

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE ALGUNOS VIDRIOS Y
POLICRISTALES DE LA FORMA A_2BX_4**

Por

OLGA LUCÍA MEDINA CRUZ

Tesis sometida en cumplimiento parcial
de los requisitos para el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

en

Física

**UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ
2005**

Aprobada por:

Dorial Castellanos, Ph.D.
Presidente, Comité Graduado

Fecha

Esov Velázquez, Ph.D.
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Luis M. Quiñones, Ph.D.
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Wilfredo Quiñones, Ph.D.
Representante de Estudios Graduados

Fecha

Félix E. Fernández, Ph.D.
Director Departamento de Física

Fecha

ABSTRACT

The properties of specific heat, thermal conductivity, and heat flow were studied in polycrystalline materials of the form A_2BX_4 , like: Cs_2CoCl_4 , Cs_2ZnI_4 , $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ and $(NH_4)_2CrO_4$ elaborated by the methods of quick and slow evaporation, as well as, in vitreous materials like: SiO_2 : Al_2O_3 : Sb_2O_3 : CaO : Na_2O : Cr_2O_3 and $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$: P_2O_5 : Al_2PO_4 : $CaCO_3$ and the ceramic SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3 , obtained by the fusion method. To analyze these variables, each of these compounds was submitted to temperature variations in the range of 260K to 370K at constant volume, which allowed to register the behavior of the samples under a change of temperature.

With the help of graphic analysis of the specific heat, thermal conductivity and heat flow as functions of the temperature, it was possible to evidence the phase transitions and anomalous behavior experienced by each compound. The polycrystals presented a transition of incommensurate phase to normal phase at 273K for Cs_2ZnI_4 and $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, 290K for the compound $(NH_4)_2CrO_4$ and the transition from commensurate to incommensurate at 291K for Cs_2CoCl_4 , a fact that allowed to differentiate these materials from the glasses. Also, the transition due to the Jahn-Teller effect was registered for all materials: at 304K for Cs_2ZnI_4 and $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, at 310K for $(NH_4)_2CrO_4$, at 286K for Cs_2CoCl_4 , and for the glasses it was around 309.55K. When comparing the results obtained with those found in published studies, for the same

compounds it is found that there is agreement among these; even when the technique used by them is different to the one that we use in this study.

The dynamic form of the technique used (thermoelectric camera) to measure the studied variables was extraordinarily effective, since it allowed the samples to carry out the processes of energy absorption and emission. This fact contributed to differentiate the structures of the materials in question. This can be better seen when observing the behavior of the heat flow when increasing the temperature, because an almost linear flow is registered, with smaller slope for the glasses than for the polycrystals, as expected. These curves show clearly the phase transitions and the effects produced by the properties of the elements in each compound.

When comparing the results obtained for specific heat and thermal conductivity with data already established, we were able to classify these compounds as semiconductor materials in the case of the polycrystals and as insulators for the glasses, in the normal phase.

RESUMEN

Las propiedades de calor específico, conductividad térmica y flujo de calor, fueron estudiadas en materiales policristalinos de la forma A_2BX_4 , como: Cs_2CoCl_4 , Cs_2ZnI_4 , $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ y $(NH_4)_2CrO_4$ elaborados por los métodos de evaporación rápida y lenta, como también, en materiales vítreos como: $SiO_2: Al_2O_3: Sb_2O_3$, $CaO: Na_2O: Cr_2O_3$ y $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4: P_2O_5: Al_2PO_4: CaCO_3$ y la cerámica $SiO_2: Cr_2O_3: B_2O_3$, obtenidos por el método de fusión. Para analizar estas variables, se sometió cada uno de los compuestos a variaciones de temperatura en el rango de 260K a 370K a volumen constante; hecho que permitió registrar el comportamiento de las muestras frente al cambio de temperatura.

Con ayuda del análisis gráfico del calor específico, conductividad térmica y el flujo de calor en función de la temperatura, se logró evidenciar las transiciones de fase y comportamiento anómalo experimentado por cada compuesto. Así es que los policristales presentaron transición de fase inconmensurable a fase normal en 273K para Cs_2ZnI_4 y $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, 290K para el compuesto $(NH_4)_2CrO_4$ y la transición de fase conmensurable a inconmensurable a los 291K para el Cs_2CoCl_4 , hecho que permitió diferenciar estos materiales de los vidrios. Como también, se registró en todos los materiales la transición a consecuencia del efecto Jahn – Teller, presentado a los 304K

para Cs_2ZnI_4 y $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$, 310K para el $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, 286K para el Cs_2CoCl_4 , y para los vidrios fue alrededor de 309.55K. Al comparar los resultados obtenidos con los hallados según estudios publicados, para los mismos compuestos se encuentra que hay acuerdo entre éstos; aún cuando la técnica utilizada por ellos es distinta a la que usamos en este estudio.

La forma dinámica de la técnica utilizada (cámara termoelectrica) para medir las variables estudiadas, fue extraordinariamente efectiva, puesto que permitió a las muestras realizar los procesos de absorción y emisión de energía. Este hecho contribuyó a diferenciar las estructuras de los materiales en cuestión. Esto puede verse mejor al observar el comportamiento del flujo de calor al incrementar la temperatura, pues se registra un flujo casi lineal y con pendiente más baja para los vidrios, que para los policristales, como era de esperarse. Estas curvas muestran claramente las transiciones de fase y los efectos que producen las propiedades de los elementos en cada compuesto.

Al comparar los resultados obtenidos de calor específico y conductividad térmica, con datos ya establecidos, se logró clasificar estos compuestos como materiales semiconductores en el caso de los policristales y de aisladores para los vidrios, en la fase normal.

DECLARACIÓN DE DERECHOS DE AUTOR

Derechos de autor reservados. Esta tesis no puede ser reproducida parcial ni totalmente, sin autorización por escrito del autor.

DEDICATORIA

A Dios, que me dio la fuerza, el valor y sobre todo la sabiduría, para hacer posible esta etapa de mi vida.

A mi hijo JUAN ESTEBAN, que me llena de felicidad, me da la razón y el motivo de mi vivir, que me acompaña en todos mis estados de ánimo...

A mis padres, María Inés y Esteban, que por sus largas noches en vela, por sus grandes esfuerzos y sacrificios lograron hacer de mí, una persona de bien, y de los cuales siempre seré orgullosa de ser su hija, y a quienes debo infinita gratitud.

A mi hermano Sixto por sus constantes palabras de ánimo y de superación, a mis sobrinos, en especial a Titi, que con su voz angelical y tierna me llenaba de mucha alegría.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ponerme al alcance de mis manos, todos los medios necesarios para realizar cada logro obtenido.

A mis padres María Inés y Esteban, por manifestarme a través de un teléfono sus voces de aliento, apoyo, comprensión y sobre todo su cariño, logrando acortar la distancia que nos alejaba, cada semana durante estos tres años.

Al Dr. Dorial Castellanos por su orientación y colaboración en el transcurso del desarrollo de esta tesis.

A mi mejor amiga, Gina Liliana Ortiz, por brindarme su amistad, apoyo, preocupación por mi bienestar sobre todo en algunos momentos más difíciles de mi vida.

A mis amigos, Willinton Farfán, José Luis Benítez y Shirlene Vega, por sus valiosas colaboraciones, y sobre todo por manifestarme su apoyo justo cuando más lo necesitaba, y de cierta manera llenar un poco ese vacío de una familia lejana.

A la Universidad de Puerto Rico Recinto de Mayagüez, por brindarme la oportunidad de superación académica, como también a todos los profesores y personal

administrativo del departamento de Física, en especial Dr. Roberto López, Waleska, Vanesa y Lilliam por su atenta colaboración y contribución.

TABLA DE CONTENIDO

DECLARACIÓN DE DERECHOS DE AUTOR	vi
DEDICATORIA	vii
AGRADECIMIENTOS	viii
LISTA DE TABLAS	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2. TRABAJOS PREVIOS.....	5
CAPITULO 3. MARCO TEÓRICO.....	9
3.1 Definición y características de un Policristal	9
3.2 Definición de Vidrio	10
3.3 Propiedades térmicas de los materiales	11
3.3.1 Capacidad calorífica	11
3.3.2 Calor específico	12
3.3.3 Capacidad calorífica vibracional	13
3.3.4 Dependencia de la temperatura con la capacidad calórica.....	14
3.3.5 Conducción de calor	15
3.4 Conductividad térmica en metales.....	18
3.5 Conductividad térmica en cerámicos	19
3.6 Máquinas térmicas y condiciones experimentales.....	22
3.7 Efecto Jahn Teller	25
3.8 Inconmensurabilidad	27
3.9 Difracción de Rayos X	28
CAPITULO 4. PROCEDIMIENTO.....	31
4.1 Preparación y crecimiento de policristales Cs_2CoCl_4 por evaporación lenta	32
4.2 Preparación y crecimiento de policristales $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$	35
4.2.1 Evaporación lenta	36
4.2.2 Evaporación rápida	37

4.3 Preparación y crecimiento de policristales Cs ₂ ZnI ₄ dopado al 2% por peso con Mn ²⁺	39
4.4 Policristal (NH ₄) ₂ CrO ₄	42
4.5 Preparación del cerámico SiO ₂ : Cr ₂ O ₃ : B ₂ O ₃	42
4.6 Preparación del vidrio SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : Sb ₂ O ₃ : CaO: Na ₂ O: Cr ₂ O ₃	45
4.7 Preparación del vidrio [N(CH ₃) ₄] ₂ CoCl ₄ : P ₂ O ₅ : Al ₂ PO ₄ : CaCO ₃	46
4.8 Elaboración de capacitores a partir de policristales y vidrios.....	47
4.9 Montaje	49
4.10 Recolección de data	50
4.11 Caracterización de policristales y vidrios por Difracción de Rayos X	51
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	53
5.1 Policristal de Cs ₂ ZnI ₄ dopado con Mn ²⁺	53
5.2 Policristal de [N(CH ₃) ₄] ₂ CoCl ₄	62
5.2.1 Resultados y análisis obtenidos por el material elaborado por el método de evaporación lenta	65
5.2.2 Resultados y análisis obtenidos por el material elaborado por el método de evaporación rápida	69
5.3 Policristal Cs ₂ CoCl ₄	71
5.4 Vidrios SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : Sb ₂ O ₃ : CaO: Na ₂ O: Cr ₂ O ₃ , [N(CH ₃) ₄] ₂ CoCl ₄ : P ₂ O ₅ : Al ₂ PO ₄ : CaCO ₃ , y el policristal (NH ₄) ₂ CrO ₄	75
5.5 Material Amorfo-Cristalino SiO ₂ : Cr ₂ O ₃ : B ₂ O ₃	83
5.6 Similitudes y diferencias de las propiedades térmicas en policristales y vidrios	87
5.7 Análisis de error	92
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	95
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	98

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. Propiedades térmicas de algunos materiales	21
Tabla 4.1. Cantidad de masa utilizada para cada compuesto	43
Tabla 4.2. Cantidad de masa utilizada para cada compuesto	45
Tabla 4.3. Cantidad de masa utilizada para cada compuesto	46
Tabla 5.1. Tabulación de las propiedades térmicas de los policristales, vidrios y cerámica amorfo – cristalina en la fase normal	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Analogía entre un acomodamiento de granos en un policristal y burbujas de jabón.....	9
Figura 3.2 Estructura atómica de un policristal	10
Figura 3.3 Estructura atómica de un vidrio.....	11
Figura 3.4 Representación esquemática de la generación de ondas de una red en un cristal a causa de vibraciones atómicas.....	13
Figura 3.5 Dependencia de la temperatura con la capacidad calórica a volumen constante; Θ_D : Temperatura de Debye.....	14
Figura 3.6 Esquema del flujo de calor en la muestra	16
Figura 3.7 Diagrama esquemático de un refrigerador.....	22
Figura 3.8 Efecto Jahn-Teller.....	26
Figura 3.9 Posición de los átomos antes y después de una transición de fase.....	28
Figura 3.10 Diagrama que muestra la deducción de la ley de Bragg	29
Figura 4.1 a) Sustancia en proceso de evaporación lenta. b) Semillas de Cs_2CoCl_4	34
Figura 4.2 a) Sustancia en proceso de evaporación lenta. b) Semillas de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$	37
Figura 4.3 Sustancia obtenida al realizar la evaporación rápida del $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$	38
Figura 4.4 a) Sustancia en proceso de evaporación lenta. b) Semillas de Cs_2ZnI_4	41
Figura 4.5 Muestra del policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	42

Figura 4.6 Material cerámico de SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3 a) Recién preparado b) y c) después de haber transcurrido un mes	44
Figura 4.7 Muestra de vidrio SiO_2 : Al_2O_3 : Sb_2O_3 : CaO : Na_2O : Cr_2O_3	46
Figura 4.8 Muestra de Vidrio $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$: P_2O_5 : Al_2PO_4 : CaCO_3	47
Figura 4.9 Capacitores a base de policristales.....	48
Figura 4.10 Capacitores a base de vidrios	48
Figura 4.11 Capacitor dentro del controlador de temperatura	49
Figura 4.12 Disposición y arreglo del equipo para la toma de datos	49
Figura 4.13 a) Difractómetro. b) Trayectoria de rayos en el Difractómetro	52
Figura 5.1 Espectro de difracción del Cs_2ZnI_4 dopado con Mn^{2+}	54
Figura 5.2 Calor específico versus Temperatura para el Cs_2ZnI_4	56
Figura 5.3 Conductividad térmica versus Temperatura para Cs_2ZnI_4	60
Figura 5.4 Flujo de calor versus Temperatura para Cs_2ZnI_4	62
Figura 5.5 Espectro de difracción del $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$	63
Figura 5.6 Capacitancia vs. Temperatura para frecuencias bajas	64
Figura 5.7 Calor Específico vs. Temperatura para $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$	65
Figura 5.8 Conductividad Térmica vs. Temperatura para $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$	67
Figura 5.9 Flujo de calor vs. Temperatura para $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$	68
Figura 5.10 Calor Específico vs. Temperatura para $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$ elaborado por evaporación rápida	69

Figura 5.11 Calor específico vs. Temperatura para el $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$ elaborado por los métodos de evaporación rápida y lenta	70
Figura 5.12 Espectro de difracción para el Cs_2CoCl_4	71
Figura 5.13 Capacitancia vs. Temperatura para Cs_2CoCl_4 para frecuencias bajas	72
Figura 5.14 Calor Específico vs. Temperatura para el Cs_2CoCl_4	73
Figura 5.15 Conductividad Térmica vs. Temperatura para Cs_2CoCl_4	74
Figura 5.16 Flujo de calor vs. Temperatura para Cs_2CoCl_4	75
Figura 5.17 Espectro de difracción para el vidrio $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$: P_2O_5 : Al_2PO_4 : CaCO_3	76
Figura 5.18 Espectro de difracción para el vidrio SiO_2 : Al_2O_3 : Sb_2O_3 : CaO : Na_2O	76
Figura 5.19 Espectro de difracción para el policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	77
Figura 5.20 Calor específico en función de la Temperatura para los vidrios y el policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	78
Figura 5.21 Formación de pares Cr-Cr del $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	79
Figura 5.22 Conductividad Térmica en función de la Temperatura para los vidrios y el policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	81
Figura 5.23 Flujo de calor vs. Temperatura para todos los vidrios y el policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	82
Figura 5.24 Espectro de difracción para el material amorfo-cristalino SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3	83
Figura 5.25 Calor específico vs. Temperatura para SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3	85

Figura 5.26	Conductividad Térmica vs. Temperatura para el SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3	86
Figura 5.27	Flujo de calor vs. Temperatura para SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3	87
Figura 5.28	Calor específico vs. Temperatura para todos los materiales	88
Figura 5.29	Conductividad Térmica vs. Temperatura para todos los materiales	90
Figura 5.30	Flujo de calor vs. Temperatura para todos los materiales	91

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La comunidad científica dedicada al estudio de materiales, en especial los superconductores, tienen como uno de sus objetivos principales hallar materiales que exhiban el fenómeno de superconductividad a temperaturas cercanas a la del ambiente. Por otro lado, en estudios realizados en cristales A_2BX_4 , que son estructuras asociadas a las perovskitas (cristales del tipo ABX_3 con una amplia gama de superconductores), han descubierto que ciertos cristales del tipo A_2BX_4 reflejan rasgos característicos de las perovskitas superconductoras, esto despierta gran interés en investigar este tipo de compuestos, además de sus importantes aplicaciones en el campo científico y tecnológico. En especial se ha visto que los compuestos A_2BX_4 exhiben transiciones de fase estructurales de tipo conmensurable - inconmensurable, y no estructurales asociados al efecto Jahn-Teller^[1, 2, 3, 4, 5, 6, 9] en temperaturas próximas a la del ambiente, las cuales son propias de los materiales superconductores a temperaturas bajas.

Hay que resaltar que no solo los cristales son objeto de estudio, también existen otro tipo de materiales que por tener una estructura desordenada en el caso de los vidrios, son utilizados en una amplia gama de aplicaciones. Por tal razón, con el fin de caracterizar los diferentes materiales para su útil aprovechamiento, son varios los estudios que se han realizado a estos materiales, entre los que se destacan: calor específico,

conductividad térmica^[1, 7, 8, 9], constante dieléctrica^[2, 3, 4, 5, 9] y espectros de resonancia magnética^[6], entre otros. Por consiguiente, el poder definir las propiedades físicas de los materiales cristalinos y amorfos, se ha convertido en uno de los retos más importantes en el ámbito científico.

Por las razones antes mencionadas, el primer propósito de esta tesis es estudiar las propiedades térmicas como calor específico, conductividad térmica y flujo de calor, considerando las transiciones de fase, comportamientos anómalos y efectos ocurridos en policristales de Cs_2CoCl_4 , Cs_2ZnI_4 , $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ elaborados por los métodos de evaporación rápida y lenta, en materiales vítreos como: SiO_2 : Al_2O_3 : Sb_2O_3 : CaO : Na_2O : Cr_2O_3 y $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$: P_2O_5 : Al_2PO_4 : CaCO_3 y cerámicos como SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3 obtenidos por el método de fusión. Y como segundo propósito establecer características de estos materiales, en un rango determinado de temperatura, como producto de comparación en resultados obtenidos en investigaciones previas, enfatizando en rasgos comunes, discrepancias y aquellos cambios que aún no han sido reportados.

En esta tesis se ilustra los procedimientos empleados para crecer los cristales por evaporación lenta y rápida. Se ha utilizado estas dos técnicas para observar la inferencia de los métodos de crecimiento en los resultados; los cuales, mostraron ser confiables al compararlos entre sí y con estudios previos. Esto es de radical importancia para

aplicaciones en la industria porque los diversos métodos toman tiempos muy distintos en efectuarse.

También, se muestran los análisis y resultados de cada uno de los materiales. Para estos se presenta la caracterización obtenida al someter los compuestos a difracción de rayos X, resultados que nos permitieron ratificar la esencia de los materiales según los patrones de difracción observados. En cuanto a las propiedades térmicas se exponen gráficas representativas de cada variable medida en un rango de temperatura de 260 a 370K, que nos permitieron observar las fases por las cuales pasan los materiales, temperaturas críticas, transiciones de fase estructurales y no estructurales a consecuencia de fenómenos de inconmensurabilidad y efecto Jahn Teller, y sobre todo conocer los valores de los calores específicos y constantes de conductividad térmica respectiva de cada material. De esta manera se responde al primer objetivo propuesto en esta tesis.

Para cumplir con el segundo objetivo propuesto, se presenta un resumen de resultados de todos los materiales, resaltando las diferencias o similitudes halladas al estudiar sus propiedades térmicas.

El contenido de esta tesis culmina con las conclusiones, en las cuales se da los aspectos más relevantes observados en el análisis de estos materiales; como también, se

hace algunas sugerencias que lograrían profundizar y dar solidez a este tema de investigación.

CAPÍTULO 2

TRABAJOS PREVIOS

Diversos son los estudios que se han realizado a los cristales del tipo A_2BX_4 y cerámicos vítreos. Estos se basan en medidas de constantes dieléctricas, difracciones de rayos X, calores específicos, conductividades, espectros de resonancia magnética, entre otros. A continuación se menciona algunos de estos trabajos que se tomarán como objeto de comparación y discusión en el proceso de análisis de esta investigación.

Alfredo Pasaje Salcedo^[1], en su tesis de maestría, estudió algunas de las propiedades térmicas (como flujo de calor) medidas por el DSC, en cristales pertenecientes a la familia A_2BX_4 , como por ejemplo: C_2ZnI_4 y Rb_2CoCl_4 , elaborados por los métodos de evaporación lenta y Bridgman modificado, aplicando en dichos compuestos diferentes porcentajes de dopaje, hecho que le permitió encontrar el efecto del dopaje en cada una de las medidas realizadas con relación a la presencia de la transición de fase esperadas para cada material. En particular encontró que para el C_2ZnI_4 sin dopar presentaba comportamiento anómalo a los 270K asociado a una transición estructural de fase inconmensurable a fase normal y otro a los 328K, ligado al efecto Jahn-Teller, como también, encontró que al agregar impurezas ferromagnéticas generaba un corrimiento en dichas transiciones.

María Eugenia Patiño Núñez^[2], estudió en su tesis de maestría el crecimiento y medida de la constante dieléctrica de los cristales Cs_2CoCl_4 , Cs_2ZnI_4 y $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$ elaborados por el método de evaporación lenta, en donde, encontró que estos materiales exhiben transiciones de fase en las temperaturas de 297.5 y 288.5K para Cs_2CoCl_4 ; de 306, 312, 281.3, 327.4K para Cs_2ZnI_4 y 293, 310.7K para $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$.

