by successive addition of TEOS have rough and unsmooth surface morphology, though the composition of the both remain almost same. The results are supported by transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and energy dispersed spectroscopy (EDS) techniques.

1. Introduction

The extensive use of silica nanoparticles at present time certainly began with the publication of Stöber *et al.* in 1968 [1] on the preparation of monodispersed silica particles with controlled size ranging from 50 nm to 2000 nm. Since then, the

fabrication and use of silica nanoparticles with narrow size distribution and well defined shapes are the major challenges to succeed in their industrial applications, such as catalysis [2, 3], stabilizers [4], pigments [5], and chemical mechanical polishing [6]. Use of silica particles for all the above mentioned applications is highly dependent on their size and size distribution [7, 8].

To our knowledge, silica and polymeric nanoparticles are the two types of particles that can be prepared in well defined spherical shape with narrow size distribution [9, 10], while silica nanoparticles have some advantages over polymer particles. They have higher density than polymeric (2 g/cm^3 versus 1.05 g/cm^3 of the polymers) and thus they can be washed using centrifugation. Even when working with nanometer sized particles as small as 20-30 nm, the silica nanoparticles can be separated from suspension using a bench-top microfuge, making handling and processing of silica particles potentially simpler than polymeric particles of the same size [11]. Another great advantage of the silica nanoparticles is their chemical inertness. Possibilities of facile surface modification of silica nanoparticles make them suitable for many applications including in medicine [12].

During the last four decades, several groups have proposed different ways to synthesize silica particles [13-19], but the Stöber process is still regarded as the simplest and most effective method to prepare monodispersed silica particles [20]. Taking into account the above facts and considering the possibility of producing silica particles large quantities, which counts most for their industrial applications, we have studied the effects of reaction mixture volume, sequences (the simultaneous and successive) of addition of the precursor on the size, size distribution, surface morphology and chemical composition of the silica nanoparticles are investigated in the present work.

2. Experimental

2.1 Reagents

Tetraethyl orthosilicate (TEOS, reagent grade, 98% from Aldrich), ammonium hydroxide solution (ACS reagent, 28-30% NH_3 basis, from Sigma-Aldrich), methanol, ethanol and butanol (J.T. Baker) were used as received. Ultrapure water ($>18 \text{ M } \Omega$) was obtained from a Barnstead Easy-Pure System.

2.2 Preparation

Following the Stöber process, in which silica particles are synthesized by hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS) in the mixture of

alcohol, water and ammonia, three different groups of samples were prepared: G1, G2 and G3. The reactions were made at room temperature conditions using Erlenmeyer flasks with screw-cap and strong magnetic stirring for twelve hours.

To investigate the effect of the prepared sample volume, samples of G1 and G2 groups were adjusted to 60 ml and 500 ml respectively, with the precursor molar concentrations as presented in table 1. The synthesis of these samples was started by making a mixture of methanol with butanol in 4:1 volumetric ratio, followed by the addition of water and ammonium hydroxide solution. Finally, after 5 min of magnetic stirring, the silica precursor, TEOS was added to the above solution simultaneously. Five different samples per group were prepared.

G1 samples	G2 samples	NH ₃ (M)	H ₂ O (M)	TEOS (M)
A1	A2	2.50	6.30	0.11
B1	B2	1.62		
C1	C2	0.75		
D1	D2	0.38		
E1	E2	0.19		

Table 1. Molar concentration of the reagents used to prepare the samples of the G1 and G2 groups.

The samples of the last group (G3 group) were prepared employing the seed growth method [9] with intention to improve the narrow size distribution of the silica particles. For that purpose, first two seed silica colloidal dispersions of different sizes were prepared (samples S1 and S2). The seed samples were prepared following the same procedure as of G1 group, following the precursor concentrations shown in table 2. After twelve hours of magnetic stirring, an alcoholic TEOS solution (10 ml of TEOS mixed with 50 ml of ethanol) was added by successive addition (100 μ l per minute) to S1, obtaining the sample designated as S1A. In the similar way, the sample S2 was prepared by adding the alcoholic TEOS solution (5 ml of TEOS mixed with 25 ml of ethanol) to the S2 seed by successively, obtaining the sample S2A. Ultimately, both the samples were centrifuged and washed with deionized water for at least three times to remove the impurities and unreacted precursors.

G3 Samples	NH ₃ (M)	H ₂ O (M)	TEOS (M)
S1	0.25	6.30	0.11
S1A			0.11 + 0.37
S2	0.38		0.11
S2A			0.11 + 0.37

Table 2. Molar concentration of the reagents used to prepare the samples of G3 group.

2.3 Equipment

The size and morphology of the resulting particles were analyzed using a transmission electron microscope (JEOL-JEM-1010) working at 60 KV. Average particle size and size distribution of the samples were obtained from their respective size distribution histograms considering more than 150 particles per sample. For energy dispersed spectroscopy of the samples, a JEOL JSM-6390LV scanning electron microscope with a Noran analytical system attached was used. A Nicolet Magna 750 Fourier transform infrared spectrometer was used to study the formation of the silica particles.

3. Results and discussion

3.1 Effects of the ammonia concentration and reaction volume

It is well known that the size of the silica particles is highly dependent on the ammonia concentration of the reaction solution of the sol-gel process. The effect can be clearly visualized in the figures 1 and 2, where the TEM images correspond to the samples of G1 and G2 groups are presented. At higher concentrations of ammonia, bigger, monodisperse and well defined spherical shaped silica particles are obtained. To ensure the effect of the ammonia on the formation of silica particles, a solution was prepared according to the recipe given in table 1, but without ammonia. On examining the sample by TEM, no silica particle could be found (image not showed). Thus the presence of ammonia in the reaction solution is indispensable to the formation of the silica particles.

As can be seen from the typical TEM images presented in the figures 1 & 2, all the samples prepared under these two groups (G1 and G2) produced nanoparticles of spherical shape and highly monodispersed. As has been presented in the table 3, the only difference between the samples of these groups (G1 and G2) is the reaction mixture volume while prepared. The TEM images of the figures 1 and 2 indicate that there are no significant differences in the particle size, shape or dispersity between the samples of these two groups. The observations indicate that the procedure followed by the present synthesis is very much suitable for fabricating silica nanoparticles of diverse sizes in large quantities for industrial applications.

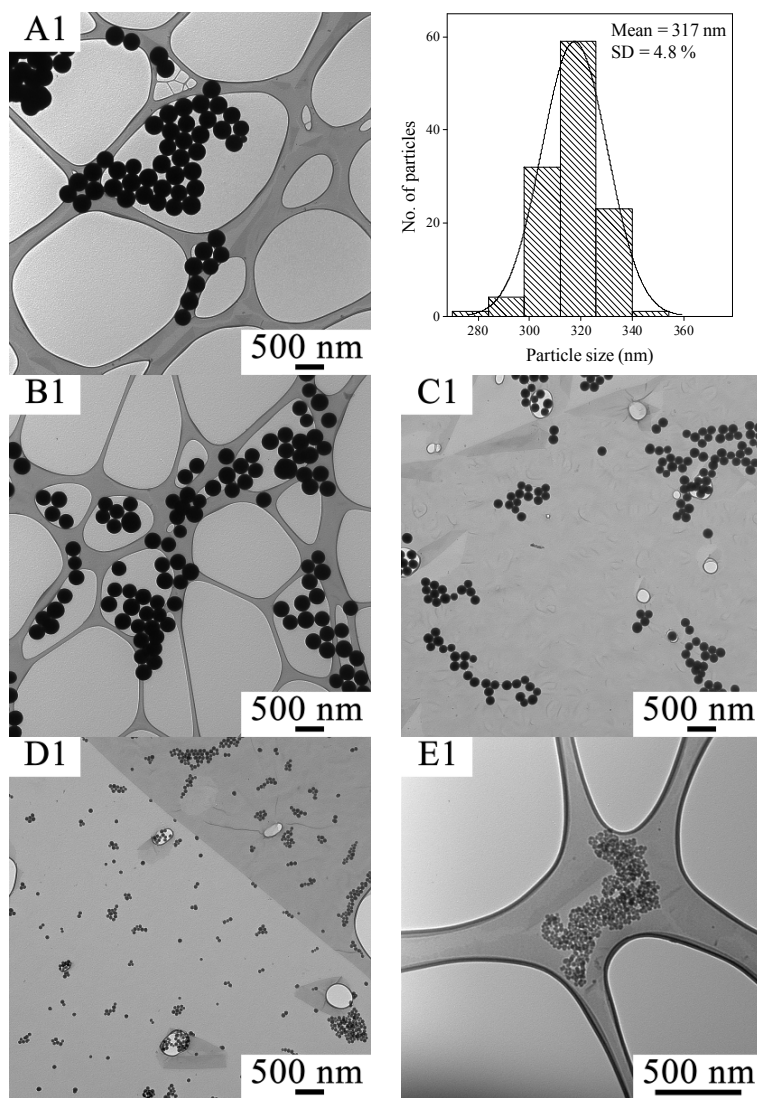


Figure 1. Representative TEM images of silica particles from G1 group. The samples were prepared with the precursor concentrations presented in table 1 and with adjusted total volume of 60 ml.

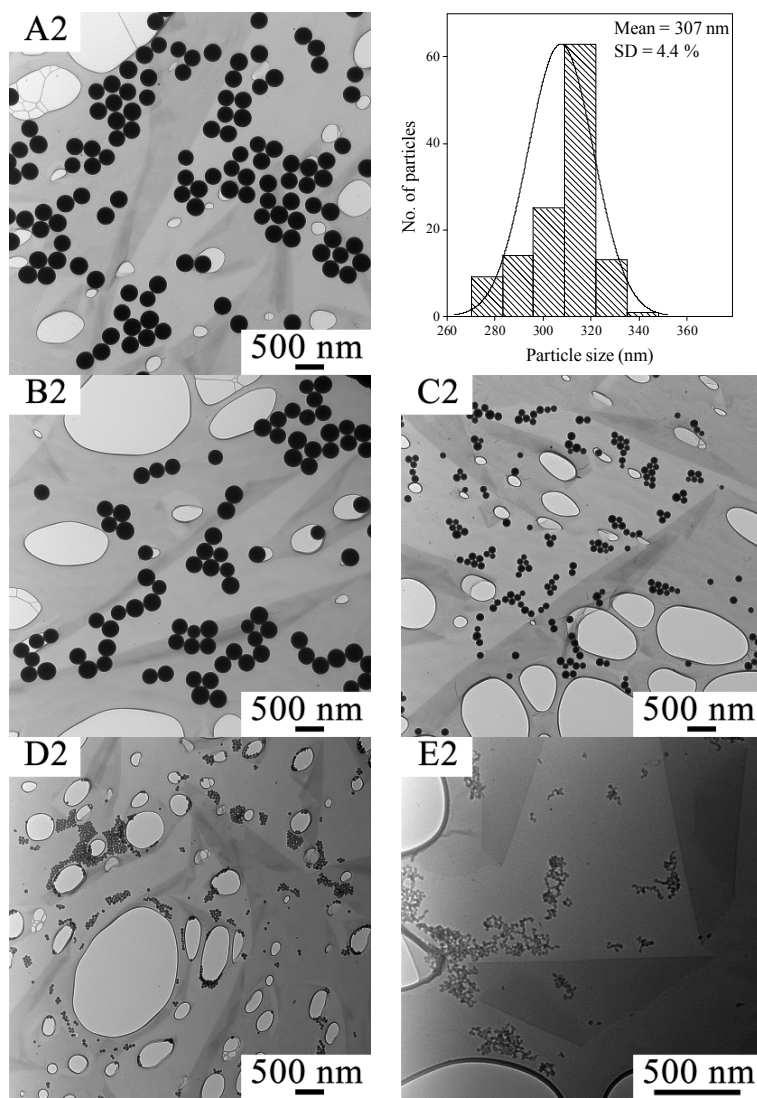


Figure 2. Representative TEM images of silica particles from G2 group. These samples were prepared with the precursor concentrations presented in table 1 and with adjusted volume 500 ml of the reaction mixture.

G1 samples	Mean (nm)	Sd (%)	G2 samples	Mean (nm)	SD (%)
A1	317	4.8	A2	307	4.4
B1	278	5.5	B2	296	7.5
C1	160	6.6	C2	115	12.4
D1	54	19.2	D2	46	13.4
E1	24	13.3	E2	20	14.1

Table 3. Mean particle sizes and standard deviations of the silica particles of the G1 and G2 groups, obtained measuring over 150 particles per sample from their respective TEM micrographs.

3.2 Effects of the simultaneous and successive addition of the reactants

As has been stated earlier, the samples of the groups G1 and G2 were prepared by simultaneous addition of TEOS to the reaction solution. Also the TEOS was not dissolved in alcohol prior to its addition to the reaction mixture. By contrast, samples of the group G3 (S1A and S2A) were prepared by successive addition of the TEOS and it was dissolved in ethanol.

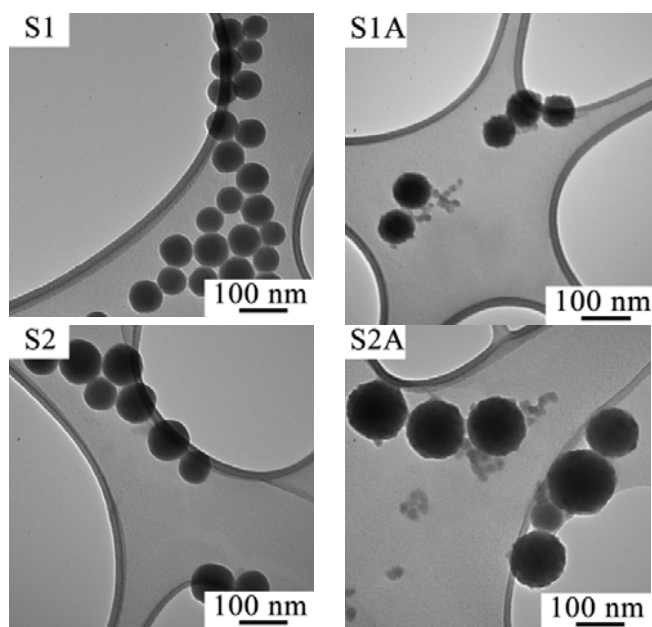


Figure 3. Representative TEM images of the samples belonging to G3 group. Samples S1 and S2 were used as seeds; a subsequent alcoholic TEOS solution was added to each of the seed solution to obtain the samples S1A and S2A.

As a result of the extra quantity of TEOS added to the solution, the final particle size was bigger (see table 4). Furthermore, according to our results there is not significant improvement on the particle size distribution.

G3 samples	Mean (nm)	SD (%)
S1	65	9.5
S1A	95	9.4
S2	88	8.9
S2A	120	7.6

Table 4. Mean particle sizes and standard deviations of the silica particles of G3 group.

However, the surfaces of the silica particles of this group (G3) were rough and contain residual material around in the form of smaller particles, which is in contrast to the particles obtained by simultaneous addition of the TEOS (G1 and G2 group samples). Such surface morphology might be resulting from slow and gradual growth of the silica particles at the surfaces (though hydrolysis and condensation) of the primary (seed) particles in presence of hydroxyl ions at their surfaces.

3.3 Chemical composition

FT-IR spectra of the silica particles (figure 4) show strong absorption bands associated with the characteristic stretching, bending, and wagging vibrations of the SiO₂ group. There appeared absorption bands at about 3400, 2350, 1630, 1200, 1100, 960, 800 and 470 cm⁻¹. Absorptions at 1100, 800 and 470 cm⁻¹ are due to Si-O bonds in silica nanoparticles [21-23]. The 1100 cm⁻¹ band is the strongest and can be attributed to Si-O stretching bond, while the 800 and 470 cm⁻¹ bands can be attributed to the bending vibrations of O-Si-O and Si-O-Si bonds [23], respectively. In addition, there appeared one absorption band in the silica particles related to residual water at about 3400 cm⁻¹ which is attributed to O-H stretching in Si-OH and H₂O structures [22-24]. One more absorption band appeared at about 2350 cm⁻¹ which could be attributed to CO₂ group. There appeared a shoulder peak at about 1200 cm⁻¹ close to the strong 1100 cm⁻¹ band due to Si-O-Si stretching. Finally, common bands related to moisture-induced surfaces species on highly active silica (large surface area) are also observed; in particular the band at about 960 cm⁻¹, which can only be seen if the specific surface area of the silica is high enough. The band could be clearly observed in all the samples. This band is directly related to the surface silanols and is assigned to the stretching vibration in the Si-OH surface groups.

All the samples of the G1, G2 and G3 group were analyzed by FT-IR (only representative FT-IR spectra of the samples are presented in figure 4) but according to the obtained results, there are no appreciable differences in the absorption bands observed between the different silica samples, despite the fact that their preparation conditions were different.

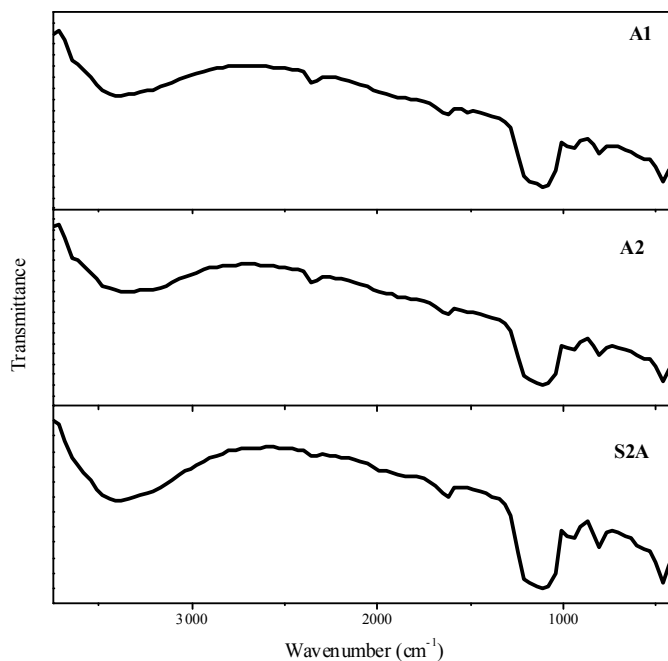


Figure 4. Representative FT-IR spectra obtained from the prepared silica particles. Spectrum A1 belongs to G1 group, A2 to G2 group and S2A to G3 group.

Besides FT-IR analysis, the silica particles were examined by EDS to verify the elemental composition of the nanospheres. EDS analysis of the different samples was carried out inside a scanning electron microscope. Though the samples were synthesis at different experimental conditions, the atomic percentage ratio of Si and O in all the samples was very close to 0.6 (Table 5).

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
O	48.16	61.99
Si	51.84	38.01

Table 5. Composition of a typical silica sample estimated from its EDS analysis.

4. Conclusions

Well defined spherical silica nanoparticles of sizes ranging in between 20 and 300 nm and narrow size distribution were successfully obtained at different ammonia concentrations in their reaction mixtures. Volume of the reaction mixture is found to have no direct effect on the size and morphology of the silica particles prepared through Stöber's method. On the other hand, the morphologies of the silica nanoparticles differ significantly depending whether the TEOS precursor is added simultaneously or successively in the reaction mixture. While the surface of the silica nanoparticles prepared through simultaneous addition of TEOS is smooth, successive addition of TEOS produces silica particles of rough surface, along with some smaller particles surrounding them. FT-IR and EDS analysis of the silica particles prepared either by simultaneous or successive addition of TEOS revealed almost identical compositions.

Acknowledgements. The authors are grateful to CONACYT, SIP-IPN, COFAA-IPN, ICYTDF, and VIEP-BUAP for the financial support extended to this study.

References

- [1] W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26** (1968) 62-69.
- [2] R. Narayanan and M.A. El-Sayed, *Nano Lett.*, **4** (2004) 1343-1348.
- [3] T.A. Bell, *Science*, **299** (2003) 1688-1691.
- [4] W.-J. Huang, and H.-S. Huang, *J. Hazard. Mater.*, **152** (2008) 176-182.
- [5] A. Krysztafkiewicz, S. Binkowski and A. Dec, *Dyes Pigm.*, **60** (2004) 233-242.
- [6] T. Suratwala, R. Steele, M.D. Feit, L. Wong, P. Miller, J. Menapace and P. Davis, *J. Non-Cryst. Solids*, **354** (2008) 2023-2037.
- [7] Y. Kobayashi, J. Imai, D. Nagao and M. Konno, *Colloids Surf., A*, **326** (2008) 109-114.
- [8] S. Tabatabaei, A. Shukohfar, R. Aghababazadeh, and A. Mirhabibi, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **26** (2006) 371-374.
- [9] J.H. Zhang, P. Zhan, Z.L. Wang, W.Y. Zhang and N.B. Ming, *J. Mater. Res.*, **18** (2003) 649-653
- [10] I. Piirma, *Emulsion Polymerization*, in, Academic Press, New York, 1982.
- [11] G.T. Hermanson, *Bioconjugate Techniques*, 2nd ed., Academic Press, New York, 2008.
- [12] E.V. Stevens, A.W. Carpenter, J.H. Shin, J. Liu, C.J. Der and M.H. Schoenfisch, *Mol. Pharmaceutics*, **7** (2010) 775-785.
- [13] M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 9019-9038.
- [14] F.J. Arriagada and K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.*, **211** (1999) 210-220.
- [15] K.S. Finnie, J.R. Bartlett, C.J.A. Barbé and L. Kong, *Langmuir*, **23** (2007) 3017-3024.
- [16] K.D. Hartlen, A.P.T. Athanasopoulos and V. Kitaev, *Langmuir*, **24** (2008) 1714-1720.
- [17] J. Guo, X. Liu, Y. Cheng, Y. Li, G. Xu and P. Cui, *J. Colloid Interface Sci.*, **326** (2008) 138-142.
- [18] S.L. Chen, *Colloids Surf., A*, **142** (1998) 59-63.

- [19] H.-C. Wang, C.-Y. Wu, C.-C. Chung, M.-H. Lai and T.-W. Chung, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** (2006) 8043-8048.
- [20] X.-D. Wang, Z.-X. Shen, T. Sang, X.-B. Cheng, M.-F. Li, L.-Y. Chen and Z.-S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, **341** (2010) 23-29.
- [21] W.A. Pliskin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14** (1977) 1064.
- [22] A.C. Adams, *Solid State Technol.*, **26** (1983) 135.
- [23] S. Rojas, L. Zanotti, A. Borghesi, A. Sassella and G.U. Pignatell, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11** (1993) 2081-2089.
- [24] A. Hartstein and D.R. Young, *Appl. Phys. Lett.*, **38** (1981) 631-633.

Síntesis y caracterización del material luminiscente SrIn₂O₄:Eu³⁺

C. E. Rodríguez-García¹, F.F. Castellón², N. Perea-López² y G. A. Hirata²

¹Posgrado en Física de Materiales, CICESE-UNAM. Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada. Ensenada, B. C., México 22860.

²Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM. Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada. Ensenada, B. C., México 22860. hirata@cryn.unam.mx

Resumen

Se sintetizaron polvos luminiscentes microcristalinos de SrIn₂O₄ e impurificados con Eu con un porcentaje atómico del 4% por medio del método de síntesis por combustión a alta presión. Las propiedades estructurales de dichos materiales se estudiaron por medio de la técnica de difracción de rayos-X, exhibiendo una sola fase cristalina. Los espectros de emisión de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia muestran que el material impurificado SrIn₂O₄:Eu³⁺ presenta la principal emisión roja causada por la transición 5D₀→7F₂ del Eu³⁺. El máximo de excitación se localiza en 395 nm, por lo que podemos afirmar que el material es un buen candidato para la construcción de diodos emisores de luz que se exciten mediante luz generada por diodos de InGaN. Finalmente, se observa una reducción en el valor de la brecha prohibida energética al impurificar con Eu, estos valores fueron calculados a partir de la derivada de primer orden del espectro de absorbancia del material puro e impurificado, los valores obtenidos fueron: 3.80 eV y 3.24 eV, respectivamente.

1. Introducción

El método más común de fabricar diodos emisores de luz (DEL) blancos es el que combina una componente azul, producida por un diodo emisor de InGaN, y una componente amarilla proveniente de un material en polvo, usualmente YAG:Ce. No obstante, la luz blanca producida de esta manera posee una baja calidad de color (IRC ~ 70) [1], esto se debe a que la emisión del material YAG:Ce posee una débil componente de color rojo. Recientemente, la investigación en el campo de la producción de luz blanca a partir de DELs se ha enfocado en la búsqueda de óxidos luminiscentes que emitan en rojo. Los óxidos son materiales que usualmente tienen baja absorción en la región del visible y que son muy estables química y térmicamente [2]. El SrIn₂O₄:Eu³⁺ es un óxido que emite luz roja, lo cual lo convierte en un buen candidato para aplicaciones en DEL blancos ya que posee una fuerte absorción en la banda de 395 nm, la cual coincide perfectamente con el espectro de emisión del diodo de InGaN.

En una investigación reciente, se ha realizado la síntesis por estado sólido del sistema SrIn_2O_4 impurificado con tierras raras (TR), y más actualmente por el método de Pechini [7], sin embargo estas técnicas de síntesis tienen la desventaja de ser muy lentas [3-6]. En este trabajo, se sintetizaron polvos de $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ por el método de combustión con alta presión. Este método se ha utilizado para impurificar otros materiales óxidos con TR y se ha observado una mejor integración de los iones de TR en la red anfitrión, hecho que mejora las propiedades luminiscentes del material [8].

2. Metodología Experimental

Se sintetizaron polvos microcristalinos de SrIn_2O_4 y $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ a través del método de combustión a alta presión. Los precursores utilizados fueron: nitrato de indio [$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Puratronic 99.99%], nitrato de estroncio [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Puratronic 99.9965%], nitrato de europio [$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ REacton 99.9%] e hidracina [N_2H_4] como combustible reductor. La concentración de Eu fue de $x = 0.04$ en peso molar. Los precursores fueron ajustados en un radio estequiométrico óptimo ponderado [9], este está dado, de acuerdo con Ekambaram, por la relación entre la suma de las valencias de los elementos oxidantes (O) y los reductores (R), la fórmula del radio estequiométrico es la siguiente:

$$R_{\text{estequiométrico}} = \sum_i \frac{O_i}{R_i} = 1.0 \quad (1)$$

Los precursores fueron disueltos en agua deionizada en un vaso de cuarzo. El resultado de la disolución fue una mezcla homogénea con consistencia gelatinosa. El vaso con la mezcla se introdujo en un reactor de alta presión. El primer paso fue introducir flujo de argón durante 15 minutos en el reactor con el fin de generar una atmósfera inerte. En segundo lugar, la temperatura se elevó hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ manteniendo el flujo de argón y la temperatura por 10 minutos, esto con la finalidad de evacuar el vapor de agua en la disolución gelatinosa. En un tercer paso, se cerró la válvula de escape del reactor y dejando abierta la válvula de entrada de flujo de argón, luego se incrementa gradualmente la entrada de flujo de argón hasta presurizar con una magnitud de $\sim 2.75\text{ MPa}$, terminando la presurización se cierra la válvula de entrada y se empieza a elevar la temperatura lentamente hasta $340\text{ }^\circ\text{C}$, al alcanzar esa temperatura se mantiene durante 15 minutos para permitir que la reacción se efectúe en un ambiente inerte y a presión alta. Una vez que la reacción ha terminado, se abre la válvula de escape para liberar la presión, se sigue manteniendo un flujo de argón para eliminar cualquier gas residual. Por último, el producto obtenido es retirado del reactor y se somete a un tratamiento térmico de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas en un horno con ambiente al aire.

Todas las muestras fueron caracterizadas mediante la técnica de difracción de rayos-X utilizando un difractómetro Phillips X'pert con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm). La morfología fue estudiada por medio de un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo JEOL JSM-5300. Los espectros de fotoluminiscencia fueron medidos mediante un espectrofluorómetro Hitachi FL-4500. Los espectros de catodoluminiscencia fueron medidos mediante un espectrómetro con un monocromador de 0.25 mm de apertura Oriol MS260i acoplado a un CCD enfriado termoelectricamente (InstaspecIV). El espectrómetro fue acoplado a una fibra óptica de cuarzo en una cámara de ultra alto vacío (UAV) equipado con un cañón de electrones de 10 keV (Kimball Physics). Los espectros de absorbancia fueron medidos en un espectrómetro UV-Vis Varian Cary-300. Todas las medidas fueron hechas a temperatura ambiente.

3. Resultados y discusión

El sistema SrIn_2O_4 posee una estructura ortorrómbica cuyo grupo espacial es $Pnma$ (62) y parámetros de red $a = 9.83$ Å, $b = 11.5$ Å y $c = 3.27$ Å. La figura 1 muestra los perfiles de difracción de rayos-X de los polvos microcristalinos de $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ y SrIn_2O_4 , en ambas muestras se constató que las reflexiones principales corresponden a la fase de SrIn_2O_4 (JCPDS tarjeta No. 33-1336), no obstante, se observó la presencia de pequeñas concentraciones de otras fases: SrO y In_2O_3 , indexadas con las letras griegas α y β , respectivamente, indicando que las muestras no son totalmente puras, una posible razón que explica la aparición de dichas fases se debe a la alta naturaleza higroscópica de los precursores, lo que los convierte en materiales difíciles de pesar exactamente. No obstante, la observación mas relevante en la muestra es la ausencia de óxidos de europio, la cual es indicativo de la buena integración del europio en la red anfitrión SrIn_2O_4 utilizando el método de combustión con alta presión.

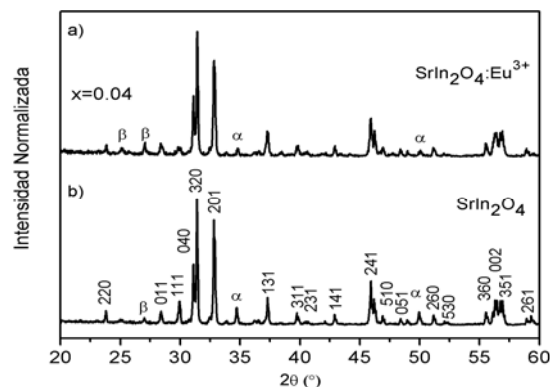


Figura 1. Espectros de difracción de rayos-X de: a) SrIn_2O_4 y b) $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$. Las reflexiones indexadas en letras griegas α y β corresponden a las fases de SrO y In_2O_3 , respectivamente

En la Figura 2 se muestra la micrografía de los polvos de $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, se puede observar una distribución uniforme de granos alargados de longitudes promedio de $\sim 2 \mu\text{m}$. También se puede notar una coalescencia de granos, influenciada por el tratamiento térmico.

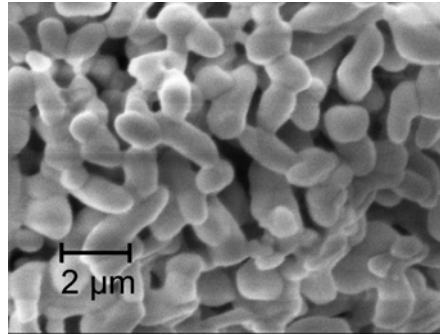


Figura 2. Micrografía de los polvos microcristalinos de $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ operando con un cañón de electrones acelerado con un voltaje de 10 kV.

En la Figura 3, se muestra el espectro de fotoluminiscencia de emisión para el polvo de $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ medido con una longitud de onda de excitación de 395 nm. El material impurificado con europio logra una emisión intensa de color rojo cuando se excita con luz UV. Las contribuciones más intensas proceden de la emisión en rojo de los iones de europio, principalmente de la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, transición forzada por un mecanismo de dipolo eléctrico. El doblete conformado por los picos localizados en 591 nm y 593 nm, es debido a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, tipo dipolo magnético. Las principales características de este espectro son las líneas de emisión fuertes debido a las transiciones radiativas interatómicas de los niveles excitados ${}^5\text{D}_{0,1,2,3}$ a los niveles en el estado base ${}^7\text{F}_j$ del ión Eu^{3+} , la identificación de cada pico se muestra en la Tabla 1.

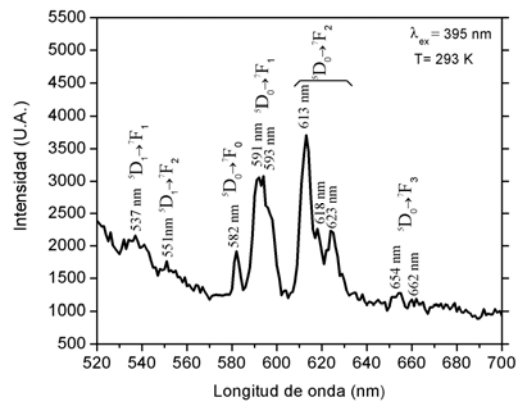


Figura 3. Espectro de fotoluminiscencia de emisión de los polvos de $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.04$), con $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$.

Transición	Longitud de onda (nm)
$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	537
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	557
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	582
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	591, 593
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	613, 618, 623
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	654, 662

Tabla 1. Transiciones del ión Eu^{3+} en la red del SrIn_2O_4

Podemos observar una eficaz transferencia desde la red de SrIn_2O_4 hacia los iones de Eu^{3+} de acuerdo a los espectros de excitación mostrados en la Figura 4. Este espectro fue adquirido con una longitud fija de emisión de 613 nm. Se puede notar una banda de excitación centrada en 340 nm la cual se atribuye a la brecha prohibida de la red anfitrión SrIn_2O_4 . El espectro muestra bandas estrechas de excitación y las longitudes de onda más largas corresponden a las transiciones $f \rightarrow f$ del Eu^{3+} , estas bandas son asignadas de la siguiente manera: $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ (364 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5G_4$ (388 nm) y la principal banda de excitación $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (395 nm).

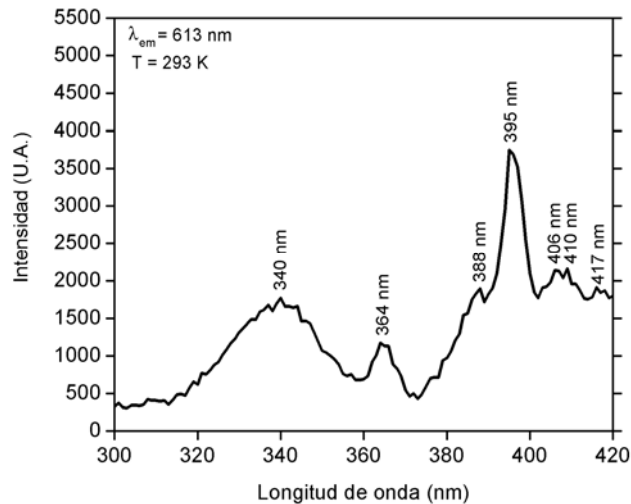


Figura 4. Espectro de fotoluminiscencia de excitación de los polvos de $\text{SrIn}_2\text{O}_4^{3+}$ ($x = 0.04$), con $\lambda_{\text{em}} = 613$ nm.

Los polvos muestran un color rojo brillante cuando se irradia con electrones, este comportamiento se confirma con el espectro de catodoluminiscencia obtenido, en la Figura 5 se presenta este espectro.