José Eneider Nocua Bernal^[3], estudió en su tesis de maestría el crecimiento y medida de la constante dieléctrica de los cristales Cs_2CoCl_4 , Cs_2ZnI_4 , $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$, K_2CrO_4 y Rb_2CoCl_4 elaborados por el método de evaporación rápida, en donde, fue necesario someter a presión y formar una pastilla (un policristal) para facilitar su experimentación a la hora de medir y estudiar sus propiedades dieléctricas.

Magda Cruz^[4] y Mauricio Suarez^[5], estudiaron las propiedades eléctricas y magnéticas de cristales del tipo A_2BX_4 como Rb_2CoBr_4 , Rb_2ZnCl_4 , Rb_2CoCl_4 y en especial Cs_2ZnI_4 de nuestro interés, elaborados por el método de Bridgman modificado. Encontraron que estos materiales presentaban transiciones de fase en determinadas temperaturas, en particular para el Cs_2ZnI_4 , estas se daban a los 95, 110, 270 y 330K, como también midieron la constante dieléctrica para cada uno de los cristales, empleando para ello el método LCZ para medir la capacitancia.

Julio Rosario, Michelle Meléndez, Eva Rivera y Miosotis Ramírez^[6], estudiaron las propiedades eléctricas y magnéticas, mediante el análisis del espectro de resonancia magnética (ESR) en los cristales $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, Cs_2ZnI_4 (dopado con Mn^{2+}) y Rb_2CoCl_4 , elaborados por el método de Bridgman modificado y luego hechos pastilla (policristal) a diferentes presiones. Encontraron que el Cs_2ZnI_4 presentaba transiciones de fase en las temperaturas de 330 y 270K, siendo esta última una transición de tipo estructural al pasar de una estructura cúbica a una ortorrómbica. En cuanto al cromato de amonio, se halló que este compuesto presenta un enlace fuerte en comparación al grupo de materiales estudiados, por presentar una señal en el ESR denotando una transición de fase ocurrida a los 355K asociado al ión $(\text{NH}_4)^{2+}$ y otra señal más intensa debida a la formación de pares Cr – Cr, determinando otra transición.

E. Tombari, S. Presto, G. Salvetti y G. P. Johari^[7]. Estudiaron la reducción espontánea en la capacidad de calor de vidrios, midiendo sus componentes reales e imaginarias (C^p y C^p'') de un líquido molecular en el rango de temperatura de su vitrificación y el estado vítreo. Encontraron que el efecto de relajamiento estructural del estado vítreo disminuye con el tiempo; sustentando que esto es debido a una disminución de la entropía configuracional según el tiempo característico del componente real de la capacidad de calor aumenta, dando lugar a la contribución de los modos del estado no refrigerado, lo que hace disminuir el proceso de relajación y las contribuciones de las fuerzas vibracionales e inarmónicas según el vidrio se densifica.

G. Kh. Panova, G. F. Syrykh, M. N. Khlopkin, y A. A. Shikov^[8].

Realizaron medidas de calor específico de los sistemas amorfos $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$, $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ y $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$, en el rango de temperatura de 3 – 273K, según la data les permitió aislar la contribución debida a las vibraciones atómicas de las medidas experimentales, determinar las densidades de los estados electrónicos en el nivel de Fermi y la dependencia de la temperatura del parámetro característico de Debye (Θ).

Akira Onodera, Oto Watanabe, Hisashi Haga, Toshio Kikuta, Eisuke Susuki, Haruyasu Yamashita y Yoichi Shiozaki^[9]. Midieron el calor específico y la constante dieléctrica de cristales sencillos como Cs_2ZnCl_4 y Cs_2CoCl_4 ; crecidos por los métodos de fusión y evaporización lenta de una solución acuosa de razón molar 2:1 de CsCl y ZnCl_2 . Observaron la dependencia de la temperatura al medir las constantes dieléctricas y el calor específico, dado a que se registró dos anomalías en 572 y 326K; las cuales son evidencia de transición de fase estructural, presentando además transiciones de fase antiferroeléctrica e inconmensurada.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1 Definición y características de un Policristal

Un sólido policristalino, es aquel que se compone de muchos cristalitas. Cada componente cristalino suele denominarse grano, y el tamaño de este depende de las condiciones en las cuales se forma el cristal. Cada grano que forma el sólido policristalino esta acoplado o acomodado en diferentes direcciones, razón por la cual, las propiedades energéticas difieren de las de un monocristal; un modelo de este acomodamiento se ilustra en la figura 3.1, mediante una analogía con un sistema de burbujas de jabón.

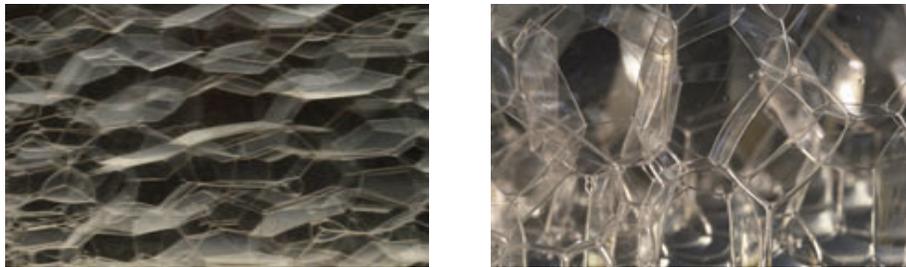


Figura 3.1 Analogía entre un acomodamiento de granos en un policristal y burbujas de jabón¹.

¹ Fuente: Internet: <http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/AD3/images/bubblesc.jpg>

Según su estructura atómica, los policristales, presentan una periodicidad local; aunque cada grano puede considerarse como monocristal y presente periodicidad infinita. Una ilustración de una estructura atómica de un policristal se muestra en la figura 3.2.

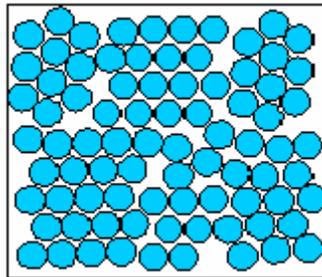


Figura 3.2 Estructura atómica de un policristal²

3.2 Definición de Vidrio

Materiales cerámicos, los cuales están hechos a partir de materiales inorgánicos a altas temperaturas, se caracterizan por tener una estructura amorfa o no cristalina.

Sus moléculas están evidentemente distribuidas al azar y las propiedades físicas del sólido son idénticas en todas direcciones (isótropo). No tiene periodicidad, puesto que el orden es de corto alcance.

² **Fuente:** Internet www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/AD3/index.php

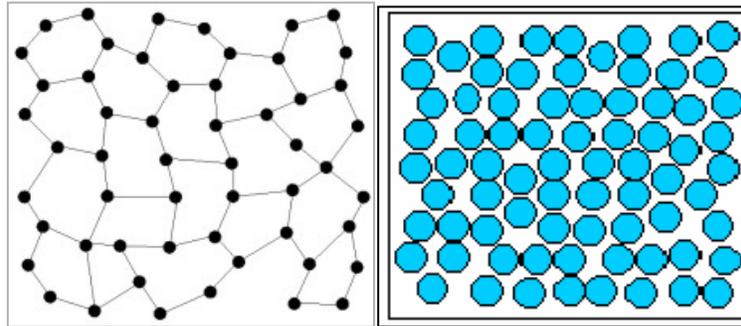


Figura 3.3 Estructura atómica de un vidrio³

3.3 Propiedades térmicas de los materiales

Se sabe que los materiales cambian sus propiedades con la temperatura. En la mayoría de los casos las propiedades mecánicas y físicas dependen de la temperatura a la cual el material se usa o de la temperatura a la cual se somete el material durante su proceso de preparación.

3.3.1 Capacidad calorífica

Un material sólido cuando se calienta, experimenta un incremento en la temperatura, lo que significa que algo de energía ha sido absorbida. La capacidad calorífica es una propiedad que es indicativa de la habilidad de un material para absorber calor de los alrededores. Esta representa la cantidad de energía requerida para producir un aumento de temperatura por (1°C ó 1K).

³ **Fuente:** Internet, www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/AD3/index.php

En términos matemáticos la capacidad calorífica C se expresa como:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.1)$$

donde dQ es la energía requerida para producir un dT (diferencial) o cambio de temperatura.

3.3.2 Calor específico

El calor específico “ c ” de una sustancia es la capacidad calorífica por unidad de masa. Así pues, si Q unidades de energía térmica se transfieren a m (kg) de una sustancia, con lo cual cambia su temperatura en ΔT , el calor específico de la sustancia es:

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} \quad (3.2)$$

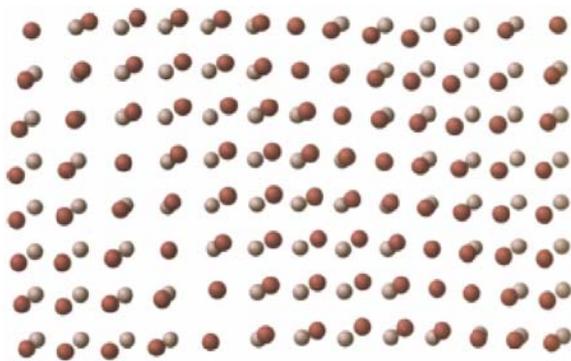
lo que significa que el calor específico varía con la temperatura. Si los intervalos de temperatura no son demasiados grandes, la variación de temperatura puede ignorarse y “ c ” puede tratarse como si fuera una constante.

Cuando se miden los calores específicos se encuentra también que los valores obtenidos dependen de las condiciones del experimento. En general las mediciones

hechas a presión constante son diferentes de las que se hacen a volumen constante. El calor específico de una sustancia está dado en J/kgK en el sistema internacional.

3.3.3 Capacidad calórica vibracional

En la mayoría de los sólidos el principal modo de asimilación de energía térmica es por el incremento de energía vibracional de los átomos. Los átomos en los materiales sólidos están vibrando continuamente a muy alta frecuencia y con amplitudes relativamente pequeñas. Las vibraciones son coordinadas de tal forma que se producen ondas que viajan en la red, como se muestra en la figura 3.4. Estas ondas pueden compararse con ondas elásticas ó con ondas sonoras, con pequeñas longitudes de onda y alta frecuencia, la cual se propaga a través de un cristal a la velocidad del sonido.



- Posición de los átomos en la red normal
- Posición desplazada a causa de las vibraciones

Figura 3.4 Representación esquemática de la generación de ondas de una red en un cristal a causa de vibraciones atómicas⁴

⁴ Fuente: Callister William D. Fundamentals of Materials Science and Engineering an Interactive

La energía térmica vibracional para un material consiste en una serie de esas ondas elásticas las cuales tienen un rango de distribuciones y frecuencias. Solo ciertos valores de energía son permitidos (cuantizados) y un quantum simple de energía vibracional es llamado Fonón.

3.3.4 Dependencia de la temperatura con la capacidad de calórica

La variación con la temperatura de la contribución vibracional de la capacidad calórica a volumen constante para muchos sólidos cristalinos simples se muestra en la figura 3.5

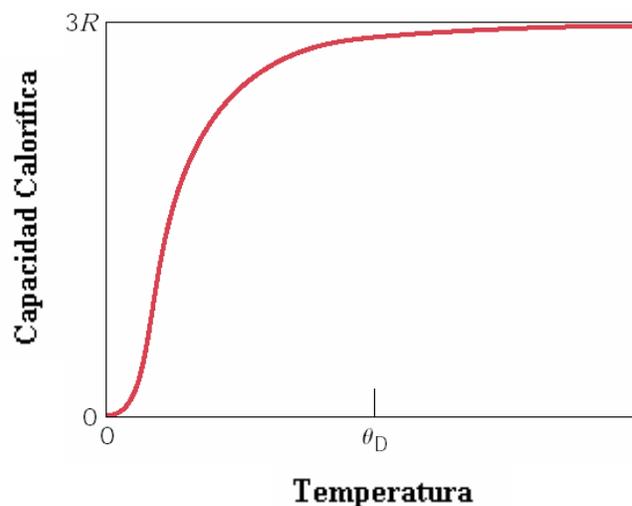


Figura 3.5 Dependencia de la temperatura con la capacidad calórica a volumen constante; Θ_D : Temperatura de Debye⁵

⁵ **Fuente:** Callister William D. Fundamentals of Materials Science and Engineering an Interactive

El calor específico a volumen constante, C_v , es cero a 0K pero crece rápidamente con la temperatura. Esto corresponde a una habilidad incrementada de las ondas de la red para incrementar su energía promedio con el ascenso de la temperatura. A bajas temperaturas la relación entre C_v y la temperatura absoluta T es:

$$C_v = AT^3 \quad (3.3)$$

donde A es una constante que no depende de la temperatura. Por encima de la llamada temperatura de Debye Θ_D , C_v se nivela y se vuelve esencialmente independiente de la temperatura hasta aproximadamente un valor de $3R$, siendo R la constante de gases, por lo tanto aún cuando la energía total de un material se incrementa con la temperatura, la cantidad de energía necesaria para producir un cambio de un grado de temperatura es constante. El valor de Θ_D para muchos materiales sólidos es menor que la temperatura ambiente y para C_v , a temperatura ambiente un valor razonable es de 25 J/mol-K (6 cal/mol-K).

3.3.5 Conducción de calor

El proceso de transferencia de energía térmica más sencillo de describir de manera cuantitativa recibe el nombre de conducción. En este proceso, la transferencia de energía térmica se puede ver en una escala atómica como un intercambio de energía cinética entre moléculas, donde las partículas menos energéticas ganan energía al chocar

con las partículas más energéticas. La propiedad que caracteriza la habilidad de un material de transferir calor es la **Conductividad térmica**.

La conducción ocurre sólo si hay una diferencia de temperatura entre dos áreas del medio conductor. Considere una placa de material de espesor ΔX y área de sección transversal “ a ” con sus caras opuestas a diferentes temperaturas T_1 y T_2 , donde $T_2 > T_1$ (ver figura 3.6). En los experimentos se ha encontrado que la energía térmica Q transferida en un tiempo Δt fluye del extremo más caliente al extremo más frío.

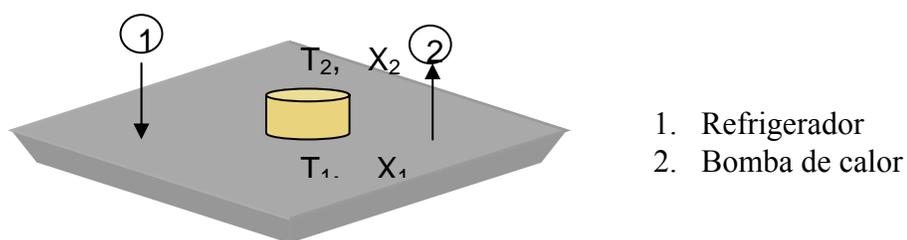


Figura 3.6 Esquema del flujo de calor en la muestra

La tasa a la cual fluye el calor, $Q/\Delta t$ es proporcional al área de sección transversal y a la diferencia de temperatura, e inversamente proporcional al espesor:

$$\frac{Q}{\Delta t} \propto \frac{a\Delta T}{\Delta X} \quad (3.4)$$

Denotando a “ H ” como la tasa de transferencia de energía térmica, es decir, $H=Q/\Delta t$; medida en “Vatios” cuando Q está en Joules y Δt en segundos.

Para una placa de espesor ΔX y variación de temperatura ΔT ; se expresa la ley de conducción de calor como:

$$H = -\kappa a \frac{\Delta T}{\Delta X} \quad (3.5)$$

donde la constante de proporcionalidad κ se denomina la **conductividad térmica** del material. El signo menos en la ecuación 3.5 se introduce para que el sentido positivo del flujo de calor coincida con el sentido positivo de X. Pues para que el calor fluya en el sentido positivo de X, este debe ser en el sentido de disminución de T. Por lo tanto la constante de conductividad térmica esta definida por:

$$\kappa = -\frac{1}{a} \frac{\Delta X}{\Delta T} H \quad (3.6)$$

cuyas unidades en el sistema internacional son W/mK. Una sustancia con gran conductividad térmica se dice que es un conductor térmico, y aislante térmico es aquella con un valor pequeño de κ .

El calor se transporta en materiales sólidos, tanto por onda de vibración de la red (fonones), como por electrones libres. La conductividad térmica está asociada con estos dos mecanismos y la conductividad total es la suma de las dos contribuciones.

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_e$$

(3.7)

Donde, κ_1 es la conductividad debido a la vibración de la red, y κ_e es la conductividad debida a los electrones. Usualmente una de las dos es predominante. La energía térmica asociada con los fonones u ondas de red es transportada en la dirección de su movimiento. La contribución κ_1 resulta de un movimiento neto de fonones de regiones de alta ó de baja temperatura de un cuerpo a través del cual existe un gradiente de temperatura. Los e^- conductores ó libres participan en la conducción térmica de los e^- . Para los e^- libres en una región caliente del espécimen se imparte una ganancia en la energía cinética. Ellos entonces migran hacia áreas frías, donde algo de esa energía cinética se transfiere a los átomos como consecuencia de colisiones con fonones u otras imperfecciones en el cristal. La contribución relativa de κ_e a la conductividad térmica total se incrementa con el incremento de las concentraciones de e^- libres dado que habrá más electrones disponibles para participar en este proceso de transferencia de calor.

3.4 Conductividad térmica en metales

En metales de alta pureza, el mecanismo de e^- de transporte de calor es mucho más eficiente que la contribución de los fonones porque los e^- no son tan fácilmente dispersados como los fonones y tienen mayores velocidades. Por ello, los metales son

extremadamente buenos conductores del calor porque tienen un número considerable de e^- libres que participan en la conducción térmica.

Dado que los e^- libres son responsables tanto de la conductividad eléctrica como térmica en metales puros los tratamientos teóricos aseguran que estos dos factores están relacionados por la ley de Wiedemann-Franz, lo cual es:

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} \quad (3.8)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, T es la temperatura absoluta, y L la constante denominada número de Lorenz. El valor promedio de esta constante para los metales es de $2.22 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$. La aleación de metales con impurezas resulta en una reducción de la conductividad térmica ya que los átomos que constituyen las impurezas, especialmente si están en solución sólida actúan como centros de dispersión, bajando la eficiencia del movimiento de los e^- .

3.5 Conductividad térmica en cerámicos

Los materiales no metálicos son aisladores ya que ellos no tienen gran número de e^- libres. De aquí que los fonones son los principales responsables para la conductividad

térmica: κ_e es mucho más pequeño que κ_l . Los fonones no son tan efectivos como los e^- libres en el transporte de la energía de calor, ya que los fonones se dispersan por imperfecciones cristalinas.

El vidrio y otros cerámicos amorfos tienen más bajas conductividades que los cerámicos cristalinos, dado que la difusión de fonones es mucho más efectiva cuando la estructura atómica es altamente desordenada e irregular.

La difusión de las vibraciones de la red se vuelve más pronunciada con el aumento de la temperatura, de aquí que la conductividad térmica de la mayoría de los cerámicos disminuye cuando aumenta la temperatura, al menos a temperaturas relativamente bajas. A continuación se muestra las propiedades térmicas para algunos materiales.

Tabla 3.1 Propiedades térmicas de algunos materiales⁶

<i>Material</i>	<i>C_p</i> (J/kg-K)	<i>α'</i> [(°C) ⁻¹ X 10 ⁻⁶]	<i>κ</i> (W/m-K)	<i>L</i> [Ω-W/(K) ² X10 ⁻⁸]
<i>Metals</i>				
Aluminum	900	23.6	247	2.20
Copper	386	17.0	398	2.25
Gold	128	14.2	315	2.50
Iron	448	11.8	80	2.71
Nickel	443	13.3	90	2.08
Silver	235	19.7	428	2.13
Tungsten	138	4.5	178	3.20
1025 Steel	486	12.0	51.9	—
316 Stainless steel	502	16.0	15.9	—
Brass (70Cu-30Zn)	375	20.0	120	—
Kovar	460	5.1	17	2.80
(54Fe-29Ni-17Co)				
Invar (64Fe-36Ni)	500	1.6	10	2.75
Super Invar (63Fe-32Ni-5Co)	500	0.72	10	2.68
<i>Ceramics</i>				
Alumina (Al ₂ O ₃)	775	7.6	39	—
Magnesia (MgO)	940	13.5 ^d	37.7	—
Spinel (MgAl ₂ O ₄)	790	7.6 ^d	15.0 ^e	—
Fused silica (SiO ₂)	740	0.4	1.4	—
Soda-lime glass	840	9.0	1.7	—
Borosilicate (Pyrex) glass	850	3.3	1.4	—
<i>Polymers</i>				
Polyethylene (high density)	1850	106–198	0.46–0.50	—
Polypropylene	1925	145–180	0.12	—
Polystyrene	1170	90–150	0.13	—
Polytetrafluoroethylene (Teflon)	1050	126–216	0.25	—
Phenol-formaldehyde, phenolic (Bakelite)	1590–1760	122	0.15	—
Nylon 6,6	1670	144	0.24	—
Polyisoprene	—	220	0.14	—

⁶ **Fuente:** Callister William D. Fundamentals of Materials Science and Engineering an Interactive

3.6 Máquinas térmicas y condiciones experimentales

Los refrigeradores y bombas de calor son máquinas térmicas que operan a la inversa, concepto básico que se utilizó para definir la energía térmica medida para esta investigación. A continuación se ilustra uno de los ciclos utilizados.