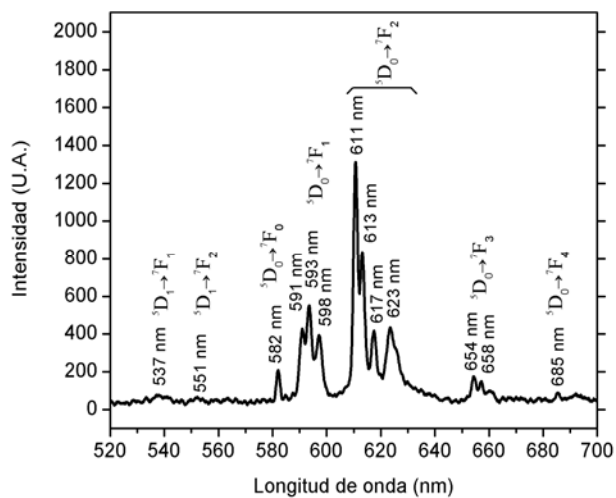


Figura 5. Espectro de catodoluminiscencia de los polvos de $\text{SrIn}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.04$), la energía de los electrones fue de 4 keV y una corriente de 80 μA .

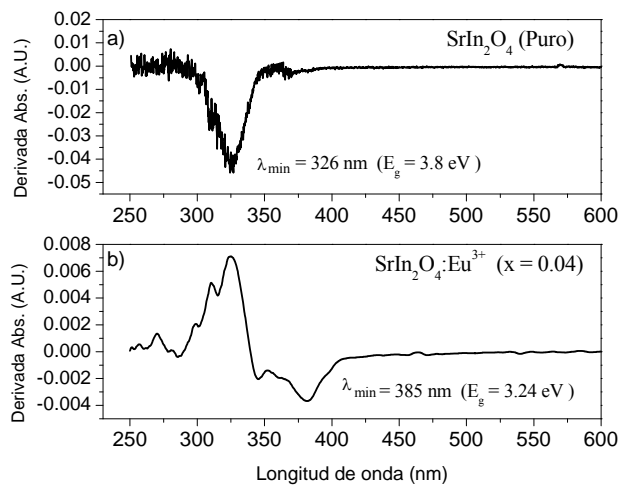


Figura 6. Comparación entre las derivadas de los espectros de absorción de: a) SrIn_2O_4 (puro) y b) $\text{SrIn}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.04$).

La resolución en los espectros de catodoluminiscencia (0.2 nm) es mayor que la resolución de los espectros de fotoluminiscencia (1 nm), por lo que permite detectar que la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ es un doblete formado por dos picos ubicados en 611 nm y 613 nm. La Figura 6 muestra la comparación entre las derivadas del espectro de absorbancia de los compuestos $SrIn_2O_4$ e impurificado con Eu. Una manera de conocer el valor de la brecha prohibida es el determinarlo a partir de la primera derivada de la absorbancia con respecto a la energía del fotón y encontrar el máximo en el espectro derivado en el lado de menor energía [10,11]. Podemos observar que al impurificar existe una disminución de 0.56 eV en el valor de la brecha prohibida; esta disminución es atribuible a la introducción de los niveles del ión Eu^{3+} en la brecha prohibida energética de la red anfitrión $SrIn_2O_4$, esto es posible debido a que los niveles energéticos del Eu^{3+} son de menor energía que el propio valor de la brecha energética de la red anfitrión $SrIn_2O_4$ cuyo valor reportado es de 3.6 eV [5].

4. Conclusiones

Se sintetizaron polvos luminiscentes de $SrIn_2O_4:Eu^{3+}$ por la técnica de combustión con un entorno de alta presión (~2.75 MPa), este método promovió la integración de iones de Eu^{3+} en la red cristalina del $SrIn_2O_4$ confirmándose mediante la técnica de difracción de rayos-X. Después del tratamiento térmico de 1100 °C se formaron granos con distribución uniforme de longitud promedio de ~2 μm . Los análisis de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia confirman las bandas de emisión características de los iones de Eu^{3+} . Finalmente, se pudo observar que el material emite luz roja intensa al ser excitado con luz UV de longitud de onda centrada en 396 nm, la cual excita directamente a los iones de Eu^{3+} . De acuerdo a las características de emisión y foto-excitación, este material puede probablemente ser un adecuado emisor de la componente roja en aplicaciones de DEL blancos.

Agradecimientos. Este estudio fue apoyado por el CONACyT-México y DGAPA, UNAM. N. Perea y G. A. Hirata agradecen a UCMEXUS-CONACYT para becas posdoctorales y sabático, respectivamente. Los autores agradecen el excelente trabajo técnico realizado por E. Aparicio, I. Gradilla, M. Sáenz, J. Peralta, J. Palomares y E. Flores.

Referencias

- [1] Gessmann T and Schubert E F 2004 *J. Appl. Phys.* 95 2203.
- [2] Minami T, Miyata T and Takata S 1999 *Jpn. J. Appl. Phys. B* 30 117.
- [3] Kao F-S and Chen T-M 2001 *J. Solid State Chem* 156 84.
- [4] Kao F-S 2002 *Mater. Chem Phys.* 76 295.

- [5] Baszczuk A, Jasiorsky M, Nyk M, Hanuza J, Maczka M and Streck W 2005 *J. Alloy Compd.* 395 88.
- [6] Yamamoto H, Abe M, Ogura M, Mitsumine S, Uheda K and Okamoto S 2007 *J. Electrochem. Soc.* 154 J15.
- [7] Liu X, Lin C, Luo Y and Lin J 2007 *J. Electrochem. Soc.* 154 J21.
- [8] Ozuna O, Hirata G A and McKittrick J 2004 *Appl. Phys. Lett.* 84 1296.
- [9] Ekambaram S. 2007 *Journal of Alloys and Compounds* 390 L4-L6
- [10] M. Becerril, H. Silva-López and O. Zelaya-Angel. 2004 *Revista Mexicana de Física* 50(6) 588-593.
- [11] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora and U. Pal. 2007 *Revista Mexicana de Física* S 53(5) 18-22.

Síntesis de nuevos monómeros y polímeros con grupos ácido fosfónico para aplicaciones en celdas de combustible

M. Ocampo-Fernández¹, J. García-Serrano², A.M. Herrera-González², A.R. Hernández-Sosa.³ U. Pal⁴

¹Posgrado en Ciencia de Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42074, Pachuca, Hgo., México.

²Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42074, Pachuca, Hgo., México.

³Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla, Boulevard 14 Sur, Col. San Manuel, 72570 Puebla, Pue., México.

⁴Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla 72570, México.

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis, caracterización y polimerización del nuevo monómero acrilolaminofenildietilfosfonato. La síntesis del monómero se llevó a cabo mediante la reacción de condensación del 1-dietilfosfonato(4-Aminobenzil) con cloruro de acrililoilo utilizando una relación molar de 1:1.2 y metanol como medio de reacción. El monómero acrilolaminofenildietilfosfonato fue polimerizado mediante una reacción por radicales libres usando una solución al 2% en peso de 2,2'-azoisobutironitrilo (AIBN) como iniciador y dimetilformamida (DMF) como medio de reacción, la polimerización se llevó a cabo en atmósfera de argón a una temperatura de 70 °C. Se utilizaron las técnicas de espectroscopia de absorción Infrarroja (IR), espectroscopia RAMAN, Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para caracterizar al monómero acrilolaminofenildietilfosfonato y a su polímero correspondiente. Estos nuevos compuestos de intercambio iónico son excelentes candidatos para usarse en el desarrollo de membranas de intercambio protónico para celdas de combustible.

Introducción

El estudio de polímeros funcionales es una de las áreas más activas en la ciencia de polímeros. Se sabe que la modificación de polímeros con grupos funcionales específicos modifica sus propiedades físicas, mecánicas y reológicas^[1]. Entre los polímeros funcionales más importantes se encuentran los polímeros iónicos que son típicamente polímeros orgánicos con grupos catiónicos, aniónicos o ambos^[2].

⁴. Tales polímeros tienen la capacidad de intercambiar sus iones móviles por otros iones de igual y/o diferente magnitud de carga del medio que los rodea.

Actualmente existe un gran interés en el desarrollo de nuevos polímeros de intercambio iónico para su aplicación en celdas de combustible ^[5], síntesis electro-orgánica ^[6], catálisis ^[7], sensores ^[8] y síntesis de nanopartículas ^[9]. Generalmente, los mejores intercambiadores iónicos son polímeros que contienen a los grupos iónicos enlazados covalentemente a la estructura del polímero ^[2, 3]. Una característica importante de dichos materiales es la naturaleza del grupo iónico, el cual, es responsable del intercambio iónico en los procesos antes mencionados. Los grupos iónicos comúnmente usados en la preparación de polímeros con capacidad de intercambio protónico son los ácidos carboxílico, sulfónico y fosfónico.

Parte Experimental

Síntesis del monómero acriloilaminofenildietilfosfonato

En un matraz de bola de una boca equipado con una trampa de NaOH, se colocaron 0.5 g (2.055 mmol) de 1-Dietilfosfonato(4-Aminobenzil) y 5 ml de metanol, la mezcla se mantuvo con agitación constante hasta que el compuesto se disolvió por completo, el matraz se llevó a un baño de hielo para mantener la temperatura a 5 °C por 4 horas. Después se adicionaron lentamente 0.2 ml (2.461 mmol) de cloruro de acrilóilo recién destilado, la reacción se ilustra en la figura 1. La trampa con NaOH que se cambió aproximadamente cada 6 horas con la finalidad de atrapar el HCl que se libera durante la reacción y evitar la humedad dentro del sistema de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de 5 °C y con agitación constante durante 24 horas, posteriormente el producto fue lavado primero con cloroformo para eliminar el exceso de cloruro de acrilóilo y después se realizó una extracción con una mezcla de diclorometano-agua para eliminar el exceso de HCl. El producto fue secado a vacío por aproximadamente 2 horas obteniéndose 0.3876 g (0.1369 mmol) de producto en forma de un sólido de color crema, lo que corresponde a un rendimiento del 68%.

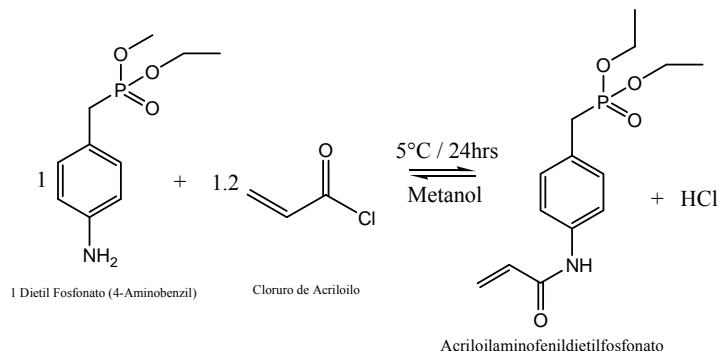


Figura 1. Síntesis por Condensación del Monómero.

Polimerización del monómero acriloilaminofenildietilfosfonato

El monómero acriloilaminofenildietilfosfonato fue polimerizado mediante una reacción de radicales libres usando una solución al 2% de 2,2'-azoisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de los radicales libres y dimetilformamida (DMF) como medio de reacción como es mostrado en la figura 2. En un tubo de ensaye que contenía 1 ml de dimetilformamida (DMF) se disolvieron 0.1415 g (0.5 mmol) del monómero y 0.0173 g (0.1mmol) del iniciador AIBN. La solución fue burbujeadada con argón durante 10 minutos y el tubo fue sellado y colocado en un baño de agua a una temperatura constante de 70 °C por 24 horas formándose un líquido color miel. La reacción fue detenida mediante el enfriamiento de la mezcla y el líquido viscoso fue precipitado muy lentamente en agua, filtrado y secado a 80 °C en vacío durante 12 horas. El polímero fue obtenido en forma de un sólido de color amarillo y fue analizado por espectroscopia de infrarrojo y RAMAN.

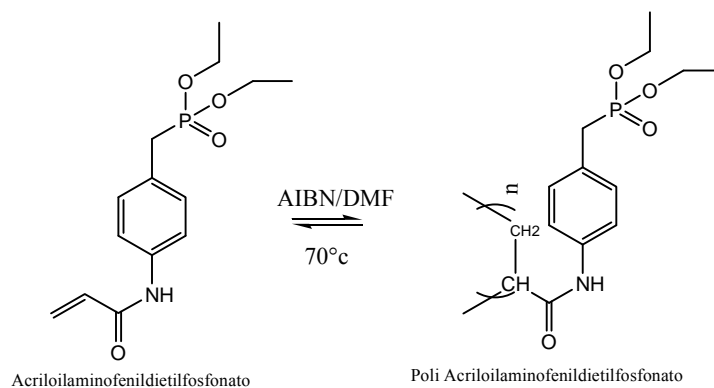


Figura 2. Polimerización vía radicales libres.

Descripción de los equipos utilizados

Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Las mediciones de absorción infrarroja de los compuestos se realizaron en un espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), marca Perkin-Elmer (modelo FT-IR System 2000), con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Las mediciones se realizaron sobre pastillas de 7 mm de diámetro preparadas mezclando 1 mg de muestra sólida con 99 mg KBr seco.

Análisis elemental

El análisis elemental (C, H, N) de los compuestos fue determinado en un analizador de C, H y N Perkin-Elmer (modelo 2400 serie II) usando acetanilida como referencia.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H) y Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C) fueron obtenidos en un espectrómetro de RMN JEOL 400 (400 MHz/100 MHz) usando cloroformo deuterado (CD_3Cl), dimetilsulfóxido deuterado ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) y agua deuterada (D_2O) como disolvente.

Espectroscopia Raman

Los espectros de espectroscopia Raman fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer (modelo system 2000).

Calorimetría diferencial de barrido

Las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los compuestos fueron obtenidas en un analizador térmico Marca Mettler Toledo (modelo DSC 822e). Los análisis de DSC se realizaron a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de N_2 con un intervalo de temperaturas de $25\text{-}125\text{ }^\circ\text{C}$ para el monómero y $25\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ para el polímero. Las muestras de aproximadamente 2 mg se pesaron en cápsulas de aluminio y se sellaron.

Resultados y discusión

El monómero acrililaminofenildietilfosfonato fue soluble a temperatura ambiente en etanol, metanol, acetona, diclorometano, cloroformo, acetato de etilo, éter acético, dimetilformamida y dimetilsulfóxido; pero insoluble en agua, hexano y ciclohexano. El punto de fusión del monómero fue de $90.7\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que el punto de fusión de la materia prima fue de $70.5\text{ }^\circ\text{C}$.

En la siguiente figura se muestra el espectro de absorción infrarroja del monómero acrililaminofenildietilfosfonato (en color magenta). La principal

evidencia de la formación del monómero fue la presencia de las bandas de absorción correspondientes a los modos de vibración del grupo amida a 3445, 1675 (elongación de C=O banda de amida I), 1607 (deformación de N-H banda de amida II), 1294 (elongación de C-N banda de amida III) y 709 cm^{-1} , las bandas correspondientes al grupo ácido fosfónico a 1253 para la vibración P=O y 1050 cm^{-1} para la vibración P-O-C, y la banda correspondiente al grupo vinílico observada en 1636 cm^{-1} (elongación de C=C). En el espectro IR del poli(acrililaminofenildietilfosfonato) mostrado en la Figura 3 de color verde, no se observa la banda de absorción correspondiente al grupo vinilo del monómero, evidenciando la obtención del polímero. Además, otra evidencia de la formación del polímero es la obtención en el espectro IR de bandas de absorción bastante anchas, típicas de un polímero.

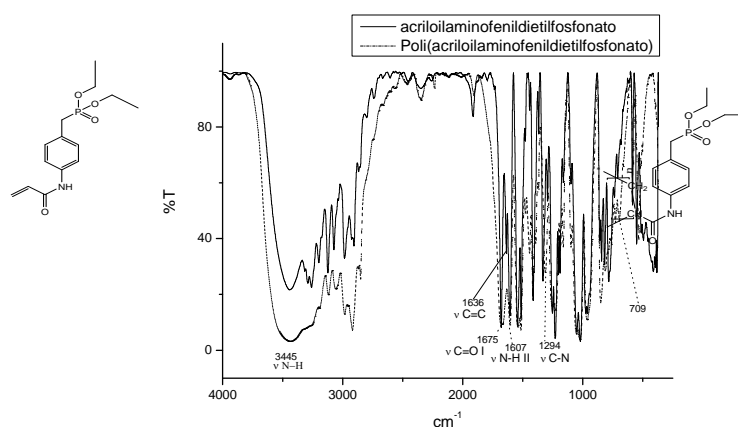


Figura 3. Espectro de infrarrojo en un rango de 4000 a 350 cm^{-1} del monómero acrililaminofenildietilfosfonato (sólido) y polímero poli(acrililaminofenildietilfosfonato) (punteado).

La composición elemental del monómero fue determinada por la técnica de análisis elemental de C, H y N, el análisis reveló un contenido en peso de C=55.94%, H=6.91% y N= 4.29%; que están en concordancia con los contenidos calculados para el compuesto ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NPO}_4$) que son de C=55.12%, H=6.36% y N=4.94%.

La figura 4 muestra el espectro de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C del monómero obtenido en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, las respectivas asignaciones de los picos de absorción que corresponden al compuesto son: RMN- ^1H (δ) = 1.187 (t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, 6H, $J=7.05$ Hz); 3.034 (d, $\text{O-CH}_2\text{-PO}$, 2H, $J=12$ Hz); 3.947 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$, 2H, $J=4.52$ Hz); 5.59 (t, $\text{H}_{\text{vinílico}}$, 1H, $J=6$ Hz); 6.3405 (d, $\text{H}_{\text{vinílico-trans}}$, 2H, $J=6.3$ Hz); 7.0825 (m,

$H_{\text{aro-orto-CH}_2}$, 2H, $J=8.4$ Hz); 7.446 (d, $H_{\text{aro-meta-CH}_2}$, 2H, $J=8.4$ Hz); 9.206 (s, O-NH-CO , 1H).

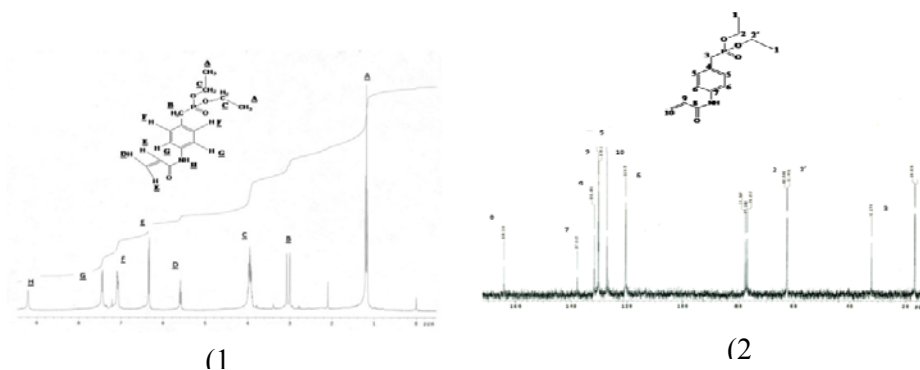


Figura 4. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (1) y ^{13}C (2) del monómero acrililaminofenildietilfosfonato

En el espectro Raman del monómero (mostrado en la Figura 5a) se observa un pico de baja intensidad a 1680 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\text{C}=\text{O}$ (carbonilo) del grupo amida, un pico de intensidad media a 1636 cm^{-1} que corresponde al $\text{C}=\text{C}$ del grupo vinílico y por último un pico de fuerte intensidad a 1612 cm^{-1} asignado a la vibración del $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. Por otro lado, en el espectro RAMAN del polímero (figura 5b) no se observa la banda característica del grupo vinílico (que en el monómero se encuentra a 1636 cm^{-1}). Sin embargo, si se observan las bandas a 1680 y 1612 cm^{-1} correspondientes al $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$ del grupo amida y del anillo aromáticos, respectivamente, indicando que el acrililaminofenildietilfosfonato polimerizó completamente.

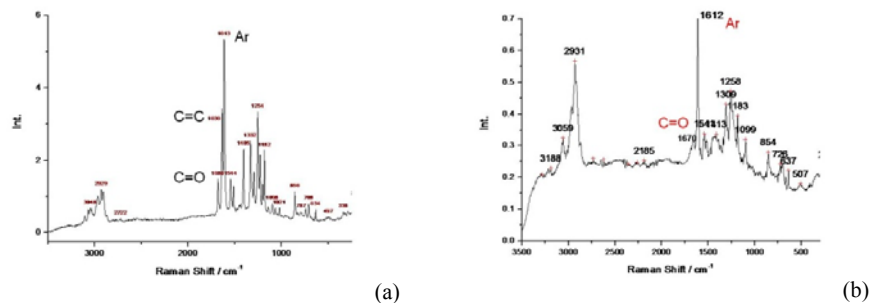


Figura 5. Espectros RAMAN del Monómero acrililaminofenildietilfosfonato (a) y de su polímero (b).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ha aplicado tanto al monómero acrililaminofenildietilfosfonato como a su polímero correspondiente usando un calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo.

La figura 5 muestra las curvas de DSC del monómero acrililaminofenildietilfosfonato y del polímero poli(acrililaminofenildietilfosfonato). El monómero presentó un solo pico endotérmico correspondiente al punto de fusión (99.28 °C). En lo que respecta al polímero, no se puede apreciar ningún evento térmico en este rango de temperatura.

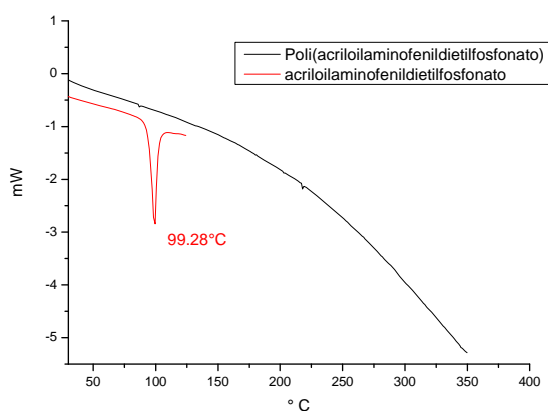


Figura 5. Curvas de DSC de 25-125°C 10°/min en atmósfera de N2 para el acrililaminofenildietilfosfonato (rojo) y de 25-300°C 10°/min en atmósfera de N2 para el poli(acrililaminofenildietilfosfonato) (negro).

Conclusiones

- Se sintetizó un nuevo compuesto (monómero AAF), el cual polimeriza vía radicales libres para obtener el polímero poli-(AAF). Ambas síntesis alcanzan un rendimiento del 68%. La formación del monómero fue evidenciada por espectroscopia de infrarrojo, Raman y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .
- Se polimerizó el nuevo monómero mediante una reacción por radicales libres usando AIBN como iniciador.
- La espectroscopia Raman es de gran importancia para saber si la polimerización se llevó a cabo, debido a que la banda característica del grupo vinílico $\text{C}=\text{C}$ no está presente en el espectro Raman del polímero.

- Por DSC se determinó que la temperatura de fusión del monómero acrilolaminofenildietilfosfonato fue de 99.28 °C.

Agradecimientos. M. Ocampo-Fernández agradece al CONACYT por la beca de estudios de doctorado con número de registro 199537.

El presente trabajo fue parcialmente financiado por PROMEP mediante el proyecto “*Síntesis y caracterización de nuevos polímeros de intercambio iónico para aplicaciones en membranas de celdas de combustible*”.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Esumi, 1999 *Polymer Interfaces and emulsions*; Marcel Dekker, New York.
- [2] A. Eisenberg, F.E. Bailey 1986 *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems (ACS Symp. Series vol 302)* (Washington, DC: American Chemical Society)
- [3] A. Eisenberg, 1980 *Ions in Polymers (Advances in Chemistry Series)* (Washington, DC: American Chemical Society).
- [4] Andrew B. Lowe and Charles L. McCormick, *Chem. Rev.* **102** (2002) 4177.
- [5] T. Itoh, Y. Hamaguchi, T. Uno, M. Kubo, Y. Aihara, A. Sonai, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 185.
- [6] T.H. Madden, E. M. Stuve, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) E571.
- [7] D.E. Bryant, A. Kilner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **193** (2003) 83.
- [8] R. Bouchet, E. Siebert, G. Vitter, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) L95.
- [9] L. Hong, Y.J. Zhou, N.P. Chen, K. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **218** (1999) 233-242.
- [10] J. Garcia-Serrano, A.M. Herrera, F. Pérez-Moreno, M.A. Valdez, U. Pal, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **44** (2006) 1627.

Oligo y polifeniliminas con espaciadores alifáticos de diferente longitud entre anillos aromáticos. Mecanosíntesis, caracterización y elaboración de nanopelículas orientadas para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos

V. H. Flores Sanchez¹, O. Coreño Alonso¹, R. A. Vázquez García¹,
E. Arias Marín², Ivana Moggio²

¹*Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42074, Pachuca, Hgo., México.*

e-mail: rosavg@uaeh.edu.mx

²*Centro de Investigaciones en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah. México 25100.*

Resumen

En el presente trabajo se reporta la mecano-síntesis (MS), de una serie de oligo y polifeniliminas (PI_x) donde x = 2, 3, 6, 8 y 9 grupos metilenos a partir de tereftaldehído y diaminas alifáticas de diferente longitud de cadena empleando un molino Spex 8000 D de alta energía. Las reacciones fueron efectuadas en ausencia de disolventes y de catalizadores y con 1.5 h de molienda como tiempo de reacción. Los productos se caracterizaron por espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C, FT-IR, UV-vis, GPC y DSC. Se obtuvieron películas orientadas sobre sustratos de vidrio por la técnica de rubbing de los oligómeros PI₆, PI₈ y PI₉, obteniéndose el mayor grado de dicroísmo para el PI₆. La película orientada de PI₆ se empleó como patrón para inducir la orientación de un polímero conjugado fluorescente del tipo fenilnetileno pPET3OC12-sqS para su posible aplicación en diodos orgánicos electroluminiscentes polarizados.

Introducción

Desde hace muchos años los investigadores han dirigido su interés en la obtención de compuestos orgánicos que se puedan emplear en áreas como la electrónica^[1], química^[2], óptica^[3] y ciencia de los materiales^[4].

Dentro de los compuestos de mayor interés en la actualidad se encuentran los polímeros conjugados, debido a su comportamiento como semiconductores^[5], lo

que ha llevado a un gran número de laboratorios e industrias ha desarrollar programas de investigación especializándose en la obtención de nuevos oligómeros y polímeros que sean capaces de impartir propiedades eléctricas y ópticas específicas a los compuestos orgánicos de manera que puedan ser empleados en dispositivos optoelectrónicos como fotodiodos^[6], celdas fotovoltaicas^[7], transistores^[8], diodos electroluminiscentes^[9] y láseres^[10]. Los materiales orgánicos y en particular los polímeros conjugados ofrecen muchas ventajas con respecto a los materiales inorgánicos (normalmente monocristales): son más económicos, son fáciles de diseñar estructuralmente y de sintetizar, además se pueden procesar y moldear, lo que permite recubrir grandes superficies para la fabricación de paneles luminosos a bajos costos y son de gran utilidad en la fabricación de pantallas de celulares, de computadoras, de televisores y otros productos.

En lo que concierne a la síntesis de oligómeros y polímeros conjugados, los métodos de obtención más utilizados emplean acoplamiento oxidativo (químico o electroquímico), polimerización *in situ* de precursores solubles, condensaciones de aldehídos con diacetilnitrilos (reacción de Knoevenagel), metátesis, entre otros^[11]. La mayoría de estos procesos requieren de catalizadores, disolventes, condiciones de temperatura y de atmósfera específica.

No obstante, existe un método alternativo de síntesis de tipo mecánico que se ha utilizado ampliamente en la obtención de compuestos inorgánicos conocido como mecanosíntesis (MS)^[12]. Este método emplea un medio mecánico para inducir una reacción química entre dos o más elementos en estado sólido, e incluso entre un sólido y un gas^[13].

Si bien la técnica de mecanosíntesis ha sido ampliamente utilizada en la síntesis de compuestos inorgánicos, son pocos los reportes de su aplicación para obtener compuestos orgánicos.

Sección Experimental

Mecanosíntesis

En un vial de acero grado herramienta provisto de 6 balines de acero con un peso de 8.3g cada uno de ellos, se adicionaron 3.73mmoles (0.5g) de tereftaldehído y 3.73mmoles de la diamina correspondiente: etilendiamina (0.224g), diaminopropano (0.276g), diaminohexano (0.433g), diaminooctano (0.538g), diaminononano (0.59 g). La mezcla se metió a reacción mecánica durante 90 min. en un molino SPEX 8000D, el cual consiste en rotar e impactar los balines sobre los reactantes proporcionándoles la energía necesaria para llevar a cabo la

condensación. Al término de la reacción se enfría el contenedor y se sigue la evolución de la reacción por cromatografía en placa fina (CPF).

Los productos obtenidos fueron disueltos en cloroformo y precipitados en metanol. La solución se dejó reposar por una hora hasta la formación de un precipitado, el cual se recuperó por centrifugación, se re-disolvió en cloroformo y se precipitó en metanol puro; este proceso fue repetido 2 veces. El producto aislado se secó completamente utilizando un liofilizador, para su posterior caracterización química y fisicoquímica. PI2. Sólido amarillo con fórmula para la unidad repetitiva $C_{10}H_{10}N_2$, Pf: > 300 °C. IR (KBr): $\nu(C-H \text{ Ar})$ 3289, $\nu(C=O)$ 1693, $\nu(C=N)$ 1640, $\nu(C-H \text{ alif})$ 2917 y 2849 cm^{-1} . PI3. Sólido beige con fórmula para la unidad repetitiva $C_{11}H_{12}N_2$, Pf: 63-67 °C. IR (KBr): $\nu(C-H \text{ Ar})$ 3288, $\nu(CO)$ 1693, $\nu(C=N)$ 1641, $\nu(C-H \text{ alif})$ 2958 y 2846 cm^{-1} . PI6. Sólido amarillo con fórmula molecular $C_{36}H_{42}N_4O_2$, PM = 562.74 g/mol, pf: 110 °C. IR (KBr): $\nu(C-H \text{ Ar})$ 3048, $\nu(CO)$ 1693, $\nu(C=N)$ 1643, $\nu(C-H \text{ alif})$ 2929 y 2821, $\nu(C-H \text{ aldehído})$ 2746 cm^{-1} . UV-Vis: λ_{max} = 273 nm. ϵ = 136.3. 1H RMN (25 °C, $CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 10.0 (1s, $\underline{C}HO$, 2H), 8.3 (1d, J_{trans} = 16.0 Hz, $\underline{H}C=N$, 4H), 7.9 (1dd, J_{orto} = 8.0 Hz, \underline{H} -Ar, 12H), 3.60 (m, $\alpha\underline{C}H_2-N$, 8H), 1.70 (m, $\beta\underline{C}H_2$, 8H), 1.4 (m, $\gamma\underline{C}H_2$, 8H). PI8. Sólido amarillo con fórmula molecular $C_{96}H_{134}N_{12}O$, MW = 1470 g/mol, pf: 145 °C. IR (KBr): $\nu(N-H)$ 3393, $\nu(C-H \text{ aromático})$ 3026, $\nu(CO)$ 1701, $\nu(C=N)$ 1643, $\nu(C-H \text{ alifático})$ 2926 y 2849, $\nu(C-H \text{ aldehído})$ 2738 cm^{-1} . UV-Vis: λ_{max} = 273 nm. ϵ = 106.8. 1H RMN (25 °C, $CDCl_3$, 200 MHz) δ (ppm) = 10.1 (1s, $\underline{C}HO$, 1H), 8.3 (1s, $\underline{H}C=N$, 7H), 7.9 (1s, \underline{H} -Ar, 4H), 7.7 (1s, \underline{H} -Ar, 12H), 3.60 (m, $\alpha\underline{C}H_2-N$, 14H), 1.70 (m, $\underline{C}H_2$, 20H) y 1.4 (m, $\underline{C}H_2$, 30H). PI9. Sólido amarillo con fórmula molecular $C_{60}H_{86}N_8$, MW = 918 g/mol, Pf: > 300 °C. IR (KBr): $\nu(N-H)$ 3425, $\nu(C-H \text{ aromático})$ 3025, $\nu(C=N)$ 1642, $\nu(C-H \text{ alifático})$ 2925 y 2850, $\nu(C-H \text{ aldehído})$ 2743 cm^{-1} . UV-Vis: λ_{max} = 274 nm. ϵ = 186.8. 1H RMN (25 °C, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) = 8.25 (1d, J_{trans} = 17.0 Hz, $\underline{H}C=N$, 4H), 7.7 (1d, J_{orto} = 7.9 Hz, \underline{H} -Ar, 8H), 3.60 (m, $\alpha\underline{C}H_2-N$, 8H), 1.65 (m, $\underline{C}H_2$, 20H), 1.3 (m, $\underline{C}H_2$, 26H), 1.3 (m, $\underline{N}H_2$, 4H).

Caracterización

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Electrothermal 9100 y en un analizador térmico "Du Pont" 1090 con celda de calorimetría diferencial de barrido (DSC), bajo condiciones experimentales de atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°/min. en un intervalo de temperatura de 25-170° C. Los espectros de IR fueron registrados en un aparato Nicolet FT-IR Magna 700 en pastilla de KBr. Los espectros de UV-vis y de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu 2401 PC y en un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50B, respectivamente con portamuestras para películas y polarizadores. Para la fluorescencia, se excitó 10 nm por abajo de la longitud de

onda del pico máximo de absorción. Los GPC se determinaron en un Cromatógrafo de Permeación en Gel de alta temperatura. “Watters”, empleando cloroformo como eluente a una velocidad de 1 mL/min y a 40 °C, se utilizó una curva de calibración en poliestireno y un detector de índice de refracción. Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN se efectuaron en un espectrómetro Jeol Eclipse 300 (300MHz), los desplazamientos químicos son expresados en ppm tomando de referencia al tetrametilsilano ($\delta=0.0$). Las películas se depositaron en láminas de vidrio y cuarzo por “spin-coating” mediante un equipo “Clay Adams”. La orientación de las películas se llevó a cabo en un aparato de orientación inducida por fricción “Rubbing” mediante tejidos sintéticos. El grado de orientación se obtuvo como dichroísmo óptico R de absorbancia o fluorescencia ($R=I_0/I_{90}$) con I_0 y I_{90} intensidad de absorbancia o fluorescencia leída a 0 y 90° con respecto a la dirección de orientación. La morfología de las películas orientadas se llevó a cabo empleando un microscopio *Carl-Zeiss LSM Pascal 5* (usando una longitud de onda de excitación de 458 nm y una potencia del láser de 0.25 mW).

Resultados y discusión

Las diferentes oligofeniliminas (PIx) se sintetizaron de acuerdo al esquema general de reacción descrito en la Figura 1.

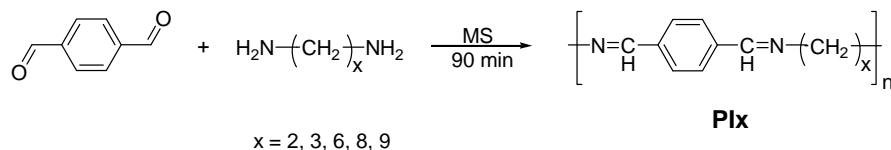


Figura 1. Ruta de síntesis de oligo y polifeniliminas (PIx) mediante la técnica de Mecanosíntesis (MS).

Los productos imínicos designados como PIx con $x = 2$ y 3 unidades metilénicas fueron insolubles, mientras que PIx con $x = 6, 8$ y 9 unidades metilénicas fueron solubles únicamente en cloroformo. Los espectros IR son congruentes con las estructuras esperadas, en particular se observa la banda de vibración del segmento imino aproximadamente en el rango de $1640 - 1643 \text{ cm}^{-1}$ confirmando que se llevó a cabo la reacción de condensación. Para los productos PI2 y PI3 las bandas son anchas sugiriendo que se trata de polímeros, sin embargo debido a su insolubilidad no se pudo determinar el peso molecular. Los espectros de ^1H RMN de PI6, PI7 y PI8 (Figura 2) confirman la estructura de los productos, es

importante mencionar que para PI6 el espectro muestra una pequeña proporción de polímero formado, el cual es evidenciado también por GPC.

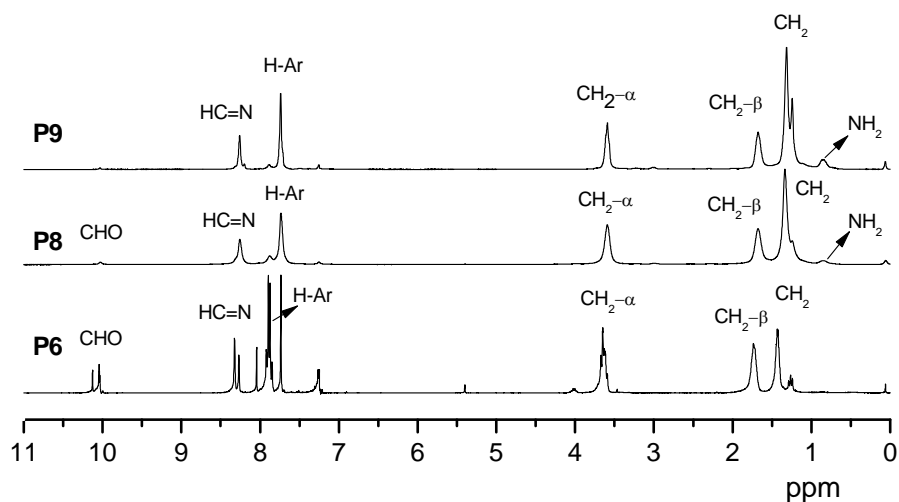


Figura 2. Espectros $^1\text{H-NMR}$ de PI6, PI8 y PI9 en CDCl_3 .

Por GPC se obtienen valores de peso molecular correspondientes a un pentámero, un dodecámero y un heptámero para los materiales PI6, PI8 y PI9 respectivamente, lo cual concuerda con los valores de integración de las señales de los espectros de RMN. Estos tres materiales absorben en el UV presentando una sola banda a una longitud de onda máxima de aproximadamente 273 nm. El estudio por fluorescencia indicó que ninguno de los tres materiales emite, esta característica los hace ser candidatos ideales para ser empleados como sustratos patrones orientadores de otras moléculas que emitan en la región del visible sin que haya problemas de reabsorción de luz. A las películas de PI6, PI7 y PI8 sobre láminas de vidrio se les realizaron pruebas de orientación molecular por “rubbing”. Se obtuvieron diferentes grados de dichroísmo en función de la molécula, las variables estudiadas fueron el número de deslizamientos, la presión aplicada y la temperatura de la película. Los mejores resultados se lograron con el PI6. Se encontró que la buena orientación lograda para este material se debía a que presenta propiedades mesomórficas, para lo cual se ha demostrado ampliamente que el rubbing es más eficiente en materiales con propiedades de cristal líquido^[14]. Así, el máximo valor de dichroísmo óptico que se obtuvo fue del orden de 3.84. Esta película orientada del PI6 se empleó como un patrón para inducir la orientación molecular de un polímero conjugado fluorescente de tipo fenil-etileno pPET3OC12-sqS^[15] al depositarse por centrifugación “spin-coating” de una solución de THF, solvente que no disuelve al PI6. La emisión de

fluorescencia se sitúa en la región del verde y se pudo comprobar que se obtiene un elevado dichroísmo óptico de emisión ($R= 4.03$ a 500 nm) [Figura 3a]. Por microscopía óptica confocal de la película se pueden apreciar las líneas de orientación [Figura 3b]. Estos resultados son muy prometedores en vista de una posible aplicación en diodos electroluminiscentes polarizados.

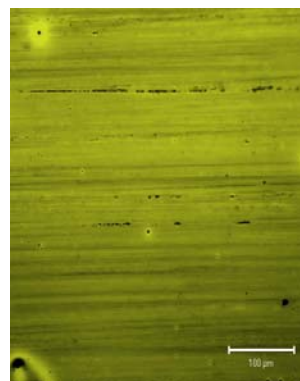
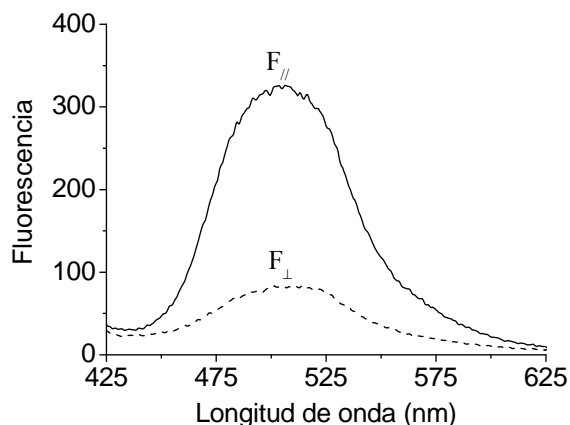


Figura 3a. Espectro de fluorescencia polarizado de pPET3OC12-sqS depositado en una película orientada de PI6.

Figura 3b. Análisis por microscopía óptica confocal de una película depositada en cuarzo del polímero pPET3OC12-sqS sobre el PI6.

Conclusiones

La mecanosíntesis constituye un método alternativo y adecuado para la formación de polímeros y oligómeros de tipo imina, con la ventaja de no requerir de la presencia de disolventes y catalizadores y sólo depende del tiempo de reacción y de la relación masa/bola de los reactivos y balines empleados durante la molienda, los cuales resultan ser factores determinantes para la formación de los productos. Los estudios de dichroísmo de los oligómeros PI6, PI8 y PI9 mostraron que los primeros dos oligómeros presentan elevados grados de dichroísmo, sin embargo el que presentó las mejores propiedades de orientación molecular fue PI6 ya que este oligómero presentó dichroísmo aún antes de ser orientado por *rubbing* y se incrementó al ser orientado a una temperatura menor a la de su punto de fusión. Los estudios de análisis confocal de la película orientada de PI6, mostraron que este oligómero al tener un elevado grado de dichroísmo, carecer de fluorescencia y formar nanopelículas con buena calidad morfológica, puede ser empleado como un patrón para inducir orientación molecular a un polímero fluorescente de tipo fenilnitileno obteniendo de esta manera emisión polarizada.

Agradecimientos. Los autores agradecen a los proyectos CONACyT CB-84586 y CONACyT U-51504R.

Referencias

- [1] Shaw J. M. and Seidler P. F. *IBM J. Res. & Dev.* Vol. 45, No. 1, January **2001**.
- [2] García M.A., Martínez G.M., Klimova T., Klimova E., Gutierrez N.M. Vazquez G.R.A. *Fullerene Science and Tech.* **2004**, 12,175-179.
- [3] Bharathan J., Yang Y. *Applied Physics Letters* Vol. 72, No. 21, May **1998**.
- [4] Rostalski J., Meissner D. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 61, **2000**, 87-95.
- [5] <http://nobelprize.org/chemistry/laureats/2000/chemadv.pdf>
- [6] a) Yu G., Zhang C., Heeger A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 64, 1540. b) Yu G., Pakbaz K., Heeger A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 3422.
- [7] Yu G., Gao J., Hummelen J.C., Wudl F., Heeger A.J. *Science* **1995**, 270, 1789.
- [8] Assadi A., Svensson C., Wilander M., Inganäs O. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 195.
- [9] Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend H., Burns P.L., Homes A.A.B., *Nature* 1990, 347, 539.
- [10] a) Tessler N., Denton G.J., Friend R.H. *Nature* **1996**, 382, 695. b) Hide F., Díaz-Garnica M. A., Schwartz B.J., Anderson M.R., Pei Q., Heeger A.J. *Science* **1996**, 273, 1833.
- [11] a) H. Schirok, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 5538-5545. b) Y. Ju, R. S. Varma, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 135-141.
- [12] B. M. Rosen and V. Percec, *Nature*, **2007**, 446, 22 March.
- [13] a) G. Demazeau, *J. Phys. Condens. Matter.*, **2002**, 14, 11031-11035. b) V. I. Levitas, *Europhys. Lett.*, **2004**, 66 (5), 687-693.
- [14] I. Moggio; J. Le Moigne; E. Arias-Marin; D. Issautier; A. Thierry; D. Comoretto; G. Dellepiane; C. Cuniberti. *Macromolecules* **2001**, 34, 7091.
- [15] E. Vazquez, A. Esquivel Aguilar, I. Moggio, E. Arias, J. Romero, H. Barrientos, J.R. Torres, M. Reyes Vega, *Mat. Sci. Eng.* **2007**, 27, 787.

Propiedades ópticas de ópalos

V. Cerdán Ramírez¹, M. Palomino Ovando¹, y F. Pérez Rodríguez²

¹*Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Postgrado en Física Aplicada, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C.P. 72570, Puebla, Pue., México.*

²*Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, C.P. 72570, Puebla, Pue., México.*

Resumen

Empleando los modelos de capas planas y de la función dieléctrica promediada en el plano, se calculan los espectros de reflexión de un cristal fotónico a base de ópalo con esferas de sílice. Estos modelos permiten aplicar el método de la matriz de transferencia para resolver las ecuaciones de Maxwell en el caso unidimensional. Comparamos las predicciones de ambos modelos para los espectros de reflectividad en las geometrías de polarización s y p .

Introducción

El interés por los cristales fotónicos está íntimamente ligado a la posibilidad de controlar de manera efectiva la propagación de luz dentro de tales heteroestructuras, en particular, a la formación de una banda prohibida fotónica (BPF) que define un intervalo de frecuencias dentro del cual dicha propagación puede ser suprimida sin pérdidas disipativas en algunas (pseudo BPF) o incluso en todas (BPF completa) las direcciones. La presencia de la BPF permite localizar la luz en determinadas regiones del espacio e influir sobre los procesos de radiación espontánea de la luz, lo cual abre nuevas perspectivas tanto en la investigación de fenómenos ópticos fundamentales como en el diseño de dispositivos no estándar de la electrónica cuántica y la tecnología de las telecomunicaciones [1].

En los últimos años, se ha estimulado el uso de ópalos artificiales como cristales fotónicos ya que son relativamente baratos y representan una alternativa fácil en comparación con las heteroestructuras foto-cristalinas fabricadas con litografía o litografía holográfica [2]. Los métodos para la síntesis de ópalos se basan en la tendencia natural de los coloides microesféricos (por ejemplo, sílice, poliestireno,

polimetil metacrilato) a auto-ensamblarse. Aunque estas estructuras poseen propiedades ópticas interesantes por sí mismas, se pueden usar como constituyentes primarios para la fabricación de heteroestructuras más sofisticadas, por ejemplo, por medio de la infiltración de materiales con un índice de refracción grande lo que alteraría sus propiedades ópticas tanto como uno quisiera. Esferas de sílice (SiO_2) y poliestireno que contienen en su interior un material semiconductor, metálico o magnético pueden sintetizarse, lo cual conduce a un acoplamiento entre las propiedades físicas de los materiales confinados en las esferas del material huésped con las propiedades fotónicas.

La utilización práctica y efectiva de estas propiedades no es posible sin una investigación tanto teórica como experimental detallada de las heteroestructuras foto-cristalinas, y sin el entendimiento cualitativo y la descripción cuantitativa correcta de los procesos de interacción del campo electromagnético con tales estructuras, incluyendo la formación del campo tanto dentro de la misma estructura como fuera de ella. Es por esto que en el presente trabajo se verifica que tan apropiados son los modelos unidimensionales (de capas planas y de la función dieléctrica promediada en el plano) para el análisis de los espectros ópticos observables en los ópalos.

Modelos unidimensionales.

Los espectros de reflexión de Bragg en la región de la banda prohibida fotónica pueden calcularse con el modelo de la función dieléctrica promediada en el plano [3]. De acuerdo con este modelo, la función dieléctrica $\epsilon(\vec{r})$ con periodicidad 3D se promedia sobre el plano y se substituye por un valor promedio que depende de la coordenada perpendicular a la del plano elegido para el promediado. En este trabajo estudiaremos el comportamiento de la pseudo BPF originada por los planos (111), por tanto, promediaremos la función dieléctrica sobre los planos cristalinos (111) y supondremos que la función dieléctrica promedio depende de la coordenada z solamente (véase figura 1). Evidentemente, este procedimiento elimina todos los efectos relacionados con la periodicidad 3D del cristal fotónico a base de ópalo. Sin embargo, como se verá más adelante, los efectos debidos a la periodicidad 1D en la dirección [111] pueden describirse cuantitativamente en el marco de este modelo.

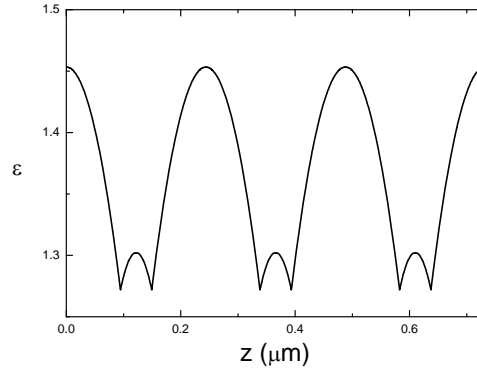


Figura 1. Permittividad promediada en el plano (111) como función de la coordenada z .

Existe otro modelo más simple de acuerdo con el cual el cristal fotónico 3D, que contenga dos clases de inclusiones en la celda unitaria, se sustituye por un medio binario de capas periódico [4], recordando el potencial de Kronig-Penney para los electrones en sólidos cristalinos. En el marco de este modelo, el medio que corresponde al material de las esferas en la estructura opalina ocupa, en cada celda unitaria, una capa con espesor $d_a = fa$, donde a es la constante de red y f es la fracción de llenado, mientras que el espacio intersticial (fondo) es modelado como una capa de espesor $d_b = (1 - f)a$ (véase la figura 2). Una estructura opalina real se compone, de hecho, de partículas esferoidales interpenetradas debido a los efectos de aglomeración y de contracción, lo cual introduce cambios en la estructura [3]. Consecuentemente, la constante de la red cúbica se reduce a un valor

$$a' = (1 - \chi)a$$

donde χ es el así-llamado coeficiente de aglomeración. Para valores pequeños de χ , la fracción de llenado está dada por [3]

$$f = f_0 \frac{1 - 3\chi^2(3 - \chi)}{(1 - \chi)^3}$$

donde $f_0 = \frac{\pi}{(3\sqrt{2})} \approx 0.74$ es la fracción de llenado para el caso de esferas en contacto (empaquetamiento compacto), es decir, en ausencia de amontonamiento.

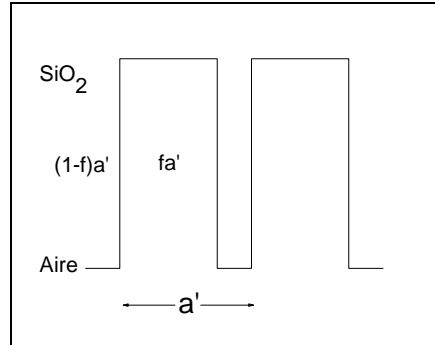
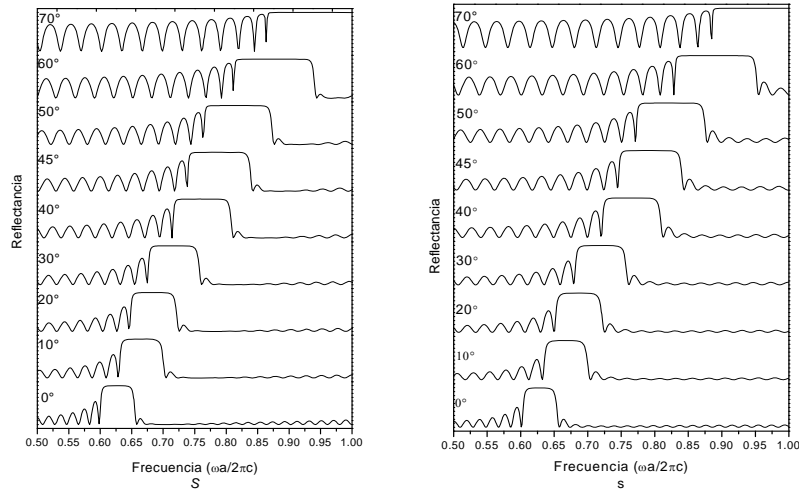


Figura 2. Dependencia de la permitividad como función de la coordenada z perpendicular a los planos (111) del ópalo.

Resultados y discusión

Se calcularon los espectros de reflectancia utilizando el método de matriz de transferencia para resolver las ecuaciones de Maxwell con las condiciones de continuidad de las componentes tangenciales del campo eléctrico y magnético en las interfaces. En el caso del modelo de función dieléctrica promediada en el plano (111) se discretizó la función $\epsilon(z)$ para obtener un sistema de multicapas en una celda primitiva unitaria y utilizar el método de matriz de transferencia.

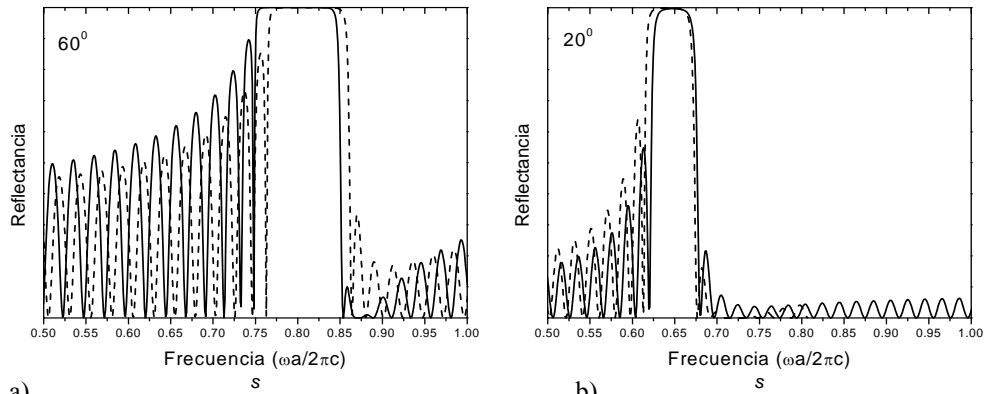
Los espectros para el caso de polarización s obtenidos por ambos métodos (véase figura 3) muestran que el gap incrementa su ancho de frecuencia corriéndose hacia el azul conforme aumenta el ángulo de incidencia. Ambos resultados presentan cualitativa y cuantitativamente un corrimiento de la brecha prohibida, las oscilaciones que aparecen se atribuyen a resonancias de Fabry-Perot en la heteroestructura de espesor finito. En los cálculos se emplearon 32 celdas unitarias.



b)

Figura 3. Espectros de reflexión para polarización s obtenidos a diferentes ángulos de incidencia empleando los modelos a) de capas con $\chi = 0.06$ y b) de la función dieléctrica promediada en los planos (111).

A continuación, se comparan las predicciones para las reflectancias de los modelos utilizados (figura 4) para polarización s observándose que existen diferencias mínimas en cuanto al ancho y la posición de la brecha prohibida.

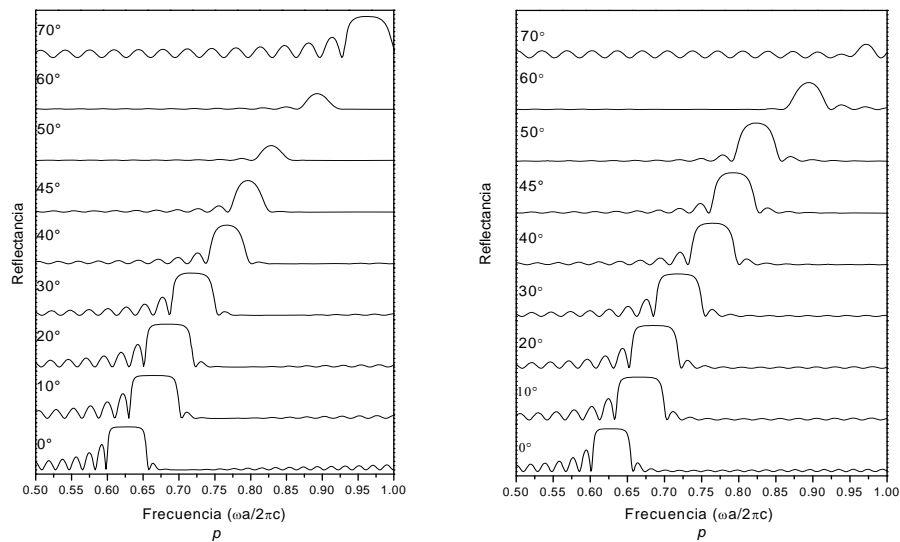


a)

b)

Figura 4. Espectros de reflectancia para polarización s obtenidos empleando los modelos de capas (línea punteada) con el parámetro $\chi = 0.06$ y de la función dieléctrica promediada en los planos (111) (línea continua) para ángulos de incidencia a) $\theta = 20^\circ$ y b) $\theta = 60^\circ$.

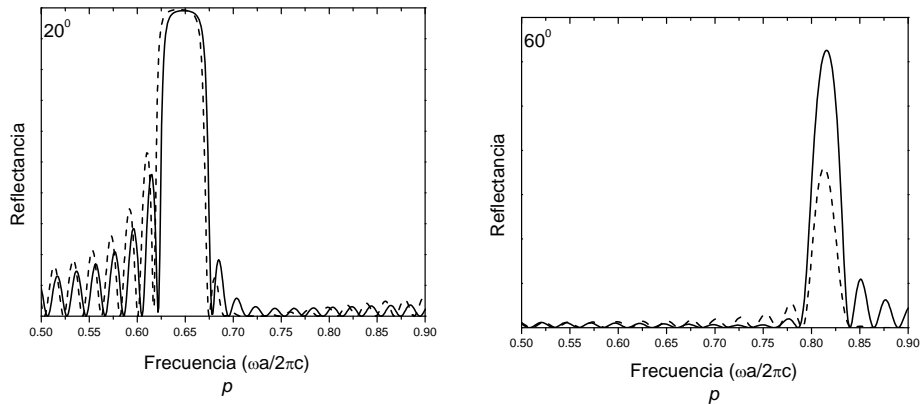
Por otra parte, los espectros de reflectancia para polarización p que se obtuvieron (véase figura 5) manifiestan que la brecha prohibida disminuye su ancho conforme aumenta el ángulo de incidencia, esta reducción ocurre con mayor rapidez en el modelo de capas planas. Como se puede apreciar, los espectros de reflexión muestran una dependencia de la polarización de los campos electromagnéticos. Tal comportamiento es similar al reportado experimentalmente [5].



b)

Figura 5. Espectros de reflexión para polarización p a diferentes ángulos de incidencia obtenidos empleando los modelos a) de capas con $\chi = 0.06$ y b) de la función dieléctrica promediada en los planos (111).

Finalmente, presentamos gráficas comparativas de los espectros para polarización p obtenidos mediante ambos modelos y que corresponden a dos diferentes ángulos de incidencia (figura 6) lo cual permite ver que tampoco existen grandes diferencias en cuanto a la ubicación y ancho del gap que predicen respectivamente ambos modelos, sin embargo, sí existe una diferencia en cuanto al valor máximo de la reflectancia la cual se hace más marcada conforme el ángulo de incidencia aumenta.



a)

b)

Figura 6. Espectros de reflectancia para polarización p obtenidos aplicando los modelos de capas (línea punteada) con el parámetro $\chi = 0.06$ y de la función dieléctrica promediada en los planos (111) (línea continua) para ángulos de incidencia a) $\theta = 20^\circ$ y b) $\theta = 60^\circ$.

Conclusiones

Aplicando el método de matriz de transferencia se obtuvieron los espectros de reflexión para cristales fotónicos a base de ópalo empleando los modelos de capas planas y de la función dieléctrica promediada a lo largo del plano (111). Con esto se pudo apreciar la dependencia de estos espectros ópticos en función de la polarización y el ángulo de incidencia. Aunque los métodos unidimensionales permiten simplificar considerablemente los cálculos y explicar la física asociada a las propiedades ópticas de los cristales fotónicos, excluyen automáticamente efectos asociados con el carácter tridimensional del cristal fotónico por lo que, aspectos como la dispersión de la luz sobre planos oblicuos pueden explicarse sólo con modelos más sofisticados.

Agradecimientos. Trabajo apoyado parcialmente por Conacyt (Proyecto SEP-2004-CO1-46425).

Referencias

- [1] J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve & Shanhui Fan, Photonic crystals: putting a new twist on light, *Nature* **386**, 143 (1997); J.G. Fleming and Shawn-Yu Lin, *Optics Letters* **24**, 49 (1999).
- [2] C. López, *Adv. Mater.* **15**, 1679 (2003).
- [3] A.V. Sel'kin, *Proceedings of 12th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology"*, 111 (2004).
- [4] V.G. Golubev, J.L. Hutchison, V.A. Kosobukin, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, J. Sloan, L.M. Sorokin, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 1062 (2002).
- [5] J. F. Galisteo-Lopez, F. López-Tejeira, S. Rubio, C. López, J. Sánchez-Dehesa, *Applied Physics Letters*, 82, 23, 4068-4070, (2003).

La estructura estática promedio de líquidos puros: Aproximación esférica media

L. López Flores, H. Ruiz Estrada

*Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
C.P. 72570, Puebla, Pue. México*

Resumen

Este es un trabajo teórico acerca de cómo se determina la forma funcional de la estructura estática promedio de un fluido puro, considerando las interacciones de Esfera Dura y de potenciales atractivos tipo Yukawa[1]. El estudio se lleva a cabo considerando las soluciones analíticas de la ecuación de Ornstein-Zernike para el modelo de esfera dura más una Yukawa. Se analizan: el factor de estructura, la función de distribución radial y la forma en que participan en estas propiedades, los parámetros que determinan las interacciones entre pares de partículas.

Introducción

Este trabajo teórico se enmarca en la teoría de líquidos simples[2]. En este esquema teórico la función de distribución radial $g(r)$ juega un papel central porque las propiedades termodinámicas (pueden determinarse a partir de ésta) están escritas en término de ella y además se mide de manera indirecta a través del factor de estructura estática $S(k)$. La función $g(r)$ está relacionada con el número promedio de partículas que están en un elemento de volumen colocado a una distancia r de la partícula ubicada en el origen de coordenadas: la cantidad $\rho g(r)d^3r$ es el número promedio de partículas en el elemento de volumen d^3r centrado en el vector de posición r .

Conocemos que $g(r)$ está relacionada con la función de correlación total a través de $h(r)=g(r)-1$ y esta magnitud a su vez está relacionada con $S(k)$ mediante la transformada inversa de Fourier. La estructura estática promedio se calcula usando la factorización de Baxter[3].

Modelo de interacción

El sistema que se estudia es un líquido puro de esferas duras de diámetro σ , en equilibrio térmico a la temperatura T y con una fracción de volumen η . La interacción entre pares de partículas es tipo Esfera Dura más un potencial tipo Yukawa atractivo, la cual está dada por el potencial:

$$u(r) = \frac{A e^{-z(\frac{r}{\sigma})}}{\sigma(\frac{r}{\sigma})} \quad \text{para } r > \sigma$$

Metodo de cálculo

La función que conecta a la función de distribución radial $g(r)$ y al factor de estructura $S(k)$ es $h(r)=g(r)-1$ de donde tomando la transformada de Fourier de $h(r)$ podemos calcular a $S(k)$ mediante la expresión:

$$S(k) = 1 + h(k) = \frac{1}{1 - C(k)}$$

Así nuestro objetivo es conocer a la función de correlación directa para Esfera Dura y para el potencial de Yukawa.

El factor de estructura estática de líquidos puros tipo Yukawa se obtiene de la solución de la cerradura de Yukawa.

Y los parámetros de la cerradura y del potencial se relacionan a través de la aproximación esférica media (MSA),

$$C(r) = -\beta u(r) \quad \text{para } r > \sigma$$

los parámetros obtenidos al aplicar la MSA son:

$$K = -\frac{A_{amplitud}}{k_B T} = -\frac{\varepsilon}{T} \rightarrow \varepsilon = 120$$

El cálculo de $c(k)$ para la interacción de Yukawa se realiza por medio de la factorización de Baxter que nos dice:

$$c(k) = Q(k) + Q(-k) - Q(k)Q(-k)$$

Donde:

$$Q(k) = \int_0^{\infty} Q(r)e^{ikr} dr$$

$$Q(r) = \begin{cases} \frac{1}{2}Ar(r - \sigma) + B(r - \sigma) + C \left(e^{-\frac{r}{\sigma}} - e^{-z} \right) + De^{-\frac{r}{\sigma}} & \text{para } r < \sigma \\ De^{-\frac{r}{\sigma}} & \text{para } r > \sigma \end{cases}$$

Para el caso de Esferas Duras, calculamos la transformada de Fourier de la función de correlación de Percus-Yevick

$$c^{ED}(x) = \begin{cases} \lambda_1 - 6\eta\lambda_2x - \frac{1}{2}\eta\lambda_3x & \text{para } x < 1 \\ 0 & \text{para } x > 0 \end{cases}$$

Resultados y discusión

Se obtiene la transformada de Fourier de la función de correlación directa $c(x)$ para esfera dura y esfera dura más una Yukawa dadas por las siguientes expresiones:

PARA ESFERA DURA:

$$C(k) = -\frac{24\eta}{k^6(1-\eta)}(P0(k) + P1(k)k\text{Sin}(k) + P2(k)\text{Cos}(k))$$

Donde:

$$\begin{aligned} P0(k) &= 3\eta((2+\eta)^2k + 4(1+2\eta)^2) \\ P1(k) &= -12\eta(2+\eta)^2 + k^2(1-6\eta+5\eta^3) \\ P2(k) &= -12\eta(1+2\eta)^2 + 3k^2\eta(-2+4\eta+7\eta^2) - \frac{k^4}{2}(2-3\eta+\eta^3) \end{aligned}$$

YUKAWA:

$$C(k) = \frac{12\eta}{k^6(k^2-z^2)}(P0(k) + P1(k)k\text{Sin}(k) + P2(k)\text{Cos}(k))$$

Donde:

$$\begin{aligned}
P0(k) &= P00 - P02k^2 - P04k^4 - P06k^6 \\
P1(k) &= P10 + P12k^2 + P14k^4 \\
P2(k) &= P20 - P22k^2 - P24k^4 - P26k^6 \\
P00 &= -24\eta z A \\
P02 &= 24\eta A + 6\eta z^2 A^2 + 24z^2\eta AB + 24\eta z^2 B^2 + 48\eta z^2 e^{-z} AC \\
P04 &= -z^2 A + 6\eta A^2 + 2z^2 B + 24\eta AB + 24\eta B^2 + 12z^2\eta B^2 + 12(z-2)\eta AD \\
&\quad + 12(1-e^{-z})(z-2)\eta AC - 24(1-e^{-z}(z-1))z\eta BC \\
&\quad + 24z^2 e^{-2z}\eta C^2 - 24z\eta BD \\
P06 &= -A + 2B + 12\eta B^2 - 24(1-e^{-z})\eta BC + 12(1-2e^{-z}+e^{-2z})\eta C \\
&\quad - 24\eta BD + 2D(-z+6\eta D) - 2C(z-12(1-e^{-z})\eta D) \\
P10 &= 24z^2\eta A^2 \\
P12 &= -z^2 A + 12\eta A^2 + 6z^2\eta AB + 12z^2\eta B^2 + 12z(1+(z-1)e^{-z})\eta AC \\
&\quad + 2z\eta AD \\
P14 &= -A + 6\eta AB + 12\eta B^2 - 6\eta AD - 12\eta B((1+(z-1)e^{-z})C + D) \\
&\quad - 6(1-e^{-z})\eta AC \\
P20 &= 24z^2\eta A^2 \\
P22 &= 24\eta A^2 - 6z^2\eta A^2 + 24z^2\eta AB + 24z^2\eta B^2 + 48e^{-z}z^2\eta AC \\
P24 &= z^2 - 6\eta A^2 + 2z^2 B + 24\eta AB + 24\eta B^2 - 12(1-e^{-z})(2+z)\eta AC \\
&\quad + 24z(e^{-z}(z-1)-1)\eta BC + 24e^{-2z}z^2\eta C^2 - 12(2+z)\eta AD \\
&\quad - 24z\eta BD \\
P26 &= A + 2B - 2e^{-z}zC.
\end{aligned}$$

Y cada una de las constantes A,B,C y D dependen del estado de equilibrio (fracción de volumen η y temperatura T) y del parámetro acumulativo $\Gamma(\eta,T)$. Con C(k) se calcula S(k) mediante la expresión:

$$S(k) = \frac{1}{1 - C(k)}$$

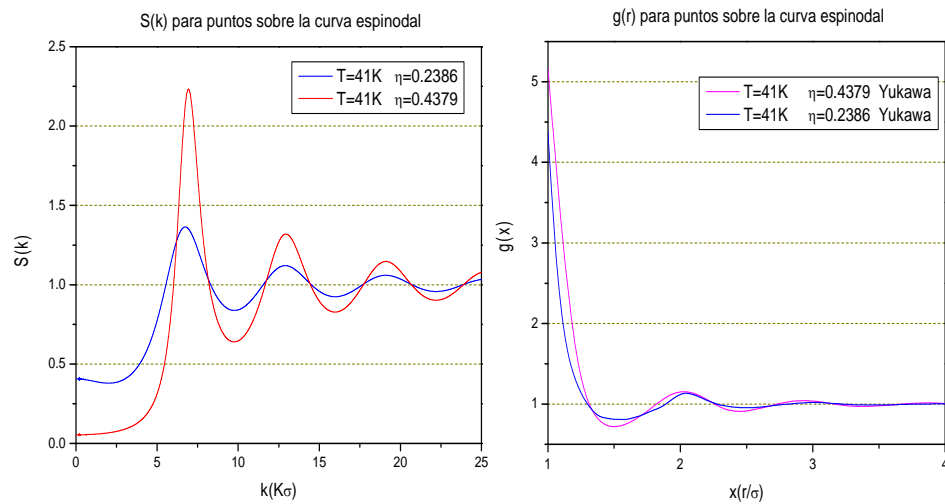
Y posteriormente se calcula g(r) mediante la expresión:

$$\begin{aligned}
g(x) &= \frac{1}{12\eta\pi} \int_0^k dk j_0(k) \left(k^2(S(k) - 1) + 24\eta(g(1^+)kj_1(k) + g'(1^+)j_0(k)) \right) \\
&\quad - \frac{g'(1^+)}{x} - 1
\end{aligned}$$

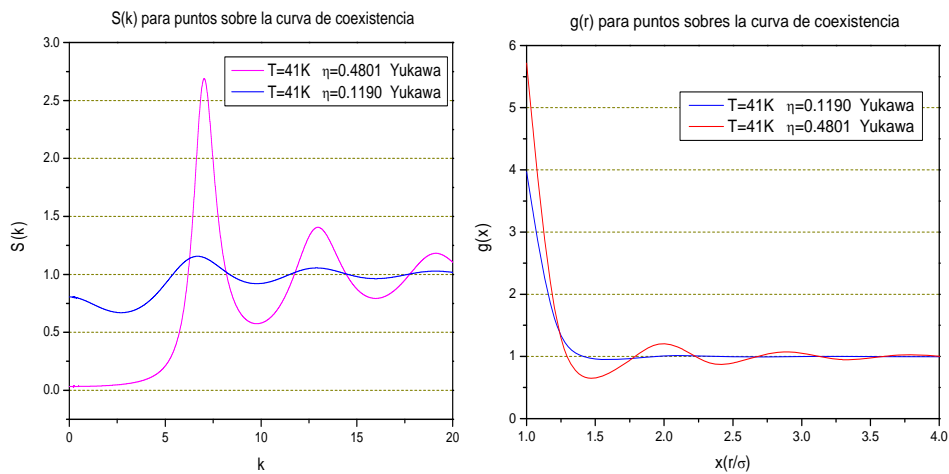
Donde $g(1^+)$ y $g'(1^+)$ son el valor de contacto y la derivada de g(r).