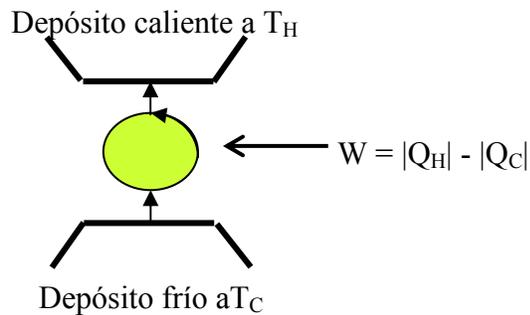


Figura 3.7 Diagrama esquemático de un refrigerador

La máquina absorbe energía térmica Q_C del depósito frío y entrega energía térmica Q_H al depósito caliente. Esto puede lograrse sólo si se hace trabajo sobre el refrigerador. Dado por:

$$W = |Q_H| - |Q_C| \quad (3.9)$$

De acuerdo con la primera ley, vemos que la energía térmica entregada al depósito caliente debe ser igual a la suma del trabajo realizado y la energía térmica

absorbida del depósito frío. En consecuencia, vemos que el refrigerador transfiere energía térmica de un cuerpo más frío (el contenido del refrigerador) a otro cuerpo más caliente (el cuarto). La energía térmica no fluye espontáneamente de un objeto frío a un objeto caliente.

Definiendo las condiciones bajo las cuales se realizó este experimento, se tiene que la cantidad de trabajo realizado corresponde a la cantidad de energía que se provee al sistema, dada en forma de corriente eléctrica, que se obtiene mediante la potencia promedio generada por el equipo utilizado, es decir:

$$P = IV \quad (3.10)$$

y como por definición de trabajo se tiene que:

$$W = \bar{P}\Delta t \quad (3.11)$$

por lo tanto reemplazando potencia se tiene:

$$W = IV\Delta t \quad (3.12)$$

Pero en realidad la muestra utilizada solo recibe una porción de esta energía; definida como:

$$W' = W \frac{a}{A} \quad (3.13)$$

donde, “A” es el área de la base de la Cámara Termoeléctrica y “a” es el área de la cara del capacitor fabricado con el material de interés.

La eficiencia de nuestro sistema, en el modo de calentamiento se describe en función de un número conocido como el coeficiente de rendimiento “ ε ”. Este se define como la razón entre el calor extraído del depósito caliente y el trabajo que se requiere para realizar este proceso:

$$\varepsilon = \frac{Q_H}{W} \quad (3.14)$$

Cuando nuestro sistema, este en el modo de enfriamiento, “el refrigerador”; enfría su interior bombeando energía térmica desde los compartimientos de almacenamiento hacia el exterior más caliente. Durante su operación un refrigerador extrae una cantidad de energía térmica Q_C del interior del refrigerador, y en el proceso (igual que la bomba de

calor) su motor realiza trabajo W . El coeficiente de rendimiento “ η ” de un refrigerador se define en términos de Q_C :

$$\eta = \frac{Q_C}{W} \quad (3.15)$$

Ubicándonos en el sistema de este experimento el calor real que se extrae de la base de la cámara termoeléctrica, considerando los modos de enfriamiento y calentamiento es:

$$Q = \eta W' \quad (3.16)$$

Por lo tanto, la cantidad de energía que se extrae o se añade directamente al capacitor, viene dada por:

$$Q = \eta IV \frac{a}{A} \Delta t \quad (3.17)$$

3.7 Efecto Jahn Teller

El efecto *Jahn-Teller* se asocia a la deformación de los poliedros de coordinación. Este teorema propone: cuando una configuración de alta simetría corresponde, en el

átomo central, a estados electrónicos degenerados, los ligandos tienden a adoptar configuraciones de más baja simetría o se distorsionará (se alargará o achatará), con disminución de la degeneración; con lo que resulta la disminución de la energía del sistema. Ver figura 3.8. Una mirada más cercana demuestra que la simetría más baja ocurre a lo largo del camino de distorsión de algunas vibraciones normales del grupo (común), y los aspectos de energía y simetría se pueden tomar en consideración para la interacción vibracional entre el estado base electrónico y las vibraciones mencionadas.

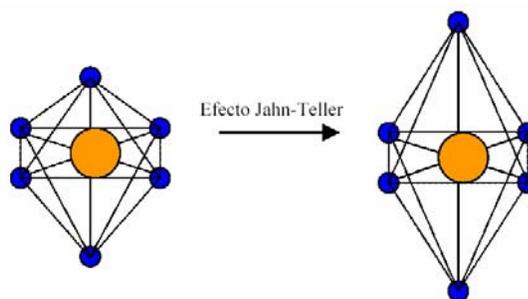


Figura 3.8 Efecto Jahn-Teller

La extensión del teorema de Jahn-Teller por una consideración explícita de acoplamiento vibracional en estados electrónicos degenerados por Opic y Price se ha convertido en una herramienta útil para relacionar interacciones vibracionales a la realidad física; aunque en el caso de un estado base no-degenerado el sistema bajará su simetría y energía produciéndose un acoplamiento vibracional y electrónico por medio de ciertos modos normales (efecto pseudo Jahn-Teller). Además, se debe recalcar que esta baja energía del estado básico se puede realizar aplicando un modo vibracional totalmente simétrico el cual no cambia con la simetría del sistema. Aunque las

vibraciones simétricas totales no son modos activos de Jahn-Teller estrictamente, son muy importantes al explicar ciertos rasgos del sistema Jahn-Teller. En particular estos modos son extremadamente importantes si las rejillas de baja simetría están presentes, ya que destruyen la simetría inicial de los posibles sistemas Jahn-Teller antes de que ocurra una interacción vibracional.

3.8 Inconmensurabilidad

Para entender mejor este concepto, se puede pensar en la superposición de dos o más periodicidades independientes, donde la razón en los periodos no es fija y que depende en forma continua de la temperatura entre otras condiciones externas, en particular el valor de la razón puede ser un número irracional lo que explica el significado del término más que las características físicas del sistema, debido a que ningún experimento puede revelar la diferencia entre la razón de un valor racional e irracional.

Se dice que en un cristal ocurre una fase inconmensurable, cuando alguna propiedad de éste desarrolla una modulación periódica especial con una longitud \mathbf{b} la cual es inconmensurable con el espaciamiento \mathbf{a} de la red fundamental, por ejemplo cuando la razón \mathbf{b} / \mathbf{a} es irracional y por lo tanto no puede ser expresada como la razón de dos enteros, ver Figura 3.9. De tal manera que cualquier material puede ser considerado inconmensurable si dos o más elementos de simetría traslacional muestran ser

incompatibles. Esta modulación es estudiada en rayos X o en los patrones de difracción del electrón la cual son la prueba más segura de que existe una fase inconmensurable.

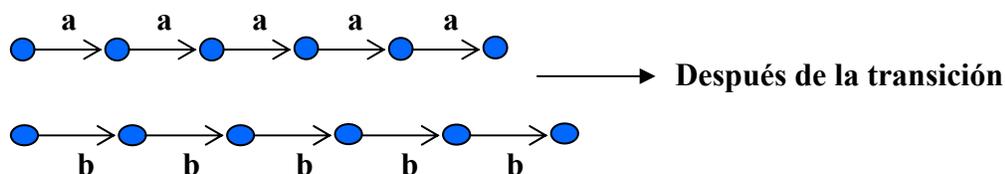


Figura 3.9 Posición de los átomos antes y después de una transición de fase

Existen diferentes tipos o categorías de inconmensurabilidad tales como orientación, desplazamiento, interfase, composición e intercrecimiento. La aparición de una fase inconmensurable cuando la temperatura o presión varía es marcada por la aparición de un parámetro que representa un desplazamiento particular de átomos dentro de cada celda unitaria desde su posición de equilibrio.

3.9 Difracción de rayos X

Si un haz de rayos X incide formando un ángulo θ con uno de los planos (h k l), como en la Figura 3.10; este haz puede reflejarse tanto desde el plano superior como desde el inferior. Sin embargo, la construcción geométrica en la Figura 3.10 muestra que el haz reflejado desde el plano inferior viaja más lejos que el reflejado en el superior. La

diferencia de recorrido efectivo entre los dos haces es $2d\sin\theta$. Los dos haces se refuerzan entre sí (interferencia constructiva) cuando esta diferencia de recorrido es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Lo mismo es cierto para la reflexión en la familia completa de planos paralelos. Por lo tanto, la condición para la interferencia constructiva (máximos en la onda reflejada) es:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{donde } \lambda \leq 2d \quad (3.18)$$

Esto se conoce como la ley de Bragg y es de considerable importancia en la cristalografía de rayos X, ya que permite estudiar las características de las estructuras en las redes cristalinas.

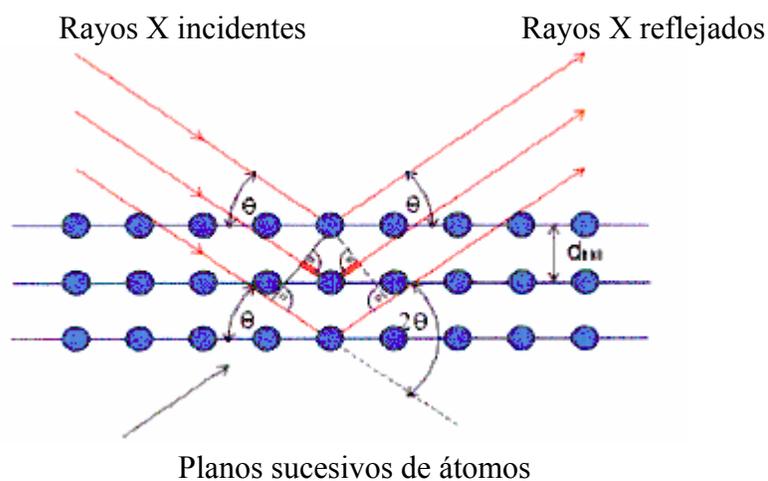


Figura 3.10 Diagrama que muestra la deducción de la ley de Bragg⁷

⁷ Fuente: www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/xraydiffraction/xraydiffraction7_1.htm

La relación entre la distancia “d” y los índices (h,k,l) de Miller que denotan los planos en cuestión de los cuales ocurre la dispersión está dada por:

$$\mathbf{d} = d_{hkl} = \frac{n}{\left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.19)$$

CAPÍTULO 4

PROCEDIMIENTO

Para obtener los materiales de estudio, se utilizó el método de crecimiento de cristales por evaporación lenta y rápida para los policristales, y en el caso de los vidrios se empleó el método de desorden estructural alcanzado en la fusión. Estos tres procedimientos serán descritos más adelante. Los compuestos utilizados para la preparación de los materiales de estudio proceden de las siguientes compañías:

CsCl : Jonson Matthey Company con un 99% de pureza

CoCl₂ : Aldrich Chemical Company con un 98% de pureza

(CH₃)₄NCl: Jonson Matthey Company con una pureza de 98%

CsI₂: Jonson Matthey Company con un 99% de pureza

ZnI₂: Aldrich Chemical Company con un 98% de pureza

MnI₂: Jonson Matthey Company con un 99% de pureza

P₂O₅: Acros Organics con un 98% de pureza

Al₂PO₄: Alfa AESAR con una pureza de 96%

CaCO₃: Fisher Scientific con 99% de pureza

Cr₂O₃: Alfa AESAR con una pureza de 99.997%

SiO₂: Alfa AESAR con un 99.5% de pureza

B₂O₃: Alfa AESAR con una pureza de 99.997%

Al₂O₃: Alfa AESAR con un 99.9% de pureza

Sb₂O₃: Alfa AESAR con una pureza de 99.998%

CaO: Alfa AESAR con un 99.5% de pureza

Na₂O: Alfa AESAR con una pureza de 99.9%

Na₂SiO₃ + 9H₂O: Fisher Scientific con un 99.93% de pureza

4.1 Preparación y crecimiento de policristales Cs₂CoCl₄ por evaporación lenta

La fórmula balanceada para este material es:



Las masas atómicas dadas en gramos de los compuestos utilizados son:

Cs = 132.905

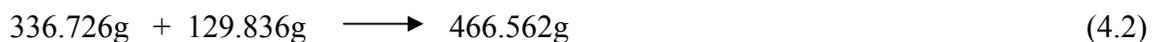
Cl = 35.453

Co = 58.933

2CsCl = 336.726

CoCl₂ = 129.839

Sustituyendo las masas respectivas en gramos, en la fórmula balanceada (4.1), se tiene:



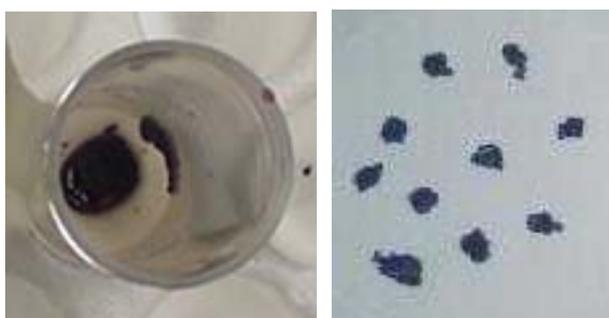
De la cual solo se extrajo una muestra del tres por ciento de la masa total, la necesaria para el desarrollo del experimento, resultando:

$$10.102\text{g} + 3.895\text{g} \longrightarrow 13.997\text{g} \quad (4.3)$$

Establecidas las cantidades de masas respectivas para cada compuesto, se pasó a medir sus masas en una balanza electrónica XE – 100, que luego se mezclaron en un vaso de precipitado, utilizando la cantidad de agua destilada necesaria para obtener una solución sobresaturada. Cabe destacar que todos los accesorios utilizados en la elaboración de los compuestos fueron previamente lavados con agua destilada y deionizada para evitar cualquier tipo de impurezas en la mezcla. Una vez disueltos los componentes en el agua y con el propósito de obtener una solución homogénea se llevó la muestra a una hornilla magnética (designada como “Magnetic 6 x 6” modelo No. 4812), provista de un agitador magnético cuya velocidad puede ser controlada. En adición este dispositivo dispone de un controlador de temperatura, hecho que permitió exponer la muestra a una temperatura de 30°C en un periodo de tiempo necesario para que los compuestos se disolvieran completamente. Seguidamente se cambió la muestra a otro recipiente pasándola primero por un papel de filtro, esta última solución se tapó para evitar impurezas y se llevó a un horno a temperatura ambiente hasta que se evaporara el agua completamente; permitiendo el crecimiento de los cristales esperados.

Las características resaltantes que se presentaron en el proceso de elaboración fueron que: en el momento de mezclar los componentes se percibió un olor extraño, un aumento de temperatura, la sustancia resultante tomó un color azul claro y en el momento de la filtración se tardó un poco este proceso quedando residuos en forma de espuma en el papel filtro.

Pasadas dos semanas de la preparación de la muestra empezaron a aparecer pequeños granos en el fondo del recipiente como se muestra en la figura 4.1; ya en la cuarta semana se registró la presencia de cristales pequeños de forma bien definida, en este momento se seleccionaron diez granos designados como “semillas” y llevados a otro recipiente, junto con la mezcla restante líquida pasada nuevamente por papel filtro; este procedimiento se realizó con el fin de darle espacio a estos granos para que absorbieran el líquido restante y tuvieran suficiente espacio para crecer. La evaporación total del agua terminó a las seis semanas de su preparación.



a.

b.

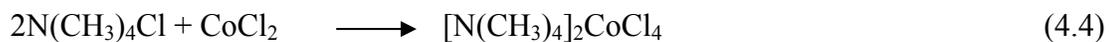
Figura 4.1 a) Sustancia en proceso de evaporación lenta. b) Semillas de Cs_2CoCl_4

Con el propósito de obtener el material de estudio “policristal”, se optó por fabricar una pastilla a base de polvo de este compuesto, esto se logró triturando los cristales formados, luego depositando el polvo resultante en un cilindro hueco de hierro, cubierto por un cilindro macizo incrustado en este cilindro hueco y para hacer compacta la pastilla, se llevó este dispositivo a una prensa en donde se le aplicó cuatro toneladas métricas durante minuto y medio.

El resultado del procedimiento anterior fue de una pastilla circular de color azul claro y dimensiones 8mm de radio y espesor 7.6mm.

4.2 Preparación y crecimiento de policristales $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$

La fórmula balanceada para este material es:



Las masas atómicas dadas en gramos de los compuestos empleados son:

$$\text{N} = 14.007$$

$$\text{H} = 1.008$$

$$\text{Co} = 58.933$$

$$\text{C} = 12.011$$

$$\text{Cl} = 35.453$$

$$\text{CoCl}_2 = 129.839$$

Al reemplazar en la fórmula balanceada (4.4) se tiene:

$$219.200 \text{ g} + 129.836 \text{ g} = 349.036 \text{ g} \quad (4.5)$$

Dado a que la cantidad de masa total es grande, sólo se utilizó un cinco porciento de esta, resultando:

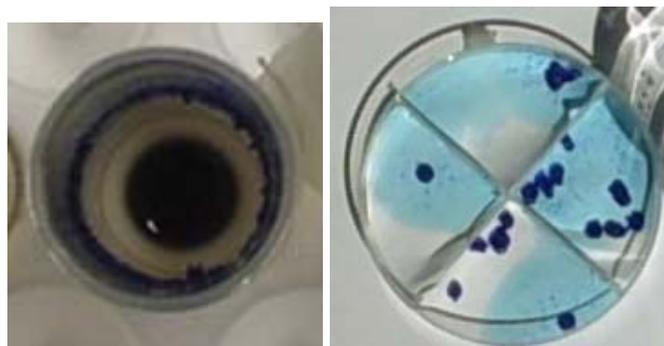
$$10.960 \text{ g} + 6.49180 \text{ g} = 17.4518 \text{ g} \quad (4.6)$$

Este material fue elaborado mediante los métodos de evaporación lenta y rápida, el cual se describe por separado a continuación.

4.2.1 Evaporación lenta

Una vez conocida y pesada las masas de los diferentes compuestos que conforman este cristal, se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente para la evaporación lenta en 4.1. Las características que se observaron en la preparación de este material fueron: un ligero aumento de temperatura al mezclar los componentes, y un color azul oscuro al disolverse completamente. Como también, los granos (de forma bien definida) empezaron aparecer a las cuatro semanas de su preparación presentando mayor concentración de estos en las paredes del recipiente que en el fondo de este, tal como se

muestra en la figura 4.2. La evaporación total del líquido y por ende la obtención de este cristal, finalizó a las ocho semanas.



a.

b.

Figura 4.2 a) Sustancia en proceso de evaporación lenta. b) Semillas de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$

Nuevamente, con el objetivo de obtener un policristal se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito anteriormente, resultando una pastilla 8mm y 7mm de espesor.

4.2.2 Evaporación rápida

Para obtener el material por evaporación rápida, se tomó la misma cantidad de muestra mencionada anteriormente y una vez disueltos los componentes, previamente pesados, se llevó la mezcla a la hornilla magnética a una temperatura de 60°C , se dejó expuesta hasta que se evaporara el agua por completo. Este procedimiento duró aproximadamente cuatro horas.

Las características que se observaron en dicho proceso fueron: un olor extravagante en su cocción, el aspecto físico del resultado final fue arenoso (o granulado) como se muestra en la figura 4.3, presentando demasiado material adherido en las paredes del recipiente, el color fue de azul oscuro.

Para obtener el policristal de dicho compuesto, se tomó esta muestra arenosa se trituró un poco más, y se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito inicialmente, de la cual se obtuvo una pastilla de radio 8mm y espesor 7.6mm.

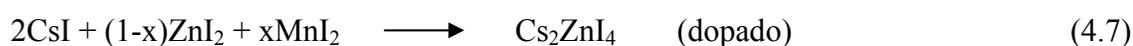


Figura 4.3 Sustancia obtenida al realizar la evaporación rápida del $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$

Es de destacar que este material elaborado por los dos métodos, al pasar el tiempo y estar expuesto al ambiente, mostró indicios de deshacerse, característico de materiales higroscópicos.

4.3 Preparación y crecimiento de policristales Cs_2ZnI_4 dopado al 2% por peso con Mn^{2+}

La fórmula balanceada del Cs_2ZnI_4 dopada con Mn^{2+} es:



donde x representada el número de moles.

Las masas atómicas dadas en gramos de los compuestos utilizados son:

$$\text{Cs} = 132.91$$

$$\text{CsI} = 259.81$$

$$\text{Mn} = 54.938$$

$$\text{ZnI}_2 = 319.17$$

$$\text{I} = 126.90$$

$$\text{MnI}_2 = 308.74$$

$$\text{Zn} = 65.37$$

Para obtener el número de moles “x”, y por ende establecer el balance en la ecuación (4.7), se parte primero del peso total del compuesto Cs_2ZnI_4 sin dopar; cuya ecuación es:



Que al reemplazar sus respectivas masas se obtiene:

$$519.62 \text{ g} + 319.17\text{g} = 838.79\text{g} \quad (4.9)$$

luego conocido el valor del peso total, se extrae el 2% por peso a esta cantidad, lo que resulta:

$$0.02(838.79\text{g}) = 16.7758\text{g} \quad (4.10)$$

y por último, el número de moles “x” es el cociente entre el resultado obtenido en la ecuación (4.10) y el segundo sumando de la ecuación (4.9), es decir:

$$x = 16.7758\text{g}/319.17\text{g} = 0.053 \text{ moles} \quad (4.11)$$

Por lo tanto, sustituyendo el número de moles en la ecuación (4.7), se obtiene:

$$519.62\text{g} + 302.25399\text{g} + 16.36322\text{g} \longrightarrow 838.23721\text{g} \quad (4.12)$$

Con el objetivo de extraer la cantidad de muestra necesaria para el experimento, se tomó solo el 2% de la masa total, obteniendo una masa de:

$$10.3924\text{g} + 6.0450798\text{g} + 0.3272644\text{g} \longrightarrow 16.7647442\text{g} \quad (4.13)$$

Una vez conocida y pesada las masas de los compuestos que conforman este cristal, se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente para la evaporación lenta.

Solo resta mencionar las características que se observaron durante su preparación, las cuales fueron: el color de la mezcla resultante fue de amarillo claro, la aparición de los granos se dio a partir de las dos semanas, destacando que éstas se encontraban en el fondo del recipiente como se muestra en la figura 4.4, el proceso de evaporación lenta finalizó a las cuatro semanas de su preparación. Y por último para obtener el policristal a base de este compuesto nuevamente se realizó el mismo procedimiento enunciado anteriormente en la sección 4.1, resultando una pastilla de radio 8mm y de espesor 6mm.



a.



b.

Figura 4.4 a) Sustancia en proceso de evaporación lenta. b) Semillas de Cs_2ZnI_4

4.4 Policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

Este compuesto fue previamente elaborado por otros miembros del equipo de investigación de tal manera que no fue necesario prepararlo, cabe resaltar que la muestra utilizada se hallaba en polvo, y fue imprescindible hacerla compacta con el mismo procedimiento realizado con los cristales, resultando una pastilla de masa 2.65g, y dimensiones 8mm de espesor y 8mm de radio, presentando un color amarillo. Una ilustración de este material se muestra a continuación.

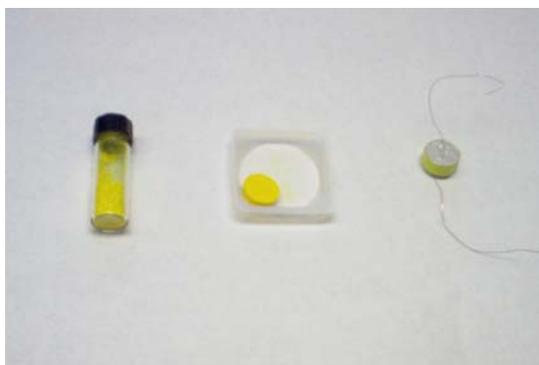


Figura 4.5 Muestra del policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

4.5 Preparación del cerámico $\text{SiO}_2: \text{Cr}_2\text{O}_3: \text{B}_2\text{O}_3$

Dado que la preparación del vidrio requiere para asegurar la obtención de este material mezclar dos tipos de compuestos conocidos como “glass network” (átomos positivos que forman la red); como por ejemplo: B_2O_3 , SiO_2 , entre otros, y los “glass modifier” (átomos modificadores que representan partículas negativas), como Na_2O ,

K_2O , Al_2O_3 , entre otros, una cantidad considerable de cada compuesto, también se le puede añadir otros compuestos a la mezcla pero ya en cantidades mínimas como si fuera material dopante, razón por la cual para elaborar el compuesto SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3 se tomó en consideración la siguiente distribución de masa para cada compuesto integrante para un total de muestra de 4g.

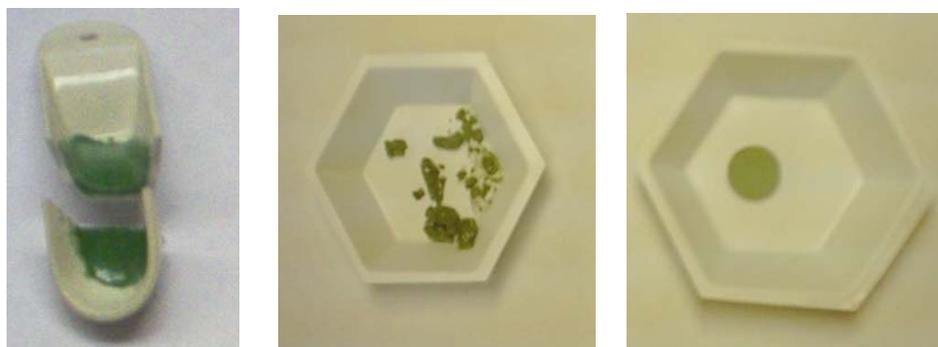
Tabla 4.1 Cantidad de masa utilizada para cada compuesto

Compuesto	Porcentaje de masa en la muestra	Cantidad de masa (g)
SiO_2	49.75	1.99
B_2O_3	49.75	1.99
Cr_2O_3	0.5	0.02

Cabe resaltar que antes de proceder a elaborar los vidrios es fundamental conocer la temperatura de fusión de cada compuesto para así tomar la temperatura límite y necesaria para que ocurra la transición vítrea, es así que una vez medida las masas, en una balanza modelo TS120 OHAUS PRECISION STANDARD, y mezcladas en un recipiente apto para altas temperaturas, previamente limpio, se llevó a un horno modelo Box Furnance BF51333C marca LINDBERG BLUE, con un rango máximo de temperatura de $1500^{\circ}C$; el cual fue sometido a un aumento de temperatura gradual de $10^{\circ}C/min$ hasta $1450^{\circ}C$, cerca de la temperatura máxima de este equipo, y cantidad de calor necesaria para alcanzar la fase vítrea de este compuesto.

Una vez superado este periodo la muestra fue extraída rápidamente y llevada a otro horno modelo F6028C-70 Thermolyne 6000 Furnace, con un rango de temperatura de 1250°C; dispuesto a 500°C, dejándose allí para que se enfrié lentamente hasta que la muestra adquiriera la temperatura ambiente, dando lugar a que la mezcla adquiriera una razón de enfriamiento tal que no se forme un sólido cristalino, sino un sólido amorfo.

El material resultante presentó las siguientes características: Color verde claro, su textura externa era brillante y sobre todo muy adherido al recipiente (ver figura 4.6a), se tuvo que esperar una semana para despegar el material del recipiente, el cual se le dio forma de paralelogramo mejorando su presentación alisando con una lija, quedando de dimensiones 3.7mm de espesor, su largo y ancho 12mm, 5mm respectivamente, también se elaboró una pastilla de espesor 3.7mm y 8mm de radio de este mismo material.



a.

b.

c.

Figura 4.6 Material cerámico de SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3 a) Recién preparado b) y c) después de haber transcurrido un mes

Otra observación muy importante en este material fue que al pasar el tiempo se notó deterioro de este, es decir, después de tener un sólido compacto, este se fue cada vez dividiendo en muchas partecitas dando la impresión de un proceso de regresión, en el cual el cerámico vuelve a adquirir su estado cristalino, en polvo.

4.6 Preparación del vidrio SiO_2 : Al_2O_3 : Sb_2O_3 : CaO : Na_2O : Cr_2O_3

La cantidad de muestra empleada para este compuesto fue de 7.86g distribuida de la siguiente manera:

Tabla 4.2 Cantidad de masa utilizada para cada compuesto

Compuesto	Porcentaje en la muestra	Cantidad de masa (g)
SiO_2	61	4.795
Al_2O_3	8	0.629
Sb_2O_3	8	0.629
Na_2O	14.92	1.173
Cr_2O_3	0.08	0.005
CaO	8	0.629

Una vez medida las masas y mezcladas en un recipiente apto para altas temperaturas se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito anteriormente, el material resultante presentó las siguientes características: color verde manzana, sólido

transparente, el cual se le dio forma de elipse de dimensiones 10mm de eje mayor, 8.4mm de eje menor y 5mm de espesor, como se ilustra en la figura 4.7.



Figura 4.7 Muestra de vidrio SiO_2 : Al_2O_3 : Sb_2O_3 : CaO : Na_2O : Cr_2O_3

4.7 Preparación del vidrio $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$: P_2O_5 : Al_2PO_4 : CaCO_3

La cantidad de muestra elegida para este compuesto fue de 9.6g distribuida de la siguiente manera:

Tabla 4.3 Cantidad de masa utilizada para cada compuesto

Compuesto	Porcentaje en la muestra	Cantidad de masa (g)
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$	23.96	2.3
P_2O_5	12.5	1.2
Al_2PO_4	6.25	0.6
CaCO_3	57.29	5.5

Una vez medida las masas y mezcladas en un recipiente apto para altas temperaturas, se realizó el mismo procedimiento, pero en este caso la temperatura límite alcanzó los 450°C, temperatura necesaria para que los materiales se fundieran, se extrajo la muestra precalentada y se depositó en la plataforma de hierro macizo.

El material resultante presentó las siguientes características: Color azul oscuro, de aspecto brillante no transparente, se le dio forma de un prisma trapezoidal, con dimensiones de base mayor y menor 5.4mm, 7.4mm respectivamente y de espesor 6.3mm. como se muestra en la figura 4.8.

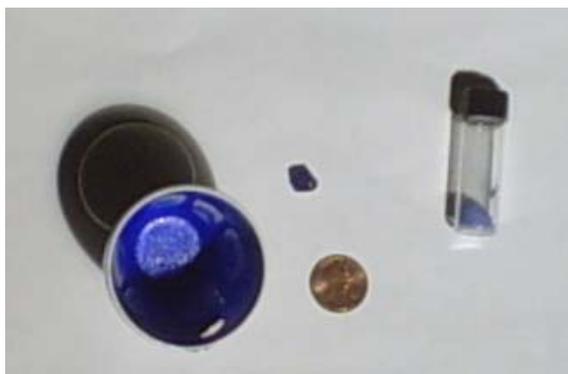


Figura 4.8 Muestra de Vidrio $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$: P_2O_5 : Al_2PO_4 : CaCO_3

4.8 Elaboración de capacitores a partir de los policristales y vidrios

Una vez elaborada las pastillas con todos los cristales, se reforzó el contorno cilíndrico de cada una con cinta de papel engomado y posteriormente se cubrieron las

caras superior e inferior con tinta de plata (material conductor), adhiriendo en cada una de ellas terminales de cobre para formar así los capacitores.



Figura 4.9 Capacitores a base de policristales

Para los vidrios sólidos restantes se les dio forma regular (paralelepípedo rectangular, prisma trapezoidal y elíptico), y también se recubrió con tinta de plata las respectivas caras opuestas.

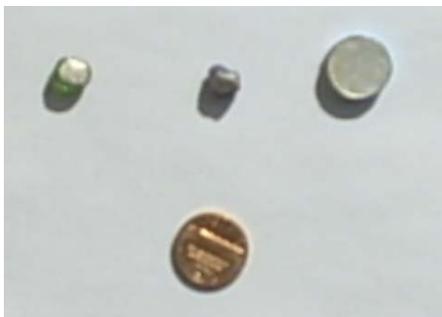


Figura 4.10 Capacitores a base de Vidrios

4.9 Montaje

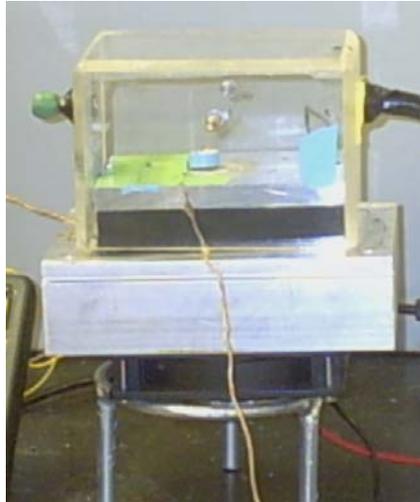


Figura 4.11 Capacitor dentro del controlador de temperatura

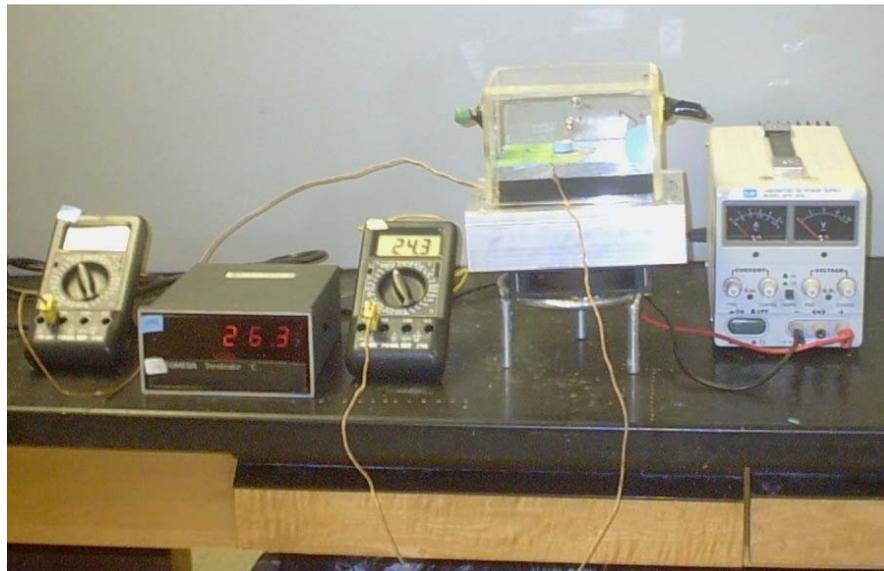


Figura 4.12 Disposición y arreglo del equipo para la toma de datos

4.10 Recolección de data

El montaje consta de un controlador de temperatura modelo CP-065, con una cámara de acrílico transparente en el interior de la cual se ubica el capacitor (ver figura 4.11). Dos termocuplas fueron conectadas en cada cara del capacitor y adaptadas respectivamente a dos multímetros “BK precisión” modelo 2706 cubriendo con cinta la salida de estos cables para evitar exposición al medio ambiente. Una fuente GW modelo GPS-1850 provee voltaje al controlador de temperatura.

El procedimiento que se realizó para la recolección de la data fue el siguiente: Se dispuso la fuente en 18.5V, para permitir que la base del capacitor llegara a una temperatura de 260K (el cual tardó aproximadamente 10min). A partir de allí se disminuyó el voltaje en unidad, y paralelamente se empezó a medir el tiempo hasta que las temperaturas en las caras (tapa y base) se estabilizaran, para así registrar las temperaturas de las caras, el tiempo y la corriente a este voltaje. Luego nuevamente se volvió a disminuir en otra unidad el voltaje y se realizó lo descrito anteriormente, esto se efectuó hasta que el voltaje descendió a 1.5V. A este voltaje la temperatura promedio de las caras de los capacitores fue de 300K; por lo tanto, con el objetivo de obtener una temperatura más elevada, se cambió la polaridad a la cámara termoeléctrica en el momento que se mide el tiempo, la corriente y las temperaturas estabilizadas para el voltaje de 1.5V. Eso quiere decir, que ahora el voltaje se aumenta en 1V iniciando a partir

de 1.5V y así se continuó midiendo el tiempo, la corriente y las temperaturas de las caras, finalizando la toma de data a los 18.5V, siendo 380K la temperatura promedio alcanzada en las caras del capacitor.

A partir de la data recolectada se determinó la variación de la temperatura, el calor suministrado o cedido por la pastilla (ecuación 3.7), la capacidad calorífica (ecuación 3.1), el calor específico (ecuación 3.2), la constante de conductividad térmica (ecuación 3.6) y el flujo de calor (ecuación 3.5). Con la data hallada anteriormente se realizaron las graficas: Calor específico vs. Temperatura, Flujo de calor vs. Temperatura, y Constante de conductividad térmica vs. Temperatura.

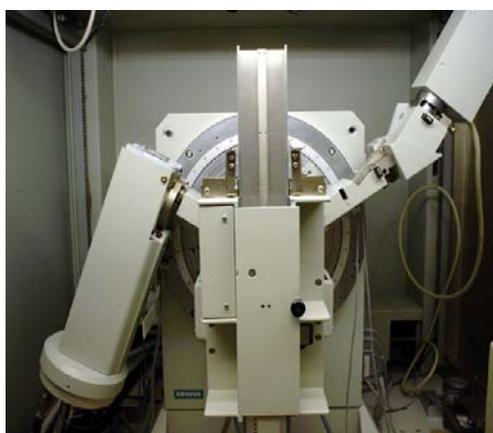
Estas gráficas permitieron estudiar las temperaturas críticas donde se presentaron cambios y transiciones de fase propias de cada compuesto, permitiendo la comparación de cada resultado obtenido en dichos compuestos.

4.11 Caracterización de los policristales y vidrios por Difracción de Rayos X

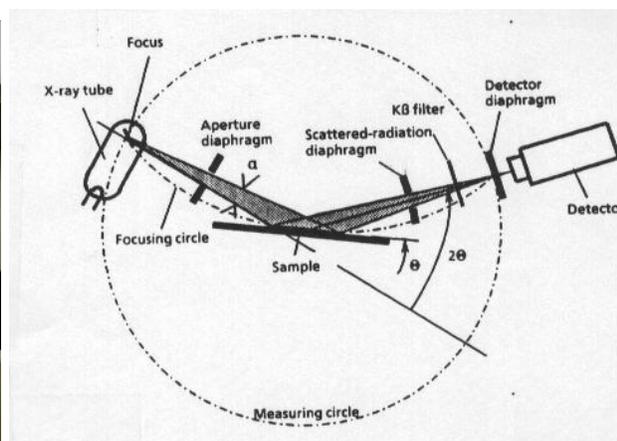
En el momento de elaborar las pastillas de cada policristal, se tomó un poco de la cantidad de la muestra previamente triturada, hecha polvo y se sometió a difracción de

rayos X, con el objetivo de caracterizarlos, para ello se utilizó un Difractómetro modelo D-5000 Siemens ilustrado en la Figura 4.13a.

Para el caso de los vidrios se tomó parte de los sólidos obtenidos y se pulverizaron y se llevó a cabo el mismo procedimiento anterior. Una ilustración del esquema representativo del método del polvo para difracción de rayos X se muestra en la figura 4.13b.



a.



b.

Figura 4.13 a) Difractómetro. b) Trayectoria de rayos en el Difractómetro⁸.

⁸ Fuente: Willinton Farfán Mendoza. Crecimiento y medida de la constante dieléctrica en cristales de Rb_2MnBr_4 , Rb_2CoBr_4 y Cs_2ZnCl_4

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y ANÁLISIS

El presente capítulo ilustra los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento del calor específico, flujo de calor y conductividad térmica en un rango de temperatura de 262K a 380K; tanto para los policristales $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$, Cs_2CoCl_4 , Cs_2ZnI_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, elaborados por los métodos de evaporación lenta y rápida, así como los vidrios $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4: \text{P}_2\text{O}_5: \text{Al}_2\text{PO}_4: \text{CaCO}_3$, $\text{SiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3: \text{Sb}_2\text{O}_3: \text{CaO}: \text{Na}_2\text{O}: \text{Cr}_2\text{O}_3$ y la cerámica $\text{SiO}_2: \text{Cr}_2\text{O}_3: \text{B}_2\text{O}_3$ obtenidos por el método de fusión.

Mediante las ilustraciones gráficas de los parámetros anteriores se analizaron las respectivas transiciones de fase, anomalías y comportamientos relevantes en cada uno de los compuestos. Como también se muestra la caracterización de estos materiales al ser sometidos a difracción de rayos X.

5.1 Policristal de Cs_2ZnI_4 dopado con Mn^{2+}

Para obtener el espectro de difracción de rayos X de este material, se utilizó un difractómetro modelo Siemens que emite longitudes de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ y realizando

un barrido angular de 0° a 60° a temperatura ambiente, se obtuvo el espectro que se muestra en la figura 5.1.

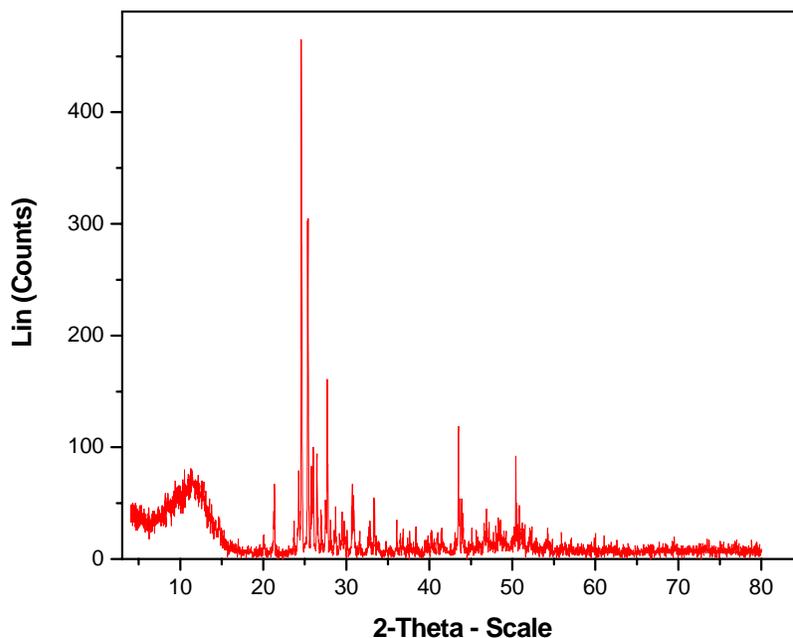


Figura 5.1 Espectro de difracción del Cs_2ZnI_4 dopado con Mn^{2+}

Dicha gráfica que representa la intensidad de líneas en función de dos veces el ángulo, muestra que el material presenta unos picos definidos en los ángulos $2\theta = 50.607^{\circ}$, 43.586° , 33.428° , 30.916° , 27.726° , 25.411° , 24.587° , 26.033° , 21.358° . Aplicando la ley de Bragg (ecuación 3.18) respectivamente a cada ángulo se obtiene el valor de la distancia entre planos cristalinos (d); como por ejemplo:

Para $2\theta = 43.587^{\circ}$, se tiene que $\theta = 21.7935^{\circ}$ al reemplazar resulta:

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} = \frac{1.5418}{2\text{sen}(21.7935^{\circ})} \text{Å} = 2.076 \text{Å}$$

Por lo tanto, la distancia entre los planos cristalinos para los ángulos anteriores son: 1.804Å, 2.076Å, 2.681Å, 2.892Å, 3.217Å, 3.505Å, 3.621Å, 3.421Å y 4.160Å.