Esta expresión tiene la corrección del desarrollo en $S(k)$ para un número de onda grande.

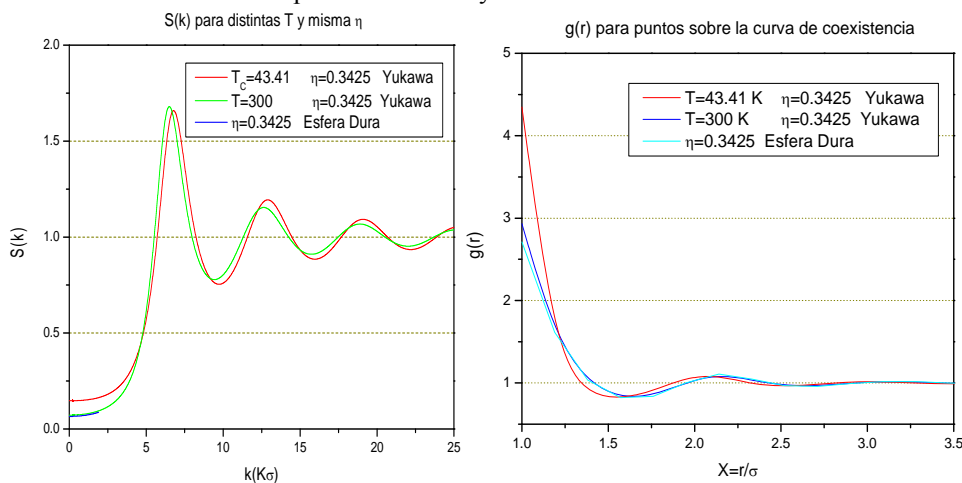
Las gráficas que se obtienen para $S(k)$ y $g(r)$ utilizando estados de equilibrio para esfera dura, la curva espinodal y la curva de coexistencia son:



Gráficas 1. $S(k)$ y $g(r)$ para el Ar y estados de equilibrio sobre puntos de la curva espinodal tomando los parámetros $z=10$ y $\epsilon=120$.



Gráficas 2. $S(k)$ y $g(r)$ para el Ar y estados de equilibrio sobre puntos de la curva de coexistencia tomando los parámetros $z=10$ y $\varepsilon=120$.



Gráficas 3. $S(k)$ y $g(r)$ para el Ar y estados de equilibrio sobre puntos de la curva de coexistencia y para esfera dura tomando los parámetros $z=10$ y $\varepsilon=120$.

Conclusiones

Podemos ver de las gráficas que tanto para $S(k)$ como $g(x)$ para puntos de equilibrio sobre la curva espinodal y de coexistencia son distintas. La función $g(x)$ nos relaciona el número promedio de partículas que están en un elemento de volumen, por lo que, para datos sobre la curva espinodal, tenemos menor número promedio de partículas que para la curva de coexistencia. Además, podemos ver que para puntos mayores que la temperatura crítica tenemos que el número promedio de partículas disminuye.

Referencias

- [1] M. Ginoza, Mol. Phys. 71, 145 (1990).
- [2] D. McQuarrie, Statistical Mechanics, First Edition, (Harper and Row, London, 1976).
- [3] R.J. Baxter, Aust. J. Phys. 21, 563 (1968).

El estado de resonancia en el compuesto ZnO dopado con impurezas de lantánidos

A. Blanca-Romero¹, J.F. Rivas-Silva²

¹ Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica s/n C.P. 04510, México, D.F.

E-mail: startunam@yahoo.co.uk

² Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C.P. 72570, Puebla, Pue.

E-mail: rivas@sirio.ifuap.buap.mx

Resumen

En el estudio de la alta correlación electrónica en sistemas cristalinos, como es el caso del material de ZnO:Eu usando el programa WIEN2k, y el del cristal de KCl:Eu usando el programa CASTEP [1], se notan las diferencias de los fundamentos teóricos de sus metodologías de Muffin-Tin (MT) para el primero y del desarrollo en ondas planas del segundo. La primera, al usar la separación espacial entre el comportamiento atómico dentro de las esferas de MT y el espacio restante, permite considerar las interacciones entre las funciones de ondas locales con las del exterior (mencionadas en concreto como la posible hibridización de los orbitales locales con los estados electrónicos relacionados con las bandas del sólido). Mientras tanto, la aproximación de ondas planas con el uso de pseudopotenciales aparentemente no contiene tal interacción. Esto da lugar a poder manejar la hibridización directamente bajo el esquema de MT, mientras que en la aproximación de ondas planas se deberán desarrollar cálculos numéricos del programa utilizado para poder considerarla. Hacemos aquí una comparación del estudio del ZnO dopado con Eu con ambas metodologías para mostrar estas consideraciones.

Introducción

Estudiar materiales con alguna impureza por medio de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) [2] se complica debido a que en la realidad, dichos materiales llegan a tener una impureza en proporción de un millón de los átomos de la matriz receptora. Esto es difícil de modelar y se acepta trabajar con modelos simplificados con ayuda del concepto de supercelda, en la que se ubica la

impureza en un lugar conveniente y con cierto número de átomos del cristal receptor, el cual debe ser grande para poder evitar las interacciones entre las impurezas vecinas, que aparecen cuando esa celda se repite en el espacio.

En el modelado de sólidos, se utilizan distintas metodologías que están implementadas en los códigos de trabajo como lo son los utilizados en este trabajo, WIEN2k y CASTEP.

En el primer caso, en el código WIEN2k se emplea la aproximación de Muffin-Tin (MT) la cual consiste en la partición del espacio de la celda unitaria en esferas que no se traslapan entre sí centradas en cada sitio atómico y en la parte intersticial entre cada una de ellas, como se muestra en la Fig.2. En la zona (I) se resuelve el problema electrónico como en un átomo, y en la zona (II), se considera que la distribución electrónica se puede desarrollar en ondas planas, al tomar a los electrones como cuasilibres. Al obtener las soluciones del sistema total de esta manera, por condiciones a la frontera en las superficies de las esferas, se tiene una solución general de la función de onda como combinación lineal de una base de funciones formadas en trozos por la parte atómica y la parte de las ondas planas. La combinación lineal óptima se obtiene de la solución de las ecuaciones de la teoría DFT [2].

En al segundo caso, dentro del código CASTEP, se aplica la metodología de los pseudopotenciales ultra-suaves (USP de Vanderbilt) [5]. La naturaleza fermiónica de los electrones implica que cada estado electrónico del sistema debe ser ortogonal a cualquier otro. A medida que se van llenando estados, esta condición de ortogonalidad fuerza a que sus funciones de onda tengan un número creciente de nodos. Esto aumenta dramáticamente el ancho del espectro de Fourier, y de ahí el número de ondas planas que se necesitan para representar esas funciones. Muchos de esos nodos caen en la “región de core” cerca de los núcleos. Por otra parte, las funciones de onda en esta región interna del core relativamente no cambian según el ambiente químico del átomo y muchos de los estados más bajos de energía se localizan en esta región.

Con estas consideraciones en mente, en la aproximación de los pseudopotenciales los electrones cuyas funciones de onda son localizadas en la región de core son removidos del cálculo, y reemplazados por un potencial efectivo el cual, cuando se combina con el potencial coulombiano nuclear, es llamado pseudopotencial (PP). Como las funciones de onda de los electrones sobrantes deben ser ortogonales sólo entre sí, al usar los PP el número de nodos se reduce del que hay sin esta aproximación. Los PP se construyen de manera que las funciones de onda afuera de

la región de core no cambien respecto a los cálculos con todos los electrones. El uso de pseudopotenciales reduce de manera dramática el número de ondas planas requeridas para representar las funciones de onda [1].

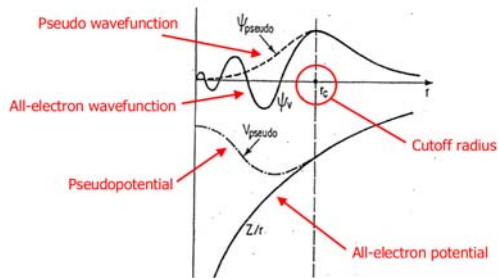


Fig1: Pseudopotencial y su función de onda

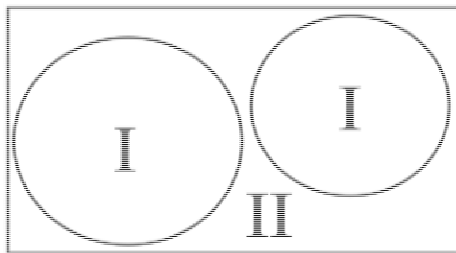


Fig.2 : Partición de la celda unitaria en esferas atómicas (I) y partes intersticiales (II).

Encontrado una serie de fenómenos que no son observados en otro tipo de materiales. Uno que es importante para nuestro trabajo es el Efecto Kondo. Dicho fenómeno fue explicado por Jun Kondo en 1960, considerando la dispersión electrónica debida a un ión magnético que interactúa con el *spin* de los electrones de conducción. Este proceso genera un segundo término en el desarrollo de la expresión matemática de la resistividad eléctrica de estos materiales que se incrementa logarítmicamente cuando la temperatura se disminuye a una cierta temperatura crítica T_k .

Para el estudio de los efectos antes mencionados, las metodologías de cálculo que existen actualmente no trabajan bien todavía, ya que al ser ellas en general teorías de campo medio, las pequeñas fluctuaciones en la energía electrónica y sus efectos correspondientes no son tomadas en cuenta de manera correcta, aunque DFT la contemple a través de un potencial de correlación. De ahí que se deben

En general, la presencia de cualquier átomo de tierra rara en un material, entrando ya sea de manera estequiométrica o como dopante, por la presencia de sus electrones *f* altamente localizados, provoca distintos fenómenos físicos muy interesantes. Entre ellos se pueden mencionar el Efecto Kondo, la transición Mott, o el cambio de fase α - γ de varios metales como el Ce y el Pu. En el caso entrar como dopantes, generan aplicaciones importantes como los láseres YAG, los materiales luminiscentes utilizados para la detección de la radiación, o los cátodos fluorescentes fríos de Neón, por mencionar algunas.

En el estudio de metales con impurezas magnéticas, se ha

implementar correcciones en esa metodologías, como la que viene implementada en el código WIEN2k, llamada aproximación LDA+U, la cual agrega un término de correlación de Hubbard U al hamiltoniano del sistema. Esta corrección a la Correlación no ha sido implementada aún en el código CASTEP [1].

En este trabajo se presentan comparaciones entre resultados obtenidos con el código WIEN2k y el CASTEP. Con ambos se estudian las propiedades electrónicas de dos compuestos: el semiconductor ZnO dopado con Eu y el aislante KCl dopado con el mismo ión. Se quiere dar una explicación de la aparición del fenómeno de resonancia Kondo en el primer caso (que se muestra en las gráficas de DOS como una pequeña campana Lorentziana alrededor del nivel de Fermi del sistema), y su ausencia en el segundo caso. Para ello se analizan las Densidades de Estados (DOS) de los orbitales f de ambos sistemas. Al trabajar en el código WIEN2k con distintos valores del término de correlación de Hubbard U, se observa el despliegue de las bandas de energía f y la presencia de dicha resonancia. En cambio trabajando con el código CASTEP, se puede ver en las DOS que no aparece dicha resonancia a pesar de usar el mismo átomo dopante.

Desarrollo

Se construye el modelo de supercelda que se muestra en la fig.3, para el estudio del compuesto ZnO:Eu. El parámetro de red es de $a = b = 6.498 \text{ \AA}$ y $c = 10.41 \text{ \AA}$, y hay 7 átomos de Zn, 8 de O y uno de Eu. La red de Bravais es hexagonal (grupo espacial: 156 P3m1 con 6 grupos de simetría).

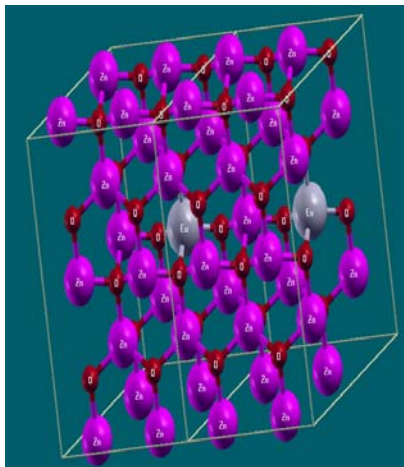


Fig.3 Supercelda con 16 átomos

Radio de MFT	1.6 Bohrs y 1.8 Bohrs para Modelos 2,3,4.
Número de Puntos k	100
Rango de la Ventana de Energía	-17 Ry y 10.5 Ry
Potencial	GGA (Aproximación de Gradiente Generalizado de Perdew-Burke-Ernzerhof 96) con una separación de energía entre los estados de valencia y de coraza de -6 Ry.

Fig.4: Especificaciones en WIEN2k en este caso Modelo3.

En nuestros cálculos con Castep, se usaron los Pseudopotenciales Ultrasuaves de Vanderbilt [5], con un potencial de DFT tipo GGA. Enseguida se muestran las gráficas obtenidas para la DOS total y la DOS de los orbitales f con $U=0$ Ry con WIEN2k y con CASTEP.

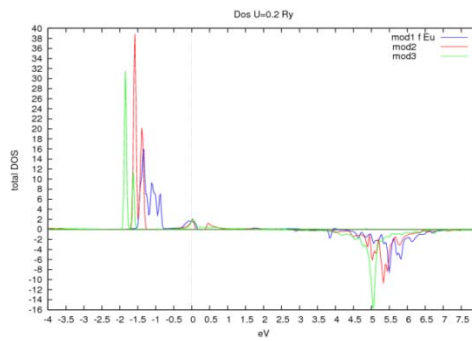


Fig.4 La línea verde representa el Modelo 3.

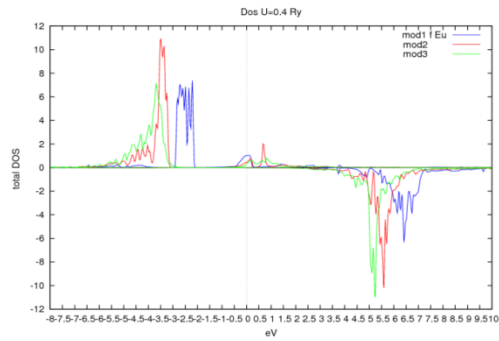


Fig.5 La DOS de los orbitales f calculada con CASTEP.

En el caso del programa WIEN2k, se hicieron cálculos desde el valor de correlación de $U=0.1$ Ry hasta $U=0.4$ Ry para notar como se abren las bandas y ver con más claridad la presencia de la *Resonancia Kondo*. Aquí se presentan las gráficas con los valores de U indicados.

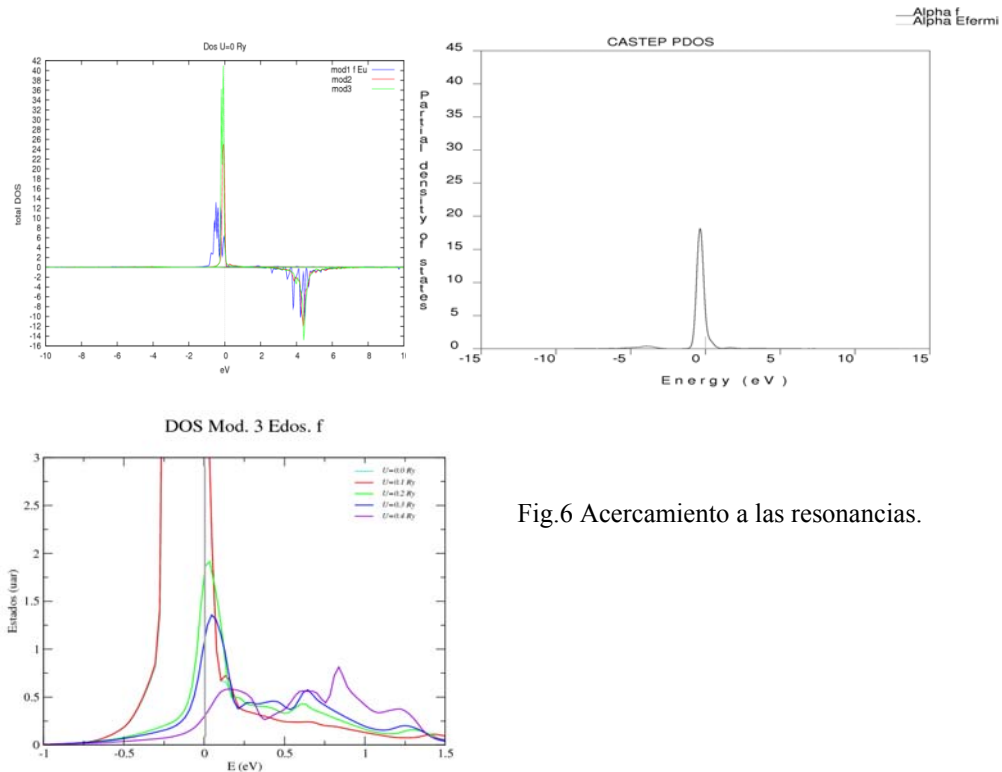


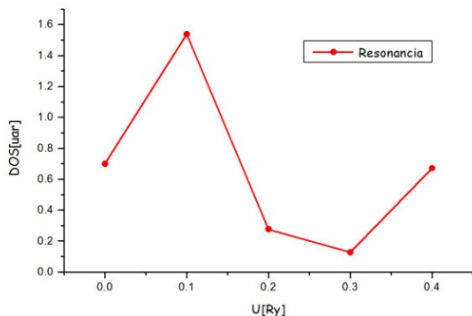
Fig.6 Acercamiento a las resonancias.

Tab.1 Valores de los cruces de las resonancias con la Energía de Fermi (EF).

U[Ry]	DOS [uar]
0.0	0.70004
0.1	1.536808
0.2	0.27581
0.3	0.12665
0.4	0.670701

De acuerdo con la Tabla.1, se observa que la altura de la resonancia varía de modo que crece de U=0 Ry a 0.1 Ry. A 0.3 Ry disminuye, y aumenta de nuevo a U=0.4 Ry.

Valor de la Resonancia Sobre EF para Valores de U



La resonancia mencionada se ha atribuido en la literatura [3 ,6] a un proceso de dispersión junto con una hibridización. El primero es la dispersión que sufren los electrones cuasi-libres del semiconductor (que ocupan estados cerca del nivel de Fermi) debida a la impureza del Eu, que genera un pozo de potencial en el que chocan. Esto provoca un estado metaestable dentro del potencial, con un tiempo de vida media del orden de \hbar/Γ [6]. En lo

que se refiere a la hibridización, se genera por la existencia de la probabilidad de los electrones de la impureza de salir del pozo a ocupar estados de conducción del compuesto. Su contribución es manifiesta en el hamiltoniano de Anderson, donde es un factor importante para la aparición de la resonancia.

Elementos teóricos de la Resonancia Kondo

El caso de la presencia de un átomo magnético dentro de un metal, se puede describir en términos fenomenológicos a través del Modelo de Anderson [3]:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + E_f (n_{f\uparrow} + n_{f\downarrow}) + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} [V_{\mathbf{k}f} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{f\sigma} + V_{\mathbf{k}f}^* c_{f\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}] + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} \quad (1)$$

Si se usa la Ec. (1) para diagonalizar la matriz de la función de Green $G^0(E) = (E - H)^{-1}$ del sistema, renormalizando la interacción de la impureza con el medio electrónico, se obtiene la densidad de estados local en el sitio de la impureza, que resulta tener la forma de una Lorenziana con su mitad de ancho Γ [4].

$$G_{ff}^0(E) = \frac{1}{E - E_f - |V_{sdf}|^2 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E - E_{\mathbf{k}}}} ; \quad n_f^0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ff}^0(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_f)^2 + \Gamma^2} \quad (2)$$

Nótese que en el cuarto término de la Ec.(1) se tiene la contribución de la hibridización. Su presencia es muy importante para la resonancia y se ha clasificado en tres distintas intensidades, aunque sólo una de ellas es la que permite la resonancia de Kondo: El *Acoplamiento Fuerte de valencia mixta* (donde la carga y los espines de los defectos están ligados a los del medio, y donde la hibridización y el intercambio Kondo son relevantes), *Acoplamiento débil de valencia mixta* [4] (aquí las cargas y los espines de la impureza tienen un comportamiento local y no son relevantes ni la hibridización ni el intercambio Kondo), *Acoplamiento Intermedio de valencia mixta* (el espín de las impurezas tiene un comportamiento local y las cargas no. Aquí la hibridización no es relevante, cuando el intercambio Kondo sí lo es).

Conclusiones

- En el compuesto KCl:Eu estudiado en WIEN2k no se ve la aparición de la resonancia de Kondo, ni con U ni sin ella. Siendo el KCl un cristal iónico, no hay suficiente carga intersticial para generar la hibridización con los electrones f de las impurezas. (lo que sí sucede en el semiconductor Zn).
- En el ZnO:Eu la resonancia aparece por el efecto de hibridización. Esto se entiende por un lado como el efecto de dispersión de los electrones del ZnO sobre las impurezas, generando un cambio de fase en las funciones de onda de los mismos y que lleva a una distribución Lorenziana de sus estados.

Esto es modelado con el término de hibridización del hamiltoniano de Anderson (1).

- Nótese que dicha hibridización genera un estado metaestable para el sitio de la impureza con un tiempo de vida media \hbar/Γ . El manejo de la dispersión ya sea con métodos perturbativos o con renormalización, permite el cálculo de la forma de la resonancia Kondo. En WIEN2k, el efecto es considerado implícitamente al tenerse que satisfacer las restricciones de frontera de la aproximación de MT. Es decir, al acoplar correctamente las ondas planas del exterior con las funciones atómicas del interior sucede una clara influencia de una parte de la onda sobre la otra, traduciéndose esto en la hibridización misma.
- En el caso del trabajo con CASTEP, como hemos visto, no se nota una resonancia porque en primer lugar aparecería bajo el pico principal f del E_u y se ocultaría por él. Para notarla, se necesitaría utilizar una corrección tipo Hubbard U para desplazar un poco el pico f y ver si apareciera la resonancia. Sin embargo, al usar CASTEP la aproximación de los pseudopotenciales junto con ondas planas, no hay influencia de la parte externa sobre la interna, ya que los pseudopotenciales quedan definidos desde un principio.

Referencias

- [1] Manual del Programa CASTEP, CERIU ver 4.2. Accelerix Inc., 2002.
- [2] Peter Blaha et al. User guide, wien2k an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. 2001.
http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf.
- [3] Guiseppe Grosso and Guiseppe Pastori Parravivini, Solid State Physics. (Academic Press, Cambridge University Press, 1st edition, 2003).
- [4] G. Kolitar and Qimiao Si. arXiv:cond-mat/9307061v1 29 Jul 1993.
- [5] D. Vandervilt, Phys. Rev. B **32**, 8412 – 8415 (1985).
<http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/>.
- [6] Albert Messiah. Quantum Mechanics Vol.1. 1996.

On the conformal curvature spinor in topological four-dimensional gravity

J.F. Tlapanco-Limón, R. Cartas-Fuentevilla

*Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, BUAP, Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur
Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, C.P. 72570, Puebla, Pue.*

Abstract

Topology plays an important role in gauge theories, in particular for Yang-Mills and quantum gravity. Under self-duality conditions some kind of topological non trivial configurations have been related to instantons in Yang-Mills theory and Gravity. Recently it has been shown that self-duality conditions are not necessary, for assuring the existence of these topological configurations of gauge fields, in particular for the Kodama state, commonly related to instantons.

On the other hand, Capovilla, Dell and Jacobson proposed a spinorial formalism in which the basic gravitational variable is a self-dual 2-form and where the self-dual condition forces the conformal curvature spinor to be zero.

In this work we discuss some highlights about the conformal curvature in Topological Gravity (TG) where we could disregard self-duality conditions and to have no restrictions over the conformal curvature spinor.

Introduction

Several field theories have topological terms, like Yang-Mills or Gravity theory, which do not contribute to the classical dynamics, however possess special symmetries with relevant geometric information[1], and the study of the topological sector has shown how to extract physical information from those terms. In this way, Topological Quantum Field Theories (TQFT) could lead us to physical quantum information[2].

On the other hand, the Spinorial formalism, developed by Penrose[3] and Plebanski[4], is a useful tool for Gravity in which we can rewrite Gravity without metric.

The spinorial gravity formalism proposed by Capovilla, Dell and Jacobson[5] relates Gravity and TG. The authors work with one chiral gravity action and give a new interpretation of the Samuel ansatz[6].

The goal of this work is to avoid the restrictions imposed over one important gravitational geometric object: the conformal curvature spinor.

4-D Spinorial Gravity

The two-component spinorial formalism describes a 4-dimensional real vector space endowed with an inner product as a subspace of the tensor product of two complex vector spaces $(\mathbb{C}(2) \otimes \dot{\mathbb{C}}(2))$, where the signature of the vector space provides the isomorphism between the complex spaces. The spinor algebra works in those latter spaces exploiting in an efficient way the symmetry (or antisymmetry) of the tensor objects defined in the 4-dimensional space[4].

Each real vector index is exchanged by 2 indexes (one for each complex space). In this way a 1-covariant tensorial field V^a is described in the spinorial formalism by $V^{A\dot{A}}$, where $a=0,1,2,3$; $A=0,1$ and $\dot{A}=\dot{0},\dot{1}$.

Then, familiar geometric structures like a 2-form local basis $(\Sigma^{ab} = e^a \wedge e^b)$, the Weyl tensor (C_{abcd}) and the 2-form curvature (R^a_b) are written as

$$\begin{aligned}\Sigma^{ab} &\rightarrow \Sigma^{AB} \varepsilon^{\dot{A}\dot{B}} + \Sigma^{\dot{A}\dot{B}} \varepsilon^{AB}, \\ C_{abcd} &\rightarrow C_{\dot{A}\dot{B}\dot{C}\dot{D}} = \Psi_{ABCD} \varepsilon_{\dot{A}\dot{B}} \varepsilon_{\dot{C}\dot{D}} + \Psi_{\dot{A}\dot{B}\dot{C}\dot{D}} \varepsilon_{AB} \varepsilon_{CD}, \\ R_{ab} &\rightarrow R_{AB\dot{A}\dot{B}} = R_{AB} \varepsilon_{\dot{A}\dot{B}} + R_{\dot{A}\dot{B}} \varepsilon_{AB},\end{aligned}$$

where the Levi-Civita symbol $(\varepsilon^{AB}) = (\varepsilon_{AB}) \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ and plays the *role* of the *metric* in $\mathbb{C}(2)$, Ψ_{ABCD} is called the conformal curvature spinor as well.

The two-component spinor formalism provides us a useful description of four-dimensional gravity. Capovilla *et al.*[7] start from the Palatini gravity action writing one chiral spinorial action depending on the (1-form) spin connection $\omega_{A\dot{A}}$ and with a cosmological constant Λ

$$S[\Sigma^{AB}, \omega_{AB}, \Psi_{ABCD}] = \int \left[R_{AB} \wedge \Sigma^{AB} - \frac{1}{2} \Psi_{ABCD} \Sigma^{AB} \wedge \Sigma^{CD} - \frac{\Lambda}{6} \Sigma^{AB} \wedge \Sigma_{AB} \right], \quad (1.1)$$

where $R_{AB} = d\omega_{AB} - \omega_{AC} \wedge \omega^C_B$.

The equations of motion derived are

$$\Sigma^{(AB} \wedge \Sigma^{CD)} = 0, \quad (1.2)$$

$$D\Sigma^{AB} = 0,$$

$$(1.3)$$

$$R_{AB} - \frac{\Lambda}{3} \Sigma_{AB} - \Psi_{ABCD} \Sigma^{CD} = 0. \quad (1.4)$$

The first equation relates the self-dual 2-forms to the dual basis,

$$\Sigma^{AB} = \varepsilon_{\dot{A}\dot{B}} e^{A\dot{A}} \wedge e^{B\dot{B}}.$$

Equations (1.3) and (1.4) are solved if we use the Samuel ansatz[6]

$$R^{AB} = \frac{\Lambda}{3} \Sigma^{AB}, \quad (1.5)$$

plus the condition for self-dual gravitational instantons (a restriction over the conformal curvature spinor),

$$\Psi_{ABCD} = 0. \quad (1.6)$$

Results and Discussion

We start from the topological gravity action [8] given by the Pontrjagin first class,

$$\text{Tr}(\varepsilon^{\alpha\beta\mu\nu} R_{\alpha\beta} R_{\mu\nu}) \rightarrow *(R^{ab}) \wedge R_{ab},$$

where $*$ is the Hodge's star operator. Then we arrive to a topological gravity chiral action,

$$S[\omega_{AB}] = 2 \int_M R^A{}_B \wedge R^B{}_A, \quad (1.7)$$

where

$$R^A{}_B = \left[\Psi^A{}_{BCD} - \frac{1}{24} R(\varepsilon^A{}_C \varepsilon_{BD} + \varepsilon^A{}_D \varepsilon_{BC}) \right] \Sigma^{CD} + w^A{}_{B\dot{C}\dot{D}} \Sigma^{\dot{C}\dot{D}}. \quad (1.8)$$

Only if the vacuum Einstein's equations and the self-dual condition (1.6) were valid, the expression (1.8) would be reduced to (1.5). In this case our topological action (1.7) coincides with (1.1) and

$$\Psi_{ABCD} = 0, \quad (1.9)$$

$$w^A{}_{B\dot{C}\dot{D}} = 0, \quad (1.10)$$

$$R^A{}_B = - \left[\frac{1}{12} R \right] \Sigma^A{}_B. \quad (1.11)$$

However in the topological sector neither the Einstein's equation nor (1.6) would be valid. Therefore in this sector the conformal curvature spinor is a richer structure than (1.6). For example if we have a Lorentzian signature, the *Petrov classification* of space-times for conformal gravity could be used by topological gravity. Within the spinorial formalism this classification gives us the number of independent principal spinors $(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A, \delta_A)$ in such a way that

$$\Psi_{ABCD} = \begin{cases} \alpha_{(A} \beta_B \gamma_C \delta_{D)} & \text{Type G} \\ \alpha_{(A} \alpha_B \beta_C \gamma_{D)} & \text{Type II} \\ \alpha_{(A} \alpha_B \beta_C \beta_{D)} & \text{Type D} \\ \alpha_{(A} \alpha_B \alpha_C \beta_{D)} & \text{Type III} \\ \alpha_{(A} \alpha_B \alpha_C \alpha_{D)} & \text{Type N} \end{cases}$$

This relation between the curvature, principal spinors and Killing vectors could give a clue in the search of the topological quantum gravity theory.

Conclusions

We show that within 4-dimensional topological gravity theory the conformal curvature spinor is a richer structure than (1.6), it is because the Samuel ansatz, Einstein's equations and self-dual gravitational instantons conditions are not valid over the whole topological sector for gravity. In this sense, the two-component spinor formalism not only makes easier the study of topological gravity, it makes easier the study of 4-dimensional topological quantum gravity as well.

In forthcoming works we shall show that the relation between the conformal curvature spinor and the principal spinors gives us a natural way to relate the conformal curvature and the Killing vector fields, and could contribute in the clarification of the topological quantum field theory.

We acknowledge the financial support of CONACyT, Mexico. J.F.T-L would like to thank Professor G. Torres del Castillo for his invaluable guide in the two-component spinorial formalism.

References

- [1] A. Belavin et al, Phys Lett. 59B, **85** (1975)
- [2] E. Witten, Phys. Lett. B 206, **601** (1988); A. Nakamichi, I. Oda and A. Sugamoto, Phys. Rev.D, **44**, 12 (1991); H. Kodama, Phys. Rev. D **42** (1990).
- [3] R. Penrose and W. Rindler, *Spinors and space-time vol. 1 y 2.* (Cambridge University)
- [4] Torres del Castillo, *Spinors in four-dimensional spaces* (Springer)
- [5] R. Capovilla, J.Dell and T. Jacobson, Class. Quantum Grav. **8**, **41** (1991).
- [6] H. Ikemori, Introduction to two form gravity and Ashtekar formalism, *Workshop on Quantum Gravity and Topology*, Tokyo, Japan (1991).
- [7] R. Capovilla and T. Jacobson, Phys. Rev. Lett., **63**, **21** (1989)
- [8] Cartas-Fuentevilla and A. Escalante, *Trends in Mathematical Physics Research*, pgs. 95-111. (Nova Science Publishing)

A connection-based approach to topological gravity

J. M. Solano Altamirano and R. Cartas Fuentevilla
*Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, Benemérita Universidad Autónoma de
Puebla, Apdo. Postal J-48, 72570 Puebla, Pue., México*
E-mail: jmsolano@sirio.ifuap.buap.mx

Abstract

We present a candidate for a new formulation of a metric-independent and conformally-invariant topological gravity theory. We propose an elliptic complex describing this approach of topological gravity in order to perform the analysis of its corresponding moduli space. As a first step, we try to reformulate the work of Perry *et. al.* by means of restating the elliptic complex in terms of deformations of the connection instead of trace-free metric variations. Once we have accomplished this, we will be able to calculate the dimension of the moduli space by invoking the Atiyah-Singer index theorem. Afterwards, we will try to remove the self-dual condition in the curvature Weyl tensor. Theoretical evidence suggests that self-dual condition is not required for non-trivial field perturbations to exist neither for the finiteness of the dimension of the moduli space.