De acuerdo al espectro obtenido y por consiguiente las distancias entre planos se pudo establecer o corroborar la esencia del compuesto predicho como Cs_2ZnI_4 , puesto que los picos presentados en el espectro son característicos de dicho material según la base de datos registrado en el equipo, hecho que permitió además identificar los parámetros de la red, siendo $a = 10.829 \text{ \AA}$, $b = 8.3139 \text{ \AA}$, $c = 14.4714 \text{ \AA}$, representando una estructura ortorrómbica de $Z = 4$, perteneciente al grupo espacial Pnm .

Según investigaciones realizadas afirman que las propiedades de muchos materiales cambian apreciablemente frente a la variación de un parámetro externo (temperatura, presión, campo magnético), designadas como transiciones de fase si alguna de las propiedades cambia discontinuamente frente a la variación de un parámetro intensivo.

Particularmente, al estudiar las propiedades térmicas del Cs_2ZnI_4 sin dopar, se ha encontrado que por debajo de los 270K este material se halla en una fase inconmensurable, y en esta temperatura se presenta una transición de fase inconmensurable a fase normal, como también se registra una anomalía a los 328K,

representado como un pico endotérmico conectada a la excitación de modos vibracionales o fonónicos en la fase normal. Otras temperaturas críticas halladas por otras publicaciones se dan en 255 y 320K^[1, 2, 3, 4, 5, 6, 9]; de lo cual se predice que el policristal Cs_2ZnI_4 dopado al 2% por peso con Mn^{2+} presente un comportamiento similar o un pequeño desfase en dichas temperaturas críticas.

En la figura 5.2 muestra el comportamiento del calor específico al variar la temperatura de la muestra de 260K a 380K.

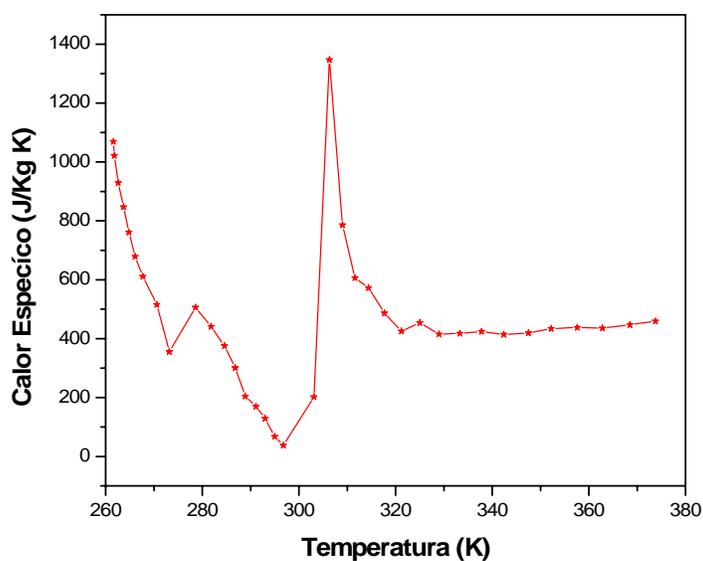


Figura 5.2 Calor específico versus Temperatura para el Cs_2ZnI_4

Al analizar esta gráfica, se encuentra que por debajo de 273.18K el sistema proviene de una fase incommensurable, al llegar a esta temperatura ocurre una transición de la fase incommensurable a la fase normal, lo cual es acorde con estudios anteriores. En

esta región la curva es exotérmica indicando que la muestra perdió calor. Esta perturbación y comportamiento anómalo del sistema se asocia a una transición de fase estructural mayormente electrónica, dada a la estructura y propiedades de las moléculas (o átomos) que conforman la muestra. Al examinar la radiación que en este caso se emite; encontramos que el valor de la energía (que en este caso es $3.77 \times 10^{-21} \text{J}$), corresponde a una contribución dominante de las interacciones mutuas entre los electrones y núcleos de dichas moléculas que a bajas temperaturas es predominantemente electrónica. Es decir que esta transición puede deberse a la distorsión que sufre la red cristalina a causa de la interacción del ión “B” (el elemento Zn) y los demás átomos de la red, la cual se hace más intensa al doparse con Mn^{2+} , fuera de que las excitaciones térmicas en dicho rango de temperatura son evidentemente menos significativos.

Tras la transición de fase se alcanza la fase normal en 276.6K y a continuación se nota que el sistema entra en un proceso de absorción de energía culminando en un pico muy pronunciado a los 306.3K, representando un pico endotérmico, indicando un aumento en el calor específico; esta perturbación esta asociada a una transición de fase no estructural ligada al efecto Jahn-Teller. Este suceso comparado con investigaciones previas está por debajo de lo esperado. El desfase puede deberse a que el material en cuestión no fue 100% puro sino dopado al 2% por peso con Mn^{2+} y el ión ferromagnético fuerza el sistema y provoca que la transición ocurra a una temperatura más baja. Corroborándose también que la aparición de este suceso se da justo después de una

transición de fase estructural, que es característico en la mayoría de los compuestos de la familia A_2BX_4 . Esta anomalía se explica porque el calor absorbido en este caso por la muestra, aunque en gran parte se deba al incremento de la energía vibracional de los átomos, también existe otro mecanismo o canal por el cual puede fluir la energía en la muestra. Aunque de menor magnitud comparado a la contribución vibracional, la contribución electrónica no es despreciable porque la separación entre niveles electrónicos de interés compara con la separación entre niveles fonónicos. De tal manera que ocurre a veces que la diferencia en energía entre niveles electrónicos (ΔE_{elec}) resulta ser igual a la diferencia de energía de los modos vibracionales (ΔE_{vib}). Es decir, a esta temperatura crítica la estructura cristalina posee una energía que se encuentra en el rango electrónico-vibracional. Bajo estas condiciones los electrones en diferentes planos cristalinos (no necesariamente cercanos) pueden acoplarse por vibración en la red cristalina, generando así los llamados Pares de Cooper, que son en gran parte los responsables de la supercorriente en los superconductores. En nuestro caso las sales que se estudian pueden o no formar dichos Pares. En particular el Cs_2ZnI_4 posee una red tan inestable, que la abundancia de modos fonónicos, permiten la formación de estos Pares de Cooper. Esto no implica que dicho material sea un superconductor, pues no exhibe el efecto Meissner, pero puede alegarse que llega a una etapa previa a dicho estado. Como también, este aumento abrupto de la conductividad en este rango de temperatura puede deberse a la interacción fuerte del ión metálico Zn^{2+} , el cual, domina la contribución vibracional en la red, generando un aumento en la conductividad, que puede ser

comparado con valores correspondientes a materiales conductores. Añádase a esto el hecho de que este ión fue reemplazado por Mn^{2+} en alguna de las celdas de este cristal. Este ión ferromagnético hace que este material sea más susceptible al cambio de temperatura permitiendo mayor absorción de energía.

A esta temperatura crítica el sistema alcanza un calor específico de 1350 J/kgK, que corresponde a la tercera parte del calor específico del agua, demostrando ser un valor razonable (ya que a esta temperatura el material presenta un comportamiento similar al de los metales). Retomando nuevamente el análisis de la gráfica, se observa que el sistema alcanza una fase normal a los 325K y se mantiene constante en el rango de temperatura restante; presentando un valor del calor específico de 410 J/kgK, que corresponde a la décima parte del calor específico del agua, siendo este un valor aceptable, considerando también que dicha cantidad se encuentra en el rango de valores del calor específico para materiales semiconductores, según se constata en la tabla 3.1. De lo anterior puede concluirse que este compuesto es semiconductor sobre 330K, y se comporta como un metal en las temperaturas cercanas al pico.

Otra propiedad térmica estudiada en el Cs_2ZnI_4 , es la conductividad térmica, la cual se obtuvo del comportamiento ilustrado en la figura 5.3. Al observar esta gráfica y compararla con la de la figura 5.2 (Calor específico versus temperatura), se nota mucha similitud en su forma, indicando concordancias en las temperatura críticas.

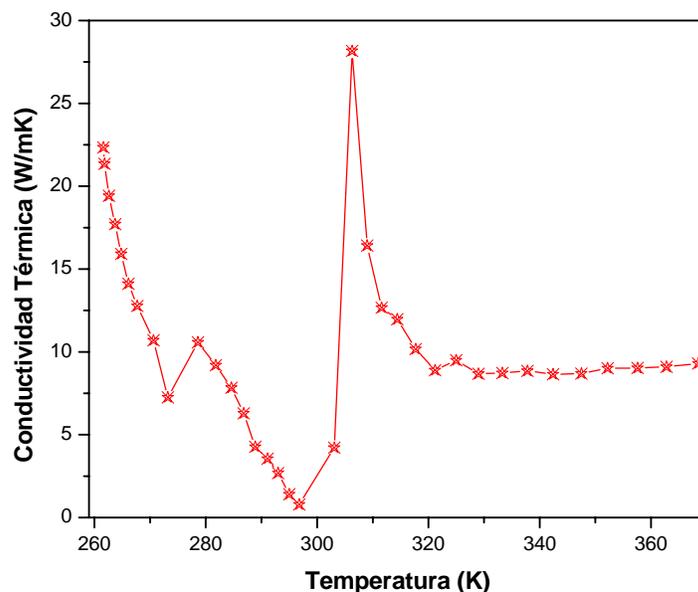


Figura 5.3 Conductividad térmica versus Temperatura para Cs_2ZnI_4

Nuevamente se tiene que el sistema proviene de una fase inconmensurable, finalizando en 273.18K en una transición de esta fase a la fase normal, en donde la conducción térmica predominante en esta temperatura esta asociada a la conductividad debida a los electrones libres. Después se observa un pico bien pronunciado a los 306.3K, ligado al efecto Jahn-Teller, en el cual la conductividad aumenta abruptamente debido en gran parte a las ondas de vibración de la red (fonones) y a la contribución de los electrones conductores (o libres), pues estos, en una región caliente imparten una ganancia de energía cinética, migrando hacia áreas frías, donde algo de esa energía cinética se transfiere a los átomos como consecuencia de colisiones con fonones u otras imperfecciones del cristal. Como también, este aumento abrupto de la conductividad en

este rango de temperatura puede deberse a la interacción fuerte del ión metálico Zn^{2+} , el cual domina la contribución vibracional en la red, generando un incremento en la conductividad que puede ser comparado con valores correspondientes a materiales conductores. Añádase el hecho de que este ión fue reemplazado en algunas de las celdas de este cristal, al ser dopado con Mn^{2+} caracterizado como ión ferromagnético, el cual hace que este material, sea más susceptible al cambio de temperatura, permitiendo mayor absorción de energía. En dicha temperatura crítica la conductividad térmica alcanzada es de 28.75 W/mK que si compara con materiales conductores se encuentra que este valor es muy cercano al registrado por el plomo.

Después de pasar el sistema por esta anomalía, se llega a la fase normal en 325K en adelante, la muestra en dicha temperatura presenta una conductividad térmica de 10W/mK, siendo este un valor aceptable, dado que se encuentra en el rango de valores de materiales semiconductores. De lo anterior puede concluirse que este compuesto es semiconductor sobre los 330K, y se comporta como un metal en las temperaturas cercanas al pico.

Otra variable estudiada al Cs_2ZnI_4 , es el flujo de calor en función de la temperatura, que se muestra en la figura 5.4.

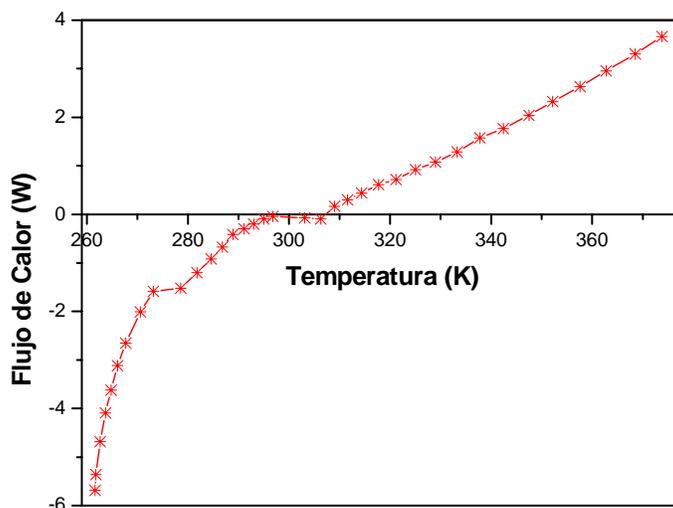


Figura 5.4 Flujo de calor versus Temperatura para Cs₂ZnI₄

En esta gráfica se vuelve a notar la consistencia de las temperaturas críticas en las Figuras 5.2 y 5.3, dejando la evidencia de las transiciones de fase incommensurable a fase normal y la fase no estructural asociada al efecto Jahn-Teller, representado en la gráfica como un cambio de concavidad en la curva seguida de una pequeña meseta, registrados a los 273K y 306.3K respectivamente para cada transición. En general se puede decir que el flujo aumenta a medida que la temperatura aumenta, siendo casi lineal a partir de los 306K.

5.2 Policristal de [N(CH₃)₄]₂CoCl₄

Para obtener el espectro de este material se utilizó un barrido angular de 0° a 80° y bajo las mismas condiciones descritas en el material anterior. El espectro de rayos X se

muestra en la figura 5.5. Esta gráfica muestra picos bien definidos en los ángulos $2\theta = 11.33^\circ, 13.43^\circ, 18.33^\circ, 19.80^\circ, 23^\circ, 24.8^\circ, 26.2^\circ, 31.23^\circ, 55^\circ$; cuyas distancias entre planos atómicos son respectivamente: 7.83 Å, 6.59 Å, 4.84 Å, 4.48 Å, 3.87 Å, 3.59 Å, 3.40 Å, 2.86 Å y 1.67 Å y los parámetros de la red son: $a=9.001$ Å, $b=15.539$ Å y $c=12.276$ Å; que representan una estructura ortorrómbica del tipo $\beta-K_2SO_4$ perteneciente al grupo espacial Pmcn.

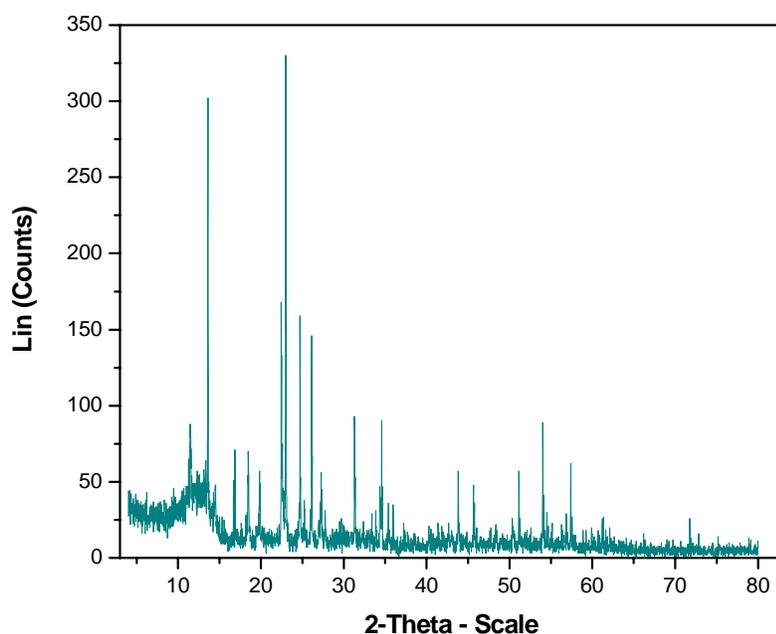


Figura 5.5 Espectro de difracción del $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$

Al revisar investigaciones previas de este material específicamente en cuanto al estudio de la constante dieléctrica en función de la temperatura, se han detectado anomalías entre las temperaturas 273K y 276K ligadas a posibles transiciones de fase estructurales de tipo incommensurable como también a los 293K-310K a causa de

transiciones no estructurales generado por el efecto Jahn-Teller, (ver figura 5.6)^[2, 3].

Por lo tanto se espera que los resultados que se obtengan en dicho material sean consistentes con los resultados anteriores, aunque se este estudiando unas propiedades diferentes.

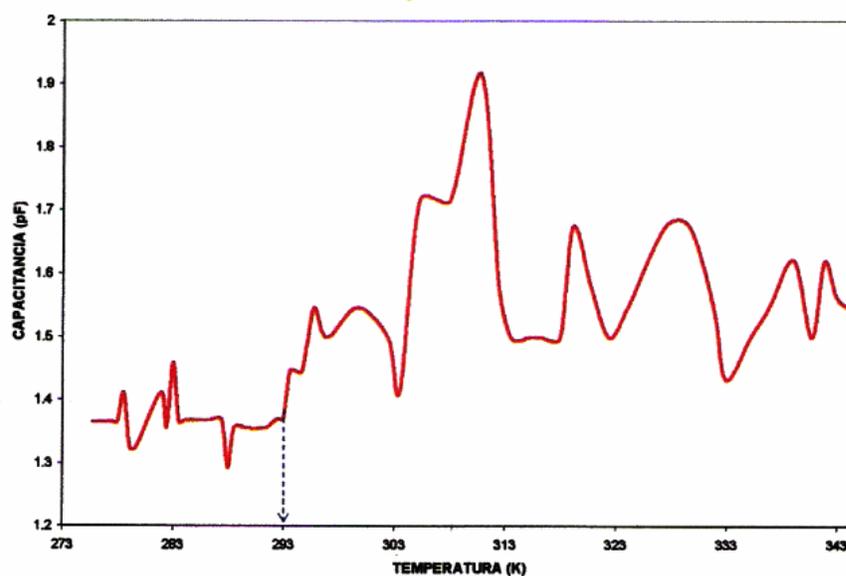


Figura 5.6 Capacitancia vs. Temperatura para frecuencias bajas⁹

Con el propósito de constatar si el método de crecimiento de cristales influye en la calidad y propiedades de los materiales, se elaboró el $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$ por los métodos de evaporación rápida y lenta. A continuación se muestra por separado los resultados obtenidos al estudiar las propiedades térmicas en cada caso.

⁹ **Fuente:** Maria Eugenia Patiño. Crecimiento y medida de la constante dieléctrica en cristales de $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$, Cs_2CoCl_4 y Cs_2ZnCl_4

5.2.1 Resultados y análisis obtenidos por el material elaborado por el método de evaporación lenta

Al analizar el comportamiento del calor específico en función de la temperatura en un rango de 262 a 380K, ilustrado en la figura 5.7 se pueden hacer las siguientes observaciones:

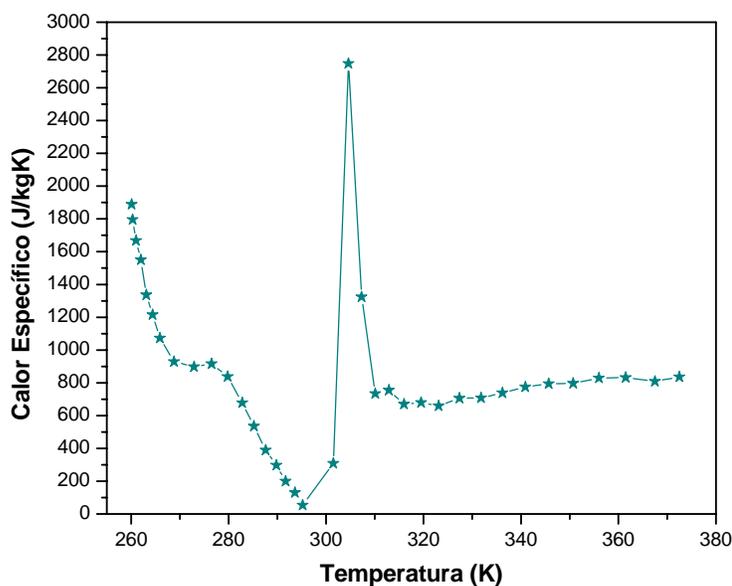


Figura 5.7 Calor Específico vs. Temperatura para $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$

A 260.3K el sistema se halla en una fase inconmensurable, después a los 273K se observa una posible transición de la fase inconmensurable a la fase normal, enmarcándose la fase normal a los 276.5K, la cual es una fase previa a la transición no estructural, alcanzada a los 304.6K representado como un pico bastante alto, a

consecuencia del efecto Janh Teller, lo que produce un descenso en la energía hasta tal punto que se hace constante a partir de 310.5K. Al comparar estos resultados con los encontrados en investigaciones anteriores^[2, 3], al estudiar la capacitancia en función de la temperatura ilustrado en la figura 5.6, puede verse que a los 310K este material exhibe una transición no estructural, representado con una pronunciación notoria, tal como lo presenta nuestro material en la figura 5.7. Como también, se encontró concordancia con otras publicaciones al establecer que dicho material presenta una transición estructural a los 275K; estos acontecimientos permiten caracterizar el material a estas temperaturas.

De la Figura 5.7 también podemos identificar el valor del calor específico en la fase normal, el cual es de 435J/kgK. Con el objetivo de verificar si este valor es aceptable se comparó con el calor específico del agua, dado que dicha cantidad está por encima del calor específico de los materiales semiconductores, y en efecto, mostramos una vez más la fiabilidad de este valor, al encontrar que el mismo representa la décima parte del valor del calor específico del agua, estando dentro del rango de valores estipulados para los calores específicos de materiales semiconductores, considerando el hecho de que el $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$ pertenece a dicho grupo. Inclusive también se halló que el calor específico en el pico más alto fue de 1515J/kgK y tampoco sobrepasó el valor del calor específico del agua, representando la tercera parte de ésta.

Al estudiar ahora el comportamiento de la conductividad térmica en función de la temperatura ilustrada en la figura 5.8, se observa mucha semejanza a la gráfica anterior, presentando las mismas fases y transiciones de fase en las respectivas temperaturas indicadas anteriormente.

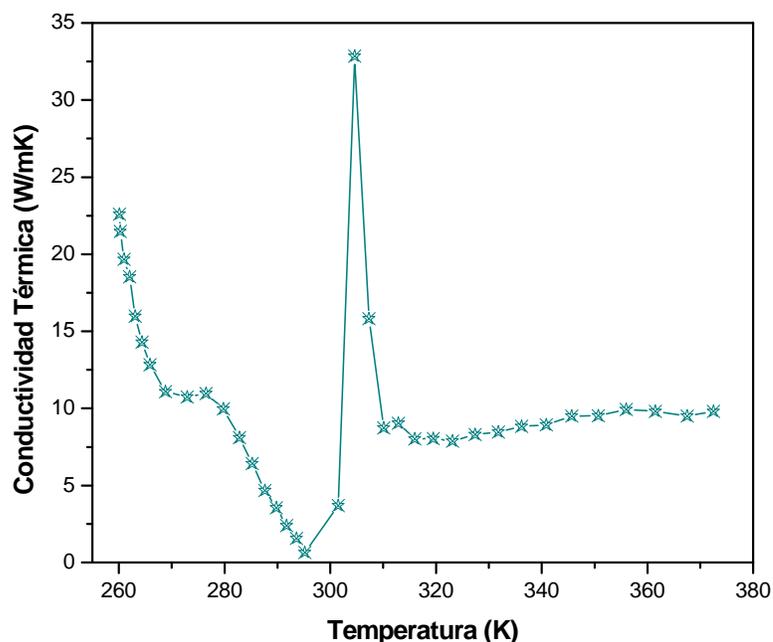


Figura 5.8 Conductividad Térmica vs. Temperatura para $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$

Con respecto al valor de la constante de conductividad térmica en la fase normal que es de 10.28W/mK, al compararlo con materiales conductores se encuentra que este valor está por debajo de dichas cantidades establecidas para estos materiales, lo que demuestra la aceptación de estos valores medidos y además se puede constatar que se encuentra en el rango de valores estipulados para materiales semiconductores. Cuando ocurre la transición asociada al efecto Jahn-Teller, la conductividad toma un valor de

32.85W/mK en 304.6K, no sobrepasando el intervalo de conductividades para este tipo de materiales.

Al estudiar el flujo de calor en función de la temperatura ilustrada en la figura 5.9, se observa que se presenta nuevamente a las mismas temperaturas críticas las transiciones de fase descritas anteriormente, haciendo notar cada transición con un cambio de concavidad en la curva seguido de una pequeña meseta, lo cual representa en la primera transición a 273K una curva exotérmica indicando que la muestra perdió calor, como también en la siguiente transición a los 304K, se observa una curva endotérmica representando que la muestra absorbió calor. Además se puede establecer que a medida que se incrementa la temperatura el flujo de calor también aumenta.

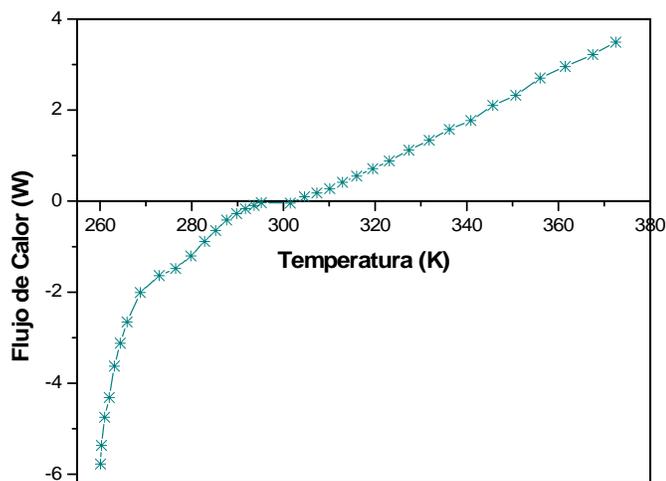


Figura 5.9 Flujo de calor vs. Temperatura para $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$.

5.2.2 Resultados y análisis obtenidos por el material elaborado por el método de evaporación rápida

En la figura 5.10 se muestra el comportamiento del calor específico obtenido al variar la temperatura de 261.1K a 369.9K, y como era de esperarse, las temperaturas críticas a la cual ocurre las transiciones de fase son muy similares a las encontradas en el caso anterior. Nuevamente se encuentra la transición de fase inconmensurable - normal a los 273K y se nota también cuando el sistema entra en el proceso de absorción de energía culminando en la transición asociada al efecto Jahn-Teller a los 302.96K, presentado unos pocos grados antes que el del material elaborado por Evaporaron lenta, al igual que la fase normal que nuevamente aparece a los 317.6K.

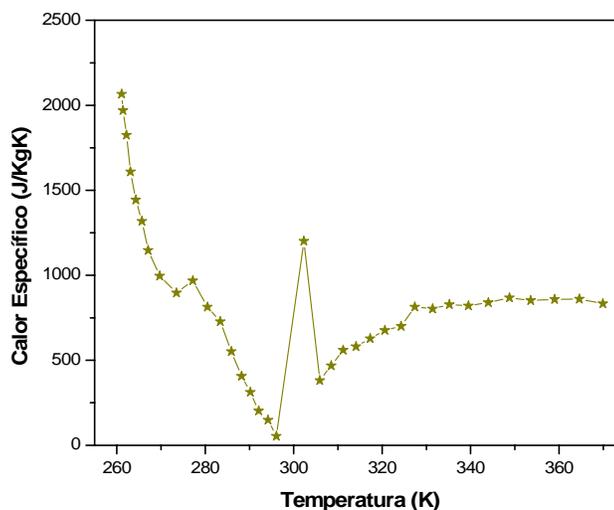


Figura 5.10 Calor Específico vs. Temperatura para $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$ elaborado por evaporación rápida

En cuanto a los valores del calor específico correspondientes a la transición ligada al efecto Jahn-Teller y la fase normal son 1169.59J/kgK y 656.29J/kgK respectivamente, se encuentra que son valores aceptables y comparados con los obtenidos en el método de evaporación lenta, se ve que hay una ligera diferencia. Una mejor apreciación de lo dicho anteriormente, se ilustra en una sola gráfica (ver figura 5.11) los dos comportamientos, dejando claro que los métodos de crecimiento de evaporación lenta y rápida son eficaces en la obtención de cristales, concluyendo que independientemente la forma en que se obtengan los cristales, a la hora de estudiar las propiedades estas no se alteran significativamente.

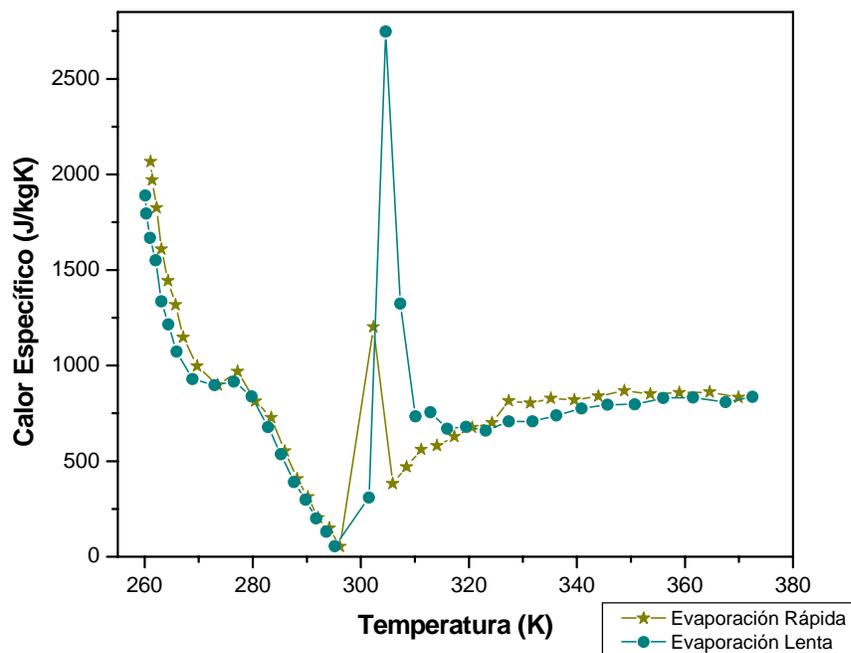


Figura 5.11 Calor específico vs. Temperatura para el $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$ elaborado por los métodos de evaporación rápida y lenta.

5.3 Policristal Cs_2CoCl_4

Una vez obtenido este material por el método de evaporación lenta, fue sometido a la prueba de difracción de rayos X, utilizando un barrido angular de 0° a 70° a temperatura ambiente, el cual produjo el espectro ilustrado en la figura 5.12.

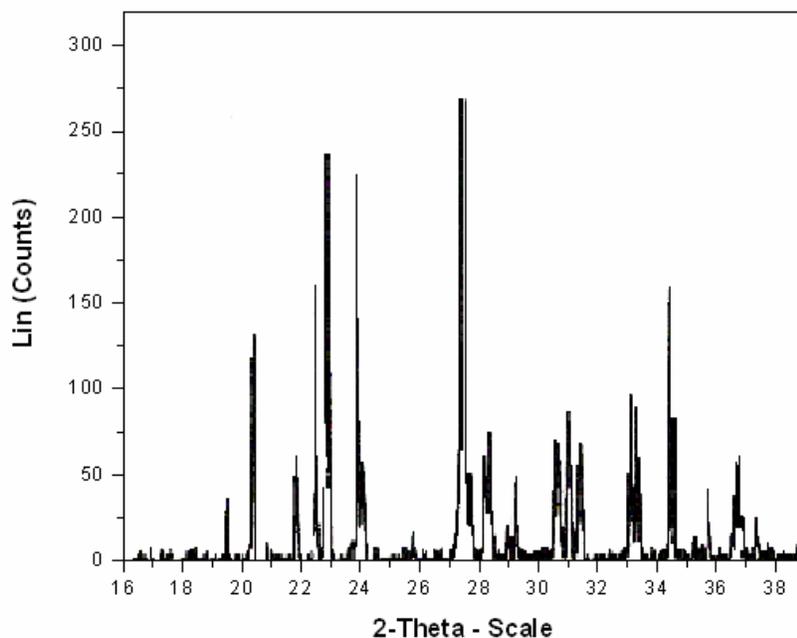


Figura 5.12 Espectro de difracción para el Cs_2CoCl_4

Dicho espectro muestra picos bien definidos en los siguientes ángulos $2\theta = 20.30^\circ, 22.42^\circ, 22.82^\circ, 23.82^\circ, 27.48^\circ, 33.10^\circ, 34.46^\circ$ que son característicos de este material, aplicando la ley de Bragg se obtiene las siguientes distancias entre planos cristalinos para estos ángulos respectivamente: $4.37 \text{ \AA}, 3.96 \text{ \AA}, 3.89 \text{ \AA}, 3.73 \text{ \AA}, 2.75 \text{ \AA}$,

2.87 Å, 2.70 Å y 2.60 Å con parámetros de red $a=9.737$ Å, $b=7.392$ Å y $c=12.472$ Å que representa una estructura ortorrómbica perteneciente la grupo espacial Pnam.

De acuerdo con trabajos previos de este material en cuanto al comportamiento de la capacitancia al variar la temperatura para frecuencias bajas ilustrado en la figura 5.13, vemos que el sistema es muy susceptible a las oscilaciones del campo eléctrico, registrando comportamiento anómalo en 297.9K asociado a una transición de fase conmensurable a fase inconmensurable, y otros picos entre 285K y 288.5K ligado al efecto Jahn-Teller entre otros^[2, 3, 9]. Se predice al estudiar las propiedades térmicas de este material un comportamiento similar al descrito anteriormente en las temperaturas críticas.

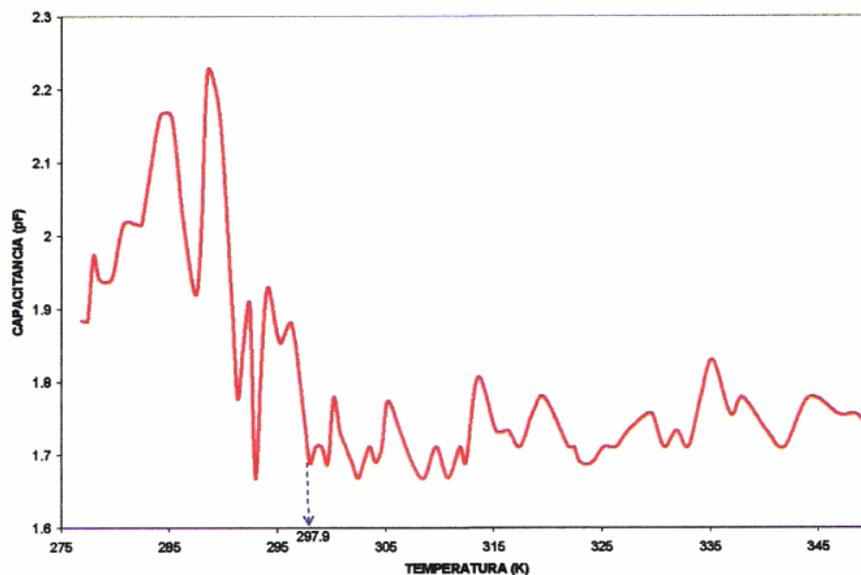


Figura 5.13 Capacitancia vs. Temperatura para Cs₂CoCl₄ para frecuencias bajas¹⁰

¹⁰ Fuente: Maria Eugenia Patiño. Crecimiento y medida de la constante dieléctrica en cristales de {N(CH₃)₄}₂CoCl₄, Cs₂CoCl₄ y Cs₂ZnCl₄

Al analizar el comportamiento del calor específico al variar la temperatura de la muestra en 260.2K a 365.5 según se muestra en la figura 5.14, se encuentra que cerca de las temperaturas críticas indicadas anteriormente, el sistema en cuestión, presenta comportamiento anómalo, definido por una transición de tipo conmensurable a inconmensurable en 291K, cuando la temperatura del sistema disminuye, como también, se presenta otras transiciones en las temperaturas críticas de 281K y 286K, que pueden estar asociadas al efecto Jahn-Teller. El sistema se normaliza a partir de los 302.85K.

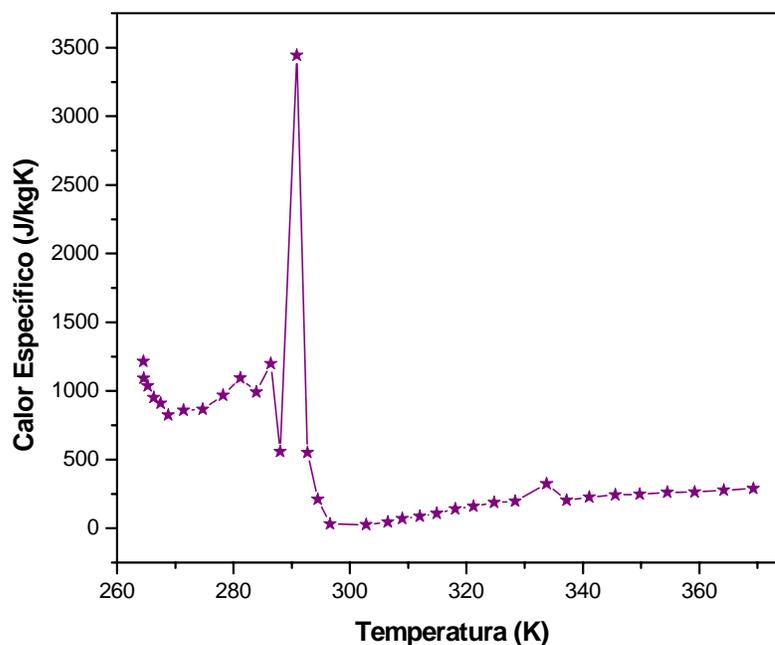


Figura 5.14 Calor Específico vs. Temperatura para el Cs_2CoCl_4

Hay que resaltar que la gráfica no presenta tanta perturbación como el de la figura 5.13, debido a que con el método utilizado “el de calor” no son patentes las oscilaciones dipolares eléctricas puesto que estas se detectan en una región de energía muy baja en

comparación con las energías vibracionales. En cuanto a valores se refiere, el calor específico en la fase normal alcanzada en 302.85K fue de 107.31J/kgK, valor que se halla en el rango de valores de materiales semiconductores. En el punto más alto, el sistema alcanzo un calor específico de 3450J/kgK, valor más elevado en comparación con los demás policristales.

Al analizar el comportamiento de la conductividad térmica al variar la temperatura representado en la figura 5.15; se observa las mismas consideraciones discutidas anteriormente, presentando una conductividad térmica de 88.17 W/mK en punto más alto de la curva, y 4.05 W/mK en la fase normal, siendo este último un valor aceptable dentro de la clasificación de este material.

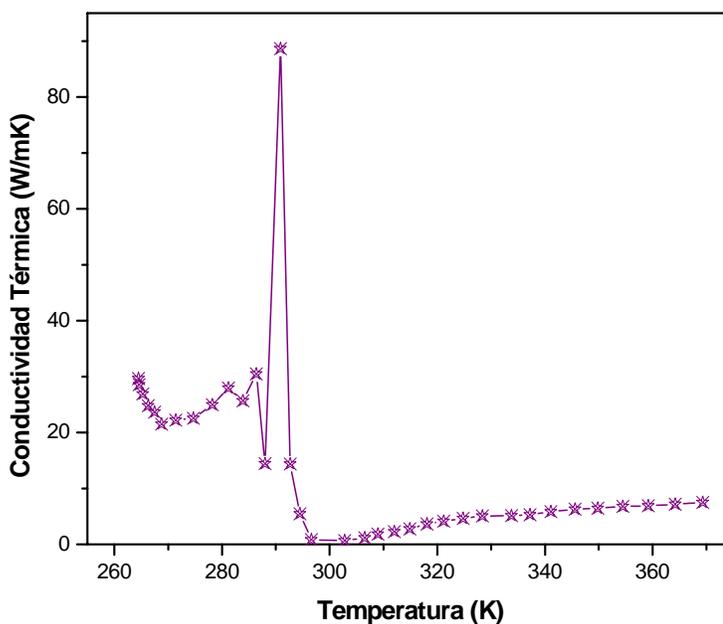


Figura 5.15 Conductividad Térmica vs. Temperatura para Cs_2CoCl_4

Al observar ahora el comportamiento del flujo de calor al variar la temperatura según figura 5.16, se ve claramente el efecto del comportamiento anómalo en las temperaturas críticas descritas anteriormente, mostrando un crecimiento lineal del flujo excepto en dichas transiciones.

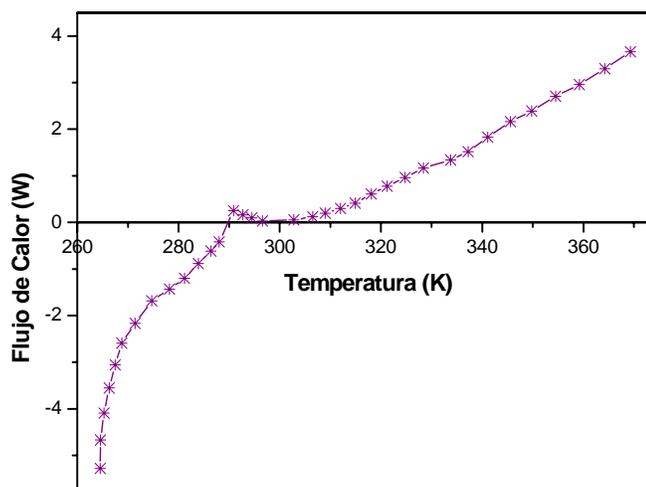


Figura 5.16 Flujo de calor vs. Temperatura para Cs₂CoCl₄

5.4 Vidrios SiO₂: Al₂O₃: Sb₂O₃: CaO: Na₂O: Cr₂O₃, [N(CH₃)₄]₂CoCl₄: P₂O₅: Al₂PO₄: CaCO₃, y el policristal (NH₄)₂CrO₄

Una vez sometidos los vidrios SiO₂: Al₂O₃: Sb₂O₃: CaO: Na₂O: Cr₂O₃ y [N(CH₃)₄]₂CoCl₄: P₂O₅: Al₂PO₄: CaCO₃ a difracción de rayos X, con un barrido de 0° a 60° a temperatura ambiente, se caracterizaron estos compuestos como materiales vítreos,

dado a que los espectros obtenidos según las figuras 5.17, 5.18 mostraron un espectro característico de materiales amorfos.