Introduction

In recent years, topology has had a great influence in several branches of physics, including Yang-Mills theories and gravity [1]. In particular, the instanton moduli space has been widely studied using differential topological methods, as well as many other topological properties. The latter are studied in order to obtain new topological invariants for classifying manifolds.

There exist different approaches of topological formulations of gravity theory, see for example [1,2]. Unfortunately, it is unclear whether or not they are true topological theories, since for a theory to be of topological character it is necessary to be metric-independent.

In reference [1], Perry *et. al.* claim that their formulation is topological and conformally invariant. However, this approach exhibits a strong metric-dependence.

In fact, all of the approach is based on deformations of the metric. Other approaches are metric-independent but not conformally invariant, for instance [3].

Metric and metricity condition, connection, (Weyl) curvature

Traditionally, the spaces that are studied in General Relativity are those endowed with a connection (therefore, with a curvature) and a metric tensor. Furthermore, it is quite often considered the study of spaces endowed with a (pseudo-)Riemmanian connection, *i. e.* spaces where the connection satisfies the relation (called metricity condition):

$$\nabla_c g_{ab} = 0. \quad (1)$$

With this condition, together with the requirement of the vanishing of the torsion, one can find the relation between connection and the metric tensor:

$$\Gamma^a_{bc} = \frac{1}{2} g^{as} (\partial_b g_{sc} + \partial_c g_{bs} - \partial_s g_{bc}). \quad (2)$$

As usual, the Riemann tensor is defined by

$$R^a_{bcd} = \partial_c \Gamma^a_{bd} - \partial_d \Gamma^a_{bc} + \Gamma^a_{sc} \Gamma^s_{bd} - \Gamma^a_{sd} \Gamma^s_{bc}, \quad (3)$$

and the Weyl tensor as

$$C^{ab}_{cd} = R^{ab}_{cd} - 2\delta^{[a}_{[c} R^{b]}_{d]} + \frac{1}{3} \delta^{[a}_{[c} \delta^{b]}_{d]} R. \quad (4)$$

As a note, we mention that the action for General Relativity is the Einstein-Hilbert's:

$$\int_M \sqrt{|g|} R dx^4, \quad (5)$$

where $g = \det(g_{ab})$, and $R = g^{ab}R^s_{asb}$. Applying the minimal action principle, taking g_{ab} as the dynamical field, yields the Einstein equations.

Gravitational instantons

In this memoir, we shall be focused on a case inspired by the work of Perry *et. al.* [1]. The difference will be that we try to perform the analysis of the moduli space considering the connection and the metric as two *a priori* unrelated structures of the manifold. Of course, it is not the only approach that attempts to be metric-independent, neither the most important, but we consider it as a good starting point.

a) Metric-based approach

In reference [1], Perry *et. al.* start with the action

$$\int_M dx^4 \sqrt{|g|} C_{abcd} * C^{abcd} , \quad (6)$$

which is conformally invariant. We note that this action is, under certain assumptions, proportional to the first Pontrjagin number, and therefore associated with the Hirzebruch's signature, which is a topological invariant. At first glance, the action (6) looks metric-dependent, however, performing all the explicit calculations (recalling that in the definition of the $*$ operator is included a $|g|^{1/2}$ term as well as the term g^{-1} in the expression of the totally antisymmetric Levi-Civita tensor with all contravariant indexes) one obtains indeed a metric-independent action.¹

Likewise we note that the complete topological sector is described by an action different from (6). However, we will make the same assumptions that Perry *et. al.* do. We will use the action (6) because it is the closest analogue to the Yang-Mills treatments, and due to the action (6) describes a theory that is topological and conformally invariant.

Later, in their paper, Perry *et. al.* analyze the moduli space of gravitational instantons. It is proposed the elliptic complex

¹ We thank to the referee of this memoir for pointing this out to us.

$$0 \xrightarrow{D_{-1}} \Omega_{11} \xrightarrow{D_0} \Omega_{22} \xrightarrow{D_1} \Omega_{40} \xrightarrow{D_2} 0, \quad (7)$$

where Ω_{11} , Ω_{22} and Ω_{40} are the spaces of (in spinorial representation) the infinitesimal coordinate transformations, the trace-free metric variations and the anti-self-dual part of Weyl tensor; D_{-1} is the inclusion operator,

$$[D_0 \xi]_{ABAB} \equiv \frac{1}{2} (\nabla_{AA} \xi_{BB} + \nabla_{BB} \xi_{AA} + \nabla_{AB} \xi_{BA} + \nabla_{BA} \xi_{AB}), \quad (8)$$

$$[D_1 \delta g]_{ABCD} \equiv \frac{1}{2} \left[-\nabla_{(A} (\overset{A}{\nabla} \overset{B}{\nabla}) + \Phi_{(AB}{}^{\overset{AB}{}}} \right] \delta g_{CD)AB}, \quad (9)$$

and D_2 is the zero operator.

Then the authors utilize this elliptic complex to perform the calculation of the dimension of gravitational instanton moduli space. We do not deepen further in this matter now because our work is at a stage where we have not finished all the calculations, and because what we have reviewed shall suffice to explain what we have explored.

b) Metric-independent approach

We propose that at least some of the relevant properties of topological gravity, including the finiteness of the dimension of the moduli space, can be calculated in terms of the deformations of the connection only. In order to do this, it is necessary to study the following complex (it remains to prove that it is elliptic):

$$0 \xrightarrow{i} T^1(M) \xrightarrow{D_0} T_2^1(M) \xrightarrow{D_1} T_{3-}^1(M) \xrightarrow{\pi_{\pm}} 0, \quad (10)$$

where $T^1(M)$, $T_2^1(M)$ and $T_{3-}^1(M)$ are the spaces of infinitesimal coordinate transformations, the space of type (1,2) and (1,3) tensors where variations of the connection and variations of curvature live in, respectively. i is the inclusion operator,

$$[D_0 \xi]^a{}_{bc} \equiv \xi^s \delta R^a{}_{csb} + \xi^s \nabla_b \delta \Gamma^a{}_{sc} - \delta \Gamma^s{}_{bc} \nabla_s \xi^a + \delta \Gamma^a{}_{sc} \nabla_b \xi^s, \quad (11)$$

$$[D_1 \delta \Gamma]^a{}_{bcd} \equiv \pi_- \circ \delta \mathcal{R}^a{}_{bcd} = \pi_- \circ (\nabla_d \delta \Gamma^a{}_{cb} - \nabla_c \delta \Gamma^a{}_{db}), \quad (12)$$

and $(\pi_-) \pi_+$ projects out the (anti-)self-dual part of the deformation of the Riemann tensor.

Up to this stage, we do not consider the connection as a function of the metric tensor. Nevertheless, we have successfully arrived to the expressions showed above without considering metric-dependence of the connection. As we can see, the complex (10) does not exhibit dependence on the metric in any of its components. Instead, we take into account only the deformations of the connection and variations of curvature as members of the complex. In addition, we can see that within the cohomological data (which we can define from the complex) are included the metric-independent deformations of the connection (and deformation of the curvatures generated by them). The metric-dependent case should be recovered by imposing the metricity condition (1) to the connection. We have not performed these calculations at this time.

Once we have proved that the complex (10) is elliptic, we expect being able to calculate the dimension of the moduli space by invoking the Atiyah-Singer index theorem. Again, it is work to be done in a near future.

Partial Conclusions and Perspectives

At first glance, the metricity condition can be applied at last in order to reproduce the standard approach to topological gravity. Our formulation has the advantage of metric-independence, which is required for constructing a true topological version of General Relativity. In addition, our formulation is conformal invariant.

Once we have proven ellipticity of the complex, we will proceed to calculate the dimension of the moduli space of our theory. Then we will study the pure topological phase, i.e., beyond instantons. It may happen, similarly as in a previous work [5], that self-dual condition is unnecessary for many properties of the moduli space to be valid.

Acknowledgments. We acknowledge the financial supports of CONACyT, México.

References

- [1] M. Perry and E. Teo, *Nuc. Phys B* **401** (1993) 206 and references there in.
- [2] E. Witten, *Commun. Math. Phys.* **117** (1988) 353; C. G. Torre, *Phys. Rev. D* **41** (1990) 3620
- [3] R. Capovilla, J. Dell, T. Jacobson and L. Mason, *Class. Quantum Grav.* **8** (1991) 41.
- [4] E. Witten, *Phys. Lett. B*, **206** (1988) 601.
- [5] Fluctons, J. M. Solano-Altamirano and R. Cartas-Fuentevilla, *IJGMMP*, In press. E-print: hep-th/0606064.

Aplicación de películas de poli(3-hexiltiofeno) como protectores contra la corrosión del acero AISI 1018 en medio ácido (H₂SO₄ 0.5 M)

M.G. Medrano Baca¹, M.E. Nicho Díaz^{1*}, U. León-Silva², J.G. González Rodríguez¹, J. Escalante García³, M. Güisado Rodríguez¹

¹*Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, UAEMor, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209, Cuernavaca, Morelos, México. FAX: +52-777-3297984.*

²*Instituto de Investigaciones Eléctricas, Av. Reforma # 113, Temixco, C.P. 62490, Morelos, México. *e-mail: menicho@uaem.mx*

³*Centro de Investigaciones Químicas, UAEMor, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209, Cuernavaca, Morelos, México.*

Resumen

El poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) se sintetizó por oxidación directa del monómero comercial 3-hexiltiofeno, con FeCl₃ como oxidante. Las películas se depositaron sobre sustratos de acero AISI 1018 por medio de la técnica de drop-casting (depósito por goteo), los depósitos se hicieron sobre la superficie pulida a espejo sin tratar y tratadas con ácido 2(3-tienil-etilfosfeno) (monocapa, promotor de la adhesión). Se determinó el grado de adherencia recubrimiento/sustrato y el espesor de los recubrimientos. La resistencia a la corrosión se midió con un potencióstato, se realizaron Curvas de Polarización, Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), como medio corrosivo se utilizó una solución de H₂SO₄ 0.5 M a temperatura ambiente.

Los resultados indican que las películas de P3HT mejoraron la resistencia a la corrosión del acero AISI 1018, se observó que el P3HT sin promotor de adhesión presentó mejores características protectoras contra la corrosión que las películas depositadas sobre el acero con promotor de adhesión, sin embargo, con el promotor se mejoró considerablemente la adherencia. Se obtuvieron imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) en donde se observó que la película sin promotor tenía una superficie más homogénea con granos más pequeños que las películas con promotor, en las cuales se observó una mayor porosidad y granos más grandes y poco uniformes. Además, se obtuvieron imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en donde se observaron los productos de corrosión obtenidos en las películas de P3HT depositadas sobre el acero pretratado.

Palabras clave: Poli(3-hexiltiofeno), películas, corrosión y acero AISI 1018.

1. Introducción.

En 1984 Deberry y Viehback fueron los primeros en reportar la posibilidad de usar polímeros conductores como posibles protectores contra la corrosión de metales [1], posteriormente en 1989, Smyrl y sus colaboradores [2] reportaron que los politiofenos (PTs) podían ofrecer protección a la corrosión en ambientes agresivos.

Los polímeros conductores pueden sintetizarse tanto por método químico como electroquímico, pero la desventaja del método electroquímico es que los polímeros sintetizados no son procesables en solución. En años recientes, la electropolimerización de tiofenos y sus derivados han atraído mucha atención, ya que se pueden producir películas uniformes del polímero en superficies de metal noble por síntesis electroquímica, con buena estabilidad, comparadas con otros polímeros conductores [3]. Sin embargo, el valor tan alto del potencial de oxidación de los tiofenos, constituye una desventaja sustancial para la síntesis electroquímica de las películas de PTs en los metales oxidables a altos potenciales de oxidación. La región del potencial más allá de +0.90 V se puede considerar como la región activa de la disolución para el acero al carbono [4]. No obstante, ha habido algunas tentativas para su aplicación en usos anticorrosivos. S. Ren y otros, alcanzaron la síntesis del P3MT en acero inoxidable y mostraron que la película protegió al sustrato eficientemente usando una solución de ácido sulfúrico 1N [5]. Tüken y sus colaboradores, demostraron que la síntesis electroquímica del politiofeno, no se puede alcanzar en el acero al carbono en ACN-LiClO₄ por la técnica de voltametría cíclica, porque el electrodo no se puede pasivar y su disolución continúa mientras que se produce la oxidación del monómero [4]. U. Rammelt y sus colaboradores, mostraron que la electrodeposición de películas de polimetiltiofeno en el acero al carbono reducen la velocidad de corrosión, pero no pueden pasivar la superficie del metal [6]. Sin embargo, el poli(3-metiltiofeno) fue electropolimerizado sobre el acero inoxidable 430 y se observaron buenas propiedades anticorrosivas en una solución de ácido sulfúrico 1 N [6]. León y col. depositaron poli(3-octiltiofeno) sobre acero y trataron térmicamente los recubrimientos. Encontraron que a una mayor temperatura de recocido existía una mayor protección contra la corrosión en NaOH 0.5M [7]. En otro estudio, Benabdellah y col. Estudiaron el efecto del trifeniltin2-tiofeno-carboxilato (TTC) sobre la corrosión del acero en ácido clorhídrico. Encontraron una mayor eficiencia del TTC a una mayor concentración del inhibidor [8].

En el presente estudio, se utilizó un polímero conductor muy prometedor debido a sus buenas propiedades fisicoquímicas [9 y 10], el P3HT. Éste polímero se sintetizó y depositó químicamente debido a que el costo de aplicación industrial es más barato en comparación con el método electroquímico. Así mismo, se estudió la factibilidad de aplicación del P3HT como recubrimiento protector contra la corrosión del acero AISI 1018. Para mejorar la adherencia entre recubrimiento/sustrato, el P3HT se depositó sobre una superficie metálica tratada con un promotor de la adhesión. Las pruebas de corrosión se realizaron en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M.

2. Parte experimental

Se utilizó el monómero comercial 3-hexiltiofeno (3HT, Aldrich) destilado para la síntesis química del polímero. El sustrato fue una hoja de acero AISI 1018 de $10 \times 10 \times 3$ mm. Para la realización del electrodo utilizado en las pruebas corrosivas, se soldó un alambre de cobre de 10 cm a las hojas de acero con una soldadora de punto (HOTSPOL Tc welter). Posteriormente, las hojas soldadas fueron encapsuladas en resina acrílica MG 40 Crystal. Por último, la cara expuesta de la hoja de acero (cara no soldada) fue pulida a espejo, lavada con jabón neutro, enjuagada con agua destilada y se secada con aire caliente (aprox. 40 °C).

El P3HT se obtuvo por oxidación directa del 3HT usando cloruro férrico (FeCl_3) como oxidante [11]. Se utilizó FeCl_3 anhidro (Aldrich) disuelto en CHCl_3 , este se agregó lentamente al 3HT, disuelto también en CHCl_3 . La mezcla de la reacción se agitó a temperatura ambiente por 24 horas. El producto se precipitó en metanol, posteriormente se filtro y se lavó con metanol, ácido clorhídrico (al 10 %), agua destilada y acetona. El producto final se secó en aire a 50 °C. Por último, se realizó una extracción con cloroformo para separar la parte soluble del polímero obtenido.

Algunos sustratos de acero se sometieron a un pretratamiento con el promotor de adhesión ácido 2(3-tienil-etilfosfono), éste consistió en sumergir los sustratos de acero pulidos a espejo en una solución de ácido sulfúrico al 2% y peróxido de hidrógeno al 30% (solución piraña) para promover la formación de grupos OH sobre la superficie del metal. Una vez tratados con la solución piraña, se sumergieron en una solución de ácido 2(3-tienil-etilfosfono) 0.1M durante una hora, con el objetivo de formar una monocapa del promotor de adhesión en la superficie metálica. De esta manera, se tuvieron dos lotes de electrodos, un lote con sustratos sin tratar y otro pretratado con el promotor de la adhesión.

Las películas del P3HT se depositaron sobre los sustratos de acero AISI 1018 sin y con pretratamiento por medio de la técnica de drop-casting (depósito por goteo); la concentración de la solución fue de 15 mg de P3HT por ml de solvente (tolueno). Se hicieron pruebas de adherencia a los recubrimientos de P3HT por medio del método de trama cruzada, el cual consiste en cortar la superficie polimérica en forma de una malla con un espacio entre líneas de 1mm (de acuerdo a la norma ASTM D3359) y posteriormente pegar una cinta adhesiva tipo *double tape* sobre la superficie cortada y por último despegar la cinta y evaluar el grado de adherencia recubrimiento/sustrato mediante la norma antes mencionada. El espesor de los recubrimientos se midió con un micrómetro marca MITUTOYO.

La solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0.5M) se preparó con reactivos químicos grado analítico. Las curvas de polarización se realizaron usando un potenciostato de ACM Instruments controlado por una computadora a una tasa de escaneo de 1mV/s en una celda electroquímica de tres-electrodos con un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y una barra de grafito como electrodo auxiliar, el electrodo de trabajo fueron los sustratos con las películas de polímero. El área expuesta del espécimen fue de 1.0 cm². Se hicieron curvas de polarización, con un escaneo de -300 mV a 2000 mV durante una hora. Las curvas de resistencia a la polarización lineal (LPR), fueron obtenidas polarizando el electrodo a partir de -10 mV a +10 mV con respecto al potencial libre de corrosión (E_{corr}), a una tasa de escaneo de 1 mV/s. Las pruebas duraron 24 horas.

Las pruebas electroquímicas de impedancia fueron realizadas usando una señal con una amplitud de 10 milivoltios y un intervalo de frecuencia de 0.1-100KHz. Estas medidas se realizaron con un potenciostato modelo PC4 300 Gamry.

Finalmente, se realizó un estudio morfológico de la superficie del acero sin recubrir y recubierto con el P3HT antes de las pruebas de corrosión mediante un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, modo tapping) y después de las pruebas de corrosión por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, filamento de tungsteno).

3. Resultados y discusión.

La figura 1 muestra las pruebas de adherencia obtenidas de las películas de P3HT sobre el acero AISI 1018; **a)** sin promotor de adhesión **b)** con promotor de adhesión, el P3HT sin promotor de adhesión presenta adherencias muy pobres, sin embargo una vez que se trata la superficie del acero con el ácido 2(3 tienil-

etilfosfona), la adherencia del polímero mejora considerablemente. El espesor promedio de las películas fue de 0.013mm.

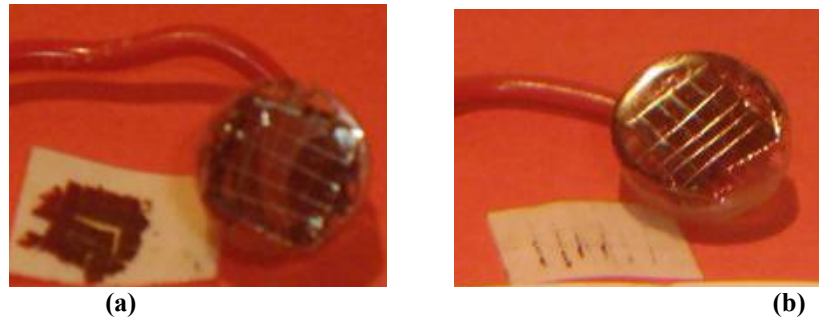


Figura 1. Pruebas de adherencia **a).** P3HT sobre acero 1018 sin promotor **b).** P3HT sobre acero 1018 con promotor

La figura 2 muestra las imágenes de AFM de las películas del P3HT depositadas sobre el acero AISI 1018; **(a)** sin promotor de adhesión, **(b)** con promotor de adhesión, ambas películas presentan una morfología granular, sin embargo en la película sin promotor de adhesión, se observan granos más pequeños, homogéneos y compactos mientras que en la película con promotor de adhesión, se observa una morfología menos homogénea, mayor tamaño de grano y mayor porosidad. Lo anterior sugiere que la película sin promotor al ser más compacta, impide de manera más efectiva el paso de los iones agresivos a la interfase metal-recubrimiento, protegiendo más de los efectos corrosivos.

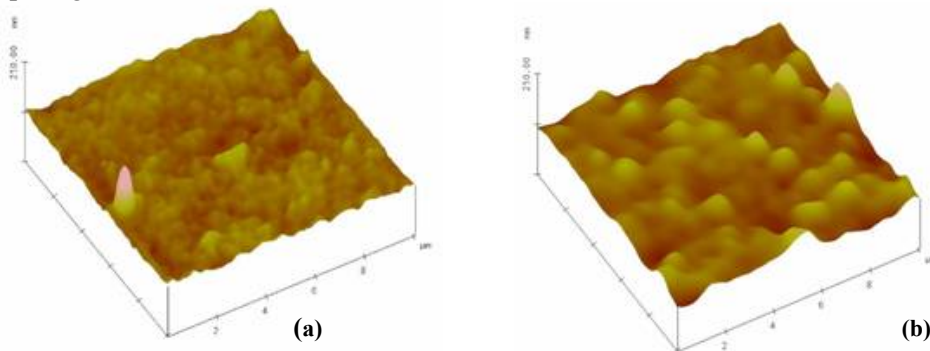


Figura 2. Imágenes de AFM de películas del P3HT: (a) Sobre acero AISI 1018 sin promotor de adhesión y (b) Sobre acero AISI 1018 con promotor de adhesión.

La figura 3 muestra las curvas de polarización corridas para los sustratos de acero AISI 1018 pulido a espejo sin recubrimiento y recubiertos con las películas del P3HT con y sin promotor de la adhesión, utilizando como medio corrosivo H₂SO₄ 0.5M, la cuantificación de la tasa de corrosión de las curvas mostradas en la figura 3, han sido evaluadas en términos del potencial de corrosión (E_{corr}) y de la corriente de corrosión (I_{corr}), en ésta se observa que los valores de I_{corr} de los sustratos recubierto con P3HT son más bajos que los correspondientes al acero sin recubrir, indicando una resistencia a la corrosión por los dos materiales estudiados. La densidad de corriente anódica fue en dos órdenes de magnitud más negativa para el P3HT con y sin promotor de adhesión con respecto al acero sin recubrir.

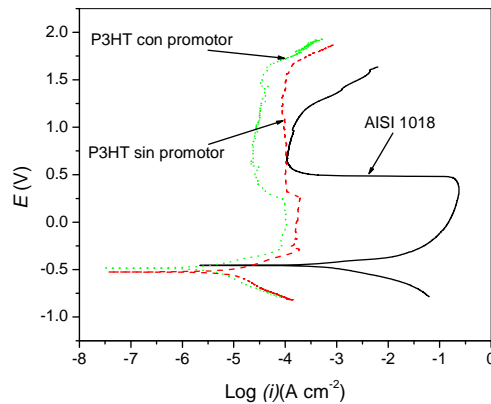


Figura 3. Curvas de polarización para el acero AISI 1018 sin recubrimiento y los sustratos con películas de P3HT sin promotor de adhesión y con promotor de adhesión en solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0.5M).

Por otro lado, la corriente crítica (I_{crit}) para el acero recubierto con P3HT con promotor de la adhesión es un poco más bajo que el P3HT sin promotor, el cual a su vez es más bajo en tres órdenes de magnitud que el acero sin recubrir. Se observa también una región de pasivación en los tres casos. El valor del potencial de pasivación es más negativo en 250 mV en ambos recubrimientos con respecto al acero sin recubrir. El intervalo de pasivación fue entre 250 a 1600 mV para ambos recubrimientos mientras que para el acero sin recubrir el intervalo de pasivación está entre 500 y 1200 mV. El potencial de picadura del acero sin recubrir fue de 1200 mV y mientras que para el P3HT con y sin promotor fue de 1600 mV.

La resistencia a la corrosión también se evaluó mediante los cambios de la resistencia a la polarización lineal (R_p) en una solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄).

La figura 4 muestra que la R_p del acero sin recubrir es más baja que la que se observa con los recubrimientos, se puede apreciar que los valores de R_p para los tres materiales va decreciendo con el tiempo hasta llegar a estabilizarse, sin embargo para el P3HT sin promotor se tienen los valores de R_p más altos, inicialmente de 30,000 Ohms/cm² estabilizándose a las 3 hr en 4,000 Ohms/cm², el P3HT con promotor de adhesión presenta una R_p inicial de 3,000 Ohms/cm² estabilizándose a las 5 hrs. a 400 Ohms/cm², mientras que el acero sin recubrir, presenta un valor de R_p inicial de 60 Ohms/cm², el cual se estabiliza a las 7 hrs. en 20 Ohms/cm².

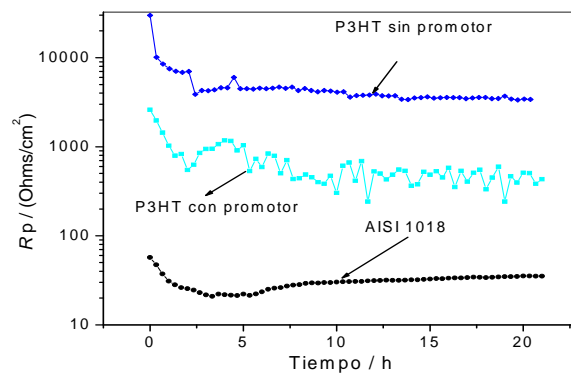


Figura 4. Cambio de la resistencia a la polarización lineal LPR a diferentes tiempos para las películas de P3HT sobre el AISI 1018 en solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0.5M).

Se realizaron pruebas de Impedancia AC al acero sin recubrir y a los sustratos recubiertos con P3HT con y sin promotor de la adhesión en una solución ácida (H₂SO₄ 0.5M) en diferentes tiempos de exposición. La figura 5 muestra los diagramas de Nyquist y Bode (frecuencia vs. ángulo de fase) obtenidos del **a)** acero sin recubrir, **b)** P3HT sin promotor de adhesión y **c)** P3HT con promotor de adhesión. Los espectros obtenidos muestran en todos los casos un semicírculo, indicando un comportamiento capacitivo del sistema. El diámetro del semicírculo para el acero AISI 1018 sin recubrimiento fue un orden de magnitud más pequeño que el que se obtuvo para los sustratos recubiertos. El diámetro del semicírculo se asocia con la resistencia a la polarización (R_p) y la velocidad de corrosión, mientras más grande sea R_p más baja será la velocidad de corrosión. Así pues, cuando se recubrió el acero con el P3HT disminuyó la velocidad de corrosión. Los diagramas de Nyquist para los sustratos de acero recubiertos con películas poliméricas de P3HT (figura 5b y 5c) muestran en alta frecuencia (al inicio de la prueba), una línea cuasi-vertical, la cual corresponde a un comportamiento difusivo (impedancia

Warburg), esto es debido a que la concentración superficial de una especie activa electronegativa (impedancia de una reacción catódica tal como la reducción del oxígeno) cambia durante el ciclo de la CA (corriente alterna). Esta impedancia Warburg es adicional a la resistencia de la transferencia de carga del proceso, que se presenta como un semicírculo presionado a frecuencias bajas (1 kHz a 0.1 Hz). El diámetro del semicírculo disminuyó con el en tiempo en los tres casos, indicando que la velocidad de corrosión aumenta mientras transcurre el tiempo.

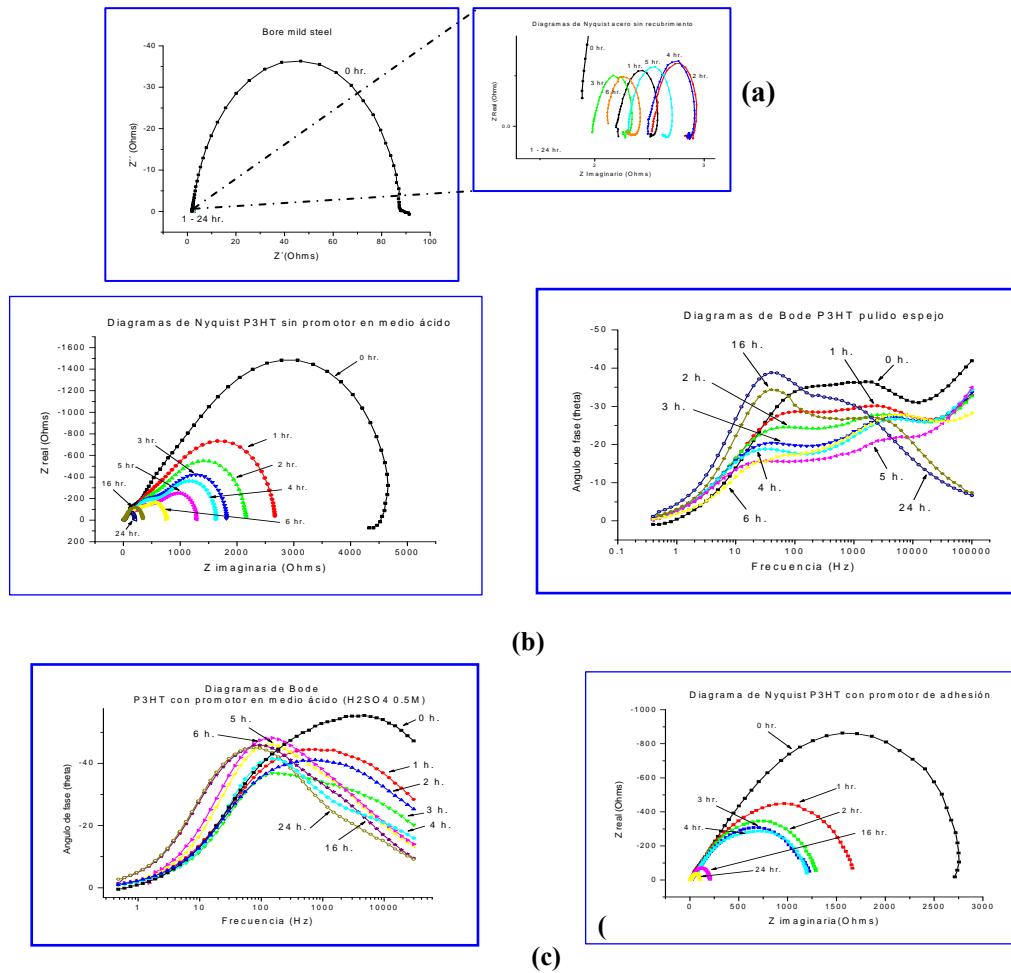


Figura 5. Se muestran los diagramas de Nyquist y Bode (frecuencia vs. ángulo de fase) para (a) acero AISI 1018 sin recubrir (b) P3HT sin promotor de la adhesión (c) P3HT con promotor de adhesión en función del tiempo de inmersión en una solución de acida H_2SO_4 0.5M .

En el caso de la película del P3HT sobre el acero AISI 1018 sin promotor de adhesión (figura 5b), los diagramas de Bode muestran por lo menos dos picos en 2000 Hz y alrededor de los 100 Hz. El pico en 100 Hz cambia de lugar hacia frecuencias más bajas con el tiempo. Por otro lado el pico que está en 2000 Hz cambia de lugar hacia frecuencias más altas. La presencia de estos dos picos es indicativa de una película protectora. Para los sustratos con P3HT con promotor de adhesión, se puede considerar solo un pico alrededor de los 100 kHz, lo cual es indicativo de que no existe la presencia de una capa protectora.

La magnitud de la impedancia disminuye continuamente con el tiempo para ambas películas, pero esta magnitud sigue siendo más alta que la obtenida para el acero sin recubrimiento.

Lo anterior se corroboró por microscopía de SEM. Las figuras 6a y 6c muestran las películas del P3HT depositadas sobre el acero sin y con promotor de la adhesión, respectivamente, antes de las pruebas de corrosión, mientras que las figuras 6b y 6d muestran las películas depositadas sobre el acero sin y con promotor, respectivamente, después de haber sido sometidas a las pruebas de corrosión durante 24 horas. En este caso se puede observar que la película del P3HT depositada sobre el acero sin promotor después de las pruebas de corrosión presenta en zonas localizadas ampollamiento (etapa previa a la picadura). Por otro lado, en la imagen de la película de P3HT sobre el acero con promotor después de las pruebas de corrosión, se observan ampollas, algunas reventadas y productos de corrosión, indicando una menor protección comparada con el P3HT depositado sobre el acero sin pretratar.

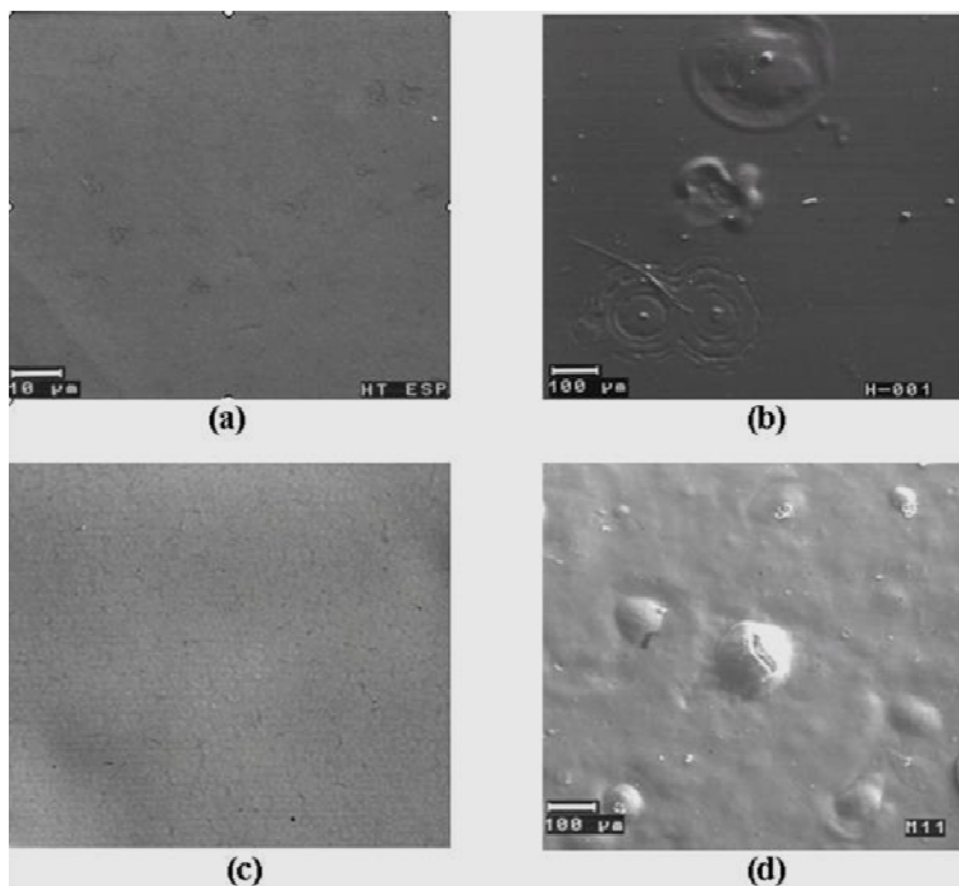


Figura 6. Imágenes de SEM (a) P3HT/AISI 10118 sin promotor de la adhesión antes de la pruebas de corrosión, (b) P3HT/AISI 10118 sin promotor después de las pruebas de corrosión, (c) P3HT/AISI 10118 con promotor antes de la pruebas de corrosión y (d) P3HT/AISI 10118 con promotor después de las pruebas de corrosión.