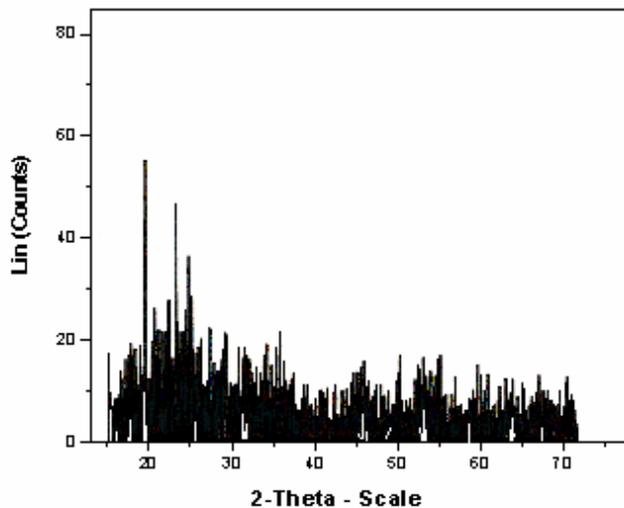


Figura 5.17 Espectro de difracción para el vidrio $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$: P_2O_5 : Al_2PO_4 : CaCO_3

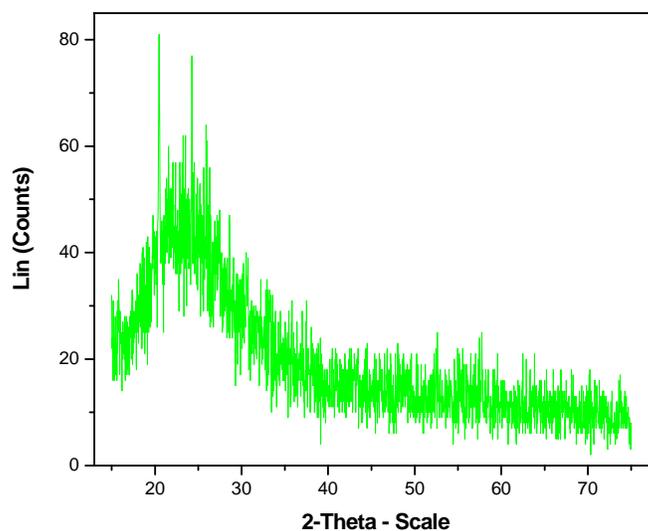


Figura 5.18 Espectro de difracción para el vidrio SiO_2 : Al_2O_3 : Sb_2O_3 : CaO : Na_2O

El material $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ se sometió a difracción de rayos X, bajo las mismas consideraciones descritas anteriormente, obteniéndose el espectro representado en la figura 5.19. Según los patrones observados en esta figura y las dos anteriores se nota la diferencia de los espectros. Mostrando cómo en los policristales, los haces de rayos X se hacen intensos y paralelos a ciertas direcciones, todo lo contrario en los vidrios, que no presentan una intensidad definida; esto corrobora la necesidad de esta técnica para caracterizar estos tipos de materiales.

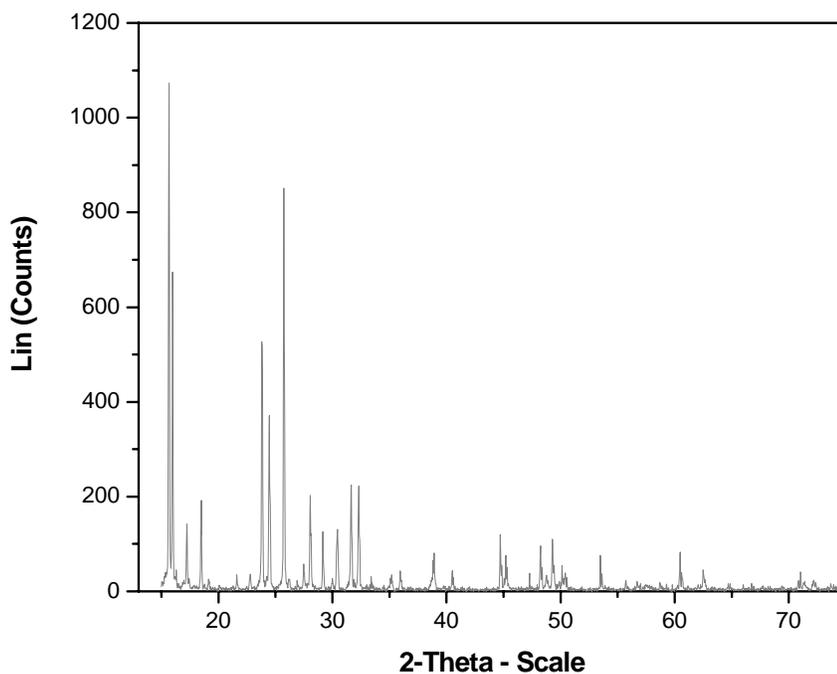


Figura 5.19 Espectro de difracción para el policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

Se ha incluido para el análisis de los vidrios, el policristal cromato de amonio dado a su gran similitud de comportamiento en algunas de las propiedades estudiadas.

Al estudiar la propiedad de calor específico al variar la temperatura de 260K a 373K ilustrado en la figura 5.20 de estos materiales, se puede ver cierta semejanza en la curva obtenida en los anteriores compuestos, sobre todo en el momento en el que el sistema absorbe calor debido a la activación de los modos vibracionales asociados al efecto Jahn-Teller, que tanto en los vidrios como en el cromato de amonía, se da a una temperatura crítica media de aproximadamente 309.55K. Las mismas presentan un pico bastante elevado en comparación a los obtenidos en los demás policristales.

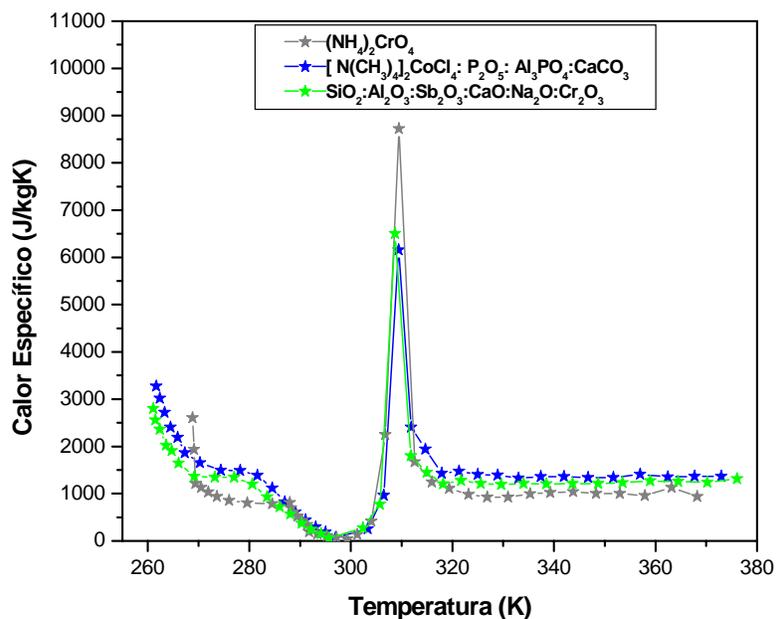


Figura 5.20 Calor específico en función de la Temperatura para los vidrios y el policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

El comportamiento del cromato de amonía y su similitud con los vidrios puede explicarse, estudiando la estructura A_2BX_4 . Se encuentra que el elemento que ocupa la

posición “B” es el cromo. Éste se caracteriza por tener una temperatura de fusión, calor específico, resistividad eléctrica más alta que el del resto de los iones B de los policristales estudiados (que son Co y Zn); esto hace que los enlaces de este policristal sean más fuertes, permitiendo la formación de pares cromo-cromo al alterarse su estructura, cuya ilustración se muestra en la figura 5.21. Los grupos de amonía se mueven según indican las flechas generando un acercamiento a los iones de cromo quienes son los responsables del incremento notable en la energía. Este resultado fue demostrado según estudios realizados^[6] al analizar el espectro de resonancia magnética de este compuesto.

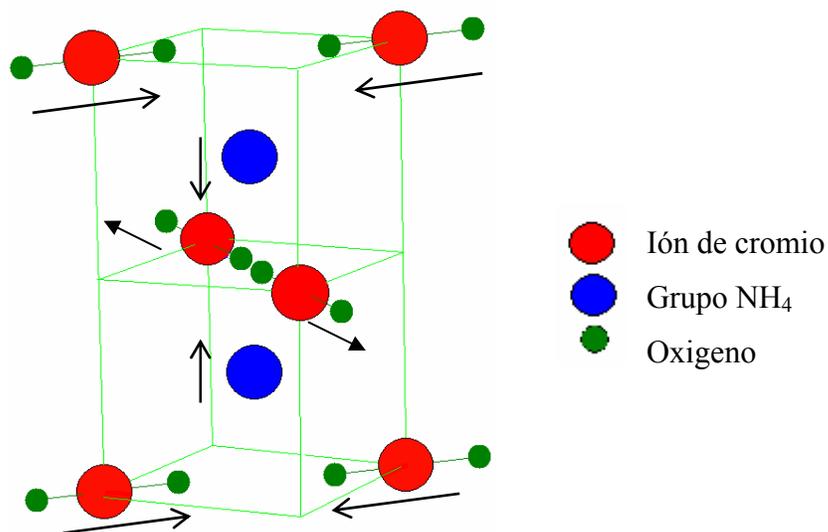


Figura 5.21 Formación de pares Cr-Cr del $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

El calor específico registrado para cada material fue de 8718 J/kgK para el policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (la cantidad más elevada); 6519 J/kgK para el SiO_2 ; Al_2O_3 ; Sb_2O_3 ; CaO ; Na_2O ; 6112 J/kgK para el $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$; P_2O_5 ; Al_2PO_4 ; CaCO_3 . Después vemos que el calor específico se normaliza para todos los materiales a partir de 319K adquiriendo un valor, según el orden anterior de 1054.52 J/kgK, 1212 J/kgK, y 1451 J/kgK respectivamente. El origen de los resultados obtenidos para los vidrios, se da a consecuencia de la única contribución de energía dada en este caso por las vibraciones de la red, debido a lo amorfo de estos materiales; a diferencia de los policristales que presentan además contribuciones de energía a consecuencia de las interacciones electrónicas. También se encuentra que estos valores en la fase normal se asemejan a valores encontrados para este tipo de materiales (ver tabla 3.1).

Hay que resaltar en la figura 5.20 la diferencia de comportamiento en los vidrios y policristales al no apreciarse la transición estructural, hecho que era de esperarse, ya que este tipo de anomalías, se presentan en materiales de estructuras ordenadas con orden atómico de largo alcance.

Ahora al estudiar el comportamiento de la conductividad térmica, mostrada en la figura 5.22, se observa mucha consistencia con los resultados analizados en la gráfica 5.20, presentando un valor de conductividad térmica en el punto más alto (309.55K) para cada material de 109.9 W/mK para el policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, 49.24

W/mK para el vidrio SiO_2 : Al_2O_3 : Sb_2O_3 : CaO : Na_2O , y 52.59 W/mK para el $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$: P_2O_5 : Al_2PO_4 : CaCO_3 ; estos valores se deben, como se dijo anteriormente, a la única contribución de energía a consecuencia de las vibraciones de la red en el caso de los vidrios. Los materiales adquieren una conductividad térmica constante a partir de una temperatura media de 319K, siendo para cada material de 12.56 W/mK, 9.5 W/mK, y 12.94 W/mK respectivamente; estas cantidades bajas comprueban una vez más que los materiales, que se están analizando, son pobres conductores, característica fundamental de los semiconductores y vidrios respectivamente.

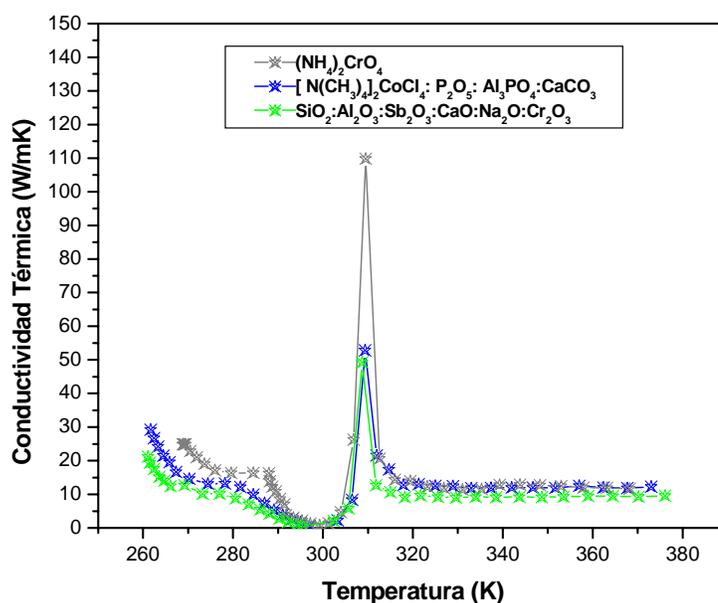


Figura 5.22 Conductividad Térmica en función de la Temperatura para los vidrios y el policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

Hasta el momento se ha visto la similaridad del cromato de amonio con los vidrios, dejando entre dicho su cristalinidad, pero ahora, al estudiar el flujo de calor al variar la temperatura de estos compuestos, ilustrado en la figura 5.23 prueba que este compuesto es un policristal, al observar la gran diferencia en qué tan rápido se realiza este flujo de calor según se incrementa la temperatura de estos dos tipos de materiales. Se muestra que tanto para los vidrios SiO_2 : Al_2O_3 : Sb_2O_3 : CaO : Na_2O y $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$: P_2O_5 : Al_2PO_4 : CaCO_3 el flujo es más lento que el del policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, como también, se observa un comportamiento casi lineal con menor pendiente para los dos vidrios mencionados anteriormente, demostrando la ausencia de transiciones presentadas en las gráficas de Calor Específico y Conductividad Térmica respectiva para estos materiales, como era de esperarse.

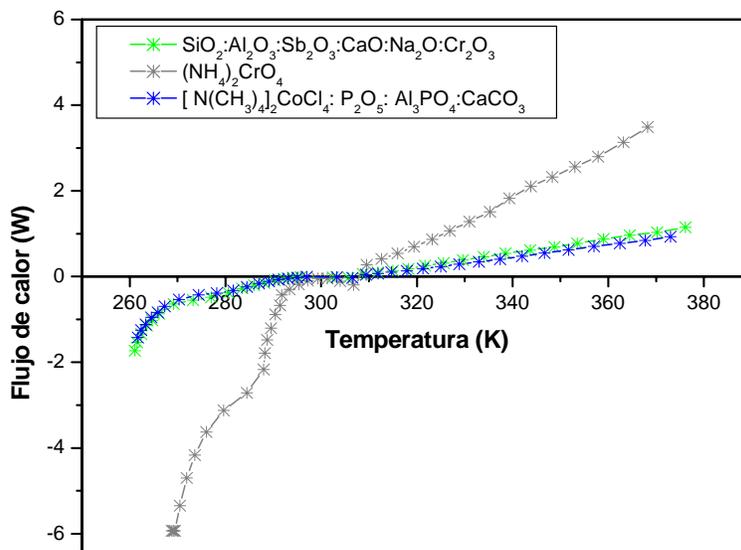


Figura 5.23 Flujo de calor vs. Temperatura para todos los vidrios y el policristal $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

Y para el cromato de amonia se muestra el patrón observado en los demás policristales, dejando claro la presencia de las transiciones de fase estructural y no estructural a los 290K y 310K respectivamente por su cambio de concavidad registrado en la curva, haciéndose casi lineal a partir de esta última temperatura.

5.5 Material Amorfo-Cristalino SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3

Al someter este material a difracción de Rayos X, a temperatura ambiente con un barrido angular de 0° a 60° , se caracterizó este compuesto como un cerámico amorfo-cristalino, según el espectro obtenido, ilustrado en la figura 5.24.

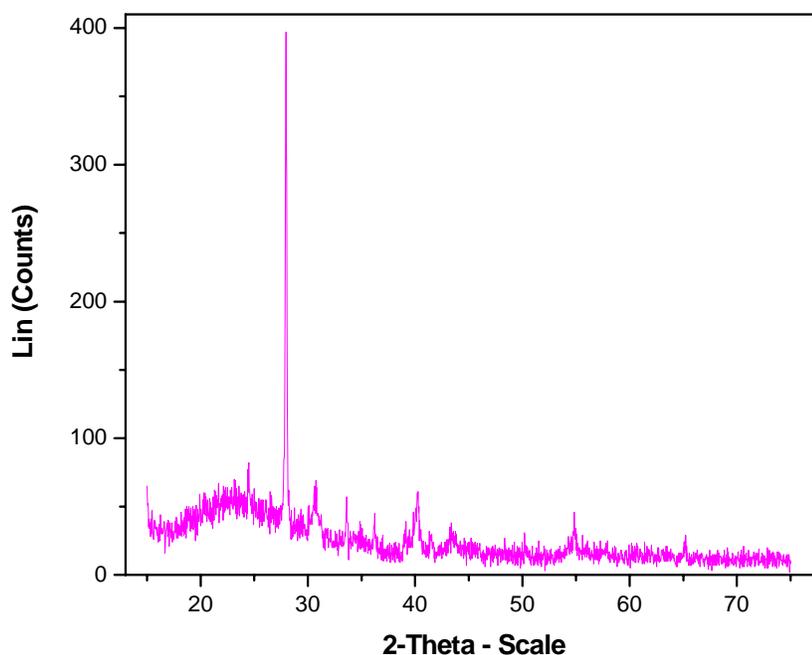


Figura 5.24 Espectro de difracción para el material amorfo-cristalino SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3

Debido a las condiciones a las que está sujeto este material, en presentar degenaramiento al pasar el tiempo (pasar de un sólido compacto a dividirse en muchas partes de este, dando la impresión de volver al estado original precalentado). Se realizaron tres medidas, una cada mes, para estudiar sus propiedades térmicas. Al analizar el calor específico al variar la temperatura de este material, ilustrada en la figura 5.25 para las tres medidas, se observa una discrepancia marcada entre la primera y la segunda medida. Se nota en los tres casos un exagerado valor del calor específico en el punto donde cada sistema absorbe mayor calor (en el punto más elevado), sobre todo para la primera medida, que está fuera de los valores esperados. Se observa además un desfase de temperatura en la cual aparece dicho efecto, es decir, a medida que transcurre el tiempo, el comportamiento del calor específico se va estabilizando, adquiriendo el mismo comportamiento descrito en los materiales anteriormente. Después de este estado, el sistema se normaliza, registrando un valor de calor específico para la primera, segunda y tercera medida de 26187 J/kgK a los 361K, 6092.66 J/kgK y 2929.23 J/kgK a los 321.11K respectivamente. También se puede observar que en todas las medidas hechas no se presenta transiciones previas a la transición a consecuencia del efecto Jahn-Teller, característica encontrada para los vidrios.

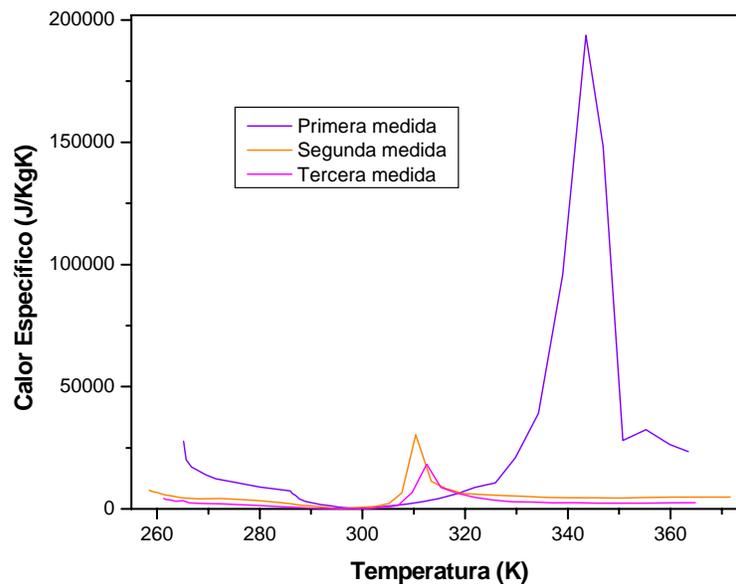


Figura 5.25 Calor específico vs. Temperatura para SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3

El hallazgo de estos resultados sorprendentes, pueden explicarse si nos referimos a estudios previos en cuanto a la reducción espontánea del calor específico en líquidos en el rango de temperatura de su vitrificación y en el estado vítreo^[7], pues para nuestro caso se nota en la figura 5.25 que a medida que transcurre el tiempo (y la muestra envejece o las características vítreas disminuyen) el pico que corresponde a la transición no estructural, va disminuyendo en intensidad, esto puede deberse a la disminución en la contribución vibracional y a las fuerzas no armónicas en el material a causa de la disminución de la entropía configuracional (es decir el material va perdiendo su grado de amorfidad para regresar a su estado cristalino).

Al estudiar el comportamiento de la conductividad térmica al variar la temperatura, mostrado en la figura 5.26, se observa el mismo patrón descrito anteriormente. Nuevamente se cumple para cada sistema una estabilización de la constante de conductividad designada como fase normal, la cual presenta los valores de 33.2 W/mK para la primera medida dada a los 361K, 12.97 W/mK para la segunda medida a los 328.96K y 7.5 W/mK para la tercera a los 320.21K, estando los últimos valores dentro del rango aceptable para este tipo de material.