Conclusiones

Las películas de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) sobre acero AISI 1018 sin promotor de la adhesión presentan mejores características protectoras contra la corrosión a pesar de tener adherencias muy pobres. Las películas depositadas sobre el acero con promotor de adhesión mejoraron las características protectoras con respecto al acero sin recubrir, sin embargo no superaron las películas depositadas sobre el acero sin el

promotor de adhesión, a pesar de haber mejorado considerablemente la adherencia. Lo anterior se aprecia en los resultados de LPR y de Impedancia, y se corrobora con las imágenes de SEM que muestran una superficie del acero más degradada en las películas recubiertas con el P3HT con promotor, ya que a pesar de que la película no se desprendió, se observa por debajo de esta una deformación del acero. Lo anterior probablemente se deba a que las películas depositas sobre el acero con el promotor de adhesión presentaron una mayor porosidad, haciendo la película más permeable al ambiente agresivo.

Agradecimientos.

Los autores agradecen por su apoyo financiero a CONACYT (proyecto No. 52598) y a Mary Cruz Reséndiz por las imágenes de AFM.

Referencias

- [1] D.W.Deberry, A. Viehback, in: E Mccafferty, CR.Clayton, J. Oudar (Eds.), The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ, 1984, pp. 308-323.
- [2] Z. Deng, W.H. Smyrl, H.W. White, J. Electrochem. Soc. 136 (8) (1989) 2152,
- [3] U. Barrch, F. Beck, Syn. Met. 55 (1993) 1638.
- [4] T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, Progress in Organic Coatings 51 (2004) 205-212.
- [5] S. Ren, D. Barkey, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1021.
- [6] U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth, Electrochimica Acta 46 (2001) 4251-4257.
- [7] U. Leon-Silva, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M.E. Nicho, V.M. Salinas-Bravo, J.G. Chacon-Nava, A. Martinez-Villafañe, Corrosion Science 52 (2010) 1086-1092.
- [8] M. Benabdellah, A. Yahyi, A. Dafali, A. Aouniti, B. Hammouti, A. Ettouhami, Arabian Journal of Chemistry, In Press (2010).
- [9] Nathan J. Gerein, Michael D. Fleischauer, Michael J. Brett, Solar Energy Materials and Solar Cells, In Press (2010).
- [10] David E. Motaung, Gerald F. Malgas, Christopher J. Arendse, Siphon E. Mavundla, Clive J. Oliphant, Dirk Knoesen, Solar Energy Materials and Solar Cells 93 (2009) 1674-1680.
- [11] Keibooms R, Menon R and Lee K 2001 Handbook of Avanced Electronic and Photonic Materials and Devices vol 8 (New York: Academic).

Mecanosíntesis en húmedo de nanopartículas de FeAl

E. Garcia de León^a, C. Angeles-Chávez^b, G. Rosas-Trejo^c.

^a*Facultad de Química, UNAM,
Coyoacán, México D. F., 04510, MEXICO.*

^b*Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No 152, Col. San Bartolo
Atepehuacan, México D. F., 07730*

^c*IIM-UMNSH, Santiago Tapia 403, Centro, Apdo. postal 888. Tel. (443) 3223500-4032.*

Resumen

Polvos de intermetálico FeAl, han sido procesados empleando molienda mecánica en húmedo. Dicho material después de 6 hr. de proceso muestra una significativa reducción en el tamaño de cristal. Esto como consecuencia de la repetida soldadura en frío que provee la molienda mecánica de alta energía. Aunado a la fragilización por clivaje, que provee la humedad del medio, trae como resultado una importante reducción en el tamaño de cristal hasta rangos nanométricos (1 - 100 nm). La muestra es preparada, primeramente empleando aleado mecánico para la formación del intermetálico a diferentes tiempos. Los polvos obtenidos fueron caracterizados empleando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), así como microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los patrones de difracción de rayos X sugieren una disminución en el tamaño de cristal en función del tiempo de molienda. La técnica de contraste Z empleada en TEM confirman la obtención de nanopartículas FeAl.

Introducción.

Las nanopartículas como una nueva rama de la investigación en materiales, tienen actualmente mucho auge, siendo una de las más estudiadas las del Fe. Esto debido a sus aplicaciones en diversas áreas tales como: la electrónica, óptica, catálisis, ferrofluidos así como almacenamiento de datos. Sus propiedades novedosas están ligadas estrechamente a los tamaños de partícula. Otra forma de mejorar el desempeño de tales partículas es la unión del elemento base como es el caso del Fe, con Al, elemento que brinda excelentes propiedades de resistencia a la oxidación y corrosión, trayendo como consecuencia un material con propiedades combinadas con buenas propiedades mecánicas, a altas temperaturas. Un primer reto es la

síntesis de dicho material. La fabricación de nanopartículas ha sido realizada empleando diferentes métodos de síntesis: descarga de arco, condensación de vapor químico, síntesis química y molienda mecánica entre otros [1-3]. Todos los métodos antes mencionados tienen sus limitaciones, sin embargo, la molienda mecánica (MM) presenta ciertas ventajas, que la proyectan como un método simple y económicamente atractivo para la producción de nanoestructuras. En pasadas investigaciones [4-6] se ha estudiado la fragilización ambiental que sufren los intermetálicos FeAl, donde la humedad del medio ambiente reacciona con el Al desprendiéndose hidrógeno monoatómico de alta fugacidad, el cual penetra en la estructura causando fragilización por clivaje [4]. Por tanto, en el presente trabajo, a partir de polvos elementales de Fe y Al, se sintetizó el intermetálico FeAl el cual fue sometido a un proceso de molienda de alta energía en condiciones de humedad para conocer el grado de reducción de tamaño de partícula generado, aprovechando el mecanismo de fragmentación derivado de la molienda mecánica. Donde los resultados a través de las diferentes técnicas empleadas, muestran partículas FeAl de orden nanométrico.

Experimento.

Polvos elementales de Fe y Al de alta pureza (99.9% Alfa-Aesar) fueron empleados como material de partida, los cuales presentaban una distribución de tamaño aproximada de 1-10 μm . Estos polvos en una etapa inicial de aleado mecánico (AM), durante 6 hr., forman el intermetálico FeAl. Posteriormente, partiendo de estos polvos aleados, el material fue sometido a molienda mecánica (MM), agregando 6 ml/gr de H₂O desionizada, el molino empleado en ambas etapas, fue un molino vibratorio (SPEX 8000) con una velocidad constante de 1800 rpm. El vial y las bolas empleadas fueron de acero inoxidable endurecido. La relación peso bolas peso muestra fue de 10:1. Los experimentos realizados utilizaron una relación 40 %at de Fe y 60%at de Al, variando el tiempo de molienda en 30, 60, 120 y 180 min. La técnica de difracción de rayos X (DRX) fue empleada para caracterizar las fases presentes. Se realizó microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando la técnica de mapeo por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), así como la técnica de contraste por número atómico (contraste Z), empleada en microscopía electrónica de transmisión (MET), con su respectivo análisis químico de las nanopartículas FeAl.

Resultados y discusión

La figura 1 muestra las fases encontradas del intermetálico fabricado y su posterior molienda en húmedo correspondientemente para los diferentes tiempos. Como se observa en la figura 1a, los polvos elementales Al+Fe de partida denuncian ahora después de 6 hrs. la existencia de la fase β , cuyos picos característicos corresponden a los planos (100), (110), (111) así como (200), los cuales se indexan con la tarjeta No 00-045-0983 perteneciente al sistema intermetálico FeAl (difractograma a). Conforme avanza el tiempo de molienda en húmedo (difractogramas 1 b-e), se aprecian dos fases, la primera sigue siendo la fase β , y la segunda hace evidente que se ha llevado a cabo el proceso de fragilización por hidrógeno, ya que es identificada en el difractograma como la fase α , la cual corresponde a un hidróxido de Al conocido como Bayerita, correspondientes a los planos (001), (100) y (101), de la tarjeta No 00-074-1119, que se indexa con la fase bayerita obtenida como resultado de la hidratación de la fase alúmina, que es la misma fase que se genera como subproducto de la fragilización ambiental en estos materiales [4]. En los mismos difractogramas, se aprecia un ensanchamiento de los picos, así como una reducción en las intensidades, lo cual sugiere una disminución en el tamaño de cristal. La tabla 1 muestra los valores obtenidos del ancho medio del pico característico de la fase FeAl (plano (110)), como los tamaños de grano que tienen las partículas, como función de los diferentes tiempos empleando para esto la ecuación de Debye- Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\Theta_{\beta}}$$

Donde:

- * t es el tamaño de cristal (nm).
- * Θ_{β} es el ángulo del pico de difracción
- * λ es la radiación $K\alpha$ del Cu (1.5405Å)
- * β es el ancho medido a la mitad de la intensidad máxima del espectro (FWHM)

Como se aprecia en la tabla 1. el tamaño de cristal disminuye conforme el tiempo de molienda se incrementa. Esta disminución en el tamaño de cristal se puede atribuir a que el proceso de fractura por clivaje o fragilización por hidrógeno avanza como función del tiempo exponiendo una mayor cantidad de área superficial expuesta para la reacción de las partículas liberadas.

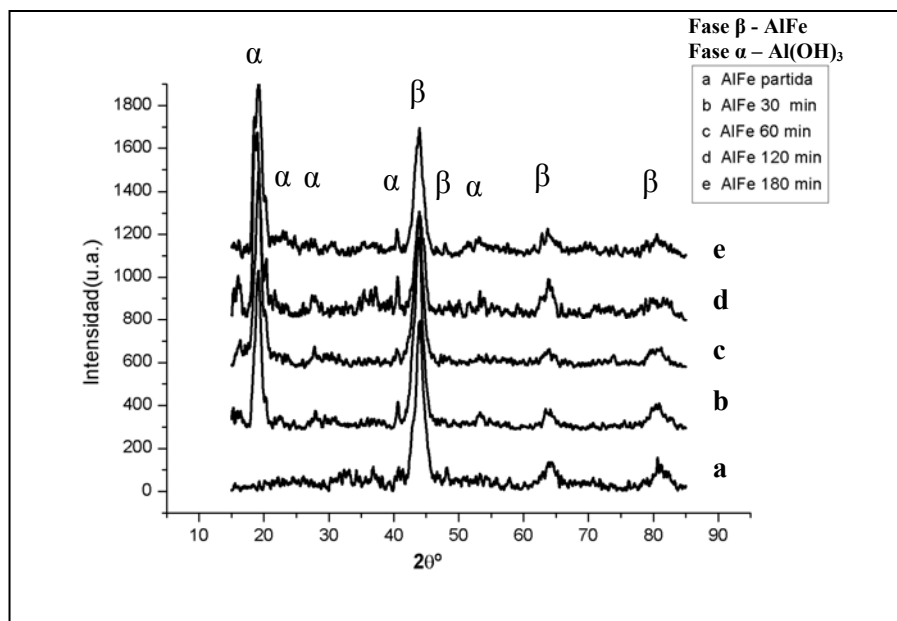


Figura 1. Comparación de los difractogramas de las muestras a diferentes tiempos de molienda

Muestra	Tiempo de molienda (min)	FWHM (rad)	Tamaño de cristal (nm)
Partida	0	0.9132	9
1	30	1.1196	7
2	60	1.2820	6
3	120	1.4036	5.5
4	180	1.5368	5

Tabla 1. Estimaciones del tamaño de cristal para las muestras a los diferentes tiempos

La figura 2 exhibe una micrografía, así como un mapeo elemental por EDS en microscopia de barrido, en el mapeo 2.c) y 2.d), como se indica en la figura existen zonas ricas en aluminio y oxígeno que pertenecen a la fase indexada como bayerita, mientras que hay zonas ricas solamente en Fe y Al que corresponden a la fase del intermetálico. Lo cual corrobora los datos presentados en RX.

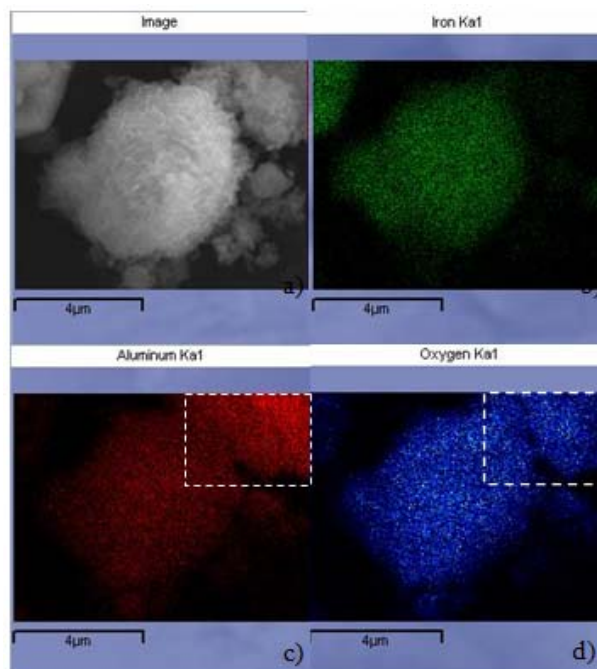
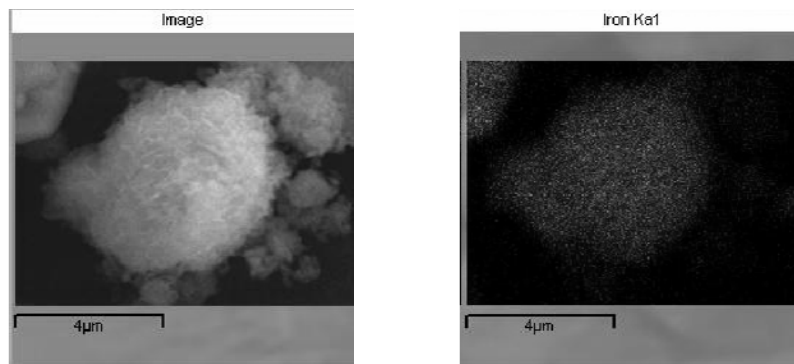


Fig. 2. Micrografía y mapeo elemental, por EDS, en SEM. Se indican en los recuadros zonas ricas de Al y O₂ (fase Bayerita.)

La figura 3.a) muestra una imagen de microscopía electrónica por la técnica de contraste Z, en donde se pueden apreciar las fases obtenidas como resultado del proceso anteriormente mencionado, la morfología de ambas fases bayerita(α) y aleación intermetálica (β) son indicadas mediante flechas. Pueden notarse dos contrastes de fase distintos en donde la fase más contrastada corresponde a la de mayor número atómico, que corresponde a las nanopartículas de FeAl, mientras que la otra corresponde a la fase bayerita. El tamaño aproximado de estos agregados se encuentra entre 1 y 4 nm. La figura 3.b) muestra un espectrograma por EDS en donde se aprecia la composición de las partículas formadas.

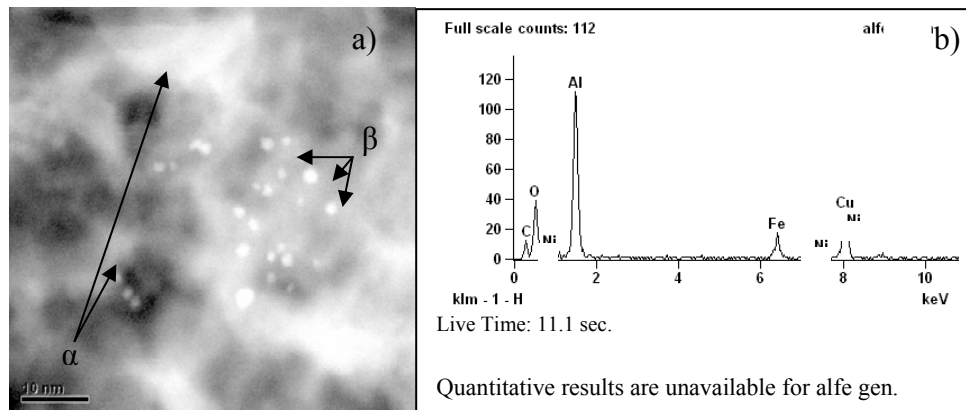


Fig. 3. Imagen de TEM empleando contraste Z (3.a), con su respectivo análisis químico (3.b)

Conclusiones

Nanopartículas de FeAl fueron obtenidas por molienda mecánica en húmedo en rangos que se encuentran entre 1 y 4 nm. Esto como resultado de la fragilización por la presencia de humedad durante el proceso de molienda del intermetálico. Un subproducto resultado de este proceso, y que se evidenció por las distintas técnicas de caracterización, es una segunda fase (bayerita), lo que es indicativo de que la reacción de fragilización se llevó a cabo exitosamente, lo que se refleja en la apreciable disminución en el tamaño de partícula.

Agradecimientos. Este trabajo se ha realizado gracias al apoyo del CONACYT (proyecto 48716- Y25535).

Referencias

- [1] Jong-Keun Ha, Kwon-Koo Cho, Ki-Won Kim, Tae-Hyun Nam, Hyo-Jun Ahn, Gyu-Bong Cho. "Consideration of Fe Nanoparticles and Nanowires Synthesized by Chemical Vapor Condensation Process". Material Science Forum. Vols. 534-536. 2007. Pages 29-32.
- [2] A. Tavakoli, M. Sohrabi*, and A. Kargari. "A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds". Chemical Papers, Volume 61, Number 3 / junio de 2007, pags. 151-170.
- [3] Jorge E. Muñoz, Janeth Cervantes, Rodrigo Esparza, Gerardo Rosas. "Iron nanoparticles produced by high-energy ball milling". J Nanopart Res. (2007) 9:945-950.
- [4] C. T. Liu. C. L. Fu. E. P. George and G. S. Painte "Fenvironmental Embrittlement in FeAl Aluminides" ISIJ International, Vol. 31 (1991). No. 10, pp. 1192-1 200.
- [5] Intermetallic Compounds. Principles and Practice. Edited by J.H. Westbrook and R.L. Fleisher. John Wiley and Sons, (1995).
- [6] Structural Materials. 4th Conference on High temperature Intermetallics, San Diego,. Edited by Materials Science and Engineering, 239-240 (1997).

Obtención de películas de SnO₂:F, crecidas por pirólisis y su caracterización óptica

E. I. Velázquez-Cruz,¹ E. Sanchez-Mora¹, E. Gómez-Barojas¹ y E. Rosendo-Andrés².

¹*Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas" BUAP.*

²*CIDS-IC. BUAP.*

Resumen

En este trabajo se reporta una forma de crecer películas conductoras de SnO₂ impurificada con F (SnO₂:F) por el método de pirólisis. Las películas de SnO₂:F se obtuvieron a partir de SnCl₂•2H₂O, NH₄F, CH₃OH, HCl y H₂O, y fueron crecidas sobre sustratos de vidrio a 600°C. La resistividad eléctrica de las películas, muestra una dependencia con la cantidad de los compuestos precursores presente en la solución y de la relación molar F/Sn, siendo $(1.685 \pm 0.145) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ la resistividad eléctrica alcanzada en las películas de SnO₂:F. Se obtuvieron películas con una transparencia mayor del 70% en la región visible. Por medio del espectro de transmitancia de las muestras se pudo calcular índice de refracción y el espesor de las películas. Los espesores de las películas se ubican entre 210-250 nm dependiendo del número de capas, se muestra una relación entre el valor del índice de refracción y la longitud de onda incidente.

Introducción

Las películas del compuesto semiconductor SnO₂, tienen una conductividad eléctrica elevada, y puede ser variada por la incorporación de elementos dopantes, es transparente en la mayor parte de la región del espectro visible y presenta buena reflectancia en la región del infrarrojo, además posee buena estabilidad mecánica y química, por lo que son utilizadas como recubrimiento transparente conductivo, como sensores de gas o como espejo de radiación infrarroja [1].

Materiales y método

El método utilizado para crecer las películas de SnO₂:F, es el método de pirólisis, para crecer las películas se procedió de la forma siguiente: Los sustratos donde se crecieron las películas de SnO₂:F son portaobjetos de vidrio de 76x26 mm. La limpieza de los sustratos se realizó con jabón líquido y enjuagándolos con suficiente agua desionizada. Una vez limpios se pusieron a secar por 15 minutos en una estufa a 60°C. Posteriormente los sustratos se colocaron en una parrilla de calentamiento a una temperatura a 500°C durante cinco minutos, con el fin de que los sustratos alcanzaran dicha temperatura. Una vez alcanzados los 500°C² se asperjó la solución de los compuestos precursores. Los sustratos se dejaron en la parrilla cinco minutos más para deshidratar la película y volatilizar los restos de los solventes de la solución. Por último los sustratos con la película crecida, se retiraron de la parrilla y se dejaron enfriar lentamente para evitar fracturas por choques térmicos.

Los equipos utilizados para la caracterización de las muestras fueron: Horno marca TERMOLINE modelo FURNACE 1400 con programador de temperatura desde 20-1400°C, Parrilla de calentamiento con control de temperatura programable Barnstead Thermolyne, Multímetro digital STEREM 602-650, Espectrómetro UV-Vis con accesorio de reflectancia difusa Varian, Mod. Cary 100 para la caracterización óptica y Difractómetro de Rayos-X Siemens D5000.

Los reactivos utilizados para preparar las soluciones de los compuestos precursores de las películas fueron: SnCl₂·2H₂O (Sigma-Aldrich, 98%), NH₄F (Baker), H₂O desionizada (DI) Barnstead Mega Pure System D2, CH₃OH (J.T. Baker 99.9%), HCl (T. Baker 36.5-38%).

Resultados y discusión

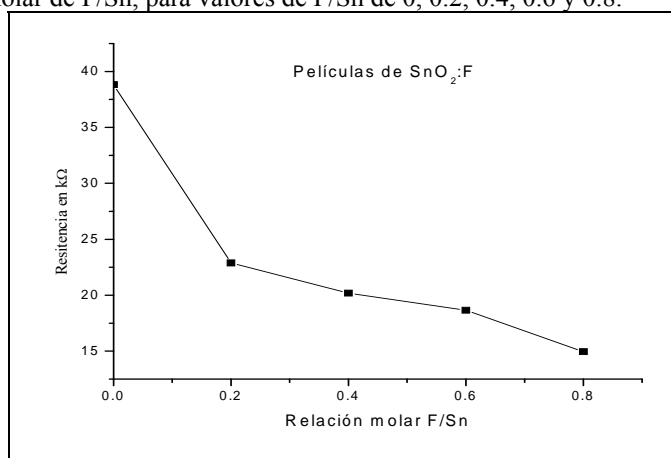
Se obtuvieron películas con diferentes relaciones molares entre F/Sn, con el fin de determinar si existe una variación de la resistencia eléctrica cuando se modifica la relación molar de F/Sn en las películas, Figura 1.

De la Figura 1, la película de SnO₂:F con una relación molar de F/Sn = 0.8 presentó la menor resistencia eléctrica [3], por lo que en adelante se mantuvo fija esta relación molar. Una vez fijada la relación F/Sn, y sin alterar las cantidades de los

² Esta temperatura inicial se cambió en el transcurso de la parte experimental, finalmente fue de 600°C como se indica más adelante.

demás constituyentes de la solución precursora; solo se varió la cantidad de HCl que se utiliza en la solución como agente oxidante, para determinar su influencia en la resistencia eléctrica de las películas de SnO₂:F crecidas.

Fig. 1 Gráfica de la variación de la resistencia eléctrica con respecto a la relación molar de F/Sn, para valores de F/Sn de 0, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8.



Se observó que existe una relación entre el valor de la resistencia eléctrica de las películas con la cantidad de HCl presente en la solución de los precursores. Cuando se agregan 4 ml o una cantidad menor de 1 ml de HCl a la solución precursora, la resistencia eléctrica de las películas se incrementa respecto a su valor cuando son preparadas con 2 ml de HCl en la solución precursora. Esto puede ser debido a que, con menos de 1 ml de HCl en la solución no existe la cantidad suficiente de ácido para llevar a cabo la oxidación completa de los compuestos precursores y el HCl actúa como reactivo limitante mientras que con un volumen de 4 ml de HCl se forma un sistema no cristalino como lo muestran los resultados de rayos-X. Debido a estos resultados se decidió fijar la cantidad de HCl en 2 ml para asegurar la oxidación completa de los reactivos.

Una vez fijadas la relación molar F/Sn y la cantidad de HCl, y sin modificar la cantidad de los demás compuestos, se estudió el efecto del volumen de metanol presente en la solución de los precursores, desde 3 hasta 20 ml (Figura 2).

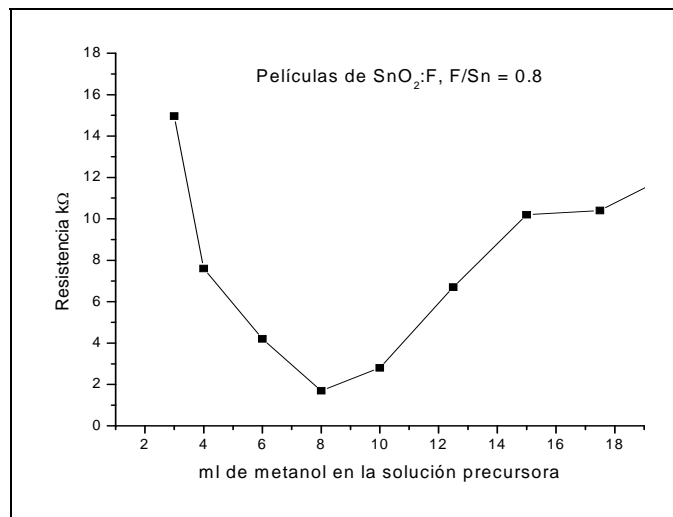


Fig. 2 Gráfica de la dependencia de la cantidad de metanol presente en la solución precursora con la resistencia eléctrica de las películas obtenidas de SnO₂:F.

En la Figura 2 puede verse que la cantidad de metanol adecuada para que las películas de SnO₂:F presenten menor resistencia eléctrica es de 8 ml.

Las películas crecidas variando la cantidad de metanol en la solución precursora se caracterizaron mediante difracción de rayos X (Figura 3). El difractograma muestra que se trata de SnO₂ fase tetragonal P42/mnm (136), del tipo hexagonal (Cassiterite,syn) [4]. También está presente el Sn₃O₄ lo cual puede deberse a problemas de condensación de los precursores, principalmente vapor de agua, que hace que las películas se oxiden más, aunque se ha reportado en trabajos de crecimiento de películas delgadas de óxido de estaño, que el Sn₃O₄ es un producto intermedio entre el SnO y el SnO₂ el cual desaparece con tratamiento térmico a 600°C y se convierte completamente en SnO₂ fase rutilo [5]. Este resultado podría ser atribuido al oxígeno aportado por el metanol ya que la presencia del Sn₃O₄ aumenta a medida que lo hace la cantidad de metanol en la solución de los compuestos precursores.

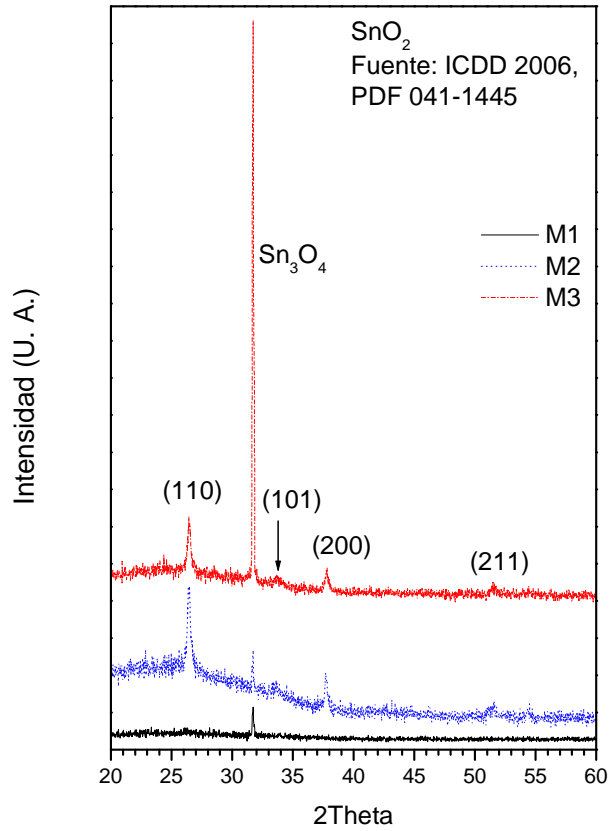


Fig. 3 Difractograma que muestra los espectros típicos de las películas de SnO₂:F; crecidas con diferentes cantidades de metanol en la solución de los compuestos precursores; M1, M2 y M3 corresponden a 4ml, 6ml y 8ml respectivamente.

De esta forma, la cantidades de los compuestos utilizados para preparar la solución precursora, de las películas de SnO₂:F, con relación molar F/Sn = 8 es la siguiente:

Tabla 2. Reactivos y cantidades utilizadas en la solución de los precursores de películas de $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{Sn}/\text{F} = 0.8$

Reactivo	Cantidad presente en la solución
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.26 g
NH_4F	0.2963 g
Metanol	8.0 ml
HCl	2.0 ml
H_2O	4 ml

Utilizando el método de Lambert-Beer y con el espectro de absorción de UV-Vis, Figura 4, se pudo determinar el valor de la energía de gap, obteniendo un valor de $E_g = 3.6 \text{ eV}$, que es un valor muy similar al reportado en la literatura para SnO_2 sin impurificar, el cual es de 3.5 eV [6]. Esto implica que la presencia del F en la estructura prácticamente no afecta el valor de E_g del SnO_2 .

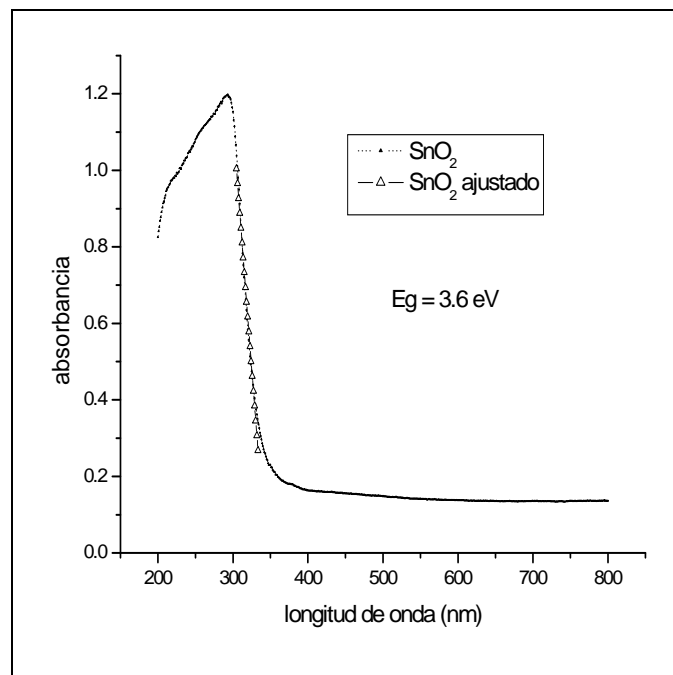


Fig. 4 Espectro de absorción de una película de $\text{SnO}_2:\text{F}$. La E_g calculada por este método es de 3.6 eV .

Otro parámetro importante en el crecimiento de las películas de SnO₂:F y en las características que presentan, es la temperatura; se prepararon películas haciendo un barrido en la temperatura de crecimiento y manteniendo constante la composición de la solución precursora.

En la Figura 5, se muestra la influencia de la temperatura de crecimiento en la resistencia eléctrica de las películas obtenidas en un rango de 250-700°C, es evidente la disminución del valor de la resistencia eléctrica cuando se aumenta la temperatura de crecimiento. Las películas con menor resistencia eléctrica, R = 380Ω se obtuvieron cuando la temperatura de crecimiento fue de 600°C. También se crecieron películas a temperaturas de 650°C y 700°C, pero el sustrato comenzaba a fundirse y se adhería a su base lo cual es un inconveniente, además el valor de la resistencia eléctrica aumento, > 600Ω para ambos casos. Por este motivo se fijó 600°C como la temperatura óptima de crecimiento.

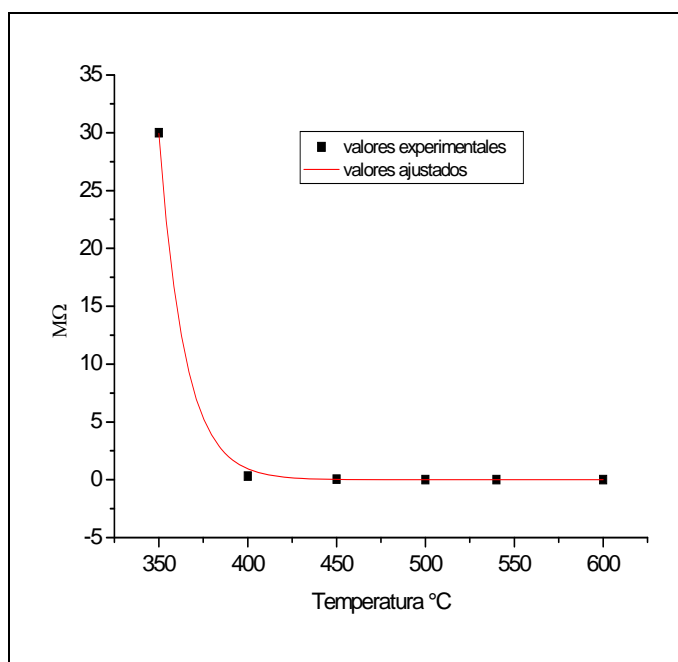


Figura 5 Dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura de crecimiento de películas de SnO₂:F, F/Sn = 0.8

Por último se crecieron capas compuestas por 2,4,6 y 8 películas, a las condiciones antes establecidas, cada película se depositó asperjando 7 ml de la solución precursora. No se crecieron capas con un mayor número de películas porque, se pierde transparencia y no es nuestro objetivo. Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica de la Figura 6.

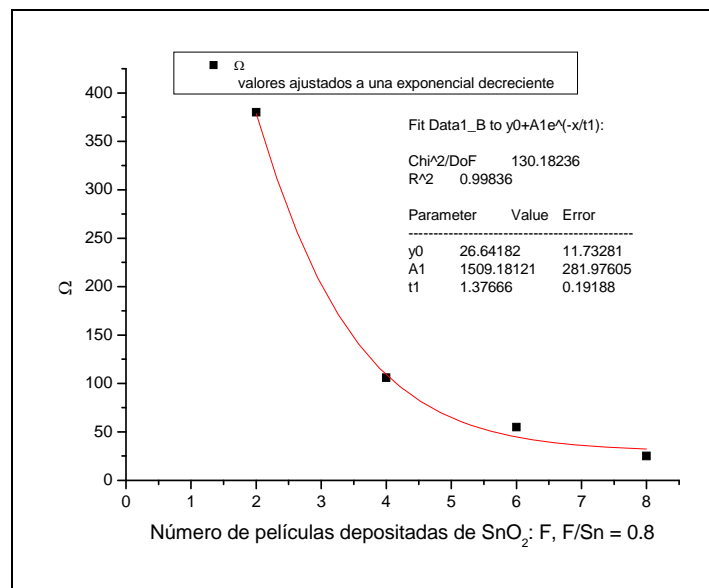


Figura 6. Relación entre la resistencia eléctrica y el número de películas de SnO₂:F, F/Sn = 0.8.