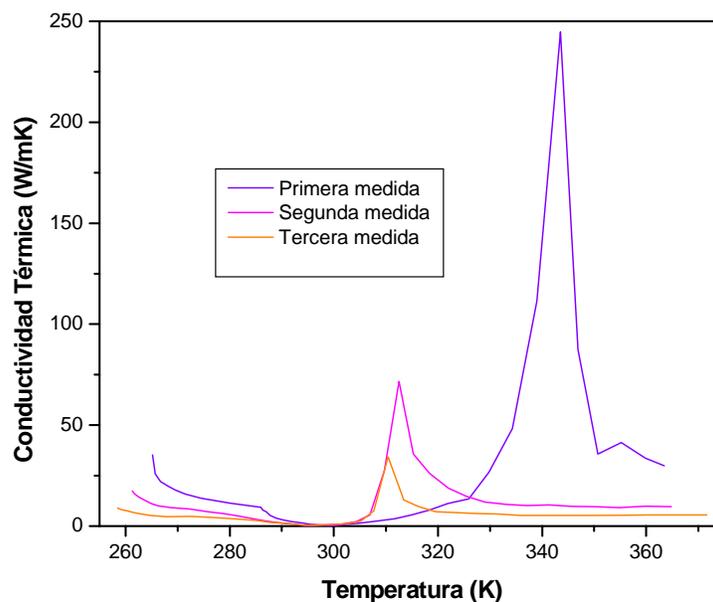


Figura 5.26 Conductividad Térmica vs. Temperatura para el $\text{SiO}_2: \text{Cr}_2\text{O}_3: \text{B}_2\text{O}_3$

Ahora al estudiar el flujo de calor al variar la temperatura, mostrado en la gráfica 5.27, refleja el proceso de regresión (disminución de las características vítreas) de forma directa, según visto el comportamiento obtenido (o curva representativa) para los

policristales y vidrios, pues en ella, se ve que para la primera medida y segunda medida el flujo de calor se hace más lento, a diferencia de la tercera medida, que lo hace más rápido, tomando la curva característica encontrada para los policristales; resaltando el comportamiento anómalo producido por la transición no estructural a consecuencia del efecto Jahn – Teller.

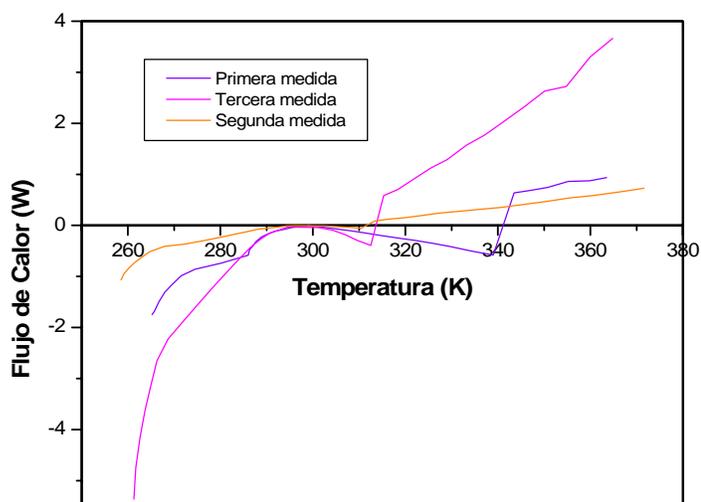


Figura 5.27 Flujo de calor vs. Temperatura para SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3

5.6 Similitudes y diferencias de las propiedades térmicas en policristales y vidrios

Según la figura 5.28 (calor específico en función de la temperatura) tanto para policristales, vidrios y el cerámico amorfo-cristalino, se observa un comportamiento bien

definido para cada tipo de material, diferenciándose en el punto, en donde, cada sistema absorbe mayor calor, siguiendo el orden decreciente para la cerámica, vidrio y por último el policristal. Después todos los sistemas adquieren un valor del calor específico constante alcanzando la fase normal.

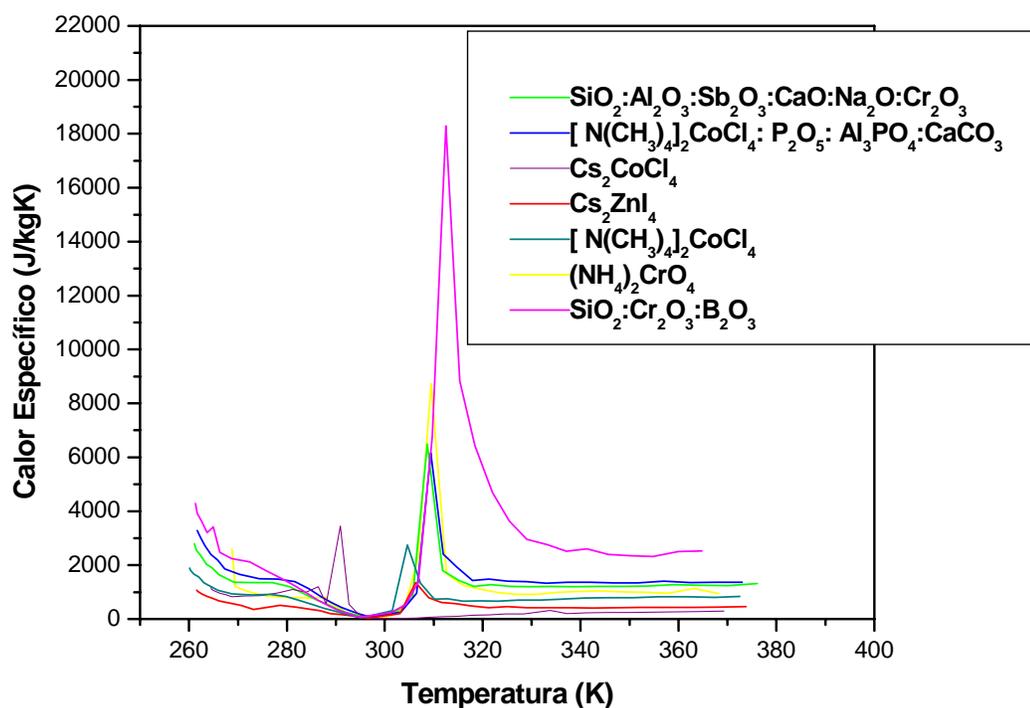


Figura 5.28 Calor específico vs. Temperatura para todos los materiales

La aprobación de estos resultados puede sustentarse, mediante el hecho de que a temperaturas altas tanto para los cristales como los vidrios (mayores que la temperatura de Debye Θ_D) el calor específico es esencialmente clásico, y el único término dependiente de la temperatura, es el camino libre medio entre colisiones de fonones, por

lo tanto la probabilidad de dispersión de ondas es proporcional al número de fonones y el camino libre medio será entonces inversamente proporcional al número de fonones (es decir que entre más fonones haya menos se hará el camino libre). Esto se logra debido a que los fonones responden de forma directa con la temperatura, hasta tal punto que tanto para cristales como vidrios (al observar la gráfica), ésta deja de descender, y tiende a un valor dado, y el camino libre medio se hace igual al espaciamiento atómico.

En cuanto a los valores obtenidos, se observa que para los vidrios fue mayor, en comparación a los de los policristales. Esto puede considerarse razonable debido a que se estudiaron materiales cerámicos semiconductores de diferentes compuestos, y no un solo compuesto en los estados vítreos y cristalino; además estas cantidades son comparables con resultados ya obtenidos y publicados, (ver tabla 3.1), los cuales muestran estar dentro de esos rango de valores.

En cuanto al comportamiento de la conductividad térmica de los materiales, ilustrado en la figura 5.29, se observa que todos presentan el mismo efecto anómalo en cuanto a presentar un valor alto de conductividad en el punto más elevado de la curva, pero a diferentes temperaturas. En este caso no existe un orden para clasificar estos materiales, y después nuevamente todos los materiales alcanzan la fase normal, y por lo tanto adquieren un valor dado de conductividad, muy semejantes entre si. Esto se esperaba

pues la conductividad térmica, tanto para los vidrios y cristales tienden a un valor dado por el calor específico clásico y a un camino libre medio igual al espaciamiento atómico.

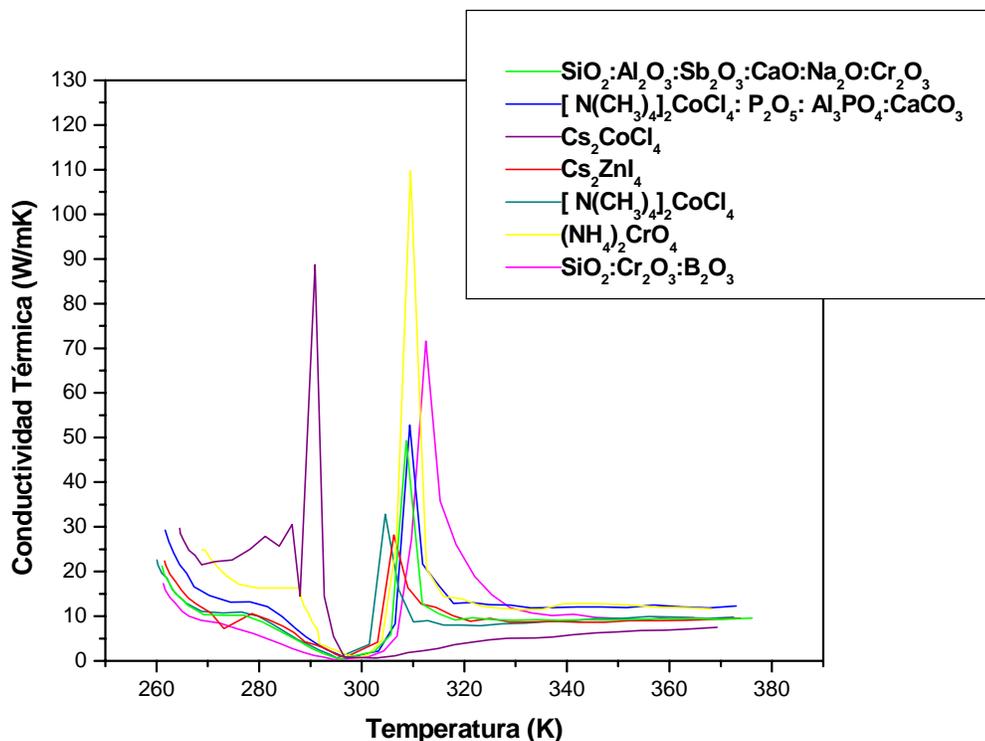


Figura 5.29 Conductividad Térmica vs. Temperatura para todos los materiales

En cuanto al comportamiento del flujo de calor al variar la temperatura, ilustrado en la figura 5.30, permite diferenciar cada tipo de material, se observa cada grupo de compuestos siguiendo el mismo patrón, se puede establecer que los vidrios presentaron un flujo más lento casi lineal en relación a los policristales, reflejando ausencia de transiciones, también se comprueba la hipótesis de regresión al estado cristalino

designada al cerámico amorfo-cristalino, pues se ve que presenta el mismo comportamiento del flujo policristalino, dado a que se consideró para esta gráfica los datos de la muestra al pasar un mes de su preparación.

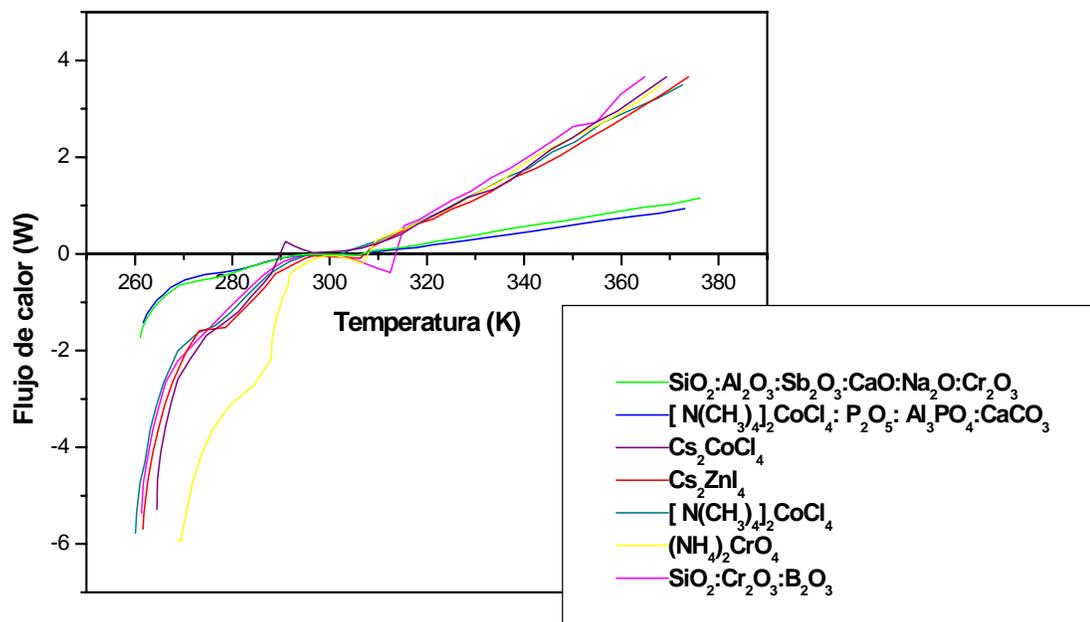


Figura 5.30 Flujo de calor vs. Temperatura para todos los materiales

A continuación se muestra una tabla, en la cual se tabula las propiedades térmicas medidas para cada material analizado anteriormente.

Tabla 5.1 Tabulación de las propiedades térmicas de los policristales, vidrios y cerámica amorfo-cristalina en la fase normal

Material	Calor Específico (J/kgK)	Conductividad Térmica (W/mK)
Cs_2CoCl_4	107.31	4.05
Cs_2ZnI_4	410	10
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$	435	10.28
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	1054.52	12.56
$\text{SiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3: \text{Sb}_2\text{O}_3: \text{CaO}: \text{Na}_2\text{O}: \text{Cr}_2\text{O}_3$	1212	9.5
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4: \text{P}_2\text{O}_5: \text{Al}_2\text{PO}_4: \text{CaCO}_3$	1451	12.94
$\text{SiO}_2: \text{Cr}_2\text{O}_3: \text{B}_2\text{O}_3$	2929.23	12.94

5.7 Análisis de error

Los errores de tipo sistemático que surgieron durante la experimentación son: Incertidumbre al tomar los datos, falta de calibración en instrumentos, fluctuación en la temperatura, simultaneidad en la disposición de parámetros iniciales y posible contacto de la muestra con el ambiente.

La incertidumbre de tomar el dato correcto, se presentó cuando se medía la temperatura del capacitor a causa de la variación del voltaje en la cámara termoeléctrica, esta medida tardaba en leerse el tiempo necesario en que la lectura se estabilizara en los instrumentos (proceso demorado). Por lo tanto, para cada cambio de voltaje se fijó un tiempo razonable para medir la temperatura y las demás variables.

Un error de calibración que se halló fue el desfase en la lectura de la temperatura en las caras del capacitor. Este hecho, se logró superar realizando medidas de temperatura en varios termómetros a 270K y escogiendo los instrumentos de igual lectura. Por otro lado, la incertidumbre en una lectura de estos instrumentos, no supera los 0.2K, lo cual es despreciable considerando el hecho de que el rango de temperatura estudiado es de 260 a 370K.

Factores como la humedad y el flujo de aire pudieron haber afectado el valor real de las variables medidas, este detalle se logró minimizar, al aislar completamente la muestra del medio ambiente (como se muestra en la figura 4.11), reforzando con cinta los bordes de la cámara termoeléctrica y contornos de la muestra para evitar cualquier tipo de absorción de agua.

No se puede descartar la presencia de errores de tipo aleatorio en la data obtenida, considerando aun más el hecho, de que el método empleado en esta investigación sea

experimental. Entre los errores aleatorios que se pueden citar están: Las fluctuaciones en el voltaje y la corriente a causa una sobre carga en la fuente de poder.

Aunque las medidas realizadas no estuviesen exentas de error, ya sean éstos de tipo aleatorio o sistemático se puede establecer con seguridad la confiabilidad de los datos tomados. Este hecho se corroboró al observar concordancia con los resultados hallados, al realizar varias veces las medidas en cada material.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Se constató que los métodos de crecimiento evaporación rápida y lenta no infieren en la calidad y propiedades de los materiales, al compararse los resultados obtenidos con otros métodos de crecimiento según estudios ya realizados para el policristal $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, el cual permite establecer la eficacia y confiabilidad de estas técnicas a la hora de preparar y crecer cristales.

Una característica común hallada solamente en los policristales, fue la presencia de la transición estructural de la fase incommensurable a la fase normal, que es debida a la distorsión de la estructura de la red cristalina, a consecuencia de una reacción fuerte efectuado por el ión que ocupa la posición B, en la celda unidad de este tipo de cristales A_2BX_4 , generando un desplazamiento de éste y los demás átomos que forman esta estructura. Hecho que permitió observar el efecto que tiene las propiedades de cada elemento B, que en este caso fueron Zn, Co y Cr. El saber que el Cr presenta un punto de fusión más alto que los restantes, y por ende un enlace más fuerte, reflejó una temperatura crítica de aparición de la transición mayor que los demás compuestos, como era de esperarse según estudios realizados de estos materiales^[6].

Una vez alcanzada la transición no estructural para todos los materiales, se observó la tendencia a un valor clásico (al hacerse constante la curva), en la gráficas de calor específico y conductividad térmica en función de la temperatura, tal como lo establece Dulong y Petite. Esto permitió conocer las constantes de calor específico y conductividad térmica en la fase Normal. Los cuales estaban entre 107.31 – 1054.52J/kgK el calor específico para los policristales y para los vidrios 1212 – 2929.23J/kgK y la conductividad térmica entre 4.05 – 12.56W/mK para los policristales y 9.5 – 12.94W/mK para los materiales amorfos. Estos valores mostraron estar acordes con mediciones previas hechas a este tipo de materiales “semiconductores y aislantes” por otros métodos.

Las temperaturas críticas en las cuales se observaron las transiciones de fase Inconmensurable a fase Normal y la asociada al efecto Jahn-Teller fueron para los policristales 273K, 306K para el Cs_2ZnI_4 , 273K, 304K para $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$, 291K, 281K, 286K para Cs_2CoCl_4 , y 290K y 310K para el $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

En el caso de los vidrios, se notó la ausencia de la transición estructural, según las gráficas analizadas, como era de esperarse, registrándose solo la transición no estructural asociada al efecto Jahn-Teller, a causa de la vibración de los átomos, presentándose a una temperatura crítica común entre estos materiales; lo cual fue de 309.55K.

Uno de los resultados sorprendentes hallados, fue el proceso de regresión mostrado por la cerámica SiO_2 : Cr_2O_3 : B_2O_3 al reflejar en las gráficas de las variables vistas, el proceso de transición de material amorfo a material cristalino, según transcurre el tiempo. Este comportamiento puede asociarse a la disminución en la contribución vibracional y a las fuerzas no armónicas en el material a causa de la disminución de la entropía configuracional según el material va perdiendo su grado de amorfidad para regresar a su estado cristalino.

Los métodos que se utilizaron para medir las variables estudiadas, mostraron ser eficaces y confiables, no solo por el hecho de lograr demostrar la diferencia de los materiales (policristal vs. vidrio) sino también, al encontrar que los resultados obtenidos fueron consistentes con valores ya publicados para esta clase de materiales.

Una de las sugerencias que se puede recomendar para futuros estudios en esta misma línea de investigación, es realizar medidas de estas propiedades con materiales que exhiban los estados cristalino y amorfo a la misma vez (es decir, obtener los dos estados con los mismos compuestos en su preparación); para establecer una comparación directa según los resultados obtenidos. Como también, analizar las propiedades térmicas en un rango más amplio de temperatura. Cabe resaltar que son pocos los estudios que se hallan de estos materiales a temperaturas cercanas a la del ambiente, lo cual da importancia al presente estudio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pasaje, A. 1998. Crecimiento y medidas de calor específico de cristales del tipo A_2BX_4 . Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R.
2. Patiño, M. E. 2002. Crecimiento y medida de la constante dieléctrica en cristales de $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$, Cs_2CoCl_4 y Cs_2ZnCl_4 . Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R.
3. Nocua, J. 2002. Medida de la constante dieléctrica de compuestos del tipo A_2BX_4 preparados por el método de evaporación rápida. Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez P.R.
4. Cruz, M. 1999. Measurements of the dielectric constant for A_2BX_4 type of Crystal. Tesis M.S. Departamento de Física, Mayagüez, P.R.
5. Suárez, M. 2000. Crecimiento y medida de la constante dieléctrica en cristales de Rb_2CoBr_4 y Rb_2ZnCl_4 . Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R.
6. Rosario J. 2000. Cristales A_2BX_4 : Crecimiento y estudio. Tesis M.S. Departamento de Física, Mayagüez, P.R.
7. E. Tombari, S. Presto, G. Salvetti, & G. P. Johari. 2002. Spontaneous decrease in the heat capacity of a glass. *Journal of the Chemical Physics. American Institute of Physics.* 117(18): 8436-8441.
8. G. Kh. Panova, G. F. Syrykh, M. N. Khlopkin, & A. A. Shikov. 2003. Heat Measurements. *Journal of the Physics of the Solid State.* 45(4): 605-609.
9. Onodera A., Watanabe O., Haga H., Kikuta T., Susuki E., Yamashita H. & y Shiozaki Y. 1992. Dielectric properties and phase transition in cesium tetrachlorozincate " Cs_2ZnCl_4 ". *Journal of Ferroelectrics.* 125: 141-146.
10. Kittel, C. 1976. Introduction to solid state physics. Sexta edición. Editorial Reverte, S.A., Madrid, España.
11. Serway Raymond. 1992. Física. Cuarta edición, tomo I y II (p.p 1264 a 1314). MC. Graw-Hill. México.
12. Blakemore J. S. 1985. Solid State Physics. Second edition. Cambridge.

13. Hall H. E. 1978. Física del Estado Sólido. Primera Edición. Editorial Limusa. México.
14. Callister William D. 2001. Fundamentals of Materials Science and Engineering an Interactive. Editorial John Wiley & Sonns. United States of America.
15. www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/AD3/index.php. Atomic Scale Structure of Materials. DoITPoMS, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge.
16. www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/xraydiffraction/xraydiffraction7_1.htm. X – Ray Diffraction, Bragg’s Law. Cambridge Physics.