Como puede observarse las capas con un mayor número de películas presentan una menor resistencia eléctrica. Además, la dependencia es una función exponencial, por lo que es más conveniente representar $\ln(\Omega)$ contra el espesor de la capa, tal como se muestra en la Figura 7.

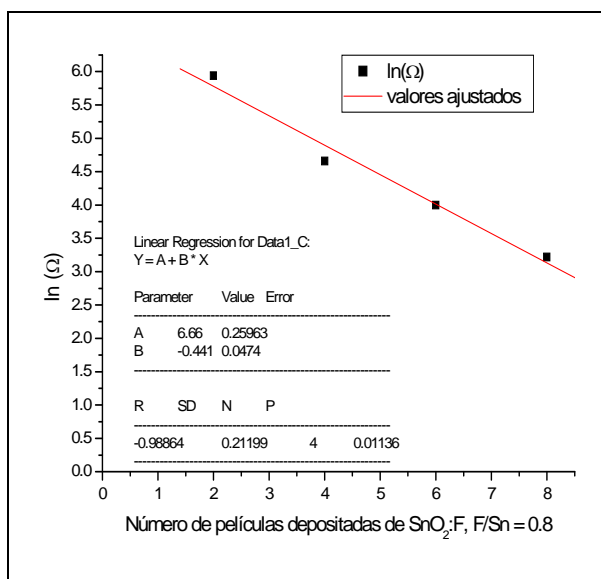


Figura 7. Dependencia del $\ln(\Omega)$ con el número de películas de $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{F/Sn} = 0.8$.

Determinación de las constantes ópticas de las películas de $\text{SnO}_2:\text{F}$

Para calcular el espesor de las películas y el valor de las constantes ópticas existe un método que se basa en utilizar la información del espectro de transmitancia UV-Vis de las películas crecidas [7].

Las franjas de interferencia en el espectro de transmitancia, son muestra de la homogeneidad de la superficie y de la uniformidad del espesor de las películas. Utilizando estas franjas de interferencia se puede calcular: el índice de refracción, el espesor de la película y su coeficiente de absorción [8,9].

En el espectro de transmitancia se observa valores de transmitancia mínima T_m y valores de transmitancia máxima T_M correspondientes a diferentes valores de longitud de onda, sin embargo solo los valores de T_m son una función del índice de refracción de la película con incidencia normal; esta función está dada por la siguiente ecuación [7]

$$T_m = \left[\frac{4n_0 n^2 n_2}{(n_0 n_2 + n^2)^2} \right] \quad (1)$$

donde $n_0 = 1$ (aire) , $n_2 = 1.52$ (sustrato, vidrio) y n es el índice de refracción de la capa. Sabemos que para incidencia normal T_m ocurre cuando:

$$nd = \left[\frac{1}{4}(2m+1)\lambda \right] \quad (2)$$

donde m es el orden del mínimo de transmitancia, d es el espesor de la capa y n el índice de refracción de la capa a la longitud de onda λ . De la ecuación (1) obtenemos

$$n = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_m}}{\sqrt{T_m}} \right) \right] \quad (3)$$

La Figura 8 muestra el espectro típico de por ciento de transmitancia, %T, contra longitud de onda, en el rango de 200-800 nm, para capas de SnO₂:F, F/Sn = 0.8, formada por 2, 4, 6 y 8 películas, crecidas a T = 600 °C.

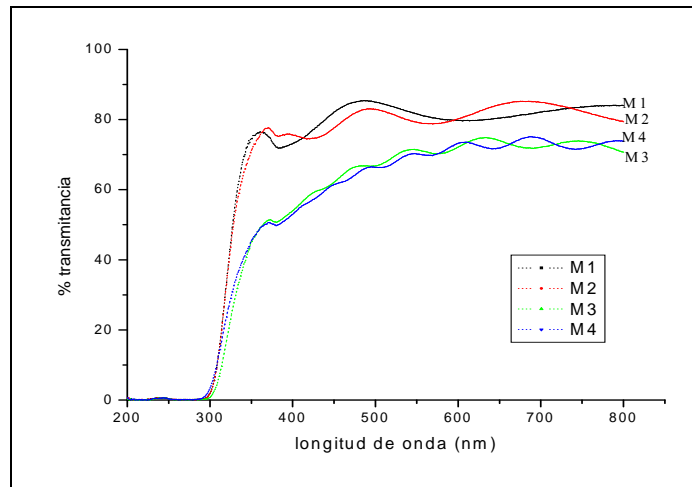


Figura 8 Espectro de % transmitancia vs longitud de onda para capas de SnO₂:F, F/Sn = 0.8, M1 = 2, M2 = 4, M3 = 6 y M4 = 8 películas.

De los valores de T_m de la Figura 8 y las ecuaciones 2 y 3, para $m = 1$ (primer orden de T_m) se calculó n , d y ρ (resistividad eléctrica).

Tabla 3 Valores de T_m con las longitudes de onda respectivas de la figura 8.

Número de películas	λ (nm)	T_m	n	d (nm)	ρ (Ω cm)
2	605	0.796699	2.004	226.42	1.66×10^{-4}
4	569	0.787647	2.029	210.29	1.54×10^{-4}
6	691	0.717671	2.229	232.54	1.71×10^{-4}
8	743	0.715180	2.236	249.23	1.83×10^{-4}

La Figura 9, muestra los valores ajustados de espesor de la capa contra el número de películas, la variación del espesor es lineal con el número de películas.

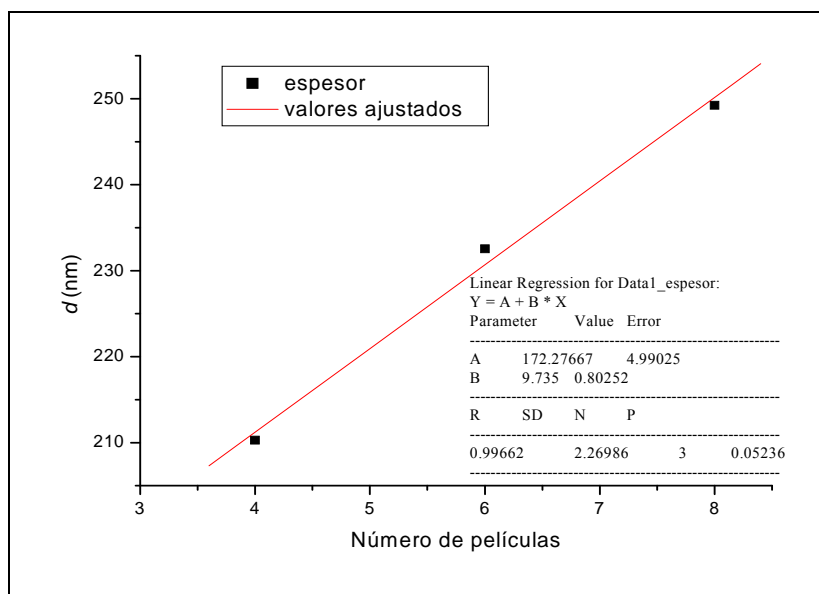


Figura 9 Gráfica que muestra la relación que existe entre el número de películas con el espesor de la capa.

Conclusiones

Se prepararon películas conductoras de SnO₂ impurificada con F (SnO₂:F) por el método de pirolisis sobre sustratos de vidrio a 600°C. La resistividad eléctrica de las películas, muestran una dependencia con la cantidad de los compuestos precursores presente en la solución y de la relación molar F/Sn, siendo $(1.685 \pm 0.145) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ la resistividad eléctrica alcanzada en las películas de SnO₂:F. Se obtuvieron películas con una transparencia mayor del 70% en la región visible y las muestras con menor resistividad eléctrica presentan una mezcla de dos fases cristalinas tetragonal y hexagonal.

Por medio del espectro de transmitancia de las muestras se calculó índice de refracción de las películas los cuales dependen del número de capas depositadas (y por lo tanto del espesor de la muestra); estos están entre 2.004 a 2.236 para 2 y 8 recubrimientos. Los espesores de las películas se ubican entre 210 y 250 nm dependiendo del número de capas.

Agradecimientos. Este trabajo fue parcialmente financiado por el Proyecto VIEP-2010 de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Referencias

- [1] R. Riveros, E. Romero, and G. Gordillo, Brazilian Journal of Physics, Vol 36, No 3B, 1042-1045, (2006).
- [2] Hyung-Joon Jeon, Min-Kyu Jeon, Misook Kang, Sung-Gu Lee, Yong-Lae Lee, Young-Ki Hong, Byung-Hyun Choi, Materials Letters, 59, 1801-1810 (2005).
- [3] K. Omura, P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio and M. Murozono, Journal of The Electrochemical Society, 146 (6) 2113-2116 (1999).
- [4] Fuente: ICDD 2006, PDF 041-1445.
- [5] X.Q. Pan and L. Fu., J. Appl. Phys., Vol. 89, No.11, 6048-6055, (2001).
- [6] (American Mineralogist, vol. 85, 543-556, 2000).
- [7] M.Sreemany, S.Sen, Materials Chemistry and Physics, 83 (2004) 169-177
- [8] H. A. Macleod, Thin-Films Optical Filtrés, 3rd Edition, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia (2003).
- [9] M.Caglar, Y. Caglar, S. Ilican. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol 8, No. 4, August 2006, p.1410-1413.

Determinación de la adsorción de ácido malónico en carbonato de calcio a través de la dimensión fractal obtenida por SAXS

M. F. Salinas Nolasco^{1,*}, Juan Méndez Vivar²

¹Laboratorio de Físicoquímica, Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía-INAH, Calle General Anaya 187 Col. San Diego Churubusco 04120 (Coyoacán) México, D.F., México. Tel. 56045188 Ext. 4531, Fax: 56045163.

²Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, A.P.55-534, 09340, México, D.F. * msalinas.encrym@inah.gob.mx

Resumen

El análisis a nivel fundamental de los principios que rigen la dinámica de asociación superficial de diversos adsorbatos orgánicos sobre carbonato de calcio, permite establecer relaciones físicoquímicas a múltiples fenómenos naturales, desde la autorregulación del pH en ambientes marinos hasta la conformación especializada de biominerales estructurales. En complemento, la evaluación de la superficie mineral en el estado de adsorción, determina en términos de estructura un alto grado de estabilidad como sistema, lo cual representa elementos fundamentales de conocimiento para su interpretación y aplicación en problemas de conservación de objetos de la cultura, elaborados a partir de piedra caliza y mármol. Dentro de los diversos estudios del control superficial de bienes culturales, la dimensión fractal considera, a través de sus principios geométricos, la afinidad química del sistema en términos de la capacidad de llenado de poros. En la presente contribución se utiliza la técnica SAXS (*small angle x-ray scattering*), que proporciona la magnitud de la dimensión fractal como factor en la interpretación físicoquímica de la asociación superficial entre el carbonato de calcio y la estructura molecular del ácido malónico.

Introducción

La conservación de bienes culturales elaborados de piedra caliza y mármol, afronta hoy en día el reto de mantener las cualidades formales y estructurales desde una perspectiva que lo ubica como un sistema abierto, lo cual representa la exposición de los factores ambientales a los que está sujeto de manera continua. Fachadas,

esculturas, molduras, estucos y morteros elaborados con base en carbonato de calcio sedimentario (piedra caliza) o metamórfico (mármol), tiene la característica de ser altamente soluble bajo los efectos de la lluvia ácida, fenómeno típico dentro y en las cercanías a los focos urbanos.

De acuerdo con las propiedades fisicoquímicas intrínsecas del carbonato de calcio mineral, el cual posee una gran afinidad con moléculas orgánicas, se ha propuesto el término de pasivación, el cual sugiere la factibilidad de asociar superficialmente compuestos orgánicos afines al carbonato de calcio, en un conjunto termodinámico dado por el equilibrio químico de unas cuantas capas adsorbidas. Con la premisa anterior y en trabajos previos [1,2], se ha demostrado la enorme afinidad del ácido malónico con el carbonato de calcio geológico, en cuya asociación superficial fisicoquímica genera un sistema que disminuye su solubilidad en medio ácido, además de mantener la morfología típica del sustrato. En términos de dilucidar la distribución del adsorbato sobre el mineral y determinar los mecanismos de adsorción que rigen dicha asociación, la dimensión fractal obtenida por SAXS, provee desde su definición geométrica, los elementos teóricos preliminares para establecer conclusiones sobre la efectividad del proceso, así como condiciones de impregnación que favorecen la conservación de cualquier bien cultural elaborado de carbonato de calcio.

El interés de desarrollar problemas de adsorción en superficies fractales, está basado en el hecho de que múltiples materiales porosos muestran un comportamiento escalado de cubrimiento como una función del tamaño de partícula del adsorbato [3]. Técnicas como la dispersión cuasielástica de neutrones (QENS) y la dispersión de rayos x a ángulos pequeños (SAXS), permiten la obtención de la dimensión fractal D experimentalmente [4]. Para regímenes de adsorción multicapa, el estudio teórico puede considerar que el sustrato actúa como una pequeña perturbación en las propiedades termodinámicas de la película. Con la consideración de que el espesor efectivo d de la película puede ser escalado linealmente en una razón dada por el coeficiente de autosimilaridad r , a cortas distancias de la superficie del sustrato, Pfeifer *et al.* (1987) proponen una relación la cual permite determinar el cubrimiento total N de las moléculas de adsorbato [5]:

$$N = kN_m \left(\frac{d}{r} \right)^{3-D}$$

(1)
Donde:

$$k = \frac{2^{1-D}\Gamma(D+1)\Gamma(3/2)}{\Gamma(D-1/2)}$$

(2)

Los valores de N y D se conocen, previamente determinados del análisis potenciométrico y por SAXS respectivamente [1] para el sistema ácido malónico-carbonato de calcio. Con lo anterior, la Ec. (1) puede expresarse de manera lineal:

$$\log(N) = \log(kN_m) + (3 - D)\log\left(\frac{d}{r}\right)$$

(3)

Experimento

El polvo de mármol utilizado (carbonato de calcio policristalino) corresponde a la marca Conservator's Emporium (Reno, Nevada, USA). Las impregnaciones se realizaron suspendiendo 5.0 g de carbonato de calcio (polvo de mármol) en 50 mL de solución acuosa del ácido malónico a tres concentraciones (5.0×10^{-2} , 5.0×10^{-3} y 5.0×10^{-4} M) y a tres condiciones de pH (6.00, 7.00 y 8.00), agitando a gran velocidad para homogeneizar la dispersión por 72 horas a temperatura ambiente (298 K). El sólido seco se sometió al análisis por la técnica SAXS, el cual se realizó en un tubo de Rayos X con ánodo de cobre y una cámara Kratky. La longitud de onda K_α se seleccionó mediante un filtro de níquel, que posee un contador proporcional de posición.

Resultados y discusión

Como se aprecia en la tabla 1, el parámetro de proporcionalidad φ para todas las muestras experimentales, revela valores mayores o iguales a uno, lo cual implica que el área relativa del sustrato se mantiene o se incrementa con la presencia de adsorbato. Este efecto de incremento a las escalas experimentales es normal si se considera a la película adsorbida como una superficie potencial de moléculas, cuyas partículas contribuyen con su morfología específica a generar un área sinuosa de cobertura parcial. Con estos valores preliminares, se verifica la presencia efectiva del ácido malónico sobre el carbonato de calcio.

Tabla 1. Parámetros de adsorción superficial del ácido malónico sobre la calcita y dimensión fractal determinadas por SAXS [1].

Concentración	pH _{exp}	N (μmol/m ²) ^a	D ^b	D _i /D _f	φ ^c
5×10 ⁻² M	6.00	7.9739	2.9	1.00	1.00
	7.00	8.2253	2.7	1.07	1.08
	8.00	8.9739	2.7	1.07	1.08
5×10 ⁻³ M	6.00	0.8742	2.7	1.07	1.08
	7.00	0.9295	2.8	1.04	1.04
	8.00	0.9435	2.9	1.00	1.00
5×10 ⁻⁴ M	6.00	0.0821	2.8	1.04	1.04
	7.00	0.1081	2.9	1.00	1.00
	8.00	0.1195	2.9	1.00	1.00
Carbonato de calcio			<u>2.9</u>		

^a Cantidades de ácido malónico adsorbido.

^b Dimensión fractal obtenida por SAXS.

^c Factor de proporcionalidad.

Para el esquema de correlación por concentraciones (tabla 2), se puede apreciar una clara tendencia a ir disminuyendo el número de partículas adsorbidas N_m , el tamaño específico del espesor d_0 y la fracción de cubrimiento f_0 , conforme la concentración es menor, lo cual implica que se puede considerar una cantidad específica de adsorbato para poder establecer un cubrimiento óptimo de la superficie del mineral. Con estos resultados es posible establecer un factor de cubrimiento $f_0 = 1.00$ en concentraciones de ácido malónico en solución acuosa entre 5.0×10^{-2} M y 5.0×10^{-3} M.

Tabla 2. Correlación entre la dimensión fractal y la capacidad de adsorción del ácido malónico sobre calcita a diferentes concentraciones.

Concentración	k ^a	N _m ^b	d ₀ ^c	f ₀ ^d
5.0×10 ⁻² M	1.0260	7.4876	1.45	1.12
5.0×10 ⁻³ M	1.0232	0.9655	0.68	0.95
5.0×10 ⁻⁴ M	1.0167	0.1548	0.04	0.67

^a Constante definida por la Ec. (1).

- ^b Cantidad de ácido malónico adsorbido como monocapa ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$).
^c Espesor específico de la capa adsorbida.
^d Fracción de cubrimiento.

Con respecto al llenado total y parcial de la superficie de acuerdo a los valores de $d\theta$ y $f\theta$, es posible establecer modelos geométricos de llenado de poros (figura 1). El cubrimiento no siempre está en función del espesor de la multicapa. Para condiciones de llenado, como se aprecia en la figura 6b, indicaría valores de $d\theta = 1$ y $f\theta = 1$, es decir, la conformación de una monocapa. Procesos intermedios de altos espesores y bajo cubrimiento serían condiciones representadas en la figura 6c y 6b.

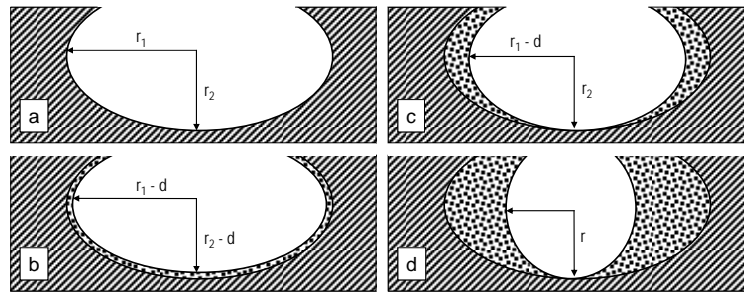


Figura 1. Representación de los parámetros geométricos de poros bajo los regímenes de estado a) nativo, b) llenado por monocapa, y llenado heterogéneo parcial c) moderado y d) semisaturado.

Con respecto a las variaciones de pH y con las debidas consideraciones de acuerdo a la incertidumbre en los resultados, sobresale aquella efectuada a $\text{pH} = 6.00$, como la única condición que genera una magnitud significativa de cantidad de moléculas adsorbidas. El carbonato de calcio mineral tiene un punto isoeléctrico a un $\text{pH} = 6.2$ [6], el cual representa el estado de equilibrio electrónico con todas y cada una de los iones presentes en el medio, en una condición de nula movilidad electroforética sobre el sustrato.

Conclusiones

El estudio de fenómenos superficiales de caracterización morfológica de minerales, así como de adsorción a través de la geometría fractal, provee elementos de interpretación sobre los mecanismos de deposición en función de las condiciones experimentales en el proceso.

Basados en el modelo teórico de Pfeifer *et al.*, se corroboró la adsorción efectiva del ácido malónico sobre el polvo de mármol (carbonato de calcio) en proporciones que no modifican sustancialmente el área superficial nativa del mineral. Las condiciones que favorecen un cubrimiento casi total es a concentraciones de ácido malónico acuoso entre 5.0×10^{-2} M y 5.0×10^{-3} M, y a un pH = 6.00, cercano al punto isoeléctrico del carbonato de calcio. Las correlaciones de llenado y espesor de la película de adsorbato depositadas, presentan una máxima precisión basados en el análisis de las concentraciones, en contraste con las condiciones de pH.

Es posible establecer modelos geométricos de llenado, que complementen las definiciones de escala dadas por el concepto de dimensión fractal, unido a los criterios de forma de los poros dados por los diagramas de Kratky obtenidos por SAXS. Finalmente, el modelo de Pfeifer *et al.*, representa una consistente aproximación en la interpretación de la dimensión fractal para sistemas de adsorción.

Agradecimientos. Los autores agradecen al CONACYT por el soporte financiero para el desarrollo de este proyecto (43280-Q).

Referencias

- [1] Salinas-Nolasco, M.F., Méndez-Vivar, J., Lara, V.H., Bosh, P., 2004, *J. Colloid Interface Sci.*, **274**, p. 16.
- [2] Salinas-Nolasco, M.F., Méndez-Vivar, J., Lara, V.H., Bosh, P., 2005, *J. Colloid Interface Sci.*, **286**, p. 68.
- [3] Pfeifer, P., Stella, A.L., Toigo, F. and Cole, M.W., 1987, *Europhysics Letters*, **3**(6), p. 717.
- [4] Pernyeszi, T. and Dékány, I., 2003, *Colloid Polym. Sci.*, 281, p. 73.
- [5] Cheng, E., Cole, M.W. and Stella, A.L., 1989, *Europhysics Letters*, **8**(6), p. 537.
- [6] Ascuitto, E. and Sagui, C., 2005, *J. Phys. Chem. A*, **109**, p. 7682.

Pruebas mecánicas a silisuros de Mo con diferentes concentraciones de Nb

J. A. Ruiz Ochoa e I. Rosales Cadena

*Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas. UAEM.,
Av. Univ. 1001 Col. Chamilpa, 62210, Cuernavaca Mor. Mx.*

Resumen

En el presente trabajo se realizaron pruebas mecánicas a silisuros de molibdeno (Mo_3Si) dopado con Nb en concentraciones de 20, 10, y 5 % at., evitando exceder el límite de solubilidad del Mo_3Si , es decir, impidiendo la obtención de fases diferentes debido a la adición del Nb [1]. La finalidad de las pruebas de compresión, microindentación y desgaste en estos compuestos intermetálicos es la de comparar las propiedades mecánicas que la adición del Nb confiere a la nueva solución sólida con respecto a la que no contiene Nb, a través de los defectos generados por su sustitución de dichos átomos por los de Mo en la red cristalina. Las pruebas de compresión se realizaron a 1330 y 1400 °C (temperaturas de operación de dichos compuestos en placas para compresión en hornos de alta temperatura) [2]. Se observó que los compuestos intermetálicos que presentaron mayores esfuerzos de cedencia resultaron ser los de mayor contenido de Nb. En concordancia con las pruebas de compresión, las microdurezas obtenidas a temperatura ambiente mostraron un aumento significativo en los compuestos con mayor contenido de Nb, atribuyéndose este efecto a la difusión de los apilamientos de dislocaciones a través de la red cristalina. Por otra parte, los datos de tenacidad a la fractura muestran que este parámetro disminuye de acuerdo al incremento en el contenido de Nb. Por otro lado, Los compuestos intermetálicos con menores índices de desgaste resultaron ser los que contenían mayor contenido de Nb. Finalmente, se observó un mejoramiento del compuesto intermetálico debido al dopado de Nb en la red cristalina del Mo_3Si , el cual propició un reforzamiento en la solución sólida.

Introducción

El Mo_3Si posee una estructura cúbica A15 del tipo Cr_3Si que es una estructura cerrada empaquetada simple, la cual forma una clase de intermetálico con estructura cúbica y tiene fases adyacentes a las soluciones sólidas metálicas refractarias

(desarrollo de una fase dúctil endurecida) con estequiometría A_3B en donde los átomos A forman cadenas ortogonales a lo largo de las direcciones [100] cruzando el arreglo bcc de átomos B.

De los intermetálicos binarios con alto punto de fusión (alrededor de los 1600 °C) formados de 30 elementos no preciosos, aproximadamente un quinto de ellos son compuestos con estructura A15 [3]. Además, estos compuestos proveen de fases adyacentes deseables en soluciones sólidas de metales refractométricos que dan origen a un margen considerable de oportunidades de desarrollo de fases dúctiles reforzadas dentro de compósitos. A diferencia del $MoSi_2$ y del Mo_5Si_3 , con temperaturas de fusión de 2020 y 2018 °C, respectivamente, el Mo_3Si se forma a través de una reacción peritética, $L+(Mo) \rightarrow Mo_3Si$ a 2025 °C [3]. Mientras que las propiedades mecánicas de diversos compuestos A15 tales como el Nb_3Al , Cr_3Si , V_3Si , ya han sido investigadas [3], no existe suficiente información acerca de las propiedades mecánicas del Mo_3Si en la literatura, así como tampoco se encuentra suficiente información de alguna adición de otro elemento químico en dicho compuesto. Con respecto a la resistencia a la oxidación, el Nb_3Al y el V_3Si presentan desventajas [3], incluso en el Cr_3Si se encontró que fue ineficiente alrededor de 1200 °C debido a la preferencia de éste en formar Cr_2O_3 y SiO_2 [4]. Se ha observado una excelente resistencia a la oxidación en las aleaciones ternarias $(Cr, Mo)_3Si$ [5], sugiriendo que el Mo_3Si podría tener una buena resistencia a la oxidación, siendo esto una ventaja para seleccionarlo con propósitos estructurales de alta temperatura.

Experimento

El ensayo de compresión se realizó en una máquina INSTRON 4501. Para esta prueba se utilizó la parte inferior, la cual tiene acoplado un horno marca Bloomfield N.J. de atmósfera controlada. En los experimentos se utilizó un flujo de Ar de 20 ml/min. Las temperaturas de operación fueron 1330 y 1400°C, utilizando probetas de dimensiones 2x2x4 mm.

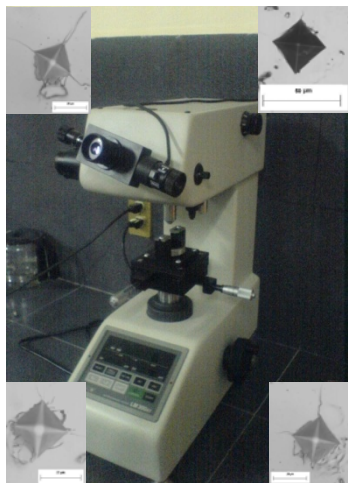


Figura 1. Imagen de Microidentador Matsuzawa MHT2 y de huellas de indentación

Para la prueba de microdureza, se utilizó un Microidentador Matsuzawa MHT2, el tiempo de carga fue de 15 segundos y la carga igual a 500 g. Se tomaron imágenes de las indentaciones mediante un microscopio vertical equipado con un dispositivo microesclerométrico y un dispositivo ocular micrométrico para medir las diagonales de las indentaciones. Posteriormente se observaron las posibles marcas de agrietamiento generadas en la superficie para poder calcular la tenacidad a la fractura, así como su respectiva dureza a partir del valor promedio de las grietas de mayor longitud.



Figura 2. Dispositivo de desgaste

sobre una cara de una probeta de desgaste al posicionarla perpendicularmente sobre un disco de desgaste de acero 9840 con tratamiento térmico previo y acabado a espejo que gira a una velocidad angular constante.

Se realizó un ensayo de desgaste por el método PIN-ON-DISK similar al método especificado en la norma ASTM G99-95a [6], para condiciones no abrasivas, utilizando una pulidora LECO Spectrum System 1000 y un dispositivo mecánico que permite la acción directa de una carga

Resultados y discusión.

De antemano, sabíamos que el Nb con radio atómico mayor, proporciona defectos sustitucionales en la estructura A15 del Mo_3Si , reemplazando solo a los átomos de

Mo, haciendo que los átomos circundantes se compriman y por lo tanto, quede distorsionada la red cristalina original con propiedades mecánicas independientes. Es por ello, que se realizaron pruebas mecánicas para caracterizar las nuevas propiedades que se confieren en el material dopado con Nb.

A continuación se presentan los resultados obtenidos.

De acuerdo a un modelo de predicción del parámetro de red en el que se toman en cuenta los radios atómicos tanto del Mo, del Si, así como el del Nb, se dedujo la siguiente ecuación:

$$PR^* = 2.62 + \left\{ [(2.17067 \times \%Mo) + (2.53497 \times \%Nb)] \times \frac{1}{100} \right\} \quad (1)$$

Dicha ecuación nos proporciona una aproximación relativamente cercana a los valores de parámetros de red del Mo₃Si obtenidos previamente [7] en un espectrómetro de rayos-X PHILIPS XRG 3100 (ver % de error en Tabla 1).

Tabla 1. Valores de los Parámetros de Red medidos experimentalmente y de los calculados mediante la Ec. 1, así como sus respectivos errores, para los silisuros de molibdeno con 5, 10 y 20 % at. de Nb.

<i>Nb at. %</i>	<i>PR_{medido}* [Å]</i>	<i>PR_{calculado}* [Å]</i>	<i>% de Error</i>
5	4.9095	4.90333	0.1256
10	4.9178	4.91657	0.025
20	4.9403	4.94308	0.278

Para el cálculo de las densidades de los silisuros de molibdeno con el dopado de Nb se utilizó el modelo de predicción del parámetro de red anterior, así como una proporción de los elementos presentes en los silisuros de molibdeno con 0, 5, 10 y 20 % at. de Nb. De acuerdo a lo anterior se obtuvieron los siguientes valores.

Tabla 2. Densidad de los silisuros de molibdeno con 0, 5, 10 y 20 % at. de Nb.

Concentración de Nb [% at.]	Densidad [g/cm ³]
0	9.0055
5	8.9918
10	8.9024
20	8.7265

Para el cálculo de esfuerzo de cedencia a 1330 y 1400 °C, se obtuvieron las gráficas esfuerzo-deformación y posteriormente se procedió a obtener el esfuerzo de cedencia el cual se encuentra obteniendo la intersección de la recta paralela a la proporción que representa la etapa elástica en la curva, desplazada el 0.2% en el sentido del incremento de la deformación con respecto a la misma curva trazada.

Tabla 3. Esfuerzos de Cedencia (Offset) de pruebas de compresión a 1330 y 1400 °C para silisuros de Molibdeno con 0, 5, 10 y 20 at. % de Nb

Concentración de at. % Nb	Esfuerzo de Cedencia (Offset) a 1330 °C [MPa]	Deformación correspondiente a 1330 °C [%]	Esfuerzo de Cedencia (Offset) a 1400 °C [MPa]	Deformación correspondiente a 1400 °C [%]
0	527	6.65	293	5.3
5	590	7.2	380	5
10	688	7.1	425	6.5
20	880	7.8	459	6.1

Los valores de las Microdurezas Vickers fueron obtenidos de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad HV = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

Donde d^2 es el área de la huella de indentación y F es la fuerza de aplicación del indentador (0.5 kgf).

Tabla 4. Número de Dureza Vickers calculado a 0.5 kgf para silisuros de Molibdeno con 0, 5, 10 y 20 at. % de Nb

Concentración de Nb [% at.]	Promedio de Longitud de la Identación [µm]	HV Número de Dureza Vickers [kgf/mm ²]	HV *Número de Dureza Vickers [MPa]
0	25.51	1424.5	15.0724
5	25.1	1471	15.5643
10	25	1483	15.6913
20	24.63	1528	16.1614

La tenacidad a la fractura se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$K_{IC} = A \times \left(\frac{E}{H} \right)^n \times \left(\frac{P}{L^{3/2}} \right) \quad (3)$$

Donde K_{IC} es el esfuerzo umbral crítico [$\text{MPa m}^{1/2}$], A y n son valores constantes para materiales frágiles, 0.016 y 0.5, respectivamente, E es el Módulo de Young para el Mo_3Si [390 GPa], H es la Microdureza Vickers [GPa], P es la Carga de prueba [N], y L es la Longitud de la grieta a partir del centro de la indentación [mm].

Tabla 5. Esfuerzos Umbral Crítico K_{IC} de acuerdo a la Concentración de Nb [% at.]

Concentración de Nb [% at.]	Longitud de la grieta a partir del centro de la indentación [μm]	Esfuerzos Umbral Crítico K_{IC} [$\text{MPa m}^{1/2}$]
0	28.695	2.2395
5	31.374	1.9277
10	34.097	1.69455
20	40.176	1.30523

Las pruebas de desgaste se llevaron a cabo bajo dos cargas, 5 kg/cm^2 y 10 kg/cm^2 , deslizando las probetas sobre la superficie de un disco de acero 9840. El tiempo de deslizamiento se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T = d \times \left(\frac{1 \text{ rev}}{r \times 2 \times \pi} \right) \times \left(\frac{1 \text{ min}}{200 \text{ rev}} \right) \times \left(\frac{60 \text{ seg}}{1 \text{ min}} \right) \quad (4)$$

Donde d es la distancia de deslizamiento, r el radio de la huella de desgaste y T es el tiempo de deslizamiento en dicha distancia d .

De acuerdo a lo anterior, se midió la masa de la probeta en determinados lapsos de tiempo y posteriormente se graficaron las correspondientes pérdidas de peso con respecto a la distancia de deslizamiento (curvas de desgaste).

Los índices de desgaste presentados en las tablas 5 y 6, representan una descripción cuantitativa global de la pérdida de peso con respecto a la distancia de deslizamiento de acuerdo a las pendientes que presentaron sus correspondientes curvas de desgaste.

Tabla 6. Índices de desgaste de probetas sometidas a una carga de 5 kg/cm²

Concentración de Nb [% at.]	Índice de desgaste [g/m]
0	0.000004
5	0.000002
10	0.0000015
20	0.000001

Tabla 7. Índices de desgaste de probetas sometidas a una carga de 10 kg/cm²

Concentración de Nb [% at.]	Índice de desgaste [g/m]
0	0.00003
5	0.000016
10	0.000004
20	0.000002

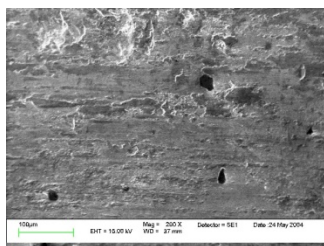


Figura 3. Imagen a 100X de la superficie del disco de prueba de desgaste obtenida por SEM.

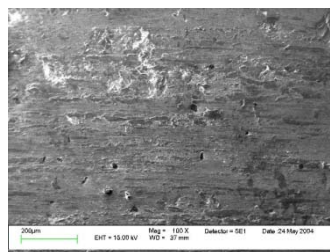


Figura 4. Imagen a 100X de la superficie del disco de prueba de desgaste obtenida por SEM.

Conclusiones

Partiendo de esta premisa, se realizaron pruebas mecánicas de caracterización para comparar las ventajas o desventajas que se obtienen al adicionar Nb a través de una solución sólida al intermetálico Mo₃Si. Se obtuvieron nuevos parámetros de red para cada uno de los materiales analizados a través de un modelo de predicción que mostró ser eficiente. El compuesto con mayor concentración de Nb propició un parámetro de red mayor, el cual se modificó de 4.890 a 4.94306 Å de longitud, con una reducción de densidad, de 9.0055 a 8.7265 g/cm³, confiriendo mejores propiedades: mayor resistencia a compresión, con valores de esfuerzos de cedencia a 1330 °C de 527 a 880 MPa y a 1400 °C de 293 a 459 MPa, mayor microdureza Vickers de 1424.5 a 1528 kg/mm², un decremento esperado en la tenacidad a la fractura de 0.93427 MPa m^{1/2} y un decremento en el índice de desgaste con carga y

sin carga de 0.000028 g/m y de 0.000003 g/m, respectivamente, y por lo tanto aumenta la resistencia al desgaste de las aleaciones.

Agradecimientos. Al IFUAP por el apoyo para asistir al VII Taller de Estudiantes de Posgrado.

Referencias

- [1] Rosales I. y Schneibel J. H. Stoichiometry and Mechanical Properties of Mo₃Si. *Intermetallics* 8, 885-889 (2000)
- [2] Rosales I., Schneibel J. H., Heatherly L., Horton J. A., Martínez L. y Campillo B. High Temperature Deformation of A15 Mo₃Si Single Crystals. *Scripta Materialia* 48, 185-190 (2003)
- [3] Shah D. M. y Antón D. L. Evaluation of refractory intermetallics with A15 structure for high temperature structural applications. *Materials Science and Engineering A153*, 402-409 (1992)
- [4] Gokhale A. B. y Abbaschian G. J. *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM Int., Metals Park, OH (1990)
- [5] Raj S. V. *Mater. Sci. Eng. A201*, 229 (1995)
- [6] Standard Test Method for Wear Test Method for Wear Testing with a Pin on Disk Apparatus," G99-95a, *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM, Philadelphia (1984)
- [7] Rosales I. *Desarrollo de Aleaciones Intermetálicas de Base Mo-S*. Universidad Nacional Autónoma de México (2002)

Technique of experimental research of the mechanism of semiconductors photoconductivity

G. Shyshkin, P. Fedorenko

*Department of Physics, Berdyansk State Pedagogical University,
Shmidt str. 4, Berdyansk, Zaporozhye Region, 71118, Ukraine*

Abstract

In this article, the description of the plan and the principle of operation of the model developed and made by us for the observational studying of photoconduction in semiconductors is given. The model allows for the measurement of volt-ampere and frequency characteristics of photoconductivity. For student's deeper understanding of physical processes occurring in semiconductors we suggest exploring observationally processes of formation and recombination of free charges in semiconductors. A procedure of measuring lifetime of charge carriers is offered in the article. In our opinion, the suggested techniques for researching photoconduction promote the formation of technical thinking and design skills of future experts in the field of physics and technologies.

Keywords: semiconductor, photoconduction, recombination, non equilibrium charge.

1. Introduction

The integral component of the educational process on physics is the students' laboratory experiments. Physical experiments simultaneously act both as a method and as a tutorial. While carrying out laboratory work, students acquire new knowledge and form practical skills for carrying out an experiment. Laboratory experiments have special value in practical preparation of students-physicists for planning and carrying out an independent experimental research. Improvement in the quality of preparation of experts in physics is impossible without working with new educational equipment and improvement of methods of carrying out educational physical experiments.

Besides, attracting students to designing and manufacturing physical devices promotes deeper mastering of the theoretical material, formation of students' skills for design and research. At present stage of educational development there is a problem with the activization of the cognitive activity of physics students.

One of the effective methods of activization of the cognitive activity is the practical work in physics.

Absence of skills during carrying out experiment essentially influences on the level of students' knowledge. Last year marked a considerable decrease of the level of knowledge of the first-year students. One of factors influencing on the quality of knowledge is the insufficient quantity of demonstrations made by teachers, along with a decrease in the quantity of the laboratory works which were carried out by pupils. It was specified and given by our pedagogical research [1]. According to the results of the research we can see that 27% of the first-year students did not conduct independent laboratory experiment in the course of training at school. Only about 40% of students said that teachers at school made demonstrations of experiment during demonstration of the new materials.

Experience with students has shown that the creation of conditions for fruitful creative work of student and teachers gives the chance to involve students in experimental work. Improvement, or working out, of new physical devices, which provide enough split-hair accuracy of measurements, can be a result of such a work and used with success in laboratory experiments in physics training [1, 2].

The purpose of the given article is to acquaint teachers of physics with a technique suggested for experimental studying of processes occurring in semiconductors under the influence of light [3]. They will be acquainted with the device and principle of work of the model, developed by us, which allows for research of: dependences of conductivity of semiconductors on light exposure; the basic characteristics of them; the mechanism of photoconductivity in semiconductors.

The field of application for each type of photoconductor [4, 5] is defined by its properties and parameters: the volt-ampere [6] and light [7] characteristics, sensitivity, the relation dark resistance R_t to light one R_c , life-time constant τ , temperature dependence of a photocurrent (temperature factor of a current), working voltage, etc [8].

If the photoconductor is connected to a circuit in series with the power source (fig. 1), then a *dark* current I_d will flow through it in darkness. When the photoconductor surface is illuminated, the light current I_l flows. The difference between the established light current I_l and the dark current I_d is called photocurrent I_E ($I_E = I_l - I_d$) [2, 5].

Ionization under the influence of light can be energy source promoting the formation of free charge carriers in semiconductors [8]. As free carriers in this case arise at the expense of direct absorption of energy, lattice thermal energy practically remains invariable. At the same time, the thermal balance between lattice and free charge carriers is thus broken. Electrons or holes of conduction

which are not in thermodynamic balance are called non-equilibrium charge carriers.

Since the number of non-equilibrium charge carriers is not big and the exceeding energy, reserved by them, is small in comparison with the energy of the lattice, the illumination or blackout of the semiconductor does not influence on the concentration of equilibrium charge carriers and the full concentration of charge carriers n or p is equal to the sum of concentration of equilibrium (n_0, p_0) and non-equilibrium ($\Delta n, \Delta p$) charge carriers [3, 8]:

$$n = n_0 + \Delta n; \quad p = p_0 + \Delta p; \quad (1)$$

Appearance of non-equilibrium charge carriers leads to the change in conductivity of the semiconductor:

$$\sigma = \sigma_d + \Delta\sigma = q_0 (n_0 \cdot u_n + p_0 \cdot u_p) + q_0 (\Delta n \cdot u_n + \Delta p \cdot u_p), \quad (2)$$

where σ_d is the conductivity at blackout; u_n and u_p are the speeds of the corresponding carriers of charges, $\Delta\sigma$ is the non-equilibrium conductivity (photoconductivity):

$$\Delta\sigma = q_0 (\Delta n \cdot u_n + \Delta p \cdot u_p). \quad (3)$$

If, as a result of photon absorption, electrons and holes become free they will remain free until they are trapped by any defect of the lattice or before they leave from the crystal into electrodes [5, 7]. It is possible to divide the carriers trapping centers into two groups:

- 1) *the recombination centers* - when the trapped carrier has a higher probability to recombine with the carrier of the opposite sign, than again to be raised in a free condition;
- 2) *"the sticking" centers* - when the trapped carrier has a higher probability to pass again to a free state as a result of thermal excitation, than to be recombined with the carrier of opposite sign (electronic and hole traps).

In most cases, the recombination occurs through the capture centers when the electron is first trapped by an impurity center, and then a hole or, rather, when at first the electron falls from the impurity center into the valence band (hole

capture), and then an electron from the conduction band falls on the released level of the impurity center.

Lifetime τ of the free charge carrier is the time during which carriers make a contribution to conductivity, i.e. time during which an excited electron is in the conduction band (τ_n) or an excited hole is in the valence band (τ_p) [7, 8]. The lifetime of the free carrier is limited to the moment of the recombination of the carrier or to the moment of its extraction (pulling) from crystal by the electric field if, thus, the same carrier doesn't arrive from the opposite electrode. It can be interrupted by the capture of the carrier by a trap or proceed again when the carrier will be released from the trap, or proceed without interruption if at the moment, when the carrier is extracted by the field from the crystal, the same carrier is injected into the crystal from the opposite electrode.

The recombination of non-equilibrium charge carriers makes a considerable impact on the work of semiconductor devices. The recombination in volume characterizes the volume lifetime τ_v , and the recombination on a surface determines the surface lifetime τ_s [3, 7].

Measurement of relaxation time and lifetime of charge carriers gives the chance to understand the mechanism of semiconductors' photoconduction. The knowledge of the mechanism allows for the design of semiconductors with given properties which can be used in various fields of techniques and technologies.

2. The description and principle of work of the model

We have developed and manufactured the laboratory equipment (figs. 1, 2), which gives the chance to explore volt-ampere, light, spectroscopic and frequency characteristics of different types of photoconductors.

Integrated sensitivity of photoconductors, specific sensitivity; frequency rate of change of resistance, on the basis of these characteristics are defined.

The basic node of the model is the light-emitting diode block with 9 light-emitting diodes: the white; the infra-red; the red; the green; the yellow; dark blue colors of radiation. In the block there is a universal holder for the installation of researched photoconductors. The folding cover of the block protects the sample from an external background light flow.

It is possible to include any group of light-emitting diodes by means of switch SA1 (on the scheme it is in the neutral position when all light-emitting diodes are disconnected). In the first position, light-emitting diode *HLL*, which is connected through resistor R_l , radiates white color. It creates a light exposure of 20 lx on the surface of the photoconductor. In the second position two light-emitting diodes

HL1 and HL2 are connected and provide light exposure $F = 40 \text{ lx}$, in the third position, $F = 60 \text{ lx}$ and in the fourth one, $F = 80 \text{ lx}$. The possibility of change in light exposure on the photoconductor surface allows us to investigate the light and volt-ampere characteristic of the semiconductor. Serial connection of different color light-emitting diodes allows for the measurement of the spectral characteristics of semiconductors.

In researching photoconductors frequency properties, the signal from the external generator of sinusoidal fluctuations (GZ-36, GZ-112, GZM) with a voltage $U_{inp} \leq 1 \text{ V}$ moves on the input "modulation" (figs. 1, 2). Rectangular pulses, which move on light-emitting diodes, are formed by means of transistor VT1. It is possible to change the frequency of pulse light parcels by changing the frequency of the generator. Also, one can observe the signal amplitude, changing in time, on the oscillograph screen (C1-94, C1-112), which is connected to the model resistor R15.

The device uses two sources stabilizing voltage. One source is provided by the winding II of transformer ($U \approx 6.5 \text{ V}$). After straightening, the voltage is controlled by the parametrical stabilizer R16 – VD5.

The second source with voltage $U \approx 60 \text{ V}$ is provided by the winding III of the transformer, becomes straight by diodes VD6 – VD9, and is stabilized by the circuit R12 – VD10.

The transformer is constructed with a 5-cm² core. The winding II contains 1230 coil turns of a wire, having a diameter $d = 0.2 \text{ mm}$; the winding II with 40 coil turns, $d = 0.4 \text{ mm}$, and a winding III of 360 coil turns with $d = 0.12 \text{ mm}$. Device PA of type M-24 has a current variation of $100 \mu\text{A}$.

Device PU of type of M-24 at the maximum voltage of 100 V is constructed on the basis of the micro-amperemeter at the maximum current of $100 \mu\text{A}$.

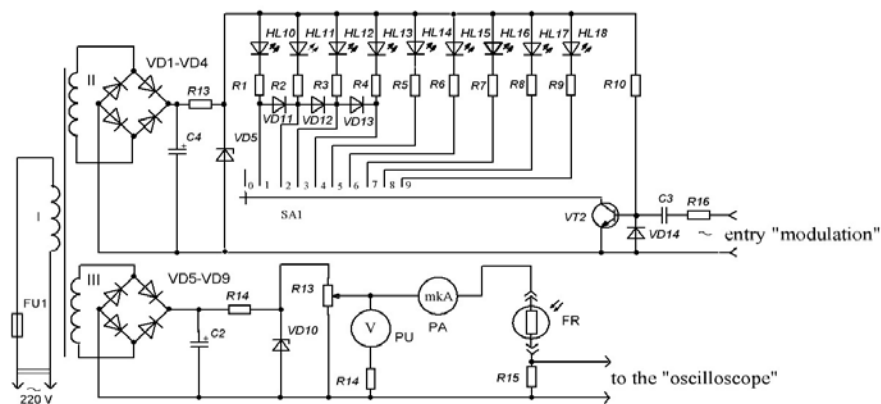


Figure 1. Model circuit diagram.

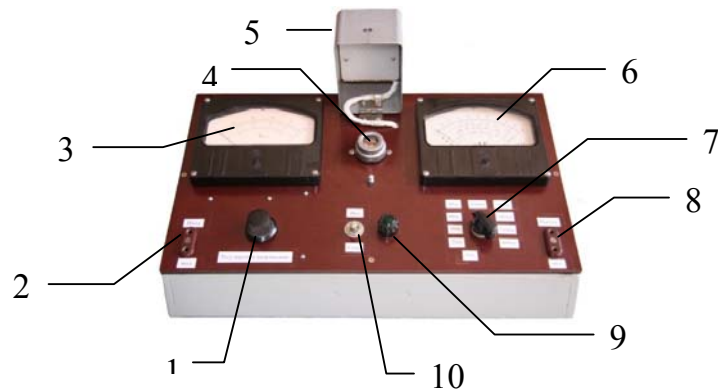


Figure 2. Equipment general view. 1. Voltage regulator. 2. Socket for connecting a generator (modulation). 3. Voltmeter. 4. Investigated photoconductor. 5. Lid with light-emitting diodes. 6. Micro-ammeter. 7. Switch of light-emitting diodes. 8. Socket for connecting the oscillograph. 9. Indicator of power. 10. Power switch.

3. Methodology of researches

3.1. Measurement of volt-ampere characteristics

Volt-ampere characteristic illustrates the dependence of photocurrent on the applied intensity E with permanent luminosity. This dependence is almost linear for photoconductors. The Ohm's law is observed only at high voltage applied to the photoconductor.

For recording the dark volt-ampere characteristic $I=f(U)$, the investigated photoconductor is put into the socket of the light-emitting diode block. Covers of the light-emitting diode block are closed for restricting an external background light flow access. Switch $SA1$ is placed in the extreme left zero position at which the source voltage is not provided to light-emitting diodes. By means of potentiometer $R13$ (fig. 1), the voltage, applied to the photoconductor, is varied from zero to the maximum possible value according to its technical characteristics. The magnitude of current is controlled by the micro-ammeter PA .

Dark resistance R_d is defined at absence of light exposure. Its value is easily determined by the angle of slope ($\cotan \gamma$) of the volt-ampere characteristic [2]. Since resistance R_d is measured in units and even tens $M\Omega$, it is better to calculate the resistance through the maximum admissible voltage. For recording a family of volt-ampere characteristics at values of light exposure of 20 lx, 40 lx, 60 lx, 80 lx, switch $SA1$ is subsequently put at positions 1, 2, 3, 4 (fig. 1). The corresponding

group of light-emitting diodes *AL307* is thus connected. The dependence of current on voltage is determined at different levels of light exposure of the semiconductor and, then, the graphs are constructed (fig. 3).

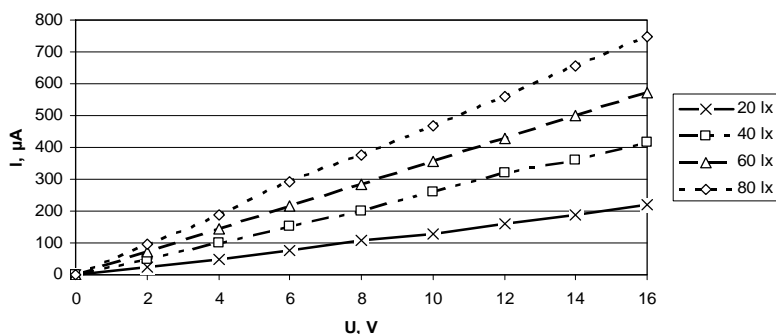


Figure 3. The volt-ampere characteristic of the photoconductor.

The light (lux-ampere) characteristic gives the dependence of photocurrent on the incident light flow of constant spectral structure. Semiconductor photoconduction has a nonlinear light characteristic. The greatest sensitivity arises at small values of light exposure. It allows one to use photoconduction for measuring sufficiently small intensity of radiation. The slope of lux-ampere characteristics depends on the voltage applied to the photoconductor.

For the construction of light characteristics $I=f(E)$ the corresponding voltage (3 V; 6 V; 9 V; 12 V; 16 V) is applied to the photoconductor. For each value of voltage, the photoconductor is shined with light of different intensity by using the switch *SAl* at the corresponding positions 1, 2, 3, 4 (fig. 1). The dependence of the current strength on light exposure for fixed values of voltage is graphically shown (fig. 4).

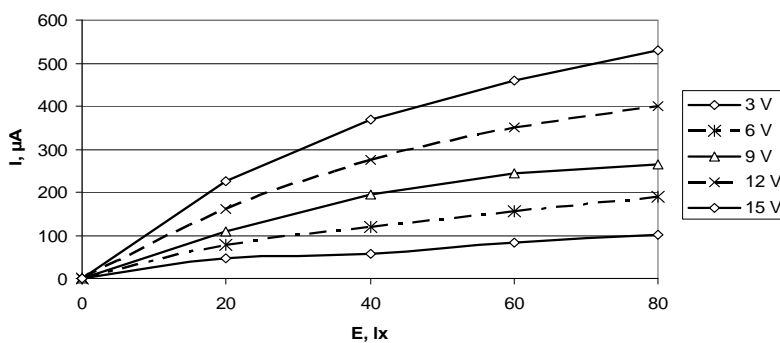


Figure 4. Dependence of current upon light flow which falls on the working surface of the photoconductor.

The spectral characteristics show the dependence of photoconductor sensitivity on the radiation flow of constant power and certain wavelength. The spectral characteristics are defined by the material which is used for manufacturing the photosensitive element.

For recording spectral characteristics $I = f(\lambda)$, a constant voltage ($U_R = const$) is applied to the investigated photoconductor. The value of the current I is determined by changing the wavelength of the incident light flow, using a serial connection of light-emitting diodes of different colors. Switch S_{AI} is put in the corresponding positions 5, 6, 7, 8, 9 (fig. 1) for changing the wavelength of the light incident on the photoconductor.

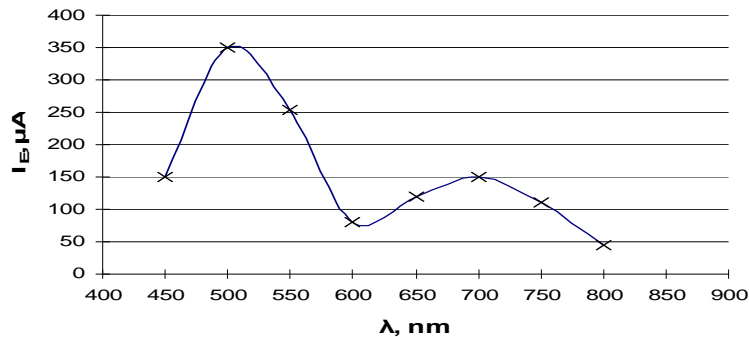


Figure 5. Spectral characteristic of the photoconductor.

Each position of the switch corresponds to a light-emitting diode of certain radiation color. It is possible to measure the average value of wavelength of light-emitting diodes by means of a monochromator or by the technical characteristics of devices.

For investigating the photoconductor frequency properties, an alternating voltage from the external generator of sinusoidal oscillations to the input "modulation" is applied. Transistor VTI forms rectangular voltage pulses which help to modulate the light flow from the light-emitting diodes.

Process of photocurrent growth and falling off in the semiconductor can be observed on the screen of the oscillograph connected to loading resistor R_{I5} . The form of current pulses in the photoconductor chain differs from the rectangular one because of a lag effect connected with the processes of generation and recombination of charge carriers in the semiconductor.

The frequency properties of photoconductor define the dependence of its conductivity on the frequency of light pulsations $I_f/I_0 = f(f)$. Where I_f is the value

of photocurrent at light modulation, and I_0 is the photocurrent value at absence of modulation.

The frequency characteristics of a photoconductor depend on the lifetime τ of charge carriers and appear as a reduction of the integrated sensitivity of the semiconductor with the growth of modulation frequency (f) of the radiation flow.

The limiting frequency of modulation is defined from the relation $f_{\text{lim}} \approx \frac{1}{3\tau}$ so

that the photocurrent decreases up to 63 % [5].

The frequency characteristic looks like it is shown in fig. 6:

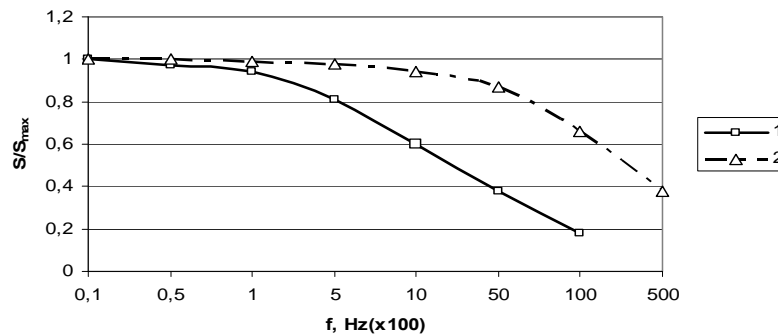


Figure 6. The experimental frequency characteristic of photoconductor.

Using experimental volt-ampere and light characteristics, it is possible to calculate the parameters: resistance without illumination; specific sensitivity; integrated sensitivity on the interval where there is linear dependence between the photocurrent and the applied voltage (at constant U_w); frequency rate of resistance variation.

3.2. Research of the kinetics of photoconductivity relaxation

The suggested model allows us to carry out the research of the kinetics of photoconductivity relaxation and the measurement of lifetime τ of charge carriers. The experimental research of kinetics allows students to more deeply understand the physical processes occurring in semiconductors under the influence of light. For this reason, we can recommend that students measure lifetime of charge carriers experimentally.

For research of relaxation processes in semiconductors, it is suggested to assemble the installation shown on fig. 7.



Figure 7. Installation for research of the photoconductivity relaxation.

The photoconductor FR (R_{fr}) is the semiconductor sample used in the laboratory model. Photoconductor is connected to the source of permanent voltage U through the loading resistance R_{15} , thus $R_{15} \ll R_{fr}$. Therefore, the voltage U_{15} , which is measured and registered by an oscillograph switched on in parallel to the loading resistance, is proportional to the photocurrent and conductivity of the investigated sample. The value of the voltage can be calculated by using the formula

$$U_{15} = I \cdot R_{15} = \frac{U - U_{15}}{R_{fr}} R_{15} \cong U_{fr} \frac{R_{15}}{R_{fr}}. \quad (4)$$

Considering that $I/R_{fr} \sim \delta_{fr}$, then $U_{15} \sim \delta_{fr}$. It means that the oscillograph measures the conductivity of the investigated sample to within a constant multiplier.

The semiconductor is shined by rectangular light pulses which are radiated by light-emitting diodes HL . The duration of light pulses and dark pauses is such that the stationary value of photoconductivity $\Delta\delta_{st}$ is established during the illumination on the sample, but during the absence of illumination, the photoconductivity decreases to zero (fig. 7 see).

Since kinetics of photoconductivity relaxation is described by an exponential law, the lifetime of charge carriers can be calculated with the formula:

$$\tau = \frac{t_1}{\ln 2} = 1.443 \cdot t_1 \quad (5)$$

where t_1 is the time during which the voltage on resistance R_{fr} decreases twice, $U_o/U_1 = 2$, with falling off of the photoconductivity ($U_o = U_l - U_d$ is the voltage

which corresponds to the stationary photoconductivity). Time t_1 is measured on the oscillograph scale from the moment when the light is switched on (fig. 8, 9). By means of an oscillograph, it is possible to measure the frequency rate of variation of the current in the semiconductor with illumination [2]:

$$k = \frac{I_l}{I_d} = \frac{U_l}{U_d}$$

Here I_l and I_d are the currents which flow through the semiconductor with illumination and at absence of illumination. U_l and U_d are accordingly the voltages on loading resistance, with currents I_l and I_d (fig. 8).

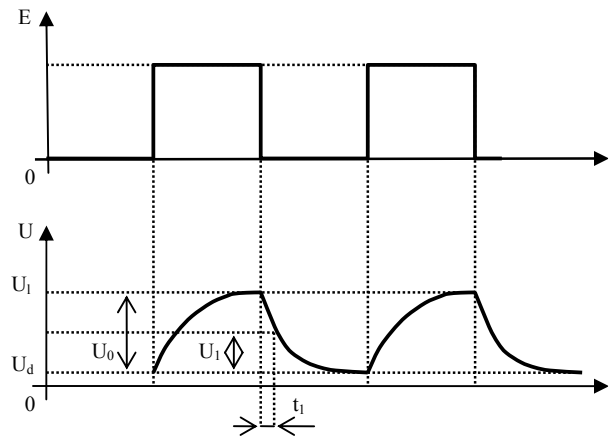


Figure 8. Relaxation of photoconductivity with illumination, using rectangular light pulses.

3.3. Time of photocurrent decay τ

Relaxation lifetime of charge carriers is the time during which the photocurrent decreases by e times (by 63 %) after the termination of the illumination of the photoconductor [3, 5]. Such a constant characterizes the lag effect of the photoconductor related to the lifetime of the exceeding charge carrier.

If one shines the photoconductor with short rectangular pulses of light with small frequency of sequence (dark intervals are equal to the duration of the light pulse t ($t > \tau$)), then during the illumination of the sample, the stationary value of photoconductivity will have time to be established, and during the blackout the photoconductivity will have time to decrease to zero. The decay of photoconductivity, which is attributed to the reduction of the non equilibrium

concentration at blackout, is approximately described by an exponential law, and the photocurrent in photoresistors chain is given by

$$I_E = I_{E,st} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (6)$$

For determining τ with the method of attenuation of photoconductivity (fig. 8, 9), certain voltage (depending on the sample or photoconductor type) is applied on the investigated semi-conductor sample (CdS, CdSe, PbS, etc.) or the photoconductor through loading resistance R_{15} .

Lighting the sample with rectangular light pulses, the exponential change (reduction) of voltage on resistance R_{15} , serially connected with the photoconductor, is observed during the blackout. In concordance with the oscillogram (fig. 9), time t_1 is determined by the time during which the voltage, proportional to the photocurrent, decreases twice. Decay of voltage on resistance R_{15} , at blackout, approximately varies according to the law

$$U_{15} = IR_{15} = U_{st} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (7)$$

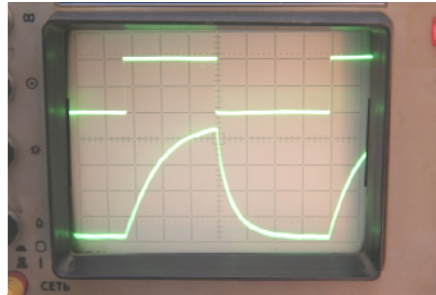


Figure 9. The oscillogram of photoconductivity relaxation.

If U_{st}/U_{15} (has decreased twice), then the relaxation lifetime is

$$\tau = \frac{t_1}{\ln 2}, \quad (8)$$

where, t_1 is the time corresponding to reduction of voltage on resistance R_n twice. For measuring quantities t_1 and τ , it is necessary to study the curve of attenuations of different amplitude with varying the voltage applied to the sample. The method of attenuation of photoconductivity is widely applied for measuring both volume τ_v , and surface τ_s lifetimes.

Since the speed of increase of current with illumination of the photoconductor differs a little from the speed of its attenuation at blackout, the times of increase τ_g and attenuation τ_r are differentiated.

For determining τ_g and τ_r , a working voltage is applied to the photoconductor which is shined with rectangular pulses of light. A steady curve of increase and decrease of photocurrent with time is obtained on the oscillograph screen. Using the oscillograph, the values τ_g and τ_r are determined by counting the calibrating time labels in the intervals of increase and decrease of the photocurrent until the demanded level of 63 % from the established value of current.

For different photoconductors the lifetime constants for increase and decrease of photocurrent are distinct. In most cases the value τ_g exceeds the quantity τ_r at certain resistance R_{15} . Lifetime constants τ_g and τ_r depend on the material of the photoconductor, light exposure E , resistance R_{15} , the magnitude of the applied voltage, environment temperature and character of illumination (partial or full illumination of a photosensitive layer).

The lag effect of the photo-resistor is characterized by lifetime constant τ , and indicates the response speed of the photoconductor to the action of a light flow. The photo-electric lag effect of the photoconductor leads to that, when a variable light flow with modulation frequency ν falls on the photosensitive layer of the photoconductor, the photocurrent depends on the frequency of modulation, and on the light flow (frequency characteristics of the photoconductor). With the increase of modulation frequency of light flow, the value of the variable photocurrent component decreases in different degrees for distinct types of photoconductor.

4. Conclusion

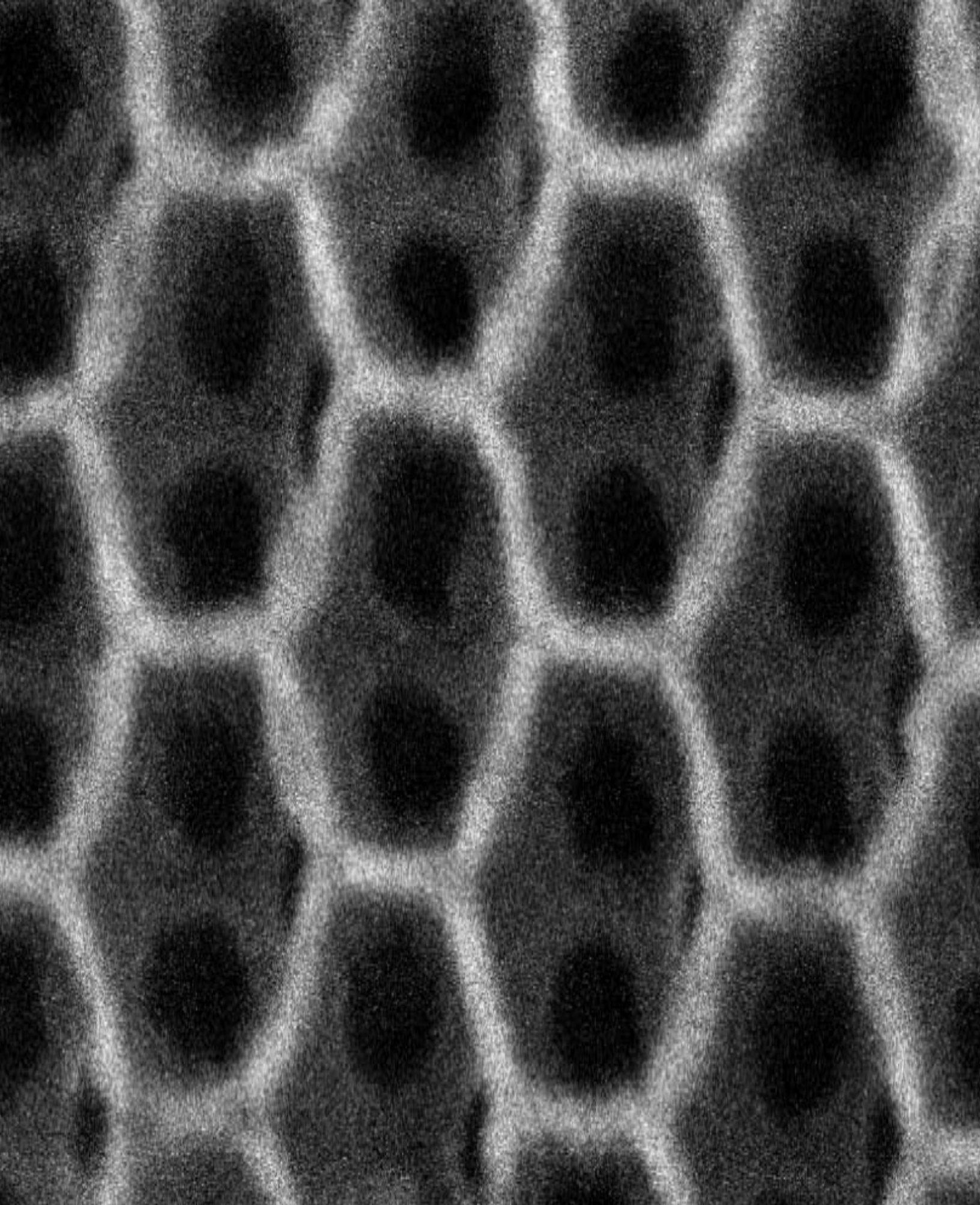
The previous tests of the developed model and the obtained experimental results have confirmed reliability and enough split-hair accuracy of measurements. The use of the model in laboratory practice, in our opinion, will considerably raise efficiency of the educational process in studying laws of internal photo effect, and researching mechanisms of photoconductivity in semiconductors. This model can be applied in a physics course, as well as in an electronics one. The electric scheme of the model has been made from accessible radio-electronic components, and can be reproduced with preservation of all technical indicators.

References

- [1] P.P. Fedorenko, G.A. Shyshkin, Examination of an outer photoemissive effect and performances of a vacuum photoelectric cell, Scientific notes. Series: Pedagogical sciences. - Kirovograd: RVV KDPU, 2010. – p. 298-303. (in Ukrainian).
- [2] Laboratory practical work for the physicist: the Manual, / [Alekseev B.F., Barsukov K.A., Vaitsekhovskaia I.A. i dr.]; edited by K.A. Barsukov, Yu.I. Ukhanova. - M.: Higher school, 1988. – p. 313-318. (in Russian).
- [3] N.V. Joshi, Photoconductivity: Art, science and technology, Marcel Dekker, Inc., NY (1990).
- [4] Yuri G. Gurevich, M. Meléndez Lira, Fenómenos de Contacto y sus Aplicaciones en Celdas Solares, México, Fondo de Cultura Económica, 2010. – 303 p. (in Spanish).
- [5] N.V. Parol, S.A.Kandalov, Photosensitive devices and their application, - M: Radio and communication, 1991. – 110 p. (in Russian).
- [6] B.T. Boyko, Yu.G. Gurevich, Physics of Photoelectric Convertors of Solar Energy, Kharkov, Osnova, 1992. – 176 p. (in Russian).
- [7] R.H. Bube, Photoelectronic properties of semiconductors. – Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- [8] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices. – New York: Wiley, 1981.

Temas actuales de la Física y la Ciencia de Materiales
se terminó de elaborar en Enero de 2013
en el Centro de Cómputo del Instituto de Física
de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
con domicilio Edificio 110 A, Ciudad Universitaria,
de la colonia San Manuel de Puebla, Pue.,
y con número de teléfono 01 222 2295610.

El cuidado de edición, composición ortotipográfica, y producción
es de Felipe Pérez Rodríguez y Mercedes Portillo Sampedro.
La edición consta de ejemplares electrónicos de 6.8MB.



SEI 20kV WD10mm SS35

x100,000 0.1µm